LUIS BERNARDO VARELA JIMÉNEZ

**ESTUDO DOS MICROMECHANISMOS DE DANO POR CAVITAÇÃO
EM AÇO INOXIDÁVEL UNS S 31803 DE ALTO TEOR DE
NITROGÊNIO COM E SEM ENCRUAMENTO**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Mestre em Ciências

São Paulo

2014

LUIS BERNARDO VARELA JIMÉNEZ

**ESTUDO DOS MICROMECHANISMOS DE DANO POR CAVITAÇÃO
EM AÇO INOXIDÁVEL UNS S 31803 DE ALTO TEOR DE
NITROGÊNIO COM E SEM ENCRUAMENTO**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e Materiais.

Orientador:
André Paulo Tschiptschin

São Paulo
2014

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de abril de 2014.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

Varela Jiménez, Luis Bernardo

Estudo dos micromecanismos de dano por cavitação em aço inoxidável UNS S 31803 de alto teor de nitrogênio com e sem encruamento / L.B. Varela Jiménez. -- versão corr. -- São Paulo, 2014.

104 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Aço inoxidável 2. Cavitação 3. Desgaste dos materiais I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor André Paulo Tschiptschin pela oportunidade da realização deste trabalho, pela confiança e estímulo a mim dispensados, e principalmente por sempre enxergar o ser humano que ele orientava.

A Fundação de Amparo e Pesquisa do estado de São Paulo – FAPESP – que concedeu os recursos financeiros através do projeto 2011/16211-5.

Aos meus pais e minha irmã por compreenderem minha ausência e por me incentivarem a prosseguir.

Aos amigos do laboratório Luis Armando, Anderson Ariza, Mario González, Alan Almeida, Adriano Almeida, Dany Andrade e Daniel Junior pelo apoio e companhia.

A todo o pessoal do Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS) da Universidade de São Paulo, pela disposição e colaboração.

A todos os meus amigos pelo incentivo sempre.

RESUMO

Neste trabalho pretende-se estabelecer relações entre a micro e a nanoestrutura e a resistência à erosão-cavitação em aços inoxidáveis com alto teor de nitrogênio. Estas relações serão determinadas através do estudo dos mecanismos de deformação plástica e degradação observado nas superfícies e na micro e nanoestrutura durante ensaios de cavitação vibracional.

As amostras do aço inoxidável duplex UNS S31803, com aproximadamente 0,9% N – em peso, foram obtidas por nitretação gasosa em alta temperatura, divididas em amostras com nitrogênio em solução sólida e solubilizadas e amostras com nitrogênio em solução sólida e encruadas.

As amostras de ensaio foram submetidas à cavitação vibratória em água destilada. Os mecanismos de dano que operam nas diferentes etapas do desgaste foram analisados utilizando microscópio eletrônico de varredura (MEV) para diferentes tempos de ensaio, analisando sempre o mesmo local através da perda de massa.

A partir dos resultados obtidos nesse trabalho, observa-se que as amostras com nitrogênio em solução sólida e solubilizadas (318HTGN+Sol), e as laminadas (318HTGN+Enc), apresentaram taxa de desgaste 16 e 172 vezes menores, respectivamente, comparadas com o aço AISI 304L solubilizado. Por outro lado, a amostra do aço nitretado, com nitrogênio em solução sólida e solubilizado (318HTGN+Sol), e as laminadas (318HTGN+Enc), apresentaram taxa de desgaste 2 e 17 vezes menores, respectivamente, comparadas com o aço AISI 304L encruado.

Foi possível constatar um aumento considerável do tempo de incubação, o que permitiu, de forma detalhada, acompanhar os mecanismos de deformação e evidenciar nos primeiros estágios da cavitação a formação de bandas de escorregamento. Foi possível, também, observar como os contornos de grão ou de macla, locais preferenciais de nucleação do dano, atuam quando comparados com danos no interior dos grãos.

ABSTRACT

This work aims to establish relationships between micro and nanostructure and cavitation-erosion resistance in high nitrogen stainless steels. These relations will be determined through the study of plastic deformation mechanisms and surface damage, as well as micro and nanostructure during vibratory cavitation testing.

An UNS S 31803 samples with 0.9 N (%wt) were obtained by high temperature gas nitriding. Two sample groups were obtained: solubilized in solid solution and solubilized and work hardened.

Vibratory cavitation tests were performed in distilled water. The damage mechanisms operating in different stages of wear were analyzed for different times in the same location using scanning electron microscopy (SEM). Mass losses were periodically measured during the cavitation-erosion tests.

From the results, it was observed that the (318HTGN+Sol) samples, with nitrogen in solid solution showed wear rates 16.1 times smaller compared to those of the solubilized UNS S30403 steel. The work-hardened (318HTGN+Enc) samples showed wear rates 172.4 times smaller than UNS S30403specimens. The comparison of the 318HTGN+Sol samples with the work-hardened 304L+Enc specimens showed wear rates 2 times smaller, while the 318HTGN+Enc samples showed a wear rate 17 times smaller.

Finally, a considerable increase of incubation time was readily observed, which allowed the detailed observation of the deformation mechanisms and the identification of the slip bands formation during the early stages of cavitation erosion. Additionally it was possible to observe the way the grain boundaries and twin boundaries are damaged, acting as preferential sites where the damage initially occurs.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação esquemática do fenômeno da cavitação: (a) nucleação e colapso de microbolhas emitindo ondas de choque, (b) formação e colapso de micro jatos. Adaptado de.	15
Figura 2- Comportamento dos materiais à cavitação .	20
Figura 3- Esquema do mecanismo de deformação em função da EFE.	24
Figura 4- Modelo representativo da falha de empilhamento para nucleação de martensita. ..	29
Figura 5- Esquema da transformação martensítica $\gamma \rightarrow \epsilon$ (a) planos $\{111\}$ e direções $[112]$ em cada plano da estrutura CFC; (b) três direções de cisalhamento equivalente $[1010]_{hcp}$ para a mesma martensita (0001) ..	30
Figura 6- Diagrama esquemático mostrando as tensões críticas para iniciar a formação de martensita em função da temperatura ..	30
Figura 7- Curvas características da evolução da perda de massa e parâmetros para representação da taxa de erosão cumulativa (a). Em (b) a taxa erosiva instantânea em materiais sujeitos à cavitação, adaptado de .	33
Figura 8- Diagramas de Schaffler (a), DeLong (b), Hull (c), WRC 1992 (d) ..	35
Figura 9- Dureza dos aços UNS S30403 e UNS S31803, como função do teor de nitrogênio.	38
Figura 10- Influência do nitrogênio nas propriedades mecânicas para o aço inoxidável austenítico AISI 304.	39
Figura 11- Efeito da adição de nitrogênio em solução sólida no aço inoxidável austenítico..	40
Figura 12- Efeito do encruamento e do teor de nitrogênio no limite de escoamento do aço Fe-18Cr-(7-18Mn).	41
Figura 13- Instalação utilizada para os tratamentos termoquímicos de nitretação e para os tratamentos de solubilização.....	48
Figura 14- Isopletras do diagrama de fases do aço inoxidável UNS S31803, calculado no programa Thermocalc.....	49
Figura 15- Equipamento de cavitação. Em (a) vista geral, em (b) detalhe do porta amostra com descrição em (c).....	51
Figura 16- Micrografia óptica do aço UNS S31803 no estado como recebido.....	55
Figura 17- Em (a) a micrografia óptica do aço inoxidável AISI 304L e em (b) micrografia óptica sem ataque com o espectro EDS confirmando a presença de inclusões de sulfeto de manganês.	57

Figura 18- Micrografia óptica do aço inoxidável AISI 304L laminado 30%.....	58
Figura 19- Microestrutura do aço inoxidável 318HTGN+Sol. Ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%.	59
Figura 20- Em a) a microestrutura do aço inoxidável 318HTGN+Enc e em b) detalhe da curvatura de uma macla. Ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%.	60
Figura 21- AISI 304L (a) Campo claro, (b) difração da matriz e c) carta de comparação da austenita para o AISI 304L obtidos por MET.	62
Figura 22- Difratomogramas de raios x para o AISI 304L, em a) no estado como recebido e em b) depois de 5 horas de cavitação.	63
Figura23- AISI 304L+Enc em (a) Campo claro, (b) difração da matriz obtidos por MET.	65
Figura24- Difratomogramas de raios x para o AISI 304L, em a) no estado como recebido e em b) após de 9 horas de cavitação.	66
Figura25- Esquema de nucleação da martensita α'	67
Figura26- Aço 318HTGN+Sol (a) Campo claro, (b) difração da matriz obtidos por MET.	68
Figura27- Difratomogramas de raios x para o aço 318HTGN+Sol com 20 h de cavitação.	69
Figura28- Aço 318HTGN+Enc (a) Campo claro, (b) difração da matriz obtida por MET. ...	70
Figura29- Difratomogramas de raios x para o aço HTGN encruado com 20 h de cavitação.	71
Figura30- Perda de massa acumulada em função do tempo de ensaio em experimentos de desgaste EC.	72
Figura31- Micrografia por MEV geral da superfície cavitada por 9 horas para o aço 318HTGN+Sol.	74
Figura32- Início de desgaste por cavitação na amostra do aço 318HTGN+sol, ensaiada durante 9h. O material apresenta pouca deformação plástica, bandas de escorregamento muito finas e início de trincamento por microfratura.	75
Figura33- Micrografias por MEV mostrando a evolução do processo de desgaste EC no aço 318HTGN+Sol para (a) 4 h, (b) 9 h, (d) 16 h, (d) 25 h, (e) 36 h e (f) 49 h de ensaio de desgaste por EC.	77
Figura34- Em (a) Micrografia por MEV geral da superfície cavitada por 9 horas para o aço 318HTGN+Enc e em (b) detalhe das bandas de escorregamento muito finas e formação de pites.....	79
Figura35- Micrografias por MEV mostrando a evolução do processo de desgaste EC no aço 318HTGN+Enc para (a) 4 h, (b) 9 h, (d) 16 h, (d) 25 h, (e) 36 h e (f) 49 h de ensaio de desgaste por EC.	81

Figura36- Início do desgaste por cavitação da amostra do aço AISI 304L solubilizado ensaiado durante 4 h, onde se observa deformação plástica, bandas de escorregamento muito finas e início de arranchamento de material por microfratura.	82
Figura37- Micrografia por MEV apresentando detalhe dos danos. Em (a) contornos de grão e bandas de cisalhamento, em (b) maclas.....	83
Figura38– Micrografias por MEV mostrando a evolução do processo de desgaste EC no aço AISI 304L+Sol. Em (a) e (b) durante 4 h, e em (c) e (d) 9 h.	85
Figura39- Início do desgaste por cavitação da amostra do aço AISI 304L+Enc ensaiada durante 4 h, o qual apresenta bandas de escorregamento muito finas e início de arrancamento através de microfratura.	86
Figura40- Em (a) Micrografia por MEV geral da superfície cavitada por 4 horas para o aço 318HTGN+Enc e em (b) detalhe das bandas de escorregamento muito finas e formação de pites.....	87
Figura41- Micrografias por MEV mostrando a evolução do processo de desgaste EC no aço AISI 304L+Enc para (a) 4 h, (b) 4h, e (c) 9h, (d) 9 h de ensaio de desgaste por EC.....	89
Figura42- Microdureza em função da profundidade da superfície cavitada para os aços (a) HTGN+SOL e (b) HTGN+ENC até 20h de ensaio.....	90
Figura43- Microdureza em função da profundidade da superfície cavitada para os aços 304L até 2h de ensaio.	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Relações de Cr e Ni equivalentes para aços inoxidáveis	34
Tabela 2- Composição química nominal dos aços utilizados.....	47
Tabela 3- Composição química do aço inoxidável austenítico [% em peso].	56
Tabela 4- Tempo de ensaio, período de incubação e taxa de erosão.	73

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	13
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 A CAVITAÇÃO.....	15
2.1.1 Desgaste erosivo por cavitação (EC)	16
2.1.2 Correlação entre erosão por cavitação e propriedades mecânicas.....	18
2.1.3 Correlação entre erosão por cavitação e microestrutura	21
2.1.4 Relação entre EFE - energia de falha de empilhamento e dano por erosão cavitação.....	22
2.2 DEFORMAÇÃO PLÁSTICA	24
2.2.1 Encruamento	25
2.2.2 Martensita induzida por deformação.....	27
2.3 MODOS DE FALHA PRESENTES DURANTE O DESGASTE POR EC.....	31
2.4 AÇOS INOXIDÁVEIS.....	34
2.4.1 Aços inoxidáveis dúplex.....	35
2.4.2 Aços inoxidáveis austeníticos	37
2.4.3 Aços inoxidáveis de alto nitrogênio	37
OBJETIVOS	45
3.1 OBJETIVO GERAL	45
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	45
MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1 MATERIAIS UTILIZADOS.....	47
4.1.1 Materiais no estado como recebido	47
4.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS E TERMOQUÍMICOS	47
4.3 MATERIAIS DE COMPARAÇÃO.....	49
4.4 ENSAIOS DE CAVITAÇÃO VIBRATÓRIA	49
4.5 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E QUÍMICA DOS MATERIAIS ..	52
4.6 ANÁLISES POR MICROSCOPIA	52
4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	52
4.8 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	53
4.9 ANÁLISE QUÍMICA.....	54

4.10ANÁLISE DOS MECANISMOS DE DESGASTE	54
RESULTADOSE DISCUSSÃO.	55
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS EM ESTUDO	55
5.1.1 Aço inoxidável dúplex UNS S31803.....	55
5.1.2 Aço inoxidável austenítico AISI 304L	56
5.1.3 Aço inoxidável austenítico AISI 304L encruado	57
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS NITRETADOS ANTES DOS ENSAIOS DE DESGASTE POR EC	58
5.2.1 Aço inoxidável dúplex UNS S31803 nitretado e solubilizado.....	58
5.2.2 Aço inoxidável dúplex UNS S31803 nitretado e laminado 30%	59
5.3 ANÁLISE MICROESTRUTURAL POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) E DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	61
5.4 ANÁLISE DOS MECANISMOS DE DESGASTE POR EC	71
5.4.1 Aços inoxidáveis com estrutura completamente austenítica e solubilizados	73
5.4.2 Aços inoxidáveis com estrutura completamente austenítica e encruados.....	78
5.4.3 Aço AISI 304L solubilizado.....	82
5.4.4 Aço AISI 304L encruado	85
5.5 AVALIAÇÃO DA MICRODUREZA.....	89
CONCLUSÕES.....	94
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	96
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

INTRODUÇÃO

A cavitação é um fenômeno de desgaste a está presente em grande número de componentes mecânicos e equipamentos submetidos ação de fluidos. Nos líquidos submetidos a diferenças de pressão, pode ocorrer a geração de bolhas ou cavidades de vapor durante o uso do equipamento, as quais podem implodir, liberando ondas de choque e microjatos de alta energia, capazes de provocar dano em superfícies sólidas em sua vizinhança. Os danos causados levam a perdas significativas de massa em sistemas de turbinas a vapor, usinas hidrelétricas, navios, entre outras aplicações.

Para diminuir os efeitos nocivos da erosão por cavitação, o desenvolvimento e otimização de ligas que apresentem melhores resultados quando à cavitação se faz necessário, para aumentar o intervalo entre operações de manutenção e diminuir o desgaste nos equipamentos suscetíveis a este problema. Na seleção de materiais para aplicações nas quais os materiais utilizados ficam sujeitos a danos por cavitação, eleger uma microestrutura particular é muito mais importante que em outras aplicações, dada a natureza dos mecanismos de desgaste envolvidos no processo, que compreendem grandes taxas de deformação plástica.

Os aços inoxidáveis ligados com nitrogênio (HNS- High Nitrogen Steels) têm-se apresentado nas últimas décadas como materiais econômica e tecnologicamente viáveis por serem simultaneamente resistentes ao desgaste e à corrosão, particularmente ao desgaste erosivo por cavitação. Nesse sentido, o tratamento termoquímico de nitretação gasosa em alta temperatura nos aços inoxidáveis é uma alternativa simples e econômica para a produção de peças com altos teores de nitrogênio (entre aproximadamente 0,5 e 1,0% massa), no campo austenítico [TSCHIPTSCHIN, 2000], permitindo obter peças com resistência ao desgaste em meios corrosivos e resistência à cavitação muito superior aos aços inoxidáveis convencionais.

Adicionalmente, considera-se que o efeito benéfico da adição de nitrogênio na resistência à cavitação de aços inoxidáveis pode ser atribuído ao aumento na resistência à deformação plástica, devido a um possível efeito do nitrogênio na diminuição da energia de falha de empilhamento (EFE). A diminuição da energia de falha de empilhamento traz como consequência uma menor mobilidade das discordâncias, pois dificulta a ocorrência de deslizamento cruzado e formação de células de discordâncias, requerendo uma maior tensão

necessária para movimentá-las durante a deformação plástica. Além disso, o nitrogênio em solução sólida também promove maior taxa de encruamento do material, eleva a resistência ao impacto e aumenta a resistência à fluência, sem causar prejuízos significativos à ductilidade e à tenacidade, segundo Hänninen et al (2001).

O objetivo do presente trabalho é estudar os mecanismos de desgaste e os mecanismos de deformação, em aço inoxidável UNS S31803 de alto teor de nitrogênio, com microestrutura austenítica, com e sem deformação plástica, submetidos à cavitação vibratória.

Amostras do aço inoxidável dúplex UNS S31803 foram nitretadas em alta temperatura, obtendo-se um aço inoxidável austenítico de alto teor de nitrogênio. Após a nitretação gasosa uma parte das amostras foi laminada a frio, até atingir 30% de redução da espessura. Para efeito de comparação foram usados dois aços inoxidáveis austeníticos, o UNS S30403, no estado solubilizado, e UNS S30403 laminado a frio até atingir 30% de redução da espessura.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A CAVITAÇÃO

A cavitação pode ser definida como a nucleação, crescimento e colapso repentino, violento e repetido de bolhas em um líquido, as quais podem se formar quando este é submetido a grandes diferenças de pressão. As pressões hidrodinâmicas podem chegar a níveis tão baixos que parte do líquido, ao atingir a sua pressão de vapor, torna-se vapor através da nucleação de bolhas em seu interior [JEAN, 2005].

Quando essas bolhas passam por regiões de maior pressão no interior do fluído sofrem um colapso violento (implosão), em um tempo muito curto (da ordem de milissegundos), liberando ondas de choque e micro jatos altamente energéticos, responsáveis pelo dano da superfície. Todos os líquidos contêm impurezas gasosas, líquidas e sólidas, que constituem locais preferenciais para a nucleação de bolhas de vapor em condições de baixa pressão. Esse fenômeno é mostrado esquematicamente na Figura 1 [HANSSON, 1992].

Figura 1-Representação esquemática do fenômeno da cavitação: (a) nucleação e colapso de microbolhas emitindo ondas de choque, (b) formação e colapso de microjatos. Adaptado de [STECK, 2006].

Na prática, a cavitação é um fenômeno muito comum em tubulações, bombas hidráulicas e válvulas, e as pressões produzidas pelo colapso atingem a ordem de centenas de GPa; podem causar deformação localizada e acentuado desgaste por remoção de material da superfície de qualquer sólido na vizinhança, sendo responsável por custos elevados de manutenção [HANSSON, 1992].

2.1.1 Desgaste erosivo por cavitação (EC)

Quando uma superfície sólida é atingida pelo impacto de partículas, quer sejam, sólidas, líquidas ou gasosas, se diz que o dano provocado por elas é do tipo erosivo. Este é o caso da cavitação, em que mecanismos hidrodinâmicos como ondas de choque e micro jatos, formados durante a implosão das bolhas de vapor na corrente de escoamento, ao atingirem superfícies sólidas, provocam um tipo de desgaste conhecido como desgaste erosivo por cavitação ou simplesmente erosão por cavitação (EC) [HUTCHINGS, 1992; BHUSHAN, 1999; JEAN, 2005].

A erosão das superfícies durante a cavitação é devida à concentração de energia mecânica em áreas muito pequenas da superfície, as quais dependem de fatores como a pressão no líquido, a quantidade, velocidade, tamanho e distribuição das bolhas que implodem, a distância de bolhas individuais até a superfície sólida, e a temperatura e densidade do líquido, resultando em níveis de tensão muito altos que podem exceder em muitas vezes seus limites de escoamento e de resistência. Por exemplo, Hammitt e Heyman [HAMMITT, 1975] descobriram que a quantidade de “pites” de cavitação por unidade de área, aumenta logaritmicamente com a velocidade do fluido e que a taxa máxima de perda de material geralmente varia exponencialmente com a velocidade relativa entre a superfície e o fluido. É importante conhecer a resposta do material às solicitações mecânicas impostas e a forma de absorção da energia de impacto das ondas de choque, seja por deformação elástica, plástica ou fratura [JEAN, 2005].

Dessa forma, correlações entre a resistência à erosão-cavitação de materiais com suas propriedades mecânicas são geralmente muito estudadas, já que a plasticidade do material e

sua capacidade de endurecimento por deformação são dois fatores de extrema relevância na cavitação e podem ser diretamente afetados por mudanças microestruturais e/ou por sua composição química, como por exemplo, a formação de maclas ou transformação martensítica. Além disso, variações na energia de defeito de empilhamento (EFE) e a formação de arranjos cristalinos de curto alcance (SRO) (em outras palavras, os átomos se arranjam dentro das subunidades de modo ordenado e não aleatório), também têm um papel chave, pois afetam a forma como as discordâncias se movem e interagem no interior do material. A suscetibilidade à formação de maclas, também afeta a resposta do material às solicitações mecânicas durante ensaios de cavitação, pois são responsáveis pela absorção de parte da energia da implosão das bolhas e da redução na heterogeneidade da distribuição de tensões no material [WATANGETAL, 2001].

Um dos fatores que têm influência nesse tipo de desgaste é a corrosão. Na avaliação dos danos causados a equipamentos erodidos, observou-se que nem todos os danos foram causados por cavitação. Resultam do sinergismo entre essas duas formas de degradação do material. Os efeitos mecânicos que favorecem o processo eletroquímico de corrosão incluem remoção da camada protetora do metal, provocando o surgimento de pequenas áreas anódicas em grandes áreas catódicas, aumento nas taxas de difusão dos gases reativos dissolvidos na superfície do metal e aumento da taxa de remoção dos produtos de corrosão, com o subsequente aumento na cinética do processo corrosivo [HANSSON, 1992]. A formação de pequenos pites distribuídos na superfície, pode contribuir para o incremento dos danos causados pela cavitação, pois em suas crateras pode ocorrer um efeito de guia de ondas.

Portanto, o efeito final da cavitação vai depender do tipo de corrosão que ocorre no sistema. Por exemplo, observou-se que a cavitação pode aumentar a capacidade dos aços inoxidáveis para se passivar quando são submetidos previamente a tratamento térmico de solubilização. Por outro lado, se o aço estiver sensibilizado, o grau de corrosão intergranular é fortemente aumentado pela cavitação [KWOKET, 1998].

2.1.2 Correlação entre erosão por cavitação e propriedades mecânicas

Na tentativa de estabelecer uma correlação entre a resistência à cavitação e as propriedades mecânicas de materiais homogêneos, Hammit [HAMMITT, 1979] propôs utilizar a propriedade Resiliência Total (correspondente à energia absorvida na deformação elástica somada à energia absorvida na deformação plástica do material):

$$RT = \frac{(LR)^2}{E}$$

Sendo

RT = Resiliência Total;

LR = Limite de Resistência;

E = Módulo de Elasticidade.

Hammit encontrou uma relação em que o MDPR era inversamente proporcional à resiliência total.

$$\frac{1}{MDPR} = C1 \times RT$$

Sendo

MDPR= Profundidade média de penetração

Além dessa, encontrou outra relação em que a profundidade média de penetração era proporcional à dureza Brinell:

$$\frac{1}{MDPR} = C2 \times BHN^{1,8}$$

Relação aproximada para:

$$\frac{1}{MDPR} = C2 \times BHN^2$$

Assim, de acordo com Hammit pode-se afirmar que a resistência à cavitação dos materiais homogêneos é proporcional à capacidade dos mesmos de absorver energia por

deformação elástica-plástica sem fraturar, associando a dureza, uma propriedade mais facilmente mensurável, com a resistência à cavitação.

Baseados nessa ideia, porém para materiais heterogêneos, as tentativas de alguns autores de correlacionar a resistência à erosão por cavitação com a dureza, ou com quaisquer outras propriedades mecânicas que o material possuía antes da cavitação, não foram coroadas de pleno êxito. Algumas vezes, essas tentativas não têm nenhuma fundamentação, possivelmente por se tratarem de materiais com microestrutura heterogênea. [PROCOPIAK, 2000] mostraram através de experiências com o Stellite 21 e o Hidroloy 914, com diferentes acabamentos superficiais, mas durezas semelhantes, que a resistência à erosão por cavitação de um material não está relacionada com a sua dureza, pois apresentaram resistência à erosão por cavitação distintas. Algumas das correlações de dureza e resistência à erosão por cavitação existentes têm aplicabilidade limitada a certos grupos de materiais. [RAO, 1987; REBELLO, 1987; McCAUL, 1996].

Devido ao caráter pulsatório dos fenômenos causados por erosão por cavitação, Karami [KARAMI, 1989] considera que o tipo de dano tem características próprias que não podem ser correlacionadas com propriedades mecânicas estáticas. Portanto, sugerem que a resistência à fadiga dos materiais é a propriedade que mais se aproxima da resistência à cavitação.

Diversos pesquisadores, entre eles Okada e Iwai [OKADA, 1990], Richman e McNaughton [RICHMAN, 1990], Rao e Kung [RAO, 1987], Filippin e Lira [RILIPPIN, 2001], sugerem que o processo de erosão por cavitação é causado pela fratura por fadiga sob repetição de pequenos carregamentos. Assim com pequeno número de carregamentos com grandes cargas, resultando para as ligas dúcteis, no estágio inicial, uma superfície altamente deformada, sem que haja desprendimento de material. Em consequência, o tempo de incubação pode ser mais bem relacionado com a resistência à fadiga do material. Xiaojun [XIAOJUN, 2002] verificou uma forte correlação entre os parâmetros de deformação cíclica (fadiga) e taxas de erosão por cavitação, mostrando que a resistência ao dano por cavitação, medida tanto pelo tempo de incubação como pela taxa de perda de massa, apresenta uma boa correlação com a resistência à fadiga. Entretanto, há um valor limite acima do qual os carregamentos cíclicos de impacto começam a contribuir para a fratura frágil do material e

maior perda de massa. Este valor crítico depende do tipo de material, tratamento térmico, estrutura cristalina etc., ver Figura 2 [POHL, 1996].

Frequentemente os materiais frágeis exibem falhas catastróficas, causadas pela propagação fácil de trincas na superfície ou nos contornos de grão, consequência da sua baixa capacidade de absorção de energia durante a deformação por impacto. Isto ocorre porque a energia absorvida para remover um dado volume de material por trincamento é muito menor do que a energia necessária para remover o mesmo volume de material por deformação plástica, sendo esta a razão porque os materiais frágeis são geralmente pouco resistentes à cavitação. Eles não apresentam deformação inicial e a perda de massa ocorre nos períodos iniciais do ensaio [PROCOPIAK, 1997].

Na figura 2 [POHL, 1996] é apresentado o comportamento dos materiais dúcteis e frágeis frente ao processo de cavitação. Nessa figura, Pohl faz uma junção das propriedades mecânicas com os períodos de incubação e estabilidade para aços dúcteis e frágeis. No caso do material dúctil, as propriedades mecânicas estão ligadas diretamente aos mecanismos de deformação, determinando assim uma maior ou menor absorção da energia liberada pelo impacto das bolhas de vapor contra a superfície do material. Pode-se notar, também, que para materiais frágeis há perda de material sem necessidade de ocorrência de deformação prévia.

Figura 2-Comportamento dos materiais à cavitação [POHL, 1996].

2.1.3 Correlação entre erosão por cavitação e microestrutura

A resistência à erosão por cavitação está relacionada não só com a microestrutura do material, mas também com a microestrutura formada por alterações estruturais devidas à ação do impacto dos microjatos. Portanto, quanto maior o tempo necessário para alteração microestrutural, maior será o período de incubação, consequentemente maior será a resistência à erosão por cavitação.

Segundo Richman¹ (1972 apud [XIAOJUN, 2002]) a microestrutura que apresenta o melhor desempenho à cavitação é aquela que apresenta a fase austenítica metaestável γ (CFC), que pode se transformar sob a ação do impacto de bolhas implodidas e microjatos, em uma estrutura composta por uma combinação de γ mais martensita ε (HC) e martensita α' (CCC), induzidas por tensões geradas pela cavitação. Este tipo de transformação caracteriza-se por uma elevada absorção de energia, promovendo um aumento do período de incubação e uma redução na taxa de perda de massa. Adicionalmente, alguns estudos observaram que a resistência à erosão-cavitação de um material com mais de uma fase irá depender da quantidade dessa e sua dispersão na matriz. A presença de uma segunda fase fina e dispersa na estrutura melhora a resistência à erosão por cavitação. Entretanto, uma segunda fase mais grosseira permite que as trincas se propaguem mais facilmente pelos contornos das fases [XIAOJUN, 2002]. No caso dos aços inoxidáveis de estrutura dúplex (austenita e ferrita), o fenômeno de cavitação tende a iniciar e ser mais severo na ferrita, pois sua estrutura CCC não resiste à elevada deformação. Por outro lado, ligas constituídas de uma microestrutura com carbonetos refinados dispersos na matriz apresentam um aumento na resistência a erosão-cavitação, pois os carbonetos influenciam a distribuição de tensões na fase austenítica [CUPPARI, 1999].

¹R. H. Richman, “Deformation-Induced Martensite and Resistance to Cavitation Erosion”, *Journal de physique IV*, vol. 5, pp. C8-1193-1198, 1995.

2.1.4 Relação entre EFE - energia de falha de empilhamento e dano por erosão cavitação

Os metais com estrutura CFC e HC, são formados por uma sequência de empilhamento de planos atômicos compactos, arranjados regularmente através do espaço. Porém, em algumas situações podem ocorrer falhas na sequência de empilhamento dos planos compactos devidos à deformação plástica ou formação de aglomerados de defeitos puntiformes, criados por irradiação do material com partículas pesadas de alta energia ou ainda por têmpera, resultando em estruturas diferentes em pontos localizados dos cristais formados. Por exemplo, uma falha de empilhamento em um cristal cúbico de face centrada (CFC), poderia ser identificada como a formação de uma camada de um cristal hexagonal compacto (HC) na sua sequência de planos atômicos. A esse defeito cristalino (falha de empilhamento - FE), está associado um determinado nível de energia (E), dependente da composição química dos metais e ligas [PADILHA, 1997].

Materiais com baixa energia de falha de empilhamento por unidade de área (EFE) apresentam geralmente discordâncias parciais bem separadas e formação de arranjos planares de discordâncias, devido à maior dificuldade de ocorrência de escorregamento com desvio (cross-slip). A tensão necessária para recombinar essas discordâncias parciais dependerá da distância de equilíbrio de separação entre elas, as quais dependerão da magnitude da EFE. Nesses materiais ocorre uma distribuição mais homogênea de discordâncias, uma menor tendência à formação de células de discordâncias e o escorregamento com desvio é restrito, propiciando uma maior resistência mecânica, maior taxa de encruamento, baixa taxa de fluência e uma maior suscetibilidade à formação de martensita induzida por deformação, como no caso de aços inoxidáveis austeníticos. Já em materiais com mais alta EFE, uma menor tensão é necessária para recombinar as discordâncias parciais, já que a distância entre elas é pequena e é maior a facilidade para ocorrer escorregamento com desvio (cross-slip) de discordâncias. A adição de alguns elementos como o Si, Cr ou Mn, em certas porcentagens, tende diminuir a EFE [GAVRILJUK, 1996] e como já mencionado, dificultando a ocorrência de deslizamento cruzado e formação de células de discordâncias, fazendo com que a deformação da estrutura cristalina ocorra por formação de maclas ou por transformação de fase induzida. Por exemplo, nos aços inoxidáveis austeníticos e austeníticos dúplex, concentrações de Cr abaixo de 20% causam diminuição da EFE, enquanto que elementos como C e Ni a aumentam [PADILHA, 1997; PROCOPIAK, 2000].

Com base nos estudos microestruturais das ligas à base de cobalto sujeita à cavitação, Woodward em 1972, postulou o conceito da energia de falha de empilhamento (EFE) como fator chave na resistência à cavitação de uma liga [McCAUL, 1996]. Diversos outros pesquisadores, dentre eles, Richman e McNaughton [RICHMAN, 1990], Pohl [POHL, 1996], em seus artigos reconheceram também que a EFE é o parâmetro estrutural que regula a influência do comportamento à erosão por cavitação dos materiais. Richman observou que o comportamento da erosão por cavitação nos aços inoxidáveis austeníticos tinha uma variação monotônica com EFE, tanto nos aços inoxidáveis com transformação martensítica como nos que não apresentam transformação martensítica, e encontrou que os aços inoxidáveis com transformação martensítica são mais resistentes à erosão por cavitação que os aços que não têm transformação martensítica com EFE semelhante.

Os esforços cíclicos causados por cavitação e a reversão da martensita são processos de absorção de energia que contribuem para a resistência à erosão por cavitação [XIAOJUN, 2002]. Simoneau e colaboradores [SIMONEAUET, 1987] verificaram também que os materiais com maior resistência à erosão por cavitação são aqueles que apresentam uma microestrutura com baixa energia de falha de empilhamento. Observaram que para ligas CFC, a resistência à cavitação está relacionada à EFE e as propriedades de fadiga do material. Em seus estudos sobre as ligas Ireca (Improved Resistance Cavitation) mostram a correlação entre a EFE e os efeitos da deformação nesses materiais (Figura 3). Por esse gráfico verifica-se que à medida que a EFE diminui, dificulta-se o escorregamento com desvio, o que propicia a formação de maclas, bem como a formação de martensita ϵ e α' .

Hart e colaboradores [HART, 2005] e Karimi [KARIMI, 1989] afirmam que a baixa EFE em conjunto com o encruamento causado pela cavitação promove escorregamento planar, maclas de deformação e transformações martensíticas, o que segundo Simoneau e colaboradores (Simoneau et al², 1987 apud [RIBEIRO, 1990]), são essenciais para o incremento da resistência à fadiga e, conseqüentemente, da resistência à cavitação.

²Simoneau, R., Lambert, P, Simoneau M., Dickson J. I. and L'Esperance G. L. Cavitation erosion and deformation mechanisms of Ni and Co austenitic stainless steels, IREQ, 1987.

Figura 3-Esquema do mecanismo de deformação em função da EFE [SIMONEUAU, 1987].

2.2 DEFORMAÇÃO PLÁSTICA

Em 1934, Egon Orowan, Michael Polanyi e G. I. Taylor, quase que simultaneamente, propuseram que a deformação plástica poderia ser explicada em termos da teoria das discordâncias. As discordâncias podem se movimentar se os átomos de um dos planos vizinhos ao defeito tiverem a sua ligação química quebrada e restabelecida com os átomos situados no final do plano extra, sobre o defeito cristalino, no caso de uma discordância em cunha.

O plano extra de átomos se move devido à ação de uma tensão de cisalhamento, por um processo de quebra e restabelecimento de ligações químicas (uma ou poucas por vezes). A energia necessária para quebrar uma única ligação química é muito menor que a energia necessária para a quebra de todas as ligações entre átomos situados no plano de escorregamento de uma só vez. Esse modelo simples permite prever que a deformação plástica dos cristais ocorre sob níveis de tensão muito menores que o teoricamente necessário para quebrar as ligações atômicas, todas de uma só vez em um cristal perfeito. Em muitos materiais, particularmente os metais dúcteis, as discordâncias são responsáveis pela deformação plástica e a energia necessária para movê-las é menor que energia necessária para fraturar o material [HULL, 2001].

Durante a deformação plástica, as discordâncias movimentam-se, multiplicando-se e interagindo entre si; formando degraus e emaranhados e assim ficando bloqueadas, tornando o material mais resistente à deformação, sendo necessárias tensões cada vez maiores para provocar uma deformação adicional. Este fenômeno é chamado de encruamento (ou endurecimento por deformação) [PADILHA, 2000].

A microestrutura deformada pode ser observada e caracterizada em dois níveis: Em a) por microscopia óptica ou microscopia eletrônica de varredura, sendo possível visualizar linhas e degraus de escorregamento e sua interação com contornos de grão, maclas, partículas de segunda fase etc. E em b) microscopia eletrônica de transmissão, através da qual se pode caracterizar as discordâncias, sua distribuição e sua interação com outras características microestruturais. Essa ferramenta permite estudar a subestrutura de discordâncias.

As mudanças estruturais levam às mudanças nas propriedades dos metais deformados, como o aumento de dureza, na resistência mecânica e diminuição da permeabilidade magnética, (de austenita para martensita há aumento na magnetização, essa propriedade é bem importante magneticamente), entre outras [SEVILLANO, 1981].

2.2.1 Encruamento

Quando um sólido cristalino é deformado plasticamente, torna-se mais resistente à deformação e uma tensão cada vez maior é necessária para promover deformação adicional. A este mecanismo chamamos de encruamento. O encruamento ocorre em um material cristalino porque esses materiais se deformam plasticamente pelo movimento de discordâncias e essas interagem entre si e com outras imperfeições, o que leva à redução na mobilidade média das discordâncias. Em policristais, a deformação plástica é inerentemente heterogênea, ou seja, varia de grão para grão e mesmo em um único grão devido, entre outros fatores, à diferença de orientação cristalina e restrições da vizinhança.

Do ponto de vista de deformação plástica, a principal diferença entre o metal puro e um metal ligado é que os campos de tensão elástica dos elementos em solução sólida interagem com os campos de tensão das discordâncias, diminuindo a sua mobilidade. Por essa

razão, existe uma tendência para que as soluções sólidas apresentem densidades de discordâncias mais altas e mais homoganeamente distribuídas, em comparação com os respectivos metais puros.

Entre os principais fatores que influenciam a microestrutura do metal encruado se encontra a energia de falha de empilhamento, a temperatura, quantidade e velocidade de deformação. Aços com alto teor de nitrogênio com baixa EFE, o que faz com que apresentem uma maior densidade de discordâncias do que um material com alta EFE, portanto, quando deformado, suas discordâncias possuem baixa mobilidade, por estarem separadas em parciais muito afastadas entre si, dificultando a ascensão de discordâncias e o escorregamento com desvio. A baixa mobilidade faz com que adotem uma distribuição planar, conforme descrito em [PADILHA, 2000].

Os fatores que mais contribuem para o aumento do limite de resistência dos aços inoxidáveis austeníticos metaestáveis (aqueles transformáveis para martensita por deformação) são a formação de martensita induzida por deformação e a alta resistência mecânica dessa fase. Adições de manganês, níquel, cromo e nitrogênio reduzem o limite de resistência dos aços austeníticos metaestáveis, uma vez que o efeito de estabilização desses elementos sobre a austenita (forma-se menos martensita) é mais pronunciado que o efeito de endurecimento por solução sólida. Durante o encruamento do material em um ensaio de tração, a formação de martensita induzida por deformação, tende a endurecê-lo e a inibir a estrição e a redução em área. A ductilidade que é medida pela redução de área, está relacionada, portanto, à quantidade de martensita induzida por deformação e está é dependente da temperatura [WANG, 2008].

O mesmo trabalho Wang et al. (2008) afirma que tanto a temperatura quanto o teor de nitrogênio afetam as propriedades mecânicas de aços inoxidáveis com baixo teor de carbono. Conforme citado pelos autores, encontraram resultados bastantes controversos referentes ao coeficiente encruamento (n). Em um aço austenítico de alto teor de nitrogênio, isento de níquel, cuja composição é 18Cr–16Mn–2Mo–0.66N, esses autores encontraram que diminuições de temperatura no intervalo entre 293K e 253K causavam diminuição da EFE, aumentando o valor do n . No aço 316LN também foi encontrado que o coeficiente de encruamento n aumenta com o decréscimo da temperatura, mas estes resultados não servem de comparação, pois ocorreu a transformação martensítica. Por outro lado, em estudos

anteriores havia sido encontrado que o aumento do teor de nitrogênio na liga Fe–7Cr–(8–10) Mn–5Ni causou uma diminuição do coeficiente de encruamento n [SIMMONS, 1997]. Assim, pode-se dizer que esse resultado é conflitante com os apresentados em grande parte da literatura e por isso os autores, sugerem que este comportamento poderia ser explicado por outros mecanismos, como por exemplo, a formação de barreiras de Lomer-Cottrell durante a deformação plástica ou pelo ordenamento de curto alcance dos átomos de nitrogênio [WANG, 2008].

2.2.2 Martensita induzida por deformação

Durante a deformação plástica a maioria dos aços inoxidáveis austeníticos não são termodinamicamente estáveis à temperatura ambiente. Por isso, quando for aplicada uma deformação nesse tipo de aço, além do deslizamento de discordâncias na austenita, pode ocorrer simultaneamente maclas de deformação e transformações de martensita induzida por deformação, acima da tensão de escoamento. O tipo de transformação austenita para martensita pode ser caracterizado por duas temperaturas diferentes:

- Pela temperatura M_s , correspondente ao aparecimento da martensita, proveniente da transformação da austenita devido ao resfriamento;
- Pela temperatura M_d , quando a formação da martensita é induzida por deformação plástica.

De uma maneira geral, a transformação martensítica pode ser definida como uma transformação de fase adifusional, na qual os átomos se movem cooperativamente por um mecanismo de cisalhamento.

No caso de aços inoxidáveis austeníticos a formação de martensita por resfriamento tende a ser pouca. Desse modo, à medida que o material é deformado plasticamente, criam-se novos sítios preferenciais de nucleação martensítica, como bandas de cisalhamento, locais de falha de empilhamentos, martensita ϵ e maclas de origem mecânica, os quais têm função importante na transformação martensítica nos aços inoxidáveis austeníticos. Conforme

observado por Mangone e Thomas (1970), a quantidade de martensita ε aumenta com a deformação plástica, atingindo um valor máximo e, em deformações maiores, diminui, enquanto que a quantidade de α' aumenta progressivamente. Esta observação os levou a concluir que a martensita α' nucleia a partir da fase ε , ou seja, a martensita α' é termodinamicamente mais estável do que a fase ε . Sendo proposta pelos autores a sequência de transformação $(\gamma) \rightarrow (\varepsilon) \rightarrow (\alpha')$. No entanto, a presença da fase intermediária HCP é fortemente dependente da composição e do modo de deformação.

A reação martensítica induzida por deformação é complexa e dinamicamente associada às discordâncias, maclas e à fase martensítica intermediária ε . Portanto, a quantidade de martensita induzida por deformação plástica tende a aumentar com o aumento do grau de deformação, com a diminuição de temperatura de deformação e com o aumento da taxa de deformação.

Nos aços austeníticos metaestáveis, a estabilidade da austenita em relação à transformação martensítica induzida por deformação é tanto maior quanto menor for o valor de M_d (maior temperatura em que se pode transformar austenita em martensita com o auxílio da aplicação de tensão). Portanto, conhecer o efeito da composição química na temperatura M_d é importante. Esta temperatura é difícil de ser determinada e a estabilidade da austenita em relação à transformação martensítica induzida por deformação é geralmente avaliada por meio do parâmetro M_{d30} , este parâmetro mostra que tanto os elementos gamagênicos quanto os alfa gênicos estabilizam a austenita em relação à martensita induzida por deformação. Além disso, M_{d30} representa a temperatura na qual se forma 50% de martensita α' para uma deformação verdadeira de 30% no ensaio de tração. Este parâmetro está relacionado à composição química do aço, (% em massa dos elementos) de acordo com a expressão (NOHARA, 1977) apud Talonen (2004).

$$M_{d30} (^{\circ}\text{C}) = 551 - 462(\% \text{C} + \% \text{N}) - 9,2(\% \text{Si}) - 8,1(\% \text{Mn}) - 13,7(\% \text{Cr}) \\ - 29(\% \text{Ni} + \% \text{Cu}) - 18,5(\% \text{Mo}) - 68,9(\% \text{Nb}) - 1,42(\text{TG} - 8)$$

Onde TG é o tamanho de grão ASTM.

De acordo com a equação de Md30, tem-se que para o aço UNS S31803 nitretado a temperatura $Md30 = -420^{\circ}\text{C}$, com o qual se assegura que não haverá transformação da fase martensítica durante a deformação por laminação.

Em aços inoxidáveis austeníticos com baixa energia de falha de empilhamento intrínseca, a formação da martensita ϵ é usualmente explicada pelo modelo exposta na Figura 4.

Figura 4- Modelo representativo da falha de empilhamento para nucleação de martensita [BRACKE, 2006].

Tal fato mostra que com o movimento das discordâncias parciais através do material, a sequência de empilhamento da estrutura CFC começa a mudar para uma sequência de empilhamento de HCP.

A estrutura CFC da austenita deforma por deslizamento no plano (111), com sequência de empilhamento ABCABCABC. Os deslizamentos entre os planos podem resultar em sequências de empilhamentos ABCA/CAB gerando uma estrutura HCP. Isso significa que uma pequena área com empilhamento HCP é formada no interior da estrutura CFC, apresentando assim uma falha de empilhamento do tipo intrínseca, gerando então a fase paramagnética martensita ϵ .

Segundo Yang, (2006), a transformação ($\gamma \rightarrow \epsilon$) ocorre cristalograficamente pelo movimento de $1/6\langle 112 \rangle$ das discordâncias parciais de Shockley [YIN, 1994], tendo como característica uma deformação elástica. Na austenita existem quatro planos {111} e três direções $\langle 112 \rangle$ em cada plano {111} mostradas na Figura 5(a). Os planos atômicos ao longo das três direções $\langle 112 \rangle$ no mesmo plano {111} produzem exatamente a mesma estrutura da

martensita ϵ , apesar de diferentes mudanças de forma que podem causar (Figura5b) [YANG, 2006].

Figura 5- Esquema da transformação martensítica $\gamma \rightarrow \epsilon$ (a) planos $\{111\}$ e direções $[112]$ em cada plano da estrutura CFC; (b) três direções de cisalhamento equivalente $[1010]$ hcp para a mesma martensita $(0001) \epsilon$ [YANG, 2006].

Na Figura 6 mostra-se esquematicamente como acontece o processo de formação da martensita. Acima de M_s a transformação da austenita para martensita por deformação pode ser através de tensões elásticas (stress-assisted) ou plásticas (strain-induced). Nessa faixa de temperatura (trecho BC), a austenita é deformada e a nucleação da martensita α' é induzida por deformação plástica, cuja tensão aplicada correspondente permanece aproximadamente constante (início do trecho BC). Nesse caso, a nucleação da martensita dependerá da formação de novos sítios, os quais aparecem como produto das interações entre as discordâncias [MAMANI, 2011]. Mangonon e Thomas (1970) propuseram que existe uma relação linear entre o limite de escoamento e a fração volumétrica de α' .

Figura 6- Diagrama esquemático mostrando as tensões críticas para iniciar a formação de martensita em função da temperatura [MAMANI, 2011]

A martensita α' tem estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) com morfologia de placas, cercada também por placas de austenita dos planos (111). Essa possui alta magnetização (ferromagnética), enquanto que a fase ϵ , de estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), possui magnetização praticamente nula (paramagnética) e é formada nos planos compactos (111) da austenita, sendo muito similar a maclas de deformação em regiões com alta energia de falha de empilhamento também formadas nos mesmos planos. Normalmente a fase α' é formada diretamente da austenita, enquanto que a fase ϵ é considerada uma fase intermediária: porém, a transformação direta é possível [MANGONON, 1970].

2.3 MODOS DE FALHA PRESENTES DURANTE O DESGASTE POR EC

O fenômeno da erosão por cavitação tem sido observado em todo tipo de material sólido. Metais duros ou moles, dúcteis ou frágeis, quimicamente ativos ou inertes, todos sofrem danos quando expostos à cavitação. Essa forma de dano ocorre pela combinação de ondas de choque e fadiga de baixo ciclo, como resultado de tensões geradas durante o colapso de bolhas de cavitação [RICHMAN, 1990]. Assim, os mecanismos de falha vão depender das propriedades dos contornos de grão, da presença e interação de bandas de escorregamento persistentes, sendo que as propriedades dos contornos de grão afetam as propriedades mecânicas dos materiais policristalinos, entre elas a tenacidade à fratura [BEDKOWSKI, 1999; RHO, 2000].

A avaliação do processo erosivo provocado pela cavitação pode ser focada, tanto qualitativamente, através de análise microscópica (avaliação do aspecto superficial por microscopia), quanto quantitativamente pela escolha de um determinado parâmetro de desgaste (rugosidade ou perda de massa em função do tempo), e independente do tipo de material submetido à erosão por cavitação, o desenvolvimento do processo erosivo em função do tempo de exposição se apresentará, normalmente, em quatro períodos ou estágios distintos, como indicado na Figura 7 e relacionadas a seguir em:

1. Incubação: tempo durante o qual o material não apresenta perda de massa. A energia de colapso é dissipada por deformação elástica ou plástica, com efeito de endurecimento superficial. A superfície já mostra algumas modificações como indentações, ondulações, delineamento dos contornos de grãos, planos de deslizamento e trincas. Os materiais frágeis não apresentam tempo de incubação, e a perda de massa é observada desde o início, sendo a formação de trincas o principal mecanismo. A determinação da duração desse período depende da precisão do equipamento utilizado para a medida de perda de massa.
2. Aceleração: quando a capacidade de absorver energia do material é esgotada, a deformação plástica subsequente leva ao desprendimento de material e à propagação de trincas próximas à superfície, sendo mais intensa em regiões de elevada concentração de deformação, como contornos de grão, maclas e regiões que apresentam transformação de fase induzida por deformação. O resultado é uma taxa acelerada na remoção de material. A taxa de erosão pode aumentar ou se manter constante dependendo do tipo do material e das condições de cavitação. As crateras e os pites estão associados de alguma maneira à natureza do material.
3. Atenuação: é o estágio no qual há um decréscimo da taxa de erosão, função de fatores como propriedades do material e interações entre fluxo de líquido e superfície. Aparecem crateras isoladas e profundas na superfície do material.
4. Estabilidade: Nessa etapa a taxa erosiva torna-se quase constante (regime permanente).

Figura 7- Curvas características da evolução da perda de massa e parâmetros para representação da taxa de erosão cumulativa (a). Em (b) a taxa erosiva instantânea em materiais sujeitos à cavitação, adaptado de [ASTM G32-98].

2.4 AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis são ligas a base de ferro resistentes à corrosão, que possuem no mínimo 10,5% de cromo, que é a quantidade necessária para garantir a formação de uma camada passiva de Cr_2O_3 , a qual impede a ocorrência de corrosão em meios oxidantes (daí o nome aços inoxidáveis). Esses materiais podem exibir, também, valores elevados de outras propriedades não menos importantes, como resistência ao impacto e relação resistência/peso, além de possuírem vida útil longa e de serem 100% recicláveis. A excelente resistência à corrosão dos aços inoxidáveis deve-se à capacidade que esses materiais têm de se passivar (formar um filme superficial protetor da ordem de $0,013\mu\text{m}$ de espessura, em ambientes corrosivos. Este filme tem a capacidade de se reconstruir muito rapidamente ao ser danificado, mantendo uma proteção permanente do material. Outros elementos são adicionados para melhorar características particulares, incluindo o níquel, molibdênio, cobre, titânio, alumínio, silício, nióbio e nitrogênio. O carbono está geralmente presente em quantidades na faixa de 0,03% a 1,00%, em certos materiais martensíticos.

Embora existam mais de 60 especificações de aços inoxidáveis comerciais, esses podem ser divididos em 5 grupos, conforme características microestruturais da liga, sendo: austenítico, ferrítico, martensítico, dúplex (ferrítico-austeníticos) e endurecíveis por precipitação. Por serem Cr e o Ni os principais elementos de liga desses aços, tem-se uma classificação das diferentes relações para a determinação das fases em função da variação do teor equivalente desses dois elementos. A Tabela 1 lista as principais relações utilizadas na definição das fases presentes em aços inoxidáveis.

Tabela 1-Relações de Cr e Ni equivalentes para aços inoxidáveis [LIPPOLD, 2005].

Diagrama	Ano	Cromo equivalente [%]	Níquel Equivalente [%]
Schaeffler	1949	$\text{Cr} + \text{Mo} + 1,5\text{Si} + 0,5 \text{ Nb}$	$\text{Ni} + 0,5\text{Mn} + 30\text{C}$
DeLong	1956	$\text{Cr} + \text{Mo} + 1,5\text{Si} + 0,5 \text{ Nb}$	$\text{Ni} + 0,5\text{Mn} + 30\text{C} + 30\text{N}$
Hull	1973	$\text{Cr} + 1,21\text{Mo} + 0,48\text{Si} + 0,14\text{Nb} + 2,27\text{V} + 0,72\text{W} + 2,20\text{Ti} + 0,21\text{Ta} + 2,48\text{Al}$	$\text{Ni} + (0,11\text{Mn} - 0,0086\text{Mn}^2) + 24,5\text{C} + 14,2\text{N} + 0,41\text{Co} + 0,44\text{Cu}$
Hammar e Svernnson	1979	$\text{Cr} + 1,37\text{Mo} + 1,5\text{Si} + 2\text{Nb} + 3\text{Ti}$	$\text{Ni} + 0,31\text{Mn} + 22\text{C} + 14,2\text{N} + \text{Cu}$
WRC 1992	1992	$\text{Cr} + \text{Mo} + 0,7\text{Nb}$	$\text{Ni} + 35\text{C} + 20\text{N} + 0,25\text{Cu}$

As quantidades de ferrita, martensita e austenita presentes na microestrutura de aços inoxidáveis resfriados rapidamente, são normalmente estimadas pela utilização dos diagramas Schaeffler, DeLong, Hull e WRC 1992, visualizados na Figura 8.

a)

b)

c)

d)

Figura 8- Diagramas de Schaeffler (a), DeLong (b), Hull (c), WRC 1992 (d) [LIPPOLD, 2005].

2.4.1 Aços inoxidáveis dúplex

Os aços inoxidáveis dúplex podem ser definidos como uma família de aços contendo duas fases, ferrita e austenita. São ligas Fe-Cr-Ni que, em temperaturas de tratamento térmico e de serviço, apresentam uma microestrutura na qual a ferrita e austenita estão presentes em quantidades relativamente grandes, com frações volumétricas aproximadamente iguais. Nas

etapas iniciais de seu desenvolvimento, o aço dúplex continha baixos teores de nitrogênio, era bastante suscetível à corrosão por pites. O aço inoxidável dúplex mais moderno contém percentuais mais elevados de nitrogênio (0,2 a 0,32% em massa) necessitando níveis altos de manganês para assegurar a solubilidade do nitrogênio, que ademais previnem a precipitação de nitretos de cromo, o que confere a austenita uma resistência à corrosão por pite menor, comparável a da ferrita. Os aços inoxidáveis dúplex são praticamente imunes à corrosão localizada, possuem elevada resistência à corrosão sob-tensão, elevado limite de escoamento (quase o dobro dos aços inoxidáveis austeníticos) e resistência a corrosão generalizada similar quando comparado com os aços inoxidáveis austeníticos de composição semelhante [NILSSON, 1992; GARZÓN, 2004; MESA, 2010]. Por outro lado, se for realizado nesses aços um tratamento termomecânico entre 900° C e 1000° C, eles podem apresentar superplasticidade, ou seja, alta ductilidade a altas temperaturas. Em geral, a temperatura de trabalho deve estar entre -50 e 300° C, pois fora desse intervalo sofrem queda acentuada da tenacidade, já que suas propriedades são intermediárias entre os aços ferríticos e austeníticos.

As características mais marcantes desses aços resultam da atuação de mecanismos que dependem da composição química de cada liga, ou seja, os efeitos dos elementos de liga em solução sólida substitucional e em solução sólida intersticial, particularmente do N, e também da fração volumétrica de cada uma das fases. Os elementos de liga como o níquel, cobre, manganês e nitrogênio tendem a promover a formação da austenita. Por outro lado, elementos de liga como o cromo, molibdênio e silício tendem a promover a formação da ferrita. Ou seja, a existência da microestrutura bifásica nos aços inoxidáveis dúplex é determinada pela partição preferencial dos elementos de liga que compõem as fases ferrítica e austenítica.

Em função de sua composição química, os aços inoxidáveis dúplex podem ser separados em três grupos principais, formando diversas combinações de propriedades mecânicas e de corrosão.

Aços inoxidáveis dúplex de baixa liga: devido ao menor teor de elementos de liga são materiais econômicos, não possuem molibdênio na composição química e podem substituir aços inoxidáveis austeníticos como o AISI304L/316 [SEENATORE, 2007].

Aços inoxidáveis dúplex de média liga: nessa família enquadram-se os aços tipo dúplex mais utilizados. Um aço típico é o UNS S31803 (SAF 2205). Apresenta resistência à

corrosão intermediária entre os austeníticos comuns AISI304L/316L e aços inoxidáveis superausteníticos com 5 e 6% de molibdênio [SEENATORE, 2007].

Aços inoxidáveis dúplex de alta liga: comumente designados por superdúplex. O UNS S32750 (SAF 2507) apresentam elevada resistência à corrosão, comparável aos superausteníticos que possuem entre 5 e 6% de molibdênio [SEENATORE, 2007].

2.4.2 Aços inoxidáveis austeníticos

Em geral são ligas Fe-Cr-Ni ou Fe-Cr-Mn-N que apresentam estrutura cúbica de faces centradas. São materiais não magnéticos e não podem ser endurecidos por tratamento térmico, mas sim por encruamento, porém, possuem baixo limite de escoamento. Tipicamente a composição típica dos aços austeníticos varia entre: 16 a 19% de Cr; 6 a 22% de Ni; 0,03 a 0,25% de C e 2% de Mn, podendo conter outros elementos como Ti, Nb, Ta, etc [KRAUSS, 2005]. Esse tipo de aço é suscetível à corrosão sob tensão e sensitização por precipitação de carbonetos em contornos de grão. Para minimizar a ocorrência de sensitização, há uma série de aços austeníticos com teores de carbono abaixo de 0,03% em massa (por exemplo, AISI 304L e AISI 316). Suas principais aplicações abrangem as indústrias farmacêuticas, alimentícia, química, petroquímica, aeronáutica, nuclear, artística, arquitetônica, entre outras.

2.4.3 Aços inoxidáveis de alto nitrogênio

O estudo e o desenvolvimento de novos aços de elevado teor de nitrogênio (maior que 0,08% em aços ferríticos e maior que 0,4% em aços austeníticos) têm mobilizado equipes de pesquisadores em todo o mundo. Inúmeros trabalhos têm relatado melhorias de propriedades de resistência mecânica e à corrosão de aços inoxidáveis martensíticos e austeníticos. As melhorias dessas propriedades estão associadas às diferenças na configuração eletrônica da rede cristalina, distribuição e mobilidade das discordâncias e à distribuição atômica nas soluções sólidas Fe-Cr-N, quando comparadas com soluções sólidas Fe-Cr-C [GAVRILJUK,

1999]. A substituição do carbono por nitrogênio muda o caráter das ligações químicas, tornando-as mais metálicas e menos covalentes.

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis martensíticos e austeníticos pode ser melhorada pela substituição parcial ou total do carbono por nitrogênio. Já que o nitrogênio promove um ordenamento de curto alcance dos átomos intersticiais e substitucionais, aumento das resistências à corrosão localizada e intergranular, além de retardar a formação de precipitados [GAVRILJUK, 1999]. Adicionalmente, aumenta o caráter metálico das ligações, que é o principal responsável pelo aumento da plasticidade e da relação favorável entre o limite de escoamento e a tenacidade. Também proporciona uma melhor distribuição planar das discordâncias, o que aumenta consideravelmente a resistência à fluência e à fadiga desses aços contendo altos teores de nitrogênio.

Garzón e Tschiptschin (2005) mostram em um aço inoxidável austenítico (UNS S30403) e em um dúplex com estrutura ferrítica-austenítica (UNS S31803), que a dureza varia linearmente com o teor de nitrogênio, chegando a atingir valores de 4,15 GPa (~390HV) para camadas austeníticas com 1,1% nitrogênio em massa, conforme Figura 9. O aumento da dureza com o percentual de nitrogênio em solução sólida também foi observado por Mesa (2001) em estudo com aço inoxidável martensítico AISI 410N.

Figura 9- Dureza dos aços UNS S30403 e UNS S31803, como função do teor de nitrogênio [GARZÓN, 2005].

Além disso, é possível observar que o aumento do teor de nitrogênio em solução sólida em um aço inoxidável austenítico, permite aumento do limite de resistência, escoamento e alongamento [UHLEMAN, 1999]. Há, porém, um teor de nitrogênio acima do qual a tenacidade decresce, sendo que esse teor limite depende da composição do aço [GAVRILJUK, 1999]. Os ganhos no limite de resistência (R_m), na tensão de escoamento ($R_{p0,2}$) e no alongamento (A), podem ser observados na Figura 10. O que também já tinha sido evidenciado por Simmons (1996), como se mostra na Figura 11. Gavriljuk e Berns (1999) em estudo utilizando um aço inoxidável austenítico mostra que a taxa de desgaste diminui significativamente devido à presença do nitrogênio. O efeito benéfico do nitrogênio no aumento da tenacidade à fratura e tensão de ruptura em fluência em aços inoxidáveis martensítico é reportado por Gavriljuk e Berns (1999).

Figura 10- Influência do nitrogênio nas propriedades mecânicas para o aço inoxidável austenítico AISI 304 [UHLEMAN, 1999].

Figura 11- Efeito da adição de nitrogênio em solução sólida no aço inoxidável austenítico [SIMMONS, 1996].

A análise da influência do teor de nitrogênio no limite de escoamento e limite de resistência não pode ser feita de forma isolada, mas em conjunto com a influência do tamanho de grão nessas mesmas propriedades. Para um mesmo tamanho de grão de um aço inoxidável austenítico, a resistência aumenta com o aumento do teor de nitrogênio. As equações abaixo possibilitam a determinação aproximada do limite de escoamento (σ_y) e de resistência (σ_R), para aços inoxidáveis, levando em conta o efeito de elementos em solução sólida (% peso), dentre eles o nitrogênio [PICKERING, 1989].

$$\sigma_y = 63,5 + 496 N + 356,5 C + 20,1 Si + 3,7 Cr + 14,6 Mo + 4,5 W + 40,3 Nb + 26,3 Ti + 12,7 Al + 2,5 \delta + 7,1 d^{-1/2}$$

Onde:

d = diâmetro de grão [mm];

Com relação à dureza, o nitrogênio é o elemento mais efetivo para produzir endurecimento por solução sólida nos aços inoxidáveis austeníticos. O nitrogênio aumenta também o endurecimento por encruamento dos aços austeníticos, pelo fato de diminuir a energia de defeito de empilhamento (EFE), também conhecida como energia de falha de empilhamento (Figura 12) [PICKERING, 1989].

Figura 12- Efeito do encruamento e do teor de nitrogênio no limite de escoamento do aço Fe-18Cr-(7-18Mn) [SIMMONS, 1996].

Em aços temperados e revenidos a substituição de carbono por nitrogênio promove precipitação de nitretos finos e coerentes, em detrimento da precipitação de carbonetos incoerentes e grosseiros, como o $M_{23}C_6$, que promovem empobrecimento em cromo da matriz e sensitização do aço. Isto se deve às diferentes estruturas de solução sólida formadas em ligas Fe-Cr-N e Fe-Cr-C. O nitrogênio em solução sólida na austenita apresenta tendência à ordenação, enquanto o carbono tem tendência a formar aglomerados (clusters).

Atualmente, existem diferentes rotas de processamento para a obtenção destes materiais, que envolvem fusão e solidificação do metal. Esses processos são: fusão em fornos de indução ou elétricos, fusão sob atmosfera gasosa de elevada pressão, atomização a gás de um jato líquido com nitrogênio gasoso, refusão sob escória eletrocondutora sob alta pressão, fusão sob arco de plasma e fusão sob escória a arco elétrico. É muito importante levar em conta a escolha da pressão de nitrogênio e do tipo de ferro-ligas usados na fabricação deste tipo de aço.

2.4.3.1 Relação Entre Nitrogênio e a Resistência à Cavitação em Aços Inoxidáveis.

Têm sido inúmeros os processos testados visando compreender e minimizar os efeitos do problema de desgaste por EC. Os primeiros trabalhos em EC datam de 1970, daí em diante continuou-se a estudar uma grande quantidade de materiais, tais como aços tradicionais, aços de fundição, aços inoxidáveis, entre outros [HATTORI, 2010].

Dentre as técnicas que visam minimizar os efeitos causados pela EC, a nitretação gasosa tem fornecido importantes resultados frente ao desgaste como erosão seca, erosão em meio lamacento, deslizamento e erosão por EC.

Alguns dos primeiros trabalhos que envolveram a avaliação do nitrogênio na melhoria das propriedades mecânicas e a resistência EC de aços inoxidáveis austeníticos de alto teor de nitrogênio, foram conduzidos por Graviľjuk [GAVRILJUK, 1996] e Berns e Siebert [BERNS, 1996]. Graviľjuk encontrou que o nitrogênio em solução sólida melhorava a componente metálica das ligações interatômicas e a formação de ordem de curto alcance, e o efeito do nitrogênio em propriedades individuais, em discordâncias e sua interação entre os mesmos átomos de nitrogênio. Berns e Siebert avaliaram o nitrogênio em solução sólida em materiais nitretados submetidos à tensões pulsantes devido ao colapso de bolhas de cavitação, encontrando uma melhoria substancial na resistência ao desgaste EC.

Wantang e outros pesquisadores [WANTANG, 2001] realizaram ensaios de erosão-cavitação, encontrando que a resistência à EC para um aço 18Mn18Cr0.5N (CrMn) austenítico com alto teor de nitrogênio, é de 3,3 e 2,3 vezes maior do que para os aços 0Cr13Ni6Mo (CrNi1) e 0Cr16Ni5Mo (CrNi2), respectivamente. Relacionaram a boa resistência à EC do aço com alto teor de nitrogênio ao encruamento, devido às variações nos arranjos das discordâncias, formação de subestruturas e/ou consumo de energia por efeito de formação de maclas mecânicas ou defeitos de empilhamento durante o processo de EC.

Dos Santos et al [DOS SANTOS, 2004] realizou nitretação gasosa em alta temperatura em um aço austenítico 304L em atmosfera de N₂+Ar sob diferentes pressões parciais de N₂ entre 0 e 0,1 MPa, a 1243 K. Por meio desse tratamento conseguiu-se uma camada de 1 mm de espessura, com um teor de nitrogênio de 0,48 % em massa, totalmente austenítica sem

formação de precipitados. As amostras depois foram submetidas à desgaste por EC, tendo sido encontrado um período de incubação 4,6 vezes maior e uma taxa de erosão-cavitação 8,6 vezes menor.

Garzón et al [GARZÓN, 2005] comparou a resistência à EC de um aço dúplex UNS S31803 inoxidável submetido à nitretação gasosa em alta temperatura, com um aço austenítico UNS S30403 inoxidável. Por meio do tratamento obtiveram-se camadas completamente austeníticas com o mesmo teor de nitrogênio (0,8% em massa), com diferentes tamanhos de grão e texturas cristalográficas. Os resultados mostraram que as amostras de aço UNS S31803 com alto teor de nitrogênio apresentaram taxas de perda de massa 24,5 vezes menor do que o aço UNS S30403. Além disso, as amostras de UNS S31803 com alto teor de nitrogênio apresentaram tempos de incubação desde 14 até 20 vezes mais altos e taxas de perda de massa 23,3 vezes mais baixas, comparadas com o mesmo material solubilizado.

Qiao et al [QIAO, 2007] compararam a resistência ao desgaste por EC de um aço de alto teor de nitrogênio (0,66% em massa) com um aço CrMnN contendo 0,30% N. Encontraram que o aço com maior teor de nitrogênio apresentava uma maior resistência ao desgaste, atribuída à sua facilidade de endurecer por encruamento, à sua baixa energia de falha de empilhamento e a efeitos benéficos de rearranjo de discordâncias e sistemas de escorregamento, que não facilitam a propagação de trincas, mesmo elas estando presentes.

Em trabalhos mais recentes sobre a resistência ao desgaste por EC, Mesa et al [MESA, 2009] compararam um aço UNS S31803 dúplex com alto teor de nitrogênio (0,9% em massa) com um aço 304 inoxidável, ambos completamente austeníticos. Nesse trabalho fica evidenciado que os grãos com planos cristalográficos {011} paralelos à superfície, apresentavam maior resistência ao desgaste por EC que grãos com planos {001} e {111} paralelos à superfície. Além disso, constatou-se que quando iniciado nos contornos de grão, o dano era mais intenso nos contornos especiais de macla que nos contornos de grão de grande ângulo.

Mesa et al [MESA, 2011] mostraram que os primeiros estágios de formação de danos ocorrem nos contornos de grão e em linhas de escorregamento no interior dos grãos. Propuseram, também, que aços com alto teor de nitrogênio deformados, podem apresentar

respostas ainda melhores no ensaio de desgaste por EC, já que nestas condições as ondas causadas pela implosão das bolhas são absorvidas elasticamente, adiando a deformação plástica nos primeiros estágios de EC.

OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar os mecanismos de desgaste em ensaios vibratórios de erosão cavitação em amostras de aço inoxidável com alto teor de nitrogênio solubilizadas e encruadas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Obter aços inoxidáveis austeníticos com alto teor de nitrogênio e aços inoxidáveis austeníticos com alto teor de nitrogênio deformados.

Caracterizar a microestrutura das amostras por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Caracterizar, por meio de análises em microscópio eletrônico de transmissão – MET os arranjos das discordâncias existentes no material antes do ensaio de desgaste.

Estudar os arranjos de discordâncias em amostras com e sem deformação em aços com alto teor de nitrogênio por meio de microscopia eletrônica de transmissão.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras do aço inoxidável dúplex UNS S31803 foram submetidas ao processo de nitretação gasosa em alta temperatura (*High Temperature Gas Nitriding -HTGN*), a 1200° C, por 8 horas e pressão do gás N₂ de 1 atmosfera, com o intuito de obter uma camada austenítica de alto teor de nitrogênio em solução sólida. Adicionalmente, algumas das amostras do aço UNS S31803 foram submetidas à tratamentos térmico de solubilização e laminação, com o intuito de modificar a estrutura austenítica.

As amostras foram submetidas ao ensaio de desgaste, erosão-cavitação (EC), com o intuito de avaliar: resistência EC, mecanismos de deformação e desgaste, operantes nos diferentes estágios do processo EC.

A principal técnica usada na avaliação da superfície da amostra foi microscopia eletrônica de varredura. A microanálise química foi feita por espectroscopia de dispersão de comprimento de onda e por espectroscopia de dispersão de energia.

Neste trabalho, os materiais submetidos a desgaste EC são classificados da seguinte maneira:

- a) Aço inoxidável dúplex UNS S31803 nitretado de estrutura completamente austenítica e solubilizado;
- b) Aço inoxidável dúplex UNS S31803 nitretado de estrutura completamente austenítica e encruado;
- c) Materiais de comparação: foi usado como material de comparação o aço inoxidável austenítico UNS S30403 (AISI-SAE 304L) no estado solubilizado.

Posteriormente, várias amostras do aço UNS S31803 foram submetidas a tratamentos térmicos de solubilização seguido de laminação, com o intuito de modificar a estrutura austenítica e obter materiais com diferentes microestruturas.

O aço AISI 304L foi escolhido para comparação por possuir microestrutura austenítica, que é a estrutura que se quer avaliar, além de ser um material altamente empregado na fabricação de peças sujeitas à cavitação.

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

4.1.1 Materiais no estado como recebido

A seguir serão apresentadas as características dimensionais e composicionais dos materiais como recebido:

- (a) O aço inoxidável UNS S31803 na forma de placas laminadas a quente de 9 mm com espessura.
- (b) O aço inoxidável AISI 304L na forma de chapas laminadas a quente e recozidas, com 3 mm de espessura.

As composições nominais de cada aço são apresentadas na tabela 2.

Tabela 2-Composição química nominal dos aços utilizados.

Material		Elementos químicos (% em peso)								
UNS	AISI	Cr	C	Ni	Mo	Mn	Si	Cu	N	S
S31803	---	22,5	0,019	5,4	3,0	1,9	---	0,14	0,16	0,001
S30403	304L	18,7	0,03	9,6	-	1,9	0,95	---	---	0,02

4.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS E TERMOQUÍMICOS

Os tratamentos de nitretação gasosa em alta temperatura foram realizados em um forno constituído por uma retorta horizontal de aço AISI 310, apresentado na Figura 13, no interior de um forno tubular Lindberg, aquecido por resistências elétricas, instalado no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica. As amostras do aço UNS S31803 foram previamente lixadas, para eliminar a camada passiva existente na superfície e posteriormente lavadas com água e sabão, evitando assim possíveis agentes

contaminantes, fator que dificulta a difusão de nitrogênio na amostra e com o intuito de manter a limpeza da atmosfera. No interior da retorta são feitos vários ciclos de pressurização e despressurização com argônio, para manter a atmosfera do forno limpa de gases contaminantes, até que a temperatura atinja o valor determinado para o início do tratamento. O controle do nível de oxigênio no interior da retorta foi feito através da introdução de cavacos de titânio dispostos ao lado das amostras.

Figura 13- Instalação utilizada para os tratamentos termoquímicos de nitretação e para os tratamentos de solubilização.

Finalmente, as amostras foram aquecidas sob vácuo de aproximadamente $6,5 \times 10^{-5}$ atm, com taxa de aquecimento média de $0,5^{\circ} \text{C/s}$. Depois de atingir a temperatura de tratamento (1200°C), as amostras foram mantidas durante 8 horas sob pressão de 1 atmosfera de nitrogênio de alta pureza. A Figura 14 apresenta os diagramas de fase sólido-gás calculados, utilizando software de termodinâmica computacional Thermocalc®, o qual relaciona a temperatura, a pressão de nitrogênio com os microconstituintes e teor de nitrogênio na superfície do aço exposto ao gás, quando atingidas as condições de equilíbrio. Este diagrama foi usado para determinar a pressão e temperatura requeridas no tratamento para se obter uma estrutura austenítica com todo o nitrogênio em solução sólida.

A chapa de aço UNS S31803, com 9 mm de espessura, foi cortada longitudinalmente para se obter amostras com espessura de 1,5 mm.

O objetivo da nitretação é obter uma, estrutura completamente austenítica, homogênea, com um teor aproximado de 0,9% de N em toda a seção transversal do material, conforme a Figura 14.

Figura 14-. Isopletas do diagrama de fases do aço inoxidável UNS S31803, calculado no programa ThermoCalc.

4.3 MATERIAIS DE COMPARAÇÃO

Como já foi dito, para efeitos de comparação, foi usado o aço inoxidável 304L no estado solubilizado a 1100°C por 1h, e têmpera direta em água denominado 304L+Sol.

4.4 ENSAIOS DE CAVITAÇÃO VIBRATÓRIA

Com o objetivo de avaliar a resistência ao desgaste e os mecanismos de dano e deformação que operam nas primeiras etapas do desgaste EC no aço inoxidável dúplex, foram realizados ensaios de cavitação vibratória, usando uma modificação da norma ASTM G32 (ASTM-G32, 2009), que consiste em colocar o corpo de prova por baixo da ponta vibratória.

Os ensaios de cavitação foram realizados usando um equipamento Telsonic SG 1000 operando a 20 kHz de frequência e amplitude de vibração de 40 μm . As amostras foram colocadas a uma distância de 0,5 mm da ponta do equipamento. O ambiente de ensaio foi água destilada a $20 \pm 0,5^\circ \text{C}$. As massas das amostras eram medidas periodicamente, interrompendo os ensaios com o intuito de quantificar a perda de massa dos materiais ensaiados e levantar curvas de perda de massa em função do tempo de ensaio. Para isso, foi usada uma balança Shimadzu AUW220D com resolução de 0,01 mg localizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica do PMT-EPUSP.

Na Figura 15, são apresentadas fotografias do equipamento de cavitação vibratória, um esquema da forma como foram colocadas as amostras e as diferentes partes que compõem o sistema.

Figura 15- Equipamento de cavitação. Em (a) vista geral, em (b) detalhe do porta amostra com descrição em (c).

4.5 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E QUÍMICA DOS MATERIAIS

A caracterização das amostras foi realizada por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

4.6 ANÁLISES POR MICROSCOPIA

As análises microestruturais dos aços foram realizadas com microscópio ótico (MO) OLYMPUS BX60M e microscópio eletrônico de varredura (MEV) Philips XL30TMP Philips LX30 com detectores EDS, pertencentes ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - USP. As amostras foram preparadas metalograficamente segundo a norma ASTM E407, isto é, lixamento grosseiro em lixas de grana 220 até 1200 e polimento fino, com acabamento final em pano de 1 μm .

A partir da análise metalográfica, foi possível identificar defeitos como inclusões, fases presentes, além do estudo da morfologia das superfícies ensaiadas através do acompanhamento do desgaste à EC. As micrografias foram obtidas a cada vez que os ensaios de cavitação eram interrompidos para medição da perda de massa.

Para revelar a microestrutura foi usada uma solução 10% em massa de ácido oxálico, através de polimento eletrolítico em equipamento AT MKristall-620, localizado no Laboratório de Metalografia do PMT-EPUSP. Os parâmetros usados para o ataque eletrolítico foram 3,5 V e tempo entre 30 e 40 s, para amostras com tamanho entre 10 e 20 mm^2 [MESA, 2010].

4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A seguir são apresentadas as etapas realizadas para preparar as amostras a serem analisadas por TEM:

- Foi necessário o corte de um disco de 3 mm de diâmetro, obtido através de processo de corte por ultrassom.
- Os discos foram colados na superfície de “stubs” (cilindros) de material metálico, em seguida o “stub” é acoplado no suporte do “disc grinder” simplesmente por encaixe.
- A superfície do disco foi posicionada no mesmo plano da base do suporte; em seguida foi feito um ajuste da exposição da amostra à superfície em passos finos de 5 em 5 μm . A espessura da amostra foi desbastada com lixa #1200 e posteriormente polida com suspensão de alumina de 1 μm , isto em ambas as fases até se obter uma espessura menor que 100 μm .
- Posteriormente foi feito um furo no fundo da calota do disco, o qual exponha o máximo de área fina, com espessura menor ou igual a 0,1 μm , para estudo em MET. O procedimento foi feito num equipamento chamado Precision Ion Polishing System, PIPS.
- As observações foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão marca Philips modelo CM-120 disponibilizado pelo Laboratório de Caracterização Estrutural da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

4.8 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Esse método foi utilizado para identificação das fases presentes no material em seu estado inicial e para as amostras depois dos ensaios de cavitação.

As análises foram realizadas em um difratômetro Philips - X'Pert pertencente ao Laboratório de Caracterização Tecnológica. Usou-se radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), corrente de 40 mA e voltagem de 40 kV E ângulos de difração (2θ) entre 20° a 120° , com passo de 0,02 graus por minuto.

4.9 ANÁLISE QUÍMICA

Foram utilizadas técnicas de microanálise química WDS e EDS para determinar a composição química dos materiais nitretados. Utilizou-se a microsonda EDAX acoplada ao microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30, para a identificação de inclusões. Utilizou-se uma microsonda WDS OXFORD WDX 600 com ângulo de decolagem de 35°, acoplada ao microscópio eletrônico de varredura Cambridge Instruments Stereoscan 440, para se determinar o teor de nitrogênio na superfície das amostras nitretadas, procedimento desenvolvido por Toro (TORO, 2010).

4.10 ANÁLISE DOS MECANISMOS DE DESGASTE

Para cada uma das amostras ensaiadas em EC, foram analisados os mecanismos de dano que operam nas diferentes etapas do desgaste, utilizando o microscópio eletrônico de varredura (MEV) para diferentes tempos de ensaio, analisando sempre o mesmo local. Esta técnica permitiu acompanhar o processo de dano para tempos específicos de ensaio.

As micrografias permitiram observar que tipo de defeitos superficiais, entre pites, bandas de deslizamento ou relevos, eram formados para cada ciclo de ensaio, identificando os possíveis locais em que diferentes mecanismos de desgaste operaram mais facilmente.

RESULTADOSE DISCUSSÃO.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS EM ESTUDO

5.1.1 Aço inoxidável dúplex UNS S31803

Na Figura 16 observa-se a micrografia do aço UNS S31803, na condição como recebido, observa-se microestrutura constituída por grãos alternados de ferrita e austenita (com aproximadamente 50% em volume de cada fase, confirmado pela análise do software ImageJ), deformados na direção de laminação. Para este material a dureza foi de aproximadamente 250 ± 10 HV, medida com carga de 0,1 kgf.

Figura 16-Micrografia óptica do aço UNS S31803 no estado como recebido.

5.1.2 Aço inoxidável austenítico AISI 304L

Foram utilizadas chapas com 3 mm de espessura laminadas e recozidas. A composição química do aço AISI 304L nominal encontra-se na tabela 3.

Tabela 3-Composição química do aço inoxidável austenítico [% em peso].

Elemento	C	Cr	Ni	Mn	Si
Nominal	0,03 Max	18,0-20,0	8,0-12,0	2,0 Max	1,0 Max

A micrografia do aço AISI 304L é composta por grãos de austenita do tipo equiaxial, como se pode observar na figura 17 (a). A microdureza do material nesta condição foi de 220 HV $\pm$ 10 com uma carga de 50 gf.

Na observação da amostra sem ataque químico foram encontradas inclusões não metálicas de sulfeto de manganês, verificadas pelo espectro de composição EDS, como mostrado na figura 17 (b).

(a)

Figura 17-Em (a) a micrografia óptica do aço inoxidável AISI 304L e em (b) micrografia óptica sem ataque com o espectro EDS confirmando a presença de inclusões de sulfeto de manganês.

5.1.3 Aço inoxidável austenítico AISI 304L encruado

A micrografia do aço 304L laminada foi caracterizada por meio de microscopia óptica, conforme Figura 18. A figura mostra a austenita como a fase clara e a martensita como a fase escura na forma de agulhas finas. A martensita observada forma-se em poucos locais de forma heterogênea. De fato, as martensita α' e ϵ só podem ser visualizadas e identificadas de forma inequívoca por difração de elétrons em área selecionada no MET: a resolução do MO é insuficiente.

Figura 18- Micrografia óptica do aço inoxidável AISI 304L laminado 30%.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS NITRETADOS ANTES DOS ENSAIOS DE DESGASTE POR EC

5.2.1 Aço inoxidável dúplex UNS S31803 nitretado e solubilizado

A Figura 19 mostra a micrografia óptica da seção transversal do aço inoxidável dúplex, após nitretação gasosa a 1200° C por intervalo de 8 horas, sob pressão de 1 atm e resfriamento final em água (têmpera direta). Como se pode observar, a introdução do nitrogênio no aço UNS S31803 promoveu uma transformação do aço austenítico-ferrítico em um aço totalmente austenítico. Após o tratamento de nitretação o aço foi solubilizado a 1200°C sob 1 atm de pressão, por 1 hora, obtendo-se uma microestrutura completamente austenítica com grãos equiaxiais.

Figura 19-Microestrutura do aço inoxidável 318HTGN+Sol. Ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%.

Nesse estado, o aço 318HTGN+Sol apresenta um tamanho de grão médio de 210 ± 10 μm e dureza aproximada de 377 HV, com uma carga de 10 gf. O teor de nitrogênio, após a nitretação, foi de aproximadamente $0,9 \pm 0,15\%$ em massa, medido através da técnica WDS.

5.2.2 Aço inoxidável dúplex UNS S31803 nitretado e laminado 30%

Na Figura 20 é apresentada uma micrografia da superfície do aço inoxidável UNS S31803 na condição nitretado a 1200°C por 8 horas, sob pressão de 1 atm e posteriormente laminado a frio (encruado), até atingir 30% de redução da espessura.

Na micrografia, é possível notar bandas de cisalhamento e encurvamento dos contornos de grão e maclas. A microdureza do material nesse estado foi de aproximadamente 477 HV, com uma carga de 10gf.

(a)

(b)

Figura 20-Em a) a microestrutura do aço inoxidável 318HTGN+Enc e em b) detalhe da curvatura de uma macla. Ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%.

5.3 ANÁLISE MICROESTRUTURAL POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) E DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 21 apresenta o campo claro e a difração de elétrons do AISI 304L sem deformação, referente à matriz do material.

A Figura 21(a) apresenta uma estrutura de baixa densidade de discordâncias sem a formação de bandas de deformação [YANG, 2008; TAVARES, 2003]. Pode-se observar na Figura 21(b) que a difração da região analisada é correspondente à austenita, sem a presença de segundas fases.

Foi realizada também análise por difração de raios X. A Figura 22 mostra os difratogramas do AISI 304L e do AISI 304L depois de 4 horas de cavitação. A Figura 22(a) mostra o difratograma do material como recebido, nota-se que o material possui uma microestrutura predominantemente austenítica, com picos de baixa intensidade de martensita α' (ferromagnética). Possivelmente esse pico é devido à ocorrência de transformação martensítica ocorrida durante lixamento e posterior polimento da amostra. A Figura 22(b) mostra a difração de raios x para o aço AISI 304L submetido à cavitação; observa-se um grande aumento da intensidade dos picos da martensita (α'), (110, 200 e 211) e acentuada queda de intensidade dos picos (111, 200, 220) da austenita (γ), indicando que a cavitação promove transformação da austenita em martensita por deformação. Observa-se o aparecimento de um pico de baixa intensidade, para ângulo 2θ 40,5°, correspondente ao plano (100) da martensita (ϵ). Segundo Otubo (2002), a formação de martensita ϵ ocorre pela movimentação das discordâncias parciais de Shockley, que geram deformações de cisalhamento, as quais são acomodadas elasticamente nos contornos de grão.

a)

b)

c)

Figura 21- AISI 304L (a) Campo claro, (b) difração da matriz e c) carta de comparação da austenita para o AISI 304L obtidos por MET.

a)

b)

Figura 22- Difratomogramas de raios x para o AISI 304L, em a) no estado como recebido e em b) depois de 5 horas de cavitação.

A Figura 23 mostra o campo claro e a difração de elétrons do aço AISI 304L+Enc com deformação equivalente igual a 30% de redução. Observa-se no campo claro, Figura 23(a), a matriz do aço austenítico deformado com maclas de deformação e intersecção de maclas com bandas de cisalhamento.

Na Figura 23(b) observa-se que na região analisada o padrão de difração feito por MET, apresenta a matriz austenita e a formação da martensita ϵ , não tendo sido detectada nesta análise a martensita α' , possivelmente devido a que a região analisada representa uma região de dimensões muito pequenas. Na Figura 24(a), tem-se o difratograma do material AISI 304L+Enc onde o material possui uma microestrutura predominantemente austenítica, com picos de baixa intensidade de martensita α' (ferromagnética) e de ϵ (paramagnética); cabe observar que a formação de martensita nesse material era esperada, devido à alta deformação a que foi submetido e à elevada temperatura M_d do mesmo. A Figura 24(b) mostra a difração de raios X para o aço 304L+Enc encruado submetido à cavitação. Observa-se um aumento da intensidade dos picos da martensita (α') (110, 200 e 211) e diminuição drástica da intensidade dos picos da austenita (γ) (111, 200 e 220), obtendo um resultado similar a do aço 304L depois do ensaio de cavitação. Novamente comprova-se que os esforços resultantes do impacto de ondas de choque com a superfície do aço inoxidável austenítico 304 provocam transformação martensítica da superfície da amostra. Observa-se ainda que aparece um pequeno pico de martensita (ϵ)(100). A nucleação da martensita α' pode ocorrer nas bandas de deslizamento da austenita. Um modelo proposto por Borgers e Burgers pode ser utilizado para explicar a transformação de uma estrutura CFC em CCC [YANG, 2008], cujo modelo é esquematicamente ilustrado na Figura 25, mostrando a possibilidade de nucleação de martensita α' em locais de intensa de deformação, como cruzamento de maclas e cruzamento de maclas com bandas de cisalhamento.

a)

b)

c)

Figura23- AISI 304L+Enc em (a) Campo claro, (b) difração da matriz obtidos por MET.

a)

b)

Figura 24- Difrátogramas de raios x para o AISI 304L, em a) no estado como recebido e em b) após de 9 horas de cavitação.

Figura 25- Esquema de nucleação da martensita α' [YANG, 2008].

As análises por MET feitas nas amostras do aço com alto teor de nitrogênio mostraram tanto para o aço HTGN quanto para o HTGN encruado que a microestrutura possui matriz 100% austenítica.

A Figura 26(a) apresenta uma micrografia do aço HTGN, onde é possível observar uma estrutura típica de um aço com baixa EFE. A Figura apresenta um arranjo de discordâncias parciais (indicadas com as setas vermelhas), afastadas entre si. Como dito anteriormente, uma consequência disso é a maior dificuldade de ocorrerem fenômenos de ascensão ("climbing") e deslizamento cruzado ("Cross slips"), fazendo com que as discordâncias tendam a permanecer em seus planos de deslizamento, mesmo com o progresso da deformação.

Na Figura 26(b) observa-se o padrão de difração feito por MET, onde se encontra um padrão de uma estrutura austenítica, corroborada também, pelo difratograma da amostra do aço dúplex nitretado e, posteriormente, solubilizado, 318HTGN+Sol após 20 horas de ensaio de cavitação (Figura 27), onde se observam picos de austenita sem presença de segundas fases.

a)

b)

Figura 26– Aço 318HTGN+Sol (a) Campo claro, (b) difração da matriz obtida por MET.

Figura 27- Difratogramas de raios x para o aço 318HTGN+Sol com 20 h de cavitação.

Pode se observar para o aço 318HTGN+Sol encruado, através da Figura 28(a), um arranjo planar de discordâncias parciais, com densidade de discordâncias maior que a observada no caso da amostra 318HTGN solubilizada, resultante da deformação imposta ao material.

Na Figura 28(b) observa-se o padrão de difração feito por MET, onde se encontra o padrão de uma estrutura austenítica, que não se alterou mesmo submetida à deformação plástica. Isso também foi corroborado na Figura 29, onde se vê o difratograma do material 318HTGN+Enc após 20h de ensaio de cavitação. É possível observar os picos de austenita sem presença de segundas fases.

a)

b)

Figura 28- Aço 318HTGN+Enc (a) Campo claro, (b) difração da matriz obtida por MET.

Figura 29- Difratomogramas de raios x para o aço HTGN encruado com 20 h de cavitação.

Esse resultado mostra que o elevado teor de nitrogênio somado aos teores de elementos de liga estabilizadores da austenita e o correspondente abaixamento das temperaturas M_s e M_d não permitem a transformação da austenita estável em martensita. O nitrogênio exerce um forte efeito estabilizador da fase austenítica e espera-se que adições desse elemento levem à supressão da transformação de fase induzida por deformação [BRACKE, 2004].

5.4 ANÁLISE DOS MECANISMOS DE DESGASTE POR EC

Os diferentes tipos de ligas apresentados e caracterizados no item anterior foram ensaiados em erosão por cavitação. No gráfico da Figura 30 podem ser vistas as curvas de perda de massa nos ensaios de cavitação em função do tempo de exposição para os diferentes materiais. Na curva do aço AISI 304L e o aço AISI 304L encruado pode-se observar claramente dois estágios, o primeiro correspondente ao período de incubação, no qual a perda de massa não existe ou é muito baixa em relação ao segundo período. O próximo estágio corresponde ao período no qual a perda de massa aumenta com o tempo de exposição, aproximando-se de uma taxa constante. Nos aços 318HTGN+Sol e 318HTGN+Enc também é possível observar um período de incubação seguido de taxa de perda de massa constante.

Figura 30-Perda de massa acumulada em função do tempo de ensaio em experimentos de desgaste EC.

Observando as diferentes curvas de perda de massa acumulada, apresentadas na Figura 30, verifica-se que através do tratamento de nitretação gasosa e nitretação gasosa mais encruamento, realizados nos materiais de estudo UNS S31803 (exceto os de comparação), foi possível melhorar a resistência ao desgaste EC, medida em relação à taxa máxima de desgaste do material estudado e material de comparação. Os principais resultados obtidos foram: as amostras com nitrogênio em solução sólida e solubilizadas (318HTGN+Sol), e laminadas (318HTGN+Enc), apresentaram taxa de desgaste 16 e 172 vezes menor, respectivamente, comparadas com o aço AISI 304L+Sol, e taxas de desgaste de aproximadamente 2 e 17 vezes menor, respectivamente, comparadas com o aço AISI 304L+Enc.

Tabela 3-Tempo de ensaio, período de incubação e taxa de erosão.

Material	Tempo de ensaio (h)	Tempo de incubação (h)	Taxa de erosão (mg/h)
304L+Sol	8	2	1
304L+Enc	17	5	0,1
318HTGN+Sol	49	25	0,062
318HTGN+Enc	49	28	0,0058

Na tabela 4 são apresentados os resultados em ordem crescente de resistência à erosão por cavitação, através da avaliação simultânea do período de incubação e da taxa de erosão. Nota-se que, o aço 318HTGN+Enc teve o melhor comportamento frente ao desgaste por EC, seguidos pelo aço nitretado a gás sem encruamento 318HTGN+Sol, aumentando consideravelmente o tempo de incubação e diminuindo a taxa máxima de perda de massa, tornando evidente o efeito benéfico do tratamento de nitretação gasosa e do encruamento na melhoria da resistência a cavitação.¹

A seguir será apresentada uma descrição detalhada dos mecanismos de desgaste para cada um dos materiais utilizados neste estudo, tomando como base a análise microestrutural observada nas diferentes micrografias e dos dados apresentados na Figura 30 e na tabela 4.

5.4.1 Aços inoxidáveis com estrutura completamente austenítica e solubilizados

A micrografia apresentada na Figura 31 mostra a superfície cavitada durante 9 horas de ensaio para o aço 318HTGN+Sol, no qual é possível observar o aspecto da superfície durante o período de incubação. Através da análise da superfície da amostra, observam-se ondulações na superfície dos grãos e deformação não homogênea, com grãos claros mais deformados e grãos escuros menos deformados. Nas Figuras 32 (a) e (b) observa-se que o início do dano ocorre preferencialmente nos contornos de grão, entretanto, observam-se bandas de escorregamento bem refinadas perto do contorno de grão, e contornos de grão formando ângulo agudo, favorecendo o início do trincamento por microfratura.

Figura 31-Micrografia por MEV geral da superfície cavitada por 9 horas para o aço 318HTGN+Sol.

(a)

(b)

Figura 32-Início de desgaste por cavitação na amostra do aço 318HTGN+sol, ensaiada durante 9h. O material apresenta bandas de escorregamento muito finas e início de trincamento por microfratura.

Nas primeiras etapas de desgaste, conforme sequência da Figura 33, (a), (b) e (c). O principal mecanismo de desgaste é a deformação plástica, sendo observadas bandas de escorregamento no interior dos grãos e em certas regiões, como contornos de baixo ângulo, os quais apresentaram microtrincas frágeis, observadas com mais detalhe na Figura 32 (a) e (b); como consequência das heterogeneidades de deformação geradas dentro dos grãos, são gerados também microrelevos e mudança da rugosidade superficial, através do impacto das ondas de choque da cavitação, favorecendo o aparecimento de defeitos como pites, relevos e degraus de escorregamento (Figura 32). A partir de 25 horas de ensaio de cavitação é notável o maior grau de deformação plástica que sofre cada grão (Figura 33d; evidencia os contornos entre as fases. Os contornos de grão e de macla favorecem o surgimento de bandas de escorregamento, conforme observado na Figura 33 (d). Também houve aumento do número de microfraturas nas regiões dos contornos de grão e locais de heterogeneidades de bandas de escorregamento.

Na amostra cavitada por 36 h (Figura 33 (e)), pode-se observar que o desgaste da superfície não apresenta muita diferença quando comparada com a amostra cavitada por 25 h; observa-se apenas um leve aumento na intensidade das bandas de escorregamento e leve desprendimento de material por microfratura nos contornos de grão, embora a perda de massa começa a ser suficiente para ser quantificada.

Na Figura 33 (f) são claramente observados grãos muito danificados próximos a outros praticamente intactos, ou seja, heterogeneidade no desgaste provavelmente devido a diferenças na orientação espacial, o que faz com que seja mais difícil ultrapassar a tenacidade à fratura de alguns grãos. A evolução do desgaste pode ser vista mais minuciosamente na Figura 33, onde se verifica que nem todos os contornos e nem todos os grãos se desgastam igualmente ao longo do tempo de ensaio.

Figura 33- Micrografias por MEV mostrando a evolução do processo de desgaste EC no aço 318HTGN+Sol para (a) 4 h, (b) 9 h, (d) 16 h, (d) 25 h, (e) 36 h e (f) 49 h de ensaio de desgaste por EC.

Como foi observado nas Figuras 33 (a), (b) e (c), em geral, nos estágios iniciais do ensaio de cavitação, ou seja, para tempos menores que 25 h, o principal mecanismo de desgaste foi à deformação plástica. No entanto, nas Figuras 33 (d), (e) e (f) há evidências da mudança nos mecanismos de desgaste, em que a deformação plástica deixa de ser o mecanismo principal para dar lugar à microfratura, observando-se que a perda de massa se dá por lascamento, nucleando a partir dos contornos de grão e linhas de escorregamento, com desprendimento de porções do material.

5.4.2 Aços inoxidáveis com estrutura completamente austenítica e encruados

Na micrografia apresentada na Figura 34, pode se observar o aspecto da superfície cavitada no tempo de 8 horas para o aço 318HTGN+Enc, o qual foi nitretado em alta temperatura e deformado por laminação (redução de 30% de espessura).

O mesmo foi observado para o aço 318HTGN+Enc, exibido na micrografia da Figura 34 (a), o qual exibe uma deformação não homogênea, tanto nos contornos de grão como no interior do grão. Vê-se na mesma Figura que durante as primeiras 9 horas de ensaio houve grande deformação plástica, sendo observadas ondulações na superfície dos grãos, além de bandas de escorregamento e pites, como exposto na Figura 34 (b), sem ocorrência de danos por microfratura.

(a)

(b)

Figura 34-Em (a) Micrografia por MEV geral da superfície cavitada por 9 horas para o aço 318HTGN+Enc e em (b) detalhe das bandas de escorregamento muito finas e formação de pites.

As sequência das micrografias do aço 318HTGN+Enc mostrada pela Figura 35, mostram os mecanismos responsáveis pelo desgaste. Nessas Figuras, se verifica que até 16 horas de ensaio, como mostrado na Figura 35 (a), (b), e (c), a superfície da amostra não apresenta evidências de remoção de material devido a desprendimento de material por microfratura, como já observado para as amostras do aço 318HTGN+Sol, sendo o principal mecanismo de desgaste a deformação plástica, também se observa levemente a presença de pites e finas bandas de escorregamento. Na Figura 35 (d), a superfície cavitada por 25 h começa a apresentar formação de microrelevos entre os grãos e a presença de microcavidades, as quais podem ser formadas pela ação das ondas de choque.

Após 30 horas de ensaio observa-se que defeitos no interior do grão como pites, bandas de escorregamento e os relevos devidos às ondas de choque, não são mais o principal mecanismo de desgaste, dando lugar ao mecanismo de microfratura com destacamento de material. Também é notado desgaste heterogêneo, conforme Figura 35 (f).

Figura 35- Micrografias por MEV mostrando a evolução do processo de desgaste EC no aço 318HTGN+Enc para (a) 4 h, (b) 9 h, (d) 16 h, (d) 25 h, (e) 36 h e (f) 49 h de ensaio de desgaste por EC.

A maior resistência ao desgaste por EC do aço 318HTGN+Enc está relacionada com o mecanismo de endurecimento por deformação (encruamento). Em outras palavras, quando um material é deformado tem um aumento de densidade de discordâncias, causando um endurecimento o qual tende a retardar o desgaste por EC devido ao aumento da resistência à deformação plástica. Para tempos maiores de ensaio, os emaranhados de discordâncias, formados durante a deformação do material, se tornam sítios nucleadores de defeito, locais para o começo da falha.

5.4.3 Aço AISI 304L solubilizado

Através da Figura 36 observa-se o aspecto da amostra AISI 304L solubilizada, cavitada por 4 horas. Da mesma forma que nos aços anteriormente ensaiados, percebe-se uma deformação não homogênea entre grãos. Nota-se também, contornos com intensa deformação plástica, alta intensidade de bandas de escorregamento e microrelevos acentuados em alguns contornos de grão.

Figura 36-Início do desgaste por cavitação da amostra do aço AISI 304L solubilizado ensaiado durante 4 h, onde se observa deformação plástica, bandas de escorregamento muito finas e início de arrancamento de material por microfratura.

Na micrografia apresentada na Figura 37 (a), pode ser observada uma intensa deformação plástica com a presença de um grande número de bandas de escorregamento. Adicionalmente se nota que a perda de massa inicial ocorre por arrancamento de partículas a partir dos contornos de grão e linhas de escorregamento indicando que o material se encontra altamente deformado. Na micrografia da Figura 37 (b) destaca-se a porção de uma macla, onde se observa o desvio das bandas de escorregamento.

(a)

(b)

Figura 37-Micrografia por MEV apresentando detalhe dos danos. Em (a) contornos de grão e bandas de cisalhamento, em (b) maclas.

As micrografias apresentadas nas Figuras 38 (a) a (d), para tempos de 4 e 9 horas de ensaio, mostram as etapas de desgaste no aço AISI 304L+Sol. É possível observar que os principais mecanismos de deformação se devem ao arrancamento de material por microfratura nos contornos de grão e micro-relevos formados por impacto das ondas de choque da cavitação. Um aspecto a ser ressaltado, que não foi evidenciado nas etapas de desgaste dos aços submetidos à nitretação gasosa, é o acúmulo de grandes quantidades de bandas de escorregamento em certas regiões da superfície do material, as quais favorecem o início de arrancamento do material.

Da sequência de micrografias apresentadas nas Figuras 38, pode-se inferir que rapidamente a capacidade de absorver a deformação plástica é consumida devido ao seu baixo tempo de incubação, próximo de 2 h (ver Figura 30), tendo assim perda de massa acentuada, responsável pelo arrancamento de material por microfratura, tornando esse o principal mecanismo de desgaste.

Figura 38– Micrografias por MEV mostrando a evolução do processo de desgaste EC no aço AISI 304L+Sol. Em (a) e (b) durante 4 h, e em (c) e (d) 9 h.

5.4.4 Aço AISI 304L encruado

Na micrografia apresentada na Figura39, pode-se observar o aspecto da superfície cavitada no tempo de 4 horas para o aço 304L+Enc, o qual foi deformado por laminação (redução de 30% de espessura). Em comparação com o 304L+Sol, o aço 304L+Enc apresenta uma resistência ao desgaste durante as primeiras 4 horas de ensaio maior do que para o aço 304L+Sol. Evidencia-se uma deformação não homogênea nos contornos de grão como no interior dos grãos, notando-se alta intensidade de bandas de escorregamento em alguns locais da superfície, com pouco desprendimento de material da superfície.

Figura 39- Início do desgaste por cavitação da amostra do aço AISI 304L+Enc ensaiada durante 4 h, o qual apresenta bandas de escorregamento muito finas e início de arrancamento através de microfratura.

Na micrografia apresentada na Figura 40 (a) pode ser observada uma intensa deformação plástica com a presença de bandas de escorregamentos no interior de uma macla, evidenciam-se bandas de escorregamentos grosseiras, como também linhas de escorregamento muito finas. Na micrografia da Figura 40 (b) mostra-se a porção de um grão onde se observa o grande acúmulo de linhas de escorregamentos e alguns pites, mas ainda sem ocorrência de microfratura.

a)

b)

Figura 40- Em (a) Micrografia por MEV geral da superfície cavitada por 4 horas para o aço AISI 304L+Enc e em (b) detalhe das bandas de escorregamento muito finas e formação de pites.

As micrografias apresentadas nas Figuras 41 (a) a (d), para tempos de 4 e 9 horas de ensaio, respectivamente, mostram as etapas de desgaste no aço AISI 304L+Enc. Nessas Figuras, igualmente como foi evidenciado no aço 304L+Sol, é possível observar que os principais mecanismos de deformação se devem ao arrancamento de material por microfratura nos contornos, com presença de pites e com acúmulo de bandas de escorregamentos, capaz de conduzir a um posterior desprendimento de material. Também vale a pena destacar o atraso evidente do desgaste na superfície do material, devido ao aumento do limite de escoamento proporcionado pela deformação imposta ao antes do ensaio, o qual possivelmente é devido ao aumento da dureza causado pela formação de martensita na estrutura do material, durante a laminação, melhorando sensivelmente a resistência do material à cavitação.

Da sequência de micrografias apresentadas nas Figuras 41, pode-se inferir que a amostra do aço AISI 304L+Enc apresenta melhor resistência a desgaste, comparado com o aço 304L + Sol, devido ao aumento do limite de escoamento do material, passando assim de um tempo de incubação de aproximadamente 2 h, para um tempo de incubação de ~5 h (conforme Figura 30). Após a incubação começa a ocorrer perda de massa acentuada, evidenciando arrancamento de material por microfratura, sendo esse o principal mecanismo de desgaste, apresentando um comportamento similar ao aço 304L+Sol.

Figura 41- Micrografias por MEV mostrando a evolução do processo de desgaste EC no aço AISI 304L+Enc para (a) 4 h, (b) 4 h, e (c) 9h, (d) 9 h de ensaio de desgaste por EC.

5.5 AVALIAÇÃO DA MICRODUREZA

As Figuras 42 e 43 mostram os perfis de dureza Vickers em função da profundidade a partir da superfície exposta ao dano por cavitação, de todas as amostras ensaiadas. As amostras foram submetidas ao ensaio EC até o tempo de incubação, etapa na qual o material absorve energia de deformação e não apresenta perda de massa mensurável. Somente foi possível fazer medidas a partir da profundidade de 4 μm , pois o dano causado pela cavitação deixou a superfície bastante irregular. A análise dos perfis de microdureza mostra que ambas as amostras, 318HTGN+Sol e 318HTGN+Enc, aumentaram a dureza quando submetidas ao ensaio de erosão por cavitação, tendo sido obtidos os valores de 420 HV e 525 HV a 4 μm de profundidade, respectivamente.

Nota-se que, a diferença entre a dureza da superfície (4 μm de profundidade) após o ensaio EC e a dureza antes do ensaio, tem valor médio de 40 HV para as duas amostras, 318HTGN+Sol e 318HTGN+Enc, como visto na Figura 42 a e 42 b. Este resultado mostra que o aço 318HTGN+Enc, mesmo com uma deformação de 30%, ainda não esgotou sua capacidade de endurecimento por deformação e tal fato resulta em uma dureza maior (525HV) do que a obtida pelo aço 318HTGN+Sol (420HV).

Figura 42 - Microdureza em função da profundidade a partir da superfície ensaiada por EC para os aços (a) HTGN+SOL e (b) HTGN+ENC até 20 h de ensaio.

Pode-se supor que os múltiplos impactos de ondas de choque e microjatos contra a superfície das amostras HTGN, tanto solubilizado quanto encruado, provocam encruamento, sem formação de martensita, como mostrado nos resultados de DRX, Figuras 27 e 29. No caso do aço nitretado e solubilizado (318HTGN+Sol) a dureza atinge 420 HV, condição na qual já começa a ocorrer formação de trincas e destacamento de partículas. Nessa condição o material não chega encruar a ponto de atingir a dureza do aço encruado 318HTGN+Enc de 525 HV.

Já para o caso do aço AISI 304L solubilizado observa-se aumento de dureza superficial, devido à transformação martensítica e também por deformação plástica e encruamento do material. A Figura 43 (a) apresenta o perfil de microdurezas do aço 304L+Sol em função da profundidade, obtido após ensaio de cavitação. A camada endurecida tem $\sim 10\mu\text{m}$ e a dureza máxima atinge 340 HV, já bastante próxima da dureza do aço encruado 304L+Enc (357 HV), indicando que a capacidade de deformação deste aço 304L+Sol está próxima de esgotar. Já o aço 304L + Enc não apresentou aumento da dureza na superfície da amostra, durante cavitação, como se vê na Figura 43 (b), indicando que sua capacidade de encruar foi exaurida durante o encruamento por laminação.

O aumento de dureza no aço 304L+Sol é consequência do aumento da fração volumétrica de martensita induzida por deformação, evidenciada no difratograma da Figura 22. No aço 304L+Enc, o difratograma mostrado na Figura 24, é observado uma diminuição dos picos de austenita transformados em martensita. A quantidade de martensita transformada não foi suficiente para promover um aumento significativo da dureza, quando a amostra foi submetida à cavitação, portanto não é evidente uma camada endurecida por deformação.

Figura 43- Microdureza em função da profundidade da superfície cavitada para os aços 304L até 2 h de ensaio.

Por meio do perfil de microdureza (figuras 42 e 43) pode-se constatar o efeito benéfico do nitrogênio no aço inoxidável duplex. A adição deste elemento proporcionou uma maior capacidade de endurecimento na superfície por deformação, quando comparado com aços inoxidáveis austeníticos tradicionais. O perfil de microdureza do aço 318HTGN+Enc evidencia uma melhora na resistência à cavitação, quando comparado aos aços 304L+Sol e 304L+Enc. Pode-se observar, também, que o aço 318HTGN+Enc tem comportamento de

encruamento próximo ao aço 318HTGN+Sol, figura 42, entretanto o primeiro parte de uma dureza maior. Já para os aços 318HTGN+Enc e 304L+Enc, ambos com deformação plástica prévia, deve-se destacar que o aço 304L após o encruamento esgotou sua capacidade de encruar, figura 43b). Finalmente pode-se concluir, comparando as taxas de erosão da Tabela 4, que os aços com alto teor de nitrogênio são uma excelente opção para aplicações industriais onde a erosão-cavitação é uma solicitação tribológica importante.

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados apresentados, as conclusões deste trabalho, podem ser sumarizadas em:

- Como consequência da nitretação a gás em alta temperatura do aço inoxidável duplex UNS S31803, houve formação de estrutura 100 % austenítica, contendo aproximadamente 0,9 % N, e dureza de 277 HV_{0,1}.
- Com relação aos materiais 304L+Sol, os aços nitretados em alta temperatura tiveram uma melhora muito significativa da taxa de desgaste EC; o aço 318HTGN+Sol e o aço 318HTGN+Enc tiveram taxas de desgaste 16 e 172 vezes menores, respectivamente, que a taxa de desgaste do 304L+Sol.
- Quando comparados com o aço 304L+Enc, as amostras 318HTGN+Sol e 318HTGN+Enc apresentaram taxas de desgaste 2 vezes e 17 vezes menores.
- O dano por cavitação inicia em contornos de grão e contornos de maclas, sendo esses locais pontos preferenciais para a nucleação do dano, para todas as condições estudadas 318HTGN+Sol, 318HTGN+Enc e para o aço de comparação 304L+Sol e 304L+Enc.
- Os resultados de difração de raios X dos aços 304L+Sol e 304L+Enc após ensaio de cavitação, mostraram que a cavitação promove a formação da martensita; após 9 horas de ensaio a microestrutura é predominantemente martensítica em ambas as amostras na superfície.
- Foi observado para os aços 318HTGN+Sol e 318HTGN+Enc, que mesmo após 20h de ensaio de cavitação não houve formação de martensita induzida por deformação. Devido à estabilização da austenita pelo nitrogênio.

- Nas análises realizadas por MET nas amostras nitretadas em alta temperatura (HTGN) foi observada a presença de austenita, com arranjos planares de discordâncias parciais, afastadas entre si, dificultando a ocorrência de ocorrerem ascensão e deslizamento cruzado.
- A microdureza superficial da amostra de aço AISI 304L submetida à ensaio de cavitação aumentou 110 HV, ficando muito próxima da dureza do aço AISI 304L encruado por laminação. Tanto a cavitação quanto o encruamento por laminação causaram transformação martensítica na superfície das amostras promovendo forte endurecimento.
- Os resultados para as amostras de aços inoxidáveis 318HTGN+Sol e 318HTGN+Enc, indicam que ambas as amostras tiveram suas durezas aumentadas, quando submetidas à cavitação, obtendo valores de 420 HV e 525 HV a 4 μm de profundidade, respectivamente. Este resultado mostra que o aço 318HTGN+Enc, mesmo com uma deformação de 30%, ainda possui capacidade de endurecimento durante a cavitação e tal fato reflete na obtenção de uma dureza final maior do que a obtida pelo aço 318HTGN+Sol após cavitação, possibilitando maior absorção de energia no processo.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante os resultados alcançados neste trabalho avaliamos que existe a necessidade de continuidade da linha de pesquisa especialmente nos seguintes campos:

Diante dos resultados obtidos para o aço 318HTGN+Enc nos ensaios de EC abre-se uma perspectiva de uso de esta liga deformada para recobrimento de componentes utilizados em ambientes com alto desgaste por cavitação.

Avaliar o comportamento dos aços inoxidáveis austeníticos nitretados em alta temperatura em outros tipos de desgastes.

Deve-se estudar mais a fundo as mudanças microestruturais nos aços com alto teor de nitrogênio após ensaios de cavitação com STEM, EBSD e SAED.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM G32-98, Standard Test Method for Cavitation Using Vibratory Horn Apparatus, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1998, p. 109.

Bedkowski, W., Gasiak, G., Lachowicz, C., Lichtarowicz, A., LAGODA, T., Macha, E. Relations between cavitation erosion resistance of materials and their fatigue strength under random loading. *Wear*, v. 230, n. 2, p. 201 – 209, 1999.

Berns, H. and Siebert, S., “High Nitrogen Austenitic Cases in Stainless Steels,” *ISIJ international*, vol. 36, no. 7, pp. 927-931, 1996.

Barrett C.S., Structure of Metals. In:, McGraw-Hill, New York, 1952.

Bhushan, B. Principles and applications of tribology. First. New York: Wiley, 1999.

Bracke, L., Mertens, G., Penning, J., Cooman, B., C., Liebeherr, M., Akdut, N. Influence of phase transformations on the mechanical properties of high-strength austenitic Fe-Mn-Cr steel. *Metallurgical and materials transactions A*, vol 37, 2006.

Dossantos, J., Garzon, C., and a Tschiptschin, “Improvement of the cavitation erosion resistance of an AISI 304L austenitic stainless steel by high temperature gas nitriding,” *Materials Science and Engineering A*, vol. 382, no. 1-2, pp. 378-386, Sep. 2004.

Cuppari, M.G.D.V., Wischnowski, F., Tanaka, D.K., Sinatora, A., Correlation between microstructure and cavitation– corrosion resistance of high-chromium cast steel— preliminary results, *Wear*, v. 225–229, p. 517–522, abr. 1999.

Filippin, C.G., Lira, A.T. Análise Estrutural de Rotores de Turbinas Hidráulicas para Estudo da Incidência de Trincas e Desempenho à Vida de Fadiga, LACTEC, COPEL. 2001.

Garzón, C M., Caracterização Microestrutural de Aços Inoxidáveis Martensíticos de Alto Teor de Nitrogênio, Dissertação de Mestrado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2001.

Garzón, C M., Transformações de Fase e Mudanças da Textura Cristalográfica Durante a Nitretação Gasosa em Alta Temperatura de Aços Inoxidáveis, Dissertação de Doutorado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2004.

Garzon, C., Thomas, H., Santos, J., and ATschiptschin, “Cavitation erosion resistance of a high temperature gas nitrided duplex stainless steel in substitute ocean water,” *Wear*, vol. 259, no. 1-6, pp. 145-153, Jul. 2005.

Garzon, C. M. e TSschiptschin, A. P. Nitretação gasosa em alta temperatura de aços inoxidáveis. *Revista Matéria*, v. 10, nº 4, p. 502 - 525, 2005.

Gavriljuk, V. G., “Nitrogen in iron and steel,” *ISIJ international*, vol. 36, no. 7, pp. 738–745, 1996.

Gavriljuk, V.G., Berns, H., High Nitrogen Steels, Berlin, Springer-Verlag, 1999.

Gorelik, S. S., Recrystallization in metals and alloys, Moscow, Mir 1981.

Hammitt, F. G., Heymann, F. J. Liquid-erosion failures, in Failure Analysis and Prevention, Metals Handbook, vl.10, p. 160-167, 1975.

Hammitt, F.G., “Cavitation Erosion: The State of the Art and Predicting Capability” - *Appl. Mech. Rev.*, vol. 32, n. 6, pp. 665-674, jun 1979.

Hänninen, H., Romu, J., Ilola, R., Tervo, J., Laitinen, A., Effects of the processing and manufacturing of high nitrogen-containing stainless steels on their mechanical, corrosion and wear properties, *Journal of Materials Processing Technology* 117, 2001, 424-430.

Hansson, C., Hansson, L. H., Cavitation erosion, in: *ASM Handbook*, Vol 18, 1992. pp 214-220.

Hart, D., Whale, D. A review of cavitation-erosion reistente weld surfacing alloys for hydroturbines. www.eutetic.castolin.com, acessado em junho de 2011.

Hattori, S. and Ishikura,R., “Revision of cavitation erosion database and analysis of stainless steel data,” *Wear*, vol. 268, no. 1-2, pp. 109-116, Jan. 2010.

Hull, D., Bacon, D., Introduction to dislocations. 4th. ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 2001.

Hutchings, I. M. Tribology Friction and wear of engineering materials.First. England: Elsevier, 1992.

Jean, P., Jean, M. Fundamentals of cavitation.first. NEW YORK: KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, 2005.

Karimi, A. Cavitation erosion of austenitic stainless steel and effect of boro and nitrogen ion implantation.Acta metal, v.37, p. 1079-1088, 1989.

Krauss, G. Steels. Processing, structure, and performance.first. Ohio: Materials Park - ASM International, 2005.

Kestenbach, H. Estudos de textura no microscópio eletrônico de transmissão. I workshop sobre textura e relações de orientação deformação plástica, recristalização, crescimento de grão, São Paulo, p. 411–440, 2003.

Kwok, CT., Man, HC., Cheng, FT., Cavitation erosion and pitting corrosion of laser surface melted stainless steels, *Surface and Coatings Technology*, v.99. p.295-304, 1998.

Lippold, J.C., Kotecki, D. Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels. John Wiley & Sons, New Jersey, 2005.

McCAUL, C. An advanced cavitation resistant austenitic stainless steel for pumps, *Corrosion 96*, Paper 415.Nace International Annual Conference and Exposition, 1996.

Mamani, L. C. Efeito do Teor de Cobre e dos Caminhos de Deformação na Conformabilidade e na Martensita Induzida por Deformação no Aço Inoxidável Austenítico AISI 304, Tese de Doutorado apresentada àUniversidade Federal de Santa Catarina, 2011.

Mangonon, JR.P.L., Thomas G., The Martensite Phases in 304 Stainless Steel, Metallurgical Transactions A, v. 1, pp. 1577-1586, 1970.

Mangonon, JR.P.L., Thomas G., Structure and Properties of Thermally-Mechanically Treated 304 Stainless Steel, Metallurgical Transactions A, v. 1, pp. 1587-1594, 1970.

Mesa, D. H., Garzón, C. M., and Tschiptschin, A. P., "Mesoscale plasticity anisotropy at the earliest stages of cavitation-erosion damage of a high nitrogen austenitic stainless steel," *Wear*, vol. 267, no. 1-4, pp. 99-103, Jun. 2009.

Mesa, D. H., Análise dos Mecanismos de Dano de Aços Inoxidáveis Austeníticos com Elevado Teor de Nitrogênio Durante Desgaste Erosivo por Cavitação, Tese de Doutorado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.

Mesa, D. H., Garzón, C. M., and Tschiptschin, A. P., "Influence of cold-work on the cavitation erosion resistance and on the damage mechanisms in high-nitrogen austenitic stainless steels," *Wear*, vol. 271, no. 9-10, pp. 1372-1377, Jul. 2011

Nilsson, J.O. Super duplex stainless steels. *Materials Science and Technology*, v.8, issue 8, p.685-700, 1992.

Okada, T., Iwai, Y. Cavitation Erosion, *JSME International Journal*, series I, v.33, issue 2, p. 128-135, 1990.

Otubo, J., Nascimento, F. C., MEI, P. R., Pavie L. P., Kaufman, M. J. The influence of austenite grain size on the mechanical properties of stainless SMA. *Materials Transactions, JIM*, v.43, n. 5, 2002, p. 916-919, 2002

Padilha, A. F. Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades. Hemus Editora Limitada, São Paulo, p.349, 1997.

Padilha, A. Materiais de engenharia microestrutura e propriedades. first. São Paulo: Hemus S.A, 2000.

Padilha, A. F., Siliciano JR, F. Encruamento, Recristalização, Crescimento de Grão e Textura. Terceira edição, revisada e ampliada, ABM. São Paulo, 2005.

Pickering, F. B. Some beneficial effects of nitrogen in steel. In: High Nitrogen Steels 88, London, Institute of Metals, p. 10 - 31, 1989.

Pohl, M. Grundlagen zur Kavitationserosion. DGM-Material forum Cavitationserosion, Bochum-Alemanha, 1993.

Pohl, M. Cavitationerosion, Practical Metallography.33.00.: pgs 168-187, 1996.

Procopiak, L. A. J. Resistência à Cavitação de Três Revestimentos Soldados, Florianópolis, Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia, Universidade de Santa Catarina, 1997.

Procopiak, L. A. J., Souza, N.C., D'Oliveira, A.S.C.M, Xiaojun,Z. Efeito dos processos de modificação superficial na resistência a erosão por cavitação. Programa P & D COPEL / ANEEL 1999/2000.

Qiao, Y. X.,Zheng, Y. G., Wu, X. Q., Ke, W., Yang, K., and Jiang, Z. H., “Cavitation erosion resistance of high nitrogen stainless steel in comparison with low N content CrMnN stainless steel,” *Tribology - Materials, Surfaces & Interfaces*, vol. 1, no. 3, pp. 165-172, Sep. 2007.

Rao, A. S., Kung, D. Metallic overlay materials for the optimum cavitation performance of hydraulic turbines, Canadian Electrical Association, Montreal, Quebec, 1987.

Rebello, J. M .A., Huhne, H. Resistência à cavitação de recobrimentos soldados Soldados, Associação Brasileira de Soldagem,1987.

Recco, A. A. C. Deposições reativas por triodomagnetronsputtering: Influência da malhada tela no processo de envenenamento do alvo de TiN. Dissertação de mestrado, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, Santa Catarina. 2004.

Recco, A.A.C.; Oliveira, I.C.; Massi, M.; Maciel, H.S.; Tschiptschin,A.P. Adhesion of reactive magnetron sputtered TiNx and TiCy coatings to AISI H13 tool steel, *Surface and Coatings Technology*, v. 202, p. 1078-1083, 2007.

Recco, A.A.C., López, D., Bevilacqua, A.F., Silva, F., Tschiptschin, A. P. Improvement of the slurry erosion resistance of an austenitic stainless steel with combinations of surface treatments: Nitriding and TiN coating, *Surface & Coatings Technology*, v. 202, p. 993-997, 2007.

Recco, A A., Estudo da Obtenção e das Propriedades dos Filmes de TiN e TiC Depositados Sobre Aços Ferramentas AISI H13 e D2 Nitretados E Não Nitretados , Tese de Doutorado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008

Richman, R. H., McNaughton,P. Correlation of cavitation erosion behavior with mechanical proprieties of metals, *wear*, v.140, p.63-83, 1990

Ribeiro, H., “Desenvolvimento de Ligas Para Revestimentos por PTA Resistentes à Cavitação”, Tese de Doutorado,Universidade Federal de Santa Catarina , 2007.

Rho, B. S., Hong, H. U., Nam, S. W. Analysis of the intergranular cavitation of nb-a286 alloy in high temperature low cycle fatigue using ebsd technique. *ScriptaMaterialia*, v. 43, n. 2, p. 167–173, 2000

Sadim, H.R.Z. Heterogeneidades de deformação: uma visão microscópica. In: II Workshop sobre Textura e Relações de Orientação, 2003, São Paulo. Anais do II Workshop sobre Textura e Relações de Orientação. São Paulo: EPUSP-IPEN-IPT, p. 19-34, 2003.

Seenatore, M., Finzetto, L., Perea, E. Estudo comparativo entre os acos inoxidáveis duplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L. *Rem: RevistaEscola de Minas*. v. 60 (1), p. 175-181, 2007.

Sevillano J. G, Houtte P. V., and Aernodt E. Large Strain Work Hardening and Textures, *Progress materials science*, v.25, p.135, 1981.

Simoneau, R., Lambert, P, Simoneau M., Dickson J. I. and L’Esperance G. L. Cavitation erosion and deformation mechanisms of Ni and Co austenitic stainless steels, *IREQ*, 1987.

Steck, B., Sommerfield, G., Schineider, V. Cavitation on Wet Cylinders Liners of Heavy Duty Diesel Engines. SAE Technical Paper Series, 2006.

Talonnen, J.; Hannien, H. Damping properties of austenitic stainless steels containing strain-induced martensite. Metallurgical and materials transactions A, vol 35 august 2004.

Toro, A., Sinatora, A., Tanaka, D.K., Tschiptschin, A.P., Corrosion-erosion of nitrogen bearing martensitic stainless steels in seawater-quartz slurry, Wear 251 (2001) 1257-1264.

Toro, A., Tanaka, D.K., Sinatora, A., Tschiptschin, A.P., Improvement of Corrosion-Erosion Resistance of Martensitic Stainless Steels by Nitrogen Addition at High Temperature, Journal of Materials Processing Technology, Vol 117/3, October 2001.

Toro, A., Tschiptschin, A.P., Simultaneous Nitriding and Sintering of AISI 434L- SEM Observation of Microstructure Evolution, ActaMicroscopica, Vol 7, supplement A (1998) 341-344.

Toro, A., Sinatora, A., Tanaka, D.K., Tschiptschin, A.P., Wear resistance of high-nitrogen martensitic stainless steels in a sand slurry environment, Proceedings of the Stainless Steel World 99 Conference, The Hague, November 15-17, 1999, 393-400.

Toro, A., Rodrigues, D., Alonso-Falleiros, N., Ambrosio Filho, F., Tschiptschin, A.P., Adição de nitrogênio em aços inoxidáveis mediante tratamento simultâneo de sinterização e nitretação de pós pré-compactados, Anais do 54º Congresso anual da ABM, São Paulo, 25 a 28 de Julho, 1999, 1012-1022.

Toro, A., Microestrutura e Propriedades de Superfície de Aços Inoxidáveis Martensíticos de Alto Teor de Nitrogênio, Tese de Doutorado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2001.

Tschiptschin A P., Estudo do comportamento de aços inoxidáveis expostos a atmosfera de nitrogênio em alta temperatura, tese de livre docência, Universidade de São Paulo, Brasil, 2000.

Wantang, F, Yangzeng, Z., Xiaokui, H., Resistance of a high nitrogen austenitic steel to cavitation erosion, *Wear* 249 (2001) 788-791.

Wantang, F., Yangzeng, Z., Tianfu, J., Mei, Y., Structural changes after cavitation erosion for a Cr-Mn-N stainless steel, *Wear*, v. 205, nº 1-2, p. 28-31, abr. 1997.

Xiaojun, Z. Effect of Surface Modification Processes on Cavitation Erosion Resistance. Tese de Doutorado em Ciência dos Materiais, Universidade federal do Paraná, Curitiba, 2002.

Xiaojun, Z., Procopiak, L.A.J., Souza, N.C., d'Oliveira, A.S.C.M., Phase transformation during cavitation erosion of a Co stainless steel, *Materials Science and Engineering*, A358, 2003, 199-204

Yang, H., Liu, Y. Factors influencing the stress-induced fcc $\leftrightarrow$ hcp martensitic transformation in Co-32Ni single crystal. *Acta Materialia*, 54, 2006.

Yang, H., Zhang, J. H., YongboXu, Meyers, M. A. Microestrutural characterization of the shear bands in Fe-Cr-Ni single crystal by EBSD. *J. Mater. Sci. Technol.*, 24, 2008.

Yin, F., Zhang, J., Wang, R., Gu, N. Electron Microscopy analysis of deformation induced ϵ martensite transformation in a Fe-Mn-Si-Cr-Ni alloy. *J. Mater. Sci. Technol.* vol 10, 1994