



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS CURITIBA
DEPARTAMENTO DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
E DE MATERIAIS - PPGEM

**INFLUÊNCIA DO NITROGÊNIO ADICIONADO POR
SHTPN NA RESISTÊNCIA À EROSÃO POR
CAVITAÇÃO DO AÇO INOXÍDAVEL MARTENSÍTICO**

CURITIBA
ABRIL - 2012

RICARDO DE ALMEIDA MAFTOUM

**INFLUÊNCIA DO NITROGÊNIO ADICIONADO POR
SHTPN NA RESISTÊNCIA À EROSÃO POR
CAVITAÇÃO DO AÇO INOXÍDAVEL MARTENSÍTICO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Área de Concentração em Engenharia de Materiais, do Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação, do Campus de Curitiba, da UTFPR.

Orientador: Prof. Paulo César Borges, Dr.

Co-Orientador: Prof. Augusto Jose de Almeida Buschinelli, Dr.

CURITIBA

ABRIL – 2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

- M187 Maftoum, Ricardo de Almeida
Influência do nitrogênio adicionado por SHTPN na resistência à erosão por cavitação do aço inoxidável martensítico / Ricardo de Almeida Maftoum. — 2012.
97 f. : il. ; 30 cm
- Orientador: Paulo César Borges.
Coorientador: Augusto José de Almeida Buschinelli.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2012.
Bibliografia: f. 86-91.
1. Nitruração. 2. Solubilidade. 3. Cavitação. 4. Aço inoxidável martensítico. 5. Aço – Tratamento térmico. 6. Engenharia mecânica – Dissertações. I. Borges, Paulo César, orient. II. Buschinelli, Augusto José de Almeida, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais. IV. Título.

CDD (22. ed.) 620.1

Biblioteca Central da UTFPR, Campus Curitiba

TERMO DE APROVAÇÃO

RICARDO DE ALMEIDA MAFTOUM

INFLUÊNCIA DO NITROGÊNIO ADICIONADO POR SHTPN NA RESISTÊNCIA À EROSÃO POR CAVITAÇÃO DO AÇO INOXÍDAVEL MARTENSÍTICO

Esta Dissertação foi julgada para a obtenção do título de mestre em engenharia, área de concentração em engenharia de materiais, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais

Prof. Giuseppe Pintaúde, Dr. Eng.
Coordenador de Curso

Banca Examinadora

Prof. Paulo César Borges, Ph.D.
(UTFPR)

Prof. Carlos H.da Silva, Ph.D.
(UTFPR)

Prof. Márcio Mafra, Dr.
(UTFPR)

Prof. Ramón S. C. Paredes, Ph.D.
(UFPR)

Curitiba, 22 de abril de 2012

RICARDO DE ALMEIDA MAFTOUM, **Influência do nitrogênio adicionado por SHTPN na resistência à erosão por cavitação do aço inoxidável martensítico**, 2012, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 97p.

RESUMO

Muitos estudos são realizados para melhorar a resistência à erosão por cavitação dos aços. Entre estes estudos, está a utilização de aços inoxidáveis enriquecidos com nitrogênio na superfície. O presente trabalho estudou o uso da técnica SHTPN (*Solution Heat Treatment after Plasma Nitriding*), que consiste em duas etapas. Primeiro utiliza-se a nitretação a plasma, para inserir o nitrogênio no material. Na sequência realiza-se o tratamento térmico de solubilização, para que o nitrogênio fique em solução sólida. Foram utilizados neste trabalho dois aços inoxidáveis martensíticos (ASTM CA-6NM e ASM 15-5PH). A nitretação foi realizada na temperatura de 630°C por 3 horas. Para o aço CA-6NM foram utilizadas três diferentes condições de solubilização (1100°C por 1 hora, NS1, 1200°C por 30 minutos, NS2 e 1200°C por 1 hora NS3). Para o aço 15-5PH foi utilizada apenas 1 condição de solubilização (1200°C por 30 minutos, NS), e realizado posterior tratamento de envelhecimento (390°C por 8 horas, NSE). As amostras foram analisadas por difração de raios-x, microscopia ótica e determinação de perfil de microdureza na secção transversal. Verificou-se um aumento da dureza superficial dos aços CA-6NM, porém não foi observado grande presença de austenita próxima à superfície. No aço 15-5PH, foi observada uma camada de austenita na superfície. O ensaio de cavitação foi realizado conforme norma ASTM G32/09, porém utilizando o método indireto. A região cavitada das amostras foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura. Constatou-se que as amostras tratadas obtiveram aumento de resistência à erosão por cavitação, sendo de mais de 5 vezes para a condição NS1 e de três vezes para a condição NSE.

Palavras-chave: Nitretação a Plasma, Solubilização, Cavitação, aço inoxidável martensítico.

RICARDO DE ALMEIDA MAFTOUM, **Influence of nitrogen added by SHTPN on cavitation erosion resistance of martensitic stainless steel**, 2012, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 97p.

ABSTRACT

Several studies are being done to improve the cavitation erosion resistance of steel. Among those studies, is the use of steels with nitrogen enriched surfaces. In this study the use of SHTPN (Solution Heat Treatment after Plasma Nitriding) technique was studied, which consists in performing plasma nitriding, used to add nitrogen to the material, followed by a solubilization treatment so that the nitrogen is in solid solution. On this experiment two martensitic stainless steel were used (ASTM CA-6NM and ASM 15-5PH). Nitriding was performed at 630°C for 3 hours. Three different solubilization conditions were used for CA6NM steel (1100°C for 1 hour, NS1, 1200°C for 30 minutes, NS2 and 1200° for 1 hour, NS3). Only one condition was used for 15-5PH steel (1200°C por 30 minutos, NS), and later used an aging treatment (390°C for 8 hours, NSE). The samples were analyzed through x-ray diffraction, optical microscopy and microhardness profiles. All CA6NM samples had an increase in surface hardness, and no big austenite presence was observed. On 15-5PH steel, an austenitic phase was observed. The cavitation test was conducted according to ASTM G32/09 standard, but using the indirect method. The damaged area of the samples was analyzed by scanning electron microscopy. The treatment increased cavitation erosion resistance of all samples, having increased over 5 times for the NS1 sample and 3 times for NSE sample.

Palavras-chave: Plasma nitriding, solubilization, cavitation, martensitic stainless steel.

SUMÁRIO

RESUMO.....	ii
ABSTRACT	iii
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	xi
1 INTRODUÇÃO.....	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 Cavitação.....	14
2.1.1 Análise da Erosão por Cavitação	16
2.1.2 Resistência dos Materiais a erosão por Cavitação	21
2.1.3 Ensaios de Erosão por Cavitação	24
2.2 Aço	28
2.2.1 Aço Inoxidável	28
2.2.2 Efeito do Nitrogênio nas Propriedades dos Aços.....	33
2.2.3 Solubilidade do Nitrogênio nos Aços.....	38
2.3 Processo SHTPN	41
2.3.1 Nitretação a Plasma	41
2.3.2 Nitretação dos Aços Inoxidáveis	47
2.3.3 Tratamento Térmico de Solubilização.....	48
3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	52
3.1 Preparação da amostra.....	52
3.2 Nitretação à Plasma	53
3.3 Tratamento Térmico de Solubilização.....	55
3.4 Ensaio de Cavitação.....	57
3.5 Técnicas para Caracterização das Amostras	59
3.5.1 Microdureza Vickers	59
3.5.2 Metalografia.....	59
3.5.3 Difração de Raios-X	59
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	60
4.1 Caracterização dos Materiais no Fornecimento.....	60
4.1.1 Aço CA-6NM.....	60
4.1.2 Aço 15-5 PH	61
4.2 Caracterização após Nitretação	62
4.2.1 Aço 15-5 PH	62
4.2.2 Aço CA-6NM.....	62
4.3 Caracterização após Solubilização	64
4.3.1 Aço CA-6NM.....	64
4.3.2 Aço 15-5 PH	69
4.3.3 Estimativa da quantidade de nitrogênio em solução sólida	71
4.4 Ensaio de Cavitação.....	72
4.4.1 Influência do material	75
4.4.2 Influência das condições de solubilização na resistência do aço CA6NM	75
4.4.3 Influência do envelhecimento na resistência à erosão por cavitação do aço 15-5 PH.	80
5 CONCLUSÕES.....	82

6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	83
7	REFERÊNCIAS	84
	APÊNDICE A – TABELAS DE PERDA DE MASSA POR CAVITAÇÃO	90

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2-1 – Fotos em alta velocidade de uma bolha imediatamente antes e depois do primeiro colapso. O tempo entre fotos é de 4,4 μ s, com tempo de exposição de 1 μ s (AKHATOV, *et al.*, 2001) 14
- Figura 2-2 - Séries de fotografias do desenvolvimento do micro jato em uma bolha colapsando próximo a uma superfície sólida. O intervalo de tempo entre as fotos é de 2 μ s (BRENNEN, 1995 *apud* RIBEIRO, 2007) 15
- Figura 2-3 - Imagem em MEV de (a) discordâncias e (b) maclas após 6 horas de ensaio de cavitação vibratória, e de (c) maclas e (d) falha de empilhamento após 18 horas de ensaio de cavitação vibratória para aço inoxidável austenítico com alto teor de nitrogênio (FU, ZHENG e HE, 2001) 17
- Figura 2-4 – Fotos em MEV do aço carbono 1015 sob diferentes tempos de ensaio de erosão por cavitação (HATTORI e ISHIKURA, 2010) 18
- Figura 2-5 – Curva típica da taxa de desgaste em função do tempo de ensaio (MARQUES e TREVISAN, 1998)..... 19
- Figura 2-6 - Micrografia de um aço inoxidável austenítico após 4 horas de ensaio de erosão por cavitação vibratória (GRAJALES, OSPINA e TSCHIPTSCHIN, 2010)20
- Figura 2-7 - Micrografia de um aço inoxidável austenítico após 49 horas de ensaio de erosão por cavitação vibratória (GRAJALES, OSPINA e TSCHIPTSCHIN, 2010)21
- Figura 2-8 - Taxas de erosão relativas em ensaios de cavitação vibratória, tendo como base o aço inoxidável austenítico 304L (ASM, 2008).....22
- Figura 2-9 - Perda de massa por tempo de ensaio do aço inoxidável duplex UNS S31803 e aço inoxidável austenítico UNS S30403, aço S30403 nitretado a plasma (LTPN), aço S31803 nitretado a gás a alta temperatura (HTGN) e aço S31803 nitretado a gás a alta temperatura e posteriormente a plasma (HTGN + LTPN) (MESA, PINEDO e TSCHIPTSCHIN, 2010)23

Figura 2-10 - Desenho esquemático do dispositivo utilizado na realização do ensaio de erosão por cavitação vibratória segundo a norma ASTM G32.....	25
Figura 2-11 - Esquema do equipamento de ensaio de cavitação indireto (GRAJALES, OSPINA e TSCHIPTSCHIN, 2010)	26
Figura 2-12 - Parâmetros de representação da curva erosão-tempo (AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS, 2009)	27
Figura 2-13 - Diagrama de Schaeffler (ESPY, 1982 <i>apud</i> ITAL, 2008).....	29
Figura 2-14 - Curvas de polarização cíclica potenciodinâmica para o aço UNS S31803 e UNS S30403 (GARZÓN e TSCHIPTSCHIN, 2005)	33
Figura 2-15 - Efeito do teor de nitrogênio na taxa de corrosão em fresta (em miligramas por decímetro quadrado de área exposta por dia) para o aço inoxidável 316L em NaCl 3,5% para valores diferentes valores de potencial de eletrólise (V) (BABA, KODAMA e KATADA, 2002)	34
Figura 2-16 - Curva tensão deformação do aço 316L recozido e nitretado a gás a alta temperatura por diferentes tempos (NAKANISHI, <i>et al.</i> , 2007)	35
Figura 2-17 - Imagens em MET do aço 316L solubilizado em vácuo (a e b) e nitretados a alta temperatura (c e d). Foi efetuado 5% de deformação trativa nas amostras em (b) e (d) (NAKANISHI, <i>et al.</i> , 2007)	36
Figura 2-18- Diagrama esquemático mostrando mecanismo que confere alta resistência a EC no aço Cr-Mn-N (LIU, <i>et al.</i> , 2003)	37
Figura 2-19 - Perda de massa por tempo de exposição a ensaio vibratório de cavitação do aço austenítico 304L nitretado a gás a alta temperatura com diferentes teores de nitrogênio (SANTOS, GARZÓN e TSCHIPTSCHIN, 2004).....	38
Figura 2-20 – Diagrama de fases Fe-N (CHIAVERINI, 2002)	39
Figura 2-21 – Efeito de vários elementos de liga na solubilidade do ferro líquido a 1600°C, em relação ao efeito do cromo (SATIR-KOLORZ; FEICHTINGER, 1991 <i>apud</i> SIMMONS, 1996)	40
Figura 2-22 - Curva característica tensão x corrente de diferentes tipos de descargas luminescentes (ASM, 1991a)	42

Figura 2-23 - Mecanismo de eliminação de arco catódico devido à utilização de uma fonte pulsada (adaptada de ALVES Jr., 2001)	46
Figura 2-24 - Perfil de dureza de vários materiais nitretados a plasma; 1. ferro fundido cinzento; 2. ferro fundido nodular; 3. AISI 4140; 4. aço para cementação; 5. aço baixa liga; 6. aço para nitretação; 7. aço com 5% de cromo trabalhado a quente; 8. aço fundido em matriz trabalhada a frio; 9. aço inoxidável ferrítico; 10. aço inoxidável 420; 11. aço inoxidável 18-8 (ASM, 1991a).....	47
Figura 2-25 - Gráfico ilustrativo que mostra a relação entre a porcentagem de nitrogênio dissolvido em função da profundidade de penetração para diferentes condições de solubilização.....	49
Figura 2-26 - Fotos em MEV do aço 15-5 PH após SHTPN (BORGES e ROCHA, 2011).....	50
Figura 3-1 – Croqui com as dimensões da amostra do aço CA6NM.....	52
Figura 3-2 – Croqui com as dimensões da amostra do aço 15-5 PH.....	52
Figura 3-3 – Modelo da disposição das amostras na nitretação	54
Figura 3-4 - Representação esquemática do reator de Plasma. As letras M representam multímetros acoplados aos sensores em questão, para a leitura dos parâmetros de trabalho (ITAL, 2008).....	55
Figura 3-5 - Ciclo de temperatura por tempo do SHTPN	57
Figura 3-6 - Foto do equipamento de ensaio de cavitação pelo método indireto	58
Figura 4-1 - Micrografia do aço CA6NM na condição de fornecimento F. Reagente: Vilella.....	60
Figura 4-2 - Micrografia do aço 15-5PH, em estado de fornecimento. Ataque: Marble.	61
Figura 4-3 - Perfil de dureza do aço 15-5 PH na condição Nitretado	62
Figura 4-4 - Micrografia do aço CA-6NM na condição nitretada N.....	63
Figura 4-5 - Perfil de dureza do aço CA-6NM na condição nitretada (N)	63

Figura 4-6 - Padrão de difração de raios-X da amostra na condição nitretada (N) ...	64
Figura 4-7 - Micrografia do aço CA6NM na condição NS1	65
Figura 4-8 - Micrografia do aço CA6NM na condição NS2.....	65
Figura 4-9 - Micrografia do aço CA6NM na condição NS3.....	66
Figura 4-10 - Perfis de microdureza do aço CA-6NM nas condições NS1, NS2 e NS3	66
Figura 4-11 - Foto de medição de dureza na região clara e escura do aço NS2	67
Figura 4-12 - Padrão de difração de raios-x do aço CA6NM na condição NS3.....	69
Figura 4-13 – Micrografia e dureza do aço 15-5 PH na condição NS	70
Figura 4-14 - Micrografia do aço 15-5 PH após SHTPN e envelhecimento	71
Figura 4-15 - Diagrama de Schaeffler mostrando a relação de microestrutura entre o núcleo e a região nitretada.....	72
Figura 4-16 - Micrografia da região transversal do aço CA6NM na condição NS3 após remoção da camada de poros e ensaio de cavitação	73
Figura 4-17 - Gráfico da perda de massa pelo tempo do aço 15-5PH e CA6NM nas diferentes condições de SHTPN	73
Figura 4-18 - Gráfico de perda de massa por tempo das amostras nas condições de fornecimento	75
Figura 4-19 - Perda de massa por tempo das amostras do aço CA6NM	76
Figura 4-20 - Fotos em MEV das superfícies após 1 hora de ensaio da cavitação: (a) e (b) condição NS1 100x e 1000x respectivamente, (c) e (d) condição NS2 100x e 100x respectivamente e (e) e (f) condição NS3 100x e 100x respectivamente	77
Figura 4-21 - Fotos em MEV das superfícies após 3 horas de ensaio da cavitação: (a) e (b) condição NS1 100x e 1000x respectivamente, (c) e (d) condição NS2 100x e 100x respectivamente e (e) e (f) condição NS3 100x e 100x respectivamente.....	78

Figura 4-22 - Fotos em MEV das superfícies após 14 horas de ensaio da cavitação:
(a) e (b) condição NS1 100x e 1000x respectivamente, (c) e (d) condição NS2
100x e 100x respectivamente e (e) e (f) condição NS3 100x e 100x
respectivamente.....79

Figura 4-23 - Gráfico da perda de massa pelo tempo das amostras do aço 15-5 PH
.....80

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1 - Composição Química do Aço Inoxidável Martensítico CA6NM (AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS, 1995).....	32
Tabela 2-2 - Composição química do aço inoxidável martensítico 15-5 PH (AEROSPACE SPECIFICATION METALS).....	32
Tabela 3-1 – Condições do tratamento de nitretação.....	54
Tabela 3-2 - Condições dos tratamentos de solubilização	56
Tabela 4-1 - Composição química do aço CA-6NM da amostra ensaiada comparados com os valores da norma	60
Tabela 4-2 - Composição química do 15-5 PH da amostra ensaiada	61
Tabela 4-3 - Valores das equações de retas, tempo de incubação de taxa de erosão das diferentes condições ensaiadas	74

1 INTRODUÇÃO

Os efeitos do nitrogênio nos aços inoxidáveis estão sendo muito estudados, devido à grande quantidade de mudanças de propriedades que este elemento proporciona, como o aumento da resistência à corrosão localizada, da resistência mecânica, da resistência ao desgaste, entre outros (BABA, KODAMA e KATADA, 2002) (GARZÓN e TSCHIPTSCHIN, 2005). Porém, há complicações para adicioná-lo nos aços, em especial devido à sua baixa solubilidade em ferro líquido. Isto implica na necessidade de utilização de pressão positiva de nitrogênio nos fornos, diminuindo sua produtividade (SATIR-KOLORZ; FEICHTINGER, 1991 *apud* SIMMONS, 1996). Em função disto, vários métodos foram desenvolvidos para se adicionar nitrogênio em aços na fase sólida. Entre estes métodos está o SHTPN (*Solution Heat Treatment after Plasma Nitriding*), desenvolvido na UTFPR, um método que alia a boa produtividade da nitretação à plasma com a solubilização, sendo relativamente rápido, pouco poluente e a final do qual o nitrogênio está em solução sólida (ITAL, 2008) (BORGES e ROCHA, 2011) (REIS, MALISKA e BORGES, 2007, 2008, 2011) (REIS, SCHREINER e BORGES, 2006).

Entre os benefícios da adição do nitrogênio, está o aumento da resistência à erosão por cavitação dos aços (ALLENSTEIN, 2007) (SANTOS, GARZÓN e TSCHIPTSCHIN, 2004). A erosão por cavitação é um problema muito grave, causando grandes danos em equipamentos hidráulicos, como turbinas, bombas, hélices de barcos e navios, tubos de trocadores de calor, válvulas, e qualquer outra estrutura em contato com líquidos em alta velocidade sujeitos a mudanças de pressão (ASM, 2008). Deste modo, há uma constante busca pelo desenvolvimento de novos materiais com melhor resistência à erosão por cavitação, com custo razoável (CALAINHO, *et al.*, 1999).

Os aços inoxidáveis martensíticos CA6NM e 15-5PH podem ser beneficiados por este tratamento. O primeiro é considerado um aço inoxidável macio, devido ao baixo teor de carbono. Por ter resistência à deformação e à erosão por cavitação e tenacidade adequados, é muito utilizado na fabricação de turbinas hidráulicas, corpos de válvula, bombas e compressores, equipamentos que estão sujeitos à erosão por cavitação. O aço 15-5 PH é um aço endurecível por precipitação, que

aumenta sua resistência mecânica. É utilizado na fabricação de hélices moldes de injeção, engrenagens, eixos destinados a aplicações especiais, pás de turbinas e componentes para a indústria nuclear, por apresentarem uma excelente combinação de resistência mecânica e resistência à corrosão (Bajguirani, 2002 *apud* Bernardelli, Reisdofe e Borges, 2006).

O presente trabalho tem por objetivo principal determinar a influência do nitrogênio adicionado na superfície do aço martensítico, pelo processo SHTPN, na resistência à erosão por cavitação. Além disto, tem como objetivo secundário obter estrutura austenítica na superfície após a realização do processo SHTPN para verificar a influência da estrutura cristalina na erosão por cavitação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cavitação

Cavitação é um fenômeno hidrodinâmico que ocorre quando um líquido atinge grandes velocidades, resultando em uma diminuição local da pressão que, ao atingir um valor de pressão crítica (P_{cr}) para uma dada temperatura, possibilita a nucleação e crescimento de bolhas ou cavidades. Estas bolhas são então carregadas pelo fluxo de líquido e, quando atingem regiões de maior pressão se tornam instáveis e colapsam violentamente. (ASM, 2008)

Este colapso de bolhas pode causar erosão em equipamentos nos quais um líquido, em geral a água, atinge altas velocidades, como em turbinas hidráulicas, bombas, válvulas, hélices de navios entre outros. Ocorre principalmente por dois modos: ondas de choque e micro jatos.

O dano por ondas de choque ocorre quando uma bolha atinge dimensões muito pequenas e o líquido ao seu redor possui alta velocidade. Esta diminuição do tamanho da bolha causa um aumento interno de pressão que, aliado à alta velocidade do líquido na interface impede a condensação do vapor dentro da bolha. Quando a pressão interna da bolha atinge um valor crítico, uma frente de onda compressiva se forma na interface, que se espalha pelo líquido quando a bolha aumenta de tamanho. Se este processo se repete, as superfícies sólidas em contato com o líquido estão sujeitas a pressões cíclicas, que podem causar fadiga de superfície (WILLIAMS, WILLIAMS e BROWN, 1997) (AKHATOV, *et al.*, 2001). A Figura 2-1 mostra uma sequencia de fotos demonstrando este fenômeno.

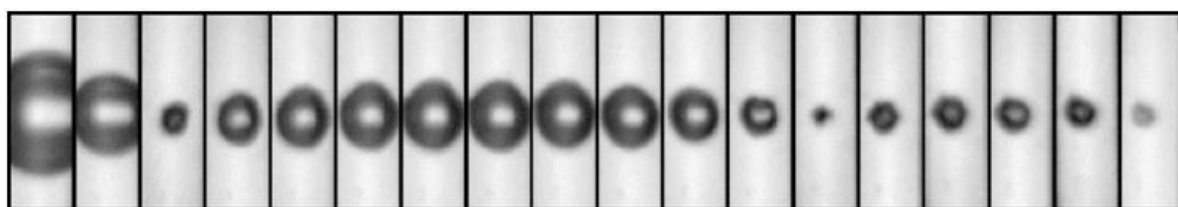


Figura 2-1 – Fotos em alta velocidade de uma bolha imediatamente antes e depois do primeiro colapso. O tempo entre fotos é de 4,4 μ s, com tempo de exposição de 1 μ s (AKHATOV, *et al.*, 2001)

Micro jatos ocorrem quando as bolhas estão próximas a superfícies sólidas, devido à redução de velocidade causada pelo atrito do líquido com a superfície,

gerando gradientes de velocidade do líquido ao redor da bolha. Este gradiente de velocidade causa uma redução assimétrica na bolha, causando a formação do micro jato, cujo desenvolvimento pode ser observado na Figura 2-2. No quadro 1, a bolha apresenta formato esférico, que vai se modificando ao longo do tempo. No quadro 7 ocorre o início da formação do micro jato, que incide na superfície no quadro 14, e continua a crescer até o quadro 18. A velocidade deste micro jato depende de vários fatores, sendo o principal a pressão. Geralmente atinge velocidades superiores a 100m/s, gerando pressões de centenas de MPa à alguns GPa, valor maior que o limite elástico da maioria dos materiais, ocasionando deformação plástica na sua superfície. Outras características dos micro jatos são:

- a. Sua pequena dimensão, afetando áreas de apenas algumas centenas de micrometros;
- b. Pequena duração, na faixa de microssegundos;
- c. Alta temperatura, devido à grande quantidade de energia dissipada em uma pequena área, atingindo alguns milhares de graus Celcius por um curto espaço de tempo.

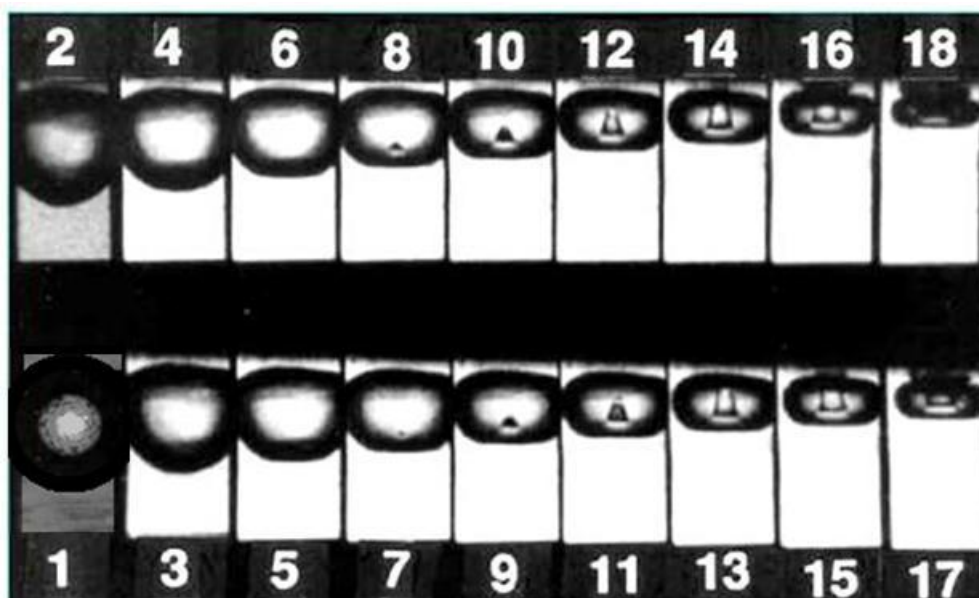


Figura 2-2 - Séries de fotografias do desenvolvimento do micro jato em uma bolha colapsando próximo a uma superfície sólida. O intervalo de tempo entre as fotos é de 2 μ s (BRENNEN, 1995 *apud* RIBEIRO, 2007)

Apesar destes dois mecanismos fornecerem uma visão geral do processo de cavitação, eles não conseguem explicar todos os fenômenos observados na prática. Um motivo para isso é que muitas vezes há a nucleação de nuvens de bolhas no líquido, cujos colapsos interagem entre si, podendo gerar pressões maiores que a de uma única bolha sofrendo colapso (WILLIAMS, WILLIAMS e BROWN, 1997). Outro motivo é que o fluxo de líquido em uma superfície sólida após o impacto de um micro jato também pode auxiliar na remoção de material (ASM, 2008).

2.1.1 Análise da Erosão por Cavitação

A remoção de material das superfícies sólidas em contato com um líquido contendo bolhas colapsando é chamado de erosão por cavitação. Quando as tensões impostas na superfície sólida são maiores que o limite de escoamento do material, haverá deformação plástica na superfície ou abaixo dela. Quando as tensões impostas pelo colapso das bolhas são menores que o limite de escoamento, o carregamento cíclico por vários colapsos danifica o material pelo mecanismo de fadiga superficial. Porém, diferente da fadiga de superfície, as deformações nos materiais sofrendo cavitação ocorrem em alta velocidade e em pequenas áreas (de alguns micrometros a algumas centenas de micrometros). Isto faz com que a sensibilidade à velocidade de deformação seja um parâmetro essencial.

A capacidade de um material resistir à erosão por cavitação está diretamente relacionada com sua capacidade de absorver a energia do impacto do colapso das bolhas sem perder material. Esta absorção de energia pode ser por deformação elástica, plástica ou pelo mecanismo de formação de superfícies (fratura). Entre os mais efetivos mecanismos de absorção de energia por deformação estão a geração de maclas, transformação de fase induzida por tensão ou deformação ou movimentações reversíveis dos contornos de macla. Alguns destes mecanismos foram observados por Fu, Zheng e He (2001), e podem ser vistos na Figura 2-3.

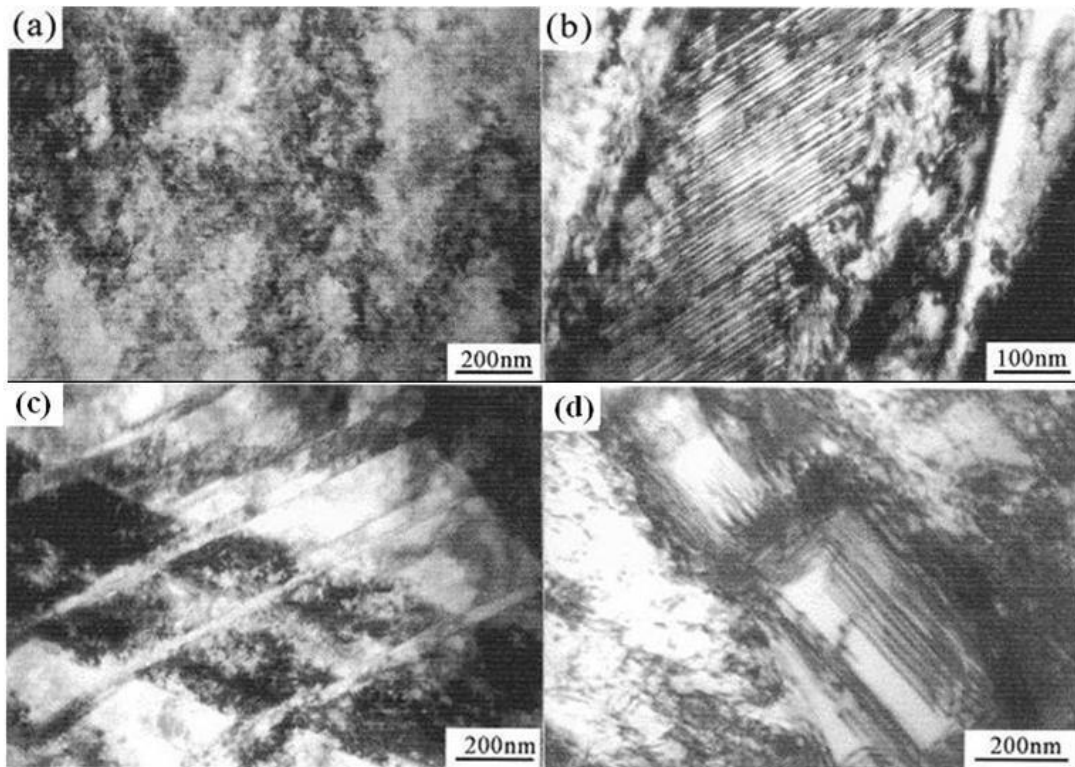


Figura 2-3 - Imagem em MEV de (a) discordâncias e (b) maclas após 6 horas de ensaio de cavitação vibratória, e de (c) maclas e (d) falha de empilhamento após 18 horas de ensaio de cavitação vibratória para aço inoxidável austenítico com alto teor de nitrogênio (FU, ZHENG e HE, 2001)

Quando o material não consegue mais resistir aos impactos, ele pode sofrer falha dúctil ou frágil, conforme descrito abaixo:

- a. Falha dúctil, que varia em função da estrutura cristalina do material. Para metais com estrutura cúbica de face centrada (CFC), que não são em geral muito sensíveis à velocidade de deformação, o dano é causado de modo similar ao causado com a aplicação de tensões estáticas, e ocorre principalmente por deformação plástica ou fratura dúctil, possivelmente devido ao impacto de micro jatos próximo a superfície. Para metais com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), que são sensíveis à velocidade de deformação, os mecanismos de dano por escoamento e fratura competem. Materiais com estrutura hexagonal compacta (HC) podem reagir como sensíveis ao coeficiente de encruamento. Em casos de ligas com várias fases, o tamanho e dispersão delas influenciam os mecanismos de cavitação, como pode ser observado na Figura 2-4, onde a ferrita (em cinza escuro) é erodida primeiro, enquanto a perlita (em cinza claro) mantém sua forma

original por mais tempo. LIU, *et al.* (2003) também observaram este fenômeno em um aço inoxidável duplex, no qual a ferrita foi mais atacada no início do ensaio do que a austenita. Desta forma, o projeto de uma superfície com estrutura CFC ou com dispersão de partículas parece ser mais eficiente na resistência à erosão por cavitação.

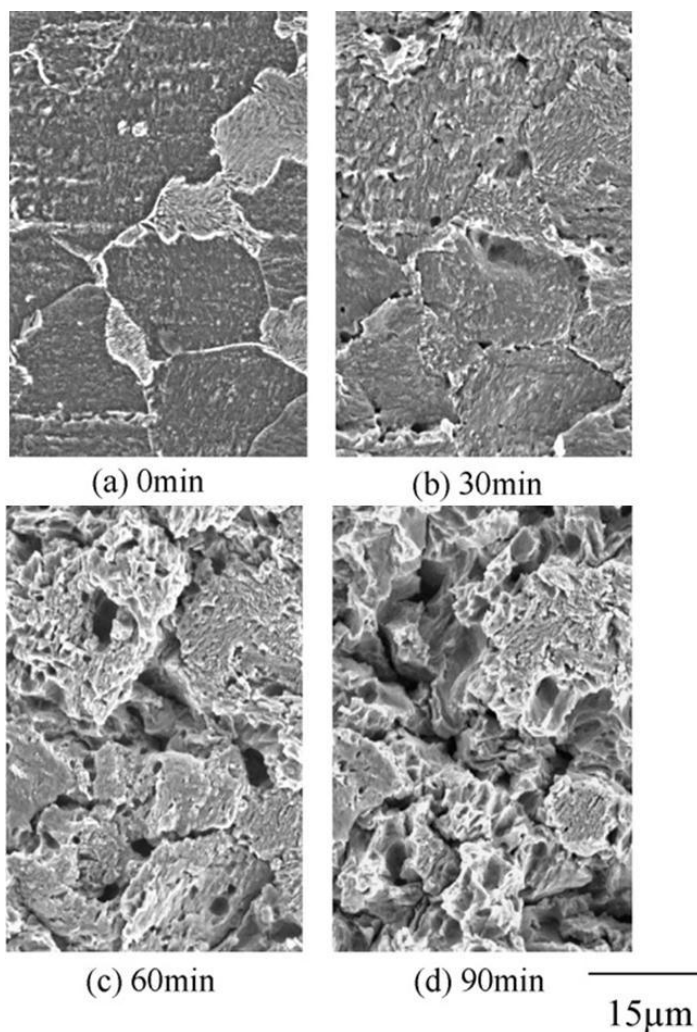


Figura 2-4 – Fotos em MEV do aço carbono 1015 sob diferentes tempos de ensaio de erosão por cavitação (HATTORI e ISHIKURA, 2010)

- b. Falha frágil, que ocorre em materiais que possuem pouca capacidade de absorver energia através de deformação, desta forma a maior parte da energia é utilizada para a formação de trincas. A remoção de material ocorre pela propagação de trincas na superfície ou em contornos de grão. Como a energia necessária para remover material por geração de novas superfícies (trincas) é menor que a necessária para remover uma mesma massa de

material por deformação, os materiais frágeis apresentam menor resistência à erosão por cavitação. Isto foi comprovado por Allenstein (2007), que realizou ensaios de cavitação em amostras nitretadas com diferentes parâmetros. Ela observou que nas nitretações em cujas amostras foi obtido camada nitretada mais dúctil, a resistência à erosão por cavitação era maior.

Independente do modo como um material falha, a taxa de erosão (massa perdida por unidade de tempo) não é constante ao longo de todo o processo. Deste modo, é possível separar a cavitação por erosão em quatro estágios, conforme Figura 2-5 (MARQUES e TREVISAN, 1998).

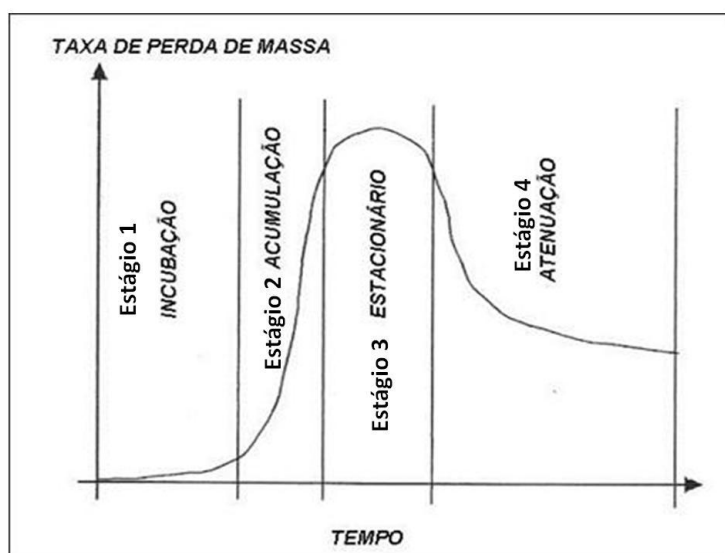


Figura 2-5 – Curva típica da taxa de desgaste em função do tempo de ensaio (MARQUES e TREVISAN, 1998)

O primeiro estágio é o de incubação, no qual não há perda de massa significativa, pois a energia dos impactos é absorvida por deformação superficial elástica ou plástica ou por geração de novas superfícies (trincas). A superfície exibe algumas modificações como escoamento, traços de indentação, ondulação, delineamento dos contornos de grão, de fase e de macla, bandas de deformação grosseiras ou trincamento. A Figura 2-6 mostra algumas destas modificações, como o delineamento dos contornos de grão e de macla, e visualização das bandas de deformação.

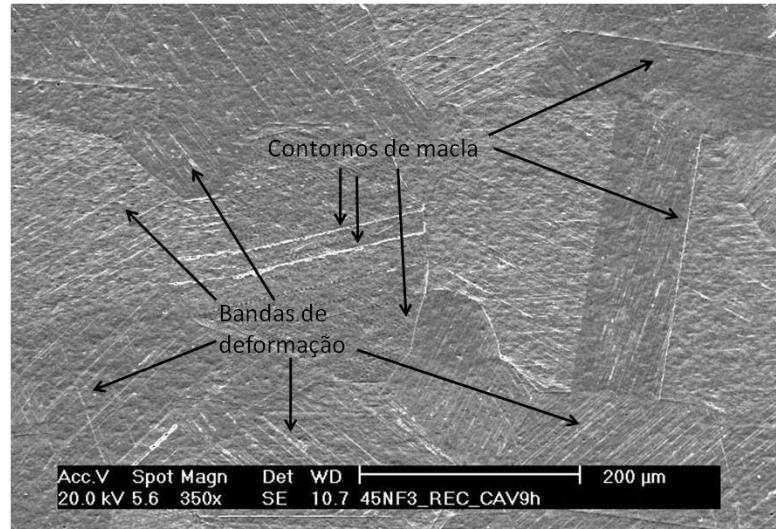


Figura 2-6 - Micrografia de um aço inoxidável austenítico após 4 horas de ensaio de erosão por cavitação vibratória (GRAJALES, OSPINA e TSCHIPTSCHIN, 2010)

O segundo estágio é o de acumulação, no qual o limite de resistência do material é alcançado, ocorrendo assim o arrancamento de material e propagação de trincas superficiais. O material é inicialmente arrancado nas saliências, que normalmente ocorrem em contornos de grão, principalmente nos de maior ângulo, nos contornos de fases, nas interfaces das ripas de martensita e nos contornos de macla (ASM, 2008) (SANTOS, GARZÓN e TSCHIPTSCHIN, 2004).

O terceiro estágio é o estacionário, no qual a taxa de desgaste torna-se quase constante, atingindo seu valor máximo. Este estágio pode ter uma duração pequena ou longa, e corresponde à fase onde ocorre o ataque da superfície encruada homogeneamente (MARQUES e TREVISAN, 1998). Em função disto, a superfície fica com aspecto mais rugoso, com um grande número de pites e crateras, que não dependem de contornos de grão, linhas de escorregamento ou qualquer outro aspecto estrutural, conforme observado na Figura 2-7, onde visualizá-se a mesma região observada na Figura 2-6 ao atingir o estágio 2 de desgaste. A duração deste estágio varia, dependendo do material e condições de cavitação.

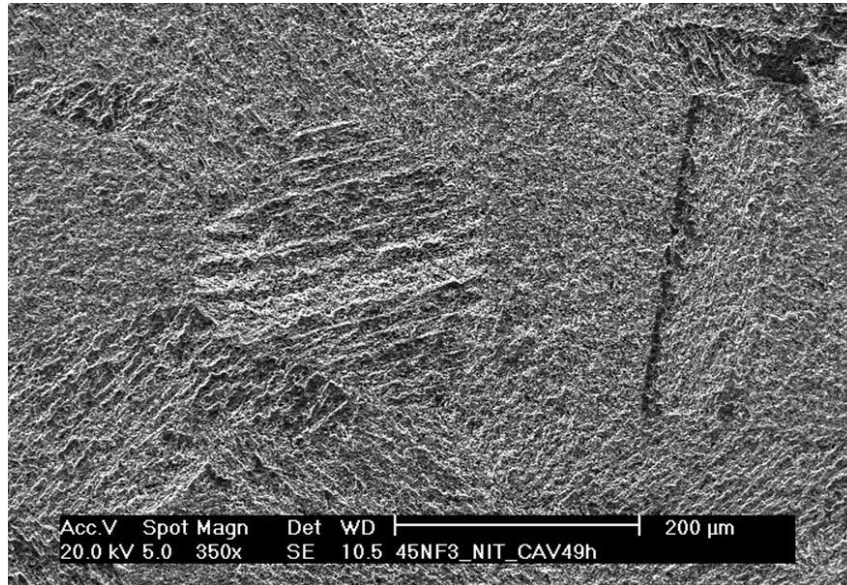


Figura 2-7 - Micrografia de um aço inoxidável austenítico após 49 horas de ensaio de erosão por cavitação vibratória (GRAJALES, OSPINA e TSCHIPTSCHIN, 2010)

O quarto estágio é o de atenuação, no qual a taxa de erosão decresce. Este decréscimo depende de vários fatores, tais como as propriedades do material, interações entre o fluxo de líquido e a superfície através de um processo de acomodamento, bolhas de ar ou gás residuais nas crateras atuando como um colchão e absorvendo parte da energia de impacto. Este estágio ocorre apenas em algumas situações. Durante ensaios utilizando cavitação vibratória, por exemplo, não foi observado este estágio para ligas de alumínio, cobre, aço carbono, aço inoxidável e titânio (ASM, 2008).

2.1.2 Resistência dos Materiais a erosão por Cavitação

Apesar de se conhecer meios de evitar a cavitação em turbinas hidráulicas, através da utilização de perfis adequados, superfícies com baixa rugosidade, utilização de água sem possíveis nucleantes de bolhas (como grãos de areia ou gases dissolvidos), operação dentro da altura de sucção adequada, nem sempre é possível os equipamentos operarem nestas condições devido a necessidades destes serem usados quando as condições não são ideais (CALAINHO, *et al.*, 1999). Em função disto, existe uma constante busca para criar novos materiais com melhor resistência à erosão por cavitação, especialmente através de tratamentos e

revestimentos superficiais (FU, ZHENG e HE, 2001) (GRAJALES, OSPINA e TSCHIPTSCHIN, 2010) (RIBEIRO, 2007).

Porém, a resistência à erosão por cavitação não é uma propriedade intrínseca do material, e sim uma resposta do sistema. Além do material (composição química, tratamentos térmicos, estrutura, rugosidade, tensão residual, entre outros), a resistência à erosão por cavitação depende também das propriedades do líquido, velocidade do fluxo, temperatura, pressão hidrostática entre outros. Deste modo, é muito difícil estabelecer uma regra universal para seleção de materiais para minimizar a erosão por cavitação.

Entre os metais e ligas utilizados na engenharia mecânica existe grande variação de resistência à erosão por cavitação. Feller e Kharrazi (1984) realizaram testes em diversos metais e obtiveram como resultado que tungstênio, molibdênio, o cobalto e suas ligas possuem resistência à erosão por cavitação muito superior à do magnésio, alumínio, zinco, cobre, níquel, ferro e suas ligas. A liga de Ni/Ti possui excelente resistência à erosão por cavitação assim como as ligas de cobalto. Na Figura 2-8 visualiza-se perda de massa por erosão do aço inoxidável martensítico CA-6NM, muito utilizado em turbinas hidráulicas; do aço duplex F-255, que contém nitrogênio; das ligas com cobalto ST-21, IRECA 76 e ST-6 e da liga de Ni/Ti, normalizada pelo valor obtido para o aço inoxidável austenítico 304L.

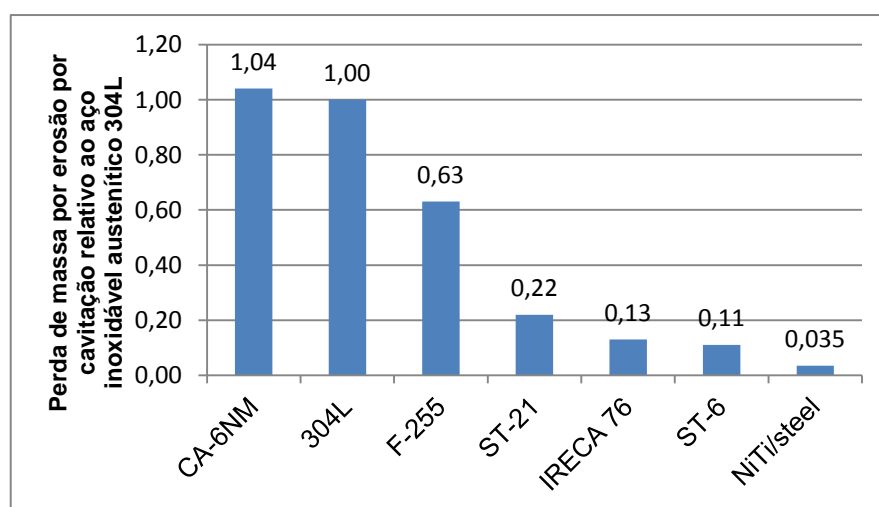


Figura 2-8 - Taxas de erosão relativas em ensaios de cavitação vibratória, tendo como base o aço inoxidável austenítico 304L (ASM, 2008)

É possível observar que a resistência à erosão por cavitação do aço CA6NM é um pouco pior que do aço 304L, enquanto a resistência à erosão por cavitação das outras ligas são melhores, sendo que as ligas de cobalto e de Ni/Ti possuem resistência muito superior aos outros aços apresentados na Figura 2-8 (ASM, 2008).

Apesar das ligas de cobalto e Ni/Ti serem muito mais resistentes à cavitação que ligas de aços, é inviável sua utilização em componentes de grandes dimensões devido ao alto custo e dificuldades de fabricação. Assim sendo, é mais prático revestir substratos com estes materiais através de processos de soldagem ou aspersão térmica (GONÇALVES, 2007) (RIBEIRO, 2007) (VAZ, 2004). Outras maneiras de se melhorar a resistência à erosão por cavitação de um material é a utilização de tratamentos termoquímicos, como a nitretação (ALLENSTEIN, 2007). A Figura 2-9 compara a resistência à erosão por cavitação do aço inoxidável duplex UNS S31803 e aço inoxidável austenítico UNS S30403, do aço UNS S30403 nitretado a plasma (LTPN), do aço UNS S31803 nitretado à gás a altas temperaturas (HTGN) e do aço UNS S31803 nitretado a plasma após ser nitretado à gás a altas temperaturas (HTGN + LTPN).

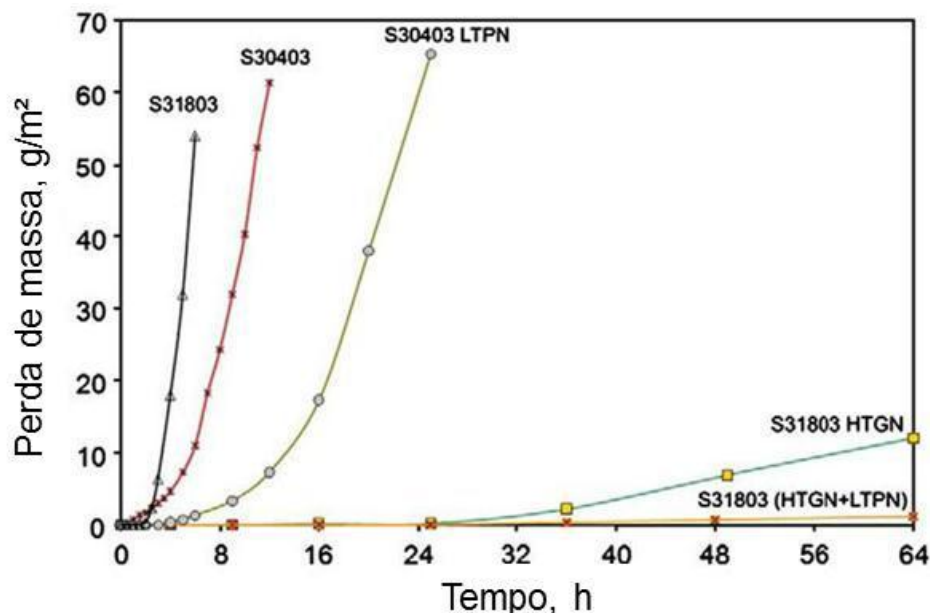


Figura 2-9 - Perda de massa por tempo de ensaio do aço inoxidável duplex UNS S31803 e aço inoxidável austenítico UNS S30403, aço S30403 nitretado a plasma (LTPN), aço S31803 nitretado a gás a alta temperatura (HTGN) e aço S31803 nitretado a gás a alta temperatura e posteriormente a plasma (HTGN + LTPN) (MESA, PINEDO e TSCHIPTSCHIN, 2010)

É possível observar que a nitretação a plasma melhora um pouco a resistência à erosão por cavitação dos aços, enquanto a nitretação à gás a altas temperaturas aumenta bastante esta resistência, como evidenciado pela grande diminuição da taxa de perda de massa (GRAJALES, OSPINA e TSCHIPTSCHIN, 2010).

2.1.3 Ensaios de Erosão por Cavitação

Para melhor determinar a resistência à erosão por cavitação dos diferentes materiais, diversos tipos de testes foram desenvolvidos para simular a cavitação em laboratório. Porém, devido ao fato destes testes serem acelerados, isto é, possuírem taxa de remoção de material muito superior à encontrada em casos práticos, os resultados encontrados não podem ser transferidos diretamente para casos práticos. Mesmo com esta limitação, estes testes ainda são muito úteis para comparar a resistência à erosão por cavitação de diferentes materiais em condições padrões de ensaio. Os diferentes tipos de testes são:

- a. Testes de alta vazão, que incluem tubos de Venturi, discos rotativos e tubos contendo fluxos passando por estreicções;
- b. Testes utilizando vibração, que utilizam dispositivos de magnetoestricção ou piezelétricos;
- c. Testes de jato cavitante, que pode utilizar amostras paradas ou girando em um jato à alta velocidade ou por impacto de bolhas.

Neste trabalho utilizou-se o ensaio de Cavitação Vibratória, e desta forma será abordado em maiores detalhes no próximo item.

2.1.3.1 Ensaio de Cavitação Vibratória

Este método de ensaio baseia-se na formação e colapso de bolhas através da vibração em alta frequência de um transdutor, que pode ser piezelétrico ou por magnetoestricção. É um método apenas comparativo, necessitando de uma amostra de comparação para a análise dos resultados.

Para a realização do ensaio a amostra é fixada no transdutor de frequência, e imersa em um líquido. A amostra deve ficar imersa entre 3,2 mm e 12,7 mm de

profundidade no líquido. O transdutor vibra axialmente, gerando zonas de baixa e alta pressão, e criando e colapsando bolhas perto da superfície da amostra. A Figura 2-10 mostra um desenho esquemático do equipamento utilizado.

O transdutor deve vibrar com frequência de 20kHz, com amplitude de 0,05 mm. O líquido utilizado é água destilada, mantida a temperatura de $22 \pm 1^\circ\text{C}$. Podem ser variados o tipo de líquido ou temperatura de ensaio, desde que estes dados sejam reportados.

Para a determinação da perda de massa, o ensaio deve ser interrompido periodicamente para realizar medições da massa da amostra, de modo a se obter uma curva de massa perdida por tempo de ensaio. Assim sendo, os tempos em que o ensaio deve ser interrompido para serem realizadas as medições depende da resistência à erosão por cavitação do material, ou seja, materiais mais resistentes possuem períodos maiores de ensaio sem interrupções. Antes da realização destas medições, deve-se realizar limpeza e secagem das amostras. A balança utilizada deve ter precisão mínima de 0,1 mg (AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS, 2009).

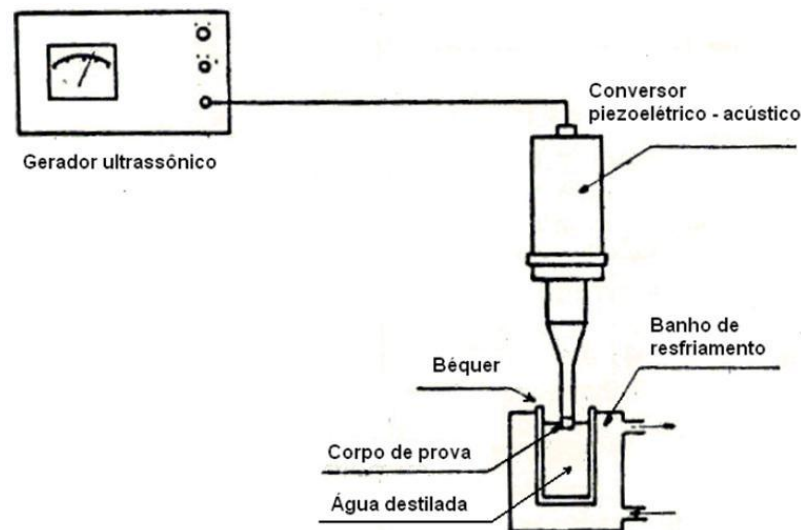


Figura 2-10 - Desenho esquemático do dispositivo utilizado na realização do ensaio de erosão por cavitação vibratória segundo a norma ASTM G32

Apesar da norma estabelecer que a amostra deve estar presa ao transdutor, outro método foi desenvolvido no qual a amostra fica a alguns milímetros. Isto é

devido ao maior custo de se fabricar uma amostra com rosca, elemento necessário para a fixação da amostra no transdutor. Este método, chamado de indireto, possibilita o uso de amostras de fabricação e forma mais simples. O posicionamento das amostras deve ser feito de modo a garantir que todas fiquem centralizadas e à mesma distância do transdutor. A Figura 2-11 mostra um esquema do equipamento de ensaio de cavitação, utilizando o método indireto. O equipamento é composto de um transdutor e atuador, controlado por um gerador e controlador, um suporte para o corpo de prova, um recipiente com falsa parede para refrigeração, um banho termostático e uma câmara com isolamento acústico.

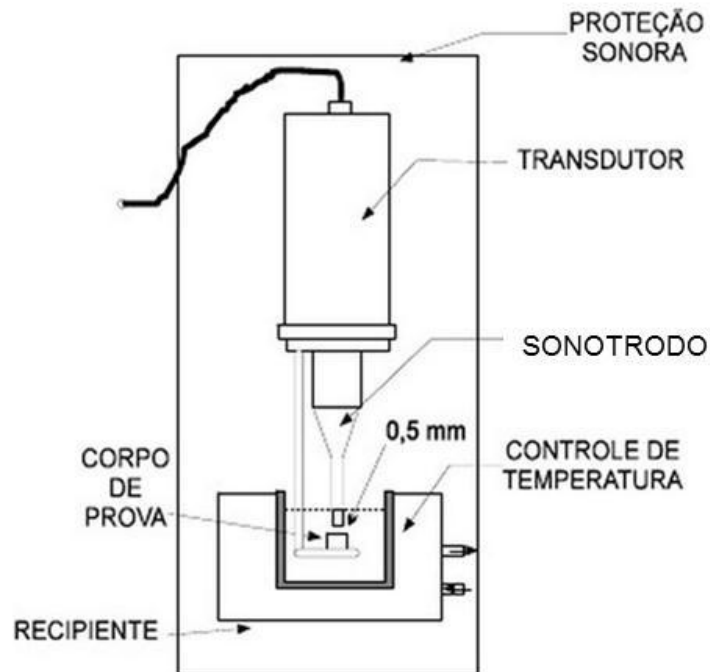
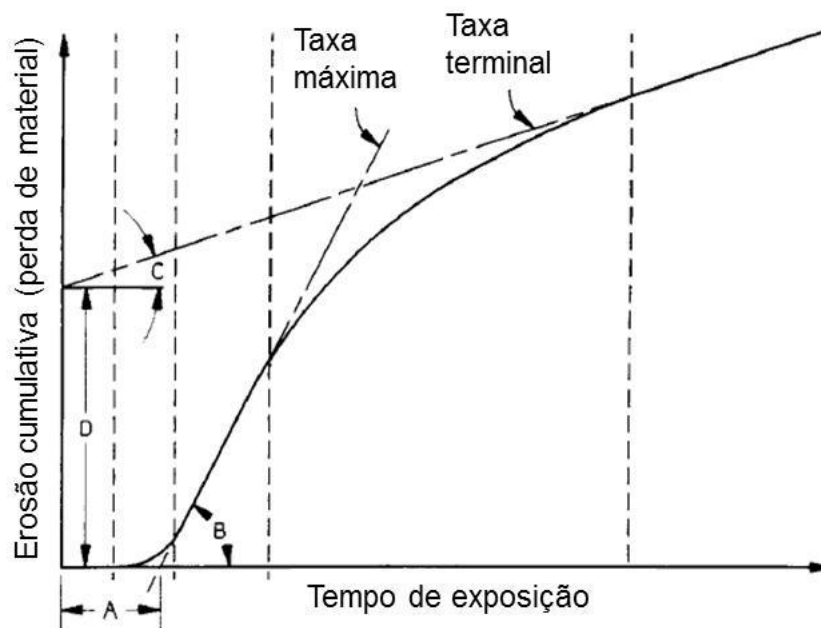


Figura 2-11 - Esquema do equipamento de ensaio de cavitação indireto (GRAJALES, OSPINA e TSCIPTSCHIN, 2010)

É difícil representar o resultado de um ensaio de cavitação utilizando apenas um valor numérico, pois este não é constante com o tempo. Deste modo, alguns parâmetros podem ser obtidos a partir da curva de erosão por tempo para representar os resultados. A Figura 2-12 apresenta estes parâmetros representados em uma curva de erosão cumulativa por tempo (AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS, 2009):

- Taxa de erosão máxima, que é a inclinação da reta que melhor aproxima a parte mais íngreme da curva de erosão cumulativa por tempo. É geralmente o parâmetro utilizado quando se utiliza apenas um valor para representar a erosão por cavitação de um material. Representada pela tangente de B na Figura 2-12;
- Tempo nominal de incubação, que é a interseção da linha de taxa máxima de erosão com o eixo do tempo. Nota-se porém, que este tempo não é realmente o tempo de incubação, que é indeterminado. Representado por A na Figura 2-12;
- Taxa de erosão terminal, se o ensaio durar tempo suficiente para chegar a este estágio. É a inclinação da reta que melhor se adapta à parte terminal da curva. Representado pela tangente de C na Figura 2-12.
- Se houver necessidade, outros parâmetros também podem ser escolhidos, desde que sejam bem definidos.



Nota – A = tempo nominal de incubação; tan B = taxa de erosão máxima; tan C = taxa de erosão terminal; e D = interseção da linha terminal.

Figura 2-12 - Parâmetros de representação da curva erosão-tempo (AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS, 2009)

2.2 Aço

2.2.1 Aço Inoxidável

Os aços inoxidáveis contêm grande quantidade de elementos de liga, como o cromo, níquel, molibdênio, entre outros. Estes elementos, principalmente o cromo, têm como função conferir ao aço resistência à corrosão. O cromo reage com o oxigênio do ar, formando uma fina e estável camada de óxido de cromo na superfície do aço chamada camada passiva. Esta camada é fina, com apenas alguns nanômetros de espessura, e altamente aderente e contínua, funcionando como uma barreira física entre a superfície da peça e o meio externo. Para ser efetiva, o teor mínimo de cromo no aço deve ser em torno de 11,5% (CHIAVERINI, 2002) (JEONG, *et al.*, 2010).

Os aços inoxidáveis são classificados de acordo com sua microestrutura, sendo os principais tipos os aços austeníticos, ferríticos e martensíticos. Além destes tem-se os duplex (50% de ferrita e 50% de austenita) e os endurecidos por precipitação (PH, *precipitation hardening*). A microestrutura é definida pelos elementos de liga e tratamentos térmicos. Existem basicamente dois grupos de elementos de liga, os que estabilizam a austenita ou gamagenos (Ni, C, N e Mn) e os que estabilizam a ferrita ou alfagenos (Cr, Si, Mo, Ti e Nb). A influência de cada um destes elementos pode ser prevista em relação ao cromo e ao níquel, obtendo-se assim o cromo equivalente e o níquel equivalente. A partir disto foi construído o diagrama de Schaeffler, que relaciona, à temperatura ambiente, a microestrutura do aço com o níquel equivalente e o cromo equivalente. Apesar de inicialmente ter sido desenvolvido para se estimar a microestrutura de soldas, ou a composição necessária do metal de adição para se obter uma microestrutura desejada, o diagrama de Schaeffler também é utilizado para se estimar a microestrutura quando outros elementos são adicionados. Porém, estas estimativas não são muito precisas, pois não são especificadas temperaturas nem velocidades de resfriamento (SCHAEFFLER, 1949 *apud* OCHOA, 2007). O diagrama de Schaeffler e as equações para calcular o cromo e o níquel equivalente estão na Figura 2-13 e nas equações 2-1 e 2-2 respectivamente (ESPY, 1982 *apud* ITAL, 2008).

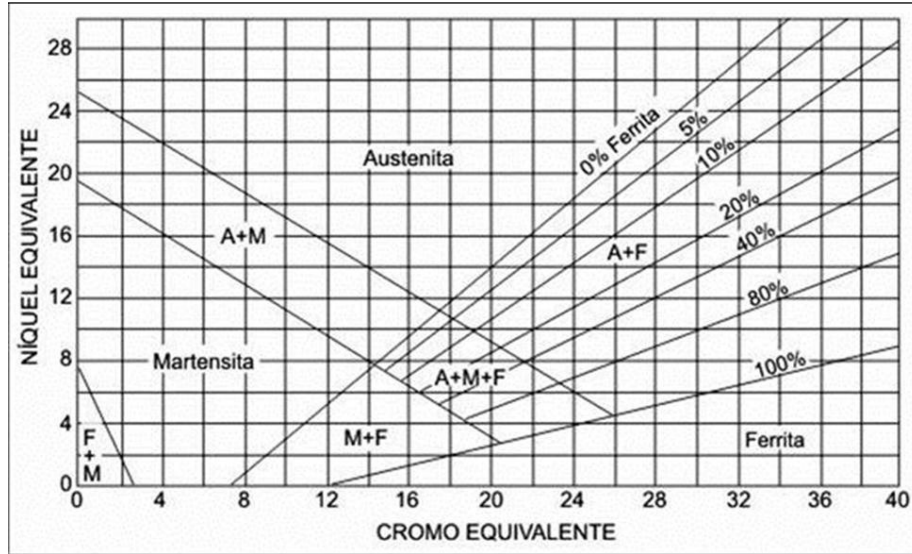


Figura 2-13 - Diagrama de Schaeffler (ESPY, 1982 apud ITAL, 2008).

$$Cr_{\text{equivalente}} = \%Cr + 1,5 \%Mo + 0,48 Si + 1,75 \%Nb + 2,3 \%V + 2,5 \%Al + 1,5 \%W$$

Equação 2-1

$$Ni_{\text{equivalente}} = \%Ni + 30\%C + 0,1 \%Mn - 0,01 (\%Mn)^2 + 18 \%N + \%Co$$

Equação 2-2

Os aços martensíticos são ligas de ferro com cromo e carbono, com teores usuais de cromo entre 11,5% a 18%. A estrutura martensítica é obtida através da têmpera, podendo ser resfriados ao ar devido à elevada temperabilidade conferida pelos elementos de liga. Os aços martensíticos podem ser divididos em três classes:

- a) Baixo carbono, também chamado “tipo turbina”;
- b) Médio carbono, também chamado “tipo cutelaria”;
- c) Alto carbono (até 2%), também chamado “resistente ao desgaste”.

Tem como características ser ferromagnético, boa trabalhabilidade, principalmente quando possuem baixos teores de carbono e boa resistência à corrosão quando expostos ao ar, à água e a certas substâncias químicas (CHIAVERINI, 2002).

Os tratamentos térmicos a que são submetidos os aços martensíticos são essencialmente a têmpera e o revenido, que são efetuados da mesma maneira que em aços baixa liga. Para a têmpera, o material é aquecido até ocorrer a austenitização do material, sendo depois resfriados com uma velocidade que permita a formação de martensita. A seguir é realizado o revenido, normalmente entre 150°C e 400 °C. Deve-se tomar cuidado na escolha dos parâmetros de revenido, para evitar a precipitação de carbonetos ou nitretos de cromo, diminuindo a resistência à corrosão do aço.

As propriedades mecânicas após os tratamentos são dependentes principalmente do teor de carbono. A resistência mecânica e a dureza são diretamente proporcionais ao teor de carbono, conseqüentemente a resistência ao desgaste aumenta com uma maior concentração de carbono, e a ductilidade do material diminui.

Os elementos de liga normalmente utilizados estão listados a seguir (CHIAVERINI, 2002):

- a) Carbono (C) é o elemento mais eficaz, mais empregado e o de menor custo disponível para aumentar a dureza, a temperabilidade e a resistência dos aços, além de ser um forte gamagêneo, que estabiliza a austenita. Altos teores de carbono podem causar problemas, sendo necessário um cuidado especial quando se soldam estes tipos de aços.
- b) Cromo (Cr) é o principal elemento de liga dos aços inoxidáveis, responsável pela resistência à corrosão, aumento da dureza e da resistência mecânica a altas temperaturas, além de ser um forte alfavêneo, que estabiliza a ferrita;
- c) Manganês (Mn) é usado para aumentar a resistência à tração e a temperabilidade dos aços, além de neutralizar o efeito indesejável do oxigênio e do enxofre ao se combinar com esses elementos.
- d) Níquel (Ni) é usado para melhorar a ductibilidade ou a tenacidade do aço ao entalhe e a resistência à corrosão. Mantém a microestrutura desejada prevenindo excesso de ferrita por ser gamagêneo, compensando o efeito alfavêneo do cromo;

- e) Molibdênio (Mo) é usado para melhorar a temperabilidade, a resistência à corrosão por pites e a resistência mecânica do aço, além de ser alfacinante;
- f) Titânio (Ti) e o nióbio (Nb) são usados para diminuir a tendência ao crescimento de grãos e estabilizar carbonetos, aumentando a soldabilidade.
- g) Enxofre (S) é normalmente um elemento indesejável porque causa fragilidade no aço. Pode ser deliberadamente adicionado para melhorar a usinabilidade do aço.
- h) Fósforo (P) é considerado um elemento residual nocivo nos aços porque reduz fortemente sua ductilidade e tenacidade. Entretanto, em alguns aços é adicionado em quantidades muito pequenas para aumentar sua resistência.

2.2.1.1 Aço Inoxidável Martensítico CA6NM

Este aço foi desenvolvido na Suíça na década de 1960 com o propósito de se atender novos requisitos de propriedades, dentre os quais o principal é uma melhora na soldabilidade, obtido através da diminuição do teor de carbono, aumento do teor de níquel e da adição de molibdênio (CRAWFORD, ROHRIG e BECHET, 1982). O nome deste aço é retirado da norma ASTM A743, sendo que a primeira letra refere-se a sua resistência em meios corrosivos (C), a segunda letra indica o valor nominal do teor de níquel, de modo que com o aumento do teor de Ni, a designação se altera de A a Z, os números que seguem as duas primeiras letras indicam a percentagem máxima de carbono (percentagem de carbono vezes 100, ou seja, 0,06% de carbono máximo) e por último, as letras subsequentes, correspondem à primeira letra dos elementos de liga presentes no material, nesse caso, Níquel (N) e Molibdênio (M) (CHIAVERINI, 2002).

Este aço possui resistência à corrosão e à erosão por cavitação acima da média, por isto vem sendo muito utilizado para a construção de turbinas hidráulicas e a gás em indústrias petroquímicas, corpos de válvulas, cones e discos de compressores e uma variedade de elementos estruturais de aviões e motores. Possui estrutura martensítica cúbica, devido ao baixo teor de carbono, além de pequenas quantidades de austenita retida. A composição deste aço está descrita na Tabela 2-1.

Tabela 2-1 - Composição Química do Aço Inoxidável Martensítico CA6NM (AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS, 1995)

Componente	% em peso
C	0.06 máx.
Mn	1.0 máx.
Si	1.0 máx.
Cr	11.5 - 14.0
Ni	3.5 - 4.5
Mo	0.4 - 1.0
P	0.04 máx.
S	0.03 máx.

2.2.1.2 Aço Inoxidável Martensítico 15-5 PH

O aço 15-5 PH é um aço inoxidável martensítico endurecível por precipitação, criado para ser uma versão sem ferrita do aço 17-4 PH. Seu nome vem da norma AISI, sendo que o 15-5 refere-se a 15% de cromo e a 5% de níquel, e o PH (*precipitation hardening*), que significa endurecimento por precipitação. A Tabela 2-2 apresenta a composição química deste aço (AEROSPACE SPECIFICATION METALS)

Tabela 2-2 - Composição química do aço inoxidável martensítico 15-5 PH (AEROSPACE SPECIFICATION METALS)

Componente	% em peso
C	0.07 máx.
Mn	1.0 máx.
Si	1.0 máx.
Cr	14.5 - 15.5
Ni	3.5 - 5.5
Nb	0.15 - 0.45
Cu	2,5 – 4,5
P	0.04 máx.
S	0.03 máx.

Aplicações incluem peças de válvulas, parafusos, eixos, engrenagens, equipamentos de processos químicos, moinhos de papel e componentes de aeronaves. Assim como o aço CA6NM, possui estrutura martensítica cúbica devido ao baixo teor de carbono, porém não costuma apresentar austenita retida em quantidades mensuráveis.

2.2.2 Efeito do Nitrogênio nas Propriedades dos Aços

Outro elemento de liga que pode ser adicionado aos aços inoxidáveis é o nitrogênio. Quando presente em solução sólida, várias propriedades dos aços são melhoradas. Entre estas propriedades estão a resistência à corrosão localizada, a resistência mecânica, resistência à erosão por cavitação e a resistência ao desgaste, além da dureza.

É possível observar a melhora na resistência a corrosão localizada dos aços inoxidáveis em função do nitrogênio, mais especificamente a corrosão por pites, na Figura 2-14 (GARZÓN e TSCHIPTSCHIN, 2005), evidenciado pelo potencial de corrosão por pite da mesma ordem que o aço dúplex, porém muito superior ao aço austenítico sem nitrogênio. O nitrogênio também melhora a capacidade de repassivação do aço, porém não possui efeito significativo na sua passivação.

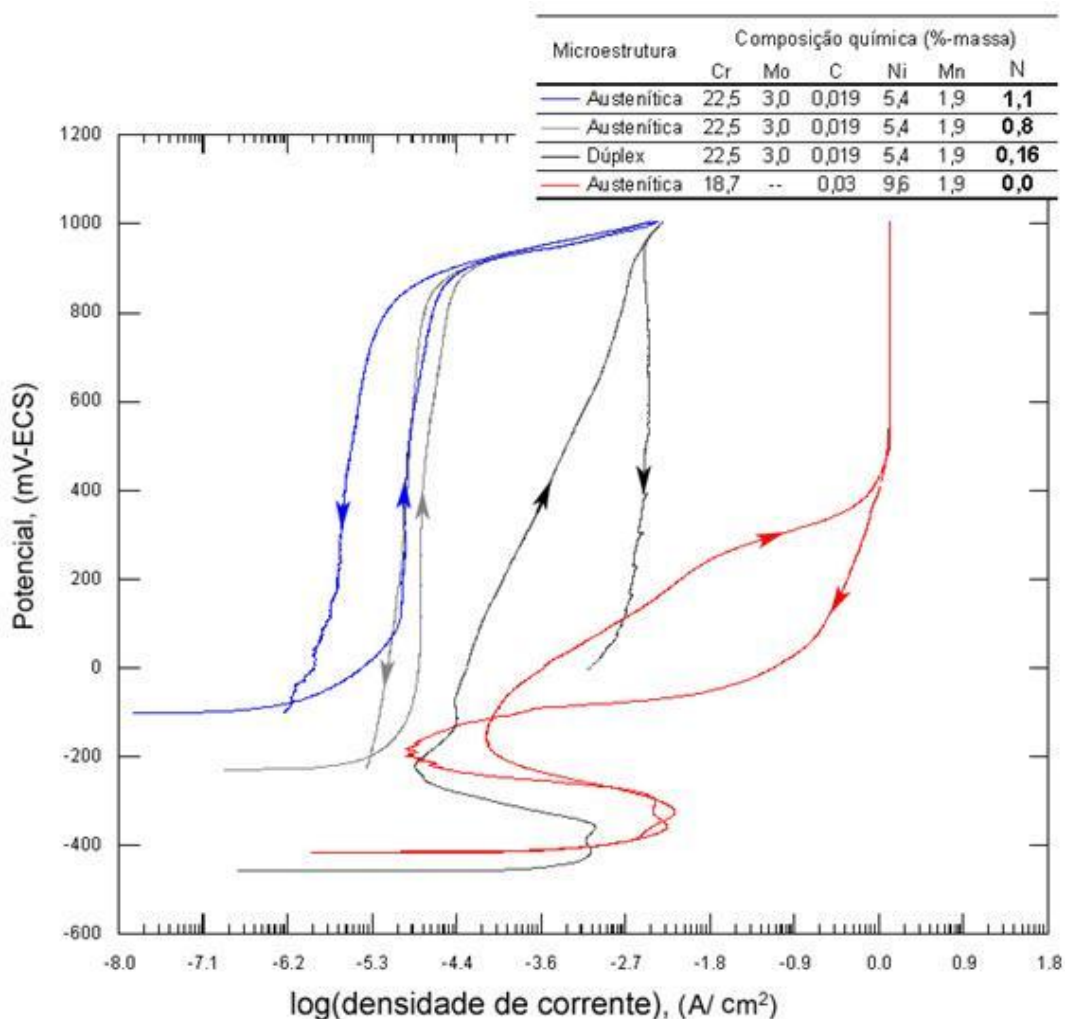


Figura 2-14 - Curvas de polarização cíclica potenciodinâmica para o aço UNS S31803 e UNS S30403 (GARZÓN e TSCHIPTSCHIN, 2005)

Além disto a corrosão por fresta dos aços também é melhorada pelo nitrogênio, como mostrado na Figura 2-15 (BABA, KODAMA e KATADA, 2002), que mostra que com maiores teores de nitrogênio a taxa de corrosão por fresta para todos os valores de potenciais diminui.

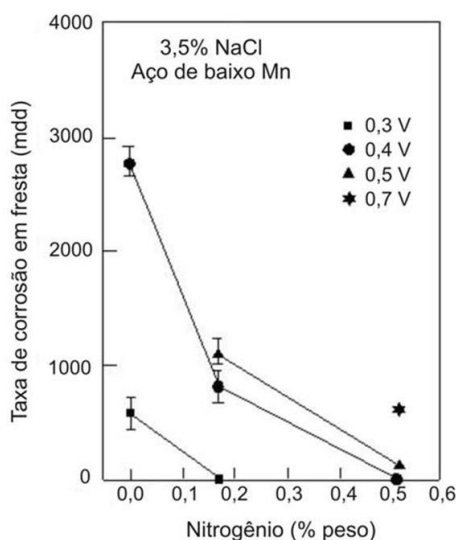


Figura 2-15 - Efeito do teor de nitrogênio na taxa de corrosão em fresta (em miligramas por decímetro quadrado de área exposta por dia) para o aço inoxidável 316L em NaCl 3,5% para valores diferentes valores de potencial de eletrólise (V) (BABA, KODAMA e KATADA, 2002)

A melhora na resistência mecânica ocorre porque o nitrogênio, assim como o carbono, é um átomo intersticial no aço. Porém, entre os elementos de liga que aumentam a resistência mecânica, o nitrogênio é o mais eficiente (IRVINE, K.J.; LLEWELLYN, D.T.; PICKERING, F.B.; 1961 *apud* SIMMONS, 1996, p. 4). A Figura 2-16 mostra o efeito do nitrogênio tanto na tensão de escoamento quanto na tensão de ruptura, onde é possível observar grandes aumentos em ambas as tensões, sendo que a tensão de ruptura continua aumentando com maiores teores de nitrogênio (demonstrado pelo maior tempo de tratamento, em milhares de segundos), porém a tensão de escoamento permanece praticamente constante.

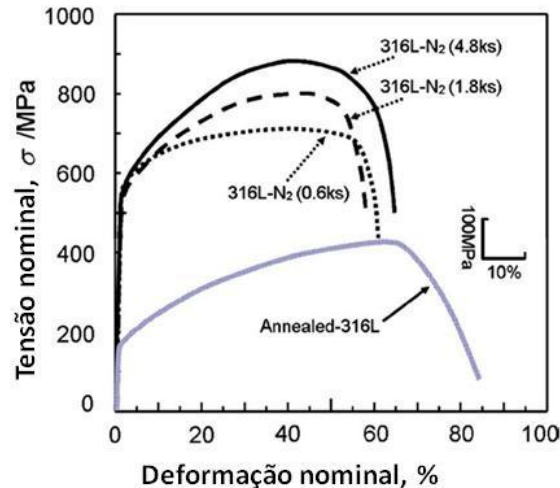


Figura 2-16 - Curva tensão deformação do aço 316L recozido e nitretado a gás a alta temperatura por diferentes tempos (NAKANISHI, *et al.*, 2007)

Também é possível observar na Figura 2-16 uma pequena influência na deformação plástica sofrida pela peça. Isso ocorre pela grande taxa de encruamento que os aços austeníticos com alto nitrogênio possuem. Esta grande capacidade de encruamento destes aços alto nitrogênio é decorrente do deslocamento preferencialmente planar das discordâncias, facilitando seu acúmulo, como é possível ver na Figura 2-17, mais especificamente na região mostrada pelas setas (NAKANISHI, *et al.*, 2007).

Esta tendência de deslocamento planar é devido à menor tendência das discordâncias em sofrer deslocamento cruzado em função do abaixamento da energia de falha de empilhamento pela presença de nitrogênio em solução sólida (FU, ZHENG e HE, 2001). Esta grande capacidade de encruamento, porém, é maior em aços em que a fase austenítica é muito estável. Isto porque com a diminuição da energia de falha de empilhamento é mais fácil gerar a martensita por deformação. Porém, além de o nitrogênio abaixar a energia de falha de empilhamento, ele é um forte estabilizador da austenita, por isso que sua adição no aço austenítico tem um efeito tão grande na capacidade de endurecimento por deformação deste tipo de aço (CURTZE, *et al.*, 2010).

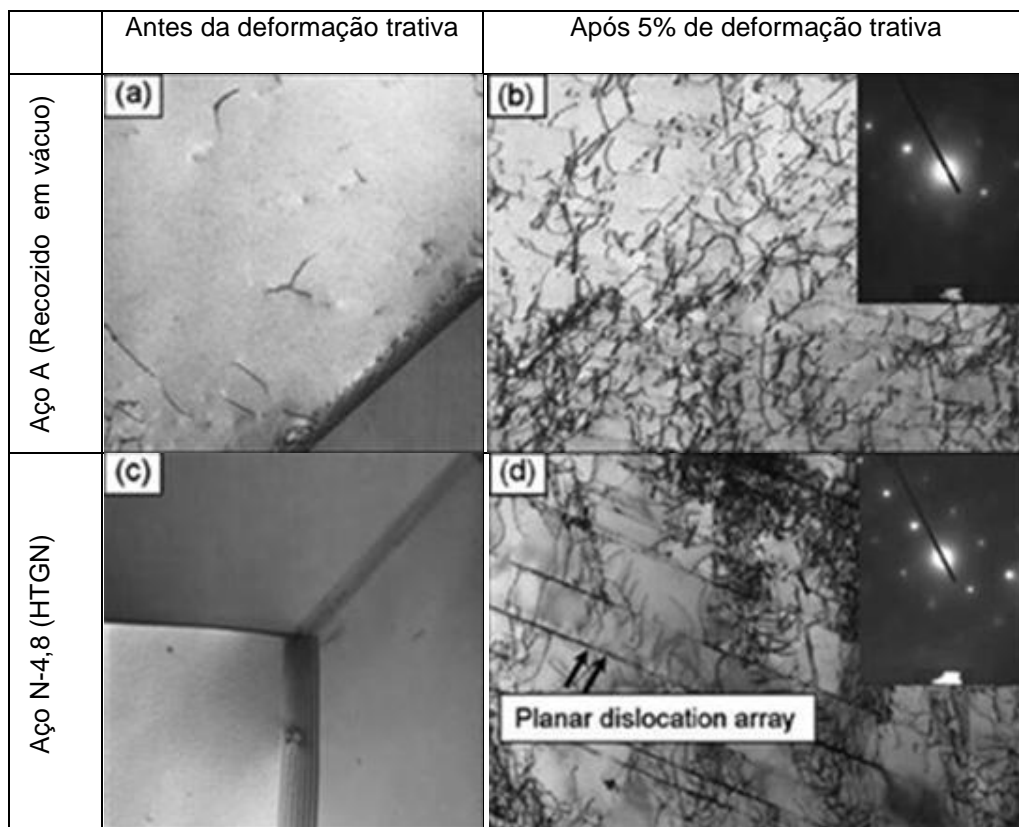


Figura 2-17 - Imagens em MET do aço 316L solubilizado em vácuo (a e b) e nitretados a alta temperatura (c e d). Foi efetuado 5% de deformação trativa nas amostras em (b) e (d) (NAKANISHI, *et al.*, 2007)

O nitrogênio tem grande influência na melhora na resistência a cavitação. Como mencionado anteriormente, a resistência à erosão por cavitação está diretamente relacionada com a capacidade de um material em absorver a energia dos impactos causados pela implosão das bolhas, e entre as possíveis microestruturas para aços inoxidáveis, é a austenita que possui a melhor capacidade de absorver esta energia (LIU, *et al.*, 2003). Este é um dos benefícios que podem ocorrer pela presença de nitrogênio em solução sólida, devido ao seu efeito austenitizante (ITAL, 2008). O aumento da capacidade de endurecimento dos aços austeníticos é outro efeito causado pelo nitrogênio que aumenta a resistência à erosão por cavitação.

LIU, *et al.* (2003) observaram em aços austeníticos Cr-Mn-N um endurecimento superficial com 3 horas de ensaio de cavitação, sendo que após 9 horas a dureza superficial diminuiu, porém houve um aumento da dureza abaixo da

superfície. A explicação dos autores é que, a princípio a energia dos impactos das bolhas é absorvida pela austenita, causando seu endurecimento superficial. Quando a capacidade do material em absorver estes impactos através do endurecimento é superada, começam a ocorrer trincas na superfície. Porém, a região das pontas destas trincas endurece devido ao encruamento da região, ao mesmo tempo em que a energia para propagação da trinca é absorvida pelo material. Deste modo, trincas com direção normal a superfície tem mais resistência à sua propagação do que trincas paralelas. A Figura 2-18 mostra um esquema mostrando este mecanismo.

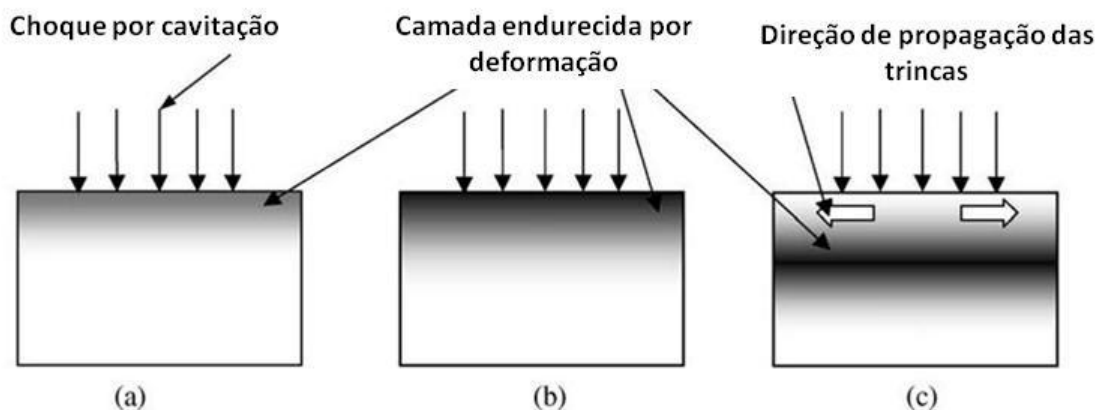


Figura 2-18- Diagrama esquemático mostrando mecanismo que confere alta resistência a EC no aço Cr-Mn-N (LIU, *et al.*, 2003)

Este mecanismo não é o único que ocorre nos aços submetidos à cavitação. Como mostrado na Figura 2-3, alguns aços com alto nitrogênio possuem outros mecanismos de absorção dos impactos, como o aparecimento de maclas e falhas de empilhamento, que implica em transformações de fase induzidas por deformação da austenita em martensita.

A Figura 2-19 apresenta o resultado de ensaio de cavitação para o aço inoxidável austenítico 304L com diferentes teores de nitrogênio na superfície, no qual é possível observar o grande efeito do nitrogênio, principalmente em maiores teores (SANTOS, GARZÓN e TSCHIPTSCHIN, 2004).

Outro efeito do nitrogênio nestes aços que ajuda na resistência a erosão por cavitação é o aumento da energia elástica devolvida ao meio, e diminuição da energia plástica absorvida pela peça. Em outras palavras, a peça é deformada

menos, o que combinado com a maior capacidade de endurecimento por deformação gera menos grãos deformados na estrutura.

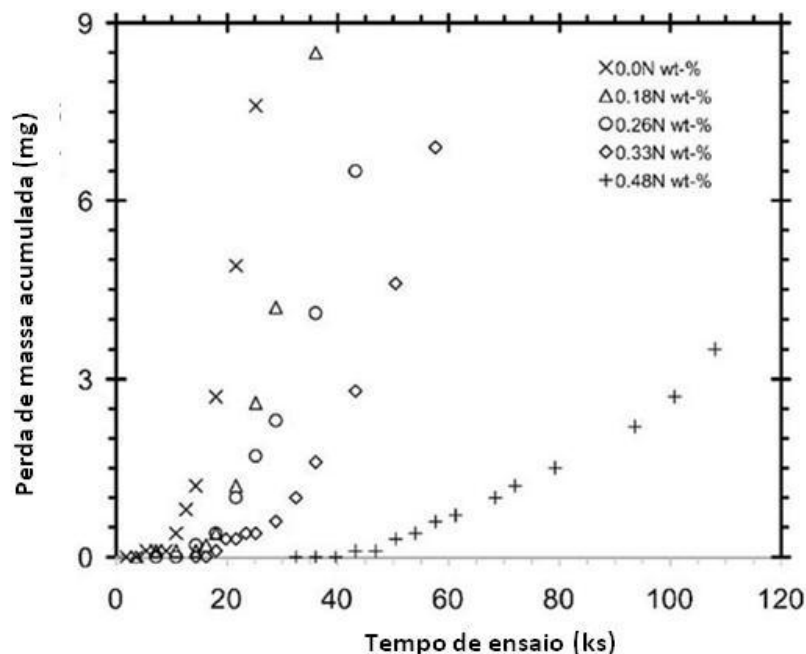


Figura 2-19 - Perda de massa por tempo de exposição a ensaio vibratório de cavitação do aço austenítico 304L nitretado a gás a alta temperatura com diferentes teores de nitrogênio (SANTOS, GARZÓN e TSCHIPTSCHIN, 2004)

Além da melhora na resistência à erosão por cavitação, o nitrogênio também melhora a resistência ao desgaste erosivo, devido principalmente à maior capacidade de endurecimento por deformação que estes aços possuem (BERNS e KÜHL, 2004).

2.2.3 Solubilidade do Nitrogênio nos Aços

Como visto acima, a maioria dos benefícios da adição do nitrogênio nos aços, incluindo maior resistência à erosão por cavitação, ocorre quando está em solução sólida. Deste modo, é preciso estudar sua solubilidade nos aços, de modo a saber quanto nitrogênio é possível ser dissolvido.

Para se ter uma primeira idéia da variação da solubilidade do nitrogênio em função da fase ou estado do aço, utiliza-se o diagrama de fases Fe-N, mostrado na Figura 2-20 (ASM, 1991c). Nele é possível observar que a solubilidade do nitrogênio

na ferrita (fase α) é muito baixa, com valor máximo de 0,1% à temperatura de 592°C. Já na austenita (fase γ), é possível observar que a solubilidade é muito maior, com valor de 2,8% à temperatura de 650°C. Na fase líquida, não mostrada na figura, sabe-se que a solubilidade do nitrogênio é muito baixa à pressão ambiente, com valor de 0,045% a 1600°C (SATIR-KOLORZ; FEICHTINGER, 1991 *apud* SIMMONS, 1996).

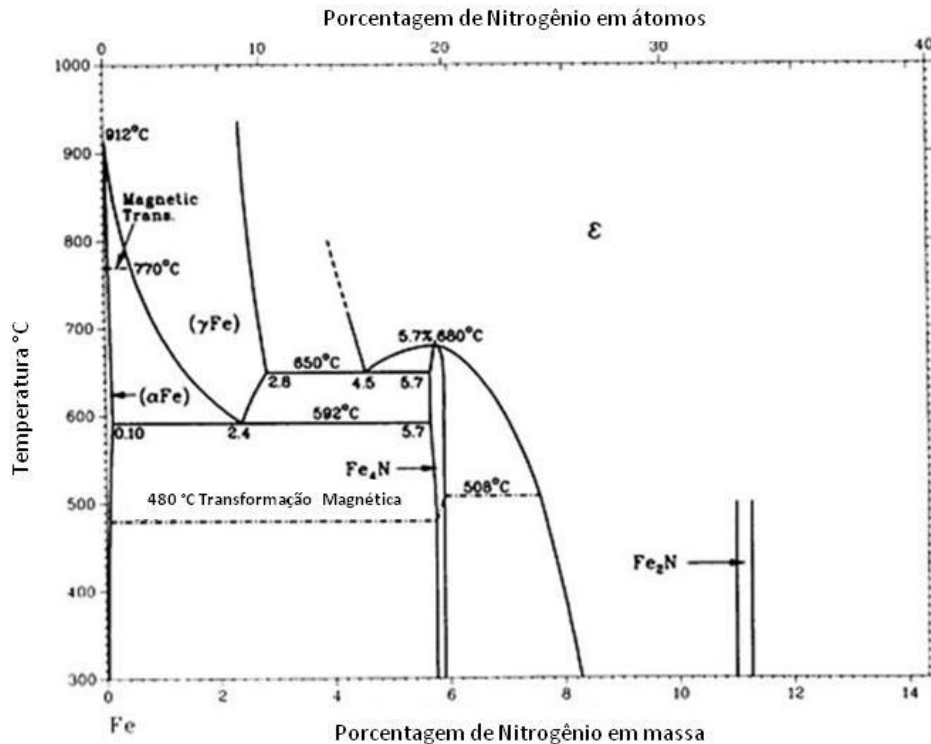


Figura 2-20 – Diagrama de fases Fe-N (CHIAVERINI, 2002)

Entre as opções para melhorar a solubilidade do nitrogênio, está a utilização de elementos de liga. A Figura 2-21 mostra o efeito de vários elementos de liga na solubilidade do ferro líquido à 1600°C normalizados pelo efeito do cromo, ou seja, foi considerado o cromo como tendo efeito um. É possível observar que alguns elementos aumentam muito a solubilidade do nitrogênio no ferro, como o titânio, que tem influência quase 20 vezes maior que a do cromo, e o zircônio, com influência 13 vezes maior que o cromo. Este aumento de solubilidade é decorrente da afinidade destes elementos com o nitrogênio. Outros elementos reduzem a solubilidade do nitrogênio no ferro, como o carbono, com efeito negativo em torno de 2,5 vezes o efeito do cromo, significando que para uma mesma quantidade adicionada em

solução sólida, o carbono reduz 2,5 vezes mais a solubilidade do nitrogênio do que o cromo aumenta. Esta redução de solubilidade decorre da menor afinidade do nitrogênio com estes elementos do que com o ferro (SATIR-KOLORZ; FEICHTINGER, 1991 *apud* SIMMONS, 1996) (RAWERS, GOKCEN e PEHLKE, 1993).

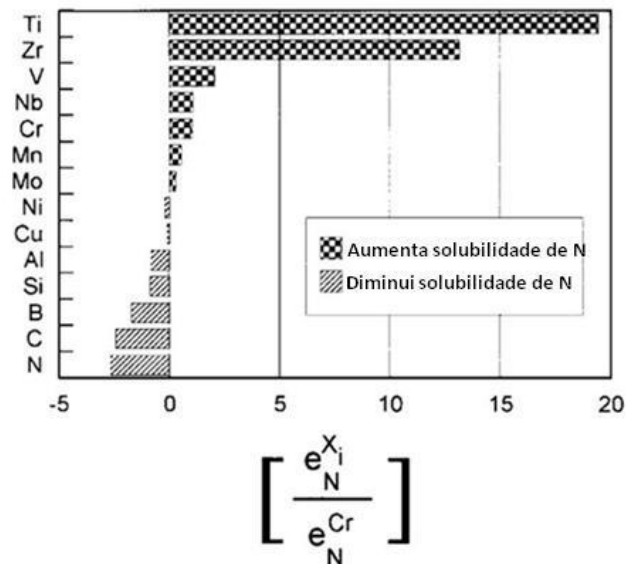


Figura 2-21 – Efeito de vários elementos de liga na solubilidade do ferro líquido a 1600°C, em relação ao efeito do cromo (SATIR-KOLORZ; FEICHTINGER, 1991 *apud* SIMMONS, 1996)

Uma maneira de se inserir mais nitrogênio em aços na fase líquida está na utilização de pressões positivas de nitrogênio. A maiores pressões a solubilidade do nitrogênio aumenta, seguindo a lei de Sievert para ferro puro, que diz que há uma relação linear entre a solubilidade de nitrogênio e a raiz quadrada da pressão parcial de N_2 (RAWERS, GOKCEN e PEHLKE, 1993).

Existem outros métodos para se adicionar nitrogênio nos aços, através de métodos de modificação superficial na fase sólida, já que a solubilidade do nitrogênio no aço sólido é maior que no líquido. Entre estes métodos estão:

- Nitreção a plasma;
- Nitreção a gás, que pode ser a baixa temperatura, utilizando o método clássico com amônia, ou a alta temperatura utilizando N_2 ;
- Implantação iônica;
- Nitreção líquida ou por banho de sal;
- Metalurgia do pó, por processo térmico ou mecânico;

f. SHTPN, que será utilizado neste trabalho.

A nitretação a plasma é um método utilizado em temperaturas relativamente baixas. Por usar o plasma para gerar íons de gás nitrogênio, possui um dos menores tempos de tratamento para se inserir nitrogênio superficialmente. Permite inserir nitrogênio superficialmente na peça com bom controle de processo, porém há limitações na quantidade de nitrogênio quando é necessário inserí-lo apenas em solução sólida.

A nitretação a gás é um método que utiliza uma atmosfera com gás ricos em nitrogênio. A baixas temperaturas, o gás utilizado normalmente é a amônia, fato que cria a necessidade de cuidados ambientais com o manuseio do gás. Outro problema da nitretação a gás a baixas temperaturas é a camada nitretada formada, composta normalmente de nitretos frágeis. A nitretação a gás a altas temperaturas não possui a maioria destes problemas, pois utiliza gás nitrogênio no forno, e o tratamento é realizado a uma temperatura na qual a solubilidade do nitrogênio no aço é maior. Porém possui maior tempo de tratamento que a nitretação a plasma.

A nitretação líquida utiliza um banho de sal fundido contendo cianetos ou cianatos. Em função destes componentes do banho, deve-se tomar precauções para descartar estes produtos, devido à sua toxicidade.

2.3 Processo SHTPN

O processo SHTPN (*Solution Heat Treatment after Plasma Nitriding*) é uma técnica relativamente nova para inserir nitrogênio na superfície de peças como solução sólida. Este processo consiste de duas etapas principais, a nitretação a plasma, na qual o nitrogênio é inserido na superfície do material, e a solubilização, na qual os nitretos formados são dissolvidos na matriz. Deste modo, aproveita-se a alta produtividade da nitretação a plasma, com o nitrogênio dissolvido no aço. (REIS, MALISKA e BORGES 2007, 2008, 2011) (ITAL, 2008) (BORGES e ROCHA, 2011)

2.3.1 Nitretação a Plasma

A nitretação a plasma é um tratamento termoquímico que utiliza plasma de nitrogênio para facilitar sua inserção na superfície de uma peça (ALVES Jr., 2001)

Para a geração deste plasma é necessário aplicar uma tensão elétrica para fornecer energia suficiente para que comece a ocorrer a ionização do gás. Inicialmente, antes da aplicação de tensão, há apenas algumas poucas partículas que foram ionizadas devido à radiação cósmica, ultravioleta e à radioatividade. Quando uma tensão elétrica é aplicada, estes íons livres e elétrons são acelerados, provocando colisões com outros átomos e moléculas. Estas colisões podem causar o arrancamento de novos elétrons, que ao serem capturados pelo campo elétrico são acelerados e podem gerar novos impactos. Esta ionização tem um efeito em cascata e acumulativo até a reação se tornar auto sustentada, causando um fenômeno chamado de avalanche de elétrons, que marca o início da região luminescente anormal, apresentada na Figura 2-22, que apresenta a curva característica de tensão por corrente para descargas luminecentes. As outras regiões, denominadas de corona, descarga luminescente subnormal não são de interesse para a nitretação, devido à baixa corrente. A descarga luminescente normal também não é de interesse, pois apresenta variação de corrente sem aumento de tensão, impossibilitando o controle do processo. (KOVACS e RUSSELLI, 1986) (ALVES Jr., 2001)

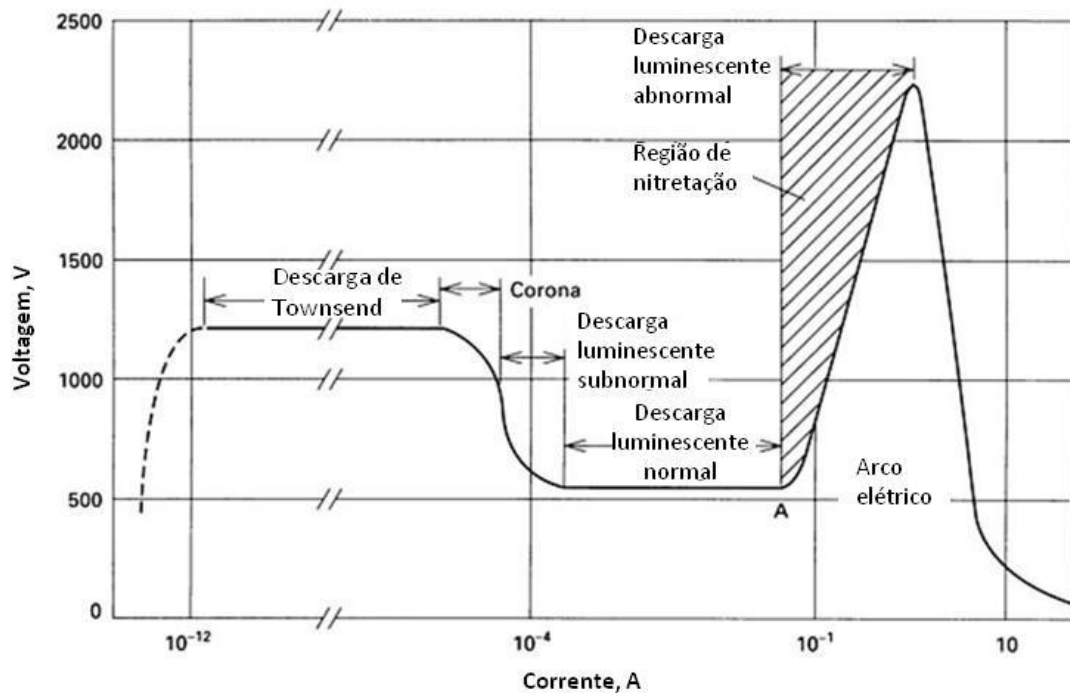


Figura 2-22 - Curva característica tensão x corrente de diferentes tipos de descargas luminecentes (ASM, 1991a)

Na descarga luminescente anormal, a densidade de corrente torna-se função da tensão para uma pressão constante. Como a densidade de corrente está diretamente relacionada com a eficiência da nitretação, esta é a região de tensão utilizada na nitretação por plasma, também por proporcionar tratamento uniforme. Esta uniformidade no tratamento pode ser observada através da descarga luminosa emitida pelo plasma em torno da peça sendo nitretada. Esta emissão luminosa ocorre quando os impactos de elétrons e íons com os átomos não fornece energia suficiente para liberar o elétron, mas apenas para enviá-lo para uma camada orbital mais externa. Quando o elétron retorna para sua camada original, ele emite energia na forma de ondas eletromagnéticas, algumas sendo no espectro visível.

O fato de serem utilizadas espécies eletricamente ativadas permite que o tratamento de nitretação a plasma seja realizado a temperaturas mais baixas e com maiores velocidades de nitretação que outros processos, diminuindo distorções provenientes de ciclos térmicos e o consumo de energia. (ASM, 1991a)

Se for utilizada uma tensão maior do que o máximo da região de nitretação, a corrente aumentará, causando aquecimento do cátodo e aumento da emissão termiônica, ocorrendo o rompimento do dielétrico do plasma e com conseqüente queda de tensão e aumento da corrente, conhecida como arco. Esta condição deve ser evitada para a nitretação.

A composição do gás utilizado durante a nitretação também tem influencia no processo. Testes realizados com diferentes composições de nitrogênio e hidrogênio obtiveram que a maior intensidade da emissão luminosa do N_2 e do N_2^+ foi obtida para uma composição de 80% N_2 e 20% H_2 , o que implica em uma maior geração de espécies reativas. Este pico de emissão luminosa provavelmente ocorre porque nesta composição há maior emissão de elétrons secundários em função do H_2 , porém ainda há N_2 suficiente para produzir as espécies estudadas (SHARMA, *et al.*, 2006). Provavelmente em função disto, apesar da nitretação com nitrogênio puro obter camadas nitretadas ligeiramente maiores, em função da maior pressão parcial de N_2 , quando o processo é realizado com adição de hidrogênio, há uma maior região endurecida (METIN e INAL, 1987).

O tempo de nitretação tem bastante influência no início do processo, mas diminui à medida que o tratamento ocorre. Esta influência pode ser medida pela espessura da camada nitretada formada, que aumenta rapidamente no início do processo, porém para tempos maiores não aumenta tão rapidamente (LIANG, SHIJUN e JUNCAI, 2006), (HIRSCH, CLARKE e ROCHA, 2007). Isto ocorre porque no início da nitretação a quantidade de ferro disponível na superfície é muito elevada. Porém, ao ocorrer a nitretação, a formação de nitretos superficiais diminui a quantidade de ferro disponível, dificultando a formação de novos nitretos. Deste modo, para tempos maiores de nitretação, o principal meio de aumento da espessura da camada é através da difusão do nitrogênio. (REIS, MALISKA e BORGES, 2008)

A temperatura de nitretação é um dos principais parâmetros do processo. Maiores temperaturas de tratamento aumentam a profundidade de penetração do nitrogênio, devido à maior difusão existente. Em outras palavras, maiores temperaturas aumentam a quantidade de nitrogênio inserida no material, facilitando o aparecimento de fases mais ricas em nitrogênio, como os nitretos. Porém, isto também faz com que os nitretos e outros precipitados presentes no material fiquem mais grosseiros, além do efeito de revenimento que pode ocorrer em alguns aços, diminuindo a dureza a partir de uma determinada temperatura (MAHBOUBI e ABDOLVAHABI, 2006) (JUN, *et al.*, 2009). Outro fator para a diminuição da dureza com maiores temperaturas (superiores a 560°C) é devido à maior difusão do nitrogênio na peça, que diminui sua concentração superficial (REIS, MALISKA e BORGES, 2007).

A pressão no reator é outro parâmetro importante na realização da nitretação à plasma. Pressão maior implica em maior número de átomos de gás dentro do reator, aumentando a probabilidade de ocorrer choques entre as partículas carregadas (íons positivos ou negativos e elétrons) com outras partículas. Em função disto, há um maior número de choques, que possui duas consequências: maior probabilidade da geração de íons, facilitando a manutenção do plasma, e maior probabilidade dos íons positivos chegarem com menor energia na superfície da peça, o que diminui o número de impactos dos cátions com a superfície, porém aumenta o número de reações. Porém, se a pressão for muito alta, os choques podem não ocorrer com

energia suficiente para gerarem novas partículas carregadas, apagando o plasma (JUN, *et al.*, 2009). Por outro lado, se a pressão for baixa, o número de partículas diminui, diminuindo o número de íons e, devido à menor probabilidade de ocorrer choques entre as partículas, estas podem chegar com maior energia à superfície da peça (BORGIOLO, *et al.*, 2006).

O choque dos íons com a superfície da peça pode causar diferentes fenômenos, entre eles: a geração de calor, emissão de elétrons secundários, ejeção de átomos superficiais (*sputtering*), rearranjo estrutural superficial, reações químicas e difusão do nitrogênio.

A transformação da energia dos impactos em calor chega a ser de 90%. Em função disto esta energia é, em muitos casos, utilizada para realizar o aquecimento da peça até a temperatura de nitretação. Porém, há algumas dificuldades para a realização deste aquecimento. A primeira é o ajuste da pressão. Baixas pressões de nitretação implicam em baixas taxas de aquecimento da peça, porém altas pressões de nitretação, quando a temperatura da peça é baixa resulta em pequena região de descarga anormal, o que implica em plasma instável com grande facilidade para abertura de arcos. Deste modo, para começar o aquecimento da peça, deve-se utilizar pressões mais baixas e aumentá-la lentamente com a temperatura até uma faixa de aproximadamente 200°C, tornando o aquecimento da peça lento.

Entre as soluções utilizadas para diminuir a ocorrência de arcos está a utilização de fontes de corrente pulsada. Deste modo, quando a corrente está na parte desligada do pulso, não há nenhum campo comandando a movimentação das cargas elétricas, resultando em dispersão das cargas, principalmente dos elétrons, que são menores, como mostrado na Figura 2-23.

Ainda não se conhece o mecanismo pelo qual o nitrogênio interage com as peças, havendo várias teorias, algumas contraditórias. Porém, sabe-se que na nitretação de um aço, há duas camadas que podem aparecer, a camada de compostos, também chamada de camada branca, e a camada de difusão. O aparecimento de uma única camada ou de ambas, assim como seu tamanho, pode ser controlado pelos parâmetros de nitretação, principalmente a mistura de gases.

Esta é outra das vantagens da nitretação a plasma, já que este controle é melhor que em outros processos.

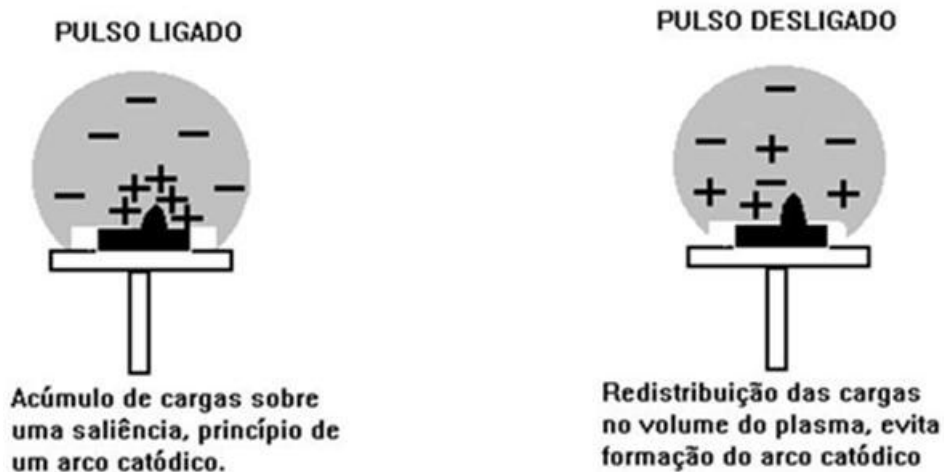


Figura 2-23 - Mecanismo de eliminação de arco catódico devido à utilização de uma fonte pulsada (adaptada de ALVES Jr., 2001)

A camada de compostos é formada principalmente por nitretos, normalmente de ferro (γ' , Fe_4N ou ϵ , Fe_{2-3}N) em aços carbono. O tipo de nitreto que se forma depende dos parâmetros de nitretação e dos gases utilizados, além dos elementos de liga da peça. Por exemplo, em aços carbono o hidrogênio tende a catalisar a formação de Fe_2N , e o carbono tende a catalisar a fase ϵ , podendo ser utilizado gás metano, sendo possível assim escolher quais fases estarão presentes (ASM, 1991a). Outros tipos de nitretos podem se formar quando elementos de liga fortes formadores de nitretos estão presentes no aço em quantidades significativas. O principal exemplo são os aços inoxidáveis, nos quais pode ser formado nitreto de cromo.

A camada de difusão consiste na região em que o nitrogênio se encontra difundido em solução sólida no aço, com alguns precipitados, normalmente em contornos de grão. O tamanho desta camada depende do gradiente de concentração de nitrogênio, tempo a uma determinada temperatura e composição química da peça. Em menores profundidades contém precipitados coerentes muito finos, nem sempre visíveis em aços carbono, mas normalmente visíveis em aços inoxidáveis.

A influência de elementos de liga fortes formadores de nitretos (Al, W, Ti, V, Cr, Mo) na camada de difusão pode ser observada na Figura 2-24, que mostra o perfil de dureza de diversas ligas de ferro nitretadas a plasma. É possível ver que a presença destes elementos de liga não apenas aumentam a dureza da camada de compostos, como também diminuem o tamanho da camada de difusão. Isto é observado pela queda mais abrupta da dureza nas ligas com maior dureza superficial, e ocorre devido ao aprisionamento do nitrogênio nestes nitretos (ASM, 1991a) (ALVES Jr., 2001) (ZAGONEL, *et al.*, 2006).

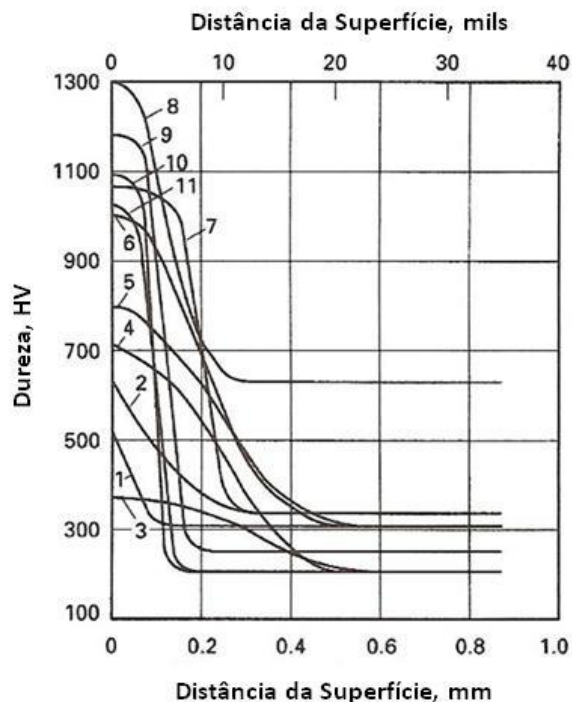


Figura 2-24 - Perfil de dureza de vários materiais nitretados a plasma; 1. ferro fundido cinzento; 2. ferro fundido nodular; 3. AISI 4140; 4. aço para cementação; 5. aço baixa liga; 6. aço para nitretação; 7. aço com 5% de cromo trabalhado a quente; 8. aço fundido em matriz trabalhada a frio; 9. aço inoxidável ferrítico; 10. aço inoxidável 420; 11. aço inoxidável 18-8 (ASM, 1991a)

2.3.2 Nitretação dos Aços Inoxidáveis

A nitretação à plasma dos aços inoxidáveis possui algumas peculiaridades em relação ao processo normal. A primeira é a necessidade de se realizar um ciclo de limpeza por *sputtering*, para remover a camada passiva que cobre estes aços e facilitar a nitretação, que é realizado no próprio reator. Esta é uma das vantagens da nitretação a plasma, já que em outros processos a remoção da camada passiva deve ser realizada utilizando outros métodos (ASM, 1991a).

Outra peculiaridade é em função da presença de cromo. Como mostrado na Figura 2-24, materiais com elementos fortes formadores de nitretos como o cromo possuem pequena camada de difusão, e grande dureza na camada de compostos, em função do nitretos de cromo formados.

A formação destes nitretos tem outra influência além de aumentar a dureza superficial. O cromo utilizado para a formação destes nitretos estava em solução sólida no aço, sendo o principal responsável pela melhora da resistência a corrosão nestes aços. Com isto, a quantidade de cromo em solução sólida na região próxima aos nitretos diminui, podendo diminuir a resistência a corrosão na superfície da peça, principalmente quando o teor de cromo fica abaixo de 13% (JEONG, *et al.*, 2010) (BERNADELLI, 2007). Entre as maneiras de evitar a presença de nitretos em aços inoxidáveis está a realização da nitretação em baixas temperaturas, abaixo da necessária para ocorrer precipitação de nitretos de cromo (LIANG, SHIJUN e JUNCAI, 2006). Outra maneira é a realização de um tratamento de solubilização após a nitretação (ITAL, 2008), (REIS, MALISKA e BORGES, 2011) (BORGES e ROCHA, 2011).

2.3.3 Tratamento Térmico de Solubilização

O tratamento térmico de solubilização é um tratamento realizado para dissolver os átomos de soluto formando uma solução sólida, neste caso os nitretos gerados na nitretação a plasma. É realizado através do aquecimento do material até uma temperatura em que haja uma única fase estável, por tempo suficiente para que o soluto possa se difundir na matriz, seguido por resfriamento do material, rápido o suficiente para evitar a precipitação de uma nova fase. Este resfriamento deve levar em consideração possíveis distorções que a peça pode sofrer, em função disto nem sempre pode ser realizado em água. Nestes casos, o resfriamento é realizado ao ar (ASM, 1991b).

O tempo e a temperatura de tratamento devem ser grandes o suficiente para garantir a dissolução de todos os nitretos presentes na peça, porém não podem ser tão altos a ponto de gerar uma estrutura com grãos muito grosseiros. Por isto, estes fatores devem ser os menores possíveis para garantir a microestrutura desejada.

Para o caso específico da solubilização aplicada no SHTPN, estas temperaturas estão em torno de 1100°C a 1275°C, com tempos entre 30 minutos e uma hora (ITAL, 2008), (REIS, MALISKA e BORGES, 2011) (BORGES e ROCHA, 2011).

Devido às altas temperaturas utilizadas, a corrosão é um problema mesmo para as ligas com boa resistência, portanto é necessário realizar o tratamento em atmosfera controlada ou em vácuo.

A variação dos parâmetros de solubilização podem, para os aços martensíticos, resultar em diferentes estruturas cristalinas. Isto ocorre devido ao efeito gamagênico do nitrogênio. Ital (2008) e Borges e Rocha (2011) obtiveram camadas austeníticas, martensíticas ou uma camada mista de martensita e austenita ao realizarem o tratamento SHTPN no aço inoxidável martensítico 15-5 PH. Com temperatura e tempo menores, ou seja, com menor difusão presente, a quantidade de nitrogênio é maior próximo à superfície, caindo rapidamente com a profundidade, obtendo-se uma camada austenítica. Com o aumento da temperatura e o tempo, esta camada cresce, indicando uma maior profundidade com altos teores de nitrogênio. Esta tendência acaba quando a temperatura e o tempo de solubilização aumentam o suficiente para o esgotamento dos nitretos na superfície e conseqüente redução do teor de nitrogênio. Isto diminui a estabilidade da austenita permitindo assim sua transformação em martensita durante o resfriamento. Na Figura 2-25 é possível visualizar o gradiente de nitrogênio com a profundidade esquemático para as três condições de solubilização estudadas discutidas acima.

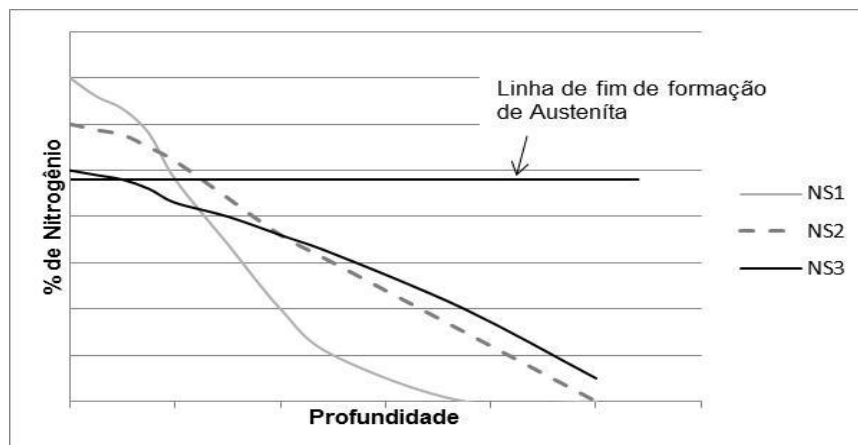


Figura 2-25 - Gráfico ilustrativo que mostra a relação entre a porcentagem de nitrogênio dissolvido em função da profundidade de penetração para diferentes condições de solubilização

A condição NS1 seria a primeira mencionada, com menor temperatura e/ou tempo. A condição NS2 é a segunda condição mencionada, com parâmetros intermediários, e a condição NS3 é a última condição mencionada, com maior temperatura e/ou tempo. A linha horizontal preta apresenta uma porcentagem teórica de nitrogênio, necessário para a estabilização de 100% da austenita a temperatura ambiente para condições estudadas.

Um fenômeno que ocorre em vários aço submetidos ao SHTPN é o aparecimento de uma camada de poros e trincas próxima à superfície, como apresenta a Figura 2-26 (ITAL, 2008) (BORGES e ROCHA, 2011).

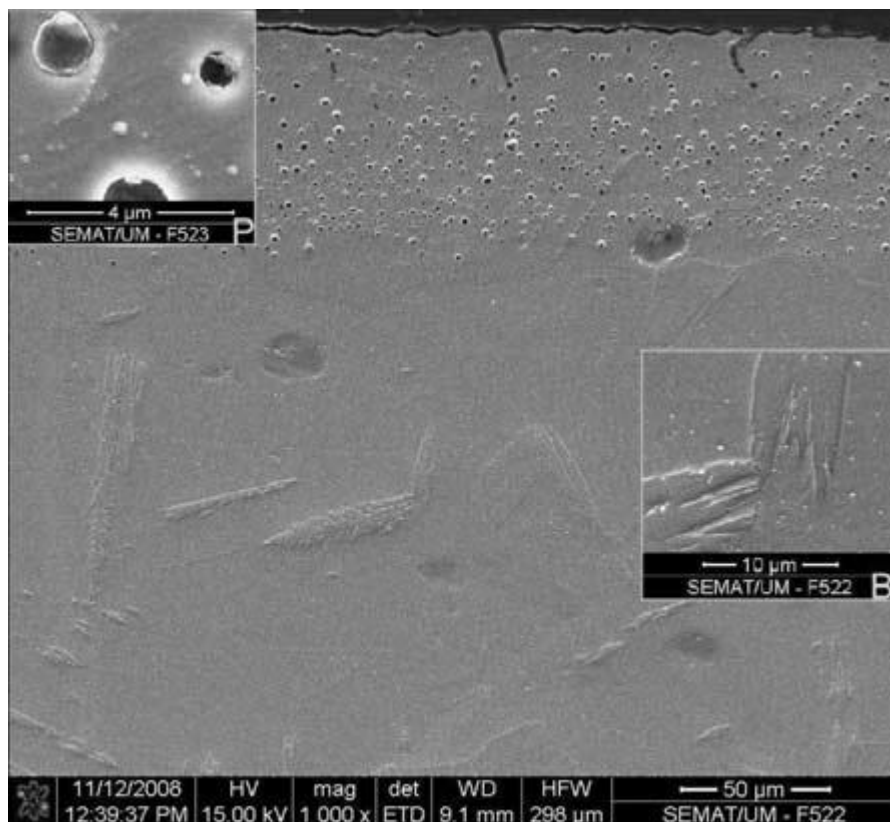


Figura 2-26 - Fotos em MEV do aço 15-5 PH após SHTPN (BORGES e ROCHA, 2011)

De acordo com Borges e Rocha (2011), esta camada de poros é possivelmente causada pela evolução do nitrogênio gasoso devido à dissociação dos nitretos, tendo então espessura próxima à espessura da camada nitretada. Esta dissolução ocorre quando a temperatura atinge valores que diminuem a estabilidade dos nitretos, separando-os em ferro, cromo e nitrogênio, sendo o cromo e o nitrogênio em solução sólida. Como a solubilidade do nitrogênio é menor nas temperaturas

utilizadas no tratamento de solubilização, a dissociação dos nitretos ocorre com maior facilidade que a difusão do nitrogênio. Quando esta dissociação causa um aumento de concentração de nitrogênio além de um valor crítico, não permitindo mais a dissolução do nitrogênio no substrato, ocorre a formação de poros. O coalescimento de alguns destes poros poderiam ser responsáveis pelas trincas observadas.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Preparação da amostra

O aço CA-6NM foi recebido nas dimensões 190x53x35 mm na condição temperada. Foi realizado um tratamento de revenimento a 600°C por 60 minutos, com resfriamento ao ar, para diminuir sua dureza e melhorar a usinabilidade.

Posteriormente o aço foi cortado em amostras nas dimensões 30x25x6 mm, conforme mostrado na Figura 3-1, utilizando uma cortadeira de amostras à disco modelo LABOTON da marca Struers.

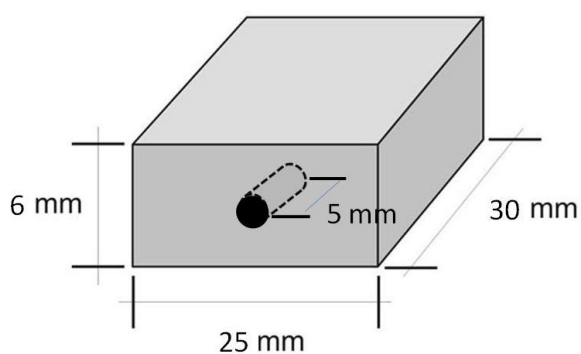


Figura 3-1 – Croqui com as dimensões da amostra do aço CA6NM

O aço 15-5 PH foi recebido nas dimensões 100X100X12 mm na condição solubilizada e envelhecida a 550°C por 4 horas. Este aço foi então cortado nas dimensões 25X20X12 mm, conforme mostrado na Figura 3-2.

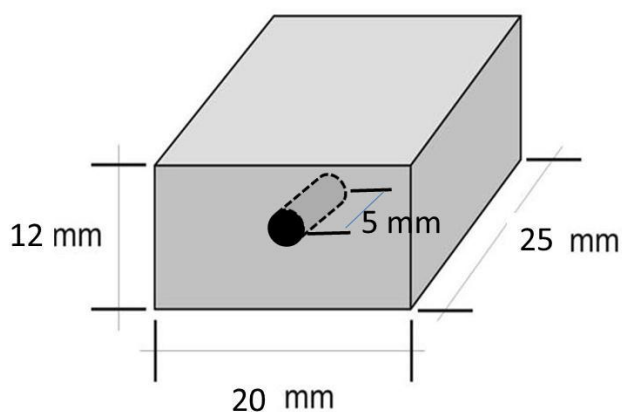


Figura 3-2 – Croqui com as dimensões da amostra do aço 15-5 PH

As amostras foram preparadas em tamanhos diferentes devido a facilidades de corte, uma vez que esta diferença não interfere na obtenção de nenhum dos resultados.

Algumas destas amostras foram separadas para realização da caracterização da matéria prima, utilizando os processos de análise metalográfica, para determinação da microestrutura, medições de dureza e espectrometria de emissão ótica para determinação da composição química da amostra.

Nas amostras para a análise metalográfica foram realizados lixamento utilizando-se lixas d'água com granulometrias de 240, 320, 400, 600 e 1200, seguido com polimento em diamante de 1 μm e ataque utilizando o reagente marble para o aço 15-5 PH e Villela para o aço CA6NM.

Nas amostras que foram nitretadas, foi realizado um furo de comprimento de 5 mm e diâmetro de 3 mm em uma das faces de 6 x 25 mm no aço CA6NM e de comprimento de 5 mm e diâmetro de 5 mm em uma das faces de 20X12 mm no aço 15-5 PH para possibilitar conectar cada amostra ao cátodo do reator de plasma. Finalmente, antes de serem nitretadas, as amostras foram retificadas e limpas em banho de álcool etílico utilizando um equipamento ultra-sônico durante uma hora, para a remoção de gordura e outros contaminantes que possam estar presentes na superfície da amostra.

3.2 Nitretação à Plasma

O processo de nitretação a plasma foi realizado no laboratório de plasma (LabPlasma) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Primeiro as amostras são posicionadas no cátodo do reator a plasma, em forma de roseta, como indicado na Figura 3-3. A seguir, é feito vácuo no reator a uma pressão de 10^{-3} Torr. Após atingido o vácuo, as amostras foram submetidas a um ciclo de limpeza por *sputtering*, que é realizado com o gás H_2 em uma pressão de 6 Torr a uma temperatura de 300° por 60 minutos. Neste ciclo ocorre a remoção de possíveis óxidos ainda existentes e a remoção da camada externa passiva característica dos aços inoxidáveis. Por último, as amostras foram nitretadas nas condições apresentadas na Tabela 3-1.

Tabela 3-1 – Condições do tratamento de nitretação

Temperatura	630 °C
Tempo	3 horas
Mistura Gasosa	20% H ₂ e 80% de N ₂
Pressão	10 Torr

Para a geração do plasma foi utilizada uma fonte de tensão pulsada com cinco níveis de tensão de saída, de 300 a 700 V com incremento de 100 V, sendo que a tensão utilizada no processo é de 500V. A fonte pulsada possui controle de tempo de pulso ligado (T_{on}) (tempo ligado) e tempo desligado (T_{off}) e é capaz de obter intervalos entre pulsos de 25 a 1000 μ s. O controle de temperatura do reator a plasma foi realizado através do controle de tempo de pulso ligado (T_{on}). As temperaturas foram medidas utilizando um termopar inserido por dentro da base de suporte das amostras, cuja disposição pode ser visualizada na Figura 3-3.

**Figura 3-3 – Modelo da disposição das amostras na nitretação**

Uma válvula conectada entre a câmara e a bomba de vácuo permite a regulagem de pressão no interior do reator. A medição desta pressão é feita utilizando-se um transdutor para medição de pressão marca Edwards, modelo

barocel 600. A entrada da mistura gasosa é feita por uma válvula de membrana capacitiva e o controle por meio de três medidores/controladores de fluxo. Os controladores utilizados para os gases nitrogênio e hidrogênio são de 500 SCCM (*standard cubic centimeter per minute*) e para o argônio de 700 SCCM. Os gases utilizados neste reator possuem 99,999% de pureza.

A câmara de nitretação é feita de borossilicato e possui as seguintes dimensões: 297 mm de diâmetro X 300 mm de altura. As tampas, superior e inferior são feitas de aço inoxidável ABNT 304. A Figura 3-4 mostra um esquema do reator de plasma.

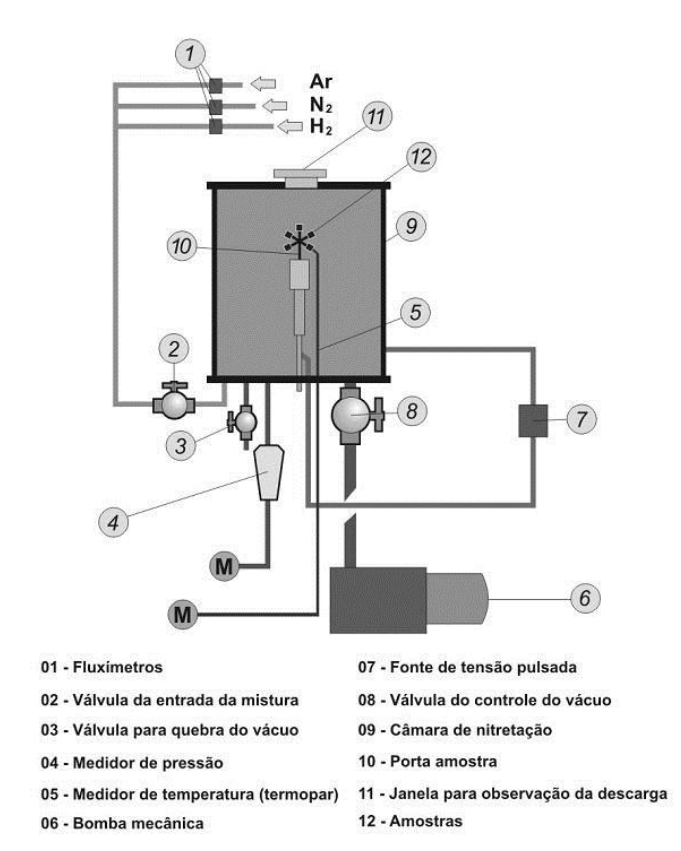


Figura 3-4 - Representação esquemática do reator de Plasma. As letras M representam multímetros acoplados aos sensores em questão, para a leitura dos parâmetros de trabalho (ITAL, 2008)

3.3 Tratamento Térmico de Solubilização

Os tratamentos de solubilização foram realizados na UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, em um forno de atmosfera controlada da marca JUNG. A atmosfera utilizada foi de argônio, com vazão de 1 l/min. Foram escolhidas

três condições de solubilização diferentes para o aço CA6NM, para tentar obter estrutura austenítica na superfície e compará-la com a martensítica. Para o aço 15-5PH, foi realizado apenas uma condição de solubilização. Estas condições estão apresentadas na Tabela 3-2.

Tabela 3-2 - Condições dos tratamentos de solubilização

Aço	Condição de Solubilização		
CA6NM	1100°C por uma hora	1200°C por meia hora	1200°C por uma hora
15-5 PH	1200°C por meia hora		

Estes parâmetros foram escolhidos com base em Ital (2008) e Reis, Maliska e Borges (2011), nos quais a microestrutura superficial obtida foi a austenítica, que possui maior número de mecanismos para absorver a energia dos impactos da cavitação. O tratamento de solubilização foi realizado seguindo os passos a seguir:

1. Aquecimento do forno por 10 minutos até aproximadamente 900°C;
2. Introdução do tubo com as amostras protegidas em atmosfera de argônio;
3. Estabilização da temperatura por 20 minutos;
4. Aquecimento das amostras até a temperatura de trabalho durante 50 minutos;
5. Manutenção da temperatura de trabalho durante tempo de tratamento;
6. Retirada das amostras do forno com resfriamento imediato em água.

Um ciclo do processo de temperatura por tempo completo do SHTPN está na Figura 3-5, no qual apresenta-se a limpeza por *sputtering*, seguida pela nitretação a plasma e o tratamento de solubilização, sendo este último representado pelo tratamento realizado a 1200°C por meia hora.

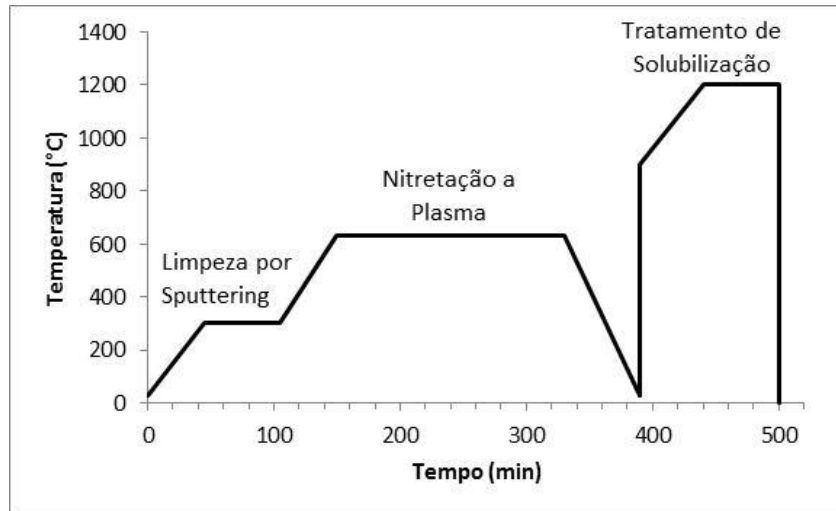


Figura 3-5 - Ciclo de temperatura por tempo do SHTPN

Também foi realizado tratamento de envelhecimento no aço 15-5 PH, para verificar se ocorre melhora na resistência à erosão por cavitação, já que este aço possui composição química adequada a este tratamento. Foi realizado a 390°C por 8 horas, parâmetros escolhidos com base no trabalho de Ital (2008), pois foi a que apresentou melhores resultados de dureza.

3.4 Ensaio de Cavitação

O ensaio de cavitação foi realizado utilizando equipamento vibratório, seguindo a norma ASTM G32/85 - “*ASTM Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus*”. Em função das dimensões das amostras necessárias para a nitretação, foi utilizado o método indireto, com uma distância de 0,5 mm da ponta de sacrifício do transdutor, ajustada por um calibrador de folga. O transdutor vibra dentro da água destilada, causando a cavitação. Uma foto do equipamento está apresentado na Figura 3-6.

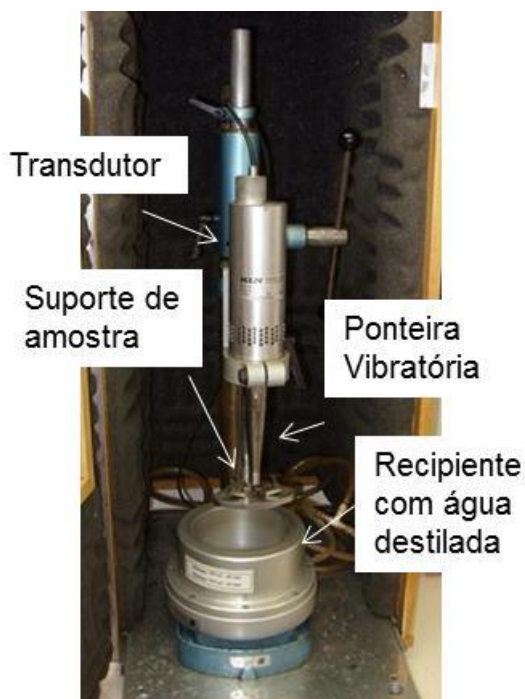


Figura 3-6 - Foto do equipamento de ensaio de cavitação pelo método indireto

Para a realização do ensaio de cavitação, foi primeiro removido, mediante lixamento, a camada de poros e trincas presente na superfície das amostras. A seguir, antes do ensaio, foram limpas por 5 minutos em banho de álcool por ultrassom. A frequência utilizada no ensaio foi de $20 \text{ kHz} \pm 0,2 \text{ Hz}$ com amplitude de $50 \mu\text{m}$. A ponta de sacrifício foi usinada em aço inoxidável AISI 304 e polida. A temperatura da água destilada foi controlada na temperatura de $21 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ e as amostras foram imersas numa profundidade de 10 mm.

Para estimar o tempo de incubação de cada amostra, foram realizadas medições de massa a cada meia hora durante as 3 primeiras horas de ensaio, com o objetivo de detalhar a evolução da perda de massa e o tempo de incubação. Após 3 horas de ensaio, as medições de massa foram realizadas a cada 2 horas até 11 horas de ensaio, após o qual foi realizado a cada 3 horas até o final do ensaio. Estes tempos foram escolhidos com base no trabalho de Allenstein (2007). As medições foram realizadas em balança eletrônica com precisão de 0,1 mg. Para determinar os mecanismos de absorção da energia dos impactos de cavitação, foram realizadas análises em um MEV durante as pausas para medição de perda de massa.

3.5 Técnicas para Caracterização das Amostras

3.5.1 Microdureza Vickers

Para a determinação de microdureza foi utilizado um microdurômetro Shimadzu Microhardness Tester modelo HMV2. As medidas foram realizadas em perfil no corte transversal e no núcleo. A carga utilizada foi de 100 gf e o tempo de aplicação de 10s. O procedimento adotado para esta caracterização foi conforme a norma NBR 6672 (1981), sendo que o valor de microdureza para cada profundidade foi calculado a partir de média aritmética de três indentações.

3.5.2 Metalografia

As amostras para análise metalográfica foram cortadas no sentido transversal, lixadas até grana 1200 e polidas com suspensão de diamante de 1 μm , seguido de ataque químico para revelar a microestrutura.

Para as análises metalográficas foram utilizados um microscópio óptico Olympus BX51, com sistema de aquisição de imagem acoplado ao computador, para análise da microestrutura das amostras no estado de fornecimento, nitretada e solubilizada, e um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Phillips modelo XL 30, com uma sonda de espectrometria de energia dispersiva de raios-x (EDX), para análise das superfícies cavitadas.

3.5.3 Difração de Raios-X

A difração de raio-x foi utilizada para identificação das fases presentes nas amostras resultantes do processo SHTPN, após a remoção da camada de poros.

As análises foram realizadas em um difratômetro Philips X'Pert utilizando-se radiação incidente $\text{CuK-}\alpha$ ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), corrente de 30mA e tensão de 40kV, numa faixa de 30 a 100° (2θ) a uma velocidade de varredura de 0,05°/s.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos Materiais no Fornecimento

4.1.1 Aço CA-6NM

A Tabela 4-1 apresenta a composição química em porcentagem de peso dos elementos presentes no material da amostra, comparados com os presentes na norma ASTM A 743 (AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS, 1995). É possível observar que o material cumpre os requisitos da norma.

Tabela 4-1 - Composição química do aço CA-6NM da amostra ensaiada comparados com os valores da norma

Elementos	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P	S
ASTM A 743 - CA-6NM	0,060máx.	1,00máx.	1,00máx	11,5-14,0	3,5-4,5	0,4-1,0	0,04máx	0,03máx
Composição	0,032	0,63	0,522	12,25	4,42	0,43	0,024	0,015

A Figura 4-1 apresenta o resultado da análise metalográfica das amostras do aço inoxidável martensítico CA6NM na condição de fornecimento F atacado com o reagente Vilella. Nela é possível observar que a estrutura martensítica da amostra apresenta o formato de agulhas.

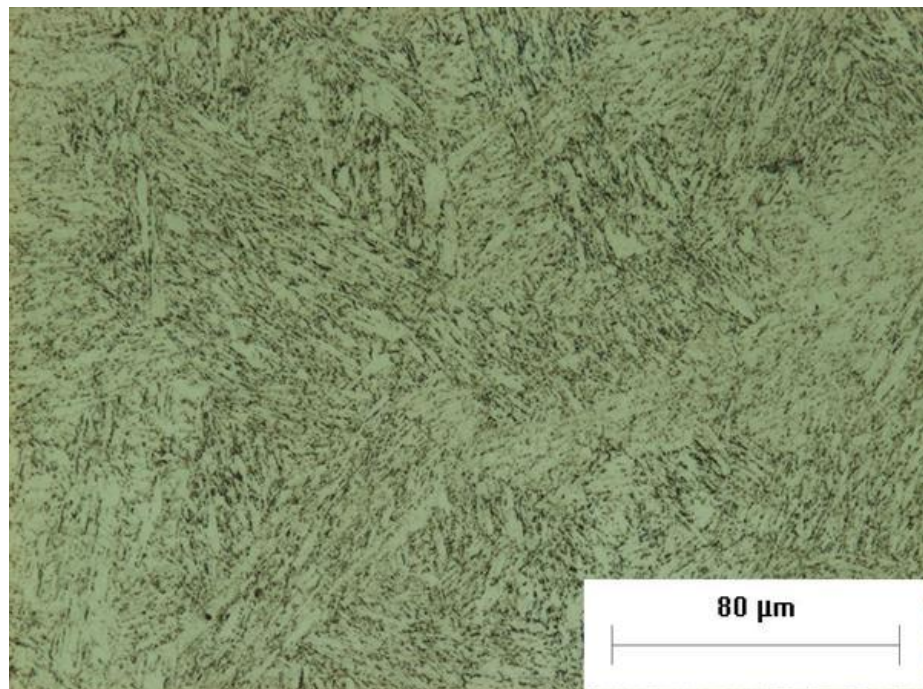


Figura 4-1 - Micrografia do aço CA6NM na condição de fornecimento F. Reagente: Vilella

A dureza do material foi medida em $343 \text{ HV} \pm 4 \text{ HV}$, valor compatível com o esperado para estruturas martensíticas com o teor de carbono em aços desta categoria (ASM, 2004).

4.1.2 Aço 15-5 PH

A Tabela 4-2 apresenta a composição química em percentagem de peso dos elementos presentes no material da amostra.

Tabela 4-2 - Composição química do 15-5 PH da amostra ensaiada

Elementos	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P	S	Nb	Cu	Co	Al
ASTM A 693	0,07 máx	1,00 máx	1,00 máx	14,5 - 15,5	3,5 - 5,5	-	0,04 máx	0,03 máx	0,15 - 0,45	2,5 - 4,5	-	-
Composição	0,024	0,43	0,382	14,5	4,43	0,17	0,024	0,002	0,24	3,6	0,05	0,04

A Figura 4-2 apresenta o resultado da análise metalográfica das amostras do aço inoxidável martensítico 15-5 PH na condição de fornecimento (F), atacado com o reagente Marble. Nela é possível observar que a estrutura martensítica da amostra apresenta o formato de ripas. A dureza foi medida em $404 \text{ HV} \pm 9 \text{ HV}$, condizente com estrutura martensítica de baixo carbono endurecida por precipitação (ASM, 2004).

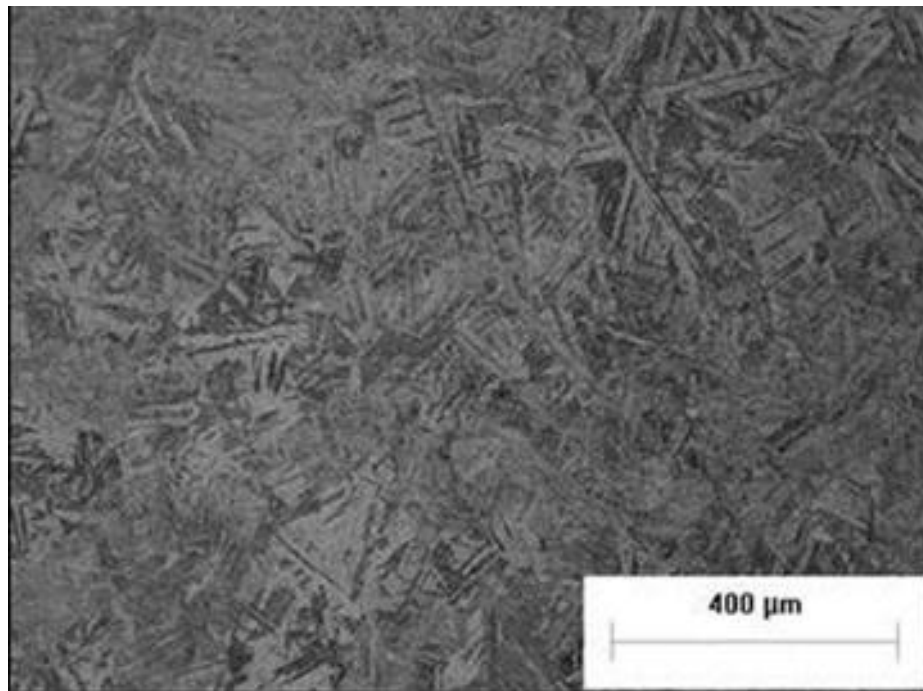


Figura 4-2 - Micrografia do aço 15-5PH, em estado de fornecimento. Ataque: Marble.

4.2 Caracterização após Nitretação

4.2.1 Aço 15-5 PH

A Figura 4-3 mostra a micrografia e o perfil de dureza da amostra 15-5PH nitretada. É possível observar a camada nitretada, que possui em torno de 100 μm de espessura. Esta camada possui maior profundidade e menor dureza que a camada nitretada observada por Itai (2008). A maior espessura da camada pode ser explicada pela maior difusão do nitrogênio durante a nitretação, visto que a nitretação realizada por Itai (2008) foi a 510°C por duas horas, enquanto esta nitretação foi realizada a 630°C por três horas. A menor dureza também pode ser explicada por esta diferença de parâmetros de nitretação, pois o maior tempo e temperatura geram nitretos com menor dispersão e morfologia mais grosseira (REIS, SCHREINER e BORGES, 2006).

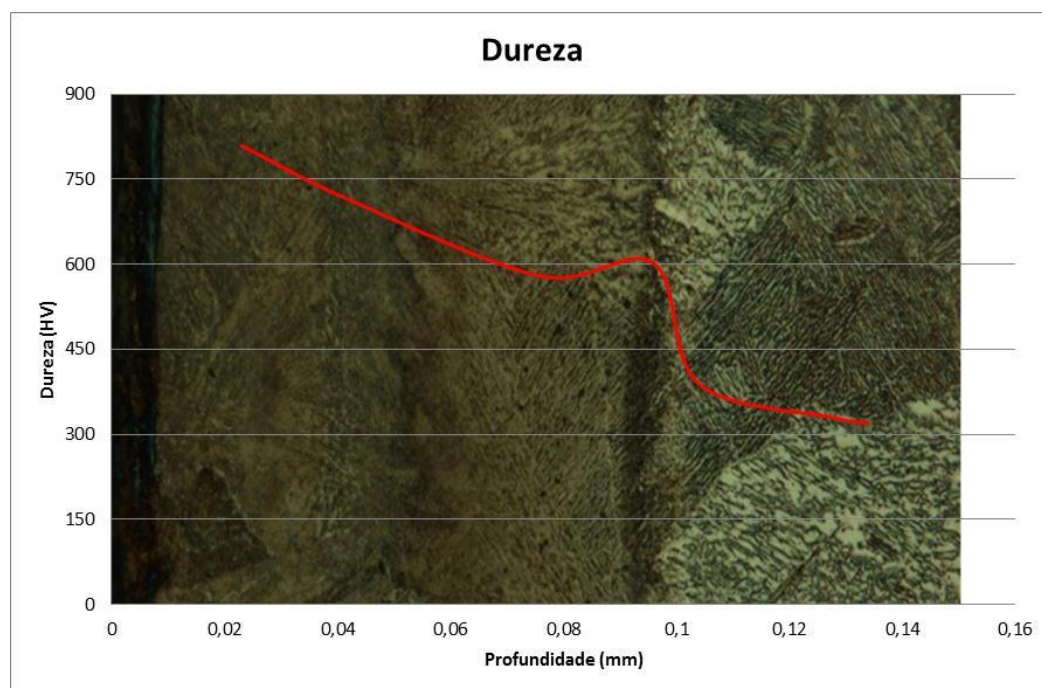


Figura 4-3 - Perfil de dureza do aço 15-5 PH na condição Nitretado

4.2.2 Aço CA-6NM

Na Figura 4-4, que apresenta a micrografia do aço CA-6NM na condição nitretada, é possível observar a camada nitretada, que possui em torno de 130 μm

de espessura e está dividida em duas regiões, a região *a*, mais escura e mais próxima da superfície, e a região *b*, um pouco mais clara.

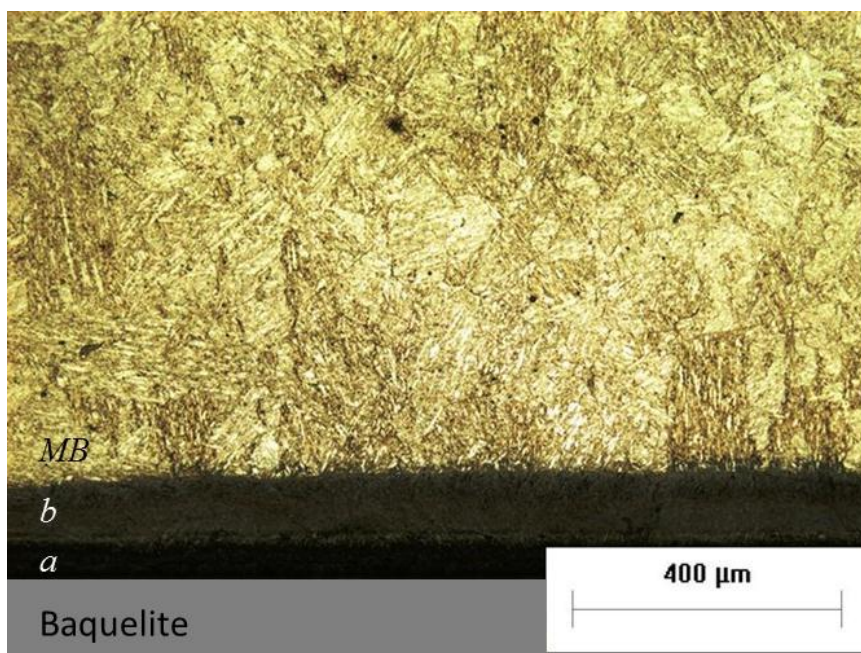


Figura 4-4 - Micrografia do aço CA-6NM na condição nitretada N

A Figura 4-5 apresenta o perfil de microdureza da amostra do aço CA-6NM na condição nitretada (N).

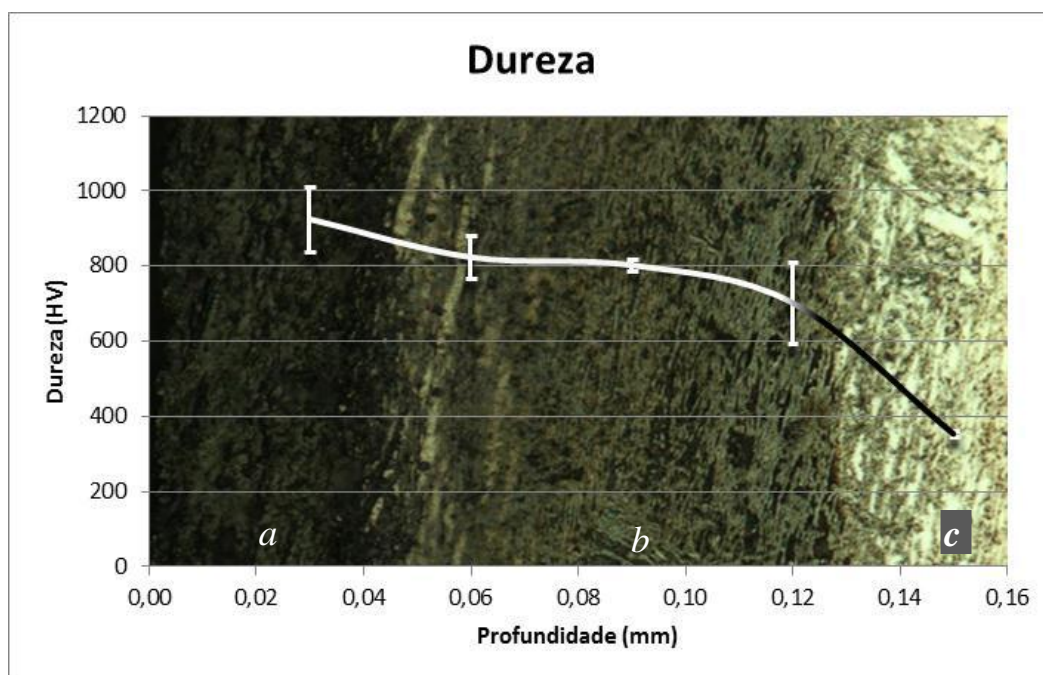


Figura 4-5 - Perfil de dureza do aço CA-6NM na condição nitretada (N)

Na região *a*, mais escura, próxima da superfície, a dureza atinge seu valor máximo (média de 900 HV_{0,1}), enquanto que na região *b*, a dureza apresenta valores médios próximos de 800 HV_{0,1}. Na região *c*, localizada após a camada nitretada, a dureza cai para valores próximos da condição não tratada (média de 400 HV_{0,1}). Com isto, pode-se concluir que a região *a* é a camada de compostos, que a região *b* é a camada de difusão e que a região *c* é o substrato.

Na Figura 4-6 visualiza-se o padrão de difração de raios-x realizada na superfície de uma amostra nitretada (condição N). A principal fase encontrada é a do Fe₄N (picos γ'), porém também há a presença de CrN. Estes resultados estão de acordo com a micrografia apresentada na Figura 4-5, e também com os encontrados por (BORGES e ROCHA, 2011).

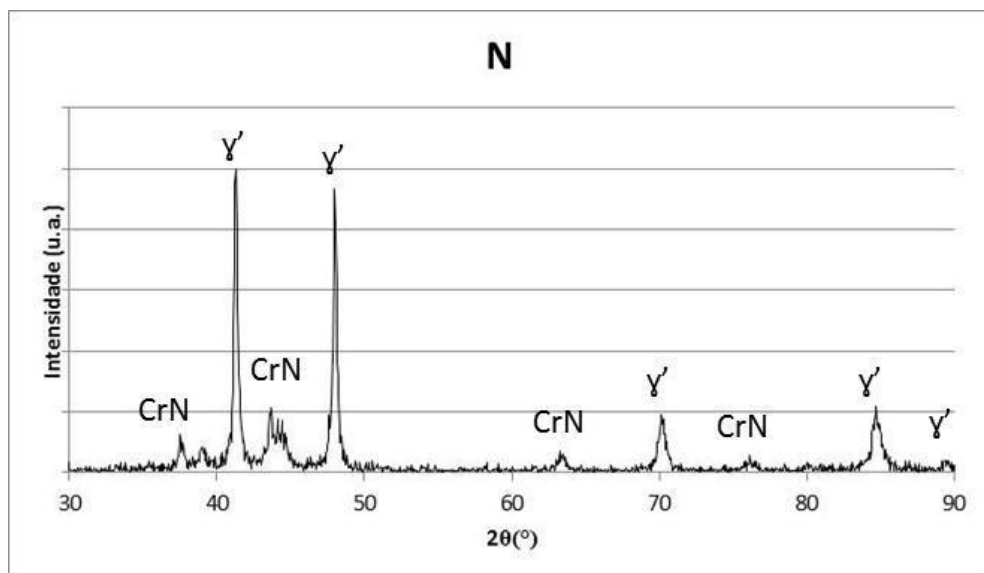


Figura 4-6 - Padrão de difração de raios-X da amostra na condição nitretada (N)

4.3 Caracterização após Solubilização

4.3.1 Aço CA-6NM

As micrografias para as três condições de solubilização para o aço CA6NM estão apresentadas na Figura 4-7 para a condição NS1 (1100°C por uma hora, Figura 4-8 para a condição NS2 (1200°C por meia hora) e Figura 4-9 para a condição NS3 (1200°C por uma hora). A microestrutura das três amostras são

martensíticas. Todas as amostras possuem uma região com aproximadamente 200 μm de espessura composta por poros e trincas.

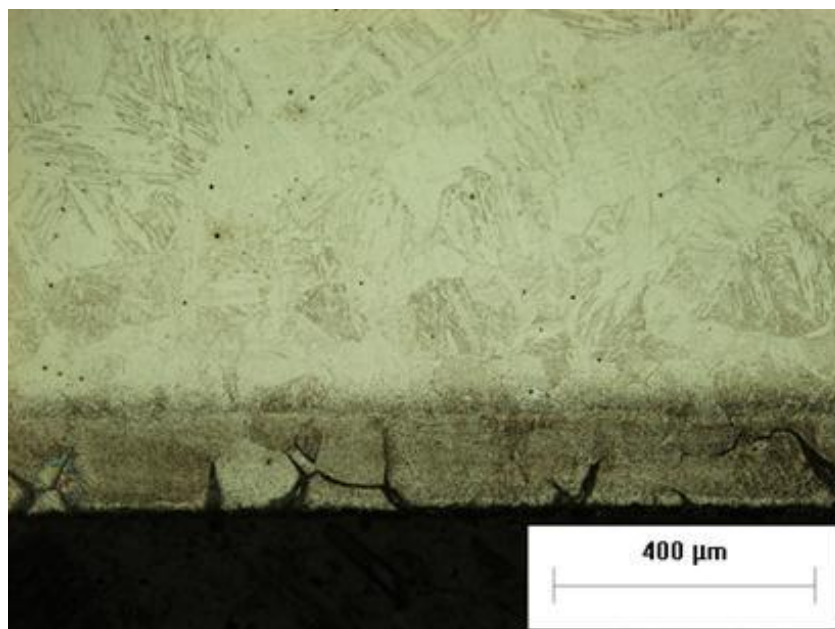


Figura 4-7 - Micrografia do aço CA6NM na condição NS1

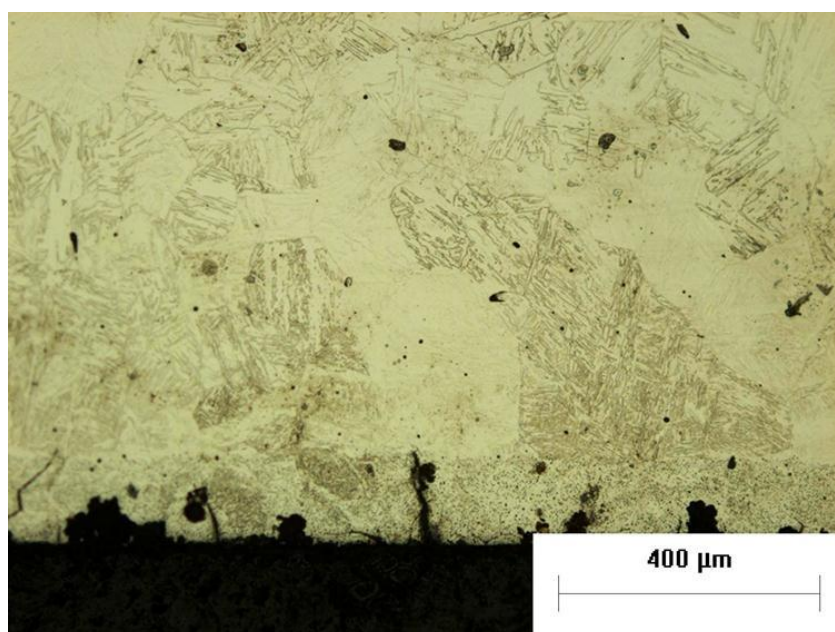


Figura 4-8 - Micrografia do aço CA6NM na condição NS2

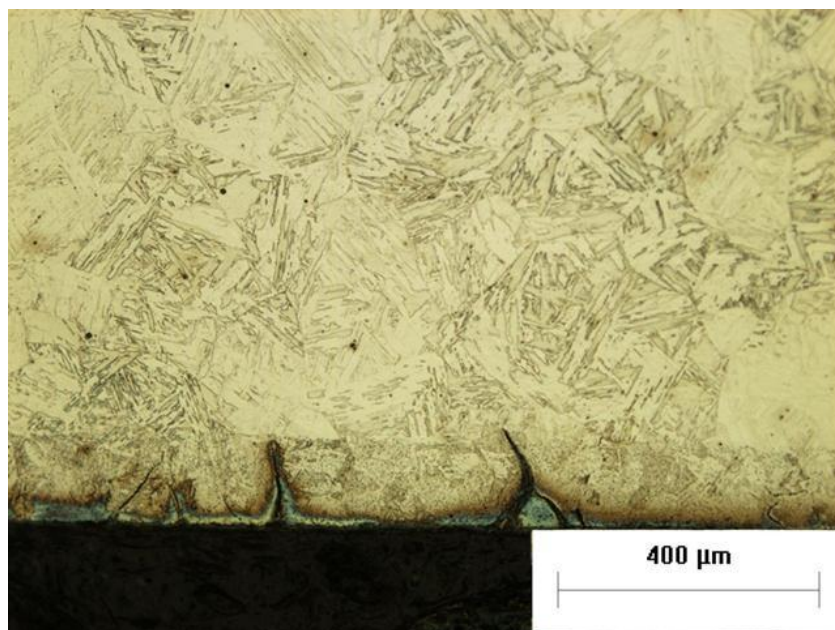


Figura 4-9 - Micrografia do aço CA6NM na condição NS3

A Figura 4-10 apresenta o perfil de dureza das amostras NS1 (solubilização a 1100°C por uma hora), NS2 (solubilização a 1200°C por meia hora) e NS3 (solubilização a 1200°C por uma hora) em função da profundidade.

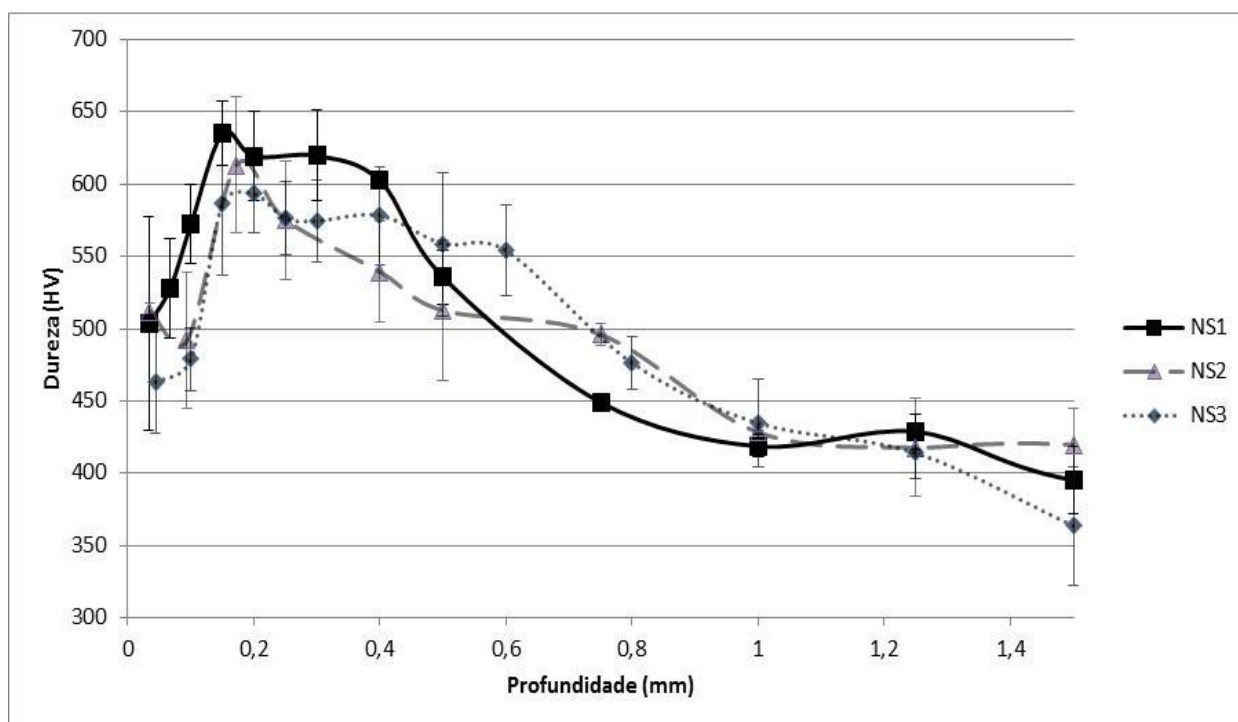


Figura 4-10 - Perfis de microdureza do aço CA-6NM nas condições NS1, NS2 e NS3

Como o nitrogênio, após o tratamento de solubilização, possui um efeito similar ao do carbono na estrutura martensítica, então os maiores valores de dureza medidos nestas amostras tem relação direta com a quantidade de nitrogênio dissolvida.

As três curvas apresentam valores mais baixos de dureza próximo a superfície em função dos poros e trincas, atingindo o maior valor de dureza em torno de 200 μm de profundidade, quando esta região acaba.

Em termos de valores máximos de dureza atingidos, o aço NS1 apresentou $619 \pm 31 \text{ HV}_{0,1}$ a 0,20mm de profundidade, enquanto o aço NS2 apresentou $616 \pm 47 \text{ HV}_{0,1}$ a 0,17 mm de profundidade e o aço NS3 apresentou $593 \pm 27 \text{ HV}_{0,1}$ a 0,20 mm de profundidade, o que implica que estes valores não são significativamente diferentes, devido à grande dispersão das medições.

Apesar de todas as amostras apresentarem estrutura martensítica após o tratamento de solubilização, percebe-se que existem regiões em que o ataque metalográfico ficou mais claro que em outras. Isto é mais visível nas condições NS1 e NS2, cujo tratamento de solubilização permitiu menor difusão. A Figura 4-11 apresenta uma micrografia com uma região mais clara e outra mais escura, após ter sido realizado microdureza.

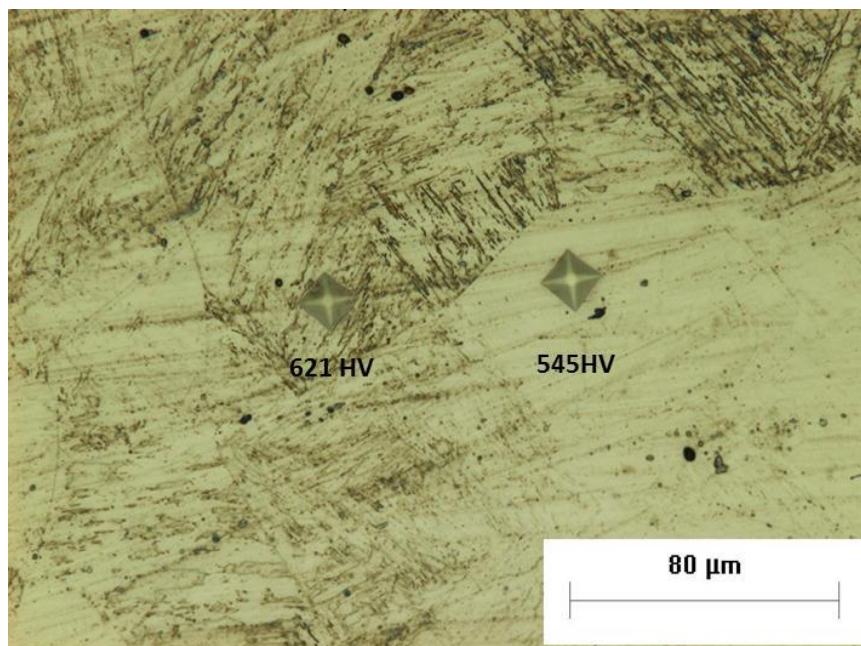


Figura 4-11 - Foto de medição de dureza na região clara e escura do aço NS2

Ambos os valores foram medidos a mesma distância de 250 μm da borda. A dureza na região mais clara foi de 545 $\text{HV}_{0,1}$, enquanto na região mais escura foi de 621 $\text{HV}_{0,1}$. Isto indica que há heterogeneidades na distribuição do nitrogênio, podendo também haver pequenas ilhas de austenita. Esta grande diferença de dureza entre pontos a mesma profundidade foi a responsável pela grande dispersão de resultados. Possivelmente também em função disto é que, após a região em que ocorre a queda de dureza, significando menores teores de nitrogênio dissolvido, a dispersão dos resultados também diminui.

O fato de haver esta heterogeneidade na estrutura sugere então que, apesar da grande dispersão de resultados, pode-se considerar que as cruvas de dureza apresentam tendências diferentes. Nas condições de solubilização que permitem menor difusão do nitrogênio (NS1 e NS2) geraram amostras com picos de dureza maior, porém com menor espessura. Isto é mais fácil de se observar ao comparar a condição NS3 (1200°C por uma hora) com as outras duas condições. A dureza no aço NS3 começou a cair apenas após 0,6 mm de profundidade, enquanto no aço NS2 tem um pico de profundidade estreita, e na condição NS1 a dureza começou a cair após 0,4 mm de profundidade.

Para a realização do ensaio de difração de raios-x, foram removidas cerca de 200 μm da superfície das amostras NS1, NS2 e NS3, correspondente às camadas de poros e trincas. A Figura 4-12 apresenta o resultado da difração de raios-x realizada na amostra para a condição NS3, o qual é semelhante aos resultados obtidos nas outras amostras.

Pode-se observar que a martensita (picos α) é a principal fase presente, além de existirem menores quantidades de austenita (picos γ), indicando que a teoria apresentada acima é plausível.

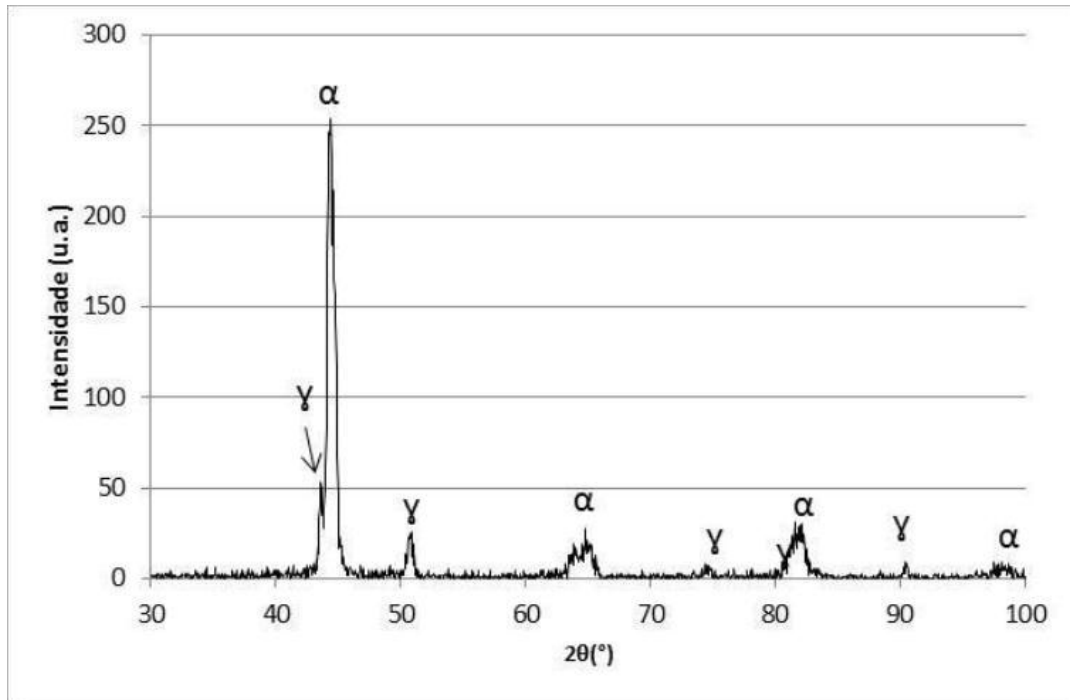


Figura 4-12 - Padrão de difração de raios-x do aço CA6NM na condição NS3

4.3.2 Aço 15-5 PH

Para o aço 15-5 PH foi escolhida uma condição de solubilização, e uma condição de envelhecimento posterior. A condição de solubilização foi de 1200°C por 30 minutos (NS). A condição de envelhecimento foi de 390°C por 8 horas, com base nos resultados da (ITAL, 2008).

A Figura 4-13 mostra a micrografia do aço 15-5 PH na condição solubilizada (NS). Assim como nos outros aços nitretados e solubilizados, há uma camada de poros e trincas presentes próximos à superfície, na região *a*. Neste caso, esta camada possui espessura de aproximadamente 100 μm . A região *b* é uma camada de aproximadamente 300 μm de austenita (fase clara) seguida pela região *c*, de austenita e martensita e finalmente a camada base de martensita na região *d*.

A dureza começa baixa, devido aos poros presentes próximo à superfície. Após a camada de poros, a dureza aumenta, atingindo 321 $\text{HV}_{0,1}$ a 115 μm de profundidade. A dureza começa então a cair, devido à menor quantidade de nitrogênio dissolvido no material. Na região com martensita mais austenita, a quantidade de nitrogênio caiu o suficiente para que começasse a ocorrer a

transformação da austenita em martensita, causando um aumento de dureza, até que a estrutura torna-se martensítica. Nesta profundidade, que é de 600 μm , tem-se o maior valor de dureza, de 418 $\text{HV}_{0,1}$, correspondente à uma estrutura martensítica endurecida com nitrogênio. Com o aumento da profundidade, a dureza continua a cair devido à menor quantidade de nitrogênio, até atingir o valor de base de 379 $\text{HV}_{0,1}$ a 900 μm de profundidade.

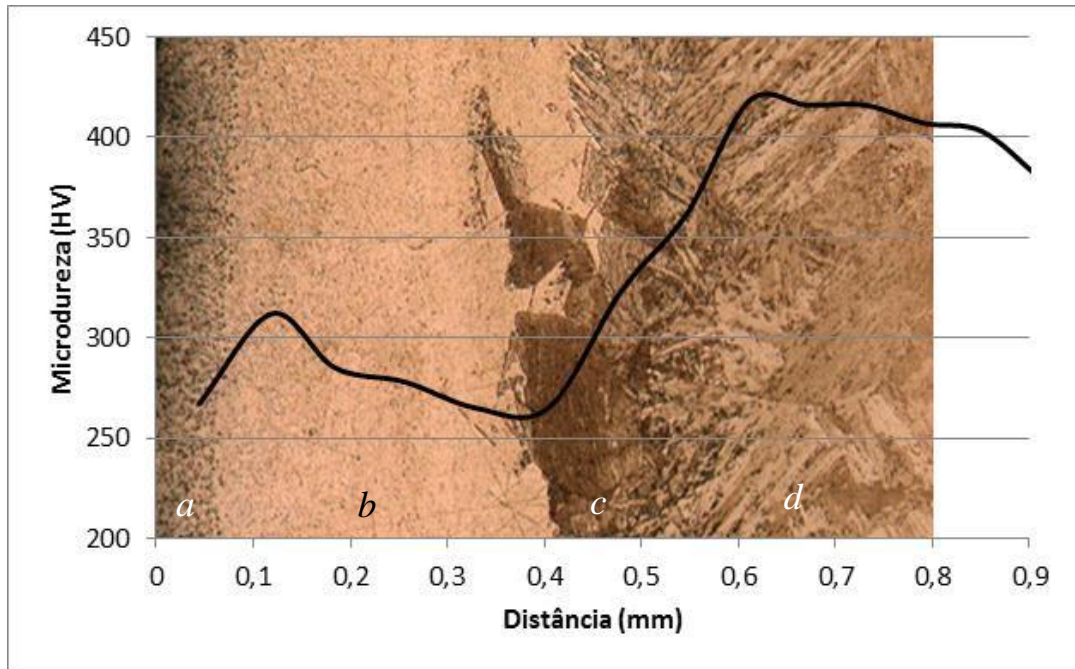


Figura 4-13 – Micrografia e dureza do aço 15-5 PH na condição NS

4.3.2.1 Envelhecimento

Também foi realizado um tratamento de envelhecimento no aço 15-5PH após o tratamento do SHTPN (condição NSE). Na metalografia, apresentada na Figura 4-14 é possível observar que o envelhecimento não teve um grande efeito na fase austenítica, porém aumentou em média 50 $\text{HV}_{0,1}$ na fase martensítica. A região de poros *a* aumentou para aproximadamente 150 μm , enquanto as regiões *b*, *c* e *d* mantiveram o mesmo tamanho que antes do envelhecimento.

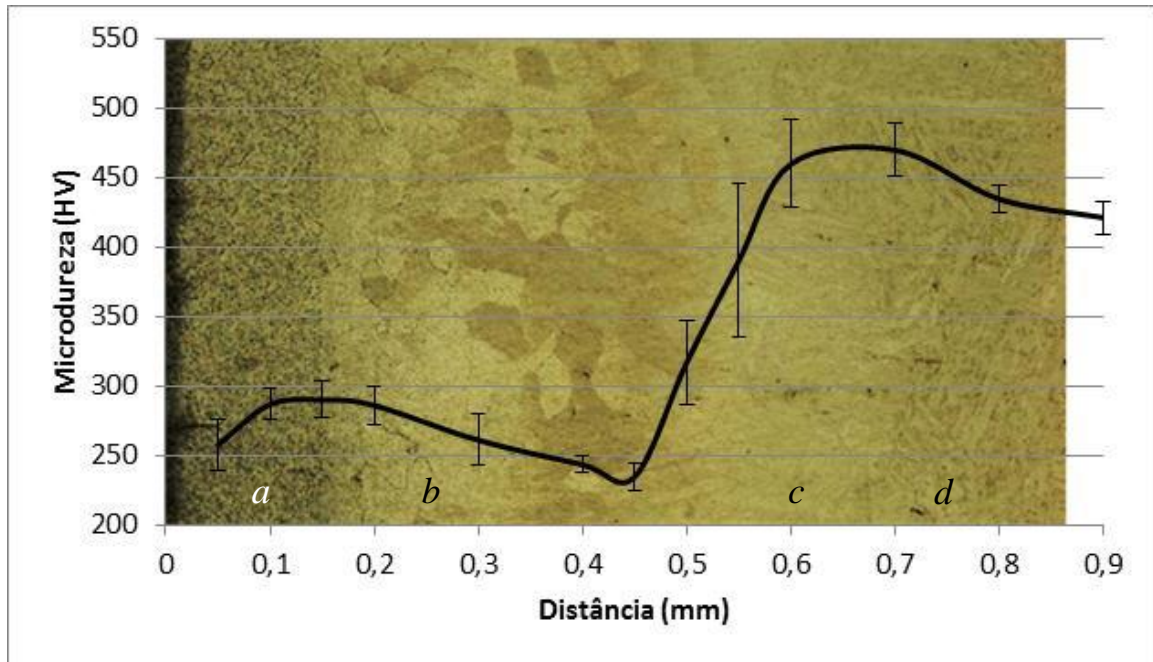


Figura 4-14 - Micrografia do aço 15-5 PH após SHTPN e envelhecimento

4.3.3 Estimativa da quantidade de nitrogênio em solução sólida

Através do uso do diagrama de Schaeffler, é possível estimar a quantidade de nitrogênio em solução sólida nestes aços após o tratamento de SHTPN. Primeiro, calcula-se a posição de cada aço no diagrama utilizando a Equação 2-1 e a Equação 2-2 e os valores da Tabela 4-1 e da Tabela 4-2. Substituindo os valores das tabelas nas equações, obtém-se que o Cr_{eq} é 15,5 para o aço 15-5 PH e 13,1 para o CA6NM, enquanto o Ni_{eq} é 5,2 para o aço 15-5 PH e 5,4 para o CA6NM.

Assumindo que apenas a quantidade de nitrogênio varia durante SHTPN, pode-se dizer que a adição deste elemento causa um aumento no Ni_{eq} . Deste modo, mantendo fixo o valor de Cr_{eq} e verificando o valor de Ni_{eq} para a obtenção de austenita correspondente a este valor de Cr_{eq} , é possível estimar o valor de nitrogênio em solução sólida necessário para que ocorra a formação de austenita em cada um dos aços estudados. A Figura 4-15 apresenta o diagrama de Schaeffler com os pontos correspondendo à composição inicial dos aços 15-5 PH e CA6NM, além dos pontos correspondentes ao valor de Ni_{eq} para a obtenção de austenita.

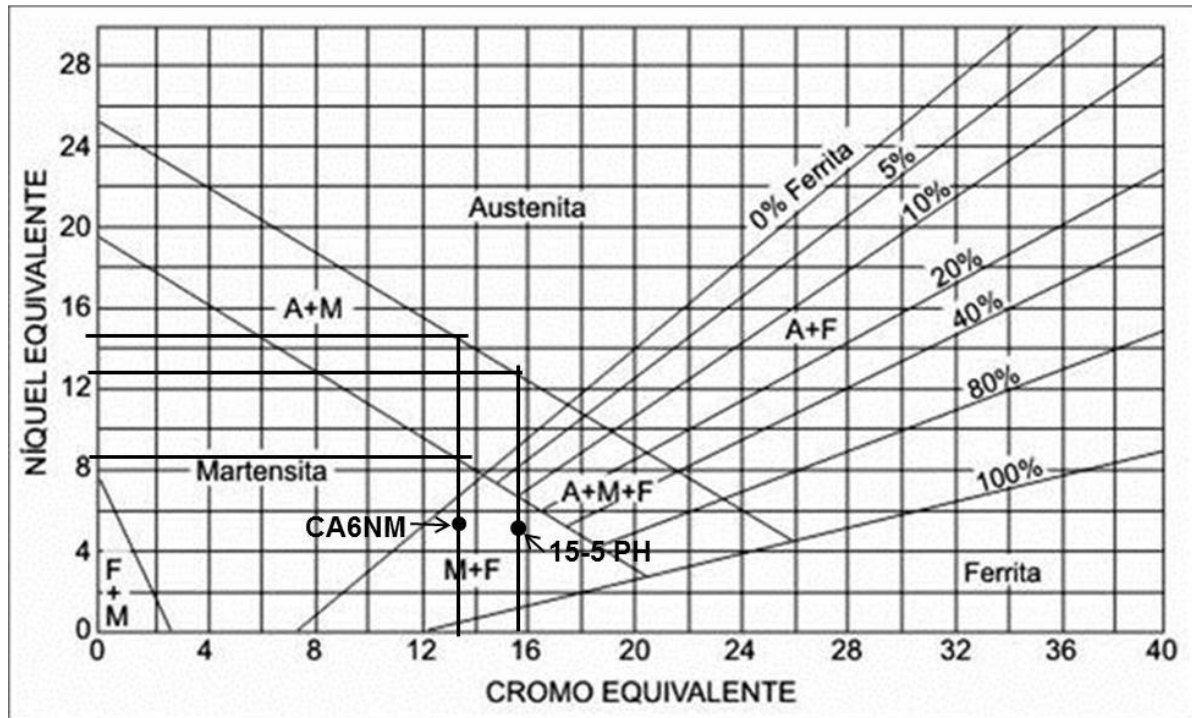


Figura 4-15 - Diagrama de Schaeffler mostrando a relação de microestrutura entre o núcleo e a região nitretada

Após esta análise, chega-se que, para o aço 15-5 PH é necessário 0,44% de nitrogênio dissolvido para a obtenção de austenita, enquanto para o aço CA6NM é necessário no mínimo 0,52% de nitrogênio.

Através das análise metalográficas, sabe-se que no aço 15-5 PH a quantidade de nitrogênio dissolvida foi suficiente para a completa austenitização de uma camada superficial, o que não pode ser afirmado do aço CA6NM em nenhuma das condições de tratamento. Assim sendo, pode-se afirmar que no aço 15-5 PH há pelo menos 0,44% de nitrogênio em solução sólida próximo à superfície, enquanto no aço CA6NM este valor é menor do que 0,52%.

4.4 Ensaio de Cavitação

O ensaio de cavitação foi realizado na camada imediatamente abaixo da camada de poros e trincas, que foi removida mediante lixamento, seguido de polimento para o aço CA6NM. A Figura 4-16 apresenta uma micrografia da seção transversal do aço CA6NM na condição NS3, na qual se observa a superfície

erodida pelo ensaio de cavitação, realizado numa superfície sem a presença de poros.

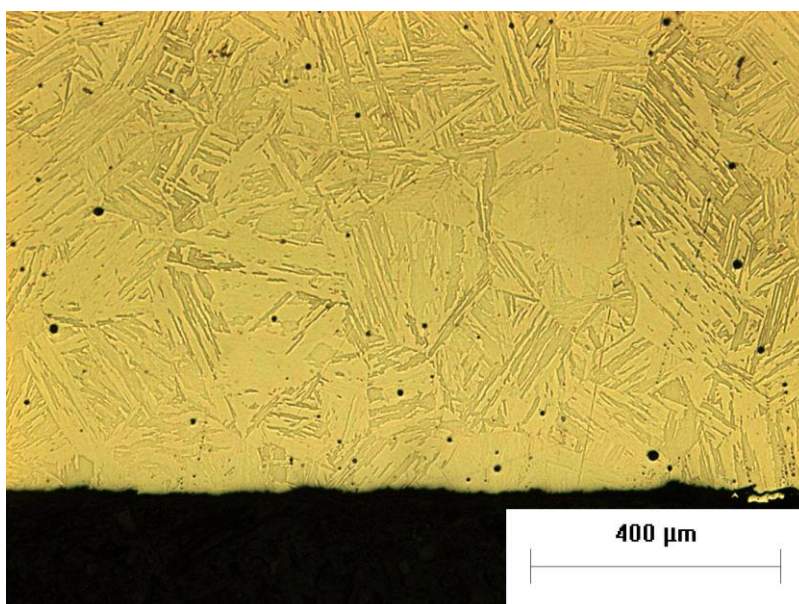


Figura 4-16 - Micrografia da região transversal do aço CA6NM na condição NS3 após remoção da camada de poros e ensaio de cavitação

A Figura 4-17 apresenta um gráfico da perda de massa em função do tempo de ensaio de cavitação para os aços 15-5 PH e CA6NM nas diferentes condições de SHTPN.

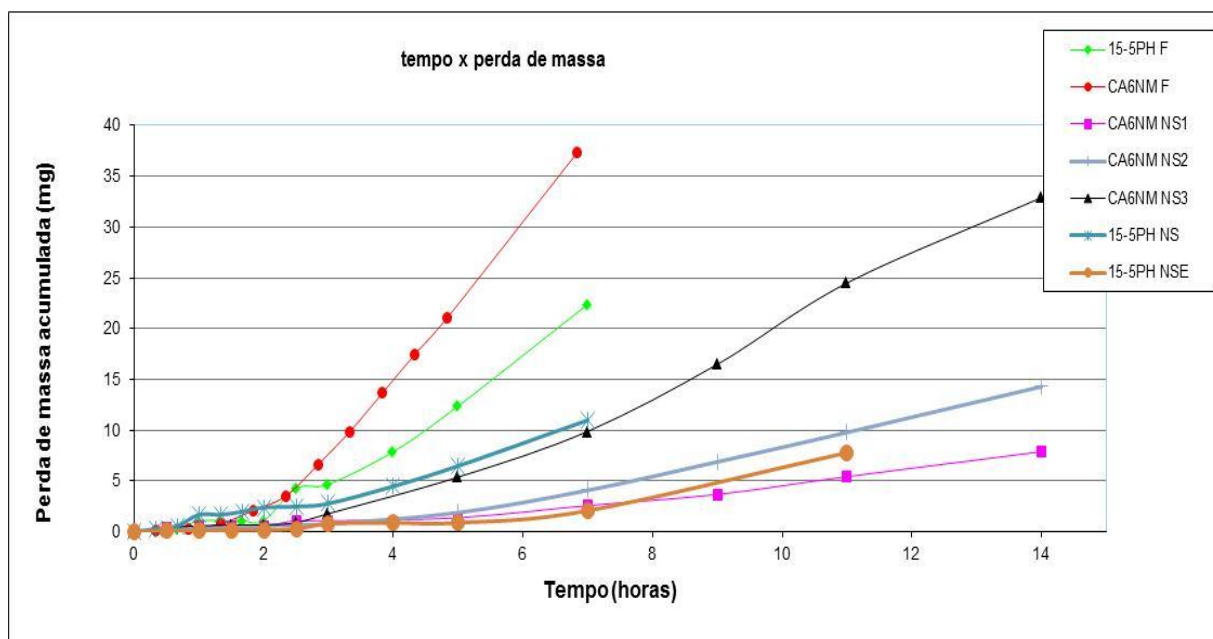


Figura 4-17 - Gráfico da perda de massa pelo tempo do aço 15-5PH e CA6NM nas diferentes condições de SHTPN

Para melhor analisar os dados da Figura 4-17, as equações de retas e os valores de tempo nominal de incubação e taxa de erosão máxima das amostras ensaiadas nas diferentes condições de tratamento foram estimados e apresentados na Tabela 4-3. A equação da reta foi ajustada por regressão linear com base nos três pontos alinhados que formam a parte mais íngreme da curva (intervalo analisado), o que faz com que a incerteza da reta, estimada para 95% de confiança, seja muito grande. Para que esta incerteza fosse menor, seria necessário a utilização de pelo menos cinco pontos no intervalo analisado, ou seja, medição de perda de massa em intervalos de tempo menores (COSTA NETO, 1977).

Tabela 4-3 - Valores das equações de retas, tempo de incubação de taxa de erosão das diferentes condições ensaiadas

Condição de tratamento	Equação da reta	Tempo de incubação (Ti) (hora)	Taxa de erosão máxima (Te) (mg/h)	
			Valor	Incerteza
15-5 PH F	$y = 3,9x - 7,1$	1,8	3,9	0,9
CA6NM F	$y = 8,0x - 17,2$	2,2	8,0	1,5
CA6NM NS1	$y = 0,8x - 3,8$	4,6	0,84	0,06
CA6NM NS2	$y = 1,5x - 6,6$	4,4	1,5	0,25
CA6NM NS3	$y = 2,0x - 4,4$	2,0	2,0	0,25
15-5 PH NS	$y = 2,2x - 4,3$	2,0	2,2	0,37
15-5 PH NSE	$y = 1,2x - 5,5$	4,6	1,2	0,60

As condições não tratadas apresentaram maior perda de massa, sendo que a do aço CA6NM foi maior que a do 15-5 PH. O aço 15-5 PH na condição NS apresentou perda de massa próxima ao aço CA6NM na condição NS3. A menor perda de massa foi do aço CA6NM na condição NS1, com o 15-5 PH na condição NSE tendo perda de massa apenas pouco maior.

Como esperado, os tratamentos melhoraram tanto a taxa de erosão como o tempo de incubação, exceto para o tempo de incubação dos aços NS3 e NS. Entre os aços não tratados, o aço 15-5 PH teve pior tempo de incubação, porém a taxa de erosão é menor. O melhor tempo de incubação foi do aço 15-5PH NSE e do aço CA6NM NS1, porém a melhor taxa de erosão foi do aço CA6NM NS1. A realização do SHTPN no aço 15-5 PH não apresentou grande melhora no tempo de incubação, porém reduziu quase pela metade a taxa de erosão.

Comparando-se o aço 15-5 PH NS com o CA6NM NS3, cujas curvas de perda de massa são similares, observa-se que os valores de tempo de incubação nominal e taxa de erosão máxima são muito próximas, não havendo diferença significativa.

4.4.1 Influência do material

Apesar da condição superficial do aço 15-5 PH estar com pior qualidade (lixada em lixa 600, ao invés de polida como as amostras do aço CA6NM), o que diminui a resistência a erosão por cavitação (BOCCANERA, FREITAS e SANTOS, 1998), este apresentou melhor resistência a erosão por cavitação na condição sem tratamento do que o aço CA6NM, conforme Figura 4-18. Um fator que pode ser o responsável pela melhor resistência à erosão por cavitação é a existência de precipitados finamente dispersos na estrutura do aço 15-5 PH, que aumentam a dureza inicial do aço. O comportamento de erosão por cavitação do aço CA6NM está muito próxima à obtida por Allenstein (2007).

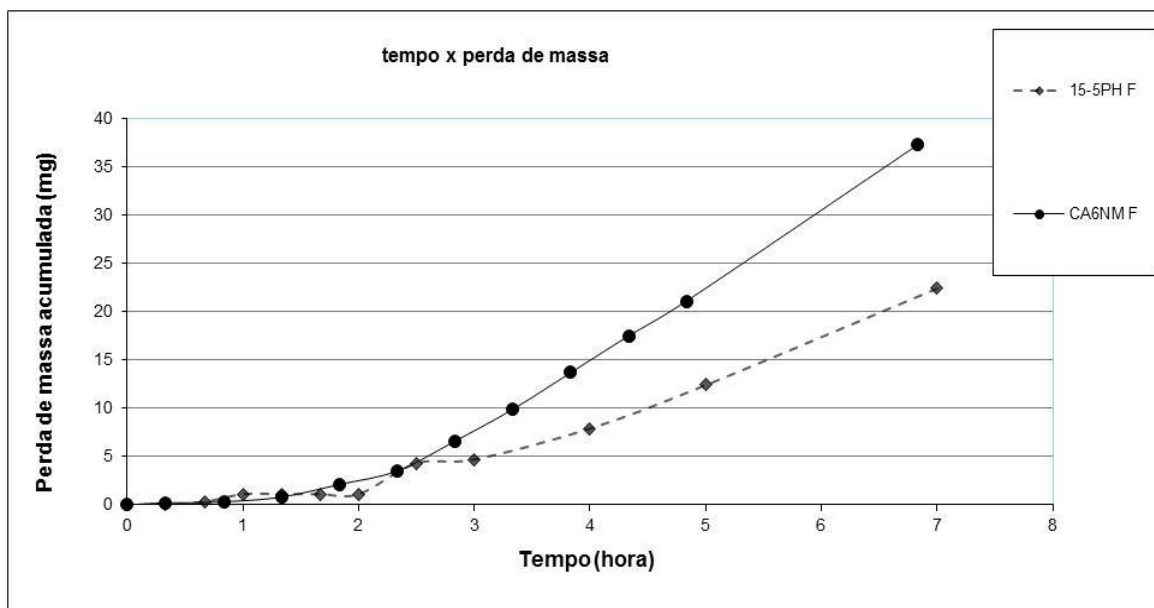


Figura 4-18 - Gráfico de perda de massa por tempo das amostras nas condições de fornecimento

4.4.2 Influência das condições de solubilização na resistência do aço CA6NM

A Figura 4-19 apresenta as curvas de perda de massa por tempo das amostras do aço CA6NM nas diferentes condições de tratamento. Percebe-se que houve uma melhora na resistência à erosão por cavitação significativa com a realização do SHTPN em qualquer uma das condições estudadas, sendo a melhor condição a do

aço NS1, e a pior a do aço NS3. O aço NS2 apresentou perda de massa similar a do aço NS1 até 5 horas de ensaio (300 minutos), a partir do qual sua perda de massa torna-se maior. Este comportamento pode ser explicado com a ajuda dos perfis de dureza apresentados na Figura 4-10. A dureza abaixo da camada de poros, que é onde foram realizados os ensaios de cavitação, é bastante próxima para as condições NS1 e NS2, indicando quantidades de nitrogênio dissolvido bastante próximas, representado pelos tempos de incubação próximos. Porém, na condição NS2 o pico de dureza é bastante estreito, diferente da condição NS1, o que implica que a quantidade de nitrogênio em solução sólida no aço NS2 diminui mais rápido com a profundidade, ou seja, quando o aço NS2 começa a perder material devido à erosão por cavitação, rapidamente chega-se a uma região com menos nitrogênio, e conseqüentemente menor resistência.

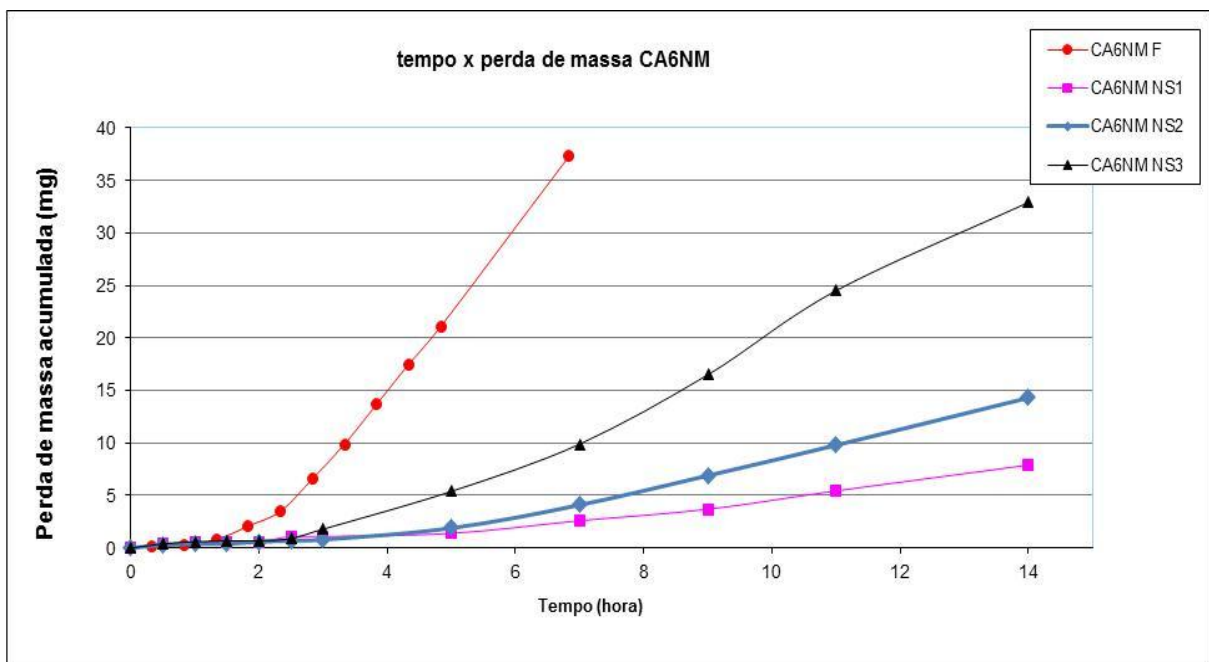


Figura 4-19 - Perda de massa por tempo das amostras do aço CA6NM

A Figura 4-20 apresenta as fotos tiradas em MEV das amostras após 1 hora de ensaio. Pode-se perceber que a amostra NS2 foi a menos danificada entre as amostras estudadas, e a amostra NS3 a mais danificada. Também é possível observar que as regiões danificadas são principalmente nos contornos das agulhas de martensita, porém ainda não é observado arrancamento de material, confirmando que os aços ainda estão no período de incubação. Liu, *et al.* (2003) afirmou que a

deformação plástica nos aços martensíticos que sofrem erosão por cavitação é restringida pelos seus contornos.

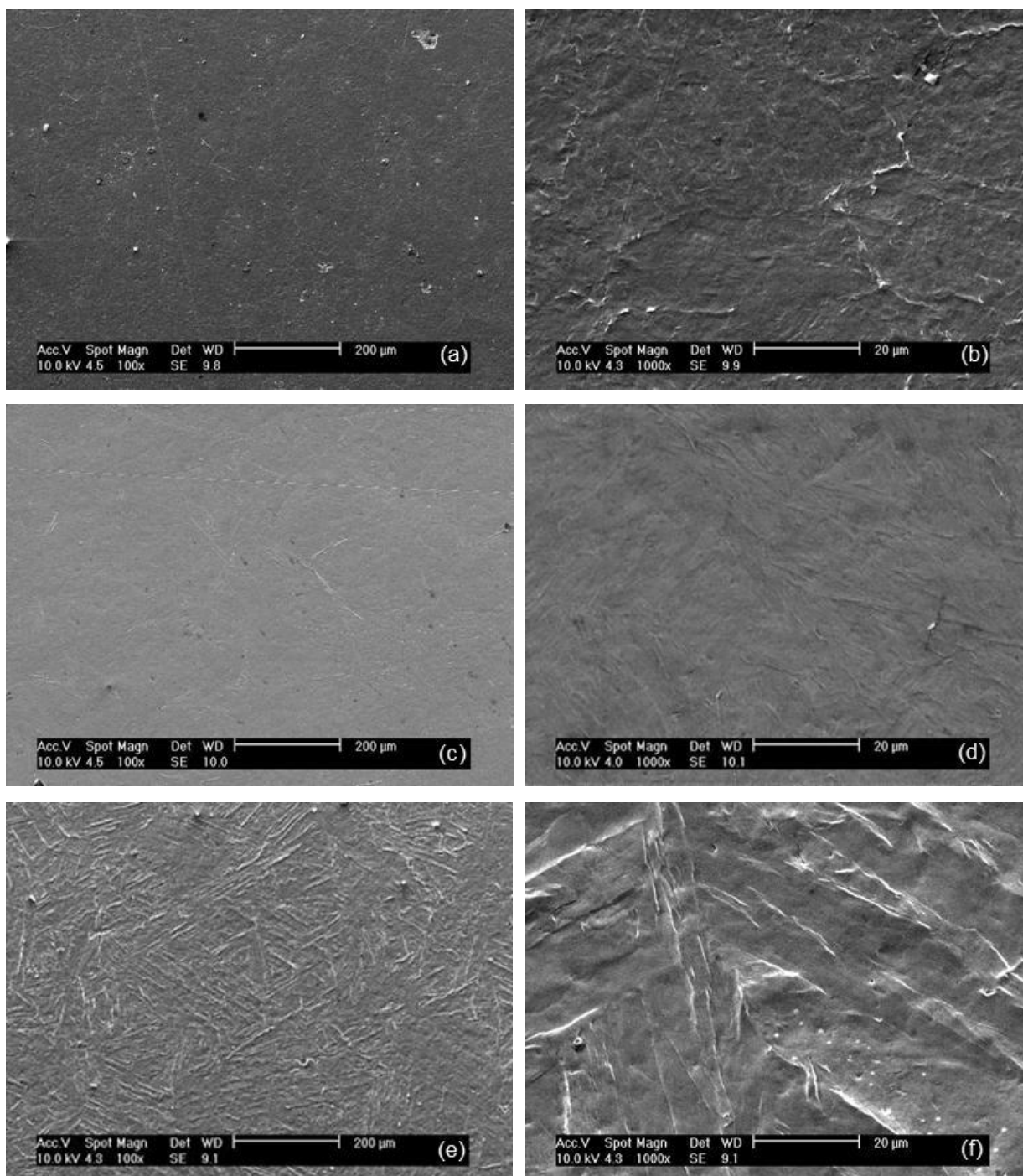


Figura 4-20 - Fotos em MEV das superfícies após 1 hora de ensaio da cavitação: (a) e (b) condição NS1 100x e 1000x respectivamente, (c) e (d) condição NS2 100x e 100x respectivamente e (e) e (f) condição NS3 100x e 100x respectivamente

A Figura 4-21 apresenta as microestruturas em MEV das amostras após 3 horas de ensaio. Pode-se perceber que a amostra NS1 continua menos danificada

que a amostra NS3, porém menos danificada que a amostra NS2, e todas estão mais danificadas que com uma hora de ensaio.

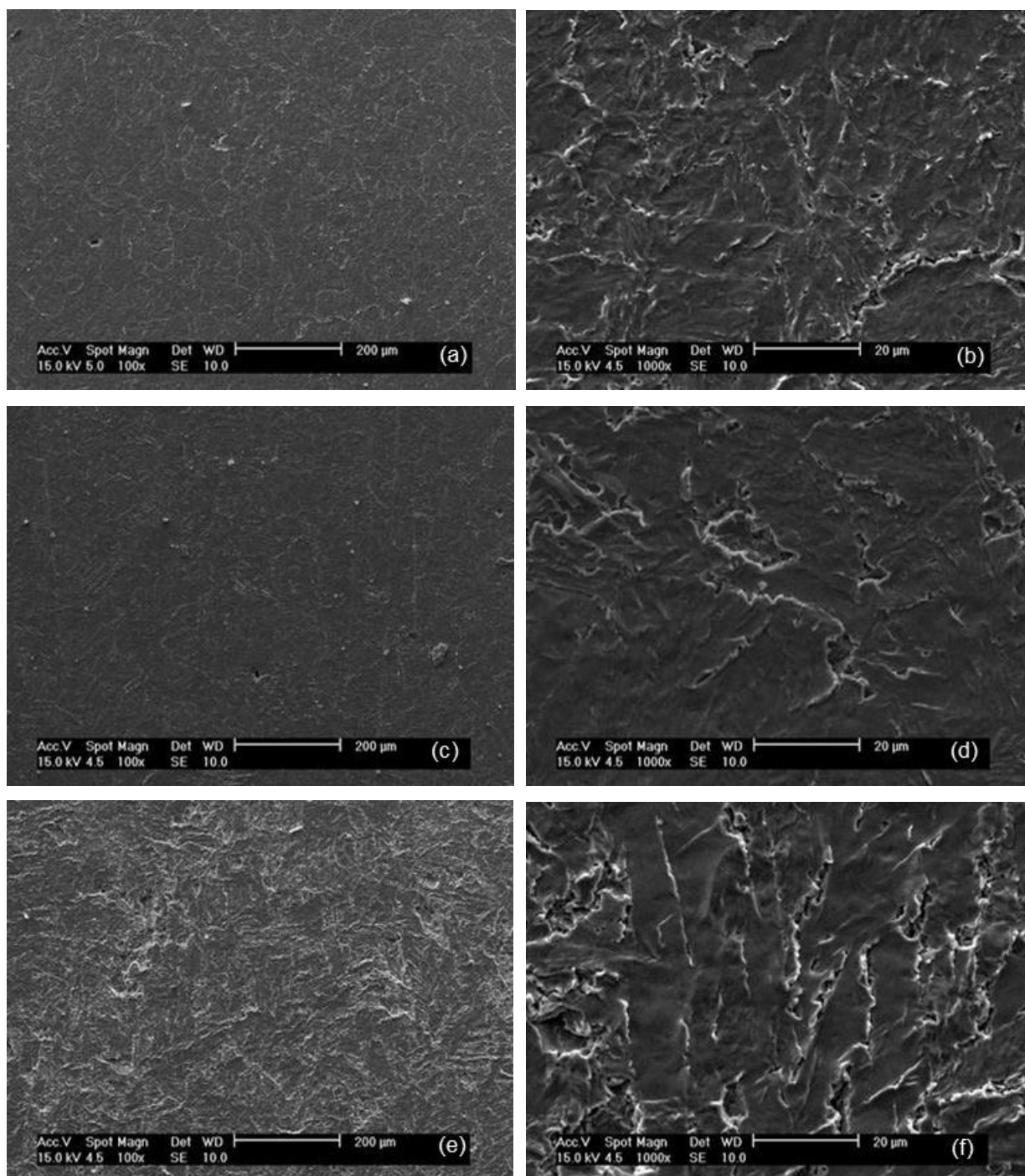


Figura 4-21 - Fotos em MEV das superfícies após 3 horas de ensaio da cavitação: (a) e (b) condição NS1 100x e 1000x respectivamente, (c) e (d) condição NS2 100x e 1000x respectivamente e (e) e (f) condição NS3 100x e 1000x respectivamente

Com 3 horas de ensaio já se pode observar que começou a ocorrer escamação da superfície, principalmente no aço NS3 o que implica que já começou a ocorrer

perda de material. O aço NS3 também apresenta algumas crateras, confirmando sua pior resistência a erosão por cavitação.

A Figura 4-22 apresenta as microestruturas em MEV das amostras após 14 horas de ensaio.

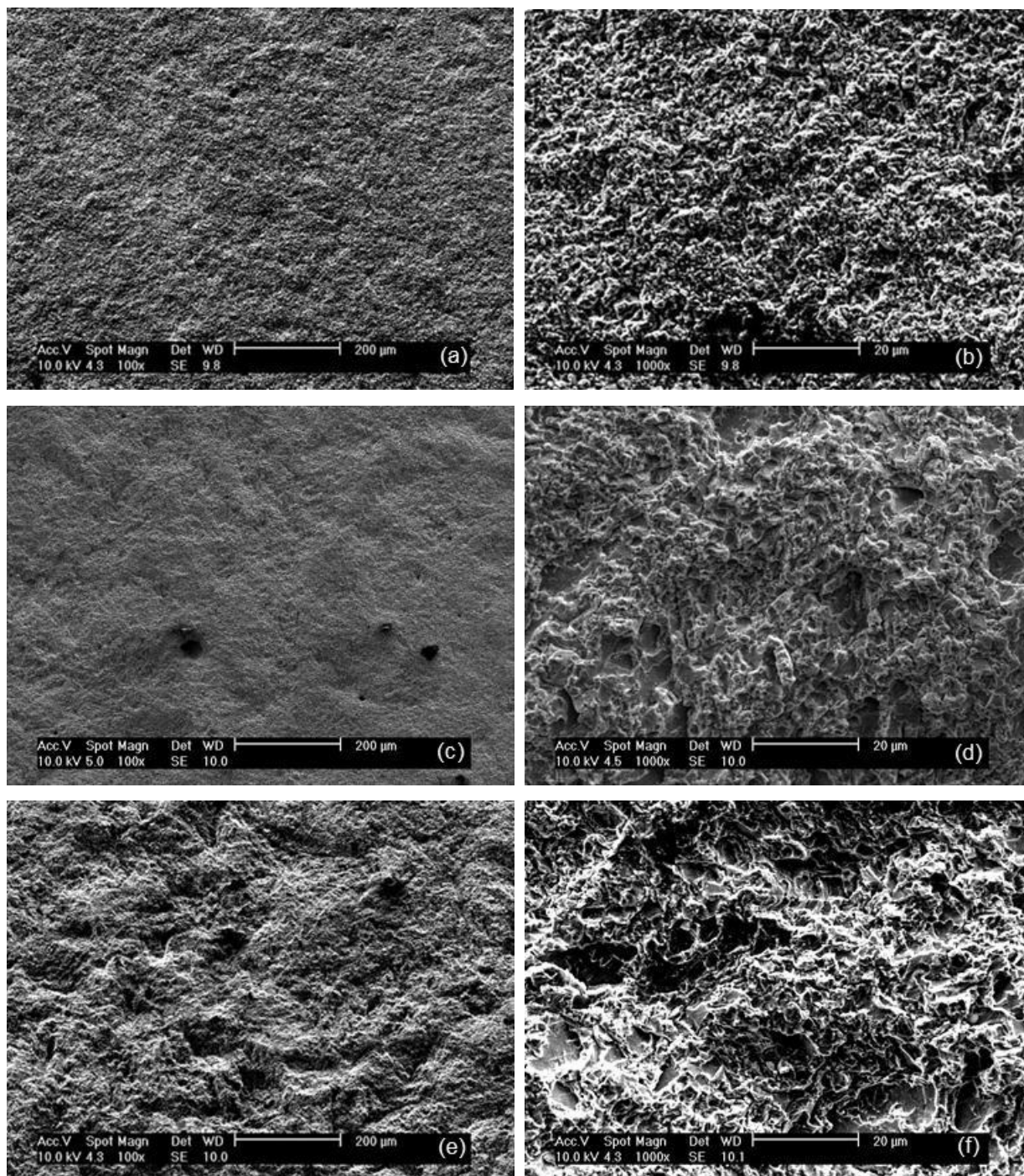


Figura 4-22 - Fotos em MEV das superfícies após 14 horas de ensaio da cavitação: (a) e (b) condição NS1 100x e 1000x respectivamente, (c) e (d) condição NS2 100x e 1000x respectivamente e (e) e (f) condição NS3 100x e 1000x respectivamente

Neste estágio, não é possível observar nenhum detalhe microestrutural, já que a superfície está totalmente danificada, evidenciando que já estão no período de acumulação. Mesmo assim, pode-se perceber que a condição NS3 está mais danificada que as outras condições, pois esta apresenta relevos maiores, ou seja, está mais rugosa.

4.4.3 Influência do envelhecimento na resistência à erosão por cavitação do aço 15-5 PH

A Figura 4-23 apresenta as curvas de perda de massa por tempo do aço 15-5 PH. Percebe-se que a realização do envelhecimento implicou em grande melhora na resistência a cavitação do aço 15-5PH, tanto no tempo de incubação quanto na taxa de erosão.

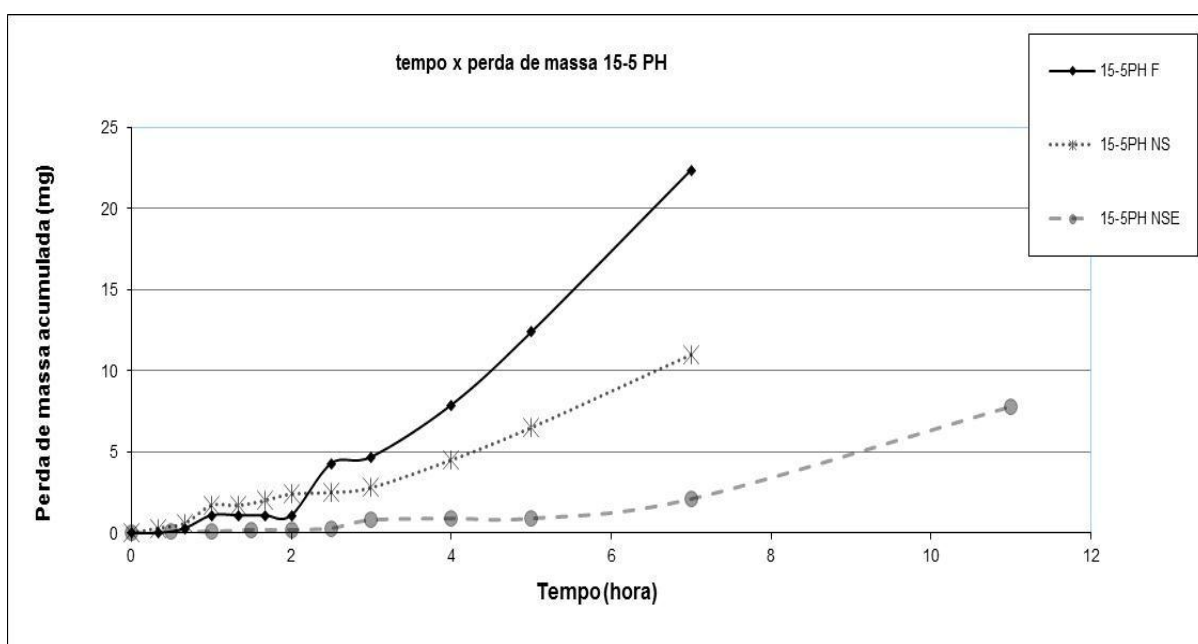


Figura 4-23 - Gráfico da perda de massa pelo tempo das amostras do aço 15-5 PH

Assim como mencionado na comparação entre os dois tipos de aços na condição de fornecimento, a existência de precipitados finamente dispersos no material também ocasionou um significativo aumento na resistência à erosão por cavitação no aço 15-5 PH, tanto no tempo de incubação quanto na taxa de erosão,

tornando esta teoria mais provável. Porém, são necessários mais dados para determinar se é realmente o envelhecimento o responsável, e por que.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram realizados tratamentos de SHTPN nos aços 15-5 PH e CA6NM e envelhecimento no aço 15-5 PH com o objetivo de avaliar a resistência à erosão por cavitação. Com base nos resultados é possível concluir que:

- Não foi possível obter quantidade suficiente de nitrogênio em solução sólida na superfície para a obtenção de grande camada austenítica superficial nas amostras de CA-6NM com as condições de nitretação e solubilização estudadas;
- Em todas as condições o aço CA6NM apresentou aumento de dureza superficial, indicando presença de nitrogênio dissolvido;
- A diminuição da temperatura ou do tempo de solubilização resultou em uma camada com maior dureza superficial (após remoção da camada de poros), porém com menor profundidade, condizente com uma condição em que houve menor difusão do nitrogênio;
- Apesar da pior qualidade superficial, o aço 15-5 PH na condição não tratada apresentou melhor resistência à erosão por cavitação que o aço CA6NM na condição não tratada;
- A condição NS1 (solubilizada a 1100°C por 1 hora) apresentou maior resistência à erosão por cavitação entre as condições estudadas para o aço CA6NM, sendo mais de cinco vezes maior que a condição não tratada pelo SHTPN;
- A condição NSE apresentou melhor resistência à erosão por cavitação entre as condições estudadas para o aço 15-5 PH, obtendo melhora de três vezes comparada à condição não tratada.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Pesquisar outras condições de solubilização e nitretação para o aço CA6NM que permitam a obtenção de austenita;
- Analisar com mais detalhes o aço 15-5 PH.
- Verificar efeito do revenimento na resistência a erosão por cavitação do aço CA6NM após SHTPN.
- Avaliar efeito do envelhecimento na resistência à erosão por cavitação.

7 REFERÊNCIAS

- AEROSPACE SPECIFICATION METALS. *15-5 PH Product data Sheet*. s.d.
<http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MQM15AM>
(acesso em 17 de Janeiro de 2012).
- AKHATOV, I., O. LINDAU, A. TOPOLNIKOV, R. METTIN, N. VAKHITOVA, e W. LAUTERBORN. "Collapse and rebound of a laser-induced cavitation bubble." *Physics of Fluids*, 2001: 2805-2819.
- ALLENSTEIN, Â. N. *Estudo da Resistência à Cavitação do Aço Inoxidável Martensítico CA6-NM Nitretado por Plasma*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação de Engenharia, Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2007.
- ALVES Jr., C. *NITRETAÇÃO A PLASMA: Fundamentos e Aplicações*. Natal: UFRN, 2001.
- AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. "ASTM A743: Standard Specification for Castings, Iron-Chromium, Iron-Chromium-Nickel, Corrosion Resistant. for General Applications." 1995.
- AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. "ASTM G32 : Standard Method of Vibratory Cavitation Erosion Test." West Conshohocken, 2009.
- ASM. "Alloy Phase Diagrams." In: *ASM Handbook, vol 3*, 841. ASM International Handbook Committee, 1991c.
- ASM. "Failure Analysis and Prevention." In: *ASM Handbook, 5th ed, vol 11*, 1002-1017. ASM International Handbook Committee, 2008.
- ASM. "Heat Treating." In: *ASM Handbook, vol. 4*, 944-954. ASM International Handbook Committee, 1991a.
- ASM. "Heat Treating." In: *ASM Handbook, vol. 4*, 1694-1704. ASM International Handbook Committee, 1991b.
- ASM. "Metallography and Microstructures of Stainless Steels and Maraging Steels." In: *ASM Handbook Volume 9*, 1582-1651. Materials Park: ASM International Handbook Committee, 2004.

- BABA, H., T. KODAMA, e Y. KATADA. "Role of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steels." *Corrosion Science*, 2002: 2393–2407.
- BERNADELLI, E. A. *Tratamento Concomitante de Nitretação e Envelhecimento a Plasma do Aço Inoxidável 15-5 PH*. Tese de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Curitiba: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2007.
- BERNARDELLI, E. A., D. B. REISDOFER, e P. C. BORGES. "Efeito da Temperatura no Tratamento Concomitante de Nitretação e Envelhecimento a Plasma do Aço Inoxidável Martensíticos 15-5 PH." *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 2006.
- BERNS, H., e A. KÜHL. "Reduction in wear of sewage pump through solution nitriding." *Wear*, 2004: 16–20.
- BOCCANERA, L. BARRA, S.R. BUSCHINELLI, A. J. de A., C. R. R. de FREITAS, e J. V. dos SANTOS. "Influência do Acabamento Superficial, Porosidade e Diluição Sobre a Resistência à Cavitação de Revestimentos Soldados." *XI Congresso Latino-Americano e V Ibero-Americano de Soldagem*, 1998.
- BORGES, P. C., e L. A. ROCHA. "Solution heat treatment of plasma nitrided 15-5PH stainless steel Part I. Improvement of the corrosion resistance." *Kovove Mater*, 2011: 107-117.
- BORGIOLI, F., A. FOSSATI, E. GALVANETTI, T. BACCI, e G. PRADELLI. "Glow discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: Influence of treatment pressure." *Surface and Coatings Technology*, 2006: 5505-5513.
- CALAINHO, J. A. L., C. GONÇALVES, C. A. HORTA, e F. G. LOMÔNACO. *Cavitação em Turbinas Hidráulicas do Tipo Francis e Kaplan no Brasil*. Foz do Iguaçu: XV SNPTEE - Seminário Nacional de Produção e Transmissão de Energia Elétrica, 1999.
- CHIAVERINI, V. *Aços e Ferros Fundidos*. 7. ed. São Paulo: ABM, 2002.
- COSTA NETO, P. L. de O. *Estatística*. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1977.

- CRAWFORD, J.D., K. ROHRIG, e S. BECHET. “High-Strength Cast Stainless Steels with Enhanced Corrosion Resistance.” *Stainless Steel Castings: STP 756* (ASTM International), 1982: 355-368.
- CURTZE, S., V.-T. KUOKKALA, A. OIKARI, J. TALONEN, e H. HÄNNINEN. “Thermodynamic modeling of the stacking fault energy of austenitic steels.” *Acta Materialia*, 2010.
- FELLER, H. G., e A. J. KHARRAZI. “Cavitation Erosion of Metals and Alloys.” *Wear*, Vol 93, 1984: 249-260.
- FU, W., Y. ZHENG, e X. HE. “Resistance of a high nitrogen austenitic steel to cavitation erosion.” *Wear*, 2001: 788–791.
- GARZÓN, C.M, e A.P. TSCHIPTSCHIN. “Nitretação Gasosa em alta Temperatura de Aços Inoxidáveis.” *Matéria*, 2005: 502 – 525.
- GONÇALVES, B. H. B. *Estudo Comparativo da Resistência à Erosão por Cavitação do Metal de Solda Depositado por um Arame Tubular Tipo 13%Cr - 4%Ni - 0,4%Mo e do Aço Fundido ASTM A 743 CA-6NM*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.
- GRAJALES, D. H. M., C. M. G. OSPINA, e A. P. TSCHIPTSCHIN. “Avaliação da Resistência ao Desgaste Erosivo Gerado por Cavitação em Aços Inoxidáveis Austeníticos com Alto Teor de Nitrogênio: Estudo dos Mecanismos de Desgaste.” *R. Esc. Minas*, 2010: 147-152.
- HATTORI, S., e R. ISHIKURA. “Revision of cavitation erosion database and analysis of stainless steel data.” *Wear* 268, 2010: 109–116.
- HIRSCH, T., T.G.R. CLARKE, e A. da Silva ROCHA. “An in-situ study of plasma nitriding.” *Surface and Coatings Technology*, 2007: 6380-6386.
- ITAL, T. C. *Processo de enriquecimento de nitrogênio e seu efeito na microestrutura e dureza do aço inoxidável 15-5PH*. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Curitiba: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2008.

- JEONG, K. K., H. K. YEONG, S. L. JONG, e Y. K. KYOO. "Effect of chromium content on intergranular corrosion and precipitation of Ti-stabilized ferritic stainless steels." *Corrosion Science*, 2010: 1847-1852.
- JUN, W., *et al.* "Effects of DC plasma nitriding parameters on microstructure and properties of 304L stainless steel." *Materials Characterization*, 2009: 197-203.
- KOVACS, W., e W. RUSSELLI. "Introduction to Ion Nitriding." 1986.
- LIANG, W., J. SHIJUN, e S. JUNCAI. "Effect of nitriding time on the nitrided layer of AISI 304 austenitic stainless steel." *Surface & Coatings Technology*, 2006: 5067 – 5070.
- LIU, W., Y.G. ZHENG, C.S. LIU, Z.M. YAO, e W. KEA. "Cavitation erosion behavior of Cr–Mn–N stainless steels in comparison with 0Cr13Ni5Mo stainless steel." *Wear*, 2003: 713–722.
- MAHBOUBI, F., e K. ABDOLVAHABI. "The effect of temperature on plasma nitriding behaviour of DIN 1.6959 low alloy steel." *Vacuum*, 2006: 239-243.
- MARQUES, P. V., e R. E. TREVISAN. "A SEM-based method for the evaluation of the cavitation erosion behavior of materials." *Materials Characterization v.41, n.5*, 1998: 193 - 200.
- MESA, D.H., C.E. PINEDO, e A.P. TSCHIPTSCHIN. "Improvement of the cavitation erosion resistance of UNS S31803 stainless steel by duplex treatment." *Thin Solid Films*, 2010.
- METIN, E., e O. T. INAL. "Formation and Growth of Iron Nitrides During Ion-Nitriding." *Journal of Materials Science*, 1987: 2783-2788.
- NAKANISHI, T., T. TSUCHIYAMA, H. MITSUYASU, Y. IWAMOTO, e S. TAKAKI. "Effect of partial solution nitriding on mechanical properties and corrosion resistance in a type 316L austenitic stainless steel plate." *Materials Science and Engineering*, 2007: 186–194.
- OCHOA, D. M. L. *Estudo do Desgaste Erosivo-Corrosivo de Aços Inoxidáveis de alto Nitrogênio em Meio Lamacento*. Tese de Doutorado, São Paulo: Universidade de São Paulo, 2007.

- RAWERS, J.C., N.A. GOKCEN, e R.D. PEHLKE. "High nitrogen concentration in Fe-Cr-Ni alloys." *Metallurgical Transactions A*, 1993: 73-82.
- REIS, R. F., A. M. MALISKA, e P. C. BORGES. "Nitretação a Plasma do Aço ISO 5832-1: Influência de Temperaturas Elevadas de Processamento." *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, 2007: 205-210.
- REIS, R. F., A. M. MALISKA, e P. C. BORGES. "Nitrogen surface enrichment of austenitic stainless steel ISO 5832-1." *J Mater Sci*, 2011: 846-854.
- REIS, R.F., W.H. SCHREINER, e P.C. BORGES. "NITRETAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 316L A ALTAS TEMPERATURAS: INFLUÊNCIA NA CAMADA NITRETADA." *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, 2006: 183-187.
- REIS, R.F.I, A.M. MALISKA, e P.C. BORGES. "Nitretação à plasma do aço inoxidável austenítico ISO 5832-1: influência do tempo de tratamento." *Matéria*, 2008: 304 – 315.
- RIBEIRO, H. O. *Desenvolvimento de Ligas Para Revestimentos por PTA Resistentes à Cavitação*. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia dos Materiais, Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.
- SANTOS, J. F. dos, C. M. GARZÓN, e A. P. TSCHIPTSCHIN. "Improvement of the cavitation erosion resistance of an AISI 304L austenitic stainless steel by high temperature gas nitriding." *Materials Science and Engineering*, 2004: 378–386.
- SHARMA, M.K., B.K. SAOKIA, A. PHUKAN, e B. GANGULI. "Plasma nitriding of austenitic stainless steel in N₂ and N₂-H₂ dc pulsed discharge." *Surface & Coatings Technology*, 2006: 2407–2413.
- SIMMONS, J.W. "Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels." *Materials Science and Engineering A*, 1996: 159-169.
- VAZ, C. T. *Avaliação da Resistência à Erosão por Cavitação do Metal de Soldas Produzidas com Consumíveis Tipo 13%Cr - 4%Ni - 0,4%Mo*. Dissertação de

Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2004.

WILLIAMS, P.R., P.M. WILLIAMS, e S.W.J. BROWN. “A technique for studying liquid jets formed by cavitation bubble collapse under shockwaves, near a free surface.” *J. Non-Newtonian Fluid Mech*, 1997: 101–110.

ZAGONEL, L.F., C.A. FIGUEROA, R. DROPPA Jr., e F. ALVAREZ. “Influence of the process temperature on the steel microstructure and hardening in pulsed plasma nitriding.” *Surface and Coatings Technology*, 2006: 452-457.

APÊNDICE A – TABELAS DE PERDA DE MASSA POR CAVITAÇÃO

ENSAIOS DE CAVITAÇÃO (NORMA ASTM G 32) / 2009				
DATA: 06/2011		RESPONSÁVEL: Eng. Cleide M. Marqueze / UFSC		
SOLICITANTE DA PESQ.: Prof. Paulo Borges / UTFPR				
CORPO DE PROVA: CP (branco)				
CONDIÇÃO. DO CP: Fornecimento				
MATERIAL DO CP: ASTM 15-5 PH				
DIMENSÕES DO CP (mm): 20 x 20 x 10				
OBS.: Entre uma pesagem e outra, fez-se a limpeza das amostras com ultra-som por um período de 5 minutos.				
PARÂMETROS DO ENSAIO:				
Dinâmico / Método indireto				
Distância sonotrodo CP (mm)			0,5	
Amplitude (µm)			50	
Frequência (kHz)			20 ± 0,2	
Prof. de imersão (mm)			10	
Material da ponteira de sacrifício			INOX 304	
Rugosidade inicial da ponteira de sacrifício (µm)			1	
Temperatura da água na cuba de ensaio (°C)			25 ± 1	
Tempo (h)	Tempo(min)	Perda de massa (mg)	Δm (mg)	Σm (mg)
	0,0	40866,1	0,0	0,0
	20,0	40866,1	0,0	0,0
	40,0	40865,8	0,3	0,3
1,0	60,0	40865,0	0,8	1,1
	80,0	40865,0	0,0	1,1
	100,0	40865,0	0,0	1,1
2,0	120,0	40865,0	0,0	1,1
	150,0	40861,8	3,2	4,3
3,0	180,0	40861,4	0,4	4,7
4,0	240,0	40858,2	3,2	7,9
5,0	300,0	40853,7	4,5	12,4
6,0	420,0	40843,7	10,0	22,4

ENSAIOS DE CAVITAÇÃO (NORMA ASTM G 32) / 2009				
DATA: 06/2011		RESPONSÁVEL: Eng. Cleide M. Marqueze / UFSC		
SOLICITANTE DA PESQ.: Prof. Paulo Borges / UTFPR				
CORPO DE PROVA: CP NS				
CONDIÇÃO. DO CP: Nitretado e solubilizado a 1200 °C / 30 min				
MATERIAL DO CP: ASTM 15-5 PH				
DIMENSÕES DO CP (mm): 20 x 20 x 10				
OBS.: Entre uma pesagem e outra, fez-se a limpeza das amostras com ultra-som por um período de 5 minutos.				
PARÂMETROS DO ENSAIO:				
Dinâmico / Método indireto				
Distância sonotrodo CP (mm)			0,5	
Amplitude (µm)			50	
Frequência (kHz)			20 ± 0,2	
Prof. de imersão (mm)			10	
Material da ponteira de sacrifício			INOX 304	
Rugosidade inicial da ponteira de sacrifício (µm)			1	
Temperatura da água na cuba de ensaio (°C)			25 ± 1	
Tempo (h)	Tempo(min)	Perda de massa (mg)	Δm (mg)	Σm (mg)
	0,0	44773,9	0,0	0,0
	20,0	44773,6	0,3	0,3
	40,0	44773,3	0,3	0,6
1,0	60,0	44772,2	1,1	1,7
	80,0	44772,2	0,0	1,7
	100,0	44771,9	0,3	2,0
2,0	120,0	44771,5	0,4	2,4
	150,0	44771,4	0,1	2,5
3,0	180,0	44771,1	0,3	2,8
4,0	240,0	44769,4	1,7	4,5
5,0	300,0	44767,4	2,0	6,5
6,0	420,0	44762,9	4,5	11,0

ENSAIOS DE CAVITAÇÃO (NORMA ASTM G 32) / 2009				
DATA: 06/2011		RESPONSÁVEL: Eng. Cleide M. Marqueze / UFSC		
SOLICITANTE DA PESQ.: Prof. Paulo Borges / UTFPR				
CORPO DE PROVA: CP NSE				
CONDIÇÃO. DO CP: Nitretado e solubilizado a 1200 °C / 30 min/ Envelhecido a 390°C por 8 horas				
MATERIAL DO CP: ASTM 15-5 PH				
DIMENSÕES DO CP (mm): 25 x 20 x 10				
OBS.: Entre uma pesagem e outra, fez-se a limpeza das amostras com ultra-som por um período de 5 minutos.				
PARÂMETROS DO ENSAIO:				
Dinâmico / Método indireto				
Distância sonotrodo CP (mm)			0,5	
Amplitude (µm)			50	
Frequência (kHz)			20 ± 0,2	
Prof. de imersão (mm)			10	
Material da ponteira de sacrifício			INOX 304	
Rugosidade inicial da ponteira de sacrifício (µm)			1	
Temperatura da água na cuba de ensaio (°C)			25 ± 1	
Tempo (h)	Tempo(min)	Perda de massa (mg)	Δm (mg)	Σm (mg)
	0,0	45474,5	0,0	0,0
	30	45474,4	0,1	0,1
1,0	60	45474,4	0,0	0,1
	90	45474,3	0,1	0,2
2,0	120	45474,3	0,0	0,2
	150	45474,2	0,1	0,3
3,0	180	45473,7	0,5	0,8
4,0	240	45473,6	0,1	0,9
5,0	300	45473,6	0,0	0,9
7,0	420	45472,4	1,2	2,1
11,0	660	45466,7	5,7	7,8

ENSAIOS DE CAVITAÇÃO (NORMA ASTM G 32) / 2009				
DATA: 12/2011		RESPONSÁVEL: Eng. Cleide M. Marqueze / UFSC		
SOLICITANTE DA PESQ.: Prof. Paulo Borges / Ricardo / UTFPR				
CORPO DE PROVA: CP 1C				
CONDIÇÃO. DO CP: Nitretado e solubilizado a 1100 °C /1 hr				
MATERIAL DO CP: ASTM CA 6NM				
DIMENSÕES DO CP (mm): 30 x 25 x 6				
OBS.: Entre uma pesagem e outra, fez-se a limpeza das amostras com ultra-som por um período de 5 minutos. Condição superficial boa.				
PARÂMETROS DO ENSAIO:				
Dinâmico / Método indireto				
Distância sonotrodo CP (mm)			0,5	
Amplitude (µm)			50	
Frequência (kHz)			20 ± 0,2	
Prof. de imersão (mm)			10	
Material da ponteira de sacrifício			INOX 304	
Rugosidade inicial da ponteira de sacrifício (µm)			1	
Temperatura da água na cuba de ensaio (°C)			25 ± 1	
Tempo (h)	Tempo(min)	Perda de massa (mg)	Δm (mg)	Σm (mg)
	0,0	35725,0	0,0	0,0
	30	35724,6	0,4	0,4
1,0	60	35724,5	0,1	0,5
	90	35724,4	0,1	0,6
2,0	120	35724,4	0,0	0,6
	150	35723,9	0,5	1,1
3,0	180	35723,9	0,0	1,1
5,0	300	35723,6	0,3	1,4
7,0	420	35722,4	1,2	2,6
9,0	540	35721,3	1,1	3,7
11,0	660	35719,6	1,7	5,4
14,0	900	35717,1	2,5	7,9

ENSAIOS DE CAVITAÇÃO (NORMA ASTM G 32) / 2009				
DATA: 02/2012		RESPONSÁVEL: Eng. Cleide M. Marqueze / UFSC		
SOLICITANTE DA PESQ.: Prof. Paulo Borges / Ricardo / UTFPR				
CORPO DE PROVA: CP 2C				
CONDIÇÃO. DO CP: Nitretado e solubilizado a 1200 °C / 30 min				
MATERIAL DO CP: ASTM CA 6NM				
DIMENSÕES DO CP (mm): 30 x 25 x 6				
OBS.: Entre uma pesagem e outra, fez-se a limpeza das amostras com ultra-som por um período de 5 minutos. Condição superficial boa.				
PARÂMETROS DO ENSAIO:				
Dinâmico / Método indireto				
Distância sonotrodo CP (mm)			0,5	
Amplitude (µm)			50	
Frequência (kHz)			20 ± 0,2	
Prof. de imersão (mm)			10	
Material da ponteira de sacrifício			INOX 304	
Rugosidade inicial da ponteira de sacrifício (µm)			1	
Temperatura da água na cuba de ensaio (°C)			25 ± 1	
Tempo (h)	Tempo(min)	Perda de massa (mg)	Δm (mg)	Σm (mg)
	0,0	29129,6	0,0	0,0
	30	29129,3	0,3	0,3
1,0	60	29129,2	0,1	0,4
	90	29129,2	0,0	0,4
2,0	120	29129,0	0,2	0,6
	150	29128,9	0,1	0,7
3,0	180	29128,8	0,1	0,8
5,0	300	29127,7	1,1	1,9
7,0	420	29125,5	2,2	4,1
9,0	540	29122,7	2,8	6,9
11,0	660	29119,8	2,9	9,8
14,0	840	29115,3	4,5	14,3

ENSAIOS DE CAVITAÇÃO (NORMA ASTM G 32) / 2009				
DATA: 12/2011		RESPONSÁVEL: Eng. Cleide M. Marqueze / UFSC		
SOLICITANTE DA PESQ.: Prof. Paulo Borges / Ricardo / UTFPR				
CORPO DE PROVA: CP 3C				
CONDIÇÃO. DO CP: Nitretado e solubilizado a 1200 °C /1 hr				
MATERIAL DO CP: ASTM CA 6NM				
DIMENSÕES DO CP (mm): 30 x 25 x 6				
OBS.: Entre uma pesagem e outra, fez-se a limpeza das amostras com ultra-som por um período de 5 minutos. Condição superficial boa.				
PARÂMETROS DO ENSAIO:				
Dinâmico / Método indireto				
Distância sonotrodo CP (mm)			0,5	
Amplitude (µm)			50	
Frequência (kHz)			20 ± 0,2	
Prof. de imersão (mm)			10	
Material da ponteira de sacrifício			INOX 304	
Rugosidade inicial da ponteira de sacrifício (µm)			1	
Temperatura da água na cuba de ensaio (°C)			25 ± 1	
Tempo (h)	Tempo(min)	Perda de massa (mg)	Δm (mg)	Σm (mg)
	0,0	37500,0	0,0	0,0
	30	37499,6	0,4	0,4
1,0	60	37499,4	0,2	0,6
	90	37499,3	0,1	0,7
2,0	120	37499,3	0,0	0,7
	150	37499,1	0,2	0,9
3,0	180	37498,2	0,9	1,8
5,0	300	37494,6	3,6	5,4
7,0	420	37490,1	4,5	9,9
9,0	540	37483,5	6,6	16,5
11,0	660	37475,5	8,0	24,5
14,0	900	37467,1	8,4	32,9