

LUIS ARMANDO ESPITIA SANJUÁN

Comportamento em desgaste por erosão cavitação, erosão – corrosão e em ensaios de microesclerometria linear instrumentada de um aço inoxidável martensítico AISI 410 nitretado a plasma em baixa temperatura, utilizando a tecnologia de tela ativa.

São Paulo

2015

LUIS ARMANDO ESPITIA SANJUÁN

Comportamento em desgaste por erosão cavitação, erosão – corrosão e em ensaios de microesclerometria linear instrumentada de um aço inoxidável martensítico AISI 410 nitretado a plasma em baixa temperatura, utilizando a tecnologia de tela ativa.

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do Título de Doutor em Ciências

São Paulo

2015

LUIS ARMANDO ESPITIA SANJUÁN

Comportamento em desgaste por erosão cavitação, erosão – corrosão e em ensaios de microesclerometria linear instrumentada de um aço inoxidável martensítico AISI 410 nitretado a plasma em baixa temperatura, utilizando a tecnologia de tela ativa.

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do Título de Doutor em Ciências

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr.
André Paulo Tschiptschin

São Paulo

2015

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 _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catlogação-na-publicação

SANJUÁN, LUIS ARMANDO ESPITIA

Comportamento em desgaste por erosão cavitação, erosão – corrosão e em ensaios de microesclerometria linear instrumentada de um aço inoxidável martensítico AISI 410 nitretado a plasma em baixa temperatura, utilizando a tecnologia de tela ativa / L. A. E. SANJUÁN -- versão corr. -- São Paulo, 2015. 234 p.

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

1.Martensita Expandida 2.Erosão por Cavitação 3.Erosão – Corrosão 4.Esclerometria Linear Instrumentada 5.Mecanismos de Falha I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Ao meu querido avô Don Migue

AGRADECIMENTOS

Ao bondoso Deus.

Ao Professor André Paulo Tschiptschin pela orientação, dedicação, paciência, e apoio constante durante a elaboração deste trabalho e pelos inestimáveis aportes feitos na minha pessoa.

A meu amor e parceira da vida Arlet Patricia pela paciência durante todos estes anos.

À minha família e amigos pelo carinho e confiança.

À Professora Neusa Alonso Falleiros pelos valiosos aportes durante todo o processo de aprendizado.

Ao professor Amilton Sinatora do departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de São Paulo, pela utilização do equipamento de cavitação.

Aos técnicos do PMT, especialmente a Antonio Livio da Silva Nunez, José Veríssimo Silva dos Santos e Rafael Maia.

Aos amigos Mario, Luis, Adriano, Anderson, Daniel e Danny pelo apoio durante todos estes anos.

Aos amigos corrosivos, Duberney e Wilmar pelas muitas horas de papo e pela constante disposição para ajudar.

Ao CNPq e a COLCIENCIAS pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

Aos professores Hanshan Dong, Xiao-Ying Li e Carlos Pinedo pela preparação das amostras nitretadas.

A todas as pessoas que fizeram possível a realização deste trabalho, muito obrigado.

RESUMO

Amostras de um aço inoxidável martensítico AISI 410 temperado e revenido foram nitretadas a plasma em baixa temperatura usando o tratamento de nitretação plasma DC e a nitretação a plasma com tela ativa. Ambos os tratamentos foram realizados a 400 °C, utilizando mistura gasosa de 75 % de nitrogênio e 25 % de hidrogênio durante 20 horas e 400 Pa de pressão. As amostras de aço AISI 410 temperado e revenido foram caracterizadas antes e depois dos tratamentos termoquímicos, usando as técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, medidas de microdureza, difração de raios X e medidas de teor de nitrogênio em função da distância à superfície por espectrometria WDSX de raios X. A resistência à erosão por cavitação do aço AISI 410 nitretado DC e com tela ativa foi avaliada segundo a norma ASTM G32 (1998). Os ensaios de erosão, de erosão – corrosão e de esclerometria linear instrumentada segundo norma ASTM C1624 (2005) somente foram realizados no aço AISI 410 nitretado com tela ativa. Ensaios de nanoindentação instrumentada foram utilizados para medir a dureza (H) e o módulo de elasticidade reduzido (E^*) e calcular as relações H/E^* e H^3/E^{*2} e a recuperação elástica (W_e), utilizando o método proposto por Oliver e Pharr. Ambos os tratamentos produziram camadas nitretadas de espessura homogênea constituídas por martensita expandida supersaturada em nitrogênio e nitretos de ferro com durezas superiores a 1200 HV, porém, a nitretação DC produziu maior quantidade de nitretos de ferro do que o tratamento de tela ativa. Os resultados de erosão por cavitação do aço nitretado DC mostraram que a precipitação de nitretos de ferro é prejudicial para a resistência à cavitação já que reduziu drasticamente o período de incubação e aumentou a taxa de perda de massa nos estágios iniciais do ensaio; entretanto, depois da remoção desses nitretos de ferro, a camada nitretada formada somente por martensita expandida resistiu bem ao dano por cavitação. Já no caso do aço nitretado com tela ativa, a resistência à erosão por cavitação aumentou 27 vezes quando comparada com o aço AISI 410 sem nitretar, fato atribuído à pequena fração volumétrica e ao menor tamanho dos nitretos de ferro presente na camada nitretada, às maiores relações H/E^* e H^3/E^{*2} e à alta recuperação elástica da martensita expandida. A remoção de massa ocorreu, principalmente, pela formação de crateras e de destacamento de material da superfície dos grãos por fratura frágil sem evidente deformação plástica. As perdas

de massa acumulada mostradas pelo aço nitretado foram menores do que aquelas do aço AISI 410 nos ensaios de erosão e de erosão corrosão. O aço nitretado apresentou uma diminuição nas taxas de desgaste em ambos os ensaios de aproximadamente 50 % quando comparadas com o aço AISI 410. O mecanismo de remoção de material foi predominantemente dúctil, mesmo com o grande aumento na dureza. Os resultados de esclerometria linear instrumentada mostraram que a formação de martensita expandida possibilitou uma diminuição considerável do coeficiente de atrito em relação ao observado no caso do aço AISI 410 sem nitretar. O valor de carga crítica de falha foi de 14 N. O mecanismo de falha operante no aço nitretado foi trincamento por tensão.

Palavras-chave: Martensita Expandida, Erosão por Cavitação, Erosão – Corrosão, Esclerometria Linear Instrumentada, Mecanismos de Falha.

ABSTRACT

Specimens of a quenched and tempered AISI 410 martensitic stainless were low temperature plasma nitrided using DC pulsed plasma treatment and the pulsed plasma active screen technic. Both treatments were carried out at 400 °C in a mixture of 75 % of nitrogen and 25 % of hydrogen during 20 hours and 400 Pa of pressure. Nitrided and non-nitrided AISI 410 specimens were characterized by optical and scanning electron microscopy, micro and nanohardness measurements, X ray diffraction and determination of the nitrogen content as a function of the depth using wavelength dispersive spectroscopy WDSX. Cavitation erosion tests were carried out according to ASTM G32 (1998) standard for both DC nitrided steel and active screen nitrided steel, whereas, the erosion, erosion – corrosion tests and scratch tests according to ASTM C1624 (2005) were conducted only for active screen nitrided steel. Nanoindentation tests were carried out in order to assess the hardness (H), the reduced elastic modulus (E^*) the H/E^* and H^3/E^{*2} ratios and the elastic recovery (W_e) of the active screen nitrided steel according to the procedure proposed by Oliver and Pharr. Both nitrided treatments produced thick nitrided cases composed of nitrogen supersaturated expanded martensite and iron nitrides, however, the DC treatment promoted the precipitation of large quantities of iron nitrides in comparison to the active screen technic. The cavitation erosion results of the DC nitrided steel showed that iron nitrides precipitation is harmful for the cavitation resistance as it drastically reduced the incubation period, despites this, after the removal of those iron nitrides, the nitrided case composed solely of expanded martensite resisted the cavitation damage. On the other hand, the active screen technic increased 27 times the cavitation erosion resistance of the AISI 410 steel. The increase in cavitation erosion resistance was attributed to minor quantities of smaller size iron nitrides, the higher H/E^* and H^3/E^{*2} ratios and to the higher elastic response of the expanded martensite. The material removal mainly comes from the formation of craters and from debris detachment from the grain surfaces due to brittle fracture, without plastic deformation. The active screen nitrided steel showed the lower cumulative mass losses in erosion and erosion – corrosion tests. The nitrogen addition decreased around 50 % the erosion rate in both tests. The active screen nitrided steel showed a ductile behavior despite the intense increase in hardness.

The scratch tests showed that expanded martensite formation led to a significant decrease of the friction coefficient. The critical load was 14 N and the failure mechanism acting in the nitrided case was tensile cracking.

Keywords: Expanded Martensite, Cavitation Erosion, Erosion – Corrosion, Scratch Test and Failure Mechanism.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Sítios octaédricos e tetraédricos nas estruturas CFC e CCC e os raios das maiores esferas que poderiam ocupar esses lugares	42
Figura 3.2 – Esquema da ordem de curto alcance. O nitrogênio aumenta a concentração de elétrons livres, favorece uma ligação não direcional, distribuindo homogeneamente os átomos na estrutura cristalina.....	43
Figura 3.3 – Esquema de formação de cluster. O carbono diminui a concentração de elétrons livres, favorece uma ligação direcional, distribuindo não homogeneamente os átomos na estrutura cristalina.....	44
Figura 3.4 – Diagrama de fases em equilíbrio para o sistema Ferro – Nitrogênio.....	45
Figura 3.5 – Esquema das regiões típicas do plasma de descarga luminescente	48
Figura 3.6 – Distribuição de parâmetros físicos no plasma de descarga luminescente, a) emissão de luz, b) tensão, c) campo elétrico, d) densidade de corrente, e) densidade de elétrons e íons e f) densidade de cargas	49
Figura 3.7 – Tipo de descarga produzida em um gás em baixa pressão a partir da tensão de ruptura em função da corrente elétrica	50
Figura 3.8 – Densidade de elétrons contra a média da energia de elétron	52
Figura 3.9 – Representação esquemática dos principais componentes de um reator de nitretação a plasma. Câmera, fonte de tensão DC, bomba de vácuo, sensor de temperatura, sensor de pressão anodo, catodo, sistema de aquecimento externo, fluxímetros.....	53
Figura 3.10 – Mecanismos propostos no modelo de arracamento e recondensação do Kölbl	55
Figura 3.11 – Ilustração dos eventos que acontecem devido à interação entre o plasma e a superfície (catodo e peças a serem nitretadas)	56
Figura 3.12 – Teor de nitrogênio em função da profundidade medidos no aço AISI 316L nitretado a plasma para a) diferentes tempos de nitretação e b) diferentes temperaturas de nitretação.....	59
Figura 3.13 – Teor de nitrogênio em função da profundidade para o aço AISI 316L. Os círculos vermelhos correspondem aos valores experimentais, a linha sólida azul e pontilhada preta correspondem às simulações numéricas para o modelo de difusividade dependente da concentração (DDC) e o modelo de captura e liberação (CL) respectivamente.	60

Figura 3.14 – Tipos de interação entre os elementos de liga substitucionais (Me) e o nitrogênio para formar nitretos. As letras c, t e z indicam teor de nitrogênio, tempo de nitretação e profundidade de penetração respectivamente.	62
Figura 3.15 – a) Reator de nitetação a plasma com tela ativa, b) Representação esquemática dos principais componentes de um reator de nitretação a plasma com tela ativa	64
Figura 3.16 – Austenita expandida y difratograma de raios X	67
Figura 3.17 – Seção transversal da camada nitretada e difratograma de raios X do aço AISI 420 nitretado a plasma de radio frequência apresentado pela primeira vez por Kim <i>et al.</i> (2003)	68
Figura 3.18 – Difratograma de raios X aço AISI 410 nitretado a plasma a 420 °C por 20 horas evidenciando a formação de martensita expandida.....	69
Figura 3.19 – Diagrama de fase da água.....	72
Figura 3.20 – Representação esquemática da nucleação e colapso das bolhas geradas por cavitação.....	74
Figura 3.21 – Representação esquemática do ensaio vibratório definido pela norma ASTM G32 (1998).....	75
Figura 3.22 – Períodos característicos de materiais submetidos ao ensaio vibratório de erosão por cavitação, representados nos gráficos de perda de massa e taxa de desgaste em função do tempo.....	76
Figura 3.23 – Mecanismos de desgaste em aços inoxidáveis austeníticos, a) AISI 304 e b) AISI 316.....	78
Figura 3.24 – Evolução do dano em uma amostra de alumínio policristalino após de a) 14 segundos de ensaio, b) 24 segundos de ensaio, c) 44 segundos de ensaio, d) 60 segundos de ensaio, e) 75 segundos de ensaio e f) 90 segundos de ensaio.....	79
Figura 3.25 – Seção transversal da amostra de alumínio policristalino mostrando a coalescência de crateras após 120 segundos de exposição à cavitação.....	80
Figura 3.26 – Relevos na superfície criado pelas maclas no ferro com estrutura cúbica de corpo centrado.....	81
Figura 3.27 – Fratura composta por clivagem e rompimento dúctil no material.....	82
Figura 3.28 – Crateras e trincas no aço AISI 420, a) superfície, b) seção transversal	84

Figura 3.29 – Aparência da superfície do aço ASTM A 743 Grau CA6NM após 6 horas de ensaio, mostrando pites, crateras e deformação plástica.....	85
Figura 3.30 – Relação entre a vida útil e a falha por fadiga quando existe deformação plástica, a superposição das curvas elásticas e plásticas fornece a vida em fadiga em termos de deformação total (total strain)	86
Figura 3.31 – Relação entre resistência à erosão por cavitação e o coeficiente de resistência à fadiga ($\epsilon'f$)	87
Figura 3.32 – Relação entre a taxa de remoção de material e o produto ($\epsilon'fn'$).....	87
Figura 3.33 – Relação entre a dureza a resistência à erosão por cavitação de aços inoxidáveis martensíticos temperados e revenidos, (●) Aço DIN 4112, (x) Aço BS 431S29.....	89
Figura 3.34 – Aumento na resistência à erosão por cavitação com o aumento na dureza pela diminuição do tamanho de grão no aço inoxidável austenítico AISI 304. Taxa de profundidade de penetração média (MDPR) em função do pH.....	90
Figura 3.35 – Gráfico de esforço-deformação para calculo da tenacidade (strain energy) e da resiliência ultima.....	93
Figura 3.36 – Principais tipos de curva de taxa de desgaste erosivo em função do tempo reportados na literatura	100
Figura 3.37 – Curvas típicas de erosão em função do ângulo de impacto para materiais cujo comportamento se considera dúctil ou frágil	101
Figura 3.38 – Aumento na taxa de desgaste erosivo pelo aumento no tamanho de partícula (a) e pelo aumento na velocidade de impacto (b).....	102
Figura 3.39 – Taxa de desgaste erosivo do cobre em função do tamanho de partículas de carbetos de silício	104
Figura 3.40 – taxas de desgaste erosivo relativas para vários metais em função da razão da dureza da partícula/dureza da superfície (H_a/H_s)	105
Figura 3.41 – Taxa de desgaste erosivo para o aço AISI 1078 em função da microestrutura e do ângulo de impacto	106
Figura 3.42 – Mecanismos de desgaste erosivo ocasionados por um único ou múltiplos impactos de partícula, a) microcorte e microsulcamento, b) microtrincamento, c) lábios produzidos por extrusão de material nos contornos das crateras pelo impacto de partículas, d) trincamento por fadiga na superfície ou sub-superfície devido a múltiplos impactos, e) formação de placas finas devido à extrusão e ao forjamento causado por múltiplos impactos e f) formação de placas devido ao processo de extrusão.....	107

Figura 3.43 – Esquema de um metal imerso em um eletrólito ilustrando as reações anódica e catódica a) reação catódica na qual oxigênio é consumido, b) reação catódica na qual hidrogênio gasoso é liberado.....	109
Figura 3.44 – Representação esquemática básica do ensaio de esclerometria linear instrumentada.....	114
Figura 3.45 – Esquema de uma aspereza cônica rígida de semi-ângulo α (indentador Rockwell C) deslizando sobre uma superfície plana, w e x correspondem à largura do risco produzido e profundidade de penetração.....	115
Figura 3.46 – Mapa dos principais modos de falha atuantes no ensaio de esclerometria linear instrumentada em função da dureza do recobrimento e do substrato.....	117
Figura 3.47 – Atlas de esclerometria descrevendo as características das falhas observadas em recobrimentos duros.....	118
Figura 4.1 – Reator de nitretação a plasma DC da empresa Heat Tech.	124
Figura 4.2 – Reator de nitretação a plasma com tela ativa da Plasma Metal SA – Luxemburg. a) reator de nitretação com tela ativa; b) amostras posicionadas simetricamente em torno do eixo do reator. Nos dois blocos metálicos situados na parte dianteira e traseira do reator foram inseridos termopares para medida de temperatura; c) Observação da mesa do reator pela escotilha superior. Plasma gerado na tela ativa	125
Figura 4.3 –Curva de força em função do deslocamento obtida por nanoindentação instrumentada.....	127
Figura 4.4 – Equipamento ultrassônico de cavitação Telsonic Ultrasonic SG 1000 e esquema dos principais parâmetros do ensaio.....	128
Figura 4.5 – Bomba peristáltica e montagem empregados nos ensaios de erosão – corrosão.....	129
Figura 4.6 – Equipamento de esclerometria marca CETR - UMT Multi-Specimen Test System.....	131
Figura 5.1 – Microestrutura do aço inoxidável AISI 410 depois dos tratamentos de têmpera (1000 °C) e revenido (200 °C), reagente Vilella. MO.....	133
Figura 5.2 – Superfície de topo do aço nitretado a plasma DC. A entrada de nitrogênio revelou a estrutura martensítica sem a necessidade de utilizar um ataque metalográfico. MO	134

Figura 5.3 – Seção transversal do aço nitretado a plasma DC, a) 2500x, e b) 8000x, reagente Vilella. MEV	135
Figura 5.4 – Perfil de dureza do aço nitretado em função da distância à superfície	137
Figura 5.5 – Difractogramas do aço AISI 410 temperado e revenido e do aço nitretado a plasma DC.....	138
Figura 5.6 – Perda de massa acumulada em função do tempo do aço AISI 410 temperado e revenido a 200 °C e do aço nitretado a plasma DC	140
Figura 5.7 – Taxas de desgaste em função do tempo do aço AISI 410 temperado e revenido a 200 °C e do aço nitretado a plasma DC	141
Figura 5.8 – Aparência da superfície do aço inoxidável AISI 410, a) antes do ensaio, b) depois de duas horas de ensaio, e c) e d) depois de 20 horas de ensaio. MEV.	142
Figura 5.9 – Aparência da superfície do aço nitretado, a) antes do ensaio, b) depois de duas horas de ensaio, e c) e d) depois de 20 horas de ensaio. MEV	145
Figura 5.10 – Remoção de um grão inteiro do aço nitretado, reagente Vilella. MEV	148
Figura 5.11 – Seção transversal do aço nitretado depois de 6 horas de ensaio mostrando somente martensita expandida, a) 800x e b) 2000x, reagente Vilella. MEV	149
Figura 5.12 – Microestrutura do aço inoxidável AISI 410 depois dos tratamentos de têmpera (1000 °C) e revenido (600 °C), reagente Vilella. MO	151
Figura 5.13 – Superfície de topo do aço nitretado. A entrada de nitrogênio revelou a estrutura martensítica sem a necessidade de utilizar um ataque metalográfico. MO	152
Figura 5.14 – Seção transversal do aço nitretado, a) MO, b) e c) MEV, reagente Vilella.....	153
Figura 5.15 – Seção transversal do aço nitretado a 8000 vezes de aumento, reagente Vilella. MEV.....	154
Figura 5.16 – Perfil de dureza do aço nitretado em função da distância à superfície	155
Figura 5.17 – Perfil de teor de nitrogênio em função da distância à superfície medido por WDSX	156
Figura 5.18 – a) Difractogramas do aço AISI 410 temperado e revenido e do aço nitretado, b) Magnificação do primeiro pico da martensita expandida.....	157

Figura 5.19 – Mecanismos propostos na nitretação a plasma com tela ativa, a) Esquema da superfície da tela ativa, b) Esquema do interior do reator de plasma com tela ativa.....	160
Figura 5.20 – Perda de massa acumulada em função do tempo do aço AISI 410 temperado e revenido a 600 °C e do aço nitretado	165
Figura 5.21 – Evolução do dano na primeira hora de ensaio no aço AISI 410, a) Antes do ensaio, b) Após 15 minutos de ensaio, c) Após 30 minutos de ensaio, d) Após 45 minutos de ensaio, e) e f) Após 60 minutos de ensaio. Pites pequenos (1), Sulcos (2), Antigo contornos de grão austeníticos (3), Ripas de Martensita (4). MEV	168
Figura 5.22 – Cavidades (5) e protuberâncias criadas pelo acúmulo de massa nos contornos das ripas de martensita e nos antigos contornos de grão austenítico após 120 minutos de ensaio. MEV	172
Figura 5.23 – Remoção de massa a partir do acúmulo de material deformado nas protuberâncias a través de um mecanismo de fratura dúctil no intervalo compreendido entre 150 e 180 minutos de ensaio. MEV	173
Figura 5.24 – Remoção de material devido a clivagem a partir de ~180 minutos de ensaio até o final do ensaio. a) e b) após 240 minutos de ensaio, c) e d) após 360 minutos de ensaio, e) Após 720 minutos de ensaio y f) 1200 minutos de ensaio. Clivagem (6). MEV.....	175
Figura 5.25 – Seção transversal do aço AISI 410 após 20 horas de ensaio, a) 1500x e b) 3500x. MEV	179
Figura 5.26 – Superfície do aço nitretado a) antes do ensaio b) após 60 minutos de ensaio. Poros diminutos (1). MEV	180
Figura 5.27 – Poros dentro dos grãos (2), nucleação de novo poros em outros grãos (3) e nos contornos de grão (4) após 105 minutos de ensaio. MEV	182
Figura 5.28 – Aumento na nucleação de poros dentro dos grãos (2) e nos contornos de grão (4), novos poros em outro grãos (3) e crateras (5) após 180 minutos de ensaio. MEV	183
Figura 5.29 – Aumento na nucleação de poros dentro dos grãos (2) e nos contornos de grão (4), novos poros em outro grãos (3) e crateras (5) após 300 minutos de ensaio. MEV	185
Figura 5.30 – Aparência da superfície do aço nitretado após 600 minutos de ensaio. Crateras (5). MEV	186

Figura 5.31 – Superfície do aço nitretado, a) e b) após 720 minutos de ensaio e c) e d) após 1200 minutos de ensaio. MEV.....	188
Figura 5.32 – Seção transversal do aço nitretado após 20 horas de ensaio, a) 5000x e b) 8000x. MEV.....	190
Figura 5.33 – Perda de massa acumulada em função do tempo para o aço AISI 410 e o aço nitretado em ensaios de Erosão – Corrosão (EC) e de Erosão (E)	191
Figura 5.34 – Partículas de quartzo empregadas neste trabalho com classificação AFS 40 – 50, a) antes do ensaio, b) após ensaio de Erosão no aço AISI 410, c) após ensaio de Erosão - Corrosão no aço AISI 410, d) após ensaio de Erosão no aço nitretado e e) após ensaio de Erosão - Corrosão no aço nitretado. MEV	192
Figura 5.35 – Aparência da superfície do aço AISI 410 após o ensaio de erosão, a) 2000x e b) 5000x. MEV	196
Figura 5.36 – Aparência da superfície do aço AISI 410 após o ensaio de erosão - corrosão, a) 2000x e b) 5000x MEV	197
Figura 5.37 – Aparência da superfície do aço nitretado após o ensaio de erosão, a) 2000x e b) 5000x. MEV	199
Figura 5.38 – Aparência da superfície do aço nitretado após o ensaio de erosão - corrosão, a) 2000x e b) 5000x. MEV	200
Figura 5.39 – Variação do coeficiente de atrito com o aumento linear da carga. A curva vermelha corresponde ao aço AISI 410 e a curva preta corresponde ao nitretado	201
Figura 5.40 – Primeira trinca observada no aço nitretado a uma distância de ~3 mm desde o começo do risco. O valor de carga crítica L_{c1} correspondente a essa distância foi de 14 N. MO	202
Figura 5.41 – Formação de trincas no fundo do risco no aço nitretado em diferentes distâncias, a) 3 mm – primeira trinca, b) 4mm, c) 5mm, d) 5 mm, e) 10 mm e f) destacamento da camada nitretada no final do risco. MEV	203
Figura 5.42 – Destacamento de um grão martensítico não enraizado no substrato. MEV	206
Figura 5.43 – Deformação plástica exibida pelo aço AISI 410 ao longo do risco a) 3mm, b) 5 mm e c) final do risco. MEV	207
Figura 5.44 – Correlação entre o coeficiente de atrito e a geração de trincas com a emissão acústica no aço nitretado	208
Figura 5.45 – Variação do coeficiente de atrito sob carga constante de 10 N, valor de carga menor do que a carga crítica L_{c1} . A curva vermelha corresponde ao aço AISI 410 e a curva preta corresponde ao nitretado	209

Figura 5.46 – Riscos produzidos com carga constante de 10 N, a) aço AISI 410, b) aço nitretado. MO 210

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Características das fases presentes no diagrama de fases em equilíbrio do sistema ferro-nitrogênio.....	46
Tabela 3.2 – Características dos nitretos de cromo CrN e Cr ₂ N	47
Tabela 3.3 – Resumo dos processos e das espécies envolvidas neste modelo de arrancamento e recondensação.....	56
Tabela 3.4 – Teores de nitrogênio em porcentagem atômica medidos na superfície da austenita expandida e martensita expandida	71
Tabela 3.5 – Fator de correlação entre o inverso da taxa de perda de volume e propriedades mecânicas para onze materiais diferentes	92
Tabela 3.6 – Espectro dos processos envolvidos em erosão – corrosão em função do domínio da dissolução e do domínio do dano mecânico.....	112
Tabela 3.7 – Fatores extrínsecos e intrínsecos que afetam o ensaio de esclerometria linear instrumentada.....	114
Tabela 3.8 – Mecanismos de falha atuantes em diferentes combinações de recobrimento/substrato.....	116
Tabela 4.1 – Composição química medida e nominal do aço inoxidável martensítico AISI 410	123
Tabela 5.1 – Tabela resumo dos resultados da nitretação a plasma DC e a nitretação a plasma com tela ativa.....	162
Tabela 5.2 – Propriedades mecânicas do aço inoxidável martensítico AISI 410 medidas por nanoindentação instrumentada	163
Tabela 5.3 – Propriedades mecânicas do aço nitretado medidas por nanoindentação instrumentada.....	163
Tabela 5.4 – Taxas de desgaste apresentadas pelo aço AISI 410 e o aço nitretado nos ensaios de erosão e de erosão corrosão.....	192
Tabela 5.5 – Tamanho de partícula e fator de forma $P^2/4\pi A$ das partículas de quartzo com classificação AFS 40 – 50 antes e depois dos ensaios de Erosão e de Erosão Corrosão no aço AISI 410 e no aço nitretado	192
Tabela 5.6 – Número de dureza de riscamento HS _P e valores de dureza medidas no microdurômetro e no nanoindentador	211

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AES	Espectroscopia de elétrons de Auger
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CCC	Estrutura cúbica de corpo centrado
CFC	Estrutura cúbica de face centrada
DC	Corrente contínua
DIN	<i>German Institute for Standardization</i>
DPH	Indentador de pirâmide de diamante
DRX	Difração de raios X
GDOES	Espectroscopia óptica de descarga luminescente
HV	Dureza vickers
ICDD	<i>The International Center for Diffraction Data</i>
MDE	Profundidade média de erosão
MDPR	Taxa de profundidade de penetração média
MEV	Microscopia eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Óptica
NHT	Critério <i>Nitriding Hardness Depth</i>
PVD	Deposição física de vapor
WDSX	Espectroscopia dispersiva de comprimento de onda de raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Parâmetro de rede da austenita o martensita expandida (Å)
a_0	Parâmetro de rede da austenita o martensita (Å)
A_3	Temperatura em que ocorre a transformação de α para γ (°C)
A_4	Temperatura em que ocorre a transformação de γ para δ (°C)
B	Exponente de resistência à fadiga (-)
C	Ponto crítico (-)
C	Exponente de ductilidade à fadiga (-)
c	Teor de nitrogênio (% em massa.)
C_N	Teor de nitrogênio (% at.)
D	Coeficiente de difusão do nitrogênio no material (m^2/s)
D_0	Fator exponencial independente da temperatura (m^2/s)
E	Energia de ativação para difusão (J/mol)
E	Módulo de elasticidade (Pa)
E^*	Módulo de elasticidade reduzido (Pa)
F_a	Força de atrito (N)
F_{adh}	Força de adesão (N)
F_{def}	Força de deformação (N)
FEM	Força Eletromotriz (J/C)
H	Dureza (Pa)
h_f	Profundidade de penetração residual (m)
h_{max}	Profundidade de penetração máxima (m)
I	Corrente (A)
J	Fluxo de nitrogênio no material (kg/m^2s)
M_s	Temperatura de início de transformação martensítica (°C)
n'	Resistência a deformação cíclica
N_f	Número de ciclos (-)
P_v	Pressão de vapor (mmHg)
R	Resistência (Ω)
R	Constante dos gases (8,31 J/molK)
R_u	Resiliência última (J/m^3)
S	Esforço cisalhante (N/m^2)

T	Temperatura (°K ou °C)
t	Tempo (s)
T_c	Temperatura crítica (°K ou °C)
T_r	Ponto triplo (–)
V	Tensão (V)
w	Largura do risco (m)
W_e	Recuperação elástica (%)
W_e	Trabalho de indentação elástico (J)
W_{irr}	Trabalho de indentação irreversível (J)
W_T	Trabalho de indentação total (J)
x	Espessura da camada nitretada (m)
X	Profundidade de penetração (m)
z	Profundidade de Penetração (m)
% at.	Porcentagem atômico

Símbolos Gregos

α	Ferrita
A	Semi-ângulo do indentador Rockwell C
α''	Nitreto de Ferro $Fe_{16}N_2$
α'_N	Martensita Expandida
δ	Ferrita Delta
ε	Nitreto de Ferro $Fe_{2-3}N$
ε'_f	Coeficiente de ductilidade à fadiga (–)
γ	Austenita
γ'	Nitreto de Ferro Fe_4N
λ	Comprimento de Onda (m)
μ	Coeficiente de atrito (–)
μ_{adh}	Coeficiente de atrito da parcela de adesão (–)
μ_{def}	Coeficiente de atrito da parcela de deformação (–)
π	Constante pi ($\pi=3,1416$)

σ_u	Limite de resistência (N/m ²)
σ'_f	Coeficiente de resistência à fadiga (-)
Θ	Ângulo de difração de raios X (°)
ξ	Nitreto de Ferro Fe ₂ N

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	35
2	OBJETIVOS	39
2.1	OBJETIVO GERAL.....	39
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	39
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	41
3.1	EFEITO DO NITROGÊNIO EM AÇOS INOXIDÁVEIS.....	41
3.2	NITRETAÇÃO A PLASMA.....	47
3.2.1	Princípios.....	47
3.2.2	Mecanismos de transferência de massa na nitretação a plasma	54
3.2.3	Transferência do nitrogênio a partir da superfície da amostra para o substrato	57
3.2.4	Nitretação a plasma com tela ativa	62
3.2.5	Nitretação a plasma de aços inoxidáveis, fases metaestáveis supersaturadas em nitrogênio em solução sólida produzidas por nitretação a plasma em baixa temperatura.....	65
3.3	EROSÃO POR CAVITAÇÃO	72
3.3.1	Definição	72
3.3.2	Ensaio vibratório de erosão por cavitação.....	74
3.3.3	Mecanismos de desgaste no ensaio vibratório de erosão por cavitação	77
3.3.4	Relação entre características microestruturais, propriedades mecânicas e resistência à erosão por cavitação	88
3.3.5	Efeito do nitrogênio na resistência à erosão por cavitação de aços inoxidáveis	94
3.3.6	Relação entre propriedades mecânicas medidas por nanoindentação instrumentada e resistência a erosão por cavitação.....	96
3.4	EROSÃO – CORROSÃO.....	99
3.4.1	Erosão	99
3.4.2	Corrosão.....	108
3.4.3	Erosão – Corrosão	111

3.4.4	Efeito do nitrogênio na resistência à erosão e à corrosão de aços inoxidáveis	112
3.5	MICROESCLEROMETRIA LINEAR INSTRUMENTADA	113
3.5.1	Mecanismos de Falha.....	116
4	MATERIAL E MÉTODOS	123
4.1	MATERIAL	123
4.2	TRATAMENTOS TÉRMICOS E TRATAMENTOS DE NITRETAÇÃO A PLASMA EM BAIXA TEMPERATURA	123
4.3	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MICROESTRUTURAL.....	126
4.4	ENSAIOS DE MICRODUREZA E NANOINDENTAÇÃO INSTRUMENTADA 126	
4.5	ENSAIOS DE EROSÃO POR CAVITAÇÃO.....	128
4.6	ENSAIOS DE EROSÃO E EROSÃO – CORROSÃO.....	129
4.7	ENSAIOS DE ESCLEROMETRIA LINEAR INSTRUMENTADA	130
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	133
5.1	NITRETAÇÃO A PLASMA DC	133
5.1.1	Caracterização microestrutural	133
5.1.2	Difração de raios X	138
5.1.3	Erosão por cavitação	139
5.1.4	Comentários sobre a nitretação a plasma DC em baixa temperatura do aço AISI 410 e a sua resistência à erosão por cavitação.....	150
5.2	NITRETAÇÃO A PLASMA COM TELA ATIVA.....	151
5.2.1	Caracterização microestrutural e química.....	151
5.2.2	Difração de raios X	157
5.2.3	Nanoindentação instrumentada	163
5.2.4	Erosão por cavitação	164
5.2.5	Ensaio de erosão e erosão - corrosão	191
5.2.6	Microesclerometria linear instrumentada	201

6	CONCLUSÕES	213
6.1	SOBRE A NITRETAÇÃO A PLASMA DC.....	213
6.2	SOBRE A NITRETAÇÃO A PLASMA COM TELA ATIVA	214
	REFERÊNCIAS.....	223

1 INTRODUÇÃO

O aumento na resistência à corrosão e na resistência ao desgaste de aços inoxidáveis tem sido objeto de estudo nas últimas décadas de inúmeros cientistas e engenheiros. Atualmente, estão disponíveis várias técnicas de modificação de superfície que permitem aumentar as propriedades tribológicas e de resistência tanto à corrosão quanto ao desgaste de aços inoxidáveis, como por exemplo, os tratamentos termoquímicos que envolvem difusão de átomos intersticiais como nitrogênio e carbono. Esses tratamentos têm se mostrado efetivos para aumentar as propriedades de superfície dos aços inoxidáveis. A nitretação a plasma é uma das alternativas de tratamentos termoquímicos, que vem sendo largamente utilizada. O físico alemão Wenheltd foi o primeiro a desenvolver a tecnologia de nitretação a plasma em 1932, porém, não foi capaz de controlar a descarga luminescente empregada na formação do plasma. Com ajuda do físico suíço Berghaus, ele conseguiu tornar a nitretação a plasma um processo estável e utilizável (PYE, 2003). Este processo de nitretação é realizado em câmaras contendo misturas de nitrogênio e hidrogênio em proporções variadas em pressões da ordem de 100 a 400 Pa e aplicando voltagens que oscilam entre 400 e 800 V com corrente contínua. Nessas condições ocorre a ionização dos gases no interior da câmara, criando o plasma que fornece as espécies nitretantes, transferidas à superfície do material. A nitretação a plasma oferece muitas vantagens em comparação com os processos tradicionais de nitretação, tais como redução no consumo de gás, redução no consumo de energia e a ausência de riscos ambientais. No caso de tratamento feito em baixa temperatura, ou seja, temperaturas menores do que 450 °C formam-se, nos aços inoxidáveis austeníticos e martensíticos, fases metaestáveis supersaturadas em nitrogênio, conhecidas como austenita expandida e martensita expandida, respectivamente. Essas fases se formam devido à dissolução de nitrogênio atômico nos interstícios do reticulado cristalino da austenita e da martensita criando, assim, uma solução sólida de alto teor de nitrogênio.

Na família de aços inoxidáveis, os aços inoxidáveis martensíticos são amplamente empregados na fabricação de componentes e equipamentos hidráulicos como turbinas, bombas e tubulações. Na maioria dos casos, esses componentes operam em condições que requerem resistência ao desgaste e à corrosão. Muitos pesquisadores têm reportado o efeito benéfico da difusão de nitrogênio na resistência ao desgaste a partir da nitretação a plasma. Sun e Bell (1998) indicaram que a nitretação a plasma em baixa temperatura aumentou tanto a dureza quanto a resistência ao desgaste por deslizamento do aço AISI 316, sem afetar a sua resistência à corrosão. No caso de aços inoxidáveis martensíticos, foi reportado que a nitretação a plasma aumentou a resistência ao desgaste por deslizamento do aço AISI 440C (SUN; BELL; WOOD, 1994) e do aço AISI 410 (CORENGIA *et al.*, 2006) e da resistência à erosão do aço AISI 420 (XI *et al.*, 2008). Além disso, têm sido desenvolvidas várias pesquisas avaliando a resistência à corrosão de aços inoxidáveis austeníticos nitretados a plasma (LIANG *et al.*, 2000; DONG *et al.*, 2006; DAHM; BETTS; DEARNLEY, 2010) e aços inoxidáveis martensíticos nitretados a plasma (YUN-TAO; DAO-XIN; DONG, 2008; LI; BELL, 2006; CORENGIA *et al.*, 2004) como também estudos sobre o desempenho do aço inoxidável AISI 316L nitretado a plasma no ensaio de esclerometria linear instrumentada (YILDIZ; ALSARAN, 2010). Entretanto, são poucos os trabalhos desenvolvidos para avaliar a resistência à cavitação, à erosão – corrosão e o comportamento em ensaios de esclerometria linear instrumentada da martensita expandida, formada em aços inoxidáveis martensíticos nitretados a plasma em baixa temperatura. Assim, o intuito deste trabalho é avaliar o efeito da adição de nitrogênio na microestrutura e no comportamento em desgaste em ensaios de erosão por cavitação, erosão, erosão – corrosão, e em ensaios de esclerometria linear instrumentada do aço inoxidável martensítico AISI 410 nitretado a plasma em baixa temperatura, estabelecendo relações entre a microestrutura e os mecanismos de falha. Particularmente, os ensaios de esclerometria linear instrumentada foram desenvolvidos para avaliar algumas propriedades tribológicas necessárias na indústria da mineração, especificamente em componentes de válvulas, com o

intuito de diminuir atrito, taxa de desgaste e torque de abertura e fechamento desses componentes.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o efeito da adição de nitrogênio na microestrutura e na resistência ao desgaste do aço inoxidável martensítico AISI 410, usando os tratamentos termoquímicos de nitretação a plasma DC em baixa temperatura e de nitretação a plasma com tela ativa em baixa temperatura.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Caracterizar química e microestruturalmente o aço inoxidável martensítico AISI 410 nitretado a plasma em baixa temperatura.
- ✓ Realizar ensaios de erosão por cavitação, de erosão, de erosão – corrosão e de microesclerometria linear instrumentada sob condições controladas de laboratório, no aço AISI 410 e no aço nitretado.
- ✓ Estabelecer relações entre microestrutura, mecanismos de falha e resistência ao desgaste no aço AISI 410 e no aço nitretado.

3 REVISÃO DA LITERATURA

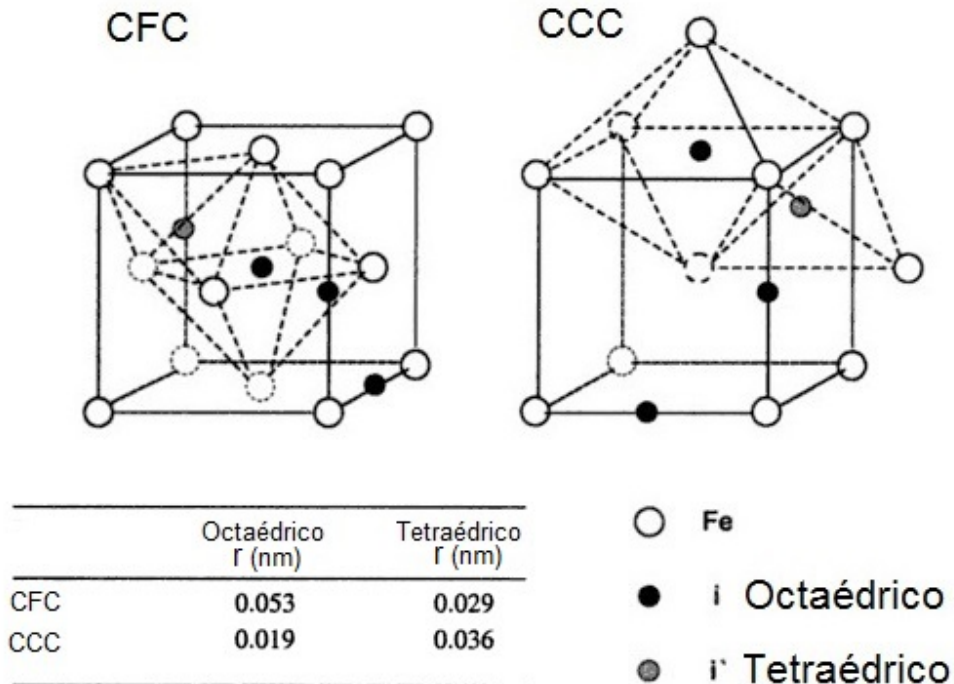
3.1 EFEITO DO NITROGÊNIO EM AÇOS INOXIDÁVEIS

O nitrogênio é um elemento de liga que tem sido utilizado desde os anos quarenta do século passado com o intuito de substituir o níquel em aços inoxidáveis (RITZENHOFF; HAHN, 2012). Este elemento é indesejável em aços de baixa liga devido à formação de nitretos frágeis, contudo, em aços de alta liga oferece uma série de vantagens tornando-o um elemento de liga muito interessante. Algumas dessas vantagens são as seguintes:

- ✓ Aumento na resistência mecânica sem restringir a ductilidade.
- ✓ Melhora na resistência à corrosão.
- ✓ Aumenta o domínio de estabilidade da austenita.
- ✓ Aumento na resistência a tração em alta temperatura.

O nitrogênio é um elemento intersticial, pois o seu tamanho atômico é suficientemente pequeno em comparação ao tamanho do ferro o que permite a entrada deste elemento nos interstícios do reticulado cristalino da ferrita e da austenita formando assim uma solução sólida intersticial. Entretanto, se se ultrapassa o limite de solubilidade (neste caso da ferrita ou austenita), o nitrogênio pode formar segundas fases nos contornos de grão ou dentro deles (LULA, 1986). A Figura 3.1 ilustra os sítios octaédricos e tetraédricos na estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) e cúbica de corpo centrado (CCC) e os raios das maiores esferas que poderiam ocupar esses sítios (GAVRILJUK; BERNS, 1999).

Figura 3.1 – Sítios octaédricos e tetraédricos nas estruturas CFC e CCC e os raios das maiores esferas que poderiam ocupar esses lugares



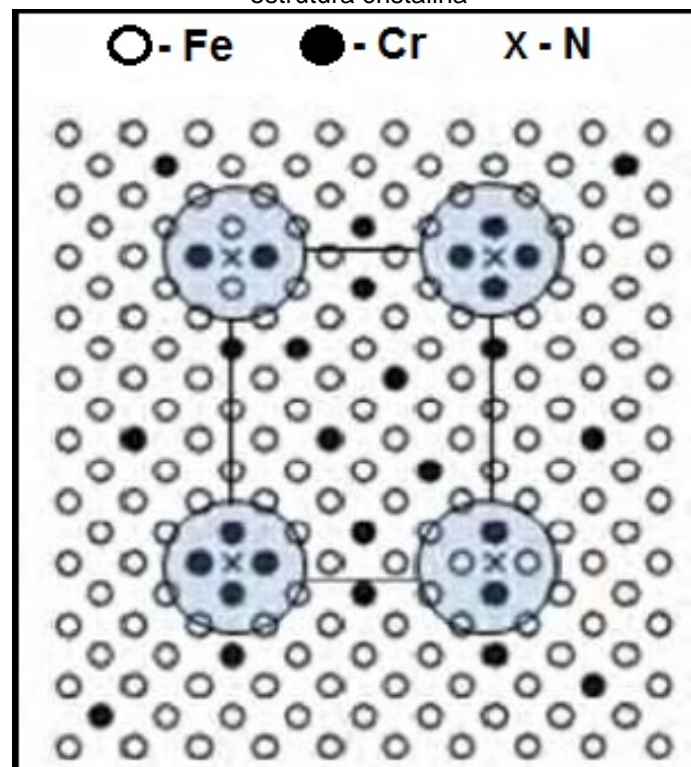
Fonte: Adaptado de Gavriljuk; Berns (1999)

Na estrutura CFC, o nitrogênio ocupa preferencialmente os sítios octaédricos, pois esses espaços são maiores do que os tetraédricos. Já na estrutura CCC, mesmo sendo os sítios tetraédricos maiores, o nitrogênio ocupa também os interstícios octaédricos. A tensão produzida por um átomo intersticial nos espaços octaédricos da estrutura cristalina CCC é aliviada pela movimentação dos dois átomos mais próximos, enquanto a tensão produzida nos espaços tetraédricos tem que ser aliviada pela movimentação de quatro átomos em direções que pode causar superposições das nuvens eletrônicas (GAVRILJUK; BERNS, 1999). Esses deslocamentos dos dois átomos de ferro mais próximos ao sítio intersticial da estrutura CCC, aumenta o volume efetivo do sítio octaédrico distorcendo o reticulado na direção $\langle 001 \rangle$, fato muito importante na interação entre intersticiais e discordâncias e conseqüentemente, no endurecimento por solução sólida. Já no caso da estrutura CFC, as distorções causadas por elementos intersticiais têm simetria cúbica, portanto a

sua contribuição para o endurecimento por solução sólida é muito menor (GAVRILJUK; BERNIS, 1999).

Adicionalmente, o nitrogênio aumenta a concentração de elétrons livres da liga aumentando o caráter metálico da ligação atômica. No caso dos aços inoxidáveis (solução sólida multicomponente) a ligação metálica promove uma distribuição homogênea de átomos de nitrogênio no reticulado fazendo com que os vizinhos mais próximos não sejam átomos do mesmo tipo, estabelecendo uma ordem de curto alcance e diminuindo a tendência de agrupar átomos da mesma espécie os quais poderiam formar segundas fases. Já o carbono favorece o caráter covalente da ligação o que promove a formação de grupos de átomos ou clusters¹. Os esquemas da ordem de curto alcance e de formação de clusters são apresentados na Figura 3.2 e na Figura 3.3 respectivamente.

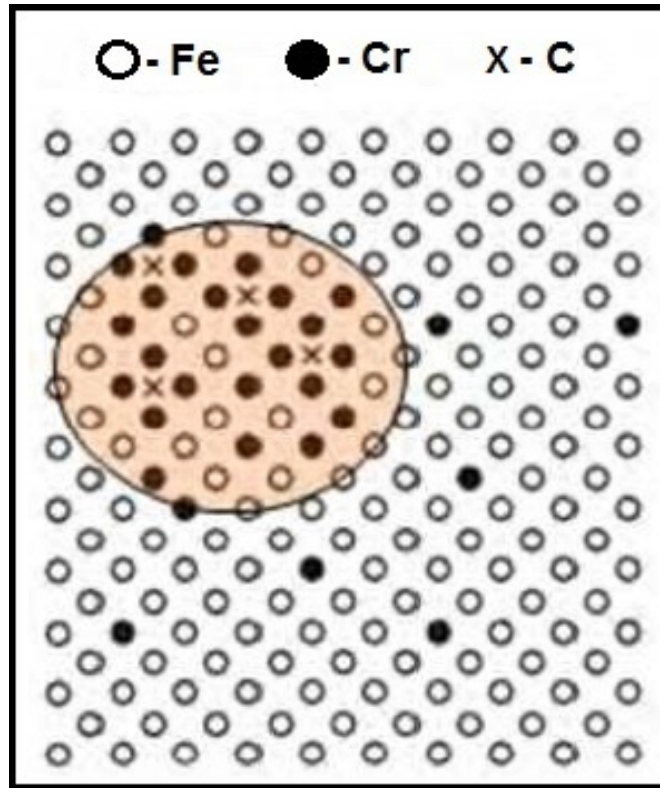
Figura 3.2 – Esquema da ordem de curto alcance. O nitrogênio aumenta a concentração de elétrons livres, favorece uma ligação não direcional, distribuindo homogeneamente os átomos na estrutura cristalina



Fonte: Adaptado de Bernis (2000)

¹ Segundo Bernis (2000) um cluster é a agrupação localizada de aproximadamente 100 átomos.

Figura 3.3 – Esquema de formação de cluster. O carbono diminui a concentração de elétrons livres, favorece uma ligação direcional, distribuindo não homogêaneamente os átomos na estrutura cristalina

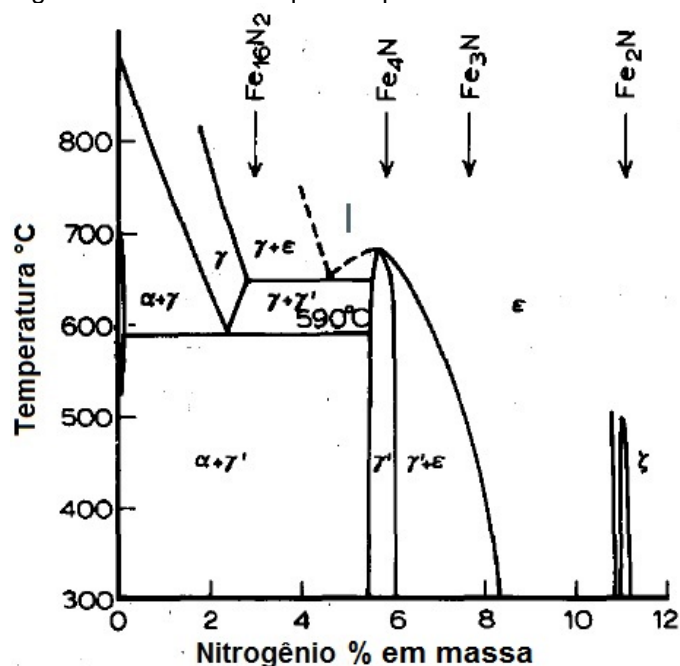


Fonte: Adaptado de Berns (2000)

As propriedades mecânicas também são influenciadas pela distribuição dos átomos e elétrons na solução sólida. Quanto maior for o caráter metálico da ligação maior é a plasticidade do material. A maior concentração de elétrons livres na estrutura facilita a movimentação de discordâncias, tornando a liga mais tenaz. Além disso, os elementos substitucionais também afetam a distribuição eletrônica dos aços inoxidáveis. O níquel aumenta a concentração de elétrons livres e o caráter metálico da ligação enquanto o manganês, cromo e molibdênio atuam de maneira oposta. De forma geral, os elementos situados à esquerda do ferro na tabela periódica diminuem a concentração de elétrons livres na estrutura e os da direita aumentam essa concentração (TSCHIPTSCHIN, 2000).

O diagrama binário de fases em equilíbrio para o sistema ferro – nitrogênio² é mostrado na Figura 3.4. Veja-se que além das fases ferrita e austenita ocorrem as fases intermetálicas denominadas nitretos de ferro γ' - Fe_4N , ϵ - Fe_{2-3}N e ζ - Fe_2N . Adicionalmente, também pode ocorrer precipitação do nitreto de ferro α'' - Fe_{16}N_2 (JACK; JACK, 1973).

Figura 3.4 – Diagrama de fases em equilíbrio para o sistema Ferro – Nitrogênio



Fonte: Adaptado de Jack; Jack (1973)

A solubilidade do nitrogênio na austenita e na ferrita varia de acordo com a temperatura. Segundo o diagrama, a máxima solubilidade do nitrogênio na ferrita é de 0,10 % em massa a uma temperatura de 590 °C. A máxima solubilidade do nitrogênio na austenita é de 2,8 % em massa na temperatura de 650 °C. O primeiro nitreto a se formar é o γ' - Fe_4N com teor de nitrogênio da ordem de 5,9 % em massa com estrutura cristalina cubica de face centrada. Os átomos de nitrogênio ocupam um quarto dos sítios octaédricos disponíveis com o intuito de diminuir tanto a deformação da estrutura quanto a repulsão mútua entre eles. Este nitreto somente é estável em temperaturas menores do que 680 °C. O teor de nitrogênio do nitreto ϵ - Fe_{2-3}N pode variar entre 4,5 e 11 % em massa, sua estrutura cristalina é hexagonal compacta e os sítios octaédricos estão

² O diagrama de fases para o sistema ferro – nitrogênio está relacionado à ação da amônia no ferro. Foi construído a partir do equilíbrio do ferro com misturas de hidrogênio/amônia em diferentes temperaturas.

arranjados em camadas perpendiculares ao eixo c com espaçamento $c/2$. Na composição Fe_3N , 1/3 dos interstícios em cada camada estão ocupados; cada átomo de nitrogênio está rodeado por 6 interstícios não ocupados no seu próprio plano mais outros dois interstícios não ocupados acima e abaixo do plano. Na composição Fe_2N os átomos adicionais de nitrogênio se posicionam nos interstícios não ocupados somente em camadas alternativas formando uma sequência na qual os átomos de nitrogênio em camadas sucessivas preenchem 1/3 e 2/3 dos interstícios octaédricos. Apenas antes de atingir a composição ideal do ε - Fe_2N ocorre uma mudança de fase para o nitreto de ferro ξ - Fe_2N . A estrutura do nitreto ξ é do tipo ortorrômbico e em cada camada os átomos de nitrogênio estão distribuídos em “linhas” em zig-zag paralelas ao eixo ortohexagonal b e o teor de nitrogênio é de 11,14 % em massa. A mudança de fase de ε para ξ ocorre pela movimentação de átomos de nitrogênio para interstícios vazios acima ou abaixo dos interstícios ocupados inicialmente. O nitreto de ferro α'' - $Fe_{16}N_2$ tem um completo e ordenado arranjo de átomos de nitrogênio em uma estrutura cúbica de corpo centrado ligeiramente distorcida e tem uma composição de nitrogênio de 3 % em massa. (JACK; JACK, 1973). A Tabela 3.1 mostra as características das fases presentes no diagrama de fases em equilíbrio do sistema ferro – nitrogênio.

Tabela 3.1 – Características das fases presentes no diagrama de fases em equilíbrio do sistema ferro-nitrogênio

Fase	Composição	N % em massa	Átomos intersticiais por cada 100 átomos de Fe	Estrutura cristalina	Parâmetro da Estrutura Cristalina Å
Ferrita (α)	Fe	0,10	--	CCC	a, 2,8664
Austenita (γ)	Fe	2,8	12,4	CFC	a, 3,572+0,0078(% at. N)
α''	$Fe_{16}N_{12}$	3,0	12,5	TCC	a, 5,72 c/a, 1,10
γ'	Fe_4N	5,9	25	CFC	a, 3,795
ε	Fe_2N_{1-x}	4,5–11	22–49,3	HC	a, 2,764*(para 35 %at. N) c/a, 1,599 a, 1,10
ζ	Fe_2N	11,14	50	Ortorrômbico	b, 4,480 c, 4,425

Fonte: Adaptado de Jack; Jack (1973)

Além dos nitretos de ferro expostos acima, também podem formar-se os nitretos de cromo CrN e Cr₂N. A Tabela 3.2 mostra as características desses nitretos de cromo (BYWATER; DYSON, 1975; KIM; MARQUART; FRANZEN, 1990; TURKDOGAN; IGNATOWICS, 1958).

Tabela 3.2 – Características dos nitretos de cromo CrN e Cr₂N

Nitreto de Cromo	Estrutura cristalina	Parâmetro da Estrutura Cristalina Å	Faixa de Temperatura °C
CrN	CFC	a, 4,410	
Cr ₂ N	Trigonal	a, 4,750 – 4,796 c, 4,429 – 4,470	550 - 1000

Fonte: Adaptado de Bywater; Dyson, (1975); Kim; Marquart; Franzen, (1990); Turkdogan; Ignatowics, (1958)

3.2 NITRETAÇÃO A PLASMA

3.2.1 Princípios

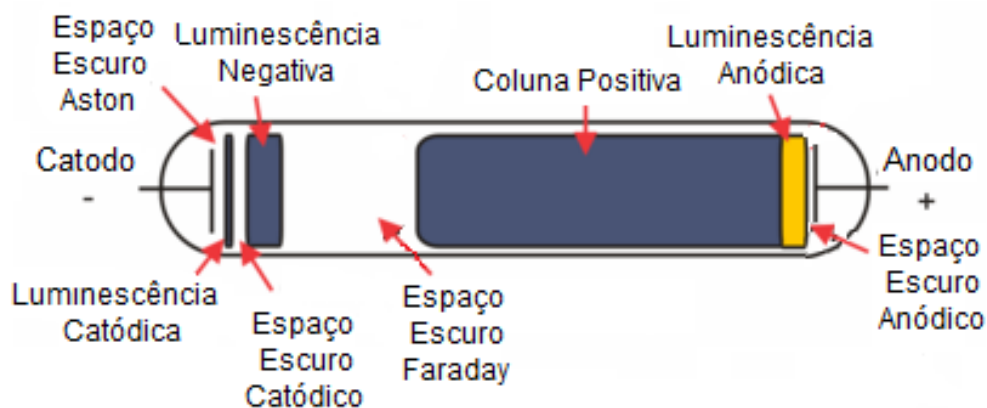
O termo plasma é utilizado para se referir ao quarto estado da matéria, o qual é de natureza gasosa, formado por uma mistura estável e coesiva de elétrons, íons e partículas neutras movimentando-se aleatoriamente, porém na média, o plasma é eletricamente neutro. Adicionalmente, o plasma conduz a corrente elétrica devido à presença desses portadores de carga, podendo atingir condutividades elétricas maiores do que aquelas do ouro e do cobre. O plasma é o resultado da ionização dos átomos neutros de um meio gasoso. A ionização é definida como o processo mediante o qual se produzem íons, ou seja, espécies eletricamente carregadas positivamente (cátions) ou negativamente (ânions) pela perda ou ganho de elétrons nos átomos (FRIDMAN; KENNEDY, 2004; GRUBE; VERHOFF, 1990).

O uso de uma descarga elétrica é uma das formas mais comuns para criar e manter um plasma. O tratamento de nitretação a plasma é baseado nesse princípio, segundo o qual o processo de ionização dos átomos de nitrogênio gasoso contido em uma câmara em baixa pressão é feito a partir do fluxo de uma corrente elétrica entre dois eletrodos com diferentes potenciais elétricos. A

tensão tem que ser suficientemente alta para tornar o gás isolante em condutor da corrente elétrica, criando um caminho condutor de portadores de carga entre os dois eletrodos. Essa diferença de potencial conhecida como tensão de ruptura (Breakdown Voltage) é função da pressão e da distância entre os dois eletrodos e tem um valor característico para cada gás. Os elétrons são os principais responsáveis do processo de ionização devido à sua maior energia cinética, quando comparados com os íons. O campo elétrico aplicado faz com que os elétrons sejam acelerados em sentido ao anodo (eletrodo positivo) e os cátions em direção ao catodo (eletrodo negativo), mantendo a descarga elétrica entre os dois eletrodos. O plasma criado pela passagem de uma corrente elétrica através de um gás em baixa pressão recebe o nome de plasma de descarga luminescente ou brilhante, porque durante o processo de ionização parte da energia é liberada em forma de luz visível. A cor do plasma depende do gás empregado no processo (FRIDMAN; KENNEDY, 2004; GRUBE; VERHOFF, 1990). Além do termo nitretação a plasma, este tratamento termoquímico também recebe os nomes de nitretação iônica, nitretação de descarga luminescente e nitretação iônica de plasma (PYE, 2003).

A Figura 3.5 mostra esquematicamente as regiões que compõem o plasma de descarga luminescente.

Figura 3.5 – Esquema das regiões típicas do plasma de descarga luminescente

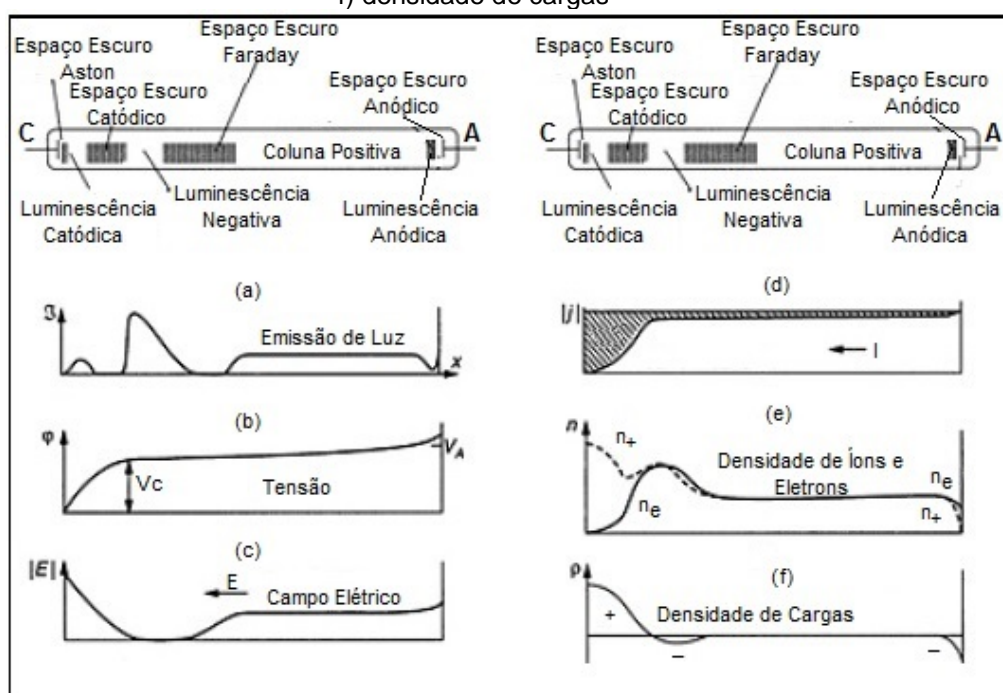


Fonte: Adaptado de Fridman; Kennedy (2004)

Imediatamente adjacente ao catodo se encontra a região conhecida como **espaço escuro Aston** (Aston dark space). A seguir vêm as regiões de **luminescência catódica** (cathode glow) e o **espaço escuro catódico** (dark cathode space). A região seguinte, a **luminescência negativa** (negative glow) diminui gradualmente em brilho em direção ao anodo tornando-se o **espaço escuro Faraday** (Faraday dark space). Após essa região aparece a **coluna positiva** (positive column), região uniforme e de menor brilho do que a luminescência negativa. Finalmente, aparecem a luminescência anódica (anode glow) e o **espaço escuro anódico** (anode dark space) ao lado do anodo (FRIDMAN; KENNEDY, 2004).

A região catódica, ou seja, o espaço compreendido entre o catodo e a luminescência negativa é considerada uma região muito importante, pois nesse espaço se desenvolve a maioria dos eventos responsáveis tanto pela manutenção do plasma, quanto do processo de nitretação (GRUBE; VERHOFF, 1990). Veja-se na Figura 3.6, que esse espaço se caracteriza por ter a maior queda de tensão, o campo elétrico mais forte e as maiores densidades de corrente e de cátions.

Figura 3.6 – Distribuição de parâmetros físicos no plasma de descarga luminescente, a) emissão de luz, b) tensão, c) campo elétrico, d) densidade de corrente, e) densidade de elétrons e íons e f) densidade de cargas

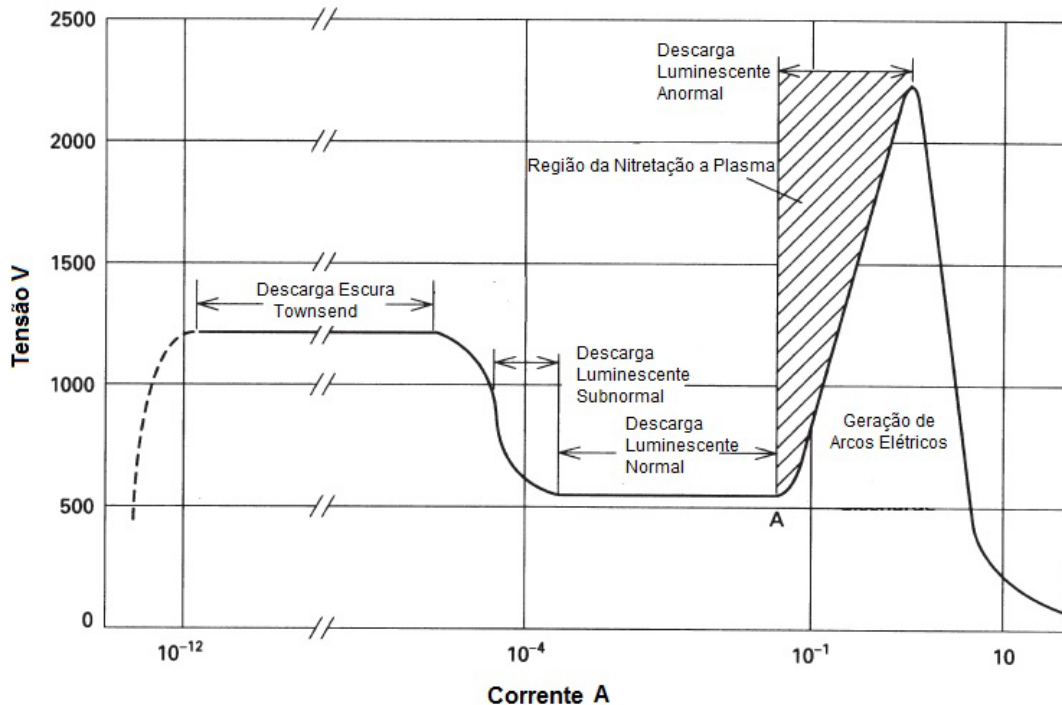


Fonte: Adaptado de Fridman; Kennedy (2004)

A coluna positiva não é essencial na estabilização da descarga luminescente, portanto, pode ser eliminada aproximando os dois eletrodos. Se a pressão e a tensão de ruptura são mantidas constantes e a distância entre os eletrodos diminui, a coluna positiva encolhe e, de fato, pode desaparecer se o anodo entra no espaço escuro de Faraday. Uma mudança nas características da descarga luminescente só será apreciável se o anodo se encontra muito perto da luminescência negativa (GRUBE; VERHOFF, 1990).

As peças a serem nitretadas são colocadas no catodo, portanto, é essencial que o plasma envolva completamente o catodo, garantindo que as peças se encontrem totalmente imersas nele (GRUBE; VERHOFF, 1990). A nitretação a plasma é realizada usando a descarga luminescente anormal, pois somente esse tipo de descarga garante um total envolvimento do catodo com o plasma (PYE, 2003). A Figura 3.7 ilustra o tipo de descarga que é possível produzir em um gás a baixa pressão pela passagem de uma corrente elétrica, a partir da tensão de ruptura em função da corrente (PYE, 2003).

Figura 3.7 – Tipo de descarga produzida em um gás em baixa pressão a partir da tensão de ruptura em função da corrente elétrica



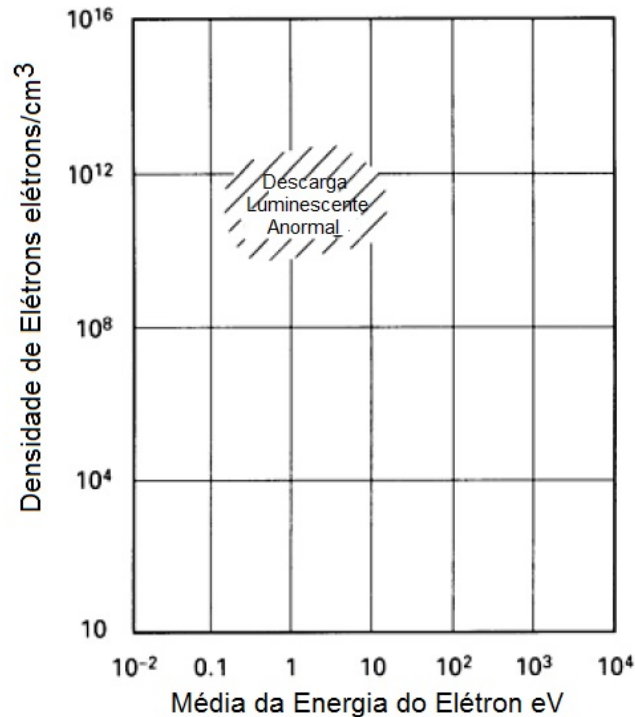
Fonte: Adaptado de Pye (2003)

Os diferentes tipos de descarga apresentados na Figura 3.7 podem ser explicados usando um circuito elétrico equivalente que inclua uma resistência externa (FRIDMAN; KENNEDY, 2004). De acordo com a lei de Ohm, esse circuito equivalente é definido pela equação (3.1):

$$FEM = V + RI \quad (3.1)$$

Em que FEM é a força eletromotriz (J/C), V é a tensão aplicada (V), R é uma resistência externa (Ω) e I é a corrente elétrica (A). Se a corrente elétrica é baixa e a resistência é suficientemente alta, os elétrons e íons são tão poucos que as perturbações no plasma pelo campo elétrico são insignificantes. Nessas condições a descarga é chamada de descarga escura Townsend. Um aumento na FEM ou uma diminuição na resistência leva a um aumento na corrente da descarga, ocasionando uma redução na tensão, produzindo a descarga luminescente subnormal. Aumentos adicionais na FEM ou diminuições na resistência produzem um patamar com menor valor de tensão, correspondente à descarga luminescente normal. Nessa descarga, a densidade de corrente elétrica é constante, portanto, com o aumento da corrente aumenta a área no catodo pela qual flui a corrente, até que a corrente passa pela totalidade da área disponível do catodo. Nesse ponto, um aumento na corrente da descarga requer um aumento na tensão para fornecer valores maiores de densidade de corrente. Sob estas condições acontece a descarga luminescente anormal. Finalmente, um aumento simultâneo, tanto da corrente quanto da tensão na descarga luminescente anormal promove a geração de arcos elétricos que geralmente ocorrem em valores próximos a 1 Ampère. A descarga luminescente anormal contém uma densidade de elétrons da ordem de $1 \times 10^{12}/\text{cm}^3$ com energias em média entre 1 e 10 eV (GRUBE; VERHOFF, 1990), como mostra a Figura 3.8. Esses valores de energia são suficientes para ionizar átomos de nitrogênio, o qual apresenta energias de ionização entre 1402,3 e 4578,1 KJ/mol (1 eV = 96485 KJ/mol) (GRUBE; VERHOFF, 1990).

Figura 3.8 – Densidade de elétrons contra a média da energia de elétron

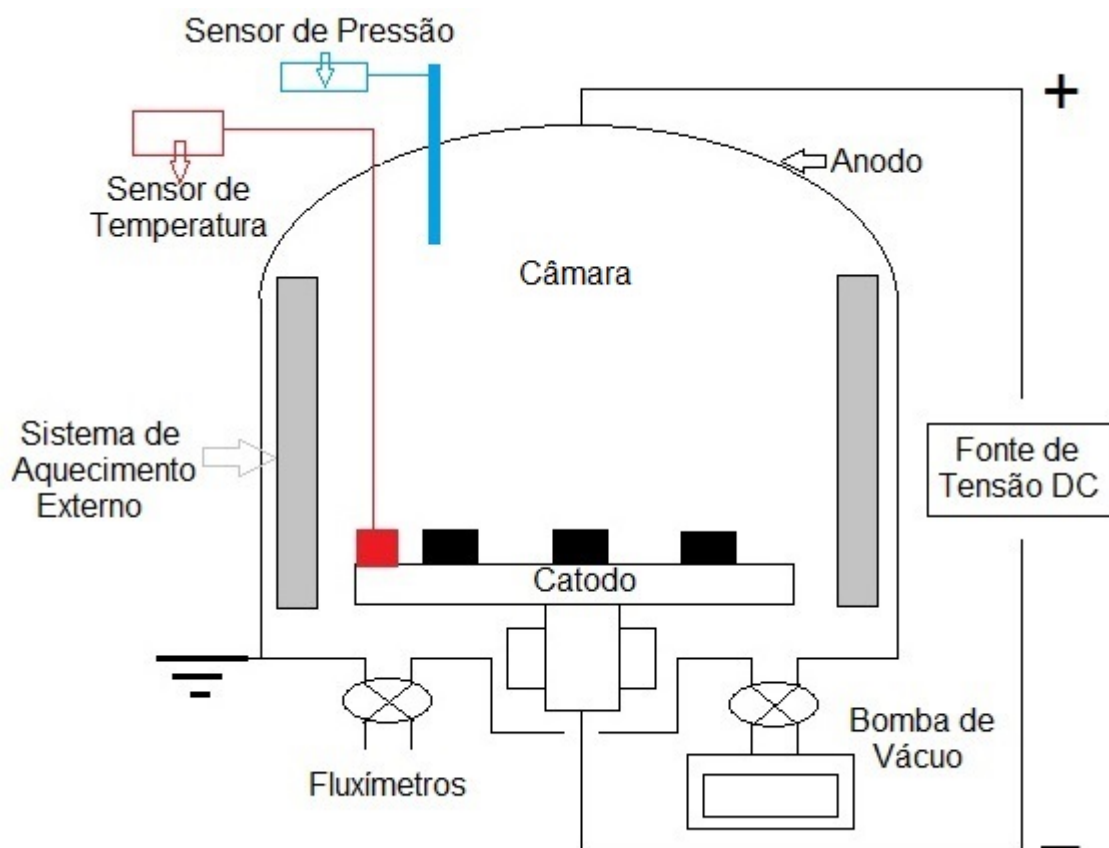


Fonte: Adaptado de Grube; Verhoff (1990)

A nitretação a plasma oferece várias vantagens em comparação com os processos tradicionais de nitretação a gás ou em banho de sais, particularmente em termos de redução do tempo de processo, redução no consumo de gás e de energia, como também a completa remoção de qualquer ameaça ao meio ambiente (LI; BELL; DONG, 2002). Além disso, a maior vantagem da nitretação a plasma desde o ponto de vista metalúrgico é que permite tratamentos em baixas temperaturas (≤ 450 °C), ampliando os tipos de materiais e componentes que podem ser tratados, que poderiam degradar-se ou sofrer distorções em temperaturas maiores (FEWELL *et al.*, 2000).

A maioria dos reatores atuais de nitretação a plasma empregam corrente contínua de arco pulsado para gerar o plasma (PYE, 2003). Além disso, podem ter fontes auxiliares de aquecimento para melhor controle da temperatura durante o tratamento. A Figura 3.9 mostra esquematicamente os principais componentes de um reator de nitretação a plasma.

Figura 3.9 – Representação esquemática dos principais componentes de um reator de nitretação a plasma. Câmara, fonte de tensão DC, bomba de vácuo, sensor de temperatura, sensor de pressão anodo, catodo, sistema de aquecimento externo, fluxímetros



Fonte: O próprio autor

A nitretação a plasma comumente emprega misturas de N_2-H_2 ou NH_3 . A adição de hidrogênio em concentrações de 5 a 50 % favorece a formação de camadas nitretadas com espessuras maiores e aumenta a dureza em comparação a tratamentos com nitrogênio puro, entretanto, adições excessivas de hidrogênio (~75 %) retardam o processo de nitretação (FEWELL *et al.*, 2000). Adicionalmente, a presença de hidrogênio na mistura gasosa aumenta a tolerância do processo a possíveis vazamentos de ar na câmara (MALISKA *et al.*, 1997).

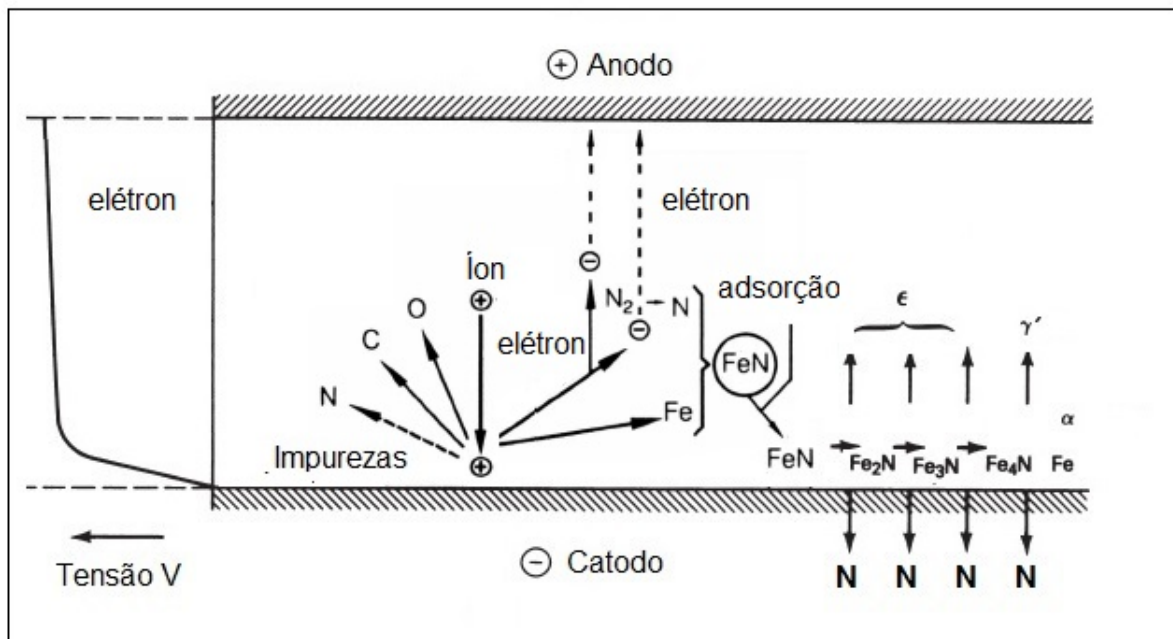
3.2.2 Mecanismos de transferência de massa na nitretação a plasma

A nitretação a plasma pode ser considerada como um processo de vários estágios, o qual envolve transferência de massa a partir da atmosfera do plasma à superfície das peças e posteriormente, da superfície para o substrato. Vários modelos têm sido propostos para explicar os mecanismos de transferência de nitrogênio na nitretação a plasma (LI; BELL; DONG, 2002; CZERWIEC; MICHEL; BERGMAN, 1998). Os modelos mais relevantes são:

- ✓ Bombardeamento de íons $N_m H_n^+$.
- ✓ Implantação iônica de nitrogênio.
- ✓ Adsorção de nitrogênio.
- ✓ Arrancamento de átomos (sputtering) e recondensação.

O modelo de bombardeamento de íons $N_m H_n^+$ sugere que os íons moleculares de nitrogênio e hidrogênio $NH^+ NH_2^+$ se dissociam depois de impactar o catodo, fornecendo assim o nitrogênio ativo que em seguida penetra no material. O modelo de implantação iônica de nitrogênio propõe que a nitretação ocorre pela penetração de átomos de nitrogênio ou por íons de nitrogênio (N^+) com alta energia. O modelo de adsorção de nitrogênio estabelece que as espécies ativas de nitrogênio presentes no plasma são adsorvidas pelo material. O modelo de arrancamento e recondensação é o mais usado por vários pesquisadores da área para explicar a transferência de nitrogênio do plasma para o material. Esse modelo é produto do trabalho desenvolvido pelo Kölbel entre os anos 1965 e 1968 no *Institut de Gesellschaft zur Forderung der Glimmentladungsforschung, Cologne*. (LAMPE; EISENBERG; LAUDIEN, 1993). O Kölbel pesquisou os produtos arrancados da superfície de um catodo tubular de ferro puro imerso em uma atmosfera de nitrogênio puro. Foram encontrados nitretos de ferro com elevados teores de nitrogênio correspondentes aos compostos FeN e Fe_2N . A partir dessa pesquisa, foram propostos os mecanismos mostrados esquematicamente na Figura 3.10.

Figura 3.10 – Mecanismos propostos no modelo de arracamento e recondensation do Kölbel



Fonte: Adaptado de Lampe; Eisenberg; Laudien (1993)

O modelo propõe que átomos de ferro são arrancados a partir dos componentes do catodo por íons de nitrogênio e posteriormente levados à região catódica onde se associam com o nitrogênio, formando nitretos de ferro FeN, os quais posteriormente são depositados no catodo (superfície do material). Como o FeN é um composto instável termicamente, ele se decompõe em nitretos de ferro com menores teores de nitrogênio, liberando átomos de nitrogênio que são capazes de se difundir no material. De acordo com esse modelo ocorrem os seguintes processos:

- ✓ Ionização de átomos de nitrogênio pela colisão com elétrons.
- ✓ Átomos de ferro e contaminantes (carbono oxigênio e impurezas) são removidos das peças a serem nitretadas a partir do impacto de íons de nitrogênio. Este processo de remoção por bombardeamento de íons recebe o nome de pulverização catódica (sputtering).
- ✓ Os átomos de ferro arrancados da superfície interagem com os íons reativos de nitrogênio formando inicialmente compostos instáveis do tipo FeN, posteriormente esses compostos são adsorvidos nas superfícies das peças, decompõem-se em nitretos mais estáveis do tipo ϵ - Fe₃N e γ' -

Fe_4N , liberando átomos de nitrogênio que difundem a partir da superfície para o interior das peças (LAMPE; EISENBERG; LAUDIEN, 1993).

A Tabela 3.3 mostra um resumo dos processos e das espécies envolvidas neste modelo de arrancamento e recondensação.

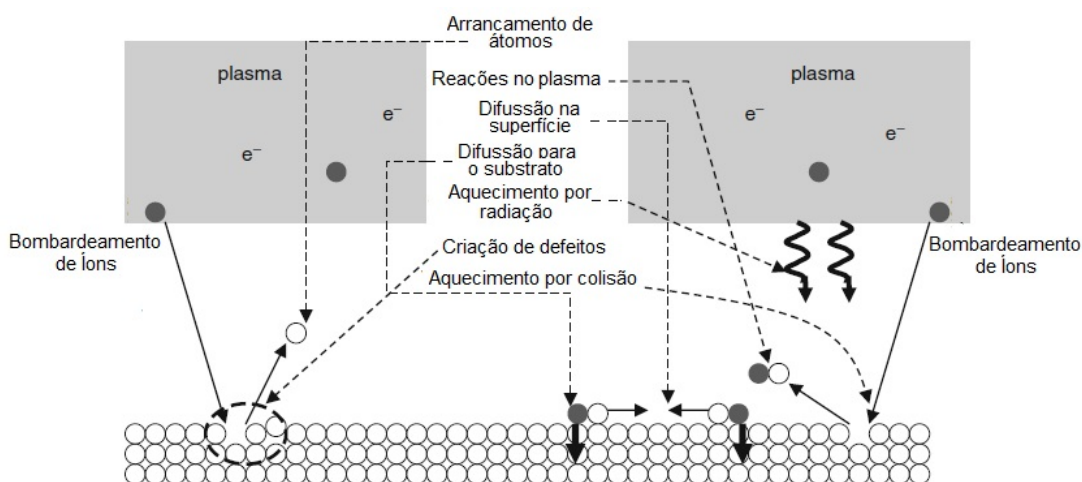
Tabela 3.3 – Resumo dos processos e das espécies envolvidas neste modelo de arrancamento e recondensação

Processo	Mecanismos / Espécies envolvidas
Ativação	Remoção de impurezas Aumento no número de defeitos (densidade de discordâncias) Aumento local da temperatura
Bombardeamento Arrancamento (Sputtering)	Íons: N^+ Fe, FeN, FeN_xH_y
Adsorção	Íons: N^+ , N_2^+ , NH_x^+ Partículas neutras: N, N_2 , FeN_xH_y

Fonte: Adaptado de Lampe; Eisenberg; Laudien (1993)

Adicionalmente aos eventos descritos anteriormente, os seguintes eventos também ocorrem durante a nitretação a plasma: ejeção de elétrons secundários, aquecimento por radiação, aquecimento por colisão e criação de defeitos (ALVES; ARAÚJO; RIBEIRO, 2013). A Figura 3.11 sumariza os eventos que acontecem devido à interação entre o plasma e a superfície (catodo e peças a serem nitretadas).

Figura 3.11 – Ilustração dos eventos que acontecem devido à interação entre o plasma e a superfície (catodo e peças a serem nitretadas)



Fonte: Adaptado de Alves; Araújo; Ribeiro (2013)

Para que descarga elétrica seja autossustentável durante o tratamento de nitretação, cada íon que é neutralizado no catodo deve ser substituído por outro, gerado a partir das colisões ionizantes tanto com os elétrons secundários quanto com os elétrons resultantes do processo de ionização. Caso tal evento não ocorra, o catodo drena os íons da luminescência negativa, neutralizando-os e extinguindo a descarga (ALVES, 2001).

3.2.3 Transferência do nitrogênio a partir da superfície da amostra para o substrato

Como resultado da deposição de nitretos de ferro na superfície do material produto da transferência de massa a partir do plasma, forma-se uma fina camada de compostos. Os nitretos de ferro presentes na camada de compostos se decompõem, o nitrogênio é liberado criando um gradiente de concentração e em seguida transferido em direção ao substrato por difusão (LI; BELL; DONG, 2002).

Conseqüentemente, espera-se que o transporte de nitrogênio no material obedeça às leis de Fick segundo as equações (3.2) e (3.3):

Em condições estacionárias:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.2)$$

Em condições transitórias:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.3)$$

Em que:

J: fluxo de nitrogênio no material (kg/m²s)

D: Coeficiente de difusão (m²/s)

$\frac{\partial C}{\partial x}$: gradiente de concentração (kg/m⁴)

Adicionalmente, a profundidade de penetração do nitrogênio no material (espessura da camada nitretada) é determinada pelo gradiente do nitrogênio, da temperatura e do tempo usado no tratamento de nitretação. Se o tempo e a temperatura do tratamento são mantidos fixos, a profundidade de penetração do nitrogênio depende somente do gradiente de concentração (LI; BELL; DONG, 2002). Se a temperatura é mantida fixa e o meio tem uma concentração consistente do elemento desejado (neste caso nitrogênio), a profundidade de penetração somente dependerá do tempo segundo a equação (3.4) (VORONENKO, 1997):

$$x = \sqrt{2Dt} \quad (3.4)$$

Em que:

x: espessura da camada nitretada (m)

t: tempo do processo (s)

D: coeficiente de difusão do nitrogênio no material (m²/s)

O coeficiente de difusão pode ser calculado a partir da equação de Arrhenius (PINEDO; MONTEIRO, 2004; CZERWIEC; RENEVIER; MICHEL, 2000):

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3.5)$$

Em que:

D: coeficiente de difusão do nitrogênio no material (m²/s)

D₀: fator exponencial independente da temperatura (m²/s)

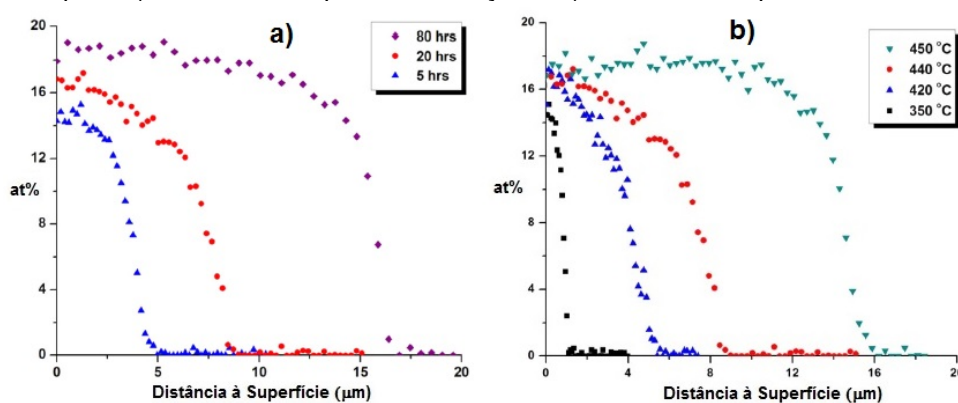
E: energia de ativação para difusão (J/mol)

R: constante dos gases (8,31 J/molK)

T: temperatura do processo (°K)

Entretanto, vários pesquisadores têm sugerido que a solução analítica padrão da equação de difusão acima, que considera a difusão independente da concentração não se aplica ao processo de nitretação (PARASCANDOLA; MÖLLER; WILLIAMSON, 2000) pelas seguintes razões: a difusão de nitrogênio na austenita expandida é de 4 a 5 ordens de grandeza mais rápida do que a difusão de nitrogênio na austenita de aços inoxidáveis austeníticos (MOSKALIOVINE *et al.*, 2011), as energias de ativação entre 0,8 e 1,1 eV são muito menores que o valor de 1,74 eV, reportado para difusão de nitrogênio na austenita e o perfil do teor de nitrogênio em função da profundidade apresenta um patamar a partir da superfície seguido por uma queda abrupta (MÄNDLE; RAUSCHENBACH, 2002; WU *et al.* 2014) como se mostra na Figura 3.12.

Figura 3.12 – Teor de nitrogênio em função da profundidade medidos no aço AISI 316L nitretado a plasma para a) diferentes tempos de nitretação e b) diferentes temperaturas de nitretação

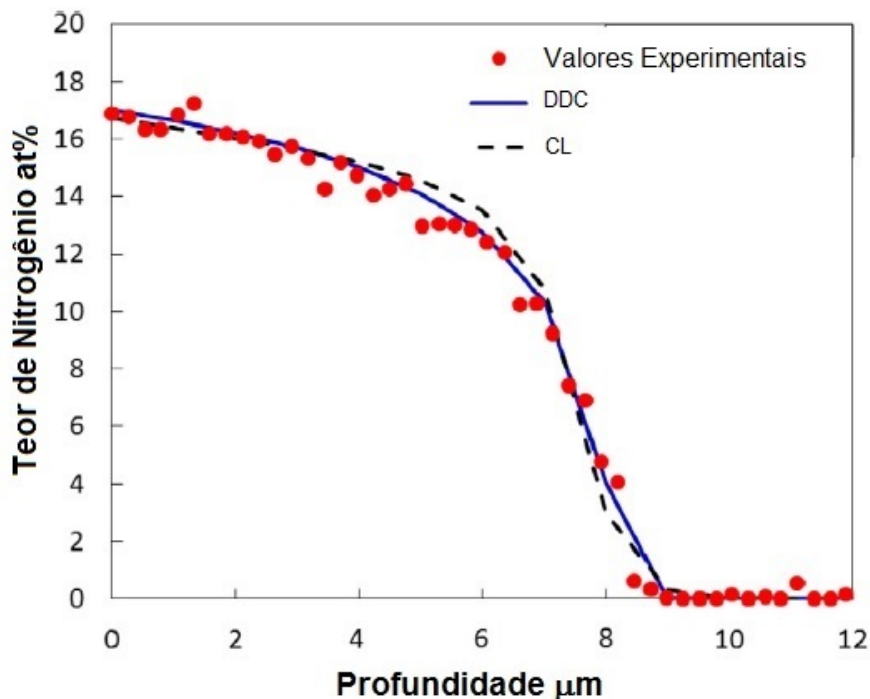


Fonte: Adaptado de Wu *et al.* (2014)

O modelo de captura e liberação (trapping-detrapping model) e o modelo de difusividade dependente da concentração têm sido propostos para explicar tanto o aumento na difusão quanto o formato atípico dos perfis de teor de nitrogênio. O modelo de captura e liberação assume que átomos de cromo “produzem” armadilhas e capturam átomos de nitrogênio criando uma camada altamente enriquecida de nitrogênio com teores desse elemento comparáveis e inclusive maiores do que o teor de cromo na liga. Após a ocupação de todos os lugares ou armadilhas, os átomos de nitrogênio subsequentes difundem rapidamente através da camada supersaturada, ocupando os lugares disponíveis localizados depois dela (PARASCANDOLA; MÖLLER; WILLIAMSON, 2000; MOSKALIOVINE *et al.* 2011; KAMMINGA; JANSSEN, 2006). Já o modelo de difusividade dependente da concentração estabelece que a expansão no

parâmetro de rede gerado pelo nitrogênio intersticial diminui a energia de ativação para difusão, portanto, a frente de difusão tem menor velocidade de difusão correspondente ao valor de difusão do nitrogênio na austenita, enquanto uma difusão mais rápida acontece na fase austenita expandida (MÄNDLE; RAUSCHENBACH, 2002). Descrições detalhadas dos modelos, cálculos de coeficientes de difusão e simulações de perfis de nitrogênio podem ser encontrados em (PARASCANDOLA; MÖLLER; WILLIAMSON, 2000; MOSKALIOVINE *et al.* 2011) para o modelo de captura e liberação e em (MÄNDLE; RAUSCHENBACH, 2002) para o modelo de difusividade dependente da concentração. Adicionalmente, Wu *et al.* (2014) compararam os valores de teor de nitrogênio medidos experimentalmente no aço AISI 316L nitretado a gás em baixa temperatura com aqueles obtidos a partir de simulações numéricas para ambos os modelos. As simulações indicaram que ambos os modelos são válidos e concordam com os valores experimentais, como se mostra na Figura 3.13.

Figura 3.13 – Teor de nitrogênio em função da profundidade para o aço AISI 316L. Os círculos vermelhos correspondem aos valores experimentais, a linha sólida azul e pontilhada preta correspondem às simulações numéricas para o modelo de difusividade dependente da concentração (DDC) e o modelo de captura e liberação (CL) respectivamente.

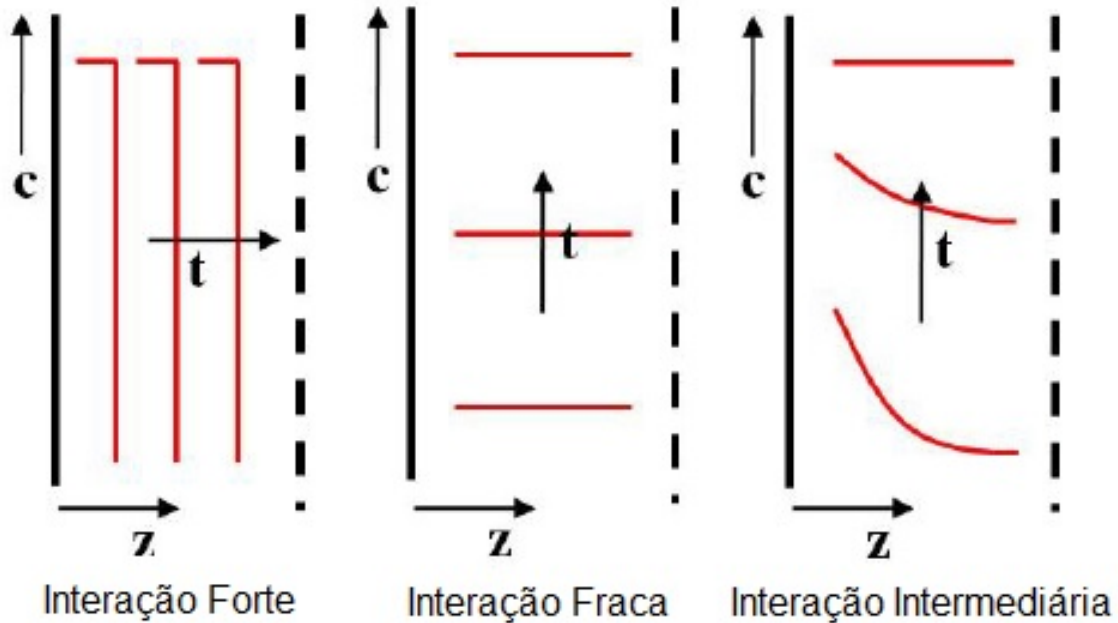


Fonte: Adaptado de Wu *et al.* (2014)

Por outro lado, segundo Jung (2011) em uma liga Fe-Me (sendo Me um elemento de liga metálico) o formato do perfil do teor de nitrogênio em função da profundidade está influenciado pelos elementos de liga. A partir da tendência para formar nitretos, proporcional à intensidade de interação entre os elementos de liga substitucionais (Me) dissolvidos na liga e o nitrogênio que difunde, foi proposta a seguinte classificação:

- ✓ Fortes formadores de nitretos: Após a nitretação o formato do perfil de teor de nitrogênio apresenta um patamar correspondente à zona nitretada seguido de uma forte queda no substrato não nitretado. Na zona nitretada, quase todos os elementos de liga substitucionais (Me) precipitam formando nitretos. No substrato, o teor de nitrogênio é praticamente nulo. A cinética da nitretação é predominantemente controlada pela difusão do nitrogênio na matriz de ferro. Elementos de liga pertencentes a esta categoria são o titânio e o vanádio.
- ✓ Fracos formadores de nitretos: O teor de nitrogênio é praticamente constante ao longo do material. A cinética da nitretação é predominantemente controlada pela difusão dos elementos de liga (Me) na matriz de ferro. O alumínio e o silício fazem parte desta categoria.
- ✓ Formadores de nitretos intermediários: Dependendo da temperatura e do teor do elemento de liga (Me) na liga, se obtém um comportamento que varia entre as duas categorias mencionadas anteriormente. Ambos os extremos podem ser atingidos. Nesta categoria se encontram o cromo e o molibdênio. A Figura 3.14 ilustra essa classificação.

Figura 3.14 – Tipos de interação entre os elementos de liga substitucionais (Me) e o nitrogênio para formar nitretos. As letras c, t e z indicam teor de nitrogênio, tempo de nitretação e profundidade de penetração respectivamente.



Fonte: Adaptado de Jung (2011)

3.2.4 Nitretação a plasma com tela ativa

Em algumas situações no tratamento de nitretação a plasma DC podem aparecer certas limitações ou problemas durante o processo. Os problemas são os seguintes (JANOSI; KOLOZSVARY; KISS, 2004):

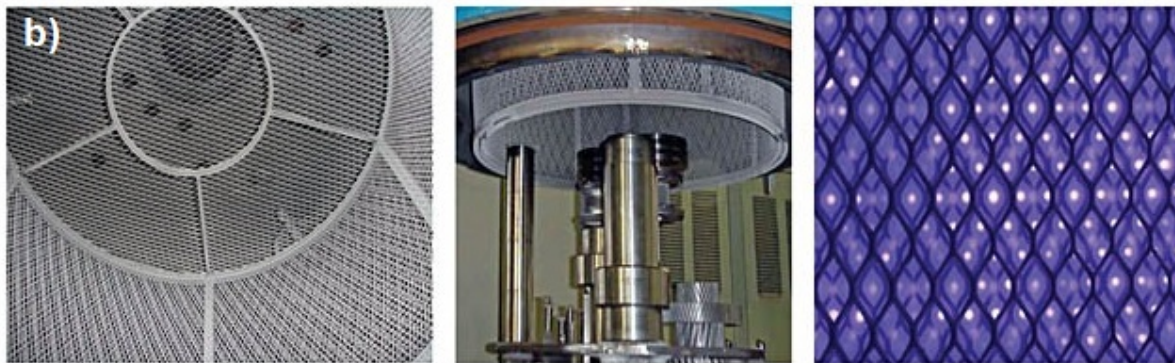
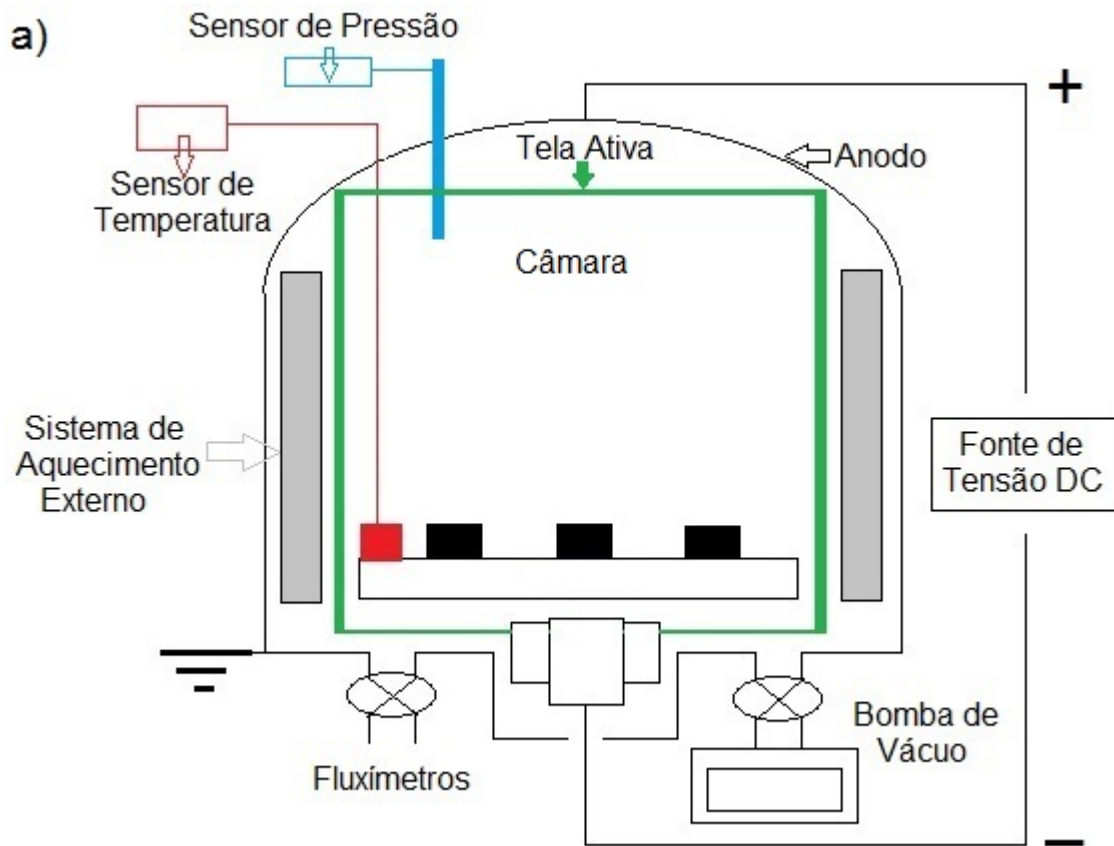
- ✓ Dificuldade em manter uniforme a temperatura durante o tratamento, particularmente em peças com geometrias complexas. Os problemas no controle da temperatura surgem quando as peças apresentam fortes variações na relação superfície/massa. Se essa relação difere muito da relação da peça padrão do reator na qual se encontra o termopar, algumas áreas das peças podem estar superaquecidas ou abaixo da temperatura requerida.
- ✓ A descarga luminescente anormal empregada no processo pode facilmente se converter em uma descarga elétrica, danificando ou até fundindo localmente as peças.

- ✓ Efeito de borda, no qual a taxa de crescimento da camada nitretada nas bordas pode ser diferente das taxas observadas nas regiões planas da superfície da peça.
- ✓ O bombardeamento dos íons no catodo (sputtering) tem um efeito positivo de limpar a superfície, fornecer os átomos de ferro e ativar a superfície. Entretanto como aspecto negativo aumenta a rugosidade das peças.

O efeito do catodo oco aparece em peças com furos pequenos ou frestas. Nessas regiões há um aumento na densidade do plasma que ocasionam aquecimento não uniforme no volume da peça. Este efeito é quase sempre indesejável porque leva a um maior aquecimento nas partes da peça que possuam geometrias complexas. Em um tratamento de nitretação em peças com furos de 5 mm de diâmetro a diferença de temperaturas entre partes planas e o fundo do furo pode chegar a 100 °C (ALVES, 2001).

Com o intuito de superar esses problemas, desenvolveu-se, nos últimos anos, um processo de nitretação a plasma que emprega uma técnica denominada tela ativa. No processo DC as peças a serem nitretadas são colocadas no catodo e a parede da câmara serve como anodo para formar a descarga luminescente anormal. Na técnica de nitretação a plasma com tela ativa, as peças a serem nitretadas são colocadas no interior de uma gaiola ou tela de metal que se converte no catodo do processo, portanto, o plasma ao invés de se formar nas peças se forma sobre essa tela metálica. As peças a serem nitretadas não estão em contato com o catodo (tela ativa) e podem estar ou não submetidas a um potencial negativo externo da ordem de -100 a -200 V. O plasma formado na tela fornece os íons, elétrons e as outras espécies ativas envolvidas no processo de nitretação e de manutenção do plasma. Adicionalmente, a tela aquecida pelo plasma fornece calor por radiação que ajuda a manter a temperatura uniforme das peças durante o tratamento. A técnica de tela ativa permite a formação de uma camada nitretada de características uniformes em peças com geometrias diferentes e complexas e elimina os problemas associados ao tratamento de nitretação a plasma DC. A Figura 3.15 mostra um reator de nitretação a plasma com tela ativa junto com uma representação esquemática dos seus componentes.

Figura 3.15 – a) Reator de nitetação a plasma com tela ativa, b) Representação esquemática dos principais componentes de um reator de nitretação a plasma com tela ativa



Fonte: a) O próprio autor b) Adaptado de Kunz; Georges; Collignon (2012)

Os mecanismos de transferência de nitrogênio propostos no modelo de arrancamento e recondensação de Kölbl também são válidos na nitretação a plasma com tela ativa, somente que o processo de arrancamento (sputtering) dos átomos de ferro necessários para a formação dos nitretos de ferro acontece na tela ativa e não sobre as peças a serem nitretadas. (SAEED *et al.*, 2013; LI;

BELL; DONG, 2002). Segundo esse modelo os átomos e íons de nitrogênio liberados durante arrancamento e recondensação passam pelas aberturas da tela e atingem a superfície da peça, no interior da gaiola, com menor energia, promovendo a nitretação. A aplicação de um potencial negativo de -100 ou -200 V à peça ajuda a controlar a migração de átomos e íons de nitrogênio, que passam pelas aberturas da tela, controlando mais efetivamente o processo de nitretação.

3.2.5 Nitretação a plasma de aços inoxidáveis, fases metaestáveis supersaturadas em nitrogênio em solução sólida produzidas por nitretação a plasma em baixa temperatura

O tratamento termoquímico de nitretação a plasma tem demonstrado ser um meio efetivo para aumentar a dureza e a resistência ao desgaste dos aços inoxidáveis. A difusão de nitrogênio no substrato pode estar acompanhada por reações de precipitação dependendo dos elementos de liga presentes e da temperatura de tratamento (CZERWIEC; MICHEL; BERGMAN, 1998). Em tratamentos desenvolvidos em altas temperaturas (≥ 450 °C), a resistência à corrosão pode ser prejudicada pela precipitação de nitretos de cromo. Além dos nitretos de cromo CrN e Cr₂N (MINGOLO; TSCHIPTSCHIN; PINEDO, 2006; CORENGIA *et al.*, 2006; LI; BELL, 2006), tem sido reportada a formação de nitretos de ferro ϵ -Fe₂₋₃N, γ' Fe₄N e α'' Fe₁₆N₂ durante o processo (JACK; JACK, 1973; RENEVIER *et al.*, 1996; LI; BELL; DONG, 2002; KIM *et al.*, 2003; PINEDO; MONTEIRO, 2004):

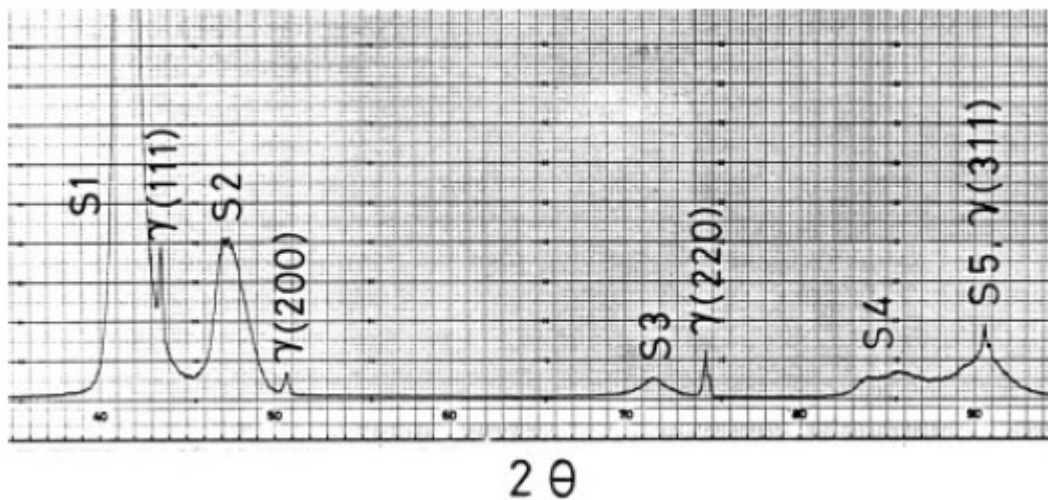
Nos últimos anos, vários pesquisadores realizaram tratamentos de nitretação a plasma em baixa temperatura (≤ 450 °C) em aços inoxidáveis austeníticos e martensíticos reportando camadas nitretadas sem nitretos de cromo. Sun e Bell (1998) indicaram que a nitretação a plasma em baixa temperatura do aço AISI 316 aumentou tanto a dureza quanto a resistência ao desgaste por deslizamento; não foi observada precipitação de nitretos de cromo na camada nitretada, conseqüentemente, a resistência à corrosão do aço não foi afetada. No caso dos aços inoxidáveis martensíticos, também foi reportado a

formação de uma camada modificada na superfície do aço livre de nitretos de cromo (LI; BELL, 2006; KIM *et al.*, 2003).

Contudo, um dos aspectos mais relevantes da nitretação a plasma em baixa temperatura é a formação, em aços inoxidáveis austeníticos e martensíticos, das fases metaestáveis supersaturadas em nitrogênio com durezas próximas aos 1400 HV, conhecidas como austenita expandida e martensita expandida, respectivamente.

A austenita expandida foi reportada pela primeira vez pelos pesquisadores Zhang e Bell (1985). Essa fase formou-se no aço inoxidável austenítico AISI 316 por nitretação a plasma a 400 °C e foi descrita como uma fase com alta dureza (700 HV 0,05) e resistente à corrosão. Paralelamente, essa fase também foi produzida no aço AISI 304 nitretado a plasma em 400 °C por Ichii *et al.* (1986). Os pesquisadores mostraram que além dos picos de austenita do substrato, os resultados de difração de raios X apresentavam outros cinco picos deslocados para a esquerda, em relação aos picos originais da austenita. Esses picos foram nomeados arbitrariamente como S1-S5, pois não foram encontrados nos padrões de difração de raios X. O nome de fase S (S-phase) foi usado pelos pesquisadores para descrever esta nova fase de alta dureza. (DONG, 2010). A Figura 3.16 mostra uma imagem da austenita expandida e o difratograma de raios X apresentado por Ichii *et al.* (1986).

Figura 3.16 – Austenita expandida y difratograma de raios X



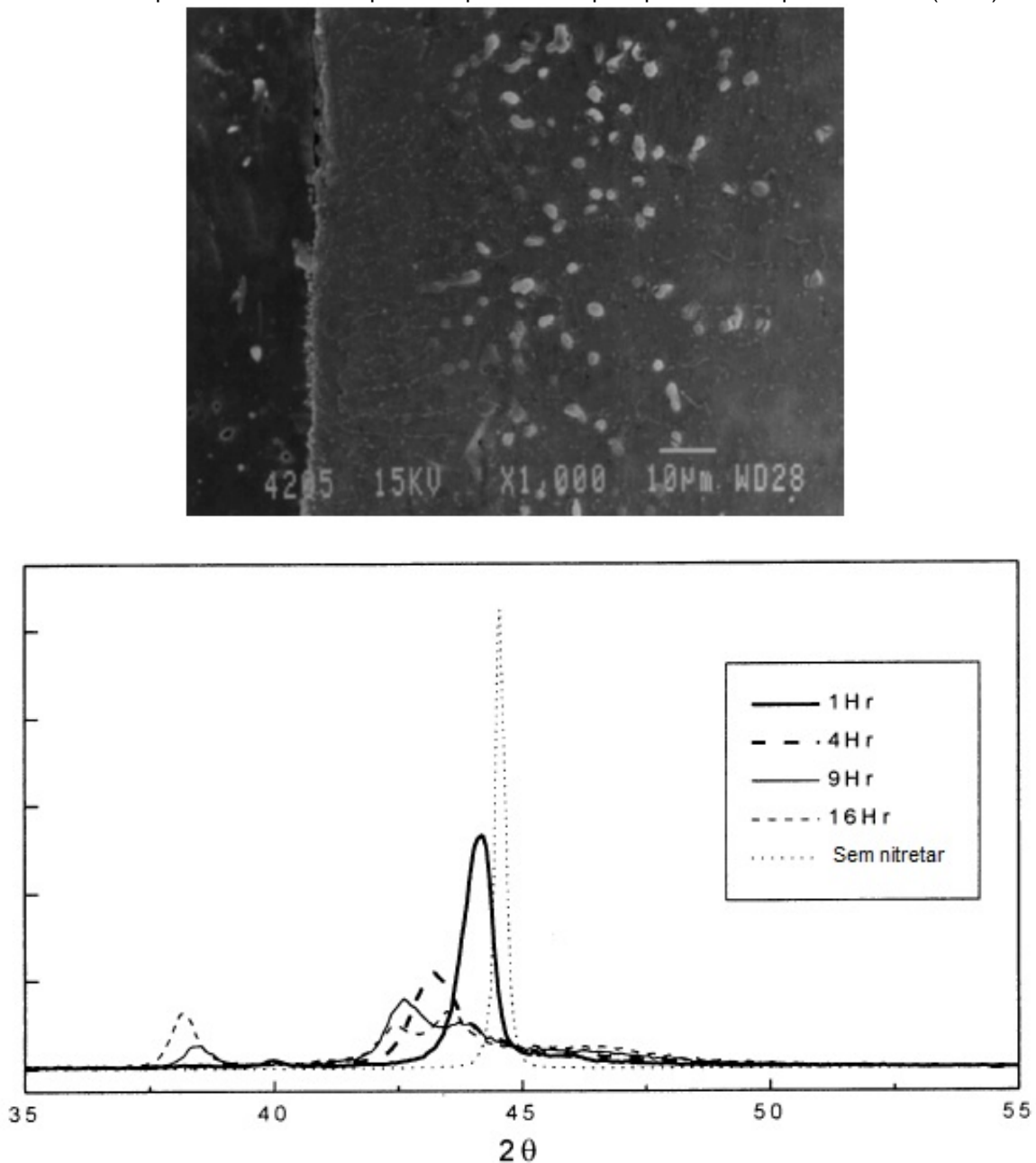
Fonte: Adaptado de Li; Bell (2004); Dong (2010)

A martensita expandida α_N foi reportada por Kim *et al.* (2003) no aço inoxidável martensítico AISI 420 nitretado a plasma de rádio frequência³ a 400 °C e foi descrita como uma fase com valores de dureza de até 18 GPa. Posteriormente, outros pesquisadores também reportaram a formação de martensita expandida em aços inoxidáveis martensíticos (MANOVA *et al.*, 2005;

³ Esse tratamento usa a indução eletromagnética por rádio frequência para ionizar o gás.

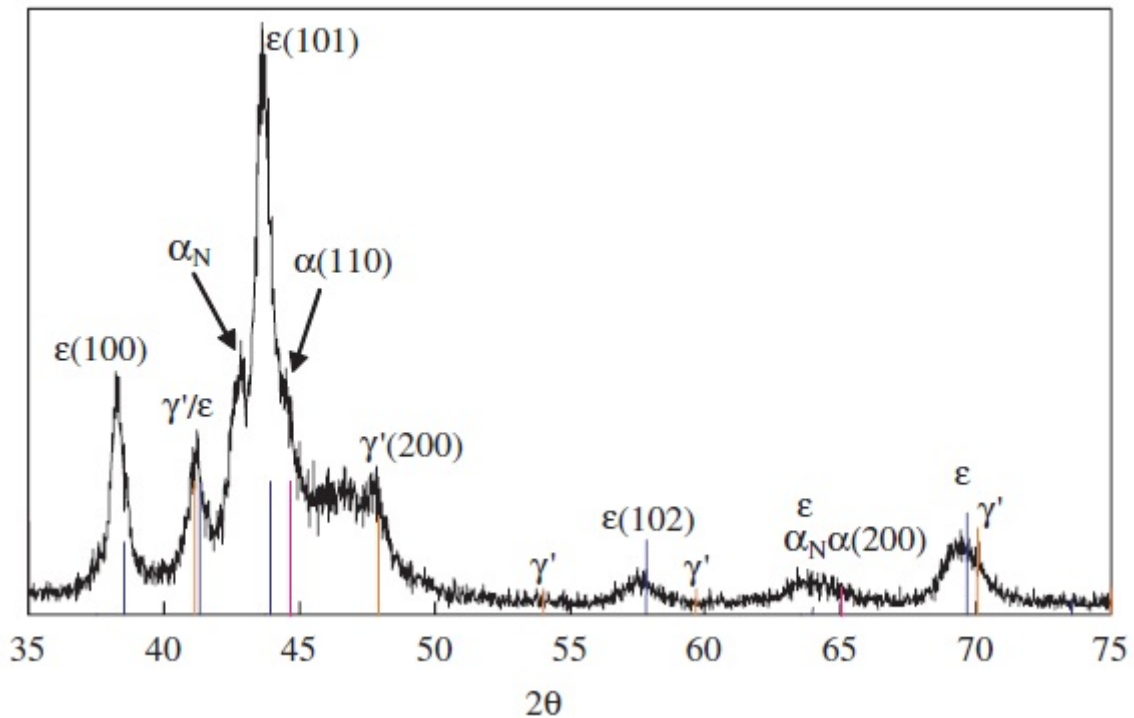
LI; BELL, 2006; XI; LIU; DONG, 2008). A Figura 3.17 mostra uma imagem da camada nitretada e o difratograma de raios X (primeiro pico da martensita expandida, plano (110)), apresentado por Kim *et al.* (2003). Além disso, a Figura 3.18 mostra o difratograma de raios X de um aço AISI 410 nitretado a plasma a 420° C por 20 horas, evidenciando a formação de martensita expandida (LI; BELL, 2006).

Figura 3.17 – Seção transversal da camada nitretada e difratograma de raios X do aço AISI 420 nitretado a plasma de radio frequência apresentado pela primeira vez por Kim *et al.* (2003)



Fonte: Adaptado de Kim *et al.*, (2003)

Figura 3.18 – Difratoograma de raios X aço AISI 410 nitretado a plasma a 420 °C por 20 horas evidenciando a formação de martensita expandida



Fonte: Adaptado de Li; Bell (2006)

Nota-se que nos difratogramas anteriores os picos originais, tanto da martensita quanto da austenita, foram alargados e deslocados para a esquerda indicando um aumento no parâmetro de rede da estrutura cristalina e a presença de um gradiente de composição de nitrogênio. O gradiente de nitrogênio tem as seguintes implicações no difratograma de raios X (CHRISTIANSEN; HUMMELSHOJ; SOMERS, 2010):

- ✓ Alargamento assimétrico como consequência da variação no teor de nitrogênio.
- ✓ Deslocamento adicional dos picos, produto dos esforços compressivos impostos pelo gradiente de nitrogênio.

O teor de nitrogênio na austenita expandida e na martensita expandida é comumente medido usando espectroscopia de emissão ótica por descarga

luminescente (GDOES) e espectroscopia de elétrons de Auger (AES). Além disso, alguns pesquisadores têm calculado o teor de nitrogênio na austenita expandida a partir dos parâmetros de rede derivados da difração de raios X usando a equação (3.6):

$$a = a_0 + \alpha C_N \quad (3.6)$$

Em que a é o parâmetro de rede da austenita expandida (Å), a_0 é o parâmetro de rede da austenita (Å), α é a constante de Vegard (0,0078 Å/% at. N) e C_N é o teor de nitrogênio em porcentagem atômico. Da mesma maneira, o teor de nitrogênio na martensita expandida também pode ser calculado a partir da equação (3.7) proposta por Cheng e Mittemeijer (1990).

$$a = a_0 + 0,00263C_N \quad (3.7)$$

Em que a é o parâmetro de rede da martensita expandida, a_0 é o parâmetro de rede da martensita e C_N é o teor de nitrogênio em porcentagem atômica.

A Tabela 3.4 sumariza alguns dos teores de nitrogênio medidos na superfície destas fases metaestáveis a partir de algum dos procedimentos descritos anteriormente.

Tabela 3.4 – Teores de nitrogênio em porcentagem atômica medidos na superfície da austenita expandida e martensita expandida

	Tipo de Liga	Teor de N	Dureza	Tipo de Tratamento	Técnica de Medição	Referencia
	AISI 630	20 % at.	1700 HV	Implantação Iônica PIII	GDOES	Mändl <i>et al.</i> (2005)
Martensita Expandida	AISI 17 4PH AISI 420 DIN 1.4034 AISI 431 AISI 430F	14 - 24 % at.	~6 GPa	Implantação Iônica PIII	GDOES	Manova <i>et al.</i> (2005)
	AISI 410	6 % em massa.	1250 HV	Nitretação a Plasma DC	GDOES	Li; Bell (2007)
	AISI 316L	11 – 46 % at.	1400 – 1500 HV	Nitretação a Plasma DC	$a = a_0 + \alpha C_N$	Mingolo <i>et al.</i> (2006)
Austenita Expandida	AISI 316L	14 – 25 % at.	-----	Nitretação gasosa em baixa temperatura	AES	Wu <i>et al.</i> (2014)
	AISI 316	15. % em massa	-----	Nitretação a plasma com tela ativa	GDOES	Li; Bell (2004)
	ASTM F138	20 % em massa.	12 – 14 GPa	Nitretação a plasma DC	GDOES	Buhagiar; Dong (2010)

Fonte: adaptado de Mändl *et al.* (2005); Manova *et al.* (2005); Li; Bell (2007); Mingolo *et al.* (2006); Wu *et al.* (2014); Li; Bell (2004); Buhagiar; Dong (2010)

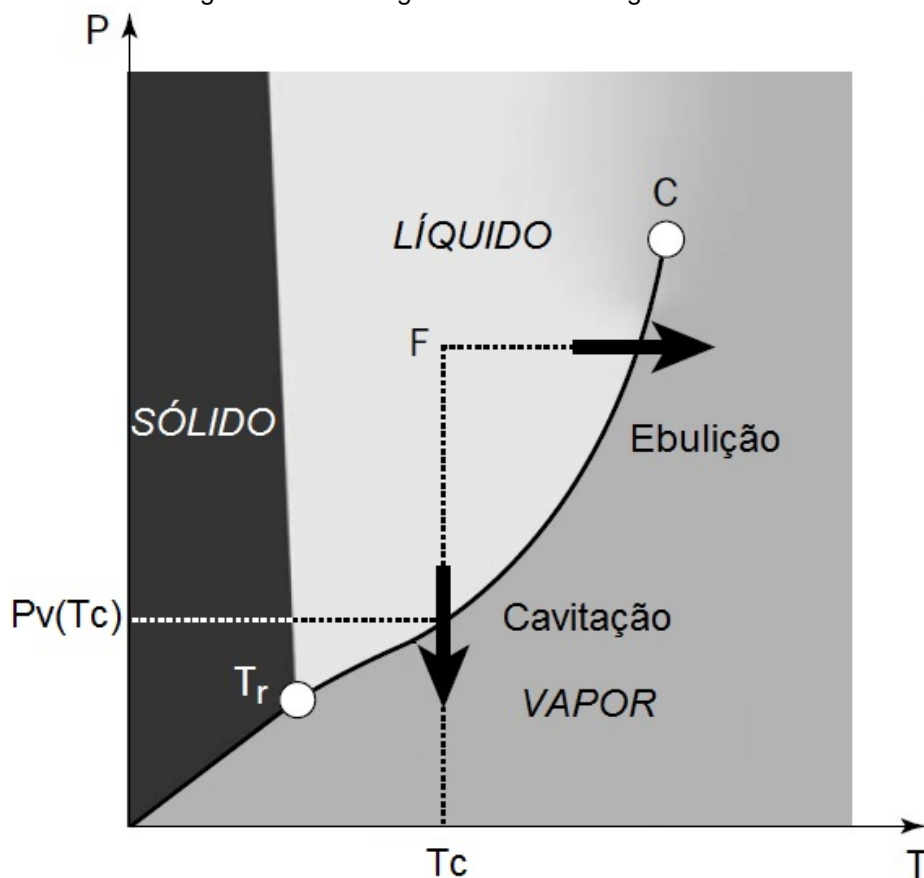
Toro e Tschiptschin (2010) desenvolveram um método para medir o teor de nitrogênio em aços inoxidáveis de alto teor de nitrogênio usando um espectrômetro por dispersão de comprimento de onda (WDSX) acoplado a um microscópio eletrônico de varredura. A descrição desse método pode ser encontrada em Toro e Tschiptschin (2010).

3.3 EROSÃO POR CAVITAÇÃO

3.3.1 Definição

Cavitação é a formação repetida, nucleação e colapso, dentro de um líquido, de bolhas ou cavidades que contem vapor, gás ou uma mistura de ambos (ASTM G32, 1998). Este fenômeno físico é gerado quando a pressão no interior de um líquido diminui ficando abaixo da pressão de vapor do líquido. As mudanças de pressão são produzidas durante a movimentação do líquido (cavitação hidrodinâmica) ou pela aplicação de um campo de pressão gerado pela movimentação de um corpo sólido dentro de um líquido estático (cavitação por vibração) (PIERRE; MARIE, 2005). O conceito de pressão de vapor é explicado a partir da termodinâmica clássica usando o diagrama de fase da água apresentado na Figura 3.19.

Figura 3.19 – Diagrama de fase da água



Fonte: Adaptado de Pierre, Marie (2005)

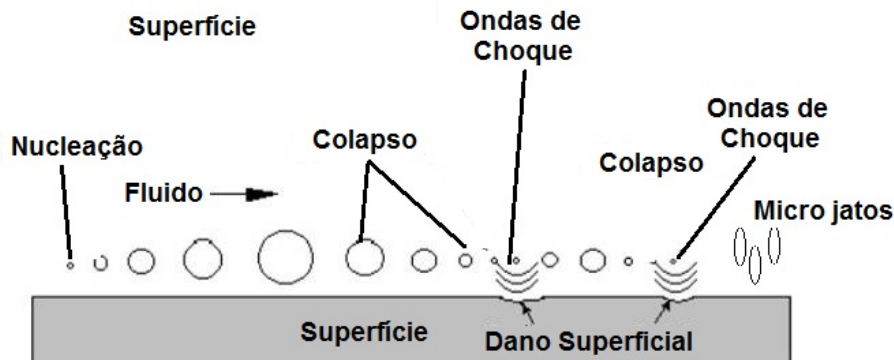
Nesse diagrama, a curva formada pelo ponto triplo T_r e o ponto crítico C separa os domínios dos estados líquido e vapor. Sob condições de equilíbrio e em função da temperatura, quando essa curva é ultrapassada ocorrem as transformações reversíveis de evaporação ou de condensação, a uma pressão determinada designada como pressão de vapor P_v . Veja-se que o vapor também pode ser atingido diminuindo a pressão e mantendo-se a temperatura constante, portanto a cavitação é um processo físico similar à ebulição, mas tendo como mecanismo ativador a mudança na pressão em vez da mudança na temperatura. As mudanças de pressão são produzidas quando os líquidos atravessam secções estreitas como válvulas e injetores ou nas bordas agudas de turbinas e rotores hidráulicos.

As bolhas produzidas pela diminuição de pressão são de baixa densidade e pouca massa e o impacto delas não ocasiona dano considerável na superfície dos sólidos (HAMMITT, 1980). Quando submetidas a pressões maiores, as bolhas implodem e geram ondas de choque. A remoção de material é produzida pelos impactos das ondas de choque e micro jatos criados pelo colapso das bolhas⁴. A progressiva perda de material nessa superfície devido à contínua exposição a este fenômeno é conhecida como erosão por cavitação. A perda de massa não é consequência de um único impacto, senão de um acúmulo de dano, produto de milhares de impactos antes da remoção da primeira partícula (RICHMAN; MCNAUGHTON, 1990). O efeito erosivo destas bolhas depende de fatores como a pressão hidrostática, tamanho e quantidade de bolhas formadas, distância à superfície sólida, temperatura e densidade do líquido, entre outros (HANSSON; HANSSON, 1989).

A Figura 3.20 apresenta esquematicamente o fenômeno de nucleação e colapso de bolhas, como também a emissão de ondas de choque e a criação de micro jatos.

⁴ O mecanismo responsável pelo colapso das bolhas é o resultado da diferença entre a pressão hidrostática e a pressão de vapor do líquido.

Figura 3.20 – Representação esquemática da nucleação e colapso das bolhas geradas por cavitação



Fonte: Adaptado de Richman, Mcnaughton (1990)

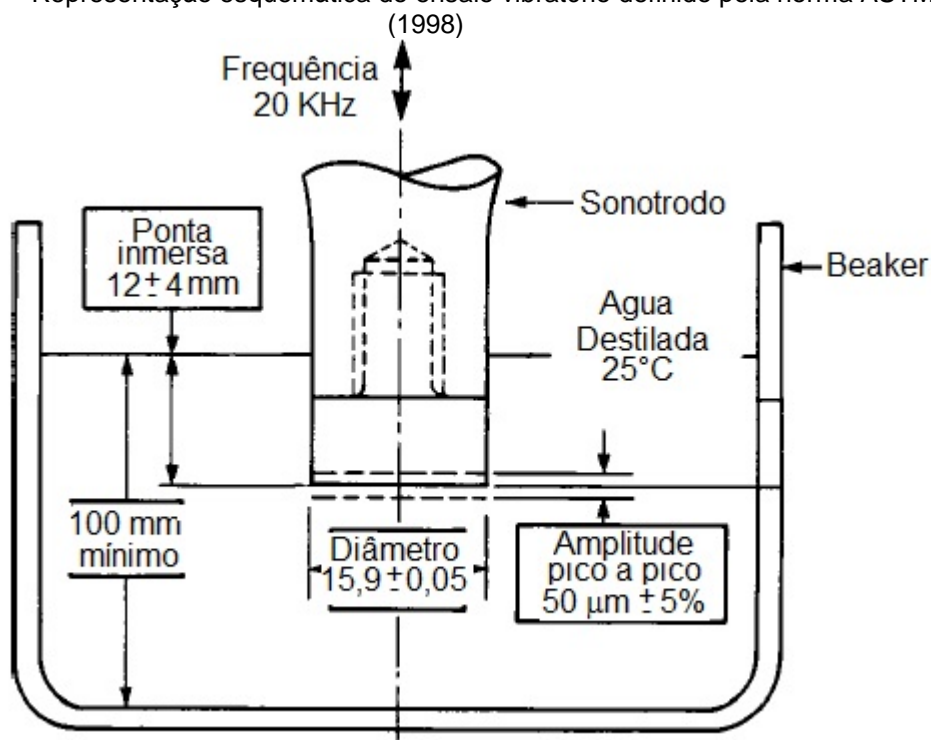
Os impactos das ondas contra a superfície do material geram tensões da ordem de 1000 MPa (RAGHUVIR; TIWARI; MISHRA, 2011). Estas tensões dinâmicas de compressão localizadas na superfície atingem valores máximos e em seguida decrescem, embora o componente na sua totalidade não se encontre submetido a essas cargas (BOLOGA, 2002). A energia das ondas de choque é transferida ao material e essa energia é absorvida, dissipada ou refletida ao líquido. Se a energia de impacto é absorvida, o material se deforma elástica ou plasticamente ou pode fraturar, sendo que os dois últimos processos produzem erosão no material. Quanto mais energia o material consegue absorver, deformando-se elástica ou plasticamente, maior será a sua resistência à erosão por cavitação. Vários pesquisadores atribuem o modo de falha a um processo de fadiga sob intensa concentração de esforços na superfície do material (WANTANG *et al.*, 2001; RICHMAN; MCNAUGHTON, 1990; ESCALER *et al.*, 2003).

3.3.2 Ensaio vibratório de erosão por cavitação

Um dos ensaios mais utilizados em laboratório para avaliar a resistência à erosão por cavitação dos materiais é definido pela norma (ASTM G32, 1998). Neste ensaio de laboratório, o dano por cavitação é produzido pela vibração em

alta frequência de um elemento denominado sonotrodo imerso no líquido. A vibração induz a formação e o colapso de bolhas produzindo dano e perda de material na superfície da amostra. Embora o mecanismo para gerar cavitação neste ensaio difere daquele que ocorre em sistemas de fluxo de líquidos e máquinas hidráulicas, a natureza do mecanismo de dano no material é similar, portanto este método permite em pequena escala e de uma forma simples e controlável comparar a resistência à erosão por cavitação de materiais diferentes e estudar com detalhe a natureza e progresso do dano. A Figura 3.21 mostra esquematicamente este ensaio vibratório e as suas principais características.

Figura 3.21 – Representação esquemática do ensaio vibratório definido pela norma ASTM G32 (1998)



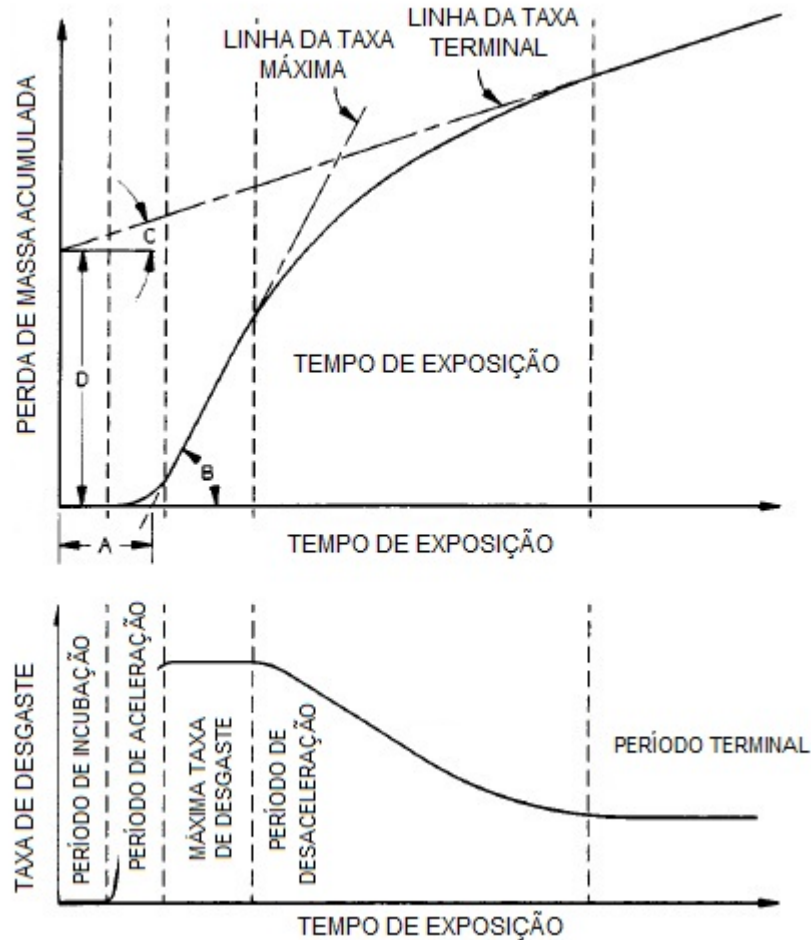
Fonte: Adaptado de ASTM G32 (1998)

No ensaio vibratório de erosão por cavitação, a perda de massa não é constante e varia com o tempo de ensaio. Assim, a interpretação e avaliação dos resultados são feitos a partir de gráficos de perda de massa⁵ e taxa de desgaste em função do tempo. A Figura 3.22 apresenta esquematicamente este

⁵ Quando se compara a resistência a erosão por cavitação de materiais com diferentes densidades, os resultados se apresentam em perda de volume acumulado.

tipo de gráficos os quais mostram o comportamento típico de materiais submetidos a um ensaio vibratório de erosão por cavitação.

Figura 3.22 – Períodos característicos de materiais submetidos ao ensaio vibratório de erosão por cavitação, representados nos gráficos de perda de massa e taxa de desgaste em função do tempo



Fonte: Adaptado de ASTM G32 (1998)

Os períodos presentes no ensaio vibratório são os seguintes:

- ✓ Período de incubação: Etapa inicial do ensaio na qual a perda de massa é zero ou desprezível comparada com aquela observada nos períodos seguintes. Calcula-se no gráfico de perda de massa a partir da interseção com o eixo do tempo de uma linha reta traçada desde o período de aceleração.

- ✓ Período de aceleração: Etapa seguinte ao período de incubação na qual a taxa de desgaste aumenta até um valor máximo.
- ✓ Período de máxima taxa de desgaste: Etapa de regime estacionário na qual a taxa de desgaste permanece constante no valor máximo.
- ✓ Período de desaceleração: Após de atingir o máximo valor, a taxa de desgaste diminui.
- ✓ Período terminal: A taxa de desgaste permanece aproximadamente constante em um valor menor do que a taxa máxima de desgaste. A maioria dos materiais não apresenta esta etapa.

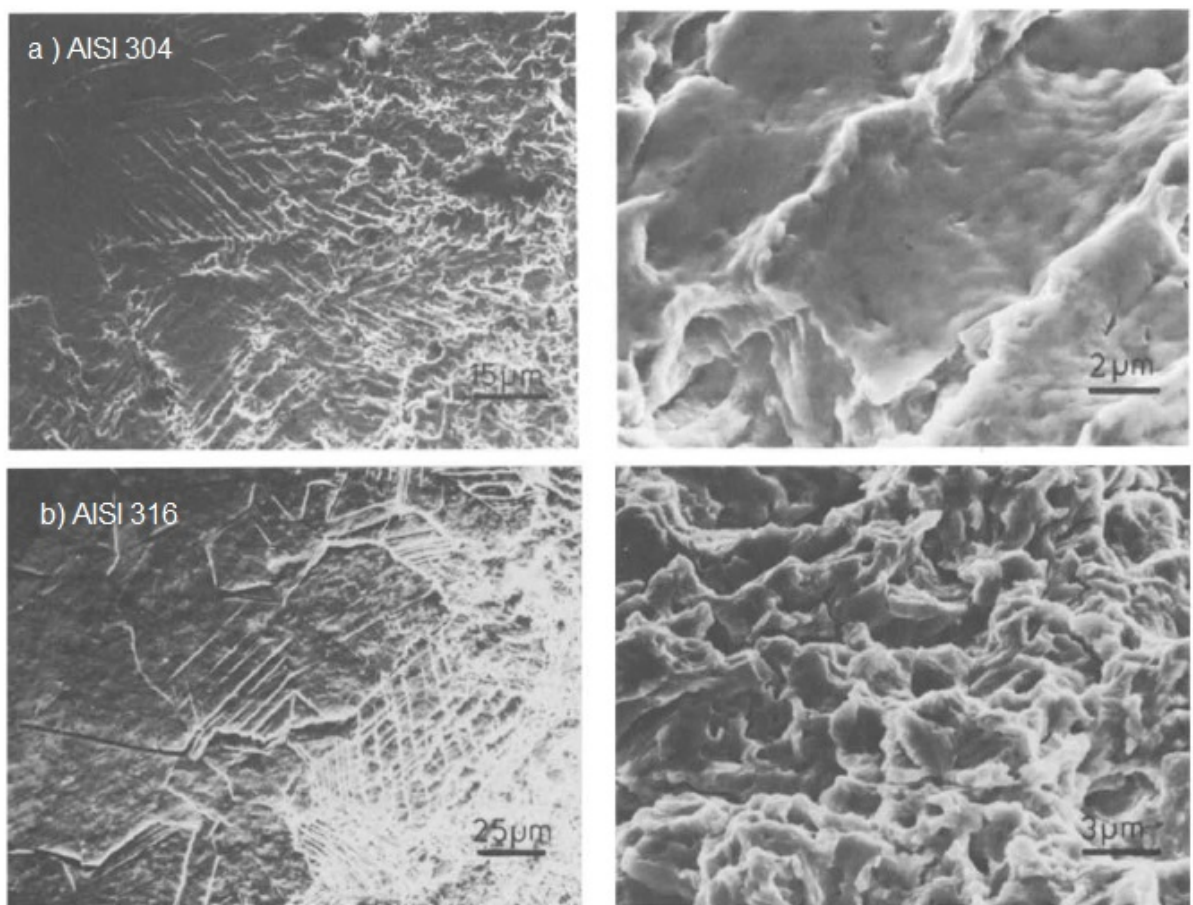
3.3.3 Mecanismos de desgaste no ensaio vibratório de erosão por cavitação

O componente mecânico da erosão por cavitação está associado à emissão dentro do líquido de pulsos de pressão causados pela implosão das bolhas. O processo repetitivo de nucleação e colapso de bolhas pode induzir pressões da ordem de 1000 MPa; valores muito maiores do que o limite de escoamento de metais e ligas comumente usados industrialmente na fabricação de componentes hidráulicos e são suficientes para deformar plasticamente e remover massa desses componentes (RAGHUVIR; TIWARI; MISHRA 2011; KARIMI; MARTIN, 1986). Em outros casos, os esforços impostos fadigam o material na superfície, ocasionando criação e propagação de trincas e fraturas localizadas. Deformação plástica e fratura estão governadas por defeitos microestruturais como discordâncias e maclas (KARIMI; MARTIN, 1986).

Heathcock, Protheroe e Ball (1982) identificaram os mecanismos de desgaste no começo e em estágios mais avançados de dano nos aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e AISI 316, a partir do ensaio vibratório de cavitação. Em ambos os aços, o dano se iniciou e propagou a partir das linhas de escorregamento salientes, contornos de macla e contornos de grão. Em ligas com baixa energia de falha de empilhamento como esses aços austeníticos, o começo do dano acontece tipicamente nessas regiões. A baixa energia de falha de empilhamento impede a recombinação das discordâncias parciais

necessárias para ocorrência de escorregamento com desvio, favorecendo o escorregamento planar como modo de deformação predominante, ocasionando menor interação de discordâncias. Os contornos de macla e de grão atuam com barreiras para a movimentação de discordâncias produzindo os degraus de escorregamento e consequente extrusão de material, observada nesses contornos. Já no estágio avançado, o modo de dano está ligado ao mecanismo de fratura dúctil. A Figura 3.23 mostra os mecanismos de desgaste, mencionados anteriormente, nos aços AISI 304 e AISI 316.

Figura 3.23 – Mecanismos de desgaste em aços inoxidáveis austeníticos, a) AISI 304 e b) AISI 316

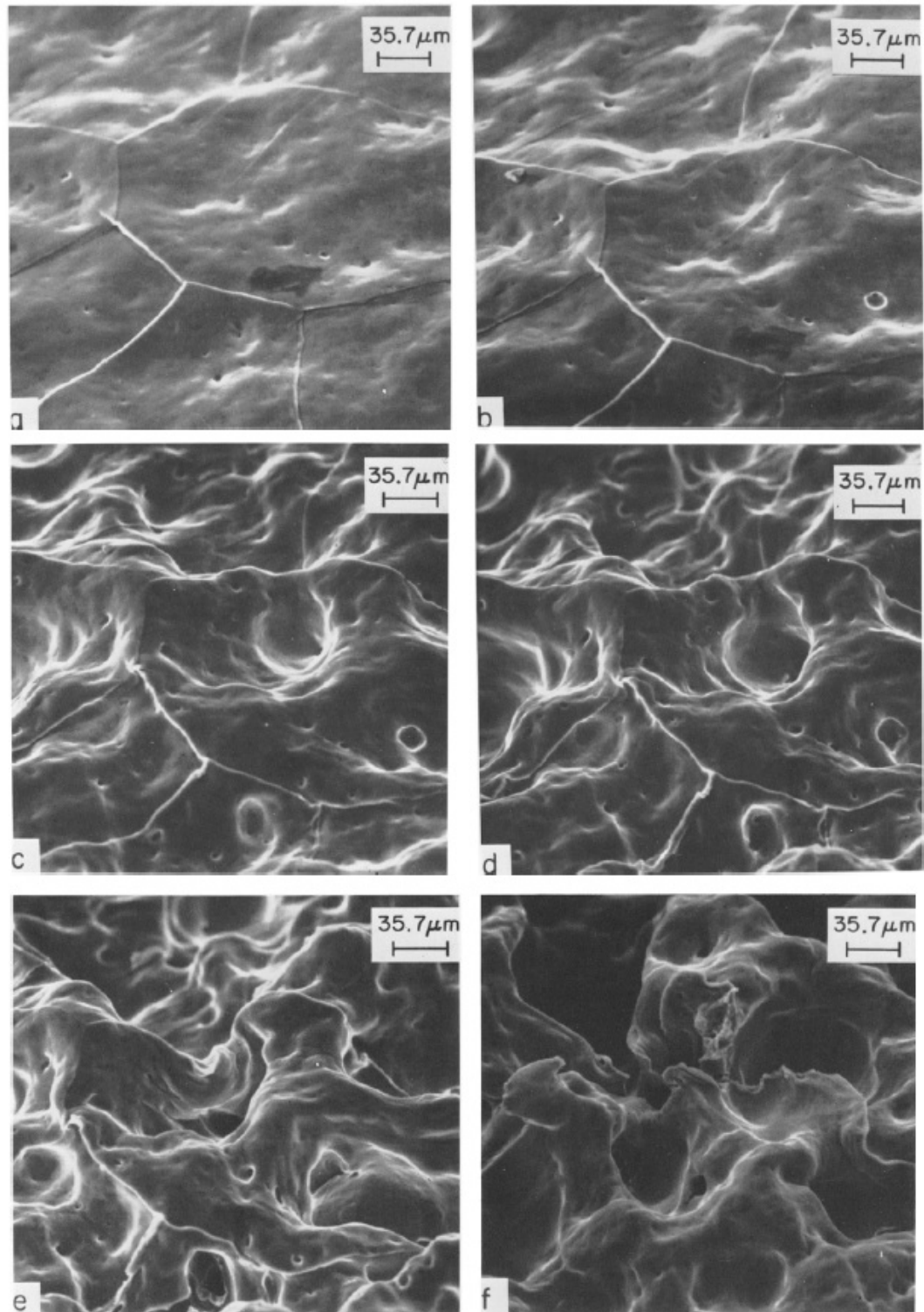


Fonte: Adaptado de Heathcock; Protheroe; Ball (1982)

Vyas e Preece (1977) avaliaram os mecanismos de dano em amostras de alumínio, cobre e níquel e concluíram que o dano produzido pela cavitação é do

tipo mecânico e qualitativamente similar nos três metais. A evolução do dano na amostra de alumínio policristalino é mostrado na Figura 3.24.

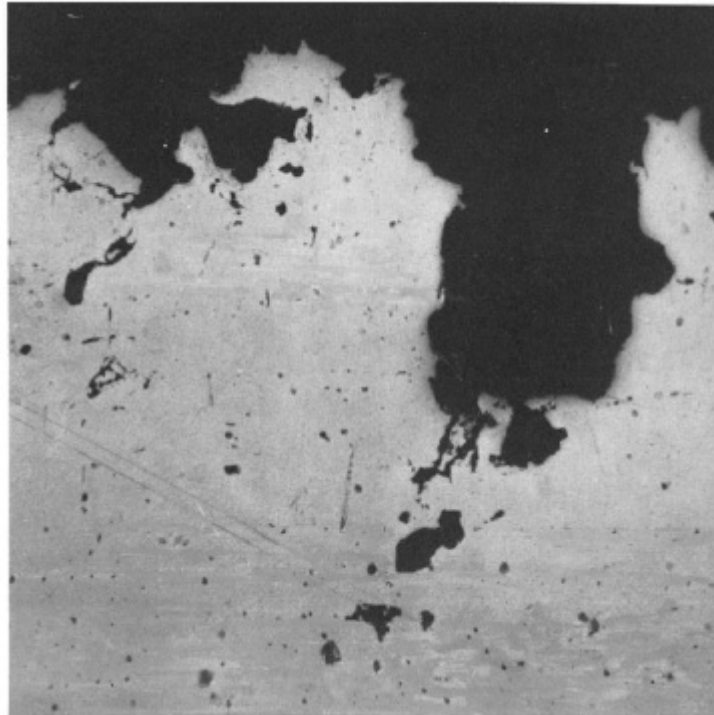
Figura 3.24 – Evolução do dano em uma amostra de alumínio policristalino após de a) 14 segundos de ensaio, b) 24 segundos de ensaio, c) 44 segundos de ensaio, d) 60 segundos de ensaio, e) 75 segundos de ensaio e f) 90 segundos de ensaio



Fonte: Adaptado de Vyas; Preece (1977)

Os pesquisadores mostraram que a exposição à cavitação no começo do ensaio produz deformação plástica apreciável, além disso, os contornos de grão ficam delineados e bandas de escorregamento aparecem ao longo dos grãos. Adicionalmente pequenos pites aparecem e a superfície do material se torna ondulada. Com o aumento do tempo de exposição, os pites já formados se convertem em crateras profundas, além de ocorrer um aumento no número dos pites pequenos. As crateras e os pites não se encontram associados de alguma maneira aos contornos de grão, às linhas de escorregamentos ou a qualquer outra característica microestrutural; eles aparecem na superfície dentro dos grãos ou próximos aos contornos de grão de maneira aleatória. Após certo tempo, a deformação na superfície é governada exclusivamente pela formação de crateras. A remoção de material é produzida pela coalescência de crateras como mostra a Figura 3.25.

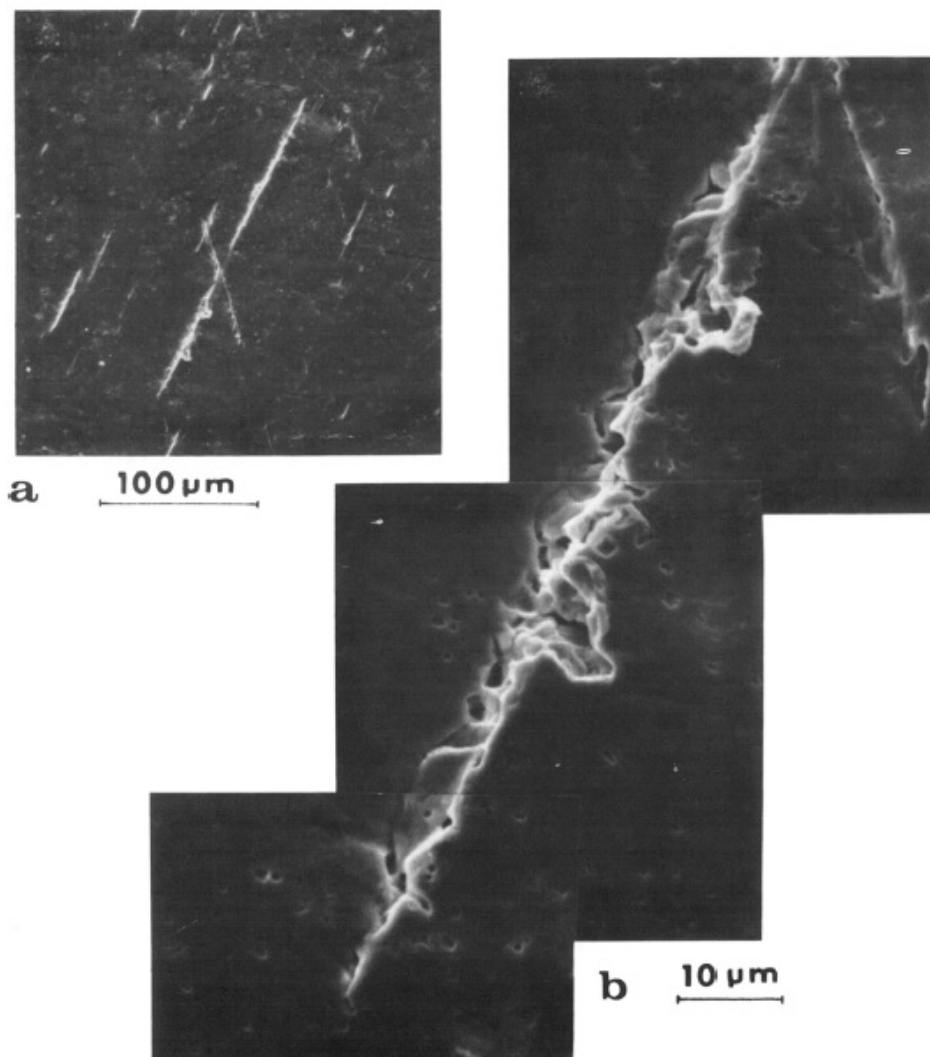
Figura 3.25 – Seção transversal da amostra de alumínio policristalino mostrando a coalescência de crateras após 120 segundos de exposição à cavitação



Fonte: Adaptado de Vyas; Preece (1977)

Wade e Preece (1978) mostraram que a deformação e erosão do ferro e aços ao carbono com estrutura cúbica de corpo centrado são totalmente diferentes daqueles mecanismos expostos anteriormente para metais e ligas com estrutura cúbica de faces centradas. A única indicação relevante sobre deformação induzida por cavitação na superfície é a aparição de maclas mecânicas nos primeiros momentos de exposição. O número de maclas aumenta com o tempo de exposição, mas sem um aumento apreciável no seu comprimento ou espessura. Finalmente, começa a ocorrer remoção de material na região do relevo na superfície criado pelas maclas, a partir de um mecanismo de ruptura dúctil, como se vê na Figura 3.26.

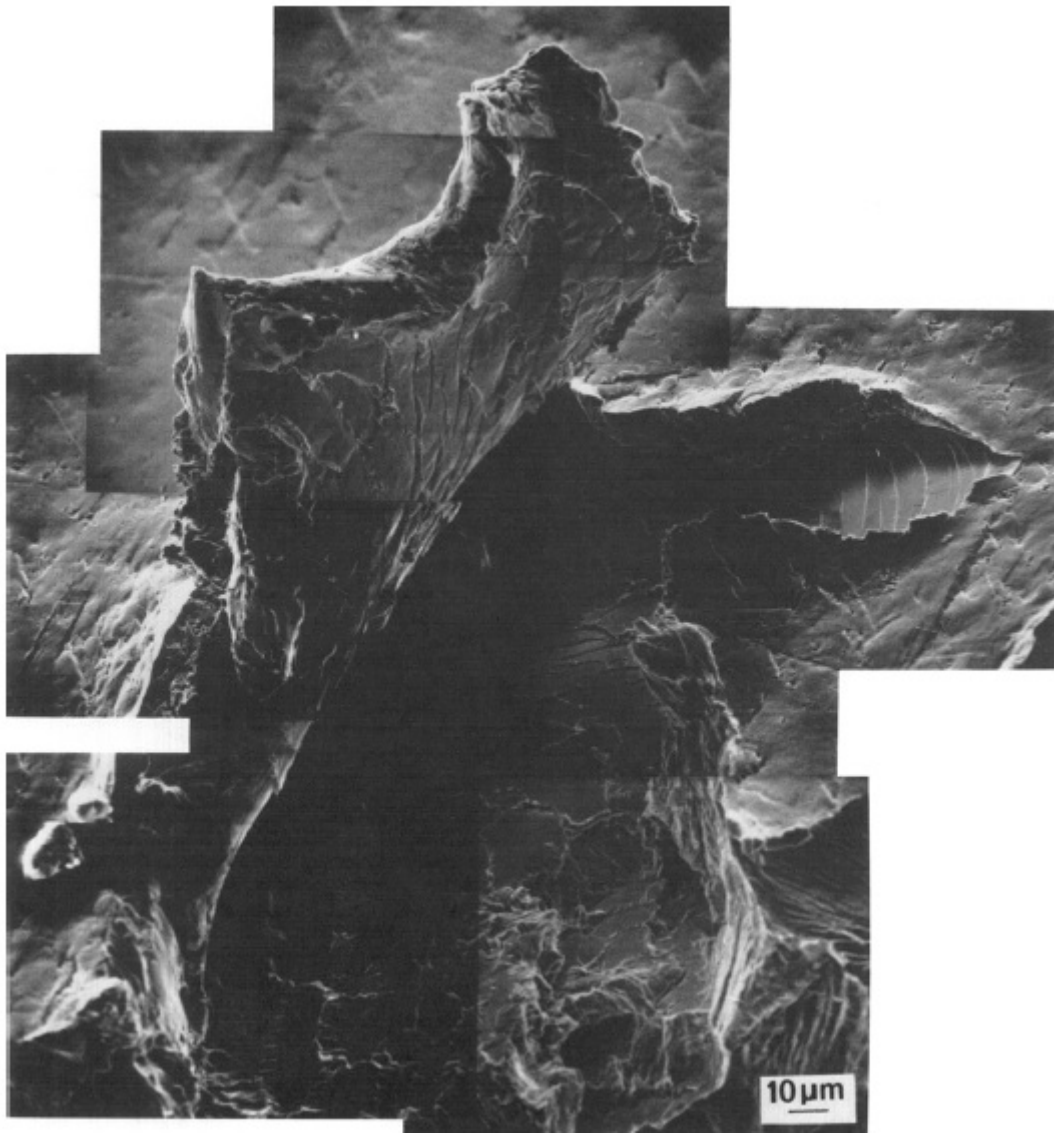
Figura 3.26 – Relevo na superfície criado pelas maclas no ferro com estrutura cúbica de corpo centrado



Fonte: Adaptado de Wade; Preece (1978)

O principal mecanismo de remoção de massa é produto do crescimento de pites superficiais nucleados principalmente nas interseções de maclas e contornos de grão. O crescimento é ocasionado pela criação e posterior propagação de trincas devido aos repetitivos pulsos de pressão produzidos pela cavitação. Apesar da grande quantidade de deformação plástica associada com o crescimento desses pites, o mecanismo de fratura é predominantemente frágil. O caminho de fratura é uma mistura de clivagem e rompimento dúctil, como se mostra na Figura 3.27.

Figura 3.27 – Fratura composta por clivagem e rompimento dúctil no material



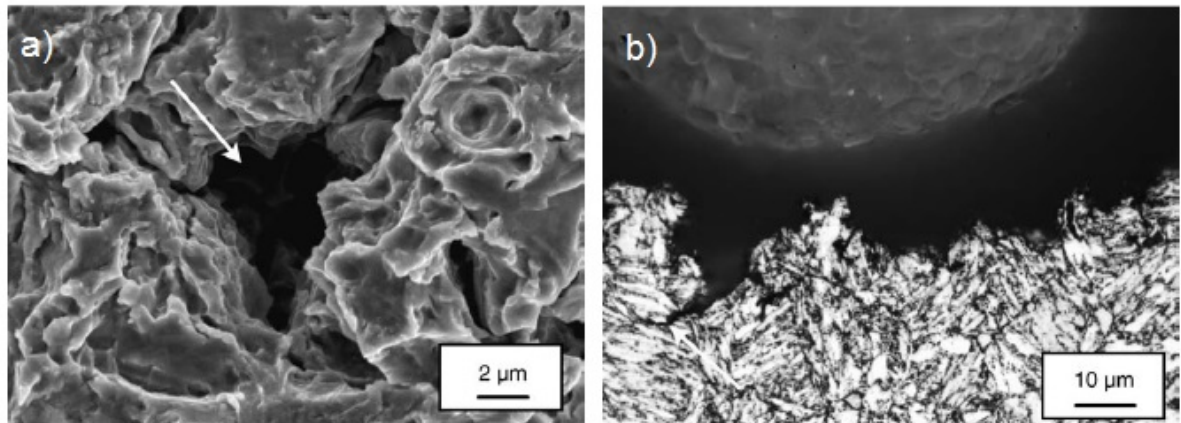
Fonte: Adaptado de Wade; Preece (1978)

Os esforços impostos no ferro e nos aços carbonos pela cavitação são suficientemente altos para produzir dois modos diferentes de remoção de material. O primeiro modo tem menor perda de massa, alta deformação principalmente por maclação e posterior remoção de material através de um mecanismo dúctil, no período de incubação. O segundo modo induz comportamento frágil do material, no qual pites são formados pela formação e propagação de trincas por mecanismos de clivagem ao invés de fadiga, ocasionando os grandes valores de perda de massa sofridos depois do período de incubação. A deformação em metais e ligas com estrutura de corpo centrado é altamente sensível à velocidade de deformação. A resposta de um material a um esforço aplicado é uma competição entre o escoamento do material (deformação) e a fratura. Com o aumento na velocidade de deformação, o escoamento plástico se torna mais difícil de acontecer, portanto, há uma tendência direcionada à fratura frágil. A taxa de deformação produzida por cavitação promove uma mudança no comportamento de dúctil para frágil, ocasionando os dois modos diferentes de remoção de material apresentados pelo ferro e os aços carbono (PREECE; VAIDYA; DAKSHINAMOORTHY, 1979). Matsumara, Okumoto e Saga (1979) mostraram que em materiais metálicos o tipo de fratura ocasionado por erosão cavitação sofre geralmente uma transição de dúctil para frágil com o decorrer do tempo. No início do dano, a superfície é atacada uniformemente e o material é removido por fratura dúctil. A seguir, formam-se buracos os quais crescem devido à ocorrência de fratura frágil. A principal causa para ocorrer essa mudança de mecanismo de fratura obedece ao encruamento por deformação plástica dos materiais metálicos. Além do encruamento por deformação, características dos materiais como propriedades mecânicas, composição química e microestrutura têm influência nessa transição no tipo de fratura. O estado de tensões no interior e na vizinhança de pites e crateras é complexo e favorece, também, a fratura frágil.

Duraiselvam *et al.* (2006) avaliaram os mecanismos de dano atuantes no aço inoxidável martensítico AISI 420. Eles reportaram que no começo do dano, a superfície do material apresenta uma aparência ondulada com alta deformação plástica e aparecem pequenos pites. Com o decorrer do tempo, aumenta tanto o número de pites quanto a ondulação da superfície resultando em uma

sobreposição de pites. A seguir, são criadas trincas na superfície e dentro dos pites. O material empilhado ao redor dos pites é removido pela coalescência das trincas na superfície e as trincas internas se juntam o que ocasiona remoção de material dando origem às crateras. A Figura 3.28 mostra trincas e crateras na superfície e na secção transversal do aço AISI 420 (DURAISELVAM *et al.*, 2006)

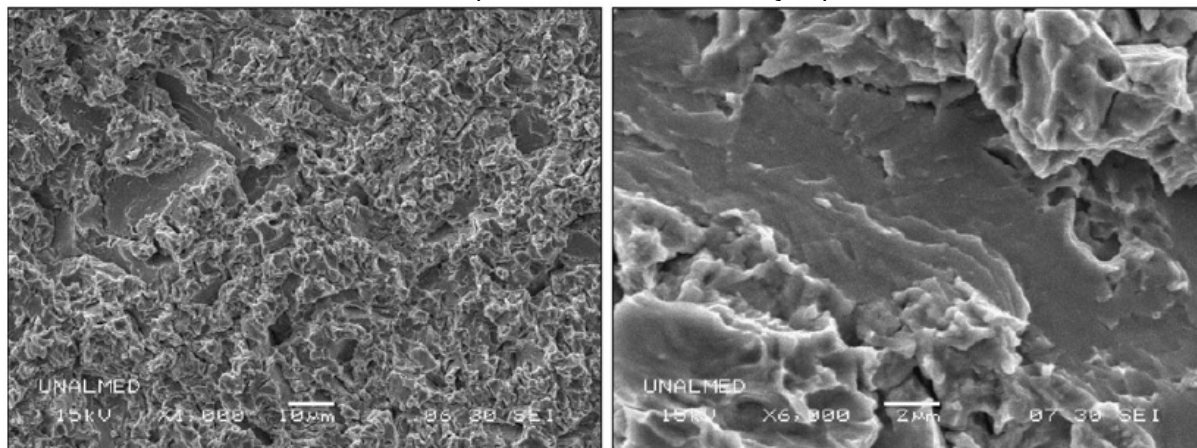
Figura 3.28 – Crateras e trincas no aço AISI 420, a) superfície, b) seção transversal



Fonte: Adaptado de Duraiselvam *et al.* (2006)

No caso dos aços inoxidáveis martensíticos ASTM A743 Grau CA6NM e ASTM A743 Grau CA15, ligas tipicamente empregados na fabricação de turbinas hidráulicas tipo Pelton, os mecanismos de dano reportados foram similares aos expostos anteriormente para o aço AISI 420. Em ambos os casos, os principais mecanismos de desgaste foram deformação plástica, fadiga e remoção de material por união de trincas (Santa *et al.*, 2011). Outros pesquisadores também mostraram que aço ASTM A743 grau CA6NM quando submetido à erosão por cavitação apresenta intensa deformação plástica, formação de pites e crateras, remoção de material por união de trincas, encruamento de material ao redor das crateras e fadiga como principal mecanismo de desgaste (ESPITIA; TORO, 2010; SANTA *et al.*, 2009). A Figura 3.29 mostra a aparência da superfície do aço ASTM A 743 Grau CA6NM após 6 horas de ensaio, mostrando pites, crateras e deformação plástica (ESPITIA; TORO, 2010).

Figura 3.29 – Aparência da superfície do aço ASTM A 743 Grau CA6NM após 6 horas de ensaio, mostrando pites, crateras e deformação plástica

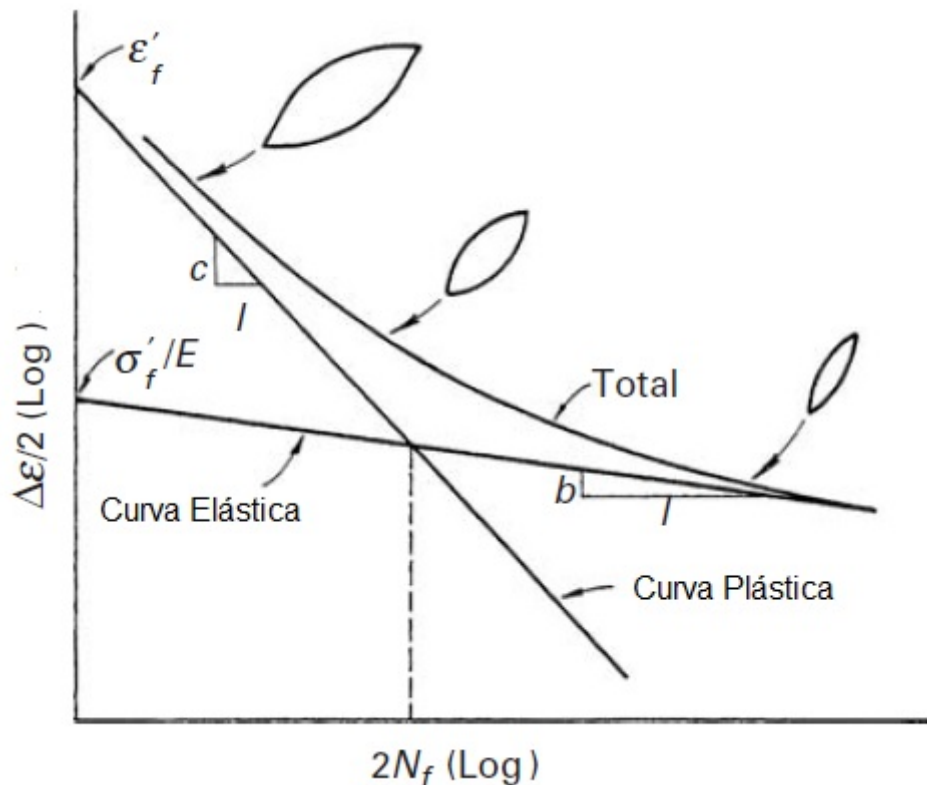


Fonte: Adaptado de Espitia; Toro (2010)

Na família dos aços inoxidáveis, os martensíticos têm mostrado alta resistência à cavitação, seguidos pelos austeníticos, enquanto os ferríticos apresentam baixa resistência (HEATHCOCK; PROTHEROE; BALL, 1982). A maior resistência mostrada pelos aços inoxidáveis martensíticos foi atribuída à distribuição homogênea da deformação e ao menor livre caminho médio efetivo disponível para a movimentação de discordâncias através das ripas finas de martensita (KARIMI; MARTIN, 1986).

Em pesquisas realizadas sobre danos causados por erosão cavitação, muitos pesquisadores têm atribuído especificamente o modo de falha por fadiga. Richmann e McNaughton (1997) propuseram que se o dano é por fadiga, deveria existir uma relação entre o comportamento em erosão por cavitação e parâmetros cíclicos de deformação. O comportamento em fadiga, quando existe uma quantidade de deformação plástica significativa é caracterizado quantitativamente analisando as respostas dos metais e ligas quando expostos a ciclos de cargas ou esforços entre os limites de deformação elástica e plástica. A relação entre a vida útil e a falha por fadiga quando existe deformação plástica é a soma da resistência aos esforços elásticos e plásticos como se apresenta na Figura 3.30 (RICHMANN; MCNAUGHTON, 1997).

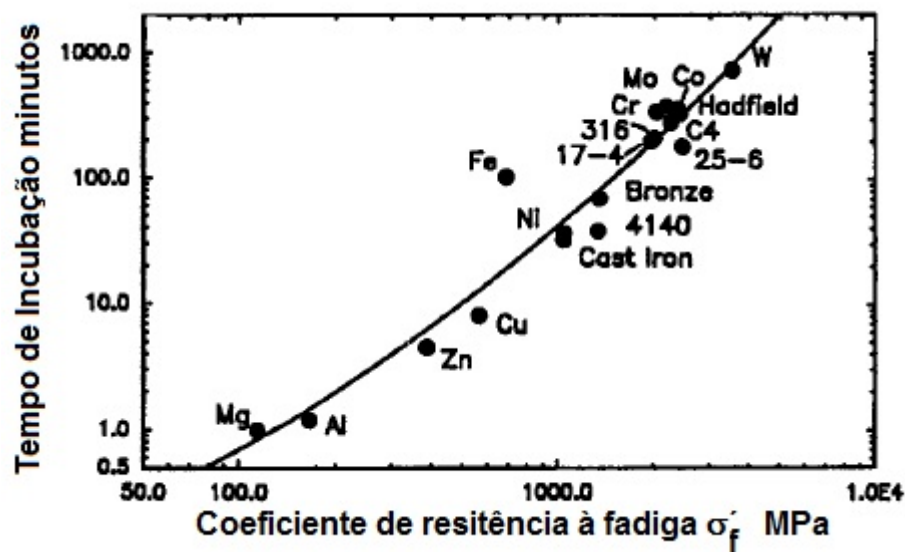
Figura 3.30 – Relação entre a vida útil e a falha por fadiga quando existe deformação plástica, a superposição das curvas elásticas e plásticas fornece a vida em fadiga em termos de deformação total (total strain)



Fonte: Adaptado de Richmann; Mcnaughton (1997)

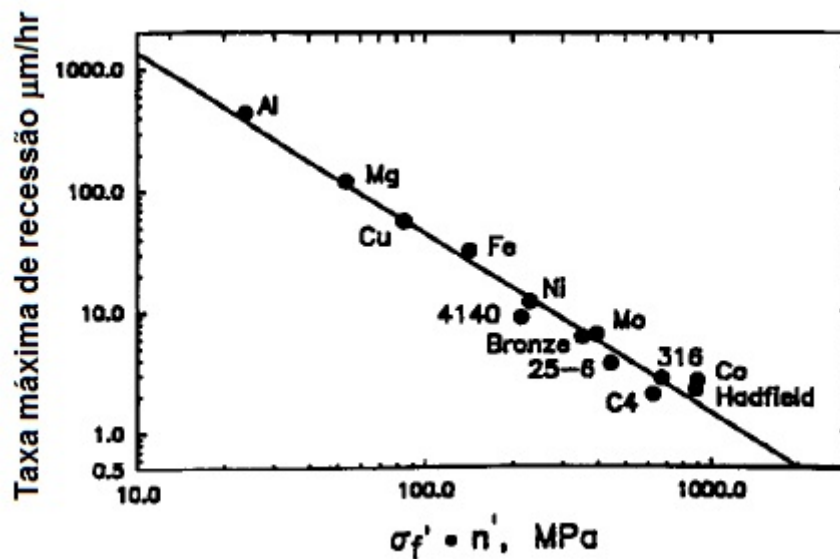
Na figura anterior são definidos os seguintes parâmetros: coeficiente de resistência à fadiga (σ'_f), coeficiente de ductilidade à fadiga (ϵ'_f), expoente de resistência à fadiga (b), expoente de ductilidade à fadiga (c) e o expoente cíclico de endurecimento por deformação ou resistência a deformação cíclica (n'), o qual é igual a b/c . Tem sido mostrado que valores menores de c equivalem a longos valores de vida útil em fadiga (MEYERS; CHAWLA, 2009). Grandes correlações têm sido mostradas entre essas quantidades de deformação e o dano por cavitação. O principal parâmetro determinante em resistência a erosão por cavitação é o coeficiente de resistência à fadiga (ϵ'_f) que é uma medida da resistência à deformação cíclica. A taxa de remoção de material tem uma melhor correlação com o produto ($\epsilon'_f n'$) (RICHMANN; MCNAUGHTON, 1997). Ambas as relações podem ser observadas na Figura 3.31 e na Figura 3.32 respectivamente.

Figura 3.31 – Relação entre resistência à erosão por cavitação e o coeficiente de resistência à fadiga (ϵ'_f)



Fonte: Adaptado de Richman; McNaughton (1997)

Figura 3.32 – Relação entre a taxa de remoção de material e o produto ($\epsilon'_f n'$)



Fonte: Adaptado de Richman; McNaughton (1997)

Veja-se que as relações mostradas nos gráficos anteriores aplicam para uma ampla variedade de metais e ligas. Além disso, é possível que esses resultados expliquem porque as tentativas de relacionar a resistência à erosão por cavitação com uma simples propriedade mecânica ou do material não tenham tido sucesso. O coeficiente de resistência à fadiga (ϵ'_f) está ligado ao processo

de endurecimento por deformação cíclico e não a uma propriedade invariável (monotona) como a tensão de fratura ou o limite de resistência.

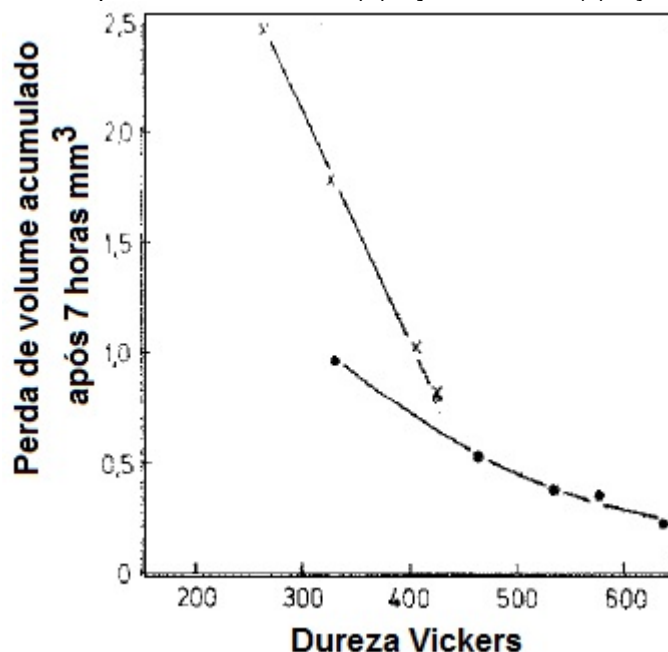
3.3.4 Relação entre características microestruturais, propriedades mecânicas e resistência à erosão por cavitação

Em termos gerais, é bastante aceito que a resistência à erosão por cavitação é alta em materiais que possuem baixa energia de empilhamento, devido à facilidade de formação de linhas ou bandas de escorregamento; em materiais que sofram transformações de fase quando submetidos a esforços e em materiais suscetíveis a endurecimento por deformação. As ligas de cobalto como a Stellite apresentam alta resistência à cavitação fato atribuído à estrutura fina de deformação por maclas, à transformação de fases CFC para HCP e à elevada dureza (RAGHUVIR; TIWARI; MISHRA, 2011). Ligas com baixa energia de falha de empilhamento parecem ser mais resistentes à cavitação, por exemplo, as ligas à base de cobalto e os aços inoxidáveis austeníticos, nos quais se forma martensita ϵ durante a erosão por cavitação (KARIMI; MARTIN, 1986). As ligas de memória de forma como as ligas NiTi têm apresentado um bom desempenho em cavitação, devido à alta resistência à fadiga, as suas propriedades mecânicas e de amortecimento (RICHMANN; RAO; KUNG, 1995). Nanomateriais ou estruturas nanocristalinas apresentam boa resistência à cavitação devido às suas propriedades plásticas e à alta dureza em comparação com materiais tradicionais. Materiais com tamanho de grão abaixo dos 100 nm são considerados nanomateriais. A melhora nessas propriedades é atribuída principalmente aos altos valores de área nos contornos de grão, os quais escorregam atuando como principal mecanismo de deformação, ao contrário das discordâncias nos materiais convencionais (RAGHUVIR; TIWARI; MISHRA, 2011).

Desde os trabalhos de Parsons (1919) e Fottinger (1926), numerosas tentativas têm sido realizadas para caracterizar a resistência à erosão por cavitação através de um parâmetro simples e comum, infelizmente, a resistência

à erosão por cavitação não é uma propriedade dos materiais que pode ser intrinsecamente definível (THIRUVENGADAM; WARING, 1964). Entretanto, vários pesquisadores ao longo dos anos têm procurado relacionar uma ou um conjunto de propriedades mecânicas com a resistência à erosão por cavitação. Desde as primeiras pesquisas a dureza tem sido utilizada como uma propriedade de correlação com a resistência à erosão por cavitação dos materiais. Vários pesquisadores têm mostrado que o aumento na dureza aumenta a resistência em materiais similares (com o mesmo metal de base) (KARIMI; MARTIN 1986; HEATHCOCK; PROTHEROE, BALL, 1982). Esses autores mostraram que a resistência à erosão por cavitação de aços inoxidáveis martensíticos temperados e revenidos dependem da dureza, resultado esperado segundo eles, devido ao fato de que em ligas com estrutura e composição similar a resistência é função da dureza, como se mostra na Figura 3.33.

Figura 3.33 – Relação entre a dureza a resistência à erosão por cavitação de aços inoxidáveis martensíticos temperados e revenidos, (●) Aço DIN 4112, (x) Aço BS 431S29

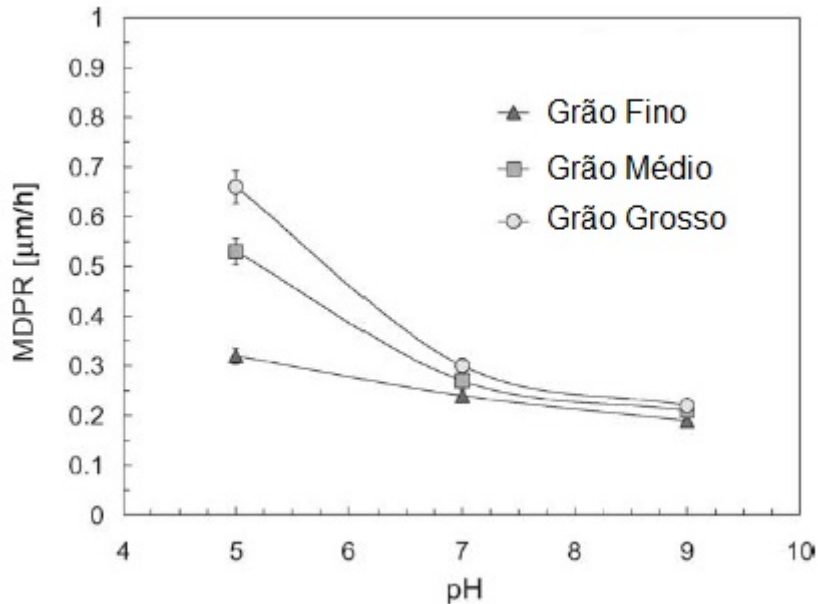


Fonte: Adaptado de Heathcock; Protheroe e Ball (1982)

Bregliozzi *et al.* (2005), mostraram que para diferentes valores de pH o aço inoxidável austenítico AISI 304 também apresentou um aumento na resistência à

erosão por cavitação com o aumento na dureza pela diminuição do tamanho de grão, como se mostra na Figura 3.34.

Figura 3.34 – Aumento na resistência à erosão por cavitação com o aumento na dureza pela diminuição do tamanho de grão no aço inoxidável austenítico AISI 304. Taxa de profundidade de penetração média (MDPR) em função do pH



Fonte: Adaptado de Bregliozzi *et al.* (2005)

Adicionalmente à dureza, Bregliozzi *et al.* (2005) mostraram que o limite de escoamento e a resistência à tração são parâmetros ligados à resistência a erosão por cavitação. Um aumento nessas propriedades significa um aumento na resistência à erosão por cavitação (BREGLIOZZI *et al.*, 2005).

Entretanto, somente a dureza não pode ser considerada como a única propriedade mecânica importante em cavitação. Thiruvengadam e Waring (1964) apontaram que desde o ponto de vista físico, a dureza é uma medida associada ao limite de escoamento do material, portanto, não representa a medição total da energia requerida para fraturar, devido ao fato de que não leva em conta o alongamento do material até a estrição, para tensões iguais ao limite de resistência. Eles propuseram que a propriedade a relacionar com a resistência a erosão por cavitação deveria estar ligada a capacidade de absorver energia por unidade de volume sem fraturar, por isso, eles concluíram que a tenacidade é a melhor propriedade para relacionar com resistência à erosão por cavitação.

Mann (1997) mostrou que a elasticidade de um material tem um peso importante sobre a resistência a cavitação. Os resultados mostraram que a adição de boro ao aço inoxidável martensítico ASTM A743 grau CA6NM aumentou a dureza, a resiliência e o limite de resistência, contudo, diminuiu 19 vezes a tenacidade, sendo que o alongamento passou de 14,8 % para 0,8 % quando comparada com o aço ASTM A743 Grau CA6NM como recebido. A adição de boro tornou frágil esse aço inoxidável martensítico e reduziu a sua resistência a cavitação. Eles concluíram que a tenacidade surge como uma propriedade muito importante para resistir à erosão por cavitação.

Além disso, Heathcock, Protheroe e Ball (1982) mostraram que nos aços inoxidáveis ferríticos AISI 409 e AISI 430 a dureza não tem influência na resistência a erosão por cavitação, foi concluído que a microestrutura tem uma forte influência no modo e na taxa de desgaste das ligas devido ao tipo de falha que poderia se apresentar. A resposta dúctil ou frágil dos materiais quando submetidos à cavitação é governado, entre outros fatores, pela natureza e características da microestrutura.

Espitia e Toro (2010) avaliaram a resistência à erosão por cavitação de recobrimentos de WC/Co-FeNiCr e Cr₂O₃ aplicados por aspensão térmica sobre o aço inoxidável martensítico ASTM A743 Grau CA6NM. Eles mostraram que mesmo atingindo valores altos de dureza, defeitos na microestrutura como poros e trincas reduziram drasticamente a resistência à erosão por cavitação dos recobrimentos (ESPITIA; TORO, 2010). Raghuvir, Tiwari e Mishra (2011) apontaram que altos valores de rugosidade na superfície geralmente acentuam quanto a intensidade da cavitação tanto a erosão do material. Além disso, partículas de uma segunda fase como carbonetos são prejudiciais devido a que a remoção de material começa na interface partícula matriz, devido às diferenças entre módulo de elasticidade e plasticidade das duas fases (HEATHCOCK; PROTHEROE, BALL 1982).

Heathcock Protheroe e Ball (1979) avaliaram aços de alto e baixo teor de elementos de liga, ligas de cobalto e níquel, carbonetos sinterizados e polímeros. Eles concluíram que microestruturas tenazes e altos valores na resiliência e no

limite de escoamento são propriedades necessárias na resistência à erosão por cavitação dos materiais.

Giren (2004) pesquisou o comportamento de quatro grupos de ligas nas quais combinou diferentes valores de dureza, de tenacidade e de capacidade de endurecimento por deformação. Foi mostrado que materiais com baixa habilidade de endurecimento por deformação não apresentam resistência à cavitação independentemente da dureza ou da tenacidade. Altos valores de dureza com reduzidos valores de tenacidade e de endurecimento por deformação mostraram pobre resistência à erosão. Para aumentar a resistência à erosão por cavitação, o material deveria apresentar alta capacidade de endurecimento por deformação, altos valores de dureza e de tenacidade.

Thiruvengadam e Waring (1964) relacionaram o inverso da taxa de perda de volume no estágio estacionário com a dureza, tenacidade, resistência última, limite de escoamento, módulo de elasticidade e alongamento para onze materiais diferentes, os aços inoxidáveis austeníticos AISI 304-L e AISI 316, o aço inoxidável martensítico AISI 410, as ligas de alumínio 1100-0, 1100-F e 2024-T4, o aço AISI 1020 um bronze Tobin, uma fundição de ferro, molibdênio puro e Monel. Eles reportaram que a melhor correlação foi obtida com a tenacidade, como se mostra na Tabela 3.5.

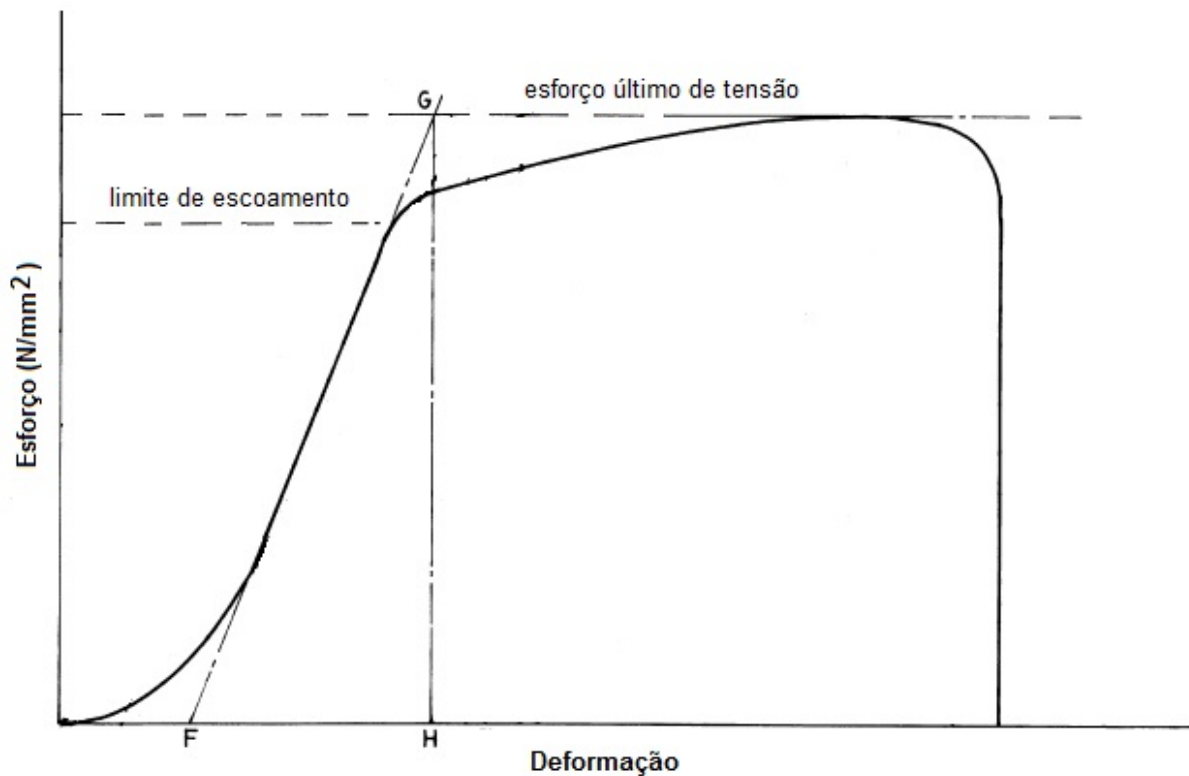
Tabela 3.5 – Fator de correlação entre o inverso da taxa de perda de volume e propriedades mecânicas para onze materiais diferentes

Propriedade Mecânica	Fator de Correlação
Tenacidade	0,91
Resistência Última	0,79
Limite de Escoamento	0,65
Dureza Brinnell	0,51
Módulo de Elasticidade	0,49
Elongação Última	0,48

Fonte: Adaptado de Thiruvengadam; Waring (1964)

Como se pode observar, além da dureza e da microestrutura, a tenacidade e a resiliência última têm sido reportadas como parâmetros importantes relacionados à erosão por cavitação. Ambas as propriedades podem ser obtidas a partir de um gráfico de esforço-deformação como se mostra na Figura 3.35.

Figura 3.35 – Gráfico de esforço-deformação para cálculo da tenacidade (strain energy) e da resiliência última



Fonte: Adaptado de Mann (1997)

A tenacidade se define como a área sob a curva esforço-deformação antes da fratura (THIRUVENGADAM; WARING, 1964) e a resiliência última é a energia por unidade de volume requerida para a falha (KARIMI; MARTIN, 1986), dada pela área do triângulo FGH obtido quando o limite de escoamento é levado até o nível do esforço último de tensão (MANN, 1997) como mostrado na Figura 3.35 e pode ser calculada a partir da equação (3.8):

$$R_u = \frac{\sigma_u^2}{2E} \quad (3.8)$$

Em que:

R_u : Resiliência última (J/m³)

σ_u : Limite de resistência (N/m²)

E : Módulo de elasticidade (N/m²)

Karimi e Martin (1986) propuseram que a tenacidade pode ser um parâmetro útil para materiais dúcteis, e a resiliência última para materiais rígidos como aços inoxidáveis e ligas de cobalto. Maiores valores nessas quantidades indicam maior resistência dos materiais contra erosão por cavitação (RAGHUVIR; TIWARI; MISHRA, 2011).

Em resumo as diferentes pesquisas mostraram que a dureza, características da microestrutura, e propriedades mecânicas associadas a comportamentos elásticos, de absorção, absorção/liberação ou reflexão da energia de impacto da onda de choque através de um mecanismo não destrutivo, têm um papel importante na resistência à cavitação.

3.3.5 Efeito do nitrogênio na resistência à erosão por cavitação de aços inoxidáveis

A introdução de nitrogênio é uma alternativa efetiva para aumentar a resistência ao desgaste dos aços e particularmente, em aços inoxidáveis, um aumento na resistência a erosão por cavitação devido ao aumento no teor de nitrogênio tem sido reportado por vários pesquisadores. Liu *et al.* (2003) estudaram dois aços inoxidáveis ao Cr-Mn com teores de nitrogênio de 0,30 e 0,33 % em massa respectivamente. Eles mostraram que a resistência de ambos os aços foi maior do que aquela mostrada por um aço inoxidável martensítico 0Cr₁₃Ni₅Mo tipicamente usado na fabricação de turbinas hidráulicas. O melhor desempenho em cavitação foi atribuído principalmente à alta capacidade de encruamento exibida por esses aços. Wantang, Yangzeng e Xiaokui (2001) mostraram que a resistência do aço inoxidável austenítico 18Mn18Cr0,5N foi 3,3 e 2,3 vezes maior do que aquelas dos aços 0Cr₁₃Ni₆Mo e 0Cr16Ni5Mo respectivamente. A maior resistência do aço inoxidável austenítico de alto teor de nitrogênio foi atribuída à capacidade de consumir a energia de impacto através da indução de maclas mecânicas e formação de falhas de empilhamento. Niederhofer e Huth (2013) avaliaram cinco aços inoxidáveis austeníticos ao CrMnCN com teores de nitrogênio entre 0,58 e 0,65 % em massa

e encontraram uma resistência muito superior destes aços em comparação aos aços austeníticos comuns AISI 304 e Hadfield. O aumento na resistência foi atribuído à baixa energia de falha de empilhamento promovida pelo carbono e nitrogênio, que favorece o escorregamento planar e intensa maclação mecânica como mecanismos de dissipação da energia de impacto.

Adicionalmente, o aumento do nitrogênio em solução sólida a partir de tratamentos termoquímicos tem mostrado ser uma alternativa para aumentar a resistência à erosão por cavitação de aços inoxidáveis. Garzon *et al.* (2005) usando o tratamento de nitretação gasosa em alta temperatura, aumentaram o teor de nitrogênio entre 0,65 e 1,15 % em massa no aço inoxidável duplex UNS S31803. Eles reportaram uma diminuição na taxa de perda de massa entre 7,6 e 23,3 vezes e um aumento no período de incubação entre 14 e 20 vezes quando comparados com o mesmo aço sem nitretar. Um resultado similar foi reportado por Mesa, Garzón e Tschiptschin (2011) no mesmo aço inoxidável duplex UNS S31803, o aumento no teor de nitrogênio em solução sólida de 0,9 % em massa aumentou o período de incubação de 1 para 24 horas e reduziu fortemente a taxa de desgaste de 7,7 g/m²s para 0,35 g/m²s. Dos santos, Garzón e Tschiptschin (2004) nitretaram a gás em alta temperatura o aço inoxidável austenítico AISI 304L aumentando o teor de nitrogênio em 0,48 % em massa. Eles reportaram um aumento de 4,6 vezes no período de incubação e uma diminuição de 8,5 vezes na taxa de erosão.

Além do tratamento de nitretação gasosa em alta temperatura, a nitretação a plasma também tem sido empregada com o intuito de aumentar a resistência à erosão por cavitação de aços inoxidáveis. A camada de austenita expandida de 4 µm de espessura e 1500 HV de dureza formada no aço inoxidável austenítico UNS S304 por nitretação a plasma em baixa temperatura mostrou ter maior resistência do que a condição não nitretada (MESA; PINEDO; TSCHIPTSCHIN, 2010). Além disso, os pesquisadores também mostraram que o tratamento duplex constituído por nitretação gasosa em alta temperatura e posterior nitretação a plasma em baixa temperatura aumentou ainda mais o desempenho do aço inoxidável austenítico UNS S304; o período de incubação aumentou 9 vezes e a máxima taxa de erosão diminuiu 180 vezes.

Já no caso de aços inoxidáveis martensíticos, Allenstein *et al.*, estudaram o aço ASTM A743 grau CA6NM nitretado a plasma em baixa temperatura, variando as porcentagens em volume do nitrogênio na atmosfera nitretante N_2-H_2 (ALLENSTEIN *et al.*, 2013) e modificando o tempo de nitretação (ALLENSTEIN *et al.*, 2014). Em todas as condições aumentou a resistência à cavitação desse aço inoxidável martensítico.

3.3.6 Relação entre propriedades mecânicas medidas por nanoindentação instrumentada e resistência a erosão por cavitação

A nanoindentação instrumentada é uma técnica amplamente utilizada para medir a dureza de camadas e filmes finos. Os grandes avanços da eletrônica viabilizaram o desenvolvimento de sensores e células de carga que permitem não somente aplicar cargas suficientemente pequenas mas também, a possibilidade de medir e fazer deslocamentos em escalas micro e nanométrica, garantindo que a profundidade de penetração do indentador permanece dentro da espessura dos filmes. Nas técnicas tradicionais, o cálculo da dureza é feito a partir da relação entre a carga aplicada e a área da impressão residual deixada na superfície pelo indentador. Embora fosse possível aplicar cargas suficientemente baixas, esse método não seria viável para medir a dureza de filmes finos, porque a medição do tamanho da impressão residual para o cálculo da área de contato usando métodos óticos pode introduzir erros e grandes níveis de incerteza. Na técnica de nanoindentação instrumentada, a profundidade de penetração do indentador no material é registrada em função da carga aplicada e posteriormente, a área de contato é calculada, usando a geometria conhecida do indentador. A partir desses valores é possível obter a dureza do material. Além disso, como benefício adicional permite obter o módulo elástico a partir da curva de carga em função do deslocamento gerada durante o ensaio. O procedimento de nanoindentação proposto por Oliver e Pharr (1992), baseado na teoria de contato de Hertz e nas relações entre carga, deslocamento e área de contato de um sólido de geometria simples, tem sido muito utilizado nas

últimas décadas para medir dureza e módulo elástico de camadas e filmes finos (OLIVER; PHARR, 1992).

No caso da austenita expandida formada em aços inoxidáveis austeníticos por nitretação a plasma, têm sido reportados valores de dureza e módulo elástico próximos a 21 GPa e 260 GPa respectivamente. Menthe *et al.* (2000) nitretaram a plasma o aço AISI 304L em diferentes temperaturas entre 375 e 475 °C variando as relações dos gases N₂-H₂ e o tempo de nitretação. A dureza do material sem nitretar foi de 3,3 GPa e o máximo valor de dureza reportado no aço nitretado foi de 20,7 GPa. Adicionalmente concluíram que a dureza diminui com a diminuição da pressão parcial de nitrogênio da mistura N₂-H₂, do tempo de nitretação e da temperatura. Tromas *et al.* (2012) e Stinville *et al.*, (2011) reportaram valores de dureza entre 14 e 18 GPa e valores de módulo elástico entre 225 e 260 GPa no aço AISI 316L nitretado a plasma em 400 °C. A dureza e o módulo elástico do aço AISI 316L foram de ~2,1 GPa e 200-215 GPa, respectivamente. Allenstein *et al.* (2013) nitretaram a plasma em baixa temperatura o aço ASTM A743 grau CA6NM martensítico, variando as porcentagens em volume do nitrogênio na atmosfera nitretante N₂-H₂ e modificando o tempo de nitretação (2014). No primeiro trabalho, não foi observado uma mudança significativa no módulo elástico, todas as condições de nitretação junto com o aço sem nitretar apresentaram valores muito próximos a 250 GPa. A dureza do aço sem nitretar foi de ~4 GPa e as durezas após os tratamentos estiveram entre 10 e 16 GPa. No segundo trabalho, as durezas estiveram entre 16 e 18 GPa. Concluiu-se que quanto maior o tempo de nitretação maior o valor de dureza. Os valores de módulo elástico não foram reportados neste último trabalho.

Além da dureza e módulo elástico, a técnica de nanoindentação instrumentada também permite avaliar a recuperação elástica (W_e) dos filmes em termos de trabalho de indentação total (W_t), trabalho elástico (W_e) e trabalho irreversível (W_{irr}) ou em termos de profundidade de penetração máxima (h_{max}) e residual (h_f) (HYSITRON, 2014). Estes parâmetros junto com a dureza têm sido relacionados com a resistência à erosão por cavitação por vários pesquisadores. Garzon *et al.*, (2005) mostraram que o aumento no teor de nitrogênio em solução sólida no aço duplex UNS S31803 aumentaram tanto a dureza quanto o trabalho

de indentação elástico (W_e) e diminui os trabalhos de indentação total (W_t) e irreversível (W_{irr}). Eles concluíram que devido ao aumento no teor de nitrogênio, houve um aumento na quantidade de energia elástica devolvida ao meio e uma diminuição na energia plástica absorvida; portanto, o material teve menos carregamento plástico e ao mesmo tempo apresentou maior resistência à deformação plástica, aumentando o tempo de incubação e diminuindo a taxa de perda de massa. Dos Santos, Garzón e Tschiptschin (2004) aumentaram o teor de nitrogênio do aço inoxidável austenítico AISI 304L entre 0,18 e 0,48 % em massa. Os resultados mostraram que o aumento no teor de nitrogênio aumentou a dureza e o trabalho de indentação elástico (W_e), e diminui o trabalho de indentação irreversível (W_{irr}). O tempo de incubação aumentou quase linearmente tanto com o aumento na dureza quanto com o aumento no trabalho de indentação elástico (W_e). A taxa máxima de perda de massa aumentou com o aumento no trabalho de indentação total (W_t). Além disso, em aços inoxidáveis austeníticos ao CrMnCN também foi reportada uma tendência similar devido ao aumento no teor de nitrogênio. A resistência à erosão por cavitação (aumento do período de incubação e diminuição na taxa máxima de erosão) aumentou tanto com o aumento na dureza quanto com o aumento no trabalho de indentação elástico (W_e) (NIEDERHOFER; HUTH, 2013).

Outra maneira de obter informação sobre o comportamento tribológico de camadas é avaliando a relação H/E^* , onde H e E^* são a dureza e o módulo elástico da camada. Essa relação pode fornecer uma indicação efetiva da habilidade da camada em resistir ao desgaste e falha mecânica. Se o contato elástico pode ser mantido, o desgaste não seria precedido por fratura e somente fadiga poderia ocorrer. A capacidade de uma camada de suportar cargas de contato pode ser relacionada ao limite de deformação elástica da camada, ou à quantidade pela qual a camada pode ser deformada elasticamente, antes de produzir deformação plástica permanente. Maiores relações de H/E^* são desejáveis, pois permitem maior deformação elástica antes da falha da camada. Uma comparação das relações H/E^* da camada e do substrato dá uma indicação da quantidade de deformação elástica acontecendo na camada e no substrato respectivamente. A relação H/E^* também fornece uma indicação sobre

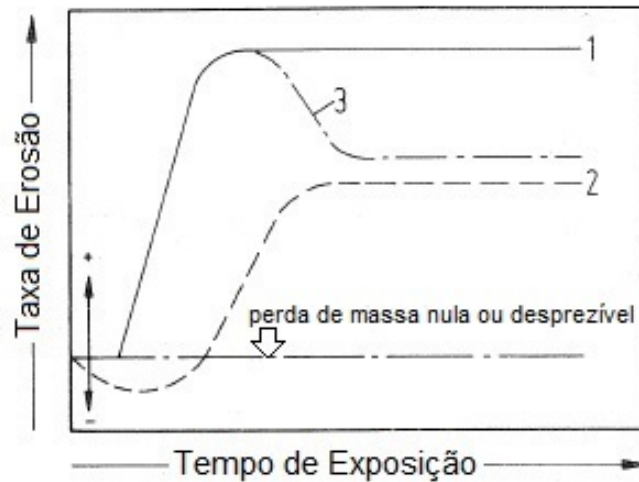
a habilidade da camada de se deformar solidariamente ao substrato sem escoamento plástico quando submetido a uma carga (TSCHIPTSCHIN 2013). Adicionalmente, a razão H^3/E^{*2} também é utilizada como um indicador da resistência à deformação plástica da camada. (MATTHEWS; LEYLAND, 2000). Esses parâmetros serão utilizados mais adiante para avaliar o comportamento mecânico e tribológico das camadas nitretadas obtidas nesse trabalho.

3.4 EROSÃO – CORROSÃO

3.4.1 Erosão

Erosão é definida como a perda progressiva de material a partir de uma superfície sólida como consequência da interação mecânica entre essa superfície e um fluido ou pelo impacto de líquidos ou partículas sólidas. Devido ao amplo alcance do termo erosão, recomenda-se indicar o contexto onde acontece esse tipo de desgaste, como por exemplo, erosão em meio lamacento, erosão por cavitação, erosão por impacto de sólidos entre outros (ASTM G40, 2005). Em resumo, o desgaste erosivo é causado pelo impacto ou deslizamento de sólidos, líquidos, gases ou uma mistura desses elementos (ZUM GAHR, 1987). Usualmente, a taxa de desgaste erosivo pode ser expressa em termos de perda de massa ou volume dividida pelo tempo de exposição. Algumas variáveis que podem afetar a taxa de desgaste erosivo são: tempo de exposição, ângulo de impacto, velocidade de impacto, forma e tamanho da partícula, dureza da partícula e microestrutura do material (ZUM GAHR, 1987; HUTCHINGS, 2013). Os principais tipos de curva de taxa de desgaste erosivo em função do tempo de exposição reportados na literatura são apresentados na Figura 3.36.

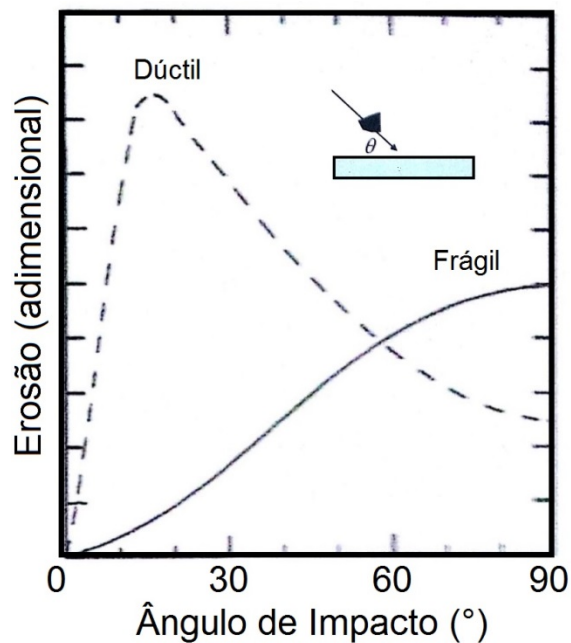
Figura 3.36 – Principais tipos de curva de taxa de desgaste erosivo em função do tempo reportados na literatura



Fonte: Adaptado de Zum Gahr (1987)

De acordo com a curva 1 apresentada na Figura 3.36, existe um período de incubação onde a perda de massa é nula ou desprezível, que é seguido por um período de aceleração e finaliza com um período de estado estacionário, no qual a taxa de desgaste erosivo se torna constante. A curva 2 começa com uma taxa de desgaste erosivo negativa, devido ao ganho de massa causado pela incrustação de partículas. Esta incrustação ocorre predominantemente em ângulos maiores de impacto. A curva 3 apresenta um período de incubação onde a perda de massa é nula ou desprezível, que é seguido por um período de aceleração que atinge um valor máximo e finaliza com um período de desaceleração, no qual a taxa de desgaste erosivo diminui consideravelmente. O ângulo de impacto definido como o ângulo relativo entre a incidência da partícula e a superfície, determina os processos de remoção de material de uma superfície submetida a desgaste erosivo. A Figura 3.37 apresenta as curvas típicas de erosão em função do ângulo de impacto para materiais cujo comportamento é dúctil ou frágil. Observa-se que os materiais dúcteis apresentam um máximo de desgaste erosivo em ângulos ao redor de 20° , enquanto, materiais frágeis apresentam máximo de desgaste em ângulo de 90° .

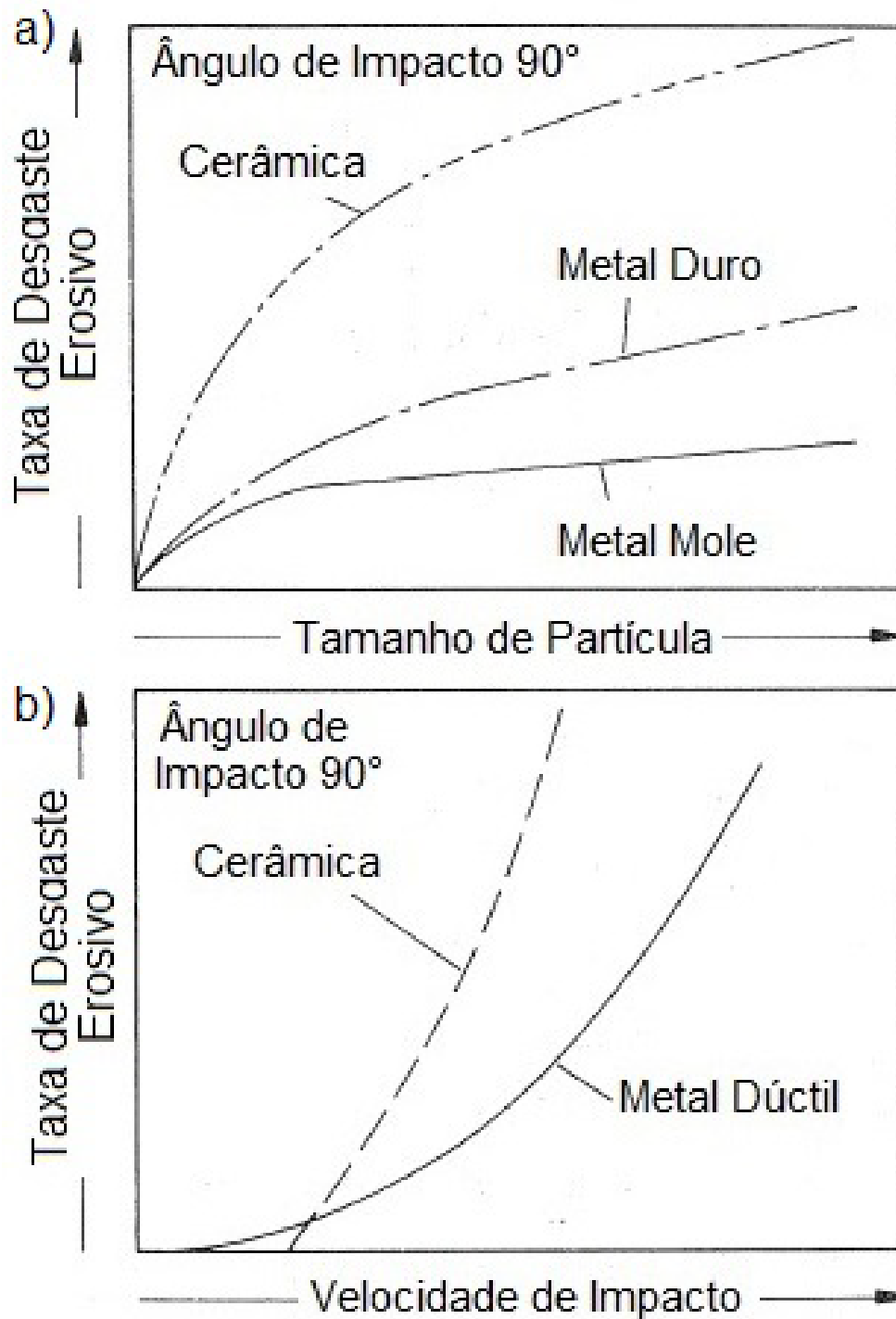
Figura 3.37 – Curvas típicas de erosão em função do ângulo de impacto para materiais cujo comportamento se considera dúctil ou frágil



Fonte: Adaptado de Hutchings (2013)

Adicionalmente, para um ângulo de impacto dado, tem sido observado um aumento na taxa de desgaste erosivo com o aumento tanto do tamanho de partícula quanto da velocidade de impacto da partícula como mostrado na Figura 3.38.

Figura 3.38 – Aumento na taxa de desgaste erosivo pelo aumento no tamanho de partícula (a) e pelo aumento na velocidade de impacto (b).



Fonte: Adaptado de Zum Gahr (1987)

Além disso, a velocidade de impacto das partículas pode influenciar fortemente a taxa de desgaste erosivo devido ao efeito na energia de impacto.

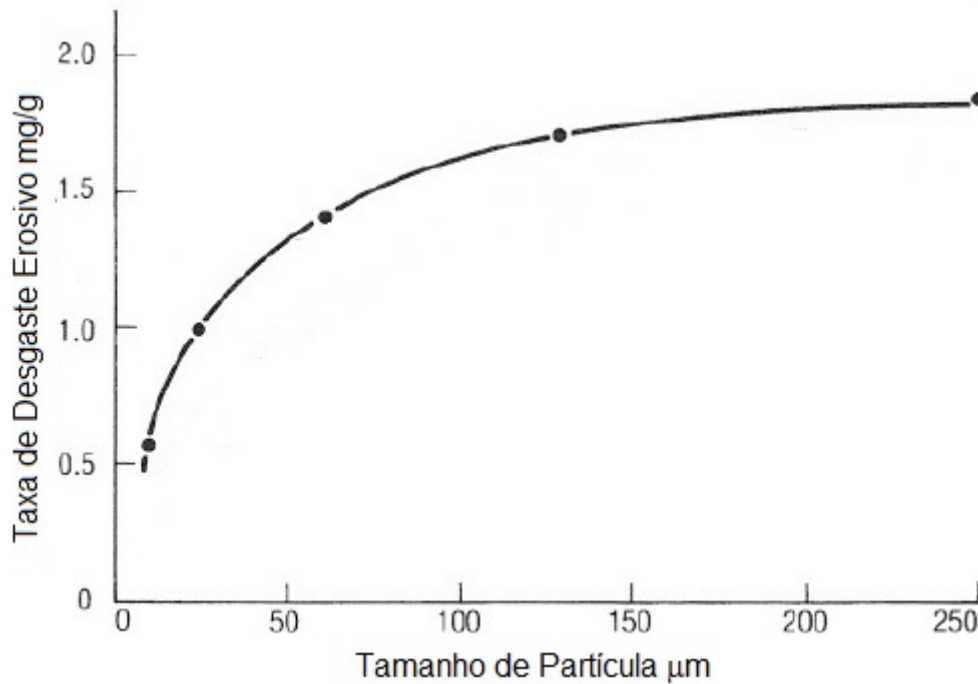
Veja-se na Figura 3.38b, que a mínima energia de impacto necessária para o começo do desgaste erosivo é maior em materiais frágeis do que em metais dúcteis. Entretanto, a taxa de desgaste erosivo aumenta mais rapidamente em materiais frágeis do que em metais dúcteis, conforme aumenta a velocidade de impacto. Por outro lado, o aumento na velocidade de impacto aumenta a taxa de carregamento no material, o que pode promover um comportamento frágil nos metais dúcteis. A taxa de desgaste erosivo é normalmente definida pela equação:

$$E = kV^n \quad (3.9)$$

onde E é a taxa de desgaste erosivo, expressa em perda de massa/massa das partículas, k é uma constante, V é a velocidade das partículas e n é um expoente que pode variar entre 2 e 2,5 para metais (HUTCHINGS, 2013).

As partículas responsáveis pelo desgaste erosivo são aproximadamente equiaxiais, no entanto, pode haver variações consideráveis na sua angularidade dependendo da sua origem. A taxa de desgaste erosivo depende fortemente da forma das partículas, sendo que partículas com maior angularidade ocasionam maior desgaste do que as partículas arredondadas. Diferenças entre as formas das partículas podem resultar em taxas de desgaste erosivo com diferenças em até 10 ordens de grandeza. O efeito do tamanho de partícula sobre a taxa de desgaste erosivo do cobre é apresentado na Figura 3.39. Observa-se que a taxa de desgaste erosivo aumenta com o aumento do tamanho de partícula até um valor próximo aos 100 μm , após superar esse valor, a taxa de desgaste erosivo fica praticamente linear. Partículas menores causam proporcionalmente menos desgaste em comparação às partículas maiores. Um comportamento similar tem sido observado para diferentes metais e diferentes tipos de partícula (material) (HUTCHINGS, 2013).

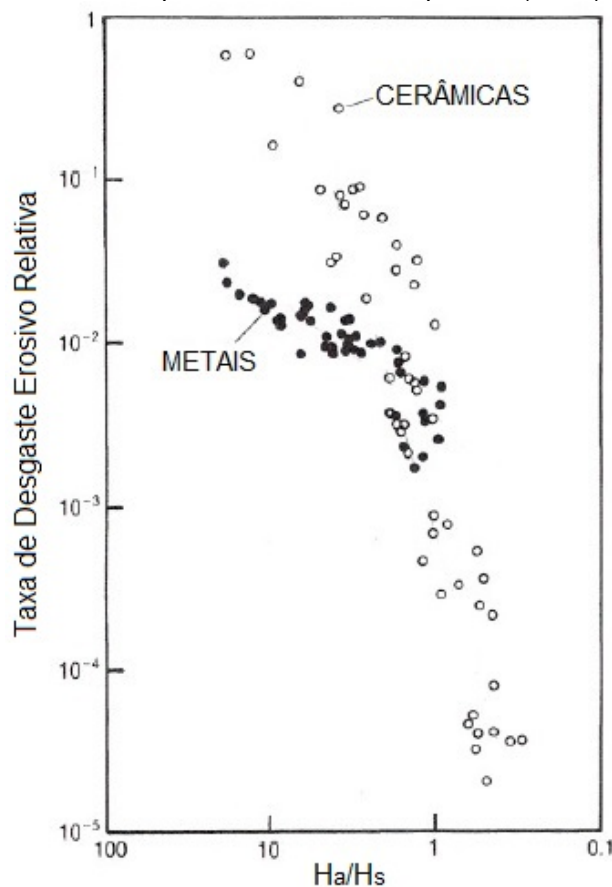
Figura 3.39 – Taxa de desgaste erosivo do cobre em função do tamanho de partículas de carbeto de silício



Fonte: Adaptado de Hutchings (2013)

A dureza das partículas envolvidas no desgaste erosivo influencia fortemente a taxa de desgaste, partículas com dureza menor do que a dureza da superfície causam desgaste menor do que partículas mais duras. Para partículas com dureza muito superior à dureza da superfície, essa diferença não é significativa. A Figura 3.40 mostra a taxa de desgaste erosivo relativa para vários metais em função da razão da dureza da partícula/dureza da superfície (H_a/H_s). A taxa de desgaste erosivo se torna menos sensível às variações de dureza quando a razão H_a/H_s é menor do que 1. Se o valor de H_a é maior do que 1,2 H_s a superfície se deforma. No caso contrário, se o valor de H_a é menor do que 1,2 H_s a partícula se deforma. O aumento da dureza da superfície acima da dureza da partícula fornece uma alternativa eficaz para reduzir o desgaste erosivo (HUTCHINGS, 2013).

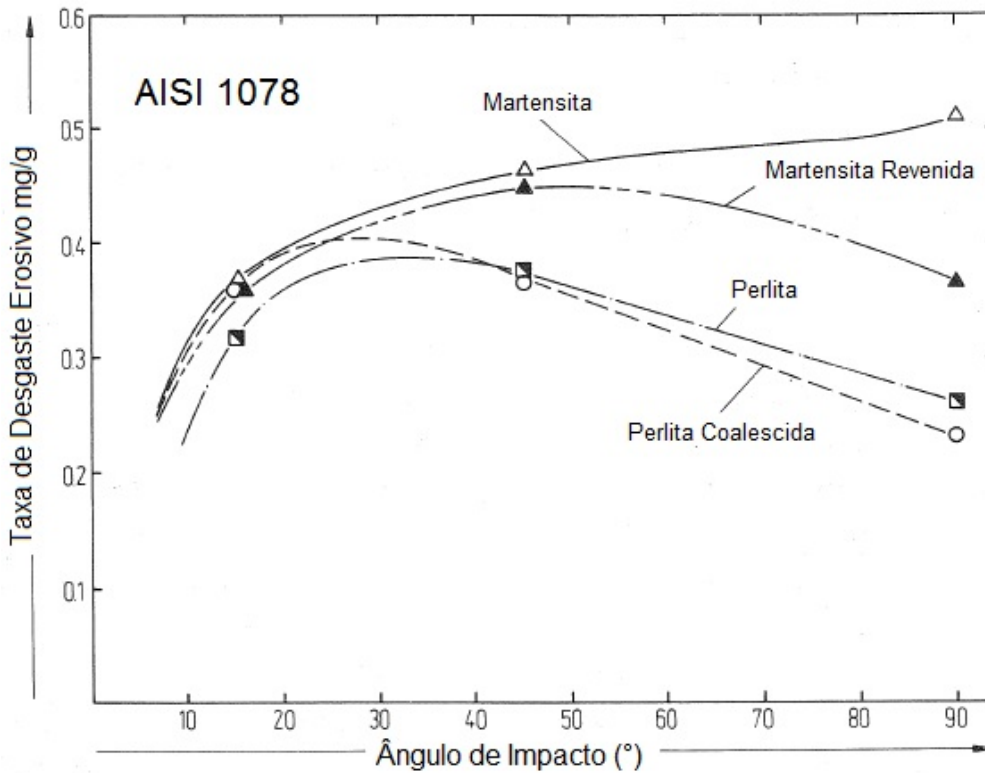
Figura 3.40 – taxas de desgaste erosivo relativas para vários metais em função da razão da dureza da partícula/dureza da superfície (H_a/H_s)



Fonte: Adaptado de Hutchings (2013)

A Figura 3.41 mostra a taxa de desgaste erosivo para o aço AISI 1078 em função da microestrutura e do ângulo de impacto. Nesse ensaio, empregaram-se partículas de alumina com tamanho médio de $36 \mu\text{m}$ e velocidade de impacto de 99 m/s . Observa-se que a microestrutura teve um efeito considerável na taxa de desgaste erosivo em ângulo normal, entretanto, para ângulos baixos o efeito foi mínimo. A martensita revenida apresentou menor taxa de desgaste do que aquela da martensita temperada. A perlita e a perlita coalescida apresentaram as menores taxas de desgaste entre as quatro microestruturas ensaiadas (ZUM GAHR, 1987).

Figura 3.41 – Taxa de desgaste erosivo para o aço AISI 1078 em função da microestrutura e do ângulo de impacto



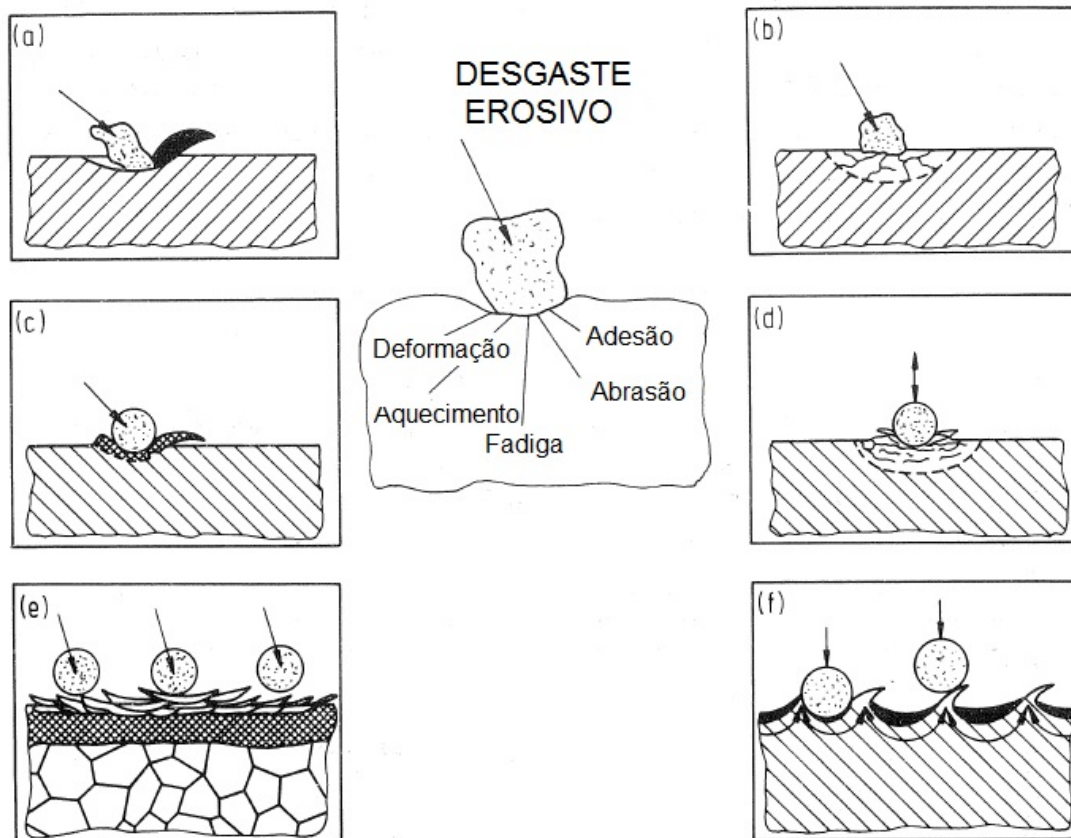
Fonte: Adaptado de Zum Gahr (1987)

3.4.1.1 Mecanismos de desgaste

A maioria do conhecimento sobre os mecanismos de desgaste em erosão foram originados do estudo do impacto de uma única partícula, pois o impacto de várias partículas envolve fenômenos complexos, com uma faixa extensa de ângulos de impacto, interações entre as partículas, embutimento de partículas no material, entre outras ocorrências. Vários mecanismos foram propostos para explicar o desgaste causado pela erosão (ZUM GAHR, 1987). Wellinger estabeleceu diferenças entre as componentes tangencial e normal de carga responsáveis pelo desgaste erosivo (ZUM GAHR, 1987). Finnie (1960) propôs um mecanismo de falha por corte em materiais dúcteis e um mecanismo de falha por trincas em materiais frágeis. Bitter (1963a, 1963b) discutiu o desgaste erosivo como um processo combinado e repetitivo de deformação e corte. O processo de corte foi atribuído a partículas impactando a superfície do material

em ângulos agudos, removendo massa por riscamento. Tilly (1973) mostrou a formação de lábios nos contornos das crateras produzidas pelo impacto das partículas e a posterior remoção desses lábios pelo impacto de outras partículas. Hutchings e Winter (1974; 1975) estudaram o conceito que leva em consideração a remoção dos lábios formados pelo impacto de outras partículas. Foi proposto que a separação dos lábios formados nos contornos das crateras ocorre ao longo das bandas de cisalhamento formadas abaixo da superfície perto dos lábios. O aumento nos esforços nesta região provoca um aumento local de temperatura devido ao escoamento plástico, que por consequência pode causar alterações na microestrutura do material. Os mecanismos de desgaste erosivo ocasionados por um único ou por múltiplos impactos de partícula são mostrados na Figura 3.42.

Figura 3.42 – Mecanismos de desgaste erosivo ocasionados por um único ou múltiplos impactos de partícula, a) microcorte e microsulcamento, b) microtrincamento, c) lábios produzidos por extrusão de material nos contornos das cratera pelo impacto de partículas, d) trincamento por fadiga na superfície ou sub-superfície devido a múltiplos impactos, e) formação de placas finas devido à extrusão e ao forjamento causado por múltiplos impactos e f) formação de placas devido ao processo de extrusão



Fonte: Adaptado de Zum Gahr (1987)

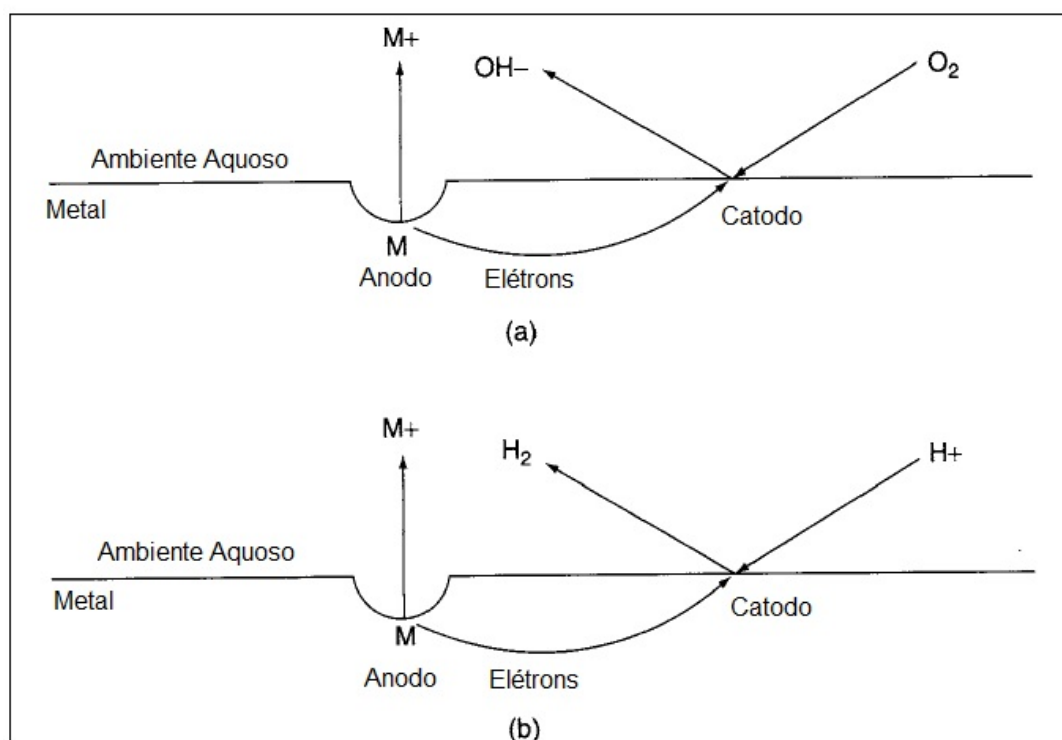
Partículas angulares podem remover massa através dos mecanismos de microcorte e microsulcamento, quando impactam a superfície em ângulos menores do que 40° , como mostrado na Figura 3.42a. O microtrincamento mostrado na Figura 3.42b se torna importante, conforme aumenta o ângulo de impacto, o tamanho da partícula, a velocidade da partícula e a fragilidade do material. As taxas de desgaste por erosão podem ser substancialmente mais sensíveis ao tamanho da partícula para materiais frágeis do que para materiais dúcteis. Os lábios formados por extrusão de material, mostrados na Figura 3.42c, podem ser produzidos em ângulos de impacto oblíquos. O carregamento repetido por impactos de múltiplas partículas promove a formação de trincas na superfície e abaixo dela, formando placas finas na superfície como mostrado na Figura 3.42e. A formação de placas é favorecida por múltiplos impactos de partículas em altos ângulos de incidência. Adicionalmente, o impacto de partículas pode promover na superfície deformação, adesão, abrasão, aquecimento e fadiga superficial. Na prática, esses mecanismos podem acontecer simultaneamente, dependendo das condições operacionais e dos materiais utilizados (ZUM GAHR, 1987).

3.4.2 Corrosão

A corrosão é definida como a degradação e perda de propriedades de um material como resultado de uma reação química ou eletroquímica entre esse material e o ambiente com o intuito de passar de um estado de alta energia para um estado de menor energia (ASTM G15, 2003; SCHOFIELD, 1991). Usualmente, esse fenômeno é associado à degradação de metais por agentes corrosivos, porém, outros materiais não metálicos como concreto e plásticos podem sofrer corrosão. A corrosão de metais e ligas pode ser considerada como o processo contrário da metalurgia extrativa, já que a tendência deles é voltar para o estado no qual se encontram na natureza, ou seja, formando minérios como óxidos e sulfetos (SCHOFIELD, 1991). O mecanismo mais importante presente na corrosão de metais é a dissolução química. Corrosão em sistemas

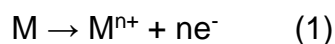
aquosos ou em outras circunstâncias nas quais uma solução condutora (eletrólito) está presente, é geralmente do tipo eletroquímica. O potencial termodinâmico responsável pela corrosão pode ser relacionado ao potencial de corrosão adotado pelo metal enquanto se corrói, ou seja, a diferença entre as energias potenciais de corrosão dos átomos do metal no estado sólido e do produto (óxido ou sulfeto, etc) que se forma durante o processo de corrosão. Nessas condições, existe uma região denominada anodo a partir da qual o metal perde massa, portanto, acontecem reações de oxidação (anódica) e de redução (catódica). A Figura 3.43 representa esquematicamente um metal imerso em um eletrólito ilustrando as reações anódica e catódica.

Figura 3.43 – Esquema de um metal imerso em um eletrólito ilustrando as reações anódica e catódica a) reação catódica na qual oxigênio é consumido, b) reação catódica na qual hidrogênio gasoso é liberado

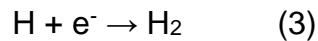
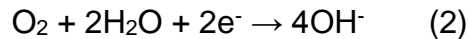


Fonte: Adaptado de Schofield (1991)

Na reação anódica átomos do metal são ionizados e conseqüentemente liberam elétrons:



Onde M é o metal, M^{n+} são íons e e^- é um elétron. A reação anódica somente pode evoluir se os elétrons liberados são consumidos por uma reação catódica. As reações catódicas mais comuns são:



Na reação (2) oxigênio é consumido e na reação (3) hidrogênio gasoso é liberado. A ocorrência das reações catódicas acima depende da quantidade relativa de O_2 e H^+ disponíveis e da cinética de redução de O_2 e de H^+ na superfície do metal. Os principais aspectos envolvidos neste tipo de corrosão são os seguintes:

- ✓ Circuitos elétricos contínuos são necessários tanto no metal para a condução de elétrons, quanto no meio para a condução de íons. A presença de um eletrólito no ambiente permite a movimentação dos íons.
- ✓ Alguns ânions, como os íons cloreto, penetram os filmes de óxido protetores presentes em alguns metais e ligas como nos aços inoxidáveis. Esse processo é um iniciador de corrosão.
- ✓ O pH do eletrólito é uma medida da disponibilidade do agente catódico H^+ o qual é responsável por determinar se a superfície do material se torna ativa ou passiva.
- ✓ Oxigênio dissolvido no eletrólito pode passivar alguns metais e ligas como os aços inoxidáveis, tornando-os em certa medida resistentes à corrosão. Entretanto, o oxigênio é um agente catódico forte que estimula a corrosão em muitos metais especialmente aqueles que não formam óxidos protetores estáveis.

A taxa de corrosão de metais ou ligas é determinada por vários fatores entre os quais se encontram (SCHOFIELD, 1991):

- ✓ A condutividade do ambiente, baixa condutividade retarda o fluxo dos íons.

- ✓ A presença de agentes catódicos, íons H^+ e oxigênio dissolvidos no eletrólito promovem a corrosão da maioria dos metais e ligas.
- ✓ O fornecimento de agentes catódicos na superfície do material, aumentos no fluxo ou na agitação do eletrólito aumentam a taxa de corrosão em sistemas que se encontram sob controle de processos difusionais.
- ✓ A formação de compostos na superfície pode suprimir a corrosão.
- ✓ Geralmente, o aumento na temperatura aumenta a taxa de corrosão.

3.4.3 Erosão – Corrosão

A erosão – corrosão pode ser definida como o conjunto de ações envolvendo erosão na presença de uma substância corrosiva, portanto, existem dois processos de remoção de massa, sendo um puramente mecânico e o outro associado à corrosão. No primeiro processo, a remoção de massa se dá como consequência da interação mecânica entre a superfície e o impacto de líquidos ou partículas sólidas e, no segundo, a massa é removida na forma de íons metálicos de produtos de corrosão sólidos a partir da superfície. A ação combinada desses processos pode resultar em uma interação mútua, significativamente maior do que as contribuições individuais da erosão e da corrosão isolados, resultando no fenômeno denominado sinergismo erosão – corrosão (ASTM G119, 1998). Adicionalmente, alguns pesquisadores usam o termo efeito sinérgico para descrever a maneira com que a corrosão pode aumentar o desgaste erosivo e o termo efeito aditivo para se referir ao mecanismo pelo qual o desgaste erosivo pode aumentar a corrosão (MENG; HU; NEVILLE, 2007). Os aços inoxidáveis são bastante propensos a ser danificados por processos de erosão – corrosão, pois a sua resistência à corrosão depende da integridade da camada passiva, a qual pode ser dissolvida pelo componente corrosivo ou removida pelo componente mecânico. A Tabela 3.6 mostra um espectro dos processos envolvidos em erosão – corrosão em função do domínio da dissolução e do domínio do dano mecânico (POULSON, 1999).

Tabela 3.6 – Espectro dos processos envolvidos em erosão – corrosão em função do domínio da dissolução e do domínio do dano mecânico

Domínio da dissolução
O fluxo afina a camada passiva e a corrosão é controlada pela taxa de transferência de massa e a cinética de crescimento da camada.
A taxa de erosão – corrosão é controlada pela dissolução da camada passiva.
A camada passiva é localmente removida através de dissolução, porém, pode repassivar. A taxa de erosão – corrosão é controlada pela frequência de remoção da camada e a taxa de dissolução do material e subseqüente repassivação.
A camada passiva é removida e não há repassivação. A taxa de erosão – corrosão é controlada pela dissolução do material.
A camada passiva é removida, o metal sofre dano mecânico e a taxa de erosão – corrosão é a soma da dissolução do material, o dano mecânico e o possível sinergismo.
A camada passiva é removida e o dano mecânico do metal é o mecanismo dominante.
Domínio do dano mecânico

Fonte: Adaptado de Poulson, (1999)

3.4.4 Efeito do nitrogênio na resistência à erosão e à corrosão de aços inoxidáveis

Aumentos na resistência à erosão e à erosão - corrosão de aços inoxidáveis devido ao aumento no teor de nitrogênio em solução sólida tem sido reportado por vários pesquisadores. Toro *et al.* (2001) avaliaram a resistência à erosão e à erosão - corrosão do aço AISI 410S nitretado a gás em alta temperatura. Os ensaios foram realizados em lamas compostas por partículas de quartzo/água e partículas de quartzo/água do mar sintética. Os resultados mostraram que a resistência do aço nitretado foi maior em ambos os ensaios em comparação aos aços inoxidáveis martensíticos AISI 410 e AISI 420. Esse comportamento foi atribuído à maior dureza, melhor resistência à corrosão intergranular, uniforme e por pite do aço nitretado.

López, Alonso-Falleiros e Tschiptschin (2007) avaliaram a resistência à erosão – corrosão dos aços AISI 304 e AISI 410 nitretados a gás em alta temperatura. Os ensaios foram realizados em uma lama composta de 3,5 % de NaCl e 10 % em massa de partículas de quartzo, para ângulos de impacto

normal e velocidade de impacto de 8 m/s. Eles reportaram que a adição de nitrogênio melhorou a resistência à erosão – corrosão em ambos os aços, devido ao efeito benéfico do nitrogênio em solução sólida no aumento na resistência e na habilidade de repassivação da camada passiva.

Mesa *et al.* (2003) avaliaram o efeito da temperatura na resistência à erosão – corrosão dos aços inoxidáveis martensíticos AISI 410 e AISI 410S submetidos ao impacto de uma lama composta por partículas de quartzo e água do mar sintética. Foi reportado que os aços nitretados exibiram melhor resistência do que aquela do aço AISI 420. Além disso, o aumento na temperatura produziu uma redução na resistência à erosão – corrosão para todos os materiais ensaiados.

3.5 MICROESCLEROMETRIA LINEAR INSTRUMENTADA

Recentemente, o ensaio de esclerometria linear instrumentada tem sido utilizado para fornecer uma medida da adesão entre recobrimentos e substratos, levando em conta que não mede a força fundamental de ligação recobrimento/substrato, ao invés, provê uma medida extrínseca conhecida como adesão prática⁶ do sistema recobrimento/substrato, a qual depende tanto da interação dos parâmetros de ensaio quanto das propriedades do recobrimento e substrato (ASTM C1624, 2005). Devido ao fato de que esses fatores extrínsecos e intrínsecos influenciam fortemente o ensaio e não se encontram relacionados diretamente com adesão, os resultados são considerados semi-quantitativos. A Tabela 3.7 apresenta os fatores que afetam o ensaio de esclerometria linear instrumentada (BULL; BERASETEGUI, 2006; ASTM C1624, 2005).

⁶ Adesão prática: Força ou trabalho requerido para remover ou separar um filme do seu substrato, sem considerar o local da falha.

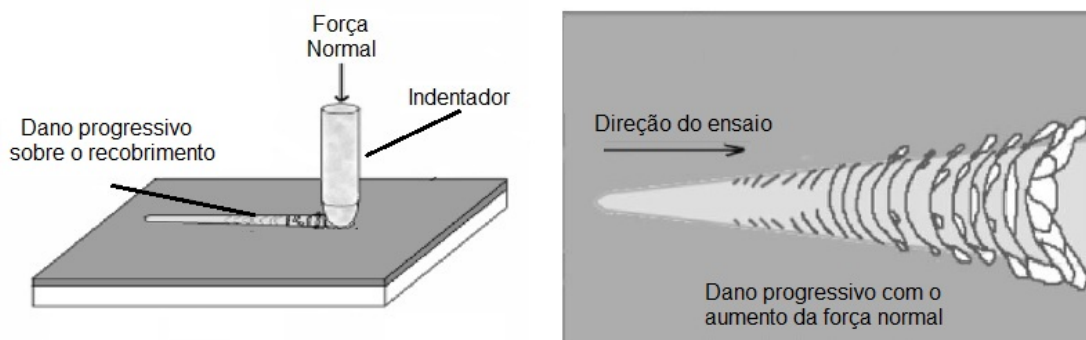
Tabela 3.7 – Fatores extrínsecos e intrínsecos que afetam o ensaio de esclerometria linear instrumentada

INTRÍNSECOS	EXTRÍNSECOS
Taxa de carregamento	Propriedades do substrato (dureza, módulo elástico)
Velocidade do indentador	Propriedades do recobrimento (espessura, dureza, esforços residuais, módulo elástico)
Raio da ponta do indentador	Coefficiente de atrito
Desenho do equipamento	Rugosidade da superfície

Fonte: Adaptado de Bull; Berasetegui, (2006); ASTM C1624, (2005)

Na configuração básica do ensaio, representada esquematicamente na Figura 3.44, um indentador de diamante se desloca sobre a superfície da amostra com velocidade constante, por uma distância definida, sob a ação de uma carga normal constante ou crescente com o tempo de ensaio. O risco produzido na superfície é avaliado microscopicamente e os diferentes tipos de danos causados pelo indentador no recobrimento ou camada são relacionados com cargas críticas de falha (adesão prática). Vários critérios podem ser utilizados para identificar as cargas críticas de falha: mudanças no coeficiente de atrito ou na força tangencial, distância do ponto de início do risco até o evento de falha ou detecção de ruído acústico por sensores de emissão acústica dedicados (ASTM C1624, 2005).

Figura 3.44 – Representação esquemática básica do ensaio de esclerometria linear instrumentada



Fonte: adaptado de ASTM C1624 (2005)

Bowden e Tabor propuseram um modelo para avaliar o coeficiente de atrito durante o deslizamento de um corpo sobre outro (HUTCHINGS, 2013). Na definição mais simples, esse modelo assume que a força de atrito (F_a) surge de duas fontes: uma força de adesão (F_{adh}) desenvolvida nas áreas reais de contato entre as superfícies, e uma força de deformação (F_{def}) necessária para “arar” as asperezas da superfície mais dura através da superfície mais mole, segundo a equação (3.10):

$$F_a = F_{adh} + F_{def} \quad (3.10)$$

O coeficiente de atrito (μ) pode ser calculado a partir da razão da força de atrito (F_a) e da carga normal (W) usando a equação (3.11):

$$\mu = \frac{F_a}{W} = \frac{F_{adh}}{W} + \frac{F_{def}}{W} \quad (3.11)$$

$$\mu = \mu_{adh} + \mu_{def}$$

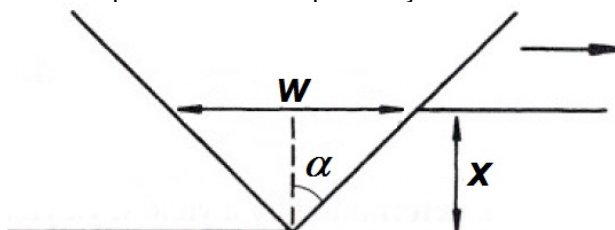
Além disso, μ_{adh} pode ser calculado usando o esforço cisalhante s e o valor da dureza a partir da equação (3.12):

$$\mu_{adh} = \frac{s}{H} \cong 0,2 \quad (3.12)$$

Para uma aspereza cônica rígida de semi-ângulo α (indentador Rockwell C) deslizando sobre uma superfície plana como mostra a Figura 3.45, o valor de μ_{def} pode ser calculado a partir da equação (3.13):

$$\mu_{def} = \cot \alpha \quad (3.13)$$

Figura 3.45 – Esquema de uma aspereza cônica rígida de semi-ângulo α (indentador Rockwell C) deslizando sobre uma superfície plana, w e x correspondem à largura do risco produzido e profundidade de penetração



Fonte: Adaptado de Hutchings (2013)

Veja-se que μ_{def} se encontra associado à área projetada de contato definida pela largura do risco w (m) e da profundidade de penetração x (m); uma diminuição nessas variáveis diminui a área projetada de contato e conseqüentemente diminui a parcela de μ_{def} da equação (3.11), diminuindo o valor do coeficiente de atrito.

A profundidade de penetração pode ser calculada a partir da largura do risco usando o semiângulo α com a equação (3.14):

$$x = \frac{w}{2} \text{ctg}\alpha \quad (3.14)$$

3.5.1 Mecanismos de Falha

Além de determinar a carga crítica de falha, este método também determina os modos ou mecanismos de falha atuantes no sistema recobrimento/substrato. Esses mecanismos de falha que podem aparecer durante o ensaio dependem da natureza e das propriedades do recobrimento e do substrato, portanto se os recobrimentos e substratos podem ser classificados em dúcteis e frágeis, o mecanismo de falha geral para as quatro combinações possíveis entre eles estão descritos na Tabela 3.8 (ASTM C1624, 2005).

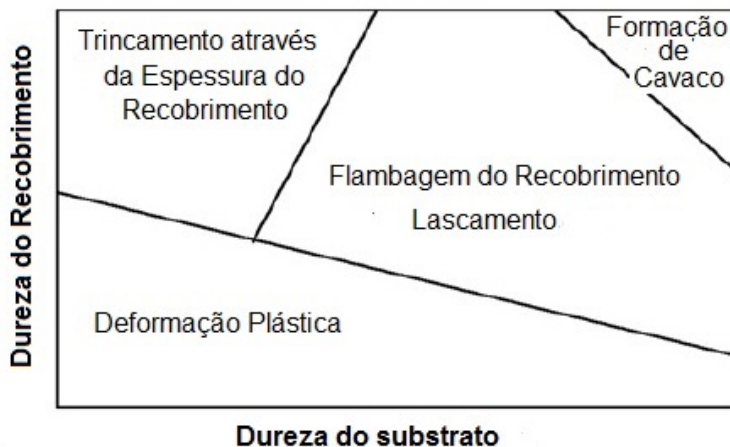
Tabela 3.8 – Mecanismos de falha atuantes em diferentes combinações de recobrimento/substrato

	Substrato Frágil	Substrato Dúctil
Recobrimento Frágil	Trincamento por tensão no recobrimento seguido por lascamento e formação de cavaco tanto do recobrimento quanto do substrato	Trincas por tensão e de Hertz no recobrimento seguidas de formação de cavacos e lascamento do recobrimento enquanto o substrato é deformado
Recobrimento Dúctil	Deformação plástica e trincamento conforme, seguido de lascamento e flambagem (buckling) do filme e trincas no substrato	Deformação plástica tanto do recobrimento quanto do substrato produzindo trincamento por tensão e flambagem (buckling) do filme

Fonte: adaptado da norma ASTM C1624 (2005)

Adicionalmente, Bull (1997) propôs um mapa dos principais mecanismos de falha em termos da dureza do recobrimento e do substrato, como pode ser observado na Figura 3.46.

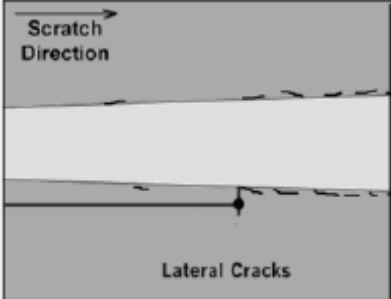
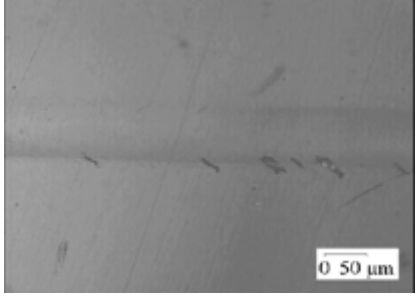
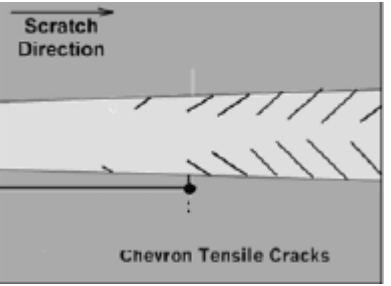
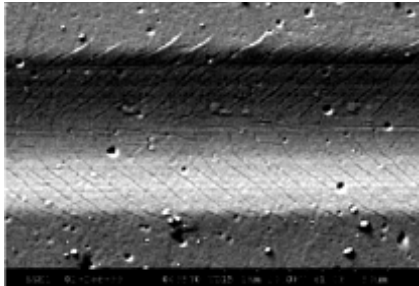
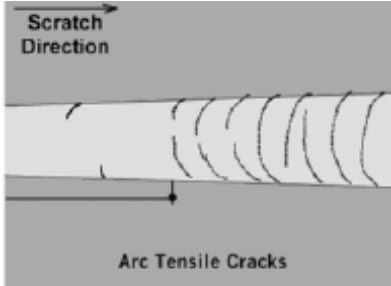
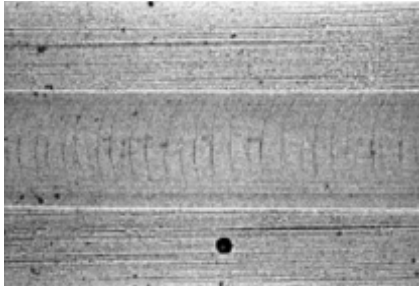
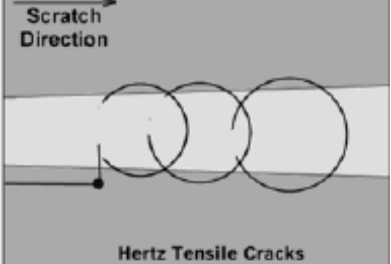
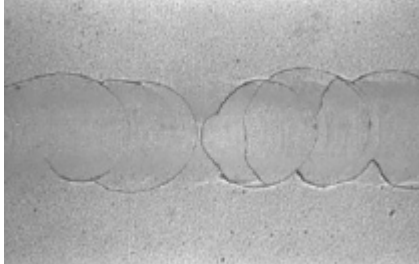
Figura 3.46 – Mapa dos principais modos de falha atuantes no ensaio de esclerometria linear instrumentada em função da dureza do recobrimento e do substrato



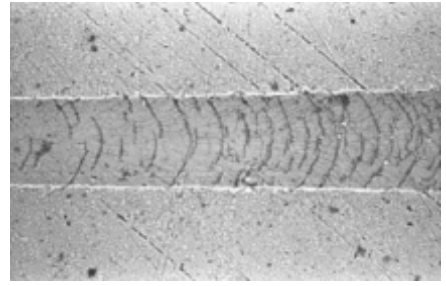
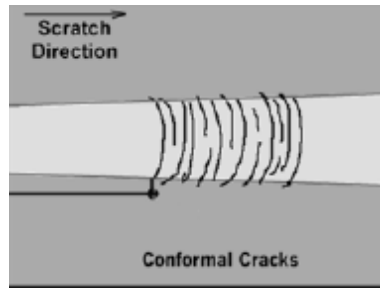
Fonte: Adaptado de Bull (1997)

Adicionalmente, Bull (1997) categorizou e descreveu os mecanismos de falha comumente observados em recobrimentos duros ($HV \geq 5$ GPa) fornecendo um critério de dano confiável e específico para avaliar as falhas produzidas neste tipo de recobrimentos. Com base nessa classificação foi desenvolvido um atlas de esclerometria que fornece critérios para analisar e descrever as características do dano observados nas falhas de recobrimentos duros a partir de desenhos e imagens representativas (ASTM C1624, 2005). Esse atlas é apresentado na Figura 3.47. É importante dizer que no ensaio de esclerometria linear instrumentada é muito comum observar vários mecanismos de falha ocorrendo ao mesmo tempo.

Figura 3.47 – Atlas de esclerometria descrevendo as características das falhas observadas em recobrimentos duros

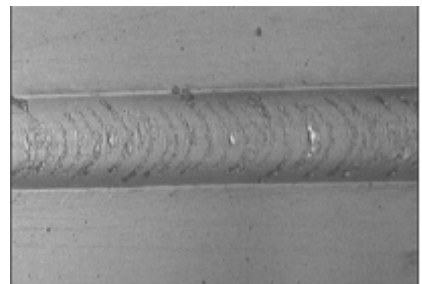
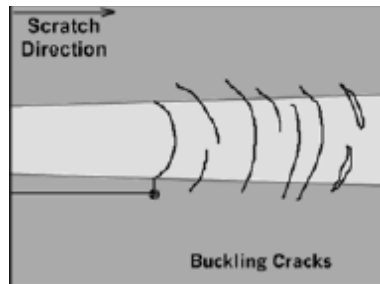
TERMO	DESENHO	MICROGRAFIA
TRINCAS LATERAIS	 <p>Scratch Direction</p> <p>Lateral Cracks</p>	 <p>0 50 µm</p>
TRINCAS POR TENSÃO – MARCAS DE SARGENTO	 <p>Scratch Direction</p> <p>Chevron Tensile Cracks</p>	
TRINCAS POR TENSÃO EM ARCO	 <p>Scratch Direction</p> <p>Arc Tensile Cracks</p>	
TRINCAS POR TENSÃO - HERTZ	 <p>Scratch Direction</p> <p>Hertz Tensile Cracks</p>	

TRINCAS CONFORMES

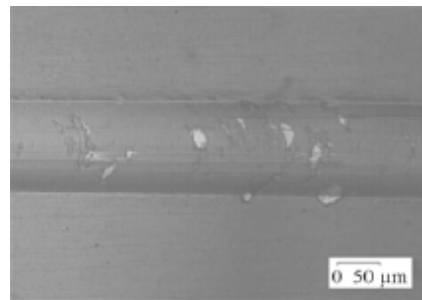
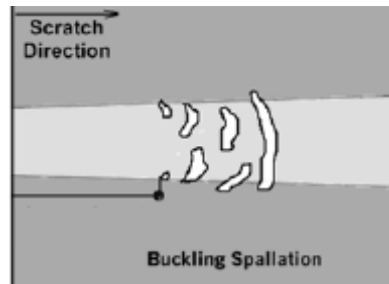


TRINCAS FLAMBAGEM

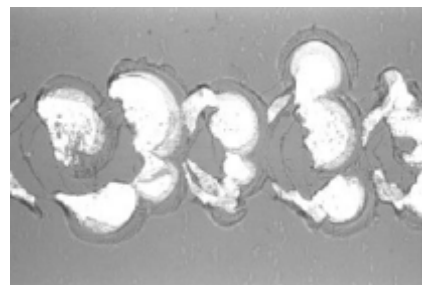
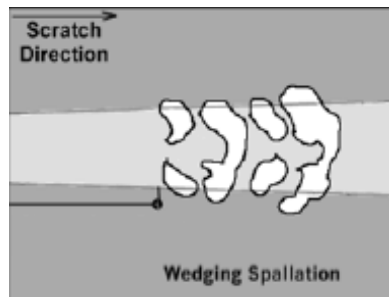
POR



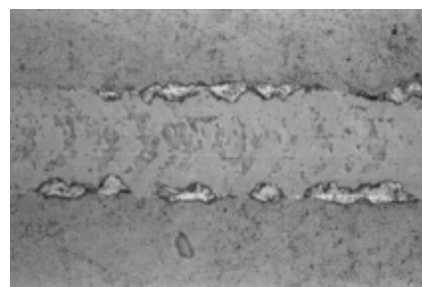
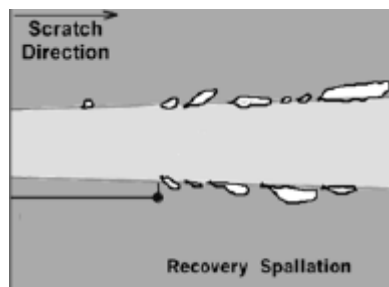
FLAMBAGEM LASCAMENTO

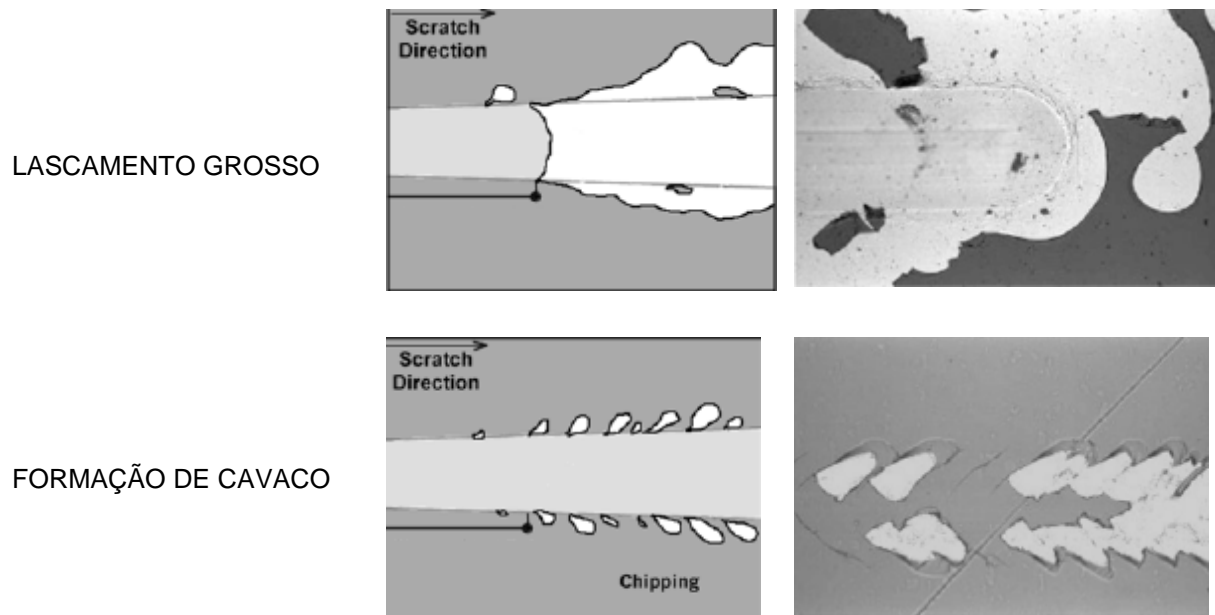


LASCAMENTO EM CUNHA



LASCAMENTO RESTABELECIMENTO





Fonte: adaptado de ASTM C1624 (2005)

O ensaio de esclerometria definido pela norma ASTM C1624 (2005) foi desenvolvido para avaliar recobrimentos cerâmicos com durezas maiores do que 5 GPa e espessura de camada menor de 30 μm . Entretanto, alguns pesquisadores têm utilizado esse ensaio para avaliar camadas nitretadas produzidas por nitretação a plasma. Farè *et al.*, 2012 nitretaram a plasma titânio puro e a liga Ti-6Al-4V sob diferentes tempos e composições da atmosfera nitretante, foram reportados valores de número de dureza de riscamento (scratch hardness number HS_P) entre 1,92 e 5,30 GPa.

Paschke *et al.* (2010) fizeram ensaios de esclerometria com carga crescente no aço DIN-1.2367 nitretado a plasma e reportaram que a carga crítica de falha esteve ao redor de 46N.

Yildiz e Alsaran (2010) realizaram ensaios de esclerometria com carga crescente no aço AISI 316L nitretado a plasma em temperaturas entre 400 e 500 $^{\circ}\text{C}$. Foi reportado que a carga crítica de falha esteve ao redor de 48 N e que o mecanismo de falha observado foi trincamento por tensão em todas as condições ensaiadas.

Em vista da escassez de resultados existentes na literatura a respeito do comportamento tribológico dos aços inoxidáveis martensíticos nitretados a plasma em baixa temperatura, o objetivo do trabalho é o de avaliar o comportamento em desgaste por erosão cavitação, erosão – corrosão e em ensaios de microesclerometria linear instrumentada de um aço inoxidável martensítico AISI 410 nitretado a plasma em baixa temperatura, utilizando a tecnologia de tela ativa.

4 MATERIAL E MÉTODOS

O aço AISI 410 foi nitretado a plasma em baixa temperatura usando dois processos diferentes: a nitretação a plasma DC e a nitretação a plasma com tela ativa. A seguir, são apresentados os materiais, as técnicas e equipamentos que foram usados neste trabalho.

4.1 MATERIAL

Neste trabalho se empregou o aço inoxidável martensítico AISI 410. O aço foi recebido na forma de barra laminada e recozida, com diâmetro de 25,4 mm. A composição química do aço foi confirmada por espectroscopia de emissão ótica.

A Tabela 4.1 mostra as composições químicas medida e nominal do aço inoxidável AISI 410. Observa-se que os teores de cada elemento se encontram de acordo com a norma AISI 410.

Tabela 4.1 – Composição química medida e nominal do aço inoxidável martensítico AISI 410

	C	Cr	P	S
Nominal	0,15 max	11,5-13,0	0,04 max	0,002 max
Medida	0,13	12,20	0,025	<0,001

4.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS E TRATAMENTOS DE NITRETAÇÃO A PLASMA EM BAIXA TEMPERATURA

Antes do tratamento de nitretação a plasma DC, o aço martensítico foi austenitizado a 1000 °C durante uma hora e resfriado em água e posteriormente foi revenido a 200 °C por uma hora e resfriado ao ar. Já no caso do tratamento de nitretação a plasma com tela ativa, o aço martensítico foi austenitizado a 1000 °C durante uma hora e resfriado em água, posteriormente foi revenido a 600 °C por uma hora e resfriado ao ar. Todos os tratamentos térmicos foram feitos em forno com atmosfera controlada de argônio sob pressão de 0,15 MPa.

Foram usinadas amostras cilíndricas de 25 mm de diâmetro e 5 mm de altura que, em seguida, foram lixadas usando papéis lixa números ASTM 120, 240, 360, 400, 600 e 1200.

A nitretação a plasma DC foi realizada em um reator industrial de parede quente ELTROPULS GmbH na empresa Heat Tech em Mogi das Cruzes mostrado na Figura 4.1.

Figura 4.1 – Reator de nitretação a plasma DC da empresa Heat Tech

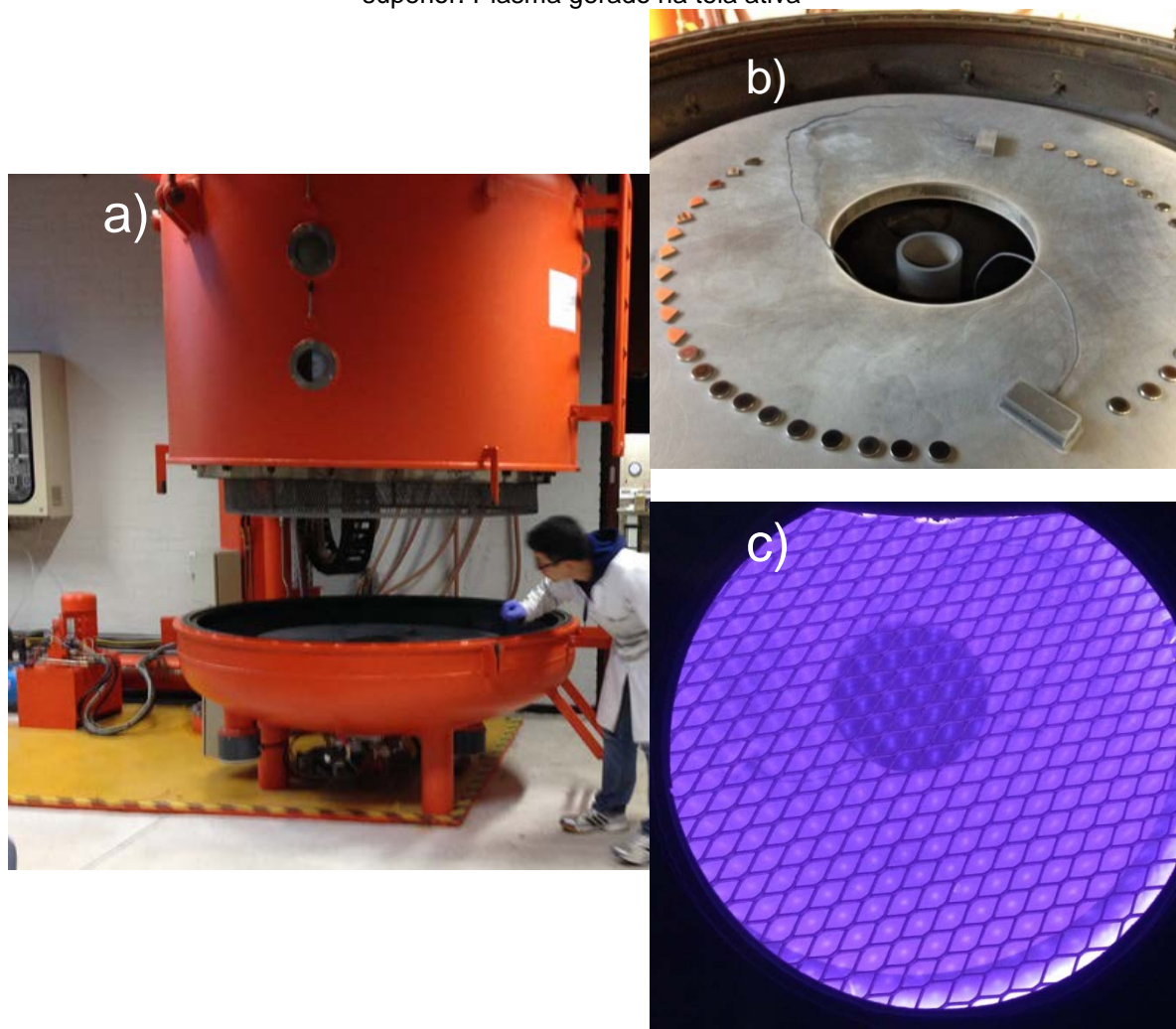


Fonte: Heat Tech

A etapa de limpeza foi realizada sob atmosfera composta por 90 % de hidrogênio e 10 % de argônio a 380 °C durante 1½ horas e a nitretação foi realizada em atmosfera composta por 75 % de nitrogênio e 25 % de hidrogênio durante 20 horas em 400 °C e 400 Pa de pressão.

A nitretação a plasma com tela ativa foi realizada em um reator de parede quente da Plasma Metal SA – Luxemburg da Escola de Metalurgia e Materiais da Universidade de Birmingham no Reino Unido mostrado na Figura 4.2.

Figura 4.2 – Reator de nitretação a plasma com tela ativa da Plasma Metal SA – Luxemburg. a) reator de nitretação com tela ativa; b) amostras posicionadas simetricamente em torno do eixo do reator. Nos dois blocos metálicos situados na parte dianteira e traseira do reator foram inseridos termopares para medida de temperatura; c) Observação da mesa do reator pela escotilha superior. Plasma gerado na tela ativa



Fonte: Pinedo (2014)

O reator usa corrente direta de arco pulsado para gerar o plasma e dispõe de um sistema de tela ativa. Adicionalmente, uma fonte de tensão secundária aplica uma diferença de voltagem, usualmente denominada “bias” nas amostras. O tratamento foi desenvolvido em atmosfera gasosa constituída de 75 % de nitrogênio e 25 % de hidrogênio a uma temperatura de 400 °C durante 20 horas

e 400 Pa de pressão. Antes do tratamento, as amostras foram limpas em banho ultrassônico, com acetona e secas com ar.

4.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MICROESTRUTURAL

A microestrutura do aço AISI 410 antes e depois da nitretação a plasma foi analisada em microscópio óptico Olympus BX60M e em microscópio eletrônico de varredura Philips XL30TMP. As amostras foram lixadas usando papéis lixa número ASTM 120, 240, 360, 400, 600 e 1200 e em seguida polidas com panos impregnados de partículas de diamante de 6, 3 e 1 μm . A microestrutura de ambas as amostras foi revelada com o reagente Vilella.

Foram feitas medidas de teor de nitrogênio em função da distância à superfície por espectrometria WDS de raios X em um microscópio eletrônico de varredura LEO 440 do Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da EPUSP, segundo procedimento proposto por Toro e Tschiptschin (2010). O perfil de teor de nitrogênio em função da distância à superfície foi obtido em amostras cortadas transversalmente à camada nitretada.

A identificação das fases presentes no aço nitretado e sem nitretar foi realizado por difração de raios X em um difratômetro X'PERT utilizando configuração Bragg-Brentano θ - 2θ , com tubo de cobre de radiação Cu-K α de comprimento de onda de $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ e passo de varredura de 0,02 graus. A indexação dos padrões obtidos foi realizada através do software Match!

4.4 ENSAIOS DE MICRODUREZA E NANOINDENTAÇÃO INSTRUMENTADA

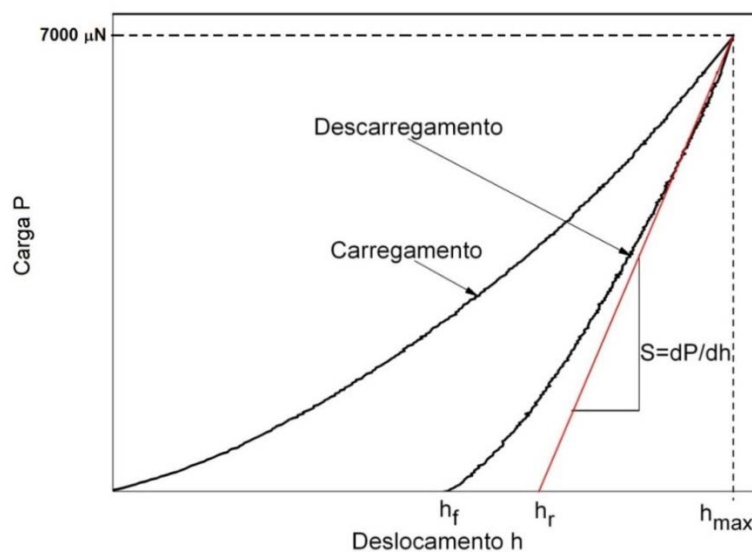
A dureza na superfície das amostras e na seção transversal foi medida em um microdurômetro Shimadzu HMV- 2TDW em escala Vickers usando cargas de 10 gf. Os ensaios de nanoindentação instrumentada foram desenvolvidos usando um nanoindentador Hysitron Triboscope, com indentador tipo Berkovich

de diamante, acoplado a um microscópio de força atômica Shimadzu SP 9500J3 e usando um scanner que permite varreduras de 30x30 μm com limite de altura de 5 μm . Com o intuito de diminuir o efeito da rugosidade nas medições, antes dos ensaios de nanoindentação, a superfície do aço nitretado foi polido em pano impregnado com partículas de diamante de 1 μm . O aço sem nitretar foi lixado e polido usando o procedimento descrito anteriormente. A carga P foi aumentada desde zero até 7000 μN a uma taxa de 1400 $\mu\text{N/s}$, mantida em 7000 μN durante 5 segundos e em seguida diminuída sob a mesma taxa até zero. A dureza (H), o módulo de elasticidade reduzido (E^*), a profundidade de penetração máxima (h_{max}) e profundidade de penetração residual (h_f) foram calculadas a partir das curvas de força em função do deslocamento empregando o método proposto por Oliver e Pharr (1992) e o manual do nanoindentador Hysitron (2014). A partir desses dados foram calculadas as relações H/E^* e H^3/E^{*2} e a recuperação elástica (W_e) definida pela equação (4.1):

$$W_e(\%) = 1 - \left(\frac{h_f}{h_{\text{max}}} \right) * 100 \quad (4.1)$$

Em que h_f e h_{max} são as profundidades de penetração residual e máxima respectivamente. A Figura 4.3 apresenta esquematicamente a curva de força em função do deslocamento empregado neste trabalho.

Figura 4.3 –Curva de força em função do deslocamento obtida por nanoindentação instrumentada.

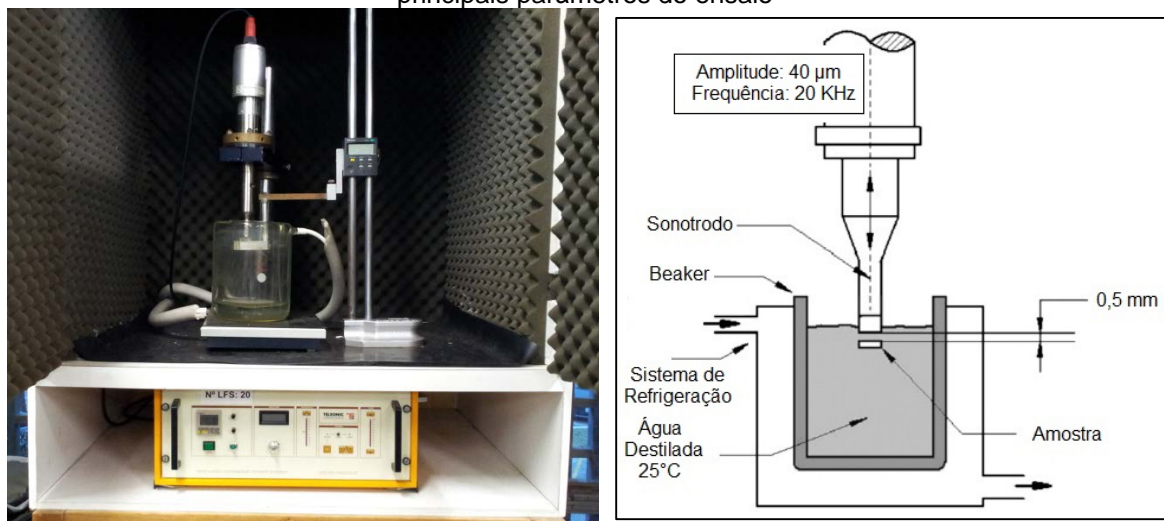


Fonte: O próprio autor

4.5 ENSAIOS DE EROÇÃO POR CAVITAÇÃO

Os ensaios de erosão por cavitação foram desenvolvidos segundo a norma ASTM G32 (1998) em equipamento vibratório ultrassônico de cavitação Telsonic Ultrasonic SG 1000 do Laboratório de Fenômenos de Superfície – LFS do Departamento de Engenharia Mecânica da EPUSP. Na configuração padrão da norma ASTM G32 (1998), as amostras se encontram rosqueadas na ponta do sonotrodo. Neste trabalho, as amostras foram colocadas embaixo da ponta do sonotrodo a uma distância de 0,5 mm, procedimento conhecido como ensaio indireto. A frequência de vibração foi 20 KHz com amplitude pico a pico de 40 μm . Como líquido de ensaio utilizou-se água destilada com temperatura de $25 \pm 0,5$ °C e o tempo de ensaio foi de 20 horas, com interrupções periódicas para quantificar a perda de massa e obter curvas de perda de massa acumulada em função do tempo de ensaio. A pesagem das amostras foi feita em balança Shimadzu AUW220D com resolução de 0,01 mg. A Figura 4.4 mostra o equipamento e os principais parâmetros do ensaio.

Figura 4.4 – Equipamento ultrassônico de cavitação Telsonic Ultrasonic SG 1000 e esquema dos principais parâmetros do ensaio



Fonte: O próprio autor

Foram realizados três ensaios para cada tipo de amostras. A taxa de desgaste foi calculada a partir do ponto em que a curva de perda de massa

acumulada em função do tempo, pode ser aproximada por uma reta. Além disso, com o intuito de avaliar a evolução do dano e identificar os principais mecanismos de falha, foram realizados ensaios adicionais com interrupções a cada 15 minutos durante as primeiras 4 horas de ensaio. Em seguida a superfície foi avaliada em microscópio eletrônico de varredura Philips XL30TMP. Após 4 horas de ensaio, os ensaios foram interrompidos nos mesmos intervalos de tempo usados na quantificação de perda de massa. Marcas de dureza foram utilizadas como referência para localização e avaliação da mesma área ao longo do ensaio. A resistência à erosão por cavitação das amostras é discutida em termos de microestrutura, perda de massa, taxa de desgaste, mecanismos de desgaste e mudanças topográficas nas superfícies desgastadas.

4.6 ENSAIOS DE EROSÃO E EROSÃO – CORROSÃO

Os ensaios foram feitos em um equipamento que permite a realização de ensaios com fluxo de líquido (água destilada ou eletrólito). O bombeamento é feito por uma bomba peristáltica marca Watson Marlow que permite que, durante o bombeamento, o líquido não entre em contato com as partes metálicas do mecanismo impulsor da bomba evitando, assim, contaminação. O eletrólito 0,6M NaCl + 0.6M Na₂SO₄ com pH de 6 foi empregado neste trabalho. A bomba peristáltica é apresentada na Figura 4.5.

Figura 4.5 – Bomba peristáltica e montagem empregados nos ensaios de erosão – corrosão



Fonte: O próprio autor

Os ensaios foram realizados durante 8 horas com interrupções periódicas para quantificar a perda de massa e obter curvas de perda de massa acumulada em função do tempo de ensaio. A pesagem das amostras foi realizada em balança Shimadzu AUW220D com resolução de 0,01 mg. A taxa de perda de massa foi calculada a partir do cálculo da inclinação da curva de perda de massa acumulada em função do tempo. Foram realizados dois tipos de ensaio:

- ✓ Ensaios de erosão: As amostras foram submetidas a um jato de água destilada e partículas de quartzo.
- ✓ Ensaios de erosão – corrosão: As amostras foram submetidas a um jato de eletrólito e partículas de quartzo.

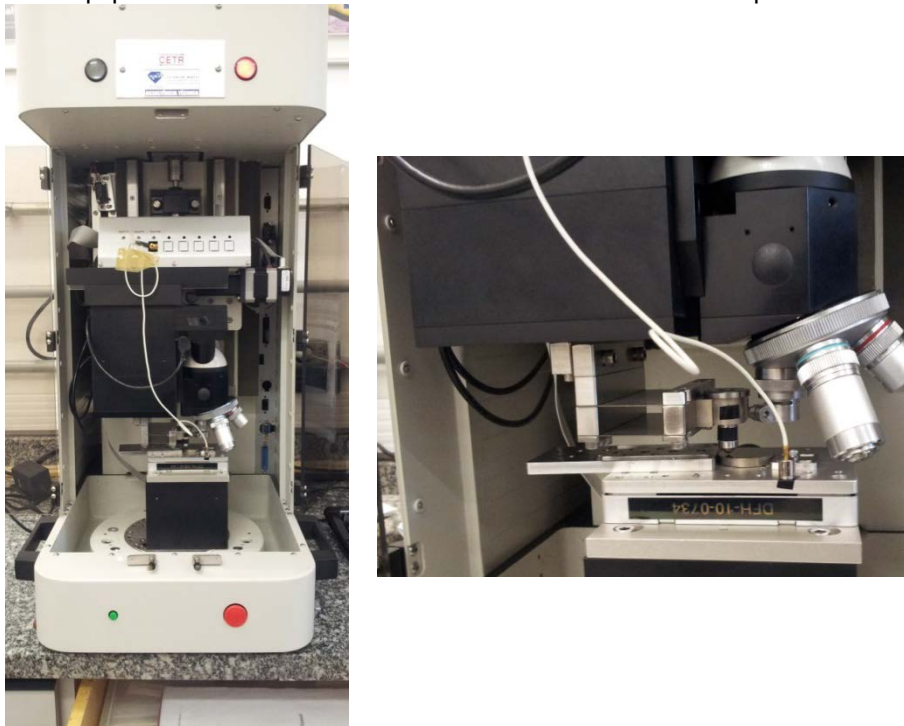
As partículas de quartzo empregadas neste trabalho pertencem à classificação AFS 40 – 50. A porcentagem em massa de partículas de quartzo na mistura com água destilada ou com o eletrólito foi de 2 %. Antes e depois dos ensaios, o tamanho médio e o fator de forma $P^2/4\pi A$ foram determinados usando análise digital de imagens através do software Image J, usando imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura Philips XL30TMP.

As misturas de água destilada/quartzo e eletrólito/quartzo foram trocadas a cada novo ensaio. O ângulo de impacto do jato com a superfície foi de 90° com velocidade de impacto de 4 m/s, em todos os ensaios. A área exposta foi de 0,95 cm². Foram realizados três ensaios em cada ensaio para cada tipo de amostra na temperatura de 25 ± 0,5 °C. Após os ensaios as superfícies foram avaliadas em microscópio eletrônico de varredura Philips XL30TMP com o intuito de identificar os principais mecanismos de falha.

4.7 ENSAIOS DE ESCLEROMETRIA LINEAR INSTRUMENTADA

Os ensaios de esclerometria linear instrumentada foram realizados de acordo com a norma ASTM C1624 (2005) em equipamento marca CETR - UMT Multi-Specimen Test System, apresentado na Figura 4.6.

Figura 4.6 – Equipamento de esclerometria marca CETR - UMT Multi-Specimen Test System



Fonte: O próprio autor

O equipamento tem um indentador cônico de diamante tipo Rockwell C com ângulo de 120° e raio de ponta de $200\ \mu\text{m}$. Em todos os ensaios, aplicou-se uma pré-carga de $1\ \text{N}$ durante 10 segundos. Em seguida, o deslocamento do indentador foi feito com carga linearmente crescente com o tempo, desde $1\ \text{N}$ até $50\ \text{N}$, velocidade de deslocamento de $0,16\ \text{mm/s}$ e tempo de ensaio de 60 segundos, obtendo-se um risco de $10\ \text{mm}$ de comprimento. A carga crítica de falha Lc_1 foi identificada visualmente em microscópio óptico Olympus BX60M, usando como critério a aparição da primeira trinca e associando essa distância com o valor correspondente da força normal.

Foram realizados três ensaios para cada tipo de amostras. Os mecanismos de falha foram identificados a partir das definições fornecidas pela norma ASTM C1624 (2005). Adicionalmente realizaram-se ensaios com carga constante usando um valor de carga abaixo do valor da carga crítica de falha Lc_1 , mantendo os mesmos valores de velocidade de deslocamento, tempo e comprimento do risco. Os resultados foram utilizados para obter o número de dureza de riscamento (scratch hardness number HS_P) definido pela norma ASTM G171 (2009). Essa quantidade expressa em unidade de força por unidade de

área a resistência à penetração de uma superfície sólida quando um indentador se desloca sob carga e velocidade constantes, e pode ser calculada a partir da equação (4.2):

$$HS_P = \frac{8P}{\pi w^2} \quad (4.2)$$

Em que HS_P é o número de dureza de riscamento (Pa), P é a força normal aplicada (N) e w é a largura do risco (m). Foram realizados três ensaios para cada tipo de amostras.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 NITRETAÇÃO A PLASMA DC

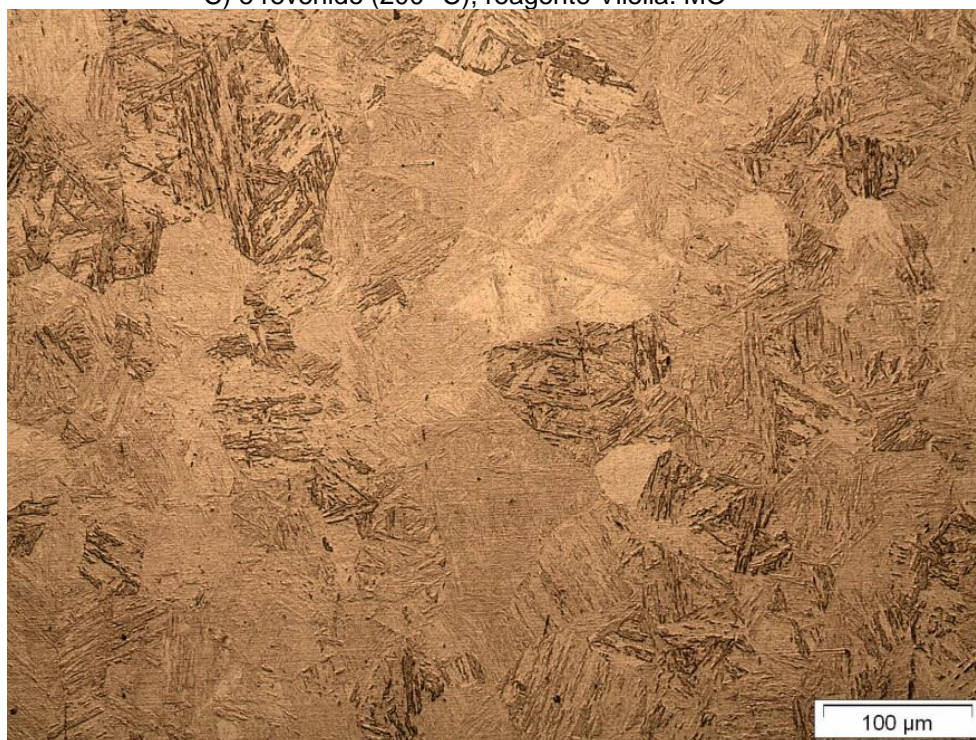
Os resultados desta seção correspondem ao aço AIS 410 nitretado a plasma DC em baixa temperatura.

5.1.1 Caracterização microestrutural

5.1.1.1 *Análise Metalográfica*

A microestrutura do aço inoxidável martensítico após os tratamentos térmicos de têmpera (1000 °C) e revenido (200 °C) é apresentada na Figura 5.1.

Figura 5.1 – Microestrutura do aço inoxidável AISI 410 depois dos tratamentos de têmpera (1000 °C) e revenido (200 °C), reagente Vilella. MO

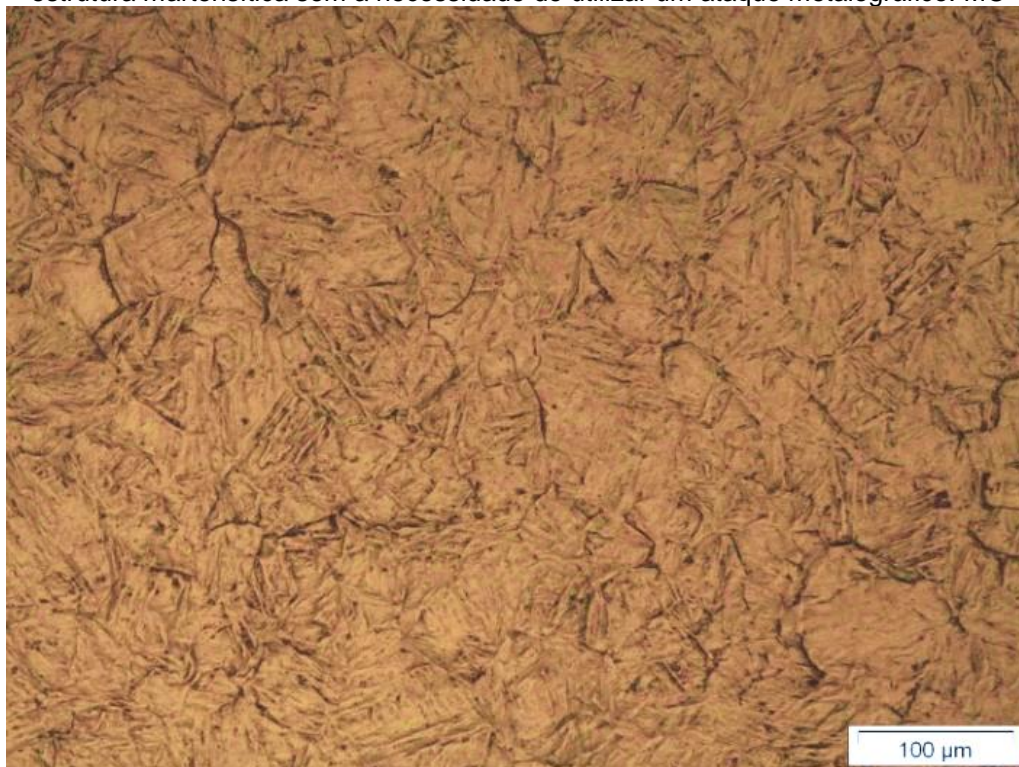


Fonte: O próprio autor

Observa-se que a microestrutura é constituída de martensita revenida com morfologia de ripas, típica de aços com baixo carbono como o AISI 410. A dureza obtida foi de 420 ± 7 HV_{0,01}, como esperado para a temperatura de revenimento selecionada.

A Figura 5.2 mostra a superfície de topo do aço nitretado. Desta forma pode se observar que a adição de nitrogênio deformou a microestrutura criando um relevo na superfície da amostra; além disso, os contornos de grãos ficaram evidenciados, revelados pela deformação heterogênea entre os grãos, devido às tensões residuais de compressão induzidas pela difusão de nitrogênio e supersaturação da martensita. A entrada de nitrogênio revelou a estrutura martensítica sem a necessidade de utilizar um ataque metalográfico.

Figura 5.2 – Superfície de topo do aço nitretado a plasma DC. A entrada de nitrogênio revelou a estrutura martensítica sem a necessidade de utilizar um ataque metalográfico. MO



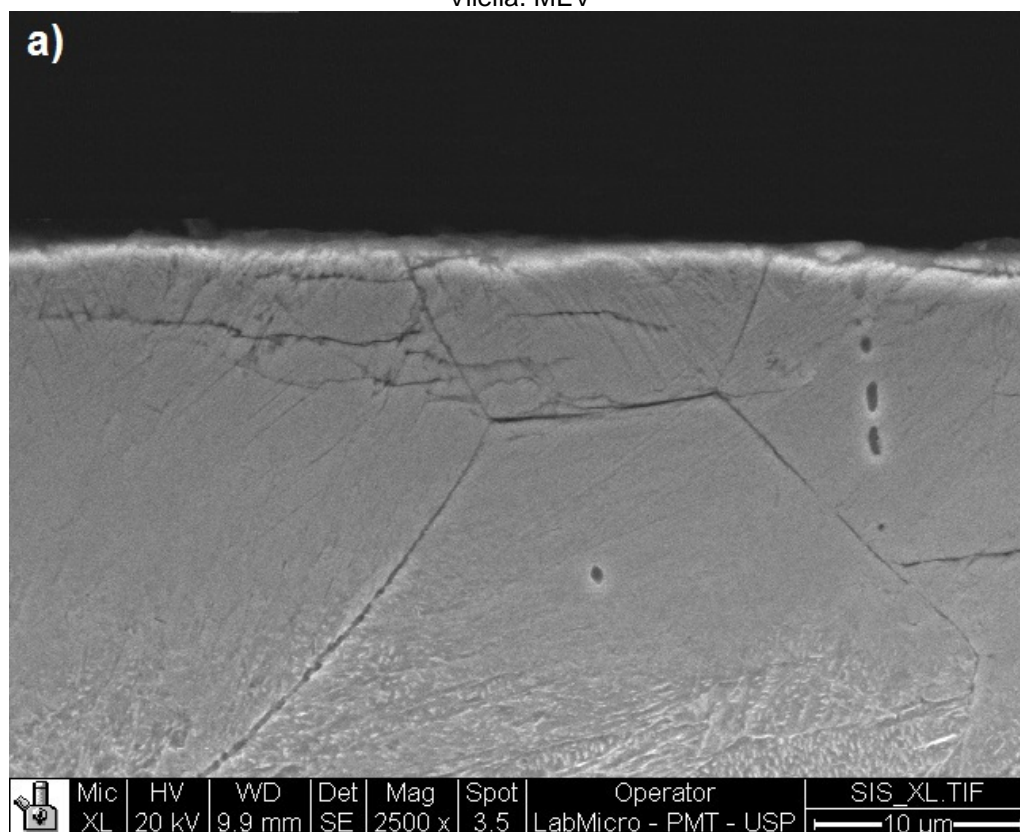
Fonte: O próprio autor

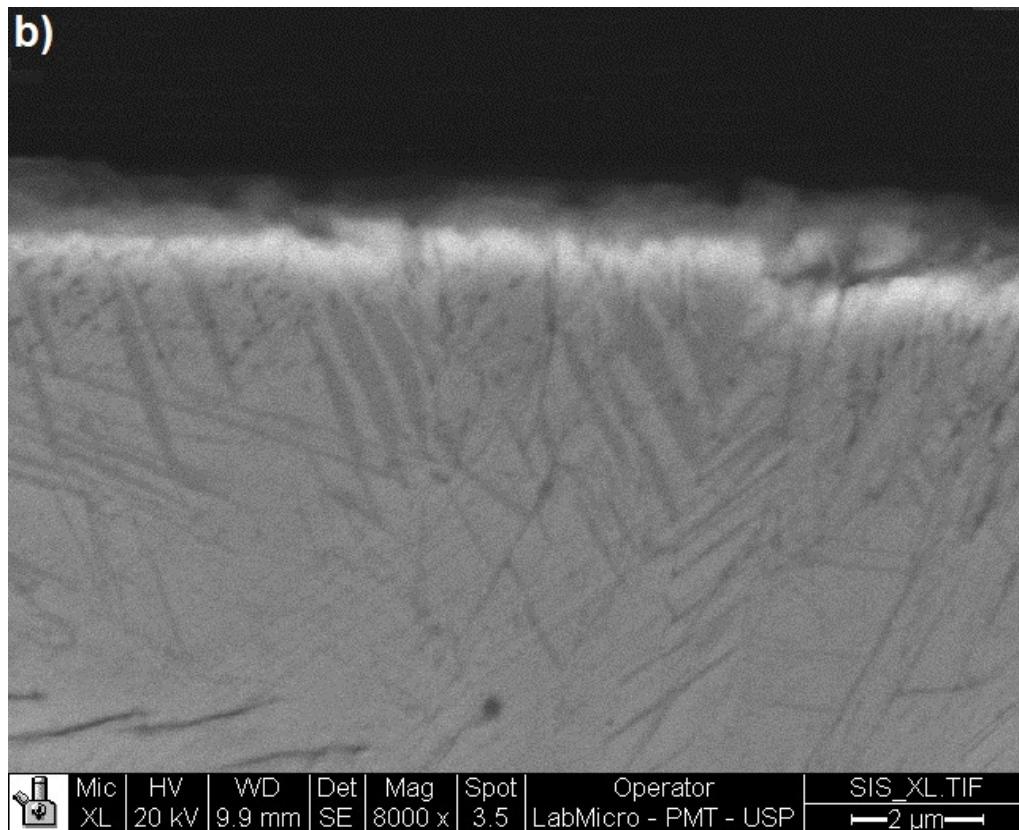
O grau de deformação da superfície depende da quantidade de nitrogênio. Segundo Buchhagen e Bell (1996), o aumento gradual das tensões residuais de compressão está associado à entrada de nitrogênio a partir da superfície até o

centro do material; resultados similares foram reportados em um aço inoxidável austenítico (GALLO; DONG, 2011). A dureza no topo da camada nitretada foi de 1510 ± 100 HV_{0,01}.

A Figura 5.3 mostra a seção transversal do aço nitretado a plasma observada por microscopia eletrônica de varredura. Observam-se que nitretos aciculares precipitaram dentro dos grãos no topo da camada, aproximadamente nos primeiros 5 μ m de espessura e houve formação de trincas como resultado das tensões induzidas pela supersaturação em nitrogênio atômico. Além disso, na Figura 5.3a é possível observar uma interface entre a camada nitretada e o substrato

Figura 5.3 – Seção transversal do aço nitretado a plasma DC, a) 2500x, e b) 8000x, reagente Vilella. MEV



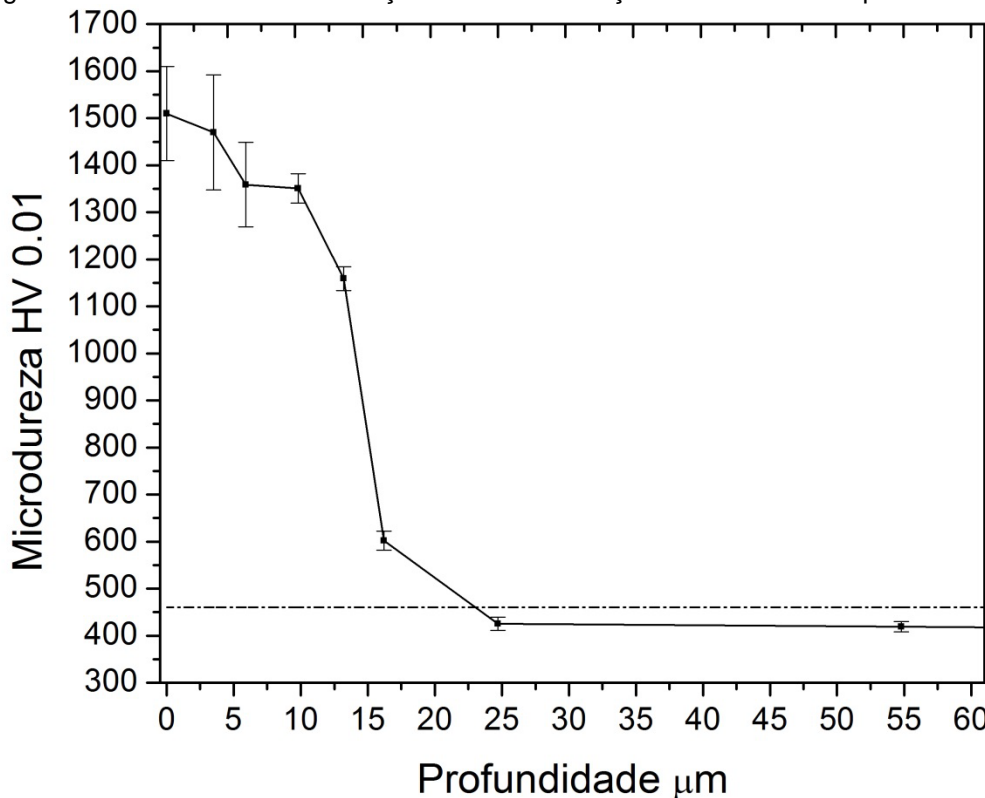


Fonte: O próprio autor

A posição da camada nitretada é motivo de discussão na literatura. Alguns autores de maneira errada associam a posição dessa interface à uma medida de penetração do nitrogênio no substrato. Segundo Christiansen e Somers (2008), a interface entre a fase metaestável supersaturada em nitrogênio e o substrato aparece como consequência da mudança abrupta na concentração de nitrogênio (e da mudança associada em resposta ao ataque químico) e não é uma interface no sentido termodinâmico ou cristalográfico.

Para avaliar a profundidade da camada nitretada foi utilizado o método NHT. Segundo esse critério, a espessura da camada nitretada pode ser avaliada pela distância da superfície até um ponto situado em uma profundidade na qual a dureza é 1,1 vezes o valor da dureza do substrato (DIN 50190-3, 1979). A Figura 5.4 mostra o perfil de dureza do aço nitretado em função da distância à superfície. Cada ponto no gráfico corresponde à média de três medições.

Figura 5.4 – Perfil de dureza do aço nitretado em função da distância à superfície



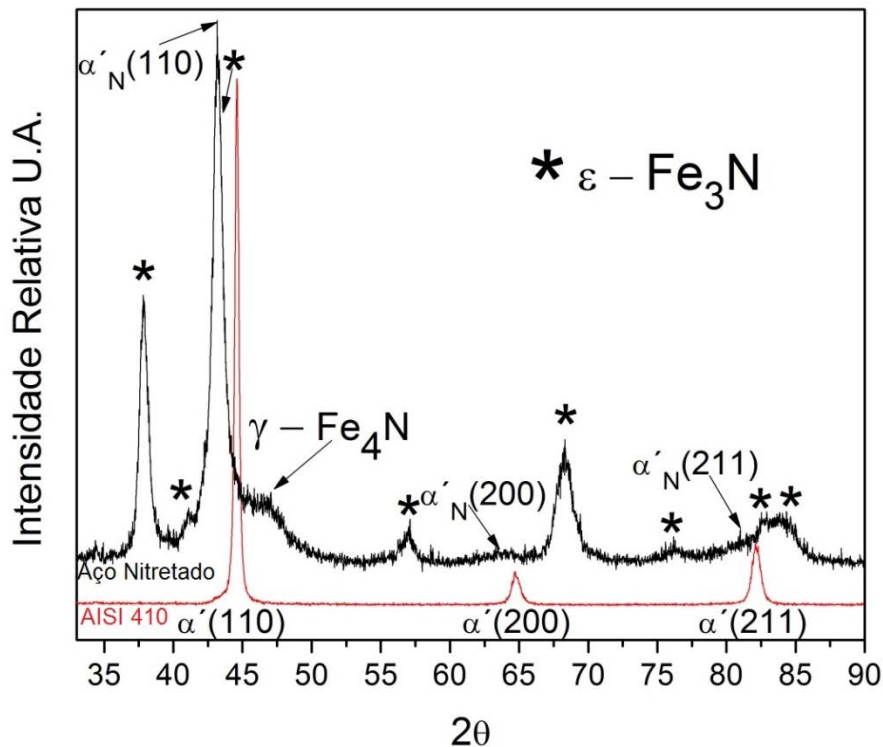
Fonte: O próprio autor

O valor máximo de 1510 ± 100 HV_{0,01}, medido na superfície, diminui progressivamente ao longo da camada nitretada, como consequência da diminuição no teor de nitrogênio com a profundidade. Na região onde precipitaram os nitretos, a dureza foi de $\sim 1470 \pm 122$ HV_{0,01}. Abaixo dessa região, a dureza caiu para um valor $\sim 1360 \pm 90$ HV_{0,01} e se manteve constante até uma profundidade próxima aos 10 μm, correspondente a região da camada nitretada constituída somente por martensita expandida (mais à frente item 5.1.2 identificamos martensita expandida). Na região compreendida entre 10 e 23 μm os valores de dureza diminuiram progressivamente devido à diminuição no teor de nitrogênio na martensita expandida. O critério nitriding hardness depth- NHT mostrou que a espessura de camada nitretada pode ser avaliada como ~ 23 μm, como se vê na Figura 5.4. A camada nitretada é, portanto, composta por duas regiões, a primeira de 5 μm de espessura constituída por martensita expandida e nitretos aciculares e uma outra de 18 μm constituída somente por martensita expandida.

5.1.2 Difração de raios X

A Figura 5.5 mostra os difratogramas do aço AISI 410 temperado e revenido e do aço nitretado a plasma DC.

Figura 5.5 – Difratogramas do aço AISI 410 temperado e revenido e do aço nitretado a plasma DC



Fonte: O próprio autor

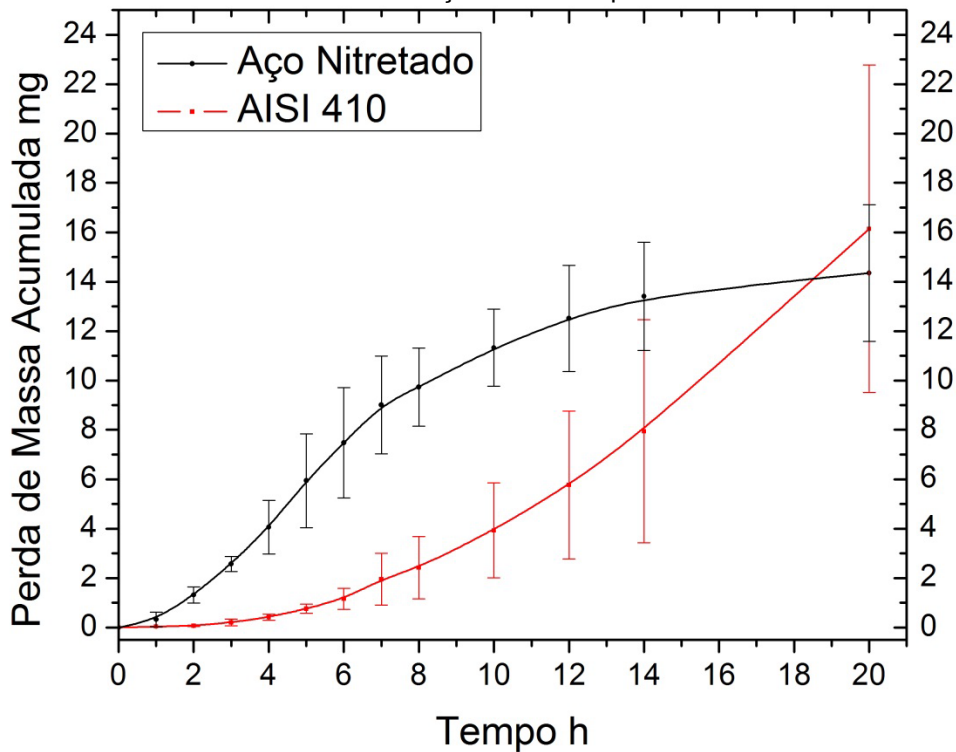
O aço AISI 410 temperado e revenido apresentou os picos de difração da martensita revenida cúbica de corpo centrado (ICDD #06-0696) localizados nos ângulos 2θ de $44,56^\circ$, $64,72^\circ$ e $82,08^\circ$. Por outro lado, o difratograma do aço nitretado mostrou nitretos de ferro $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ (ICDD #083-0876) e pequenas quantidades de $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ (ICDD #083-0875). Além desses picos, também é possível observar um pico maior localizado no ângulo 2θ de $41,74^\circ$. A indexação desse pico constitui um desafio de bastante dificuldade. Os diferentes padrões de nitreto de ferro, de nitretos de cromo como também os carbonetos que poderiam se formar no aço AISI 410 foram verificados e nenhuma dessas

reflexões coincidiu com esse pico. Além disso, o pico foi comparado com o padrão da austenita porque nesses ângulos do difratograma aparece o pico (111) da austenita. Essa hipótese foi descartada porque a microestrutura observada no aço nitretado mostrada na Figura 5.2 não corresponde à da austenita. Com base nos resultados reportados por outros pesquisadores (Kim *et al.*, 2003; LI; BELL, 2006; XI; LIU; DONG, 2008), concluiu-se que a nitretação a plasma de aços inoxidáveis martensíticos promove a formação de uma fase metaestável supersaturada em nitrogênio conhecida como martensita expandida, uma fase análoga à austenita expandida formada na nitretação a plasma de aços inoxidáveis austeníticos. É muito importante esclarecer que não existem fichas padrões de difração de raios X para essas fases metaestáveis, o que aumentou a dificuldade na indexação dos resultados. Após a identificação desse pico maior no difratograma do aço nitretado, foi possível concluir que os picos originais da martensita revenida foram alargados e deslocados para a esquerda dos ângulos 2θ de $43,29^\circ$, $63,90^\circ$ e $81,32^\circ$, como resultado tanto de um gradiente de nitrogênio ao longo da camada nitretada quanto do desenvolvimento de esforços compressivos impostos pelo gradiente de nitrogênio (CHRISTIANSEN; SOMERS, 2009).

5.1.3 Erosão por cavitação

A Figura 5.6 mostra os resultados de perda de massa em função do tempo para o aço AISI 410 temperado (1000°C) e revenido (200°C) e para o aço nitretado.

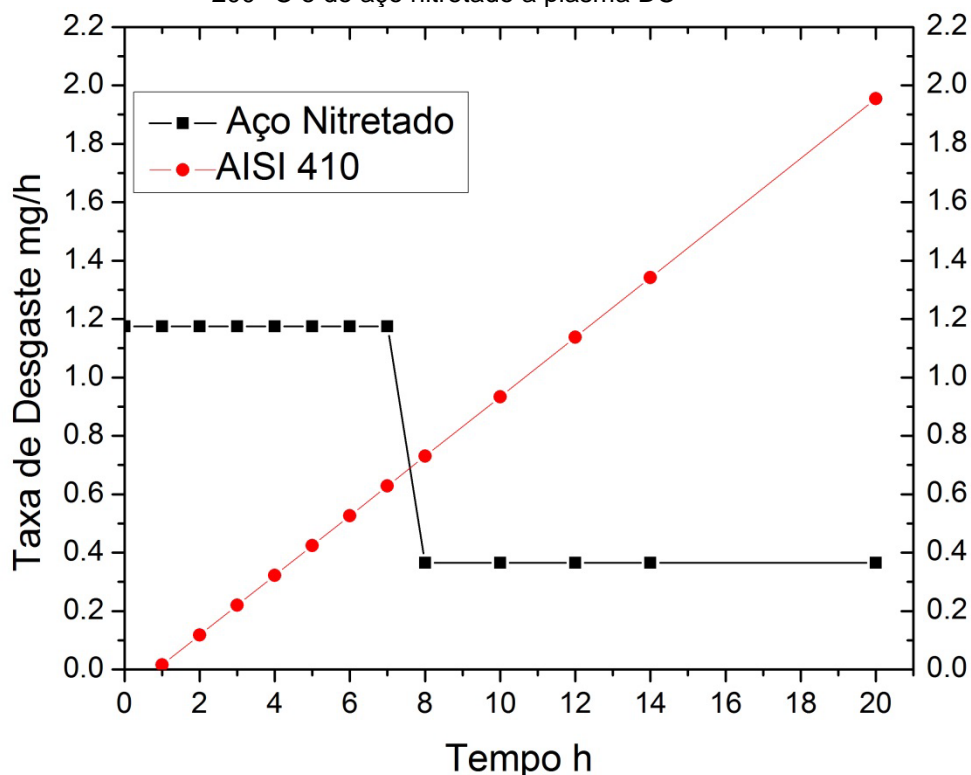
Figura 5.6 – Perda de massa acumulada em função do tempo do aço AISI 410 temperado e revenido a 200 °C e do aço nitretado a plasma DC



Fonte: O próprio autor

Os resultados mostraram que a menor perda de massa acumulada, após 20 horas de ensaio, corresponde ao aço nitretado com um valor médio de 14,35 mg. O aço inoxidável perdeu em média 16,14 mg. Por outro lado, o formato côncavo da curva do aço nitretado indica que a perda de massa de uma hora para a seguinte é cada vez menor manifestando que a resistência à cavitação aumenta com o transcurso do tempo. Adicionalmente, a curva do aço nitretado apresentou duas inclinações diferentes, uma maior no começo do ensaio até a sétima hora e a segunda a partir desse ponto até o final do ensaio. De acordo com isso, as taxas de desgaste em função do tempo apresentadas na Figura 5.7 foram determinadas ajustando regressões polinomiais na curva do aço nitretado do gráfico de perda de massa acumulada em função do tempo, mostrado na Figura 5.6. O primeiro estágio apresentou uma elevada taxa de desgaste de ~1,2 mg/h e a partir da oitava hora o segundo estágio teve uma taxa de desgaste muito mais baixa de ~0,36 mg/h.

Figura 5.7 – Taxas de desgaste em função do tempo do aço AISI 410 temperado e revenido a 200 °C e do aço nitretado a plasma DC



A profundidade média de erosão (MDE – Mean depth of erosion) do primeiro estágio pode ser calculada de acordo com a norma ASTM G32 (1998) da seguinte maneira:

$$MDE = \frac{\text{Perda de massa acumulada (7 h)}}{\text{Densidade} * \text{Área exposta a cavitação}} = \frac{9 \times 10^{-3}}{7,8 * 1,986}$$

(5.1)

$$MDE = 5,7 \mu m$$

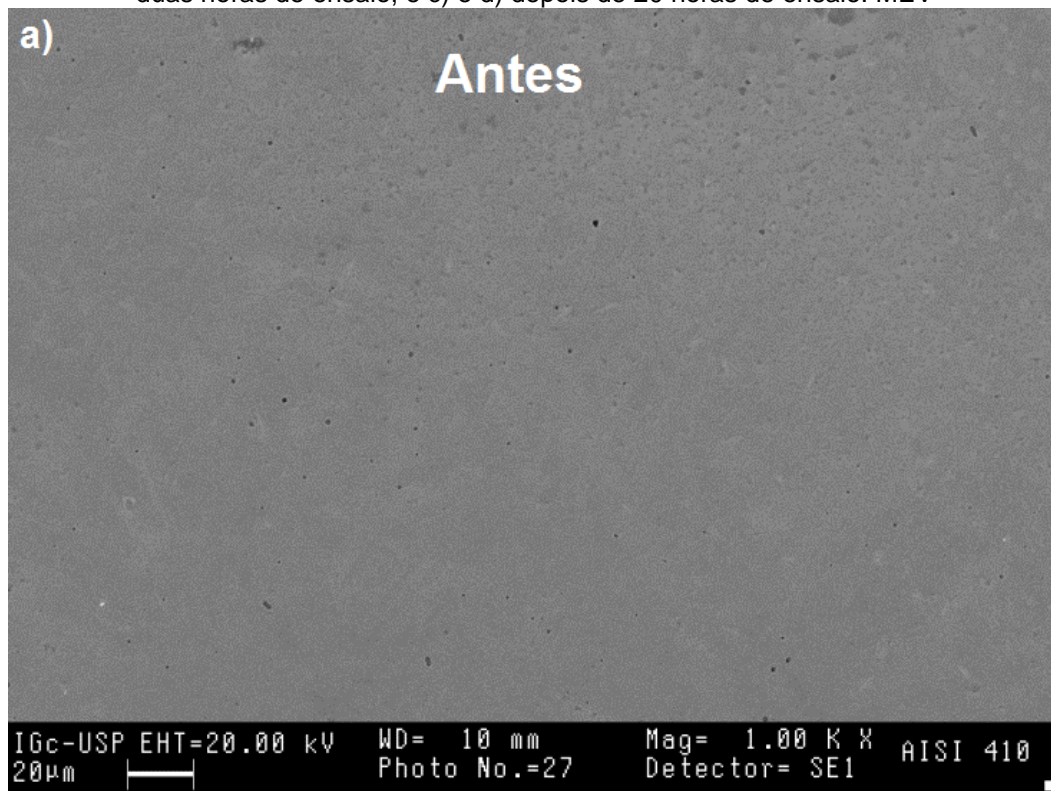
Esse valor é muito próximo à profundidade da camada nitretada que contém os nitretos de ferro aciculares mostrados na Figura 5.3. Quando essa camada nitretada contendo nitretos de ferro foi removida do aço nitretado, somente a martensita expandida ficou exposta às ondas de choque produzidas por cavitação, fato pelo qual a taxa de desgaste diminuiu para 0,36 mg/h.

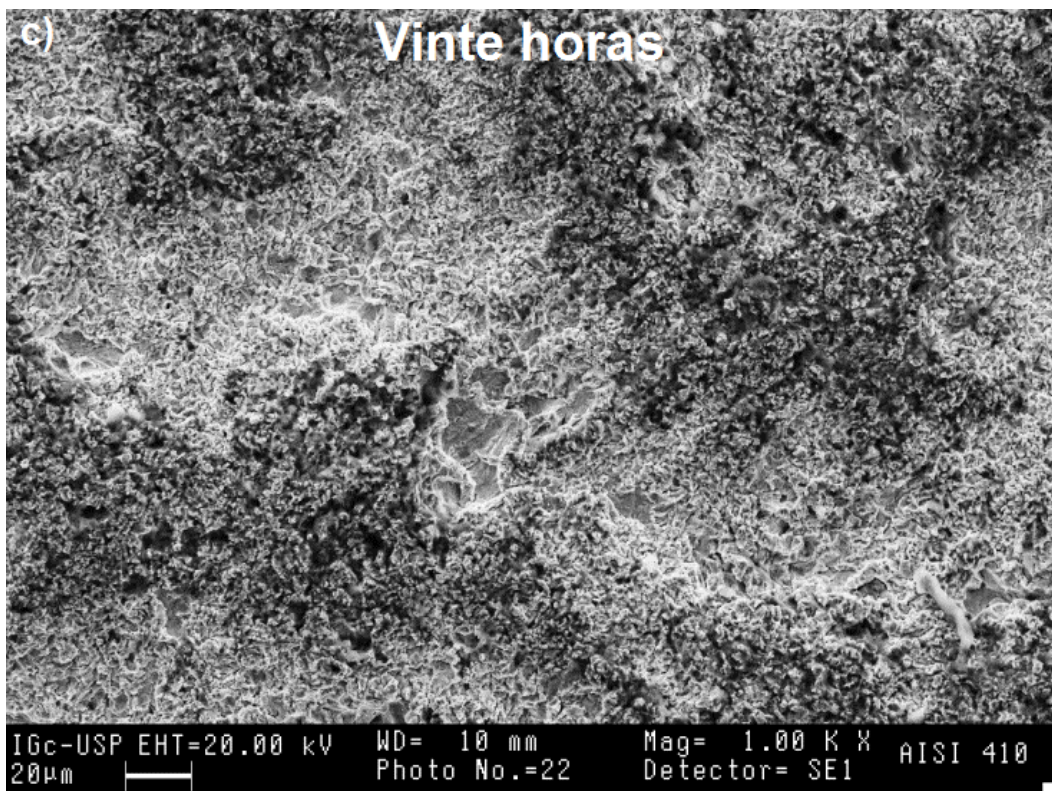
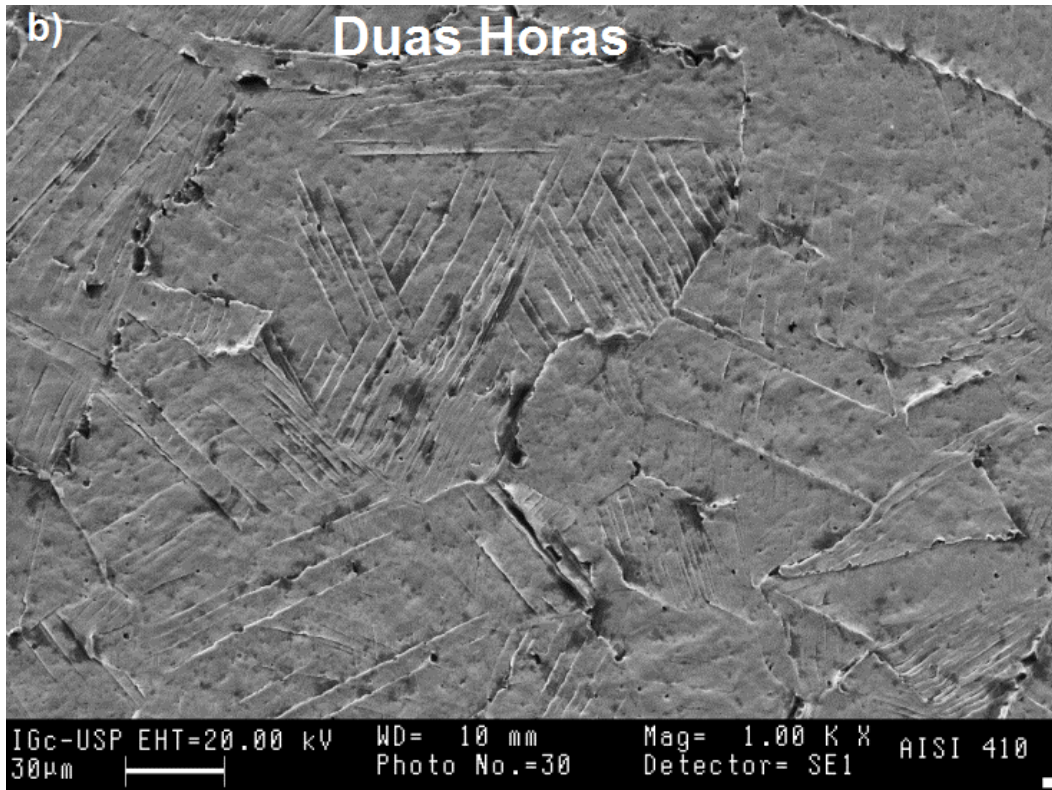
5.1.3.1 Mecanismos de Desgaste

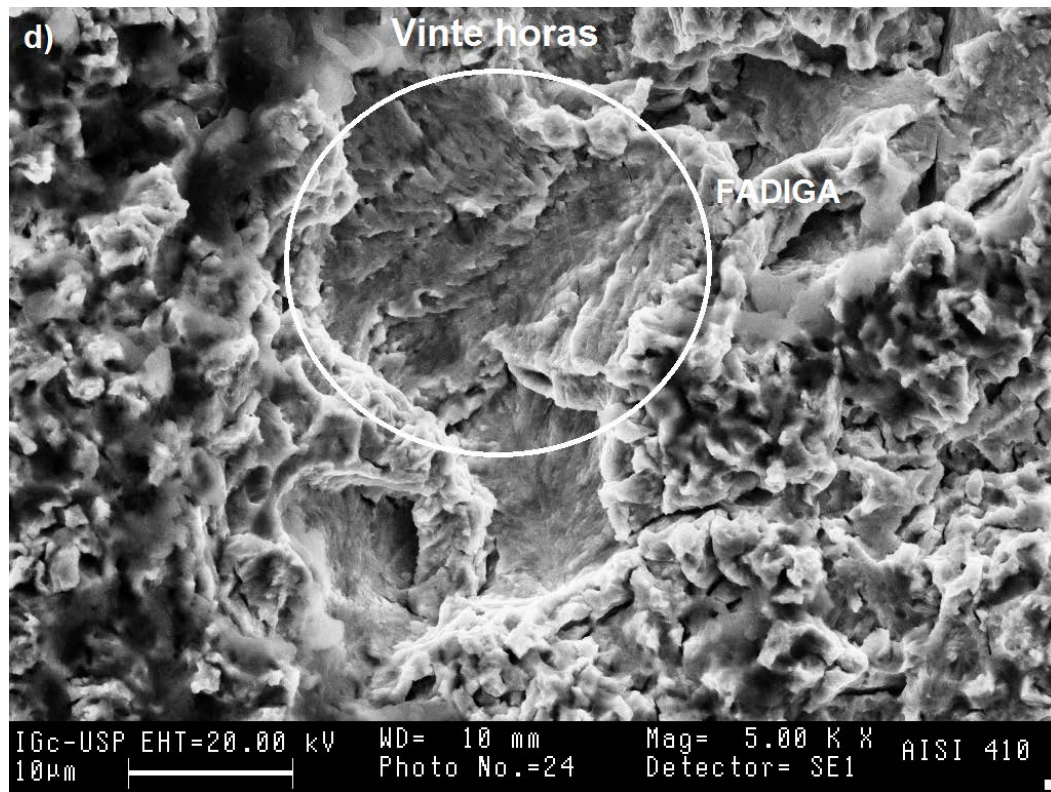
Aço AISI 410

A Figura 5.8 mostra o aspecto da superfície do aço AISI410 temperado (1000 °C) e revenido (200 °C) antes do ensaio e depois de 2 e 20 horas de ensaio.

Figura 5.8 – Aparência da superfície do aço inoxidável AISI 410, a) antes do ensaio, b) depois de duas horas de ensaio, e c) e d) depois de 20 horas de ensaio. MEV







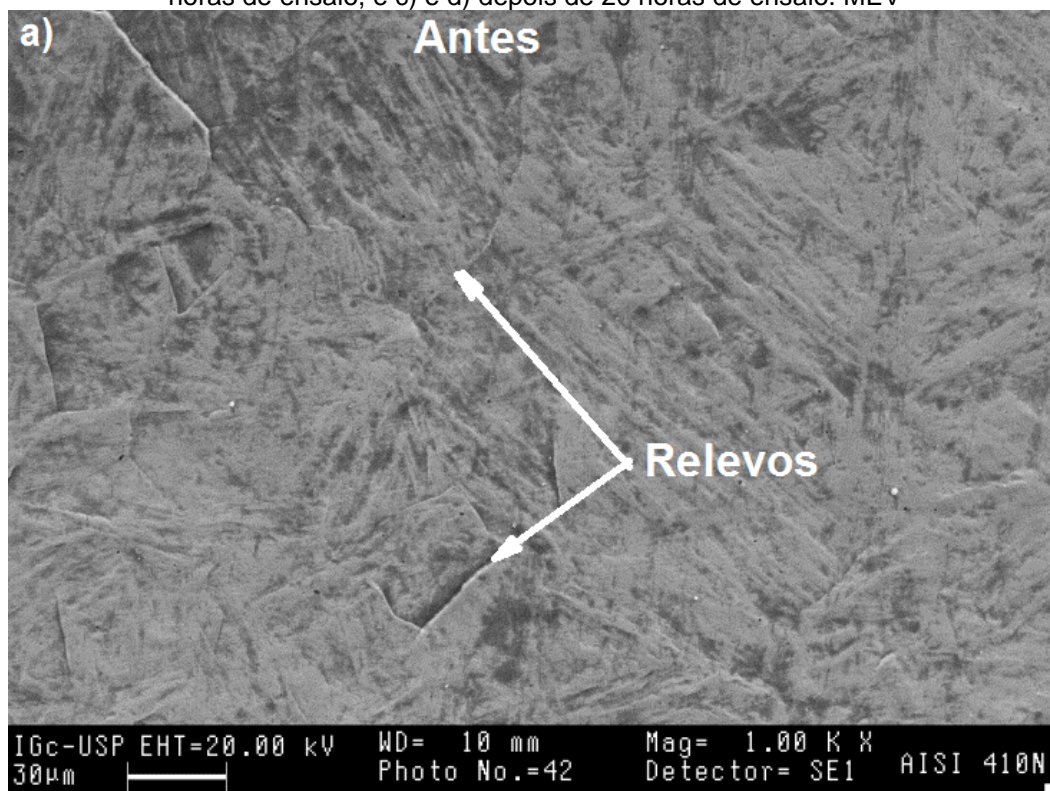
Fonte: O próprio autor

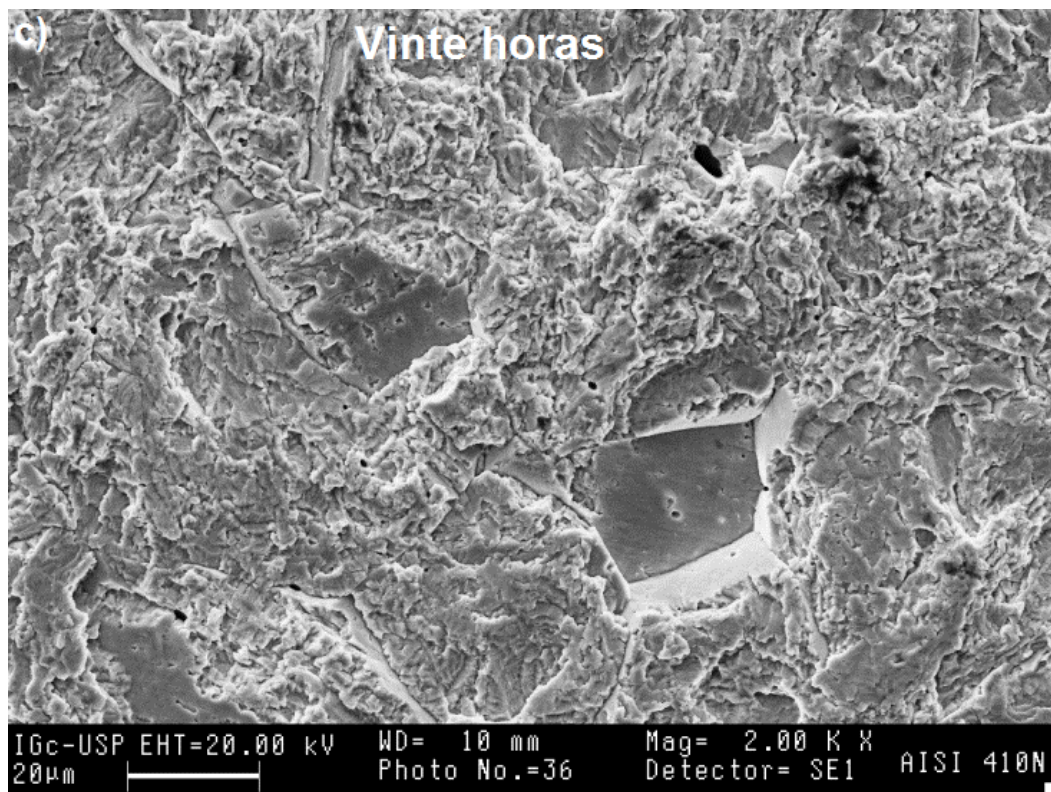
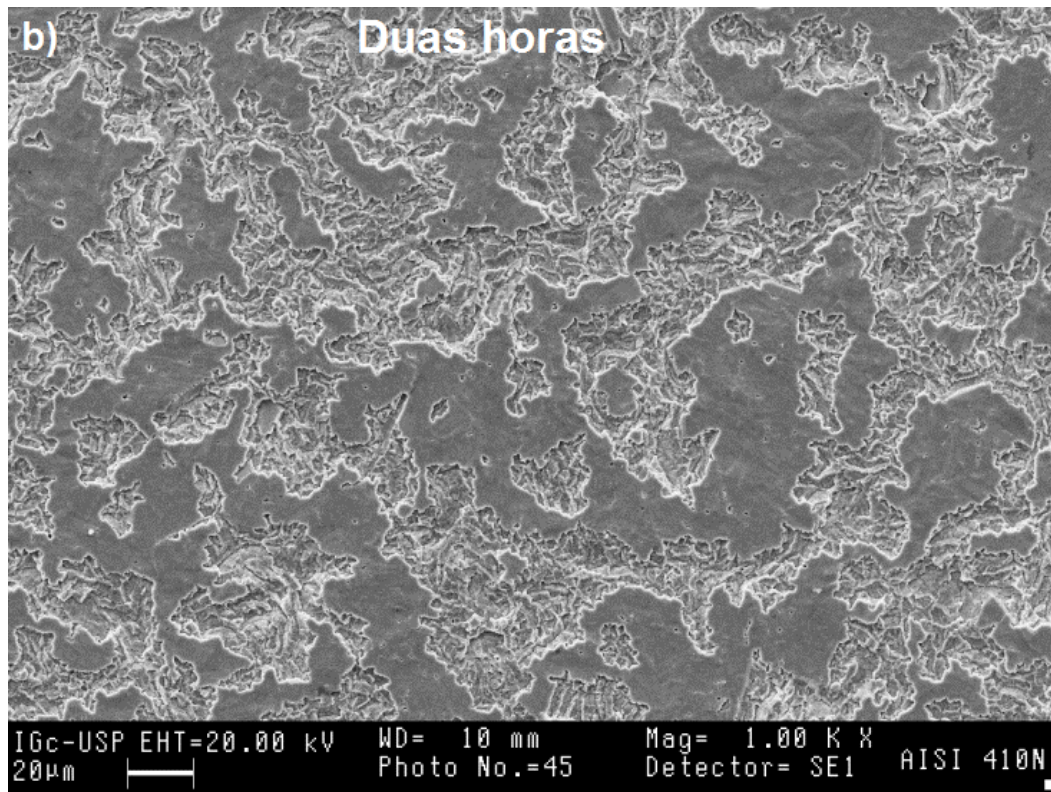
O aço teve perda de massa desprezível antes das duas primeiras horas de ensaio, apesar disso, pode-se observar como mostrado na Figura 5.8 a) e b), uma mudança na aparência da superfície o que indica que o material se encontra submetido à deformação plástica, características típicas do período de incubação. Depois de 2 horas de ensaio, o dano e a remoção de material começou nos antigos contornos de grão da austenita e nas ripas da martensita aprofundando-se no material. Depois de 20 horas de ensaio, observa-se deformação plástica abundante, várias crateras, entalhes e pites na superfície. O principal mecanismo de falha encontrado foi fadiga. Duraiselvam *et al.* (2006) avaliaram os mecanismos de dano atuantes no aço inoxidável martensítico AISI 420. Eles reportaram que a superfície do material apresentou uma aparência ondulada com alta deformação plástica com formação de pites e crateras. Santa *et al.* (2011) mostraram que o principal mecanismo de falha encontrado no aço ASTM A743 grau CA6NM submetido a erosão por cavitação foi fadiga.

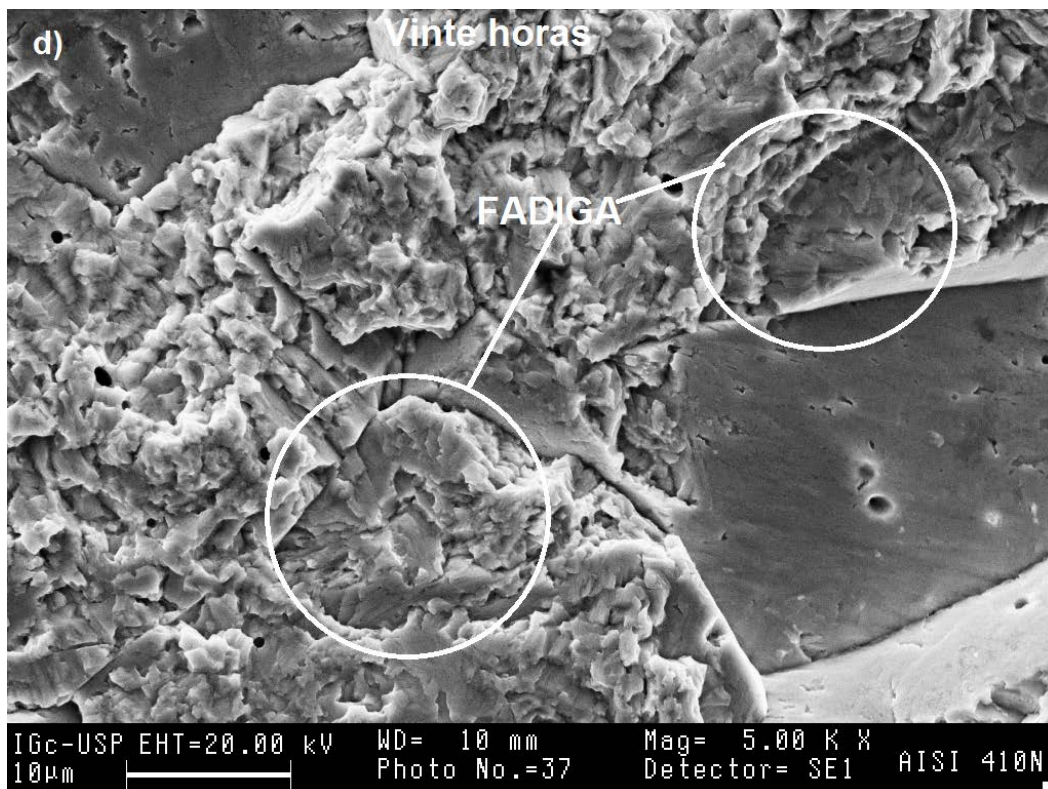
Aço Nitretado

O comportamento exibido pelo aço nitretado foi diferente quando comparado com o aço temperado e revenido. Os relevos produzidos pelo deslocamento dos grãos durante a difusão do nitrogênio atuam como locais de nucleação de dano, como se pode observar na Figura 5.9.

Figura 5.9 – Aparência da superfície do aço nitretado, a) antes do ensaio, b) depois de duas horas de ensaio, e c) e d) depois de 20 horas de ensaio. MEV



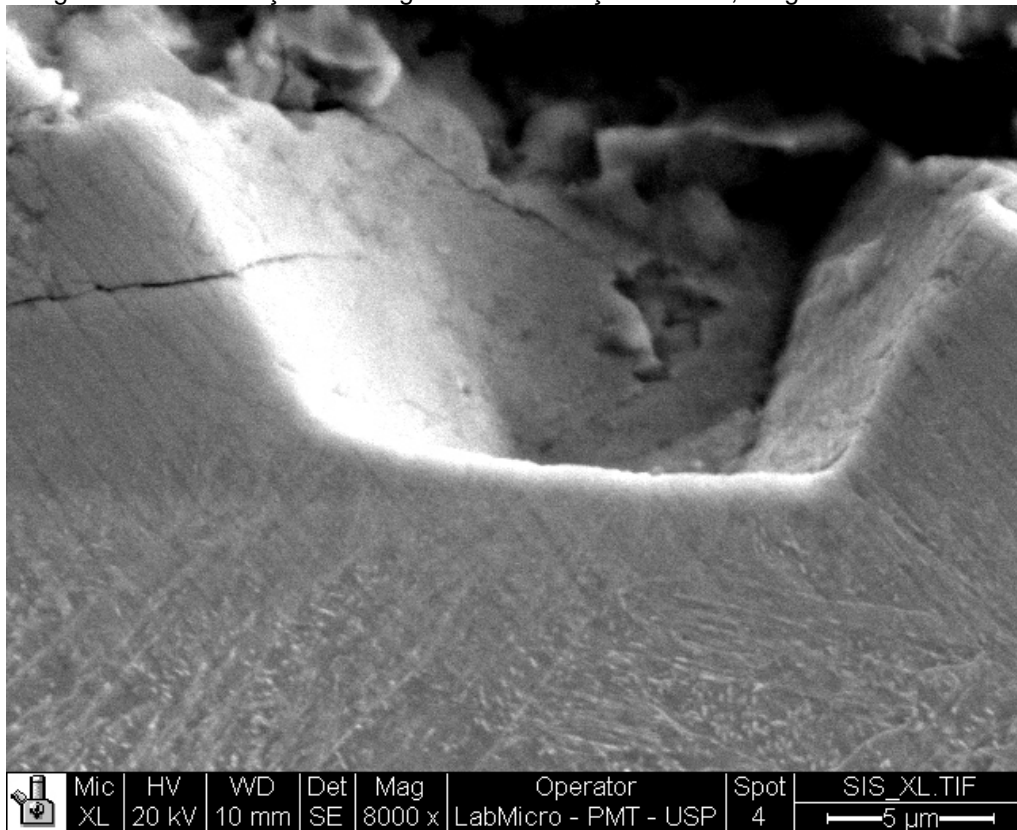




Fonte: O próprio autor

Depois de 2 horas de ensaio, é possível observar áreas isoladas não desgastadas da superfície original. A remoção de material também começou nos antigos contornos de grão da austenita, contudo, o desgaste da superfície se espalha desde esses contornos em direção ao centro do grão, até que o grão inteiro é removido. Infere-se a partir da avaliação da superfície desgastada, que massa foi removida da camada nitretada como consequência da coalescência de trincas embaixo da superfície e remoção de grãos por fratura frágil intergranular sem deformação plástica significativa como se mostra na Figura 5.10. O mecanismo de falha observado no aço nitretado foi fadiga.

Figura 5.10 – Remoção de um grão inteiro do aço nitretado, reagente Vilella. MEV

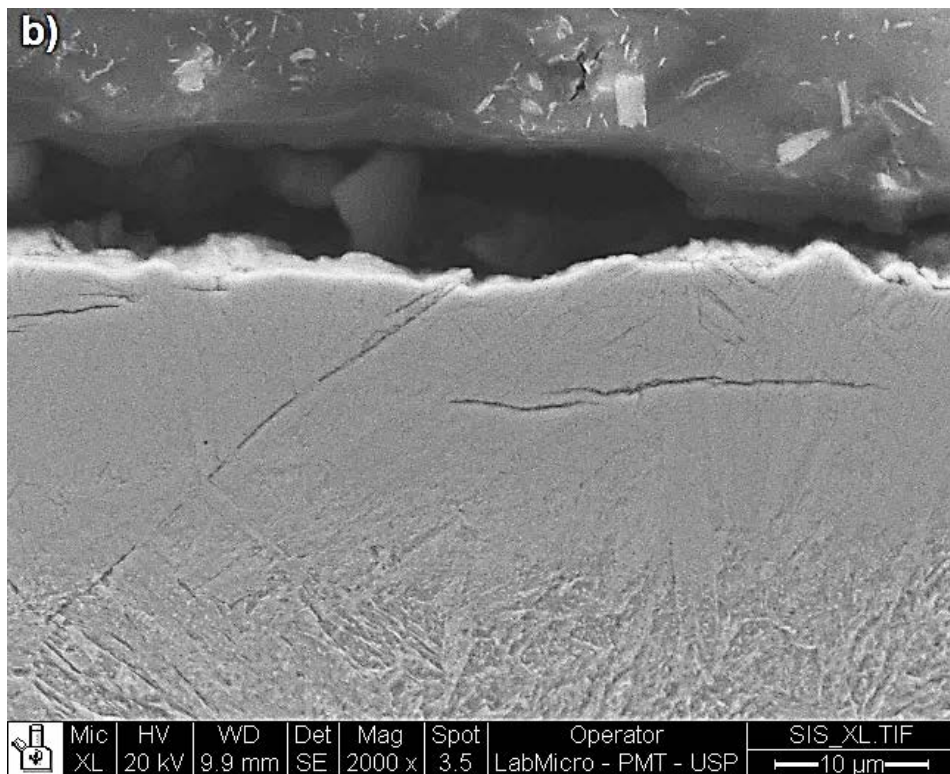
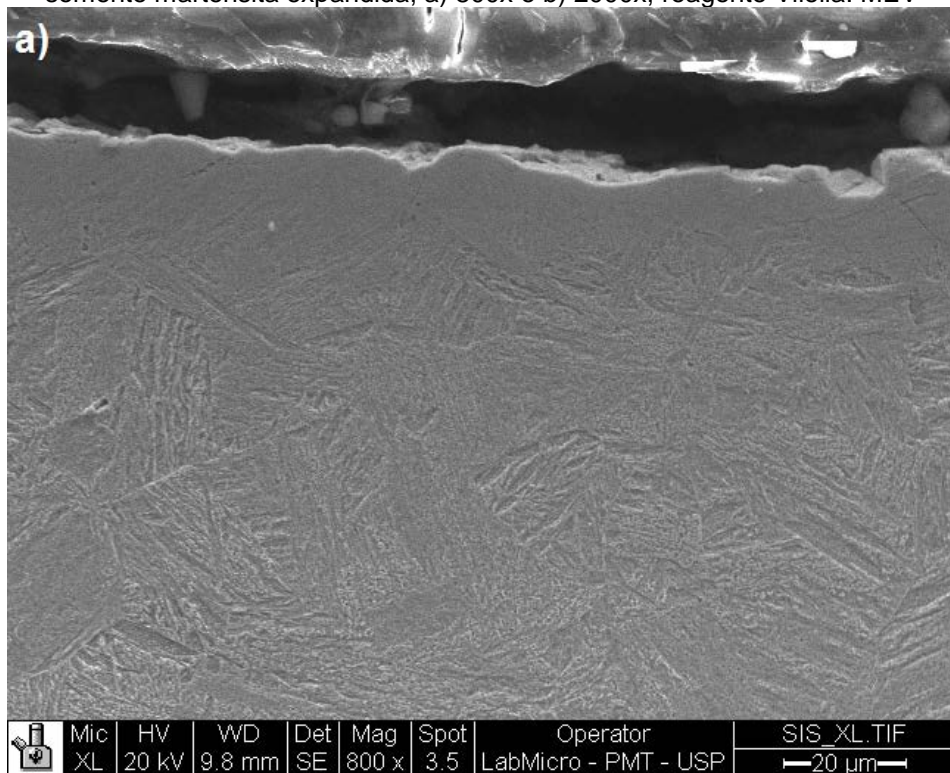


Fonte: O próprio autor

A camada de martensita expandida, livre de precipitados, de 18 μm de espessura resistiu o dano produzido pela cavitação, fato pelo qual foram obtidos menores valores de perda de massa com o aumento do tempo de ensaio. Esses resultados demonstram que a precipitação de nitretos prejudica a resistência à erosão por cavitação, pois reduz drasticamente o período de incubação e favorece a remoção de grãos inteiros. Apesar disso, depois da remoção dos primeiros 5 μm de espessura da camada nitretada a resistência à erosão por cavitação melhora.

A Figura 5.11 mostra a seção transversal do aço nitretado depois de 6 horas de ensaio onde se pode observar que o topo da camada (superfície desgastada) praticamente não apresenta precipitados de nitreto de ferro os quais foram removidos pelo dano ocasionado por cavitação.

Figura 5.11 – Seção transversal do aço nitretado depois de 6 horas de ensaio mostrando somente martensita expandida, a) 800x e b) 2000x, reagente Vilella. MEV



Fonte: O próprio autor

5.1.4 Comentários sobre a nitretação a plasma DC em baixa temperatura do aço AISI 410 e a sua resistência à erosão por cavitação.

Embora a perda de massa e a taxa de desgaste foram reduzidas pela formação de martensita expandida, a resistência do aço AISI 410 nitretado a plasma DC em baixa temperatura esteve comprometida pelas trincas criadas durante o tratamento e pela precipitação massiva de grandes nitretos de ferro em uma região de 5 μm de espessura, localizados no topo da camada nitretada como se mostrou na Figura 5.3. Entretanto, depois da remoção dessa região contendo os nitretos de ferro, a martensita expandida resistiu melhor ao dano por cavitação, a taxa de desgaste foi reduzida ainda mais passando de 1,2 para 0,36 mg/h, evidenciando que a martensita expandida formada pelo tratamento de nitretação a plasma DC em baixa temperatura pode ser uma alternativa para aumentar a resistência à erosão por cavitação dos aços inoxidáveis martensíticos. Estes resultados indicam que essa condição de tratamento junto com o tamanho das amostras do aço AISI 410 empregadas não são ideais para obtenção de uma boa resistência à erosão por cavitação. O tratamento de nitretação a plasma DC tem sido efetivo para aumentar a resistência de aços inoxidáveis a diferentes tipos de desgaste, porém, o aço AISI 410 nitretado a plasma DC não teve um bom desempenho em erosão por cavitação. Esses resultados não implicam que a nitretação a plasma DC seja uma alternativa ineficaz para aumentar a resistência à erosão por cavitação. Outra tentativa deve ser feita usando amostras maiores para evitar os problemas que poderiam ter acontecido em amostras pequenas e que podem diminuir a qualidade da camada nitretada.

Com o intuito de obter uma camada nitretada formada por martensita expandida e diminuir ou eliminar tanto a precipitação de nitretos de ferro quanto a geração de trincas, foi desenvolvido um tratamento de nitretação a plasma em baixa temperatura empregando a técnica de tela ativa. Além disso, o revenido do aço AISI 410 foi feito a 600 °C para diminuir a dureza e melhorar as propriedades de tenacidade da matriz e da camada nitretada.

5.2 NITRETAÇÃO A PLASMA COM TELA ATIVA

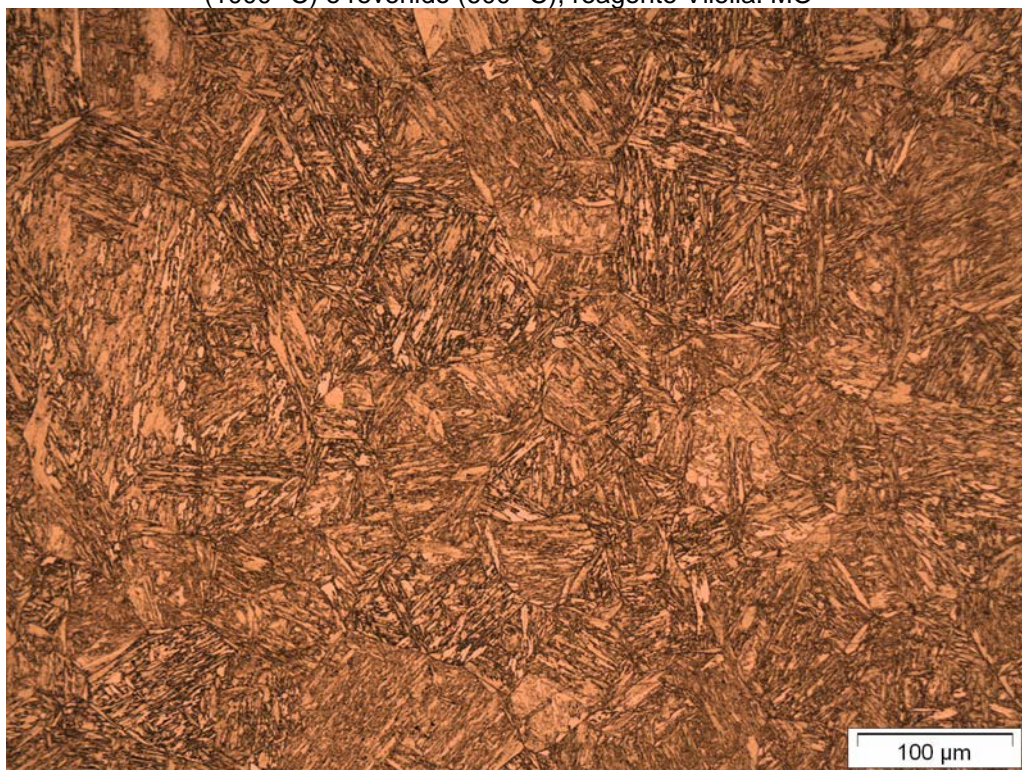
Os resultados desta seção correspondem ao aço AIS 410 nitretado a plasma com tela ativa em baixa temperatura.

5.2.1 Caracterização microestrutural e química

5.2.1.1 Análise Metalográfica

A microestrutura do aço inoxidável martensítico após os tratamentos térmicos de têmpera (1000 °C) e revenido (600 °C) é apresentada na Figura 5.12.

Figura 5.12 – Microestrutura do aço inoxidável AISI 410 depois dos tratamentos de têmpera (1000 °C) e revenido (600 °C), reagente Vilella. MO

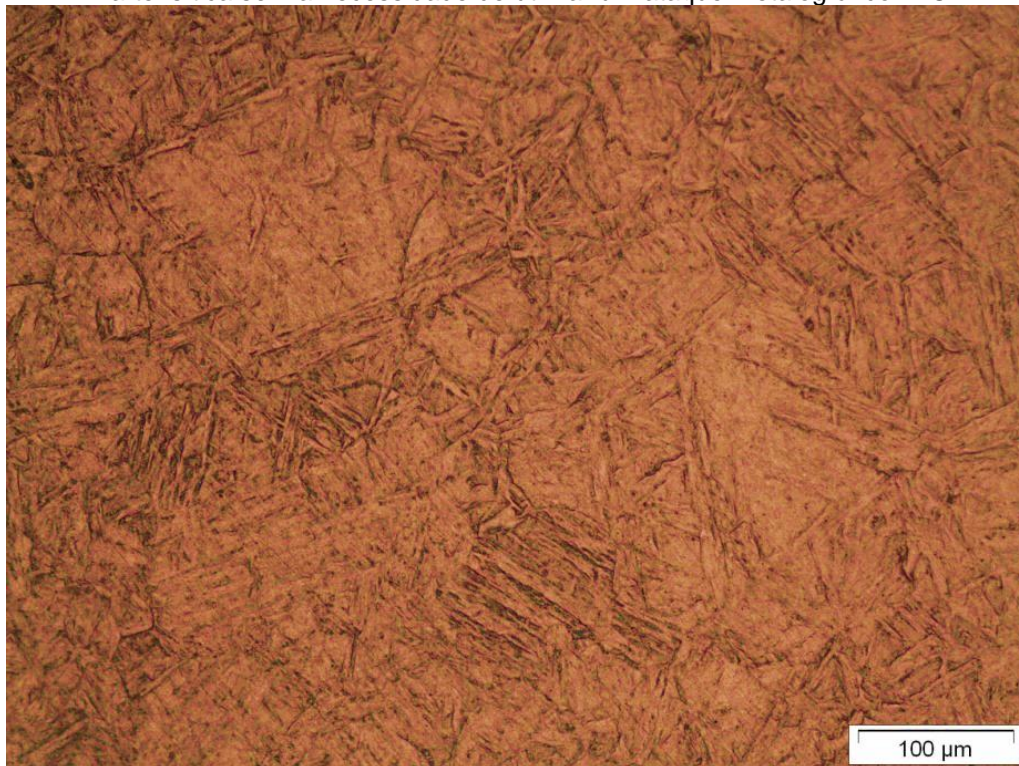


Fonte: O próprio autor

Observa-se que a microestrutura é constituída de martensita revenida com morfologia de ripas. A dureza obtida foi de 387 ± 7 HV_{0,01}, como esperado para a temperatura de revenimento selecionada.

A Figura 5.13 mostra a superfície de topo do aço nitretado (desde este ponto o termo aço nitretado corresponde somente ao aço AISI 410 nitretado a plasma com tela ativa em baixa temperatura). Essa superfície havia sido lixada até lixa 1200, antes do tratamento termoquímico. Desta forma pode se observar que a adição de nitrogênio durante o tratamento de nitretação a plasma com tela ativa também deformou a microestrutura e criou um relevo na superfície da amostra evidenciando os contornos de grãos, revelando a estrutura martensítica sem a necessidade de utilizar um ataque metalográfico. A dureza no topo da camada nitretada foi de 1275 ± 92 HV_{0,01}.

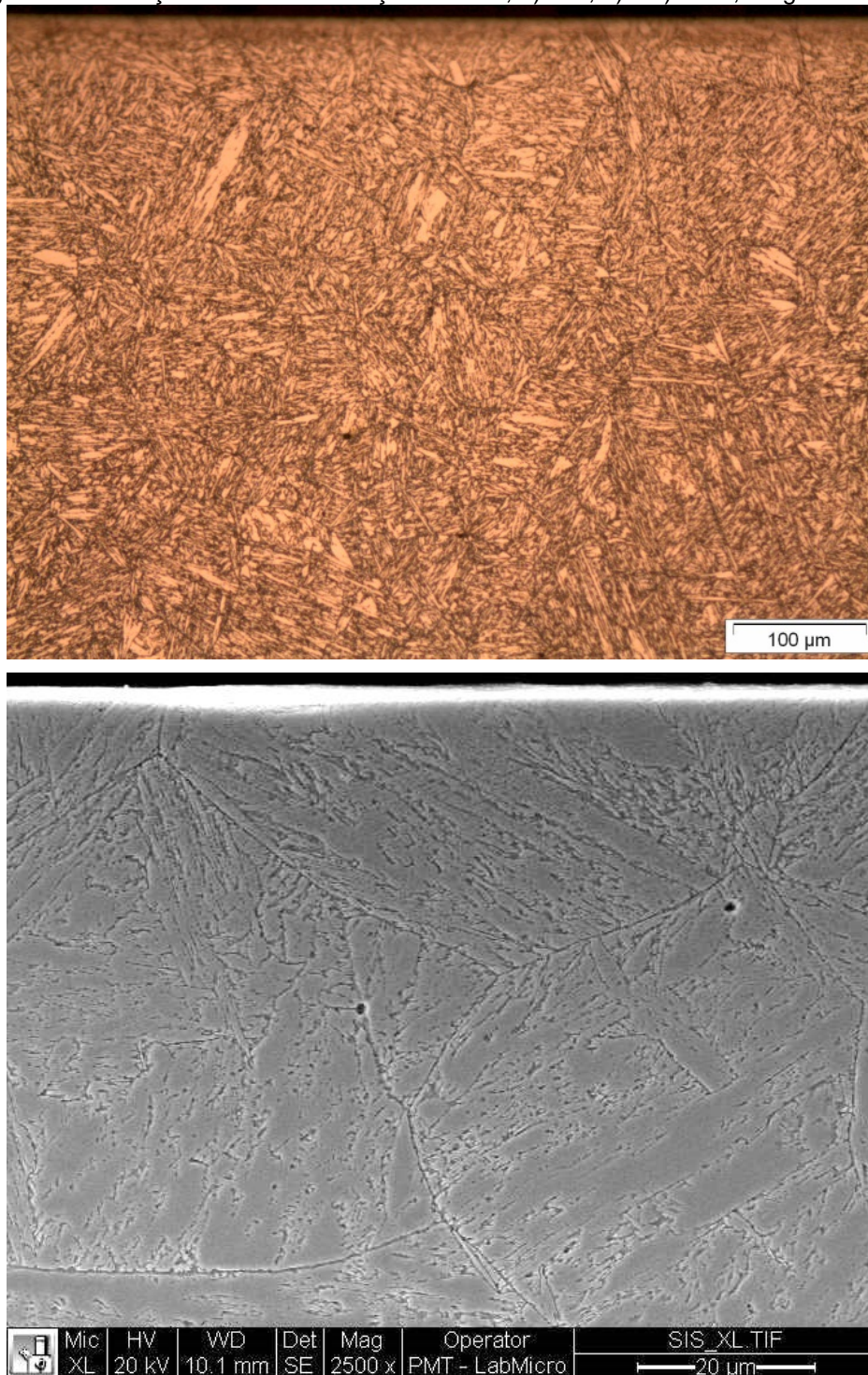
Figura 5.13 – Superfície de topo do aço nitretado. A entrada de nitrogênio revelou a estrutura martensítica sem a necessidade de utilizar um ataque metalográfico. MO



Fonte: O próprio autor

A Figura 5.14 mostra a seção transversal do aço nitretado, observada por microscopia óptica MO (a) e por microscopia eletrônica de varredura MEV (b) e (c).

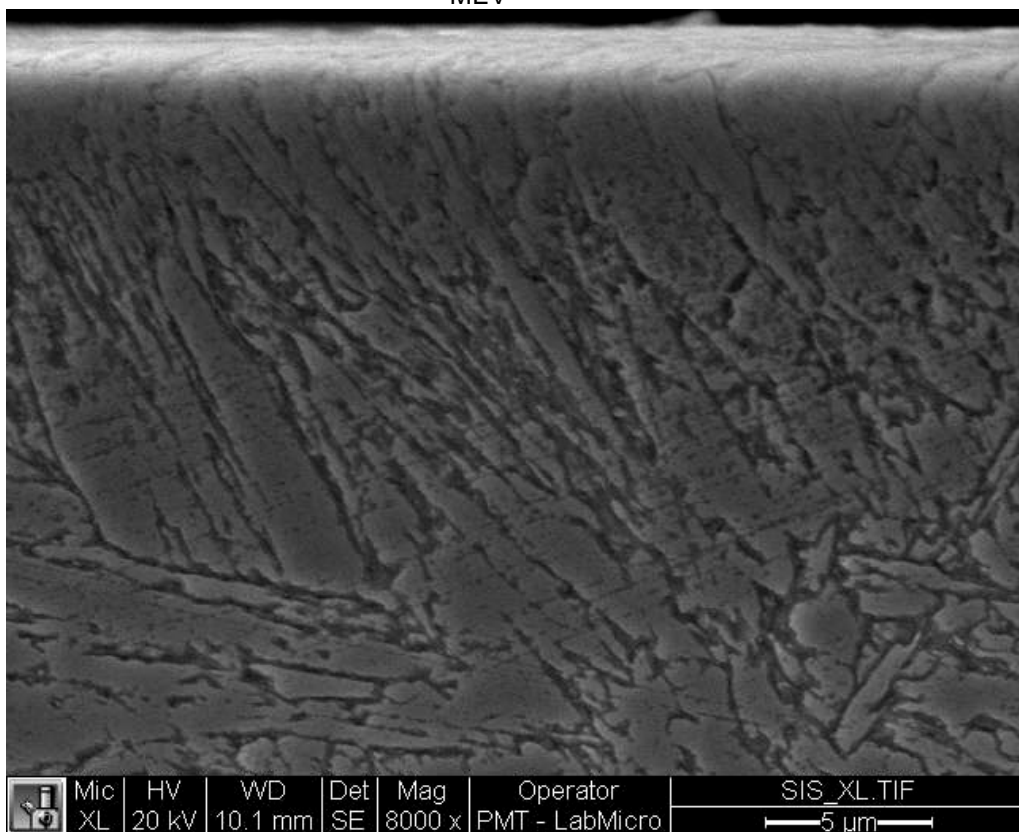
Figura 5.14 – Seção transversal do aço nitretado, a) MO, b) e c) MEV, reagente Vilella



Fonte: O próprio autor

A técnica de tela ativa evitou tanto a formação de trincas que podem eventualmente aparecer pelas tensões induzidas pela supersaturação em nitrogênio atômico, quanto a precipitação massiva de grandes nitretos de ferro, como aqueles facilmente observados nos primeiros 5 μm da camada nitretada produzida no aço AISI 410, usando o tratamento convencional de nitretação a plasma em baixa temperatura, como foi mostrado na Figura 5.3 da seção 5.1.1. No aço nitretado a plasma com tela ativa, não foi possível observar nitretos de ferro precipitados na camada nitretada com aumentos de até 8000 vezes no MEV, como se mostra na Figura 5.15.

Figura 5.15 – Seção transversal do aço nitretado a 8000 vezes de aumento, reagente Vilella.
MEV



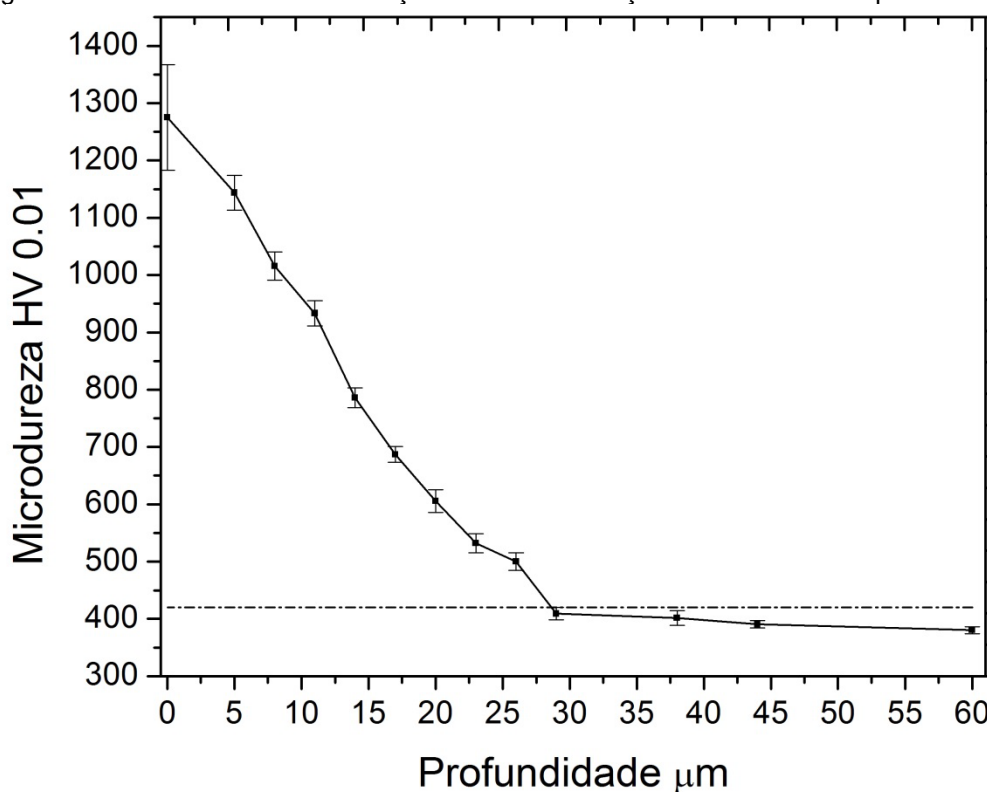
Fonte: O próprio autor

Além disso, diferentemente do observado no aço AISI 410 nitretado a plasma DC e por outros pesquisadores (SUN; BELL; WOOD, 1994; CORENGIA *et al.*, 2006; XI *et al.* 2008) a interface entre a camada nitretada (mais à frente

item 5.2.2 identificamos martensita expandida) e o substrato não é evidente nas imagens apresentadas na Figura 5.14; as características microestruturais da camada nitretada são as mesmas da microestrutura original do aço AISI 410 temperado e revenido mostrado na Figura 5.12.

A Figura 5.16 mostra o perfil de dureza do aço nitretado em função da distância à superfície. Cada ponto no gráfico corresponde à média de três medições.

Figura 5.16 – Perfil de dureza do aço nitretado em função da distância à superfície



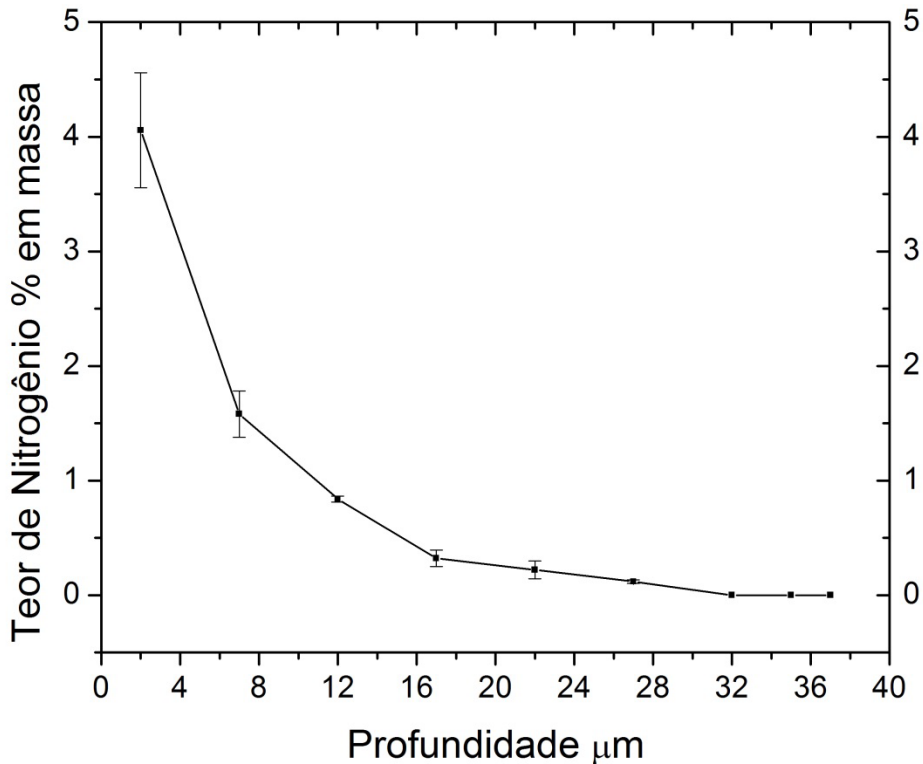
Fonte: O próprio autor

O valor máximo de 1275 ± 92 HV_{0,01} medido na superfície diminui progressivamente como consequência da diminuição no teor de nitrogênio na martensita expandida com a profundidade, até atingir o valor de dureza do substrato. Além disso, pode-se observar que o gradiente de durezas é relativamente suave ao longo da seção transversal do aço nitretado. O critério nitriding hardness depth- NHT mostrou que a espessura de camada nitretada pode ser avaliada como ~28 μm, como se vê na Figura 5.16.

5.2.1.2 Caracterização Química

A Figura 5.17 apresenta o perfil de teor de nitrogênio em função da distância à superfície medido por WDSX, cada ponto no gráfico corresponde à média de três medições.

Figura 5.17 – Perfil de teor de nitrogênio em função da distância à superfície medido por WDSX



Fonte: O próprio autor

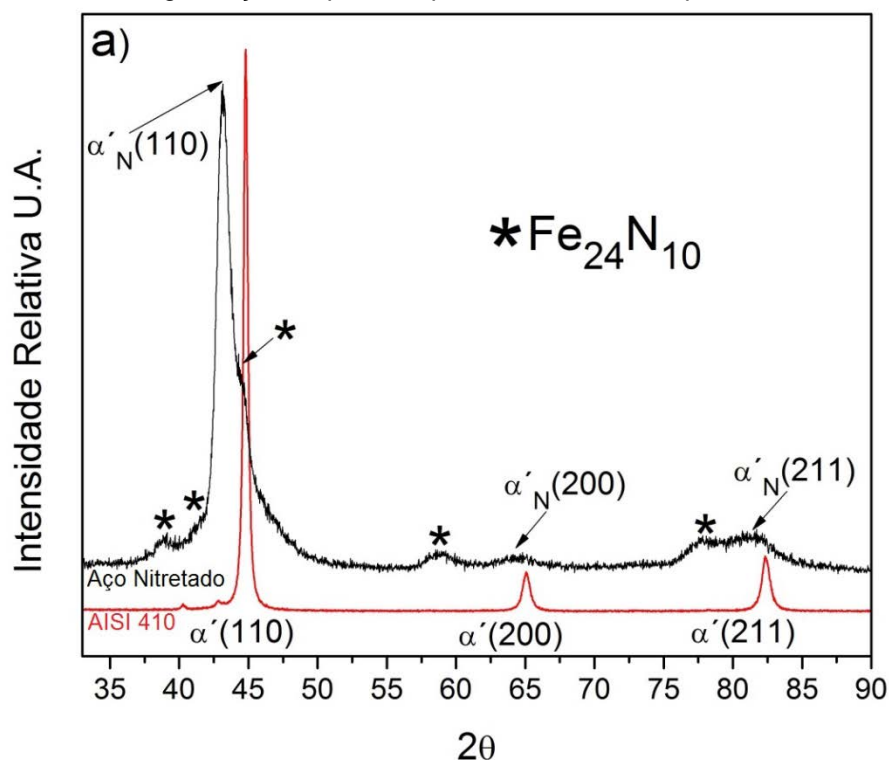
O valor máximo de 4,2 % de nitrogênio, em porcentagem em peso, medido a uma distância da superfície de 2 μm diminui progressivamente até atingir um valor aproximado de 0,1 % em uma profundidade próxima aos 27 μm , evidenciando a supersaturação de nitrogênio no reticulado cristalino ao longo da camada nitretada, com valores que ultrapassam muito o limite de solubilidade do nitrogênio na fase CCC (0,1 % em massa). O alto valor de nitrogênio no reticulado é responsável pelos elevados valores de dureza medidos na camada nitretada. Observa-se também, que o perfil de teor de nitrogênio tem um formato

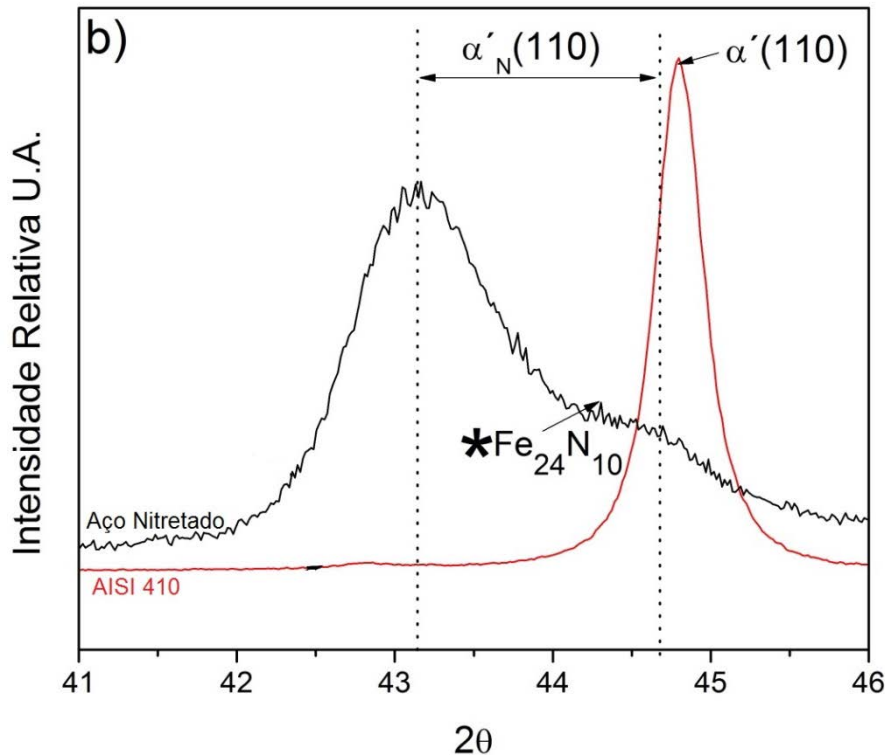
semelhante ao perfil de microdureza e mostra um valor de espessura de camada (profundidade de penetração do nitrogênio) de 27 μm , valor muito próximo ao valor de 28 μm calculado pelo critério nitriding hardness depth- NHT. Como foi mostrado por Jung (2011), o formato do perfil do teor de nitrogênio em função da profundidade está influenciado pela tendência para formar nitretos dos elementos de liga substitucionais. O cromo; único elemento de liga substitucional no aço AISI 410, pode apresentar uma tendência forte ou fraca para formar nitretos dependendo da temperatura na qual seja realizado o tratamento de nitretação. Ao comparar o perfil mostrado na Figura 5.17 com aqueles apresentados na Figura 3.14, é possível verificar que a temperatura de 400 °C usada neste tratamento gerou um gradiente de nitrogênio intermediário.

5.2.2 Difração de raios X

A Figura 5.18 apresenta os resultados de difração de raios X do aço AISI 410 temperado e revenido e do aço nitretado.

Figura 5.18 – a) Difrátogramas do aço AISI 410 temperado e revenido e do aço nitretado, b) Magnificação do primeiro pico da martensita expandida





Fonte: O próprio autor

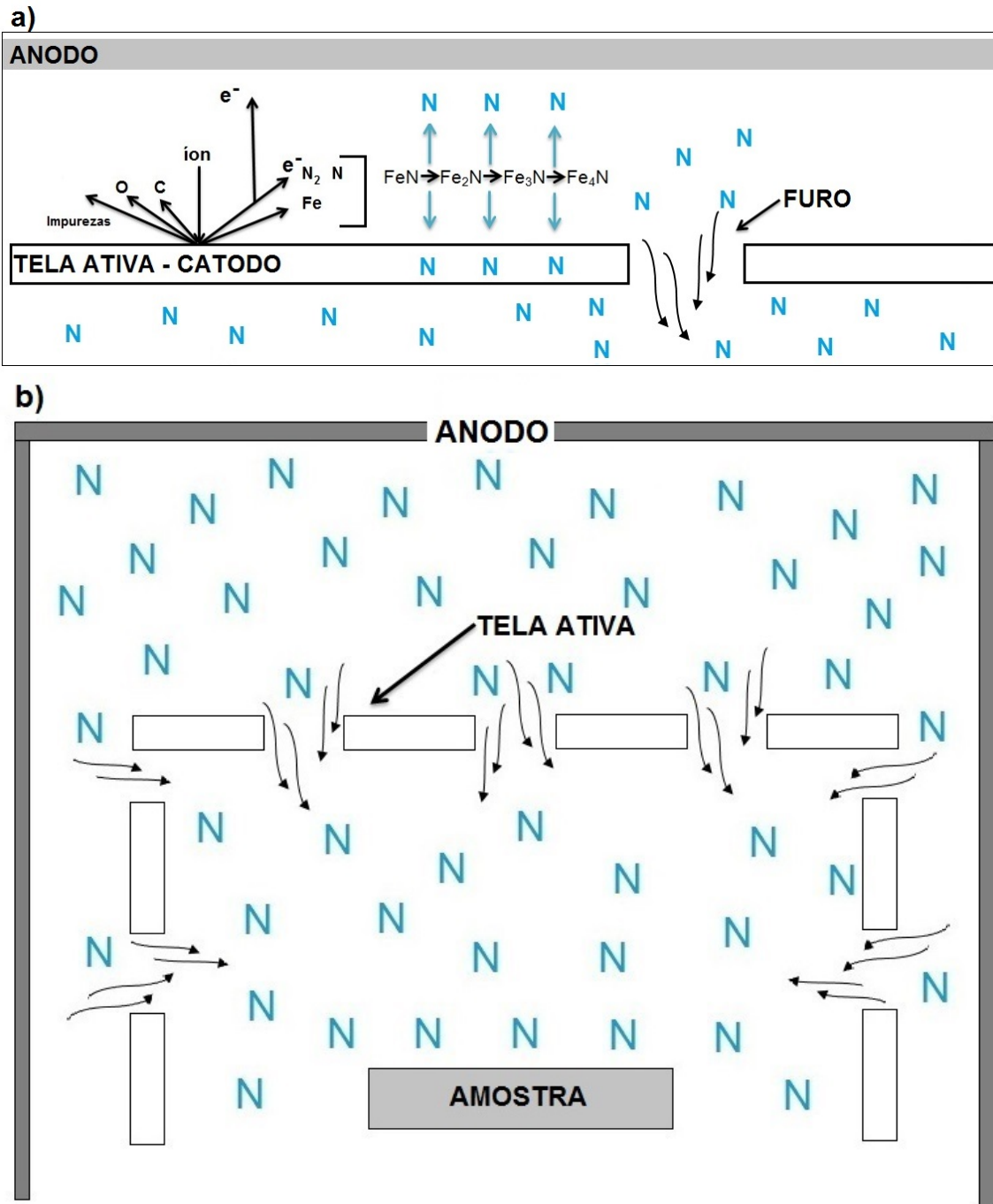
O aço AISI 410 temperado e revenido apresentou os picos típicos de difração da martensita cúbica de corpo centrado (ICDD #06-0696) localizados nos ângulos 2θ de $44,81^\circ$, $65,06^\circ$ e $82,33^\circ$. Por outro lado, no aço nitretado esses três picos foram alargados e deslocados para a esquerda para os ângulos 2θ de $43,12^\circ$, $64,11^\circ$ e $81,60^\circ$ os quais correspondem à fase supersaturada em nitrogênio martensita expandida α'_N . Adicionalmente aos picos da martensita expandida, o difratograma do aço nitretado mostrou picos do nitreto de ferro hexagonal $\epsilon\text{-Fe}_{24}\text{N}_{10}$ (ICDD #73-2103), o qual é estruturalmente semelhante ao nitreto de ferro hexagonal $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$. Além disso, a técnica de tela ativa evitou a precipitação dos nitretos de ferro $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ e diminuiu a quantidade e o tamanho dos nitretos de ferro ϵ , em comparação com os resultados obtidos com o tratamento de nitretação a plasma DC, fato refletido na diminuição das intensidades dos picos de nitretos ϵ (veja-se a Figura 5.5) e na própria microestrutura da camada nitretada, utilizando a técnica de tela ativa.

Comparando os resultados obtidos por nitretação a plasma DC e os obtidos por tela ativa, fica claro que no primeiro caso, devido às interações do plasma

diretamente com a superfície da amostra, ocorre maior ativação da superfície. Lampe, Eisenberg e Laudien (1993) afirmam que o bombardeamento iônico da superfície e a radiação UV do plasma aumentam a taxa de nitretação, devido à maior remoção de impurezas que prejudicam a difusão do nitrogênio para dentro da amostra. Além disso, o bombardeamento iônico promove aumento da densidade de defeitos cristalinos na superfície e a temperatura local de impacto de íons para 40.000 °K, favorecendo a difusão. Isso faz com que ocorra mais facilmente formação dos nitretos ϵ e γ' que precipitaram nos primeiros 5 μm da camada nitretada a plasma DC. Ainda, pelo fato de o bombardeamento iônico ocorrer diretamente sobre a superfície da amostra, os elementos leves carbono, nitrogênio e oxigênio são facilmente arrancados, em comparação com o ferro, fazendo com que o aço sofra descarbonetação, caso não haja fornecimento de carbono na atmosfera. Como consequência há formação de fase γ' .

Já no caso da nitretação com tela ativa, o plasma interage diretamente com a tela (gaiola), mais especificamente com as bordas dos furos existentes na tela ativa. O que ocorre então, é que o sputtering acontece na tela e o arrancamento de íons de ferro e contaminantes idem. A recondensação, com formação de nitrogênio ativo libera essa espécie para nitretação da amostra no interior da tela ativa. As espécies ativas estão apenas excitadas na atmosfera dentro da tela ativa (gaiola) e a energia de colisão com a superfície da amostra é menor que no caso da nitretação a plasma DC. Assim a superfície das amostras, no caso da nitretação com tela ativa, recebe menor quantidade de íons de nitrogênio de alta energia, e a nitretação ocorre por adsorção de partículas neutras de nitrogênio (N) existentes no plasma. Nesse caso, não ocorre descarbonetação por incidência direta de plasma com consequente ausência de nitretos γ' na camada nitretada. Assim a microestrutura da camada nitretada é constituída predominantemente por martensita expandida, contendo pequena fração volumétrica de precipitados de nitretos ϵ (não visíveis ao microscópio eletrônico de varredura). A Figura 5.19 mostra esquematicamente os mecanismos anteriormente expostos.

Figura 5.19 – Mecanismos propostos na nitretação a plasma com tela ativa, a) Esquema da superfície da tela ativa, b) Esquema do interior do reator de plasma com tela ativa



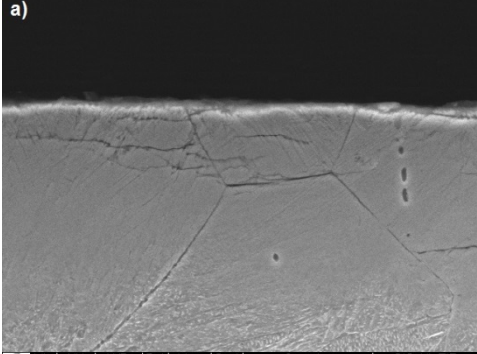
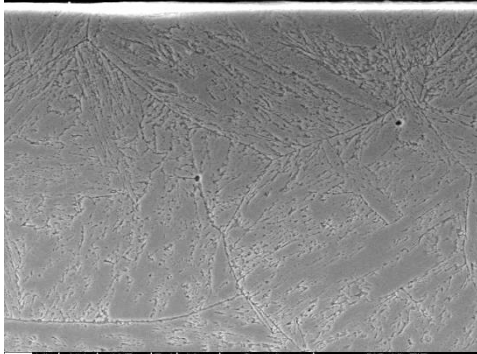
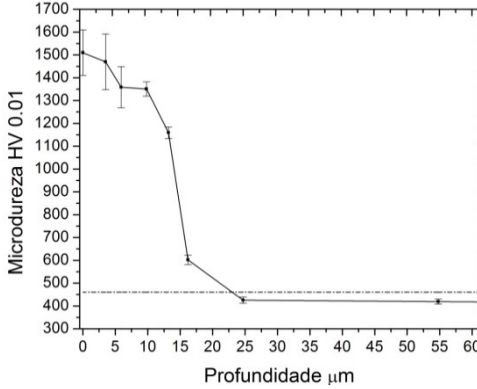
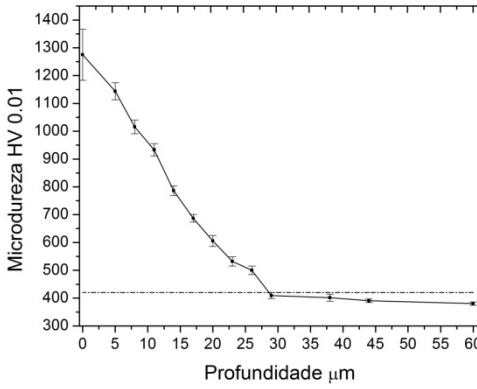
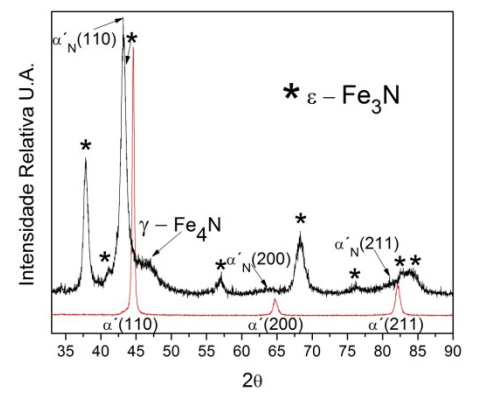
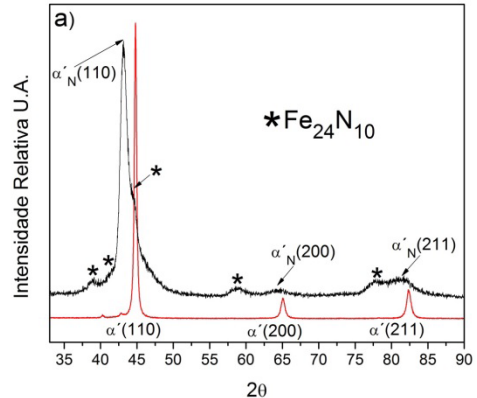
Fonte: O próprio autor

O gradiente de nitrogênio ao longo da camada nitretada fica evidenciado pela largura do pico da martensita expandida $\alpha'_N(110)$, como se mostra na Figura 5.18b, correspondente a diferentes valores de parâmetro de rede (espaçamento

interplanar) como consequência das diferentes quantidades de nitrogênio dissolvido nos interstícios da estrutura cristalina. É importante esclarecer que parte do deslocamento dos picos para a esquerda é resultado do desenvolvimento de esforços compressivos na camada nitretada (CHRISTIANSEN; SOMERS, 2009).

Wang *et al.* (2015) reportaram que a partir do tratamento de cementação gasosa em baixa temperatura conseguiram dissolver em solução sólida até 18 % at de carbono na ferrita delta de um aço inoxidável 17 – 7 PH, sendo a solubilidade máxima de carbono nessa fase de 0,15 % at. O padrão de difração de raios X não mostrou tetragonalidade na estrutura cristalina da ferrita ($c/a < 1,05$), ou seja, a estrutura cúbica de corpo centrado se manteve mesmo com os altos teores de carbono dissolvidos no reticulado. Além disso, não encontraram evidência de formação de carbonetos. Ambos os resultados sugerem que os átomos de carbono não se encontram localizados nos interstícios convencionais da estrutura cristalina. Propuseram que os átomos de carbono segregaram para o núcleo das discordâncias onde ficaram presos e imóveis, reduzindo a energia livre do sistema e retardando efetivamente a precipitação de carbonetos, tornando possível a enorme supersaturação de carbono na ferrita delta. Os resultados acima reforçam a hipótese de que elevadas concentrações de nitrogênio estejam dissolvidas no reticulado cristalino da martensita, formando a martensita expandida. A Tabela 5.1 mostra um resumo dos resultados da nitretação a plasma DC e a nitretação a plasma com tela ativa.

Tabela 5.1 – Tabela resumo dos resultados da nitretação a plasma DC e a nitretação a plasma com tela ativa

ASPECTO	NITRETAÇÃO A PLASMA TADICIONAL DC	NITRETAÇÃO A PLASMA COM TELA ATIVA
Microestrutura	 <p data-bbox="395 674 874 712">Composta por martensita expandida, nitretos de ferro ϵ-Fe₃N e γ'-Fe₄N</p>	 <p data-bbox="900 674 1378 712">Composta por martensita expandida e nitretos de ferro ϵ-Fe₂₄N₁₀</p>
Dureza e Espessura da Camada Nitretada	 <p data-bbox="395 1211 874 1272">Dureza máxima de 1510 ± 100 HV_{0,01} e espessura de 23 µm</p>	 <p data-bbox="900 1211 1378 1272">Dureza máxima de 1275 ± 92 HV_{0,01} e espessura de 28 µm</p>
DRX		

Fonte: O próprio autor

5.2.3 Nanoindentação instrumentada

A Tabela 5.2 e a Tabela 5.3 apresentam os valores das propriedades E^* , H , H/E^* e H^3/E^{*2} e W_e medidas no aço inoxidável AISI 410 e no aço nitretado, respectivamente.

Tabela 5.2 – Propriedades mecânicas do aço inoxidável martensítico AISI 410 medidas por nanoindentação instrumentada

AISI 410							
Indentação	E (GPa)	H (GPa)	H/E*	H ³ /E* ²	h _{max} (nm)	h _f (nm)	W _e (%)
1	202,5	4,65	0,023	0,002	233,5	196,7	15,8
2	195,0	5,01	0,026	0,003	226,3	187,1	17,3
3	188,6	4,36	0,023	0,002	241,9	205,3	15,1
4	179,3	4,33	0,024	0,003	244,0	206,6	15,3
5	185,7	4,49	0,024	0,003	238,7	204,5	14,3
6	186,1	4,93	0,026	0,003	228,6	190,4	16,7
7	189,9	4,55	0,024	0,003	237,0	201,6	14,9
8	188,8	4,80	0,025	0,003	231,3	194,3	16,0
9	192,5	4,88	0,025	0,003	229,2	193,8	15,4
10	184,4	4,76	0,026	0,003	232,7	196,5	15,6
MED	189,3	4,68	0,025	0,003	234,3	197,7	15,7
DESVP	6,37	0,24	0,0012	0,0004	5,9	6,6	0,9

Fonte: O próprio autor

Tabela 5.3 – Propriedades mecânicas do aço nitretado medidas por nanoindentação instrumentada

Aço Nitretado							
Indentação	E (GPa)	H (GPa)	H/E*	H ³ /E* ²	h _{max} (nm)	h _f (nm)	W _e (%)
1	195,3	14,16	0,073	0,074	145,0	75,6	47,9
2	189,2	13,03	0,069	0,062	150,5	82,6	45,1
3	199,0	14,60	0,073	0,079	142,7	75,6	47,1
4	200,0	14,46	0,072	0,076	142,8	77,3	45,9
5	194,2	13,70	0,071	0,068	146,8	81,0	44,8
6	189,2	12,91	0,068	0,060	151,1	85,8	43,2
7	188,6	13,02	0,069	0,062	150,8	83,7	44,5
8	190,1	12,52	0,066	0,054	152,7	87,9	42,5
9	185,3	13,63	0,074	0,074	148,9	80,9	45,7
10	176,8	13,06	0,074	0,071	152,7	84,3	44,8
MED	191,5	13,67	0,071	0,070	148,4	81,4	45,1
DESVP	7,4	0,75	0,003	0,008	3,8	4,2	1,6

Fonte: O próprio autor

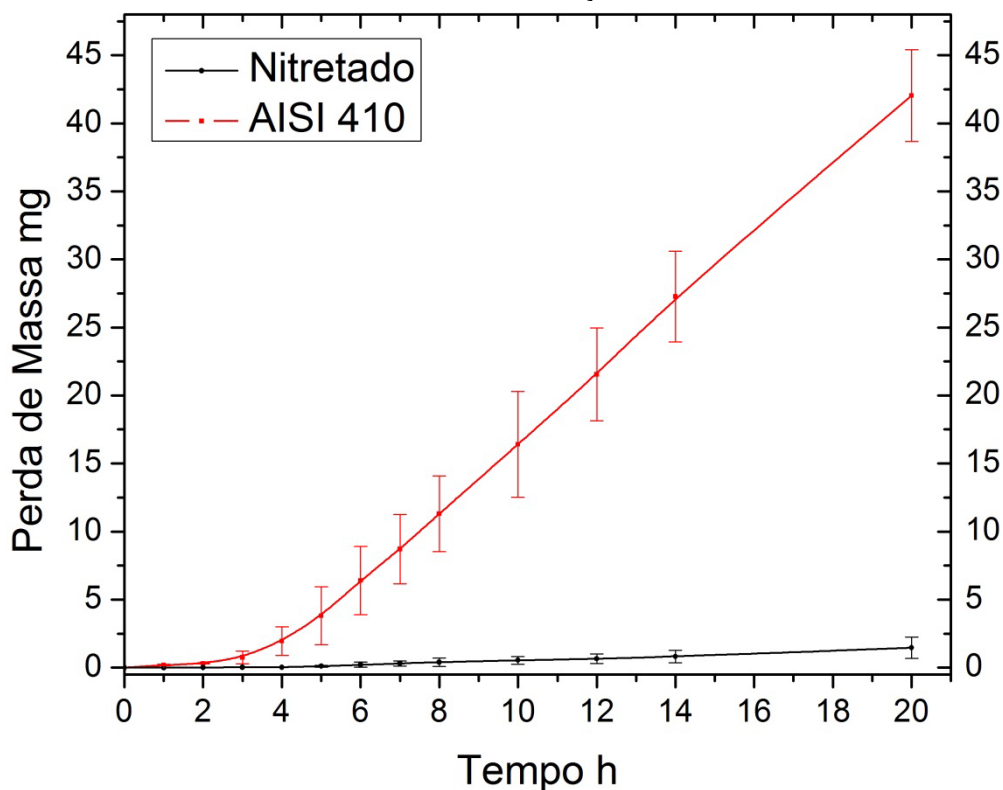
A nitretação a plasma com tela ativa em baixa temperatura não teve efeito no módulo de elasticidade, pois a martensita expandida e a martensita revenida apresentaram valores em média de 191,7 GPa e 189,3 GPa, respectivamente. Entretanto, a dureza da martensita revenida foi de 4,68 GPa e da martensita expandida foi de 13,67 GPa, ou seja, a formação de martensita expandida e a supersaturação de nitrogênio no reticulado resultaram em dureza quase três vezes maior do que a dureza da martensita revenida. A literatura reporta que a austenita expandida tem valores de dureza entre 14,5 e 18 GPa com módulo de elasticidade entre 225 e 260 GPa (TROMAS *et al.*, 2012). A martensita expandida mostrou maiores relações H/E^* e H^3/E^{*2} . Elevados valores nessas relações são desejáveis, pois permitem maior deformação elástica antes que ocorra a falha por deformação plástica ou por trincamento da camada, adicionalmente, evidenciam a capacidade do material para suportar altas pressões de contato, como as encontradas em componentes submetidos a variações intensas de pressão ou em aplicações de impacto de partículas, de jatos de líquido e de ondas de choque, tais como rotores de bombas, turbinas, hélices, tubulações entre outros.

Finalmente, a martensita expandida e a martensita revenida apresentaram valores de h_{max} e h_f muito diferentes entre si, fato refletido na recuperação elástica W_e , em média de 45 % para a martensita expandida e de somente 15,7 % para a martensita revenida. Esse comportamento elástico junto com o alto valor de dureza torna o tratamento de nitretação a plasma, com formação de martensita expandida, promissor para utilização em diferentes tipos de desgaste como erosão, erosão por cavitação e abrasão.

5.2.4 Erosão por cavitação

A Figura 5.20 mostra os resultados de perda de massa em função do tempo para o aço inoxidável AISI 410 temperado (1000 °C) e revenido (600 °C) e para o aço nitretado.

Figura 5.20 – Perda de massa acumulada em função do tempo do aço AISI 410 temperado e revenido a 600 °C e do aço nitretado



Fonte: O próprio autor

A diferença de comportamento entre as duas condições mostra uma relevante melhora após a nitretação a plasma. Os resultados mostraram que a menor perda de massa acumulada, após 20 horas de ensaio, corresponde ao aço nitretado com um valor médio de 1,56 mg. O aço inoxidável perdeu em média 42,04 mg, ou seja, no mesmo tempo de ensaio a perda de massa acumulada foi 27 vezes maior do que aquela do aço inoxidável nitretado. As taxas de desgaste foram de 2,56 mg/h para o aço AISI 410 e de 0,085 mg/h para o aço nitretado. Mesa, Pinedo e Tschiptschin (2010) avaliaram a resistência à erosão por cavitação do aço inoxidável UNS S31803 nitretado a partir de um tratamento duplex, composto por nitretação gasosa em alta temperatura seguido de nitretação a plasma DC. O tratamento duplex foi realizado com o intuito de obter austenita expandida sobre uma camada nitretada austenítica relativamente grossa e dura. Os resultados mostraram que após 64 horas de ensaio a perda

de massa acumulada e a taxa de desgaste⁷ foram de ~0,20 mg e ~0,006 mg/h respectivamente. Segundo os autores, o extraordinário aumento na resistência à erosão por cavitação foi atingido como consequência do maior suporte mecânico fornecido à austenita expandida pela camada nitretada austenítica formada por nitretação gasosa em alta temperatura.

Comparando os resultados de cavitação da nitretação a plasma DC com a nitretação a plasma com tela ativa, observa-se que a taxa de desgaste inicial de cavitação é muito alta e que mesmo após remoção da camada de 5 µm, a taxa de 0,36 mg/h é ainda bastante elevada, pois o aço nitretado com tela ativa resultou numa taxa de 0,085 mg/h. Isso indica que, provavelmente a precipitação de nitretos em profundidades maiores que 5 µm é ainda bastante intensa. Adicionalmente, a perda de massa do aço AISI 410 neste ensaio foi 2,6 vezes maior do que aquela reportada na seção 5.1.3, fato explicado a partir das diferentes durezas do aço AISI 410, produto das duas temperaturas de revenido empregadas neste trabalho. A dureza do aço revenido a 200 °C foi de 420 HV0,01, e para o aço revenido a 600 °C foi de 387 HV0,01. Vários pesquisadores reportaram um aumento de resistência à cavitação, com o aumento da dureza dos materiais. Heymann (1970) concluiu que, em materiais como aços carbono, ferros fundidos, aços inoxidáveis e muitas ligas não ferrosas, a resistência à cavitação aumenta aproximadamente com a dureza elevada à potência 5/2. Heathcock, Protheroe e Ball (1982) mostraram que a resistência à erosão por cavitação de aços inoxidáveis martensíticos temperados e revenidos dependem da dureza porque em ligas com estrutura e composição similar a resistência é função da dureza. A maior resistência à cavitação do aço nitretado com tela ativa é em parte devida à dureza da camada nitretada, da ordem de 1300 HV. Além disso, a microestrutura dessa camada nitretada não contém trincas subsuperficiais (como reportado no aço nitretado a plasma DC) ou vazios, favorecendo a resistência à cavitação, pois essas imperfeições diminuem a tenacidade da camada e aceleram o processo de dano. No caso da

⁷ Nesse trabalho os resultados de perda de massa acumulada e de taxa de desgaste foram reportados em g/m² e g/m²h respectivamente. Os valores foram convertidos a mg e mg/h para uma área de 0,0001986 m², valor da área exposta à cavitação segundo a norma ASTM G32 (1998).

nitretação a plasma com tela ativa, a precipitação dos nitretos de ferro ε -Fe₃N não prejudica a resistência à erosão por cavitação, provavelmente devido à sua precipitação coerente em escala nanométrica. A interface entre a martensita expandida e os nitretos de ferro não atua como pontos de nucleação de dano.

As maiores relações H/E^* e H^3/E^{*2} e a alta recuperação elástica da martensita expandida sugerem que essa fase sofreu deformação elástica durante os ensaios de erosão por cavitação. A energia de impacto liberada pelas ondas de choque foi elasticamente absorvida pela martensita expandida e posteriormente devolvida ao meio, sem apreciável deformação plástica ou considerável perda de massa. O tratamento de nitretação a plasma com tela ativa em baixa temperatura aumentou o limite de escoamento da martensita revenida, gerando um aumento na capacidade de deformação elástica da camada nitretada. O desempenho da camada nitretada foi controlado pela resistência à deformação elastoplástica dada pela martensita expandida. O extraordinário aumento na resistência à erosão por cavitação do aço nitretado é devido, portanto, ao aumento de dureza acompanhado pelo aumento da resposta elástica da martensita expandida. Como mostrado nas sessões 3.4.4 e 3.4.5, vários pesquisadores têm reportado que materiais com altos valores de dureza, de módulo de elasticidade e de características de absorção de energia indicam maior resistência à erosão por cavitação. Já no caso do aço AISI 410, a deformação dominante foi do tipo plástica, fato suportado pelo maior valor de profundidade residual h_f apresentado pela martensita revenida.

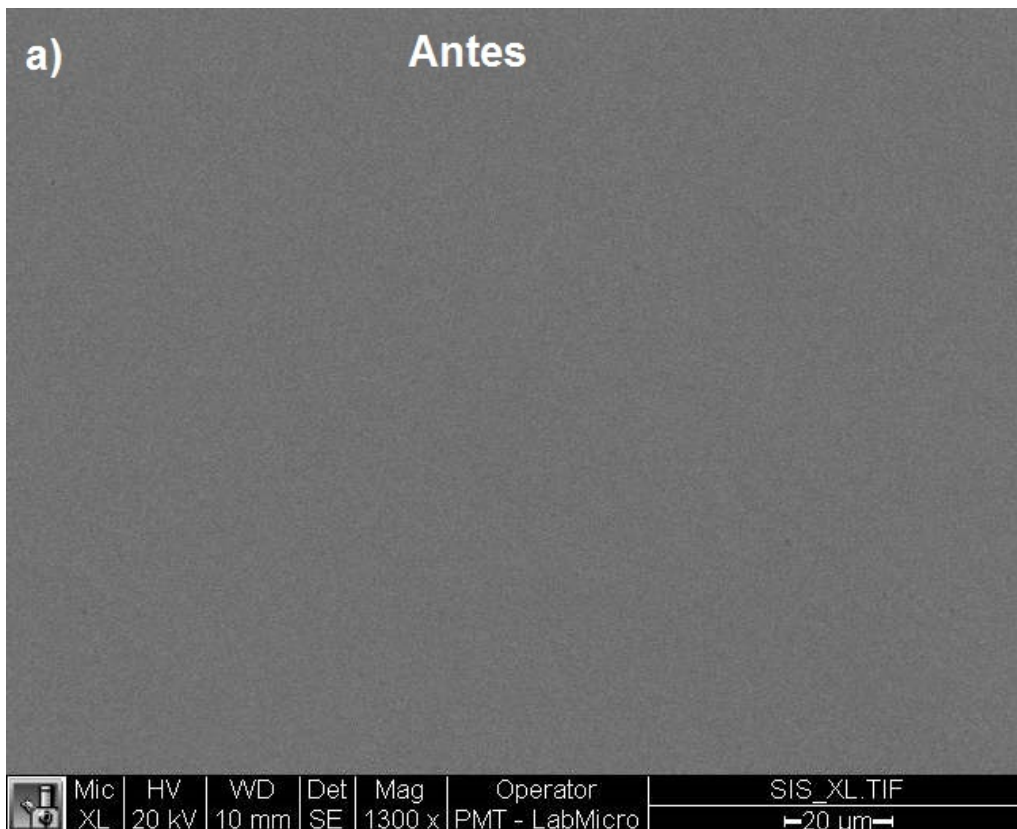
5.2.4.1 *Mecanismos de Desgaste*

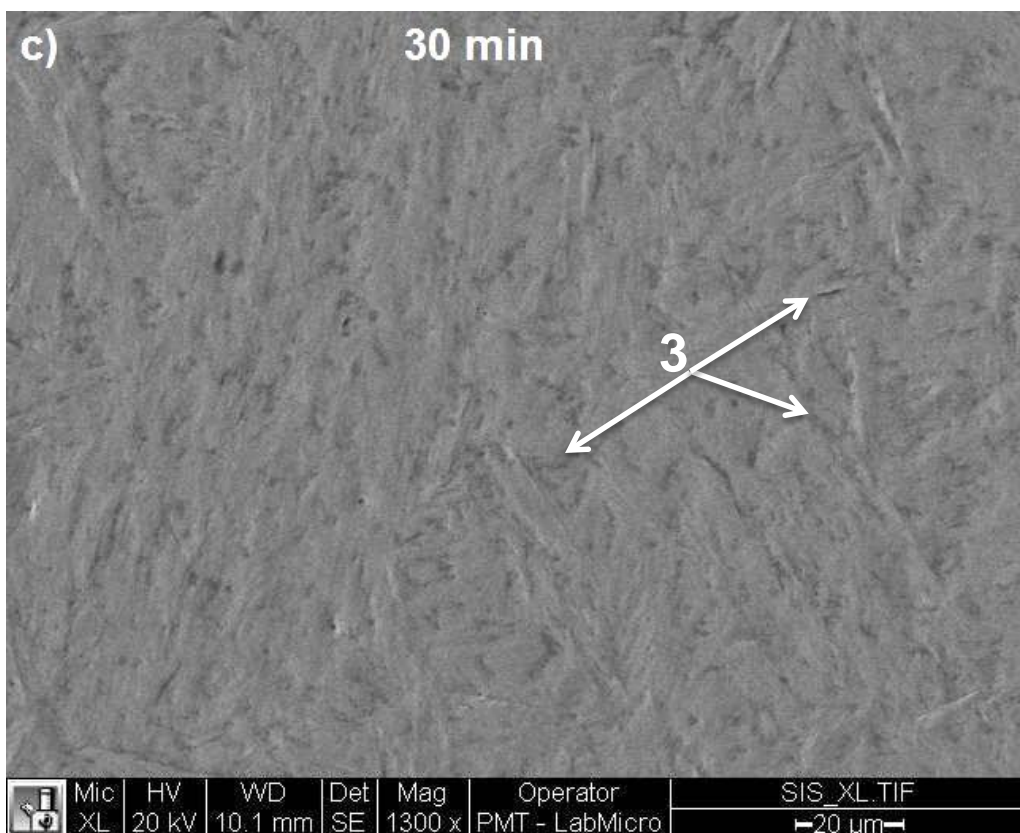
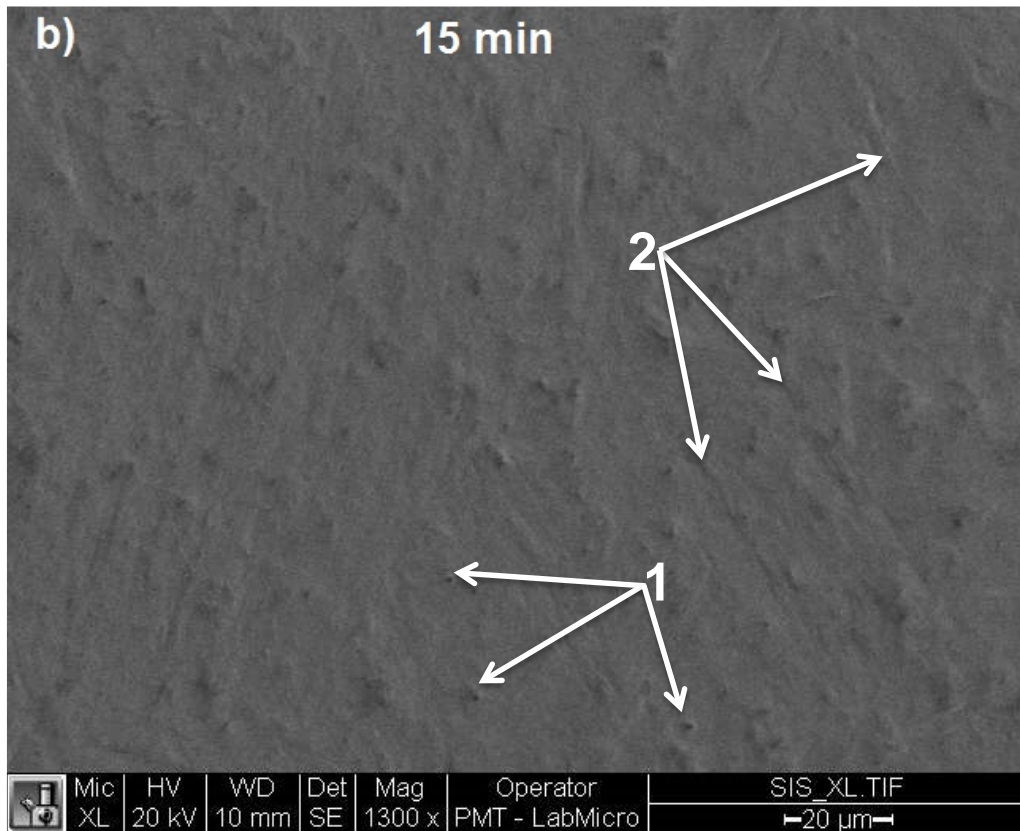
Aço AISI 410

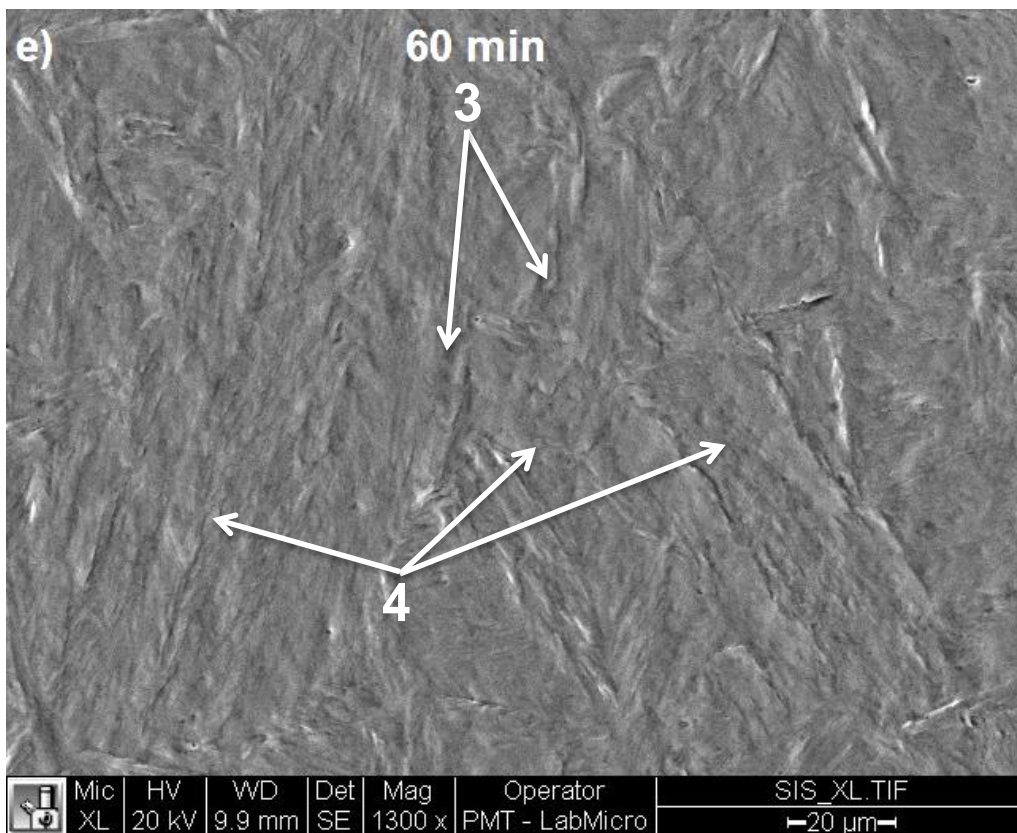
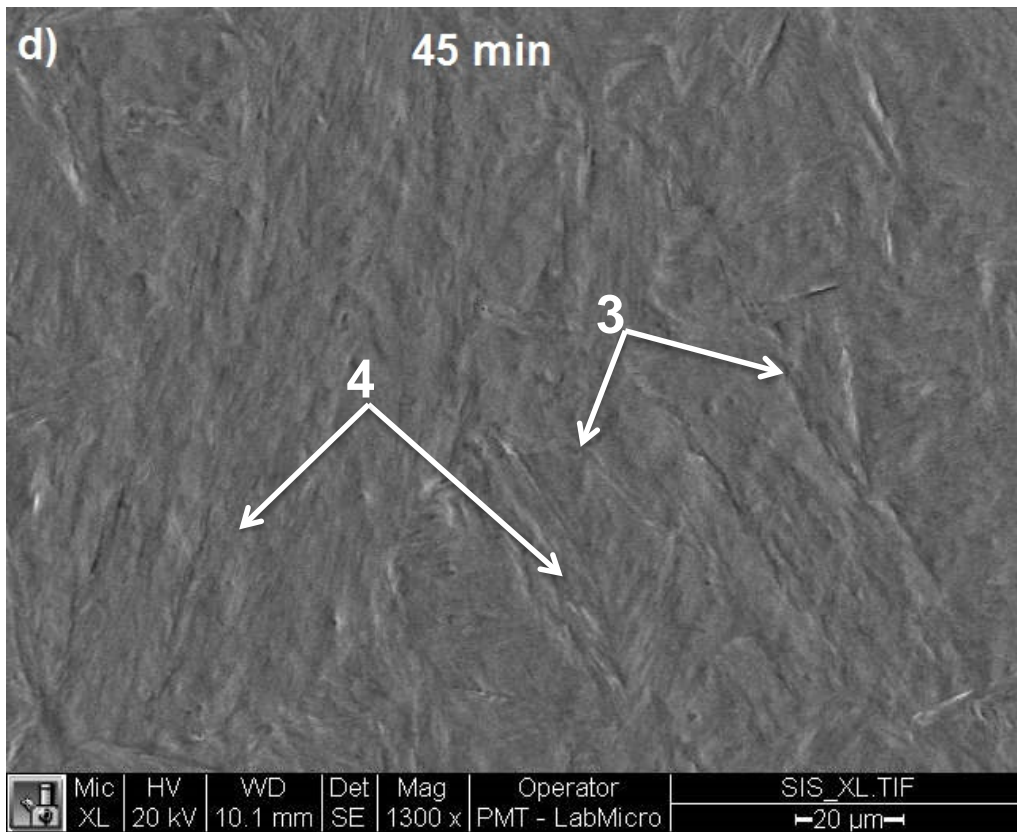
A Figura 5.21 mostra a evolução do dano durante a primeira hora de ensaio no aço AISI 410. Antes dos ensaios de erosão por cavitação, a superfície do aço foi lixada usando papéis lixa até número ASTM 1200 e em seguida polidas com panos impregnados de partículas de diamante de 6, 3 e 1 μ m.

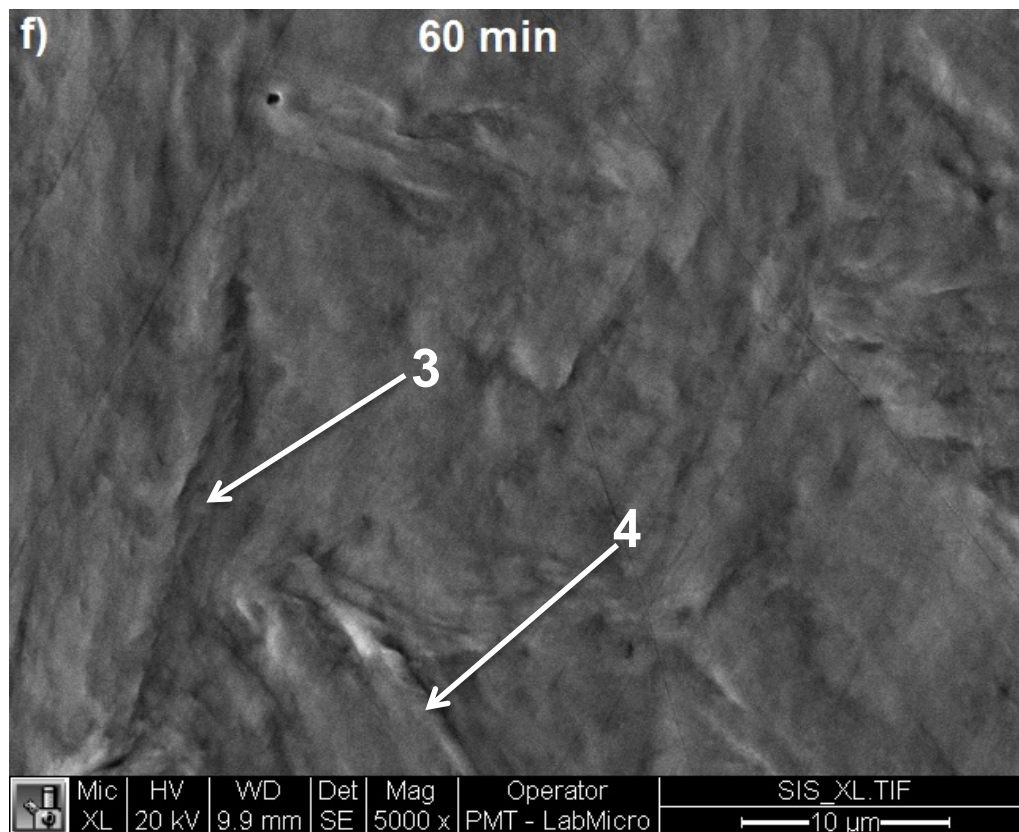
Veja-se na figura Figura 5.21b) que uma mudança apreciável aconteceu na superfície do aço durante os primeiros minutos de ensaio: foi criado um leve relevo como consequência da formação de pites muito pequenos (1) e suaves sulcos (2), indicando que a superfície se encontra submetida a deformação plástica. A partir dos 30 minutos de ensaio (Figura 5.21c até Figura 5.21f) pode se observar que os sulcos revelaram os antigos contornos de grão austeníticos (3), delineados devido ao fluxo de material. Adicionalmente, as ripas de martensita (4) também foram reveladas como consequência da deformação plástica. Neste ponto, a perda de massa acumulada foi bastante baixa (~0,19 mg) e o principal dano acontecendo na superfície do aço foi deformação plástica.

Figura 5.21 – Evolução do dano na primeira hora de ensaio no aço AISI 410, a) Antes do ensaio, b) Após 15 minutos de ensaio, c) Após 30 minutos de ensaio, d) Após 45 minutos de ensaio, e) e f) Após 60 minutos de ensaio. Pites pequenos (1), Sulcos (2), Antigo contornos de grão austeníticos (3), Ripas de Martensita (4). MEV





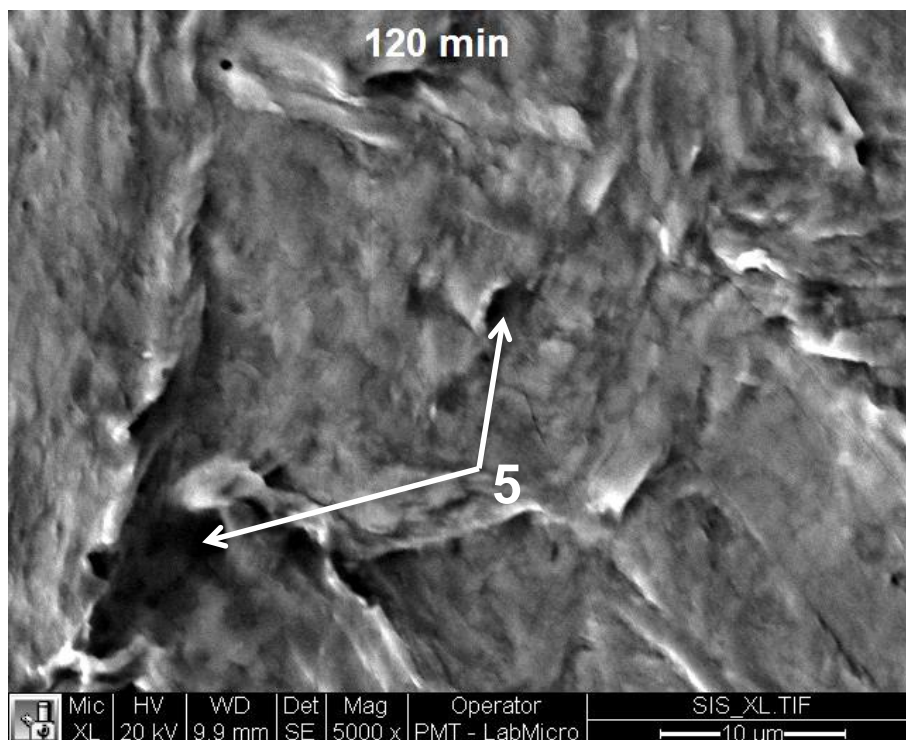
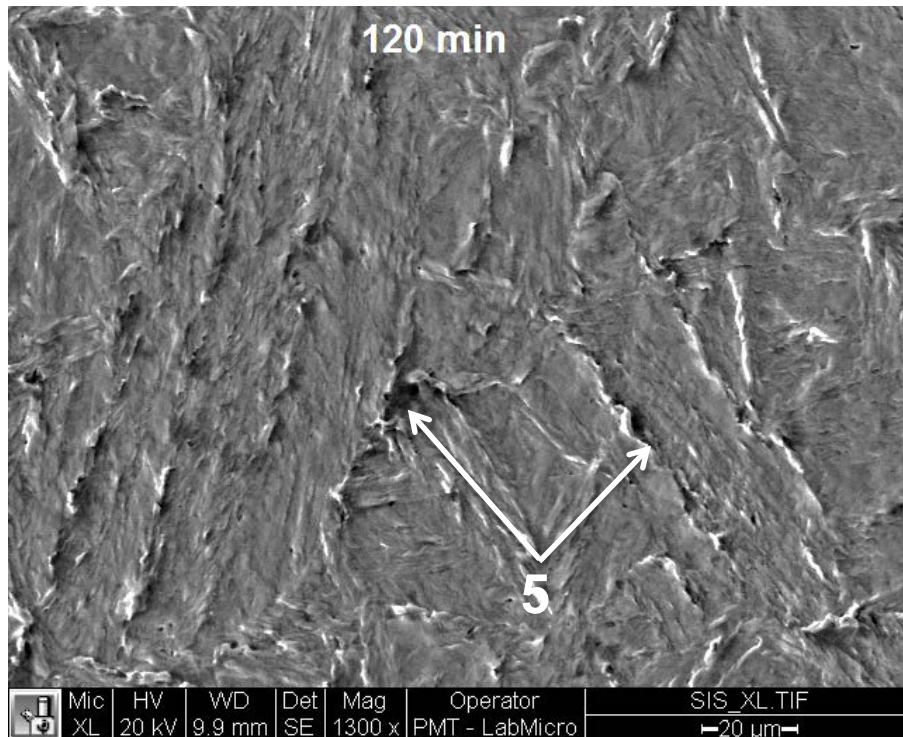




Fonte: O próprio autor

Após 120 minutos aumentou o nível de deformação plástica criando cavidades (5) ao longo dos contornos das ripas de martensita e nos antigos contornos de grão da austenita. Além disso, os contornos das ripas e os antigos contornos de grão atuam como barreiras para o fluxo de material, causando uma acumulação de massa deformada nestas imperfeições, criando protuberâncias na superfície como mostrado na Figura 5.22. Neste ponto, a perda de massa acumulada foi de ~0,30 mg indicando que um pouco de material foi arrancado das protuberâncias. Além disso, é possível inferir que a remoção de massa a partir das protuberâncias aconteceu principalmente a través de um mecanismo dúctil, deixando paredes finas devido a estrição de material (necking).

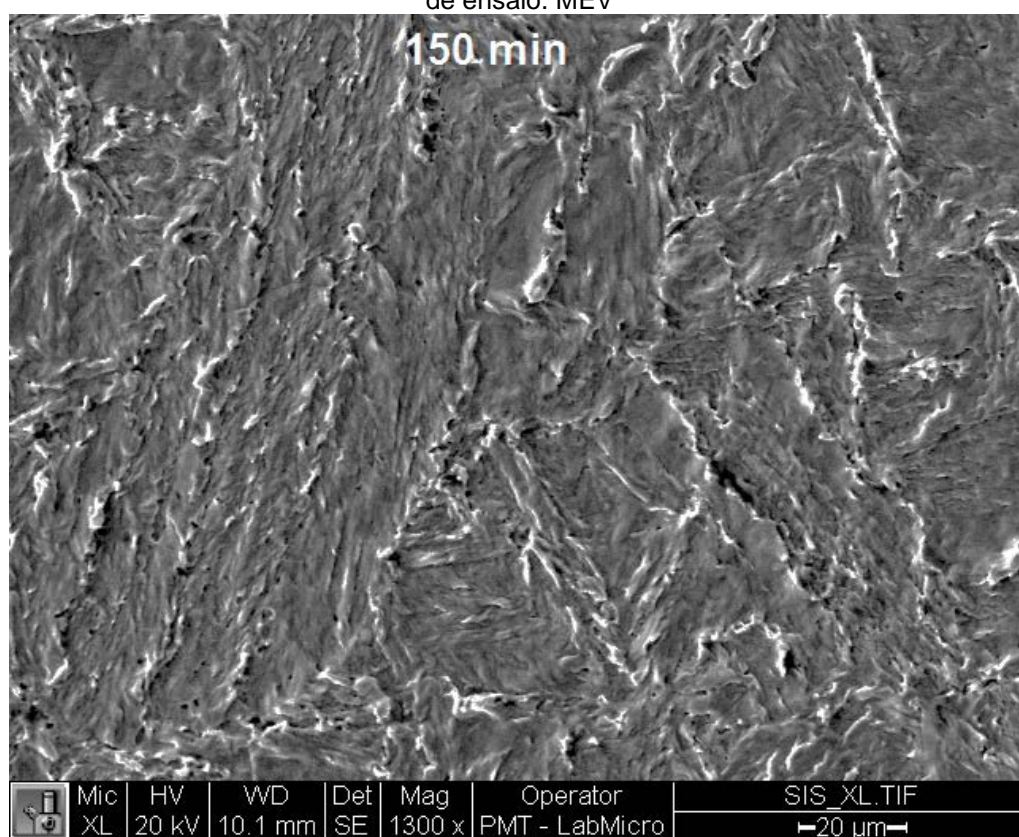
Figura 5.22 – Cavidades (5) e protuberâncias criadas pelo acúmulo de massa nos contornos das ripas de martensita e nos antigos contornos de grão austenítico após 120 minutos de ensaio.
MEV

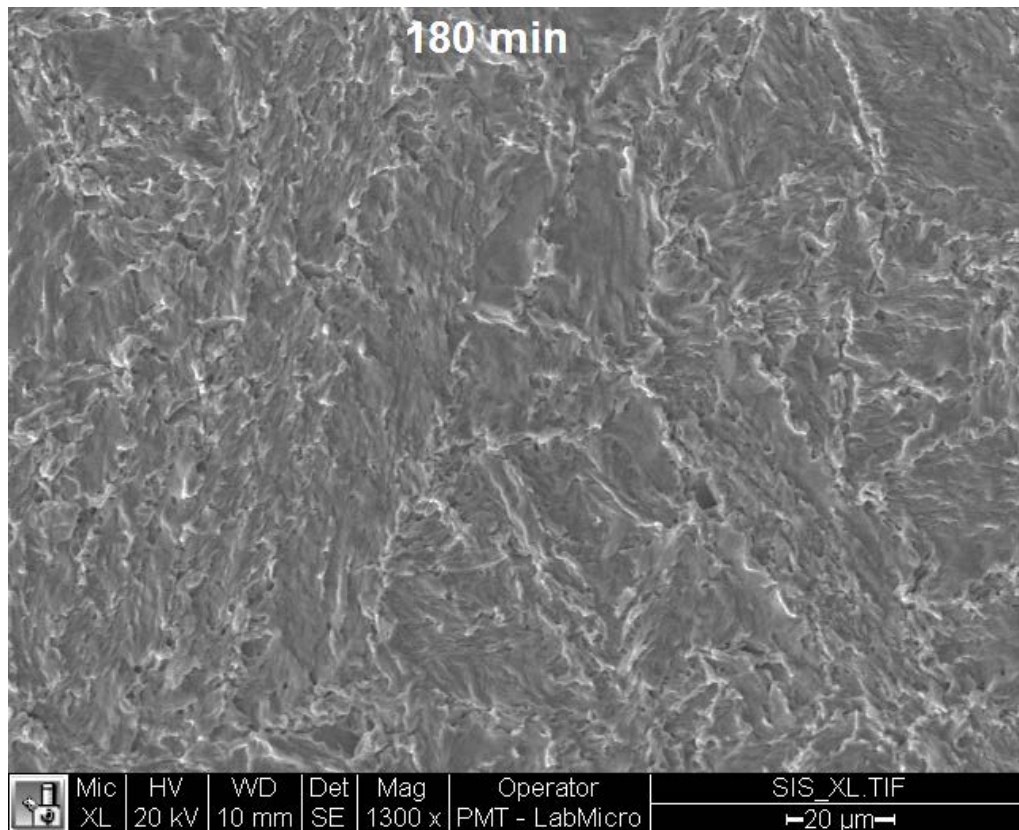


Fonte: O próprio autor

Durante o intervalo compreendido entre 150 e 180 minutos, a aparência da superfície sofreu uma forte mudança devido à remoção das protuberâncias, como mostrado na Figura 5.23. O dano na superfície aconteceu por deformação plástica e finalmente por mecanismos de fratura dúctil. O principal mecanismo de falha observado foi fadiga. A perda de massa acumulada após 180 minutos de ensaio foi de $\sim 0,75$ mg.

Figura 5.23 – Remoção de massa a partir do acúmulo de material deformado nas protuberâncias a través de um mecanismo de fratura dúctil no intervalo compreendido entre 150 e 180 minutos de ensaio. MEV





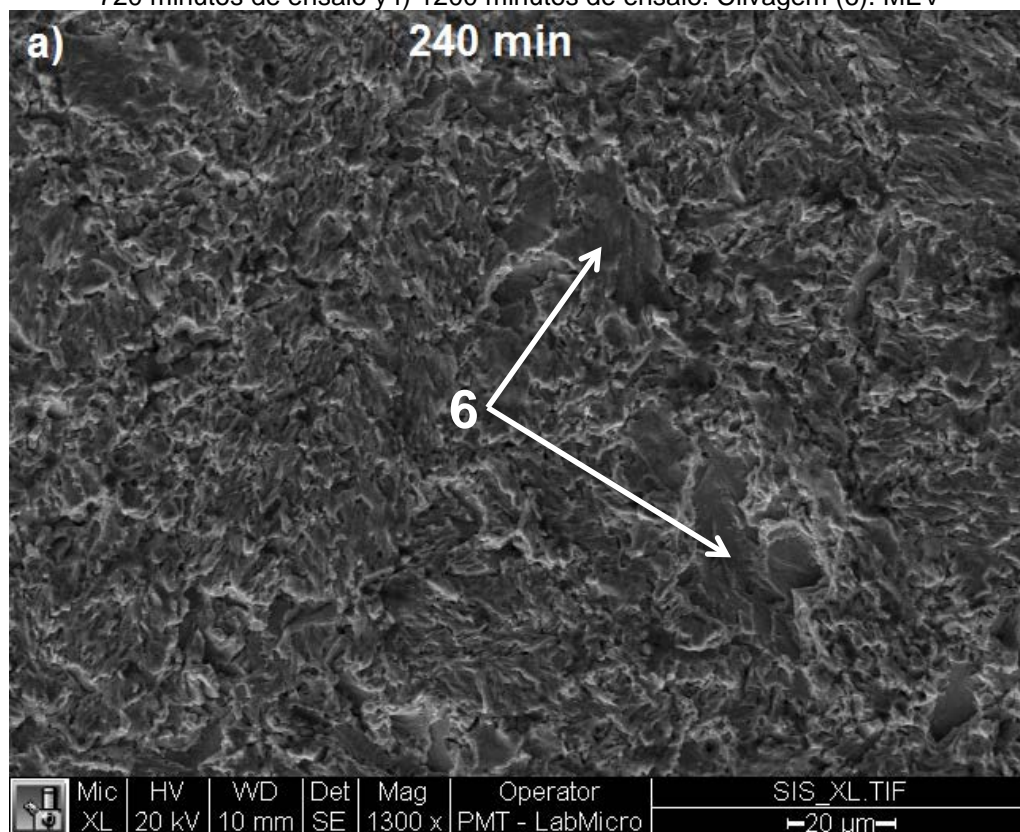
Fonte: O próprio autor

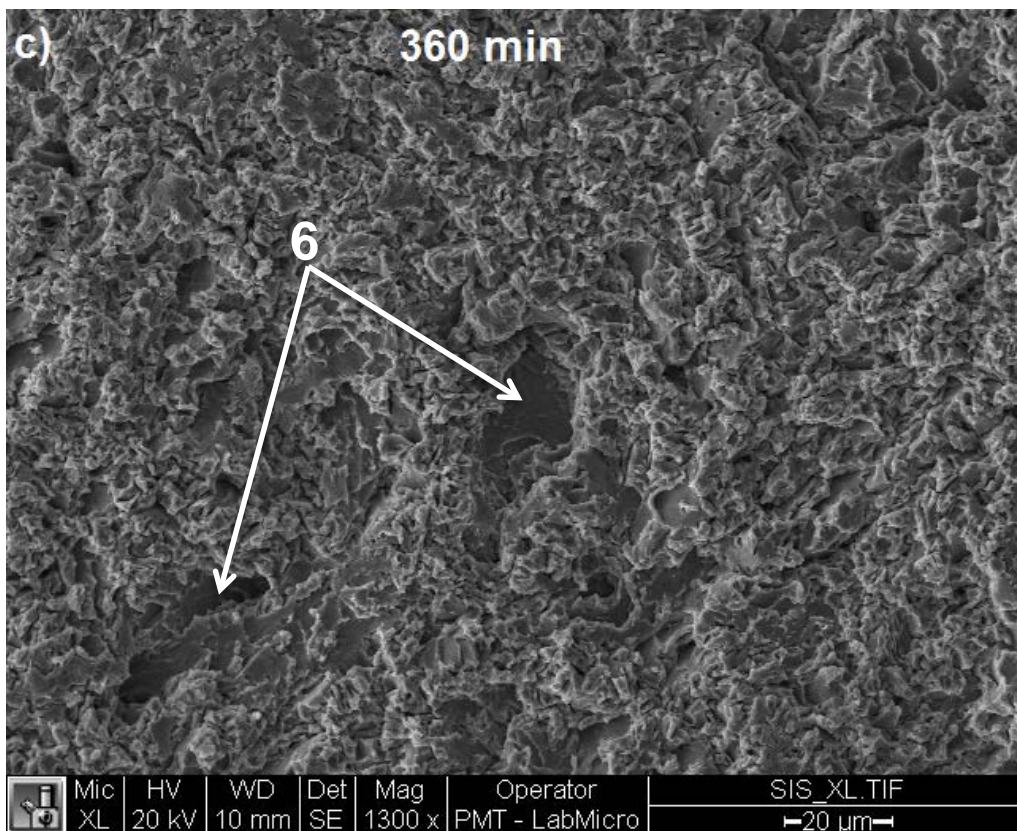
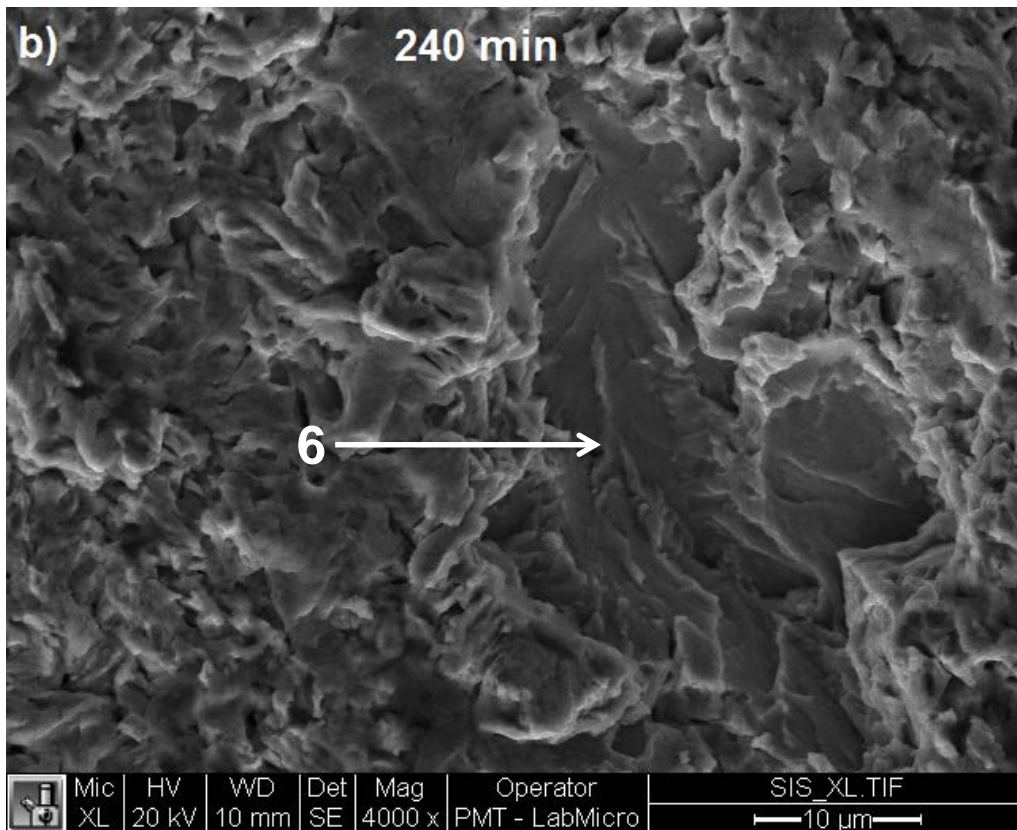
Contudo, a partir dos 180 minutos de ensaio o aço AISI 410 mudou o comportamento dúctil para frágil, provavelmente devido à presença de pequenas cavidades na superfície. As ondas de choque induziram nessas cavidades um estado triaxial de tensões, mudando o comportamento mecânico da superfície deformada de dúctil para frágil⁸, conseqüentemente, trincas são capazes de se propagar rapidamente por clivagem (6) sem deformação plástica significativa. O aço AISI 420 mostrou essa resposta frágil até o final do ensaio como se mostra na Figura 5.24. Matsumara, Okumoto e Saga (1979) mostraram que em materiais metálicos o tipo de fratura ocasionado por erosão cavitação sofre geralmente uma transição de dúctil para frágil com o decorrer do tempo. No início do dano, a superfície é atacada uniformemente e o material é removido por fratura dúctil. A seguir, formam-se buracos os quais crescem devido à ocorrência de fratura frágil. A principal causa para ocorrer essa mudança de mecanismo de

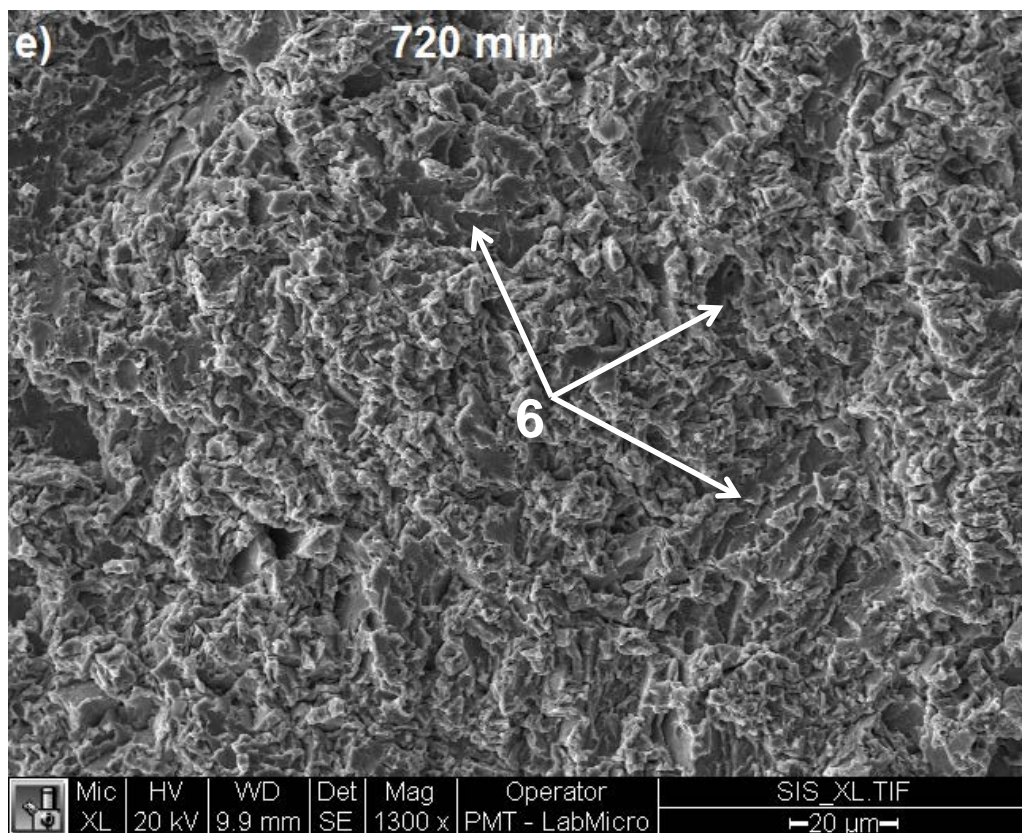
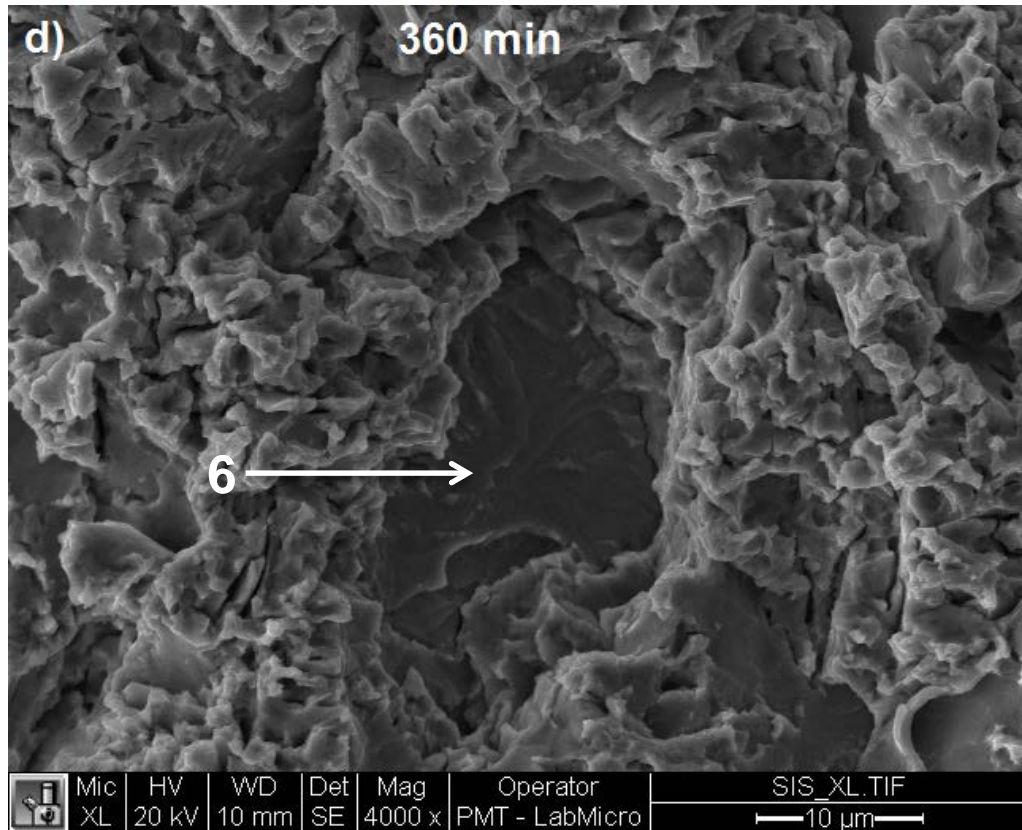
⁸ Fatores que aumentam a fragilidade nos aços: diminuição da temperatura, aumento na velocidade da taxa de encruamento, estado triaxial de tensões.

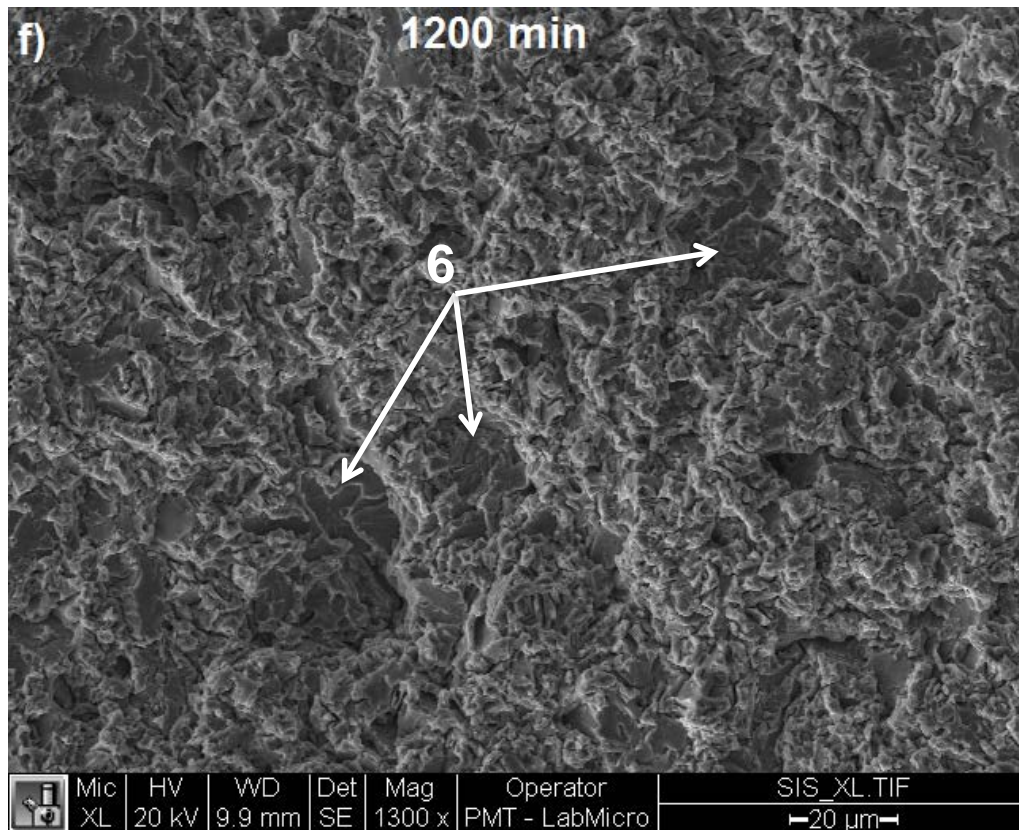
fratura obedece ao encruamento por deformação plástica dos materiais metálicos. Além do encruamento por deformação, características dos materiais como propriedades mecânicas, composição química e microestrutura têm influência nessa transição no tipo de fratura. O estado de tensões no interior e na vizinhança de pites e crateras é complexo e favorece, também, a fratura frágil. Preece; Vaidya e Dakshinamoorthy (1979) também mostraram para o ferro e aços carbono essa mudança no comportamento de dúctil para frágil, que ocasionou os dois modos diferentes de remoção de material.

Figura 5.24 – Remoção de material devido a clivagem a partir de ~180 minutos de ensaio até o final do ensaio. a) e b) após 240 minutos de ensaio, c) e d) após 360 minutos de ensaio, e) Após 720 minutos de ensaio y f) 1200 minutos de ensaio. Clivagem (6). MEV





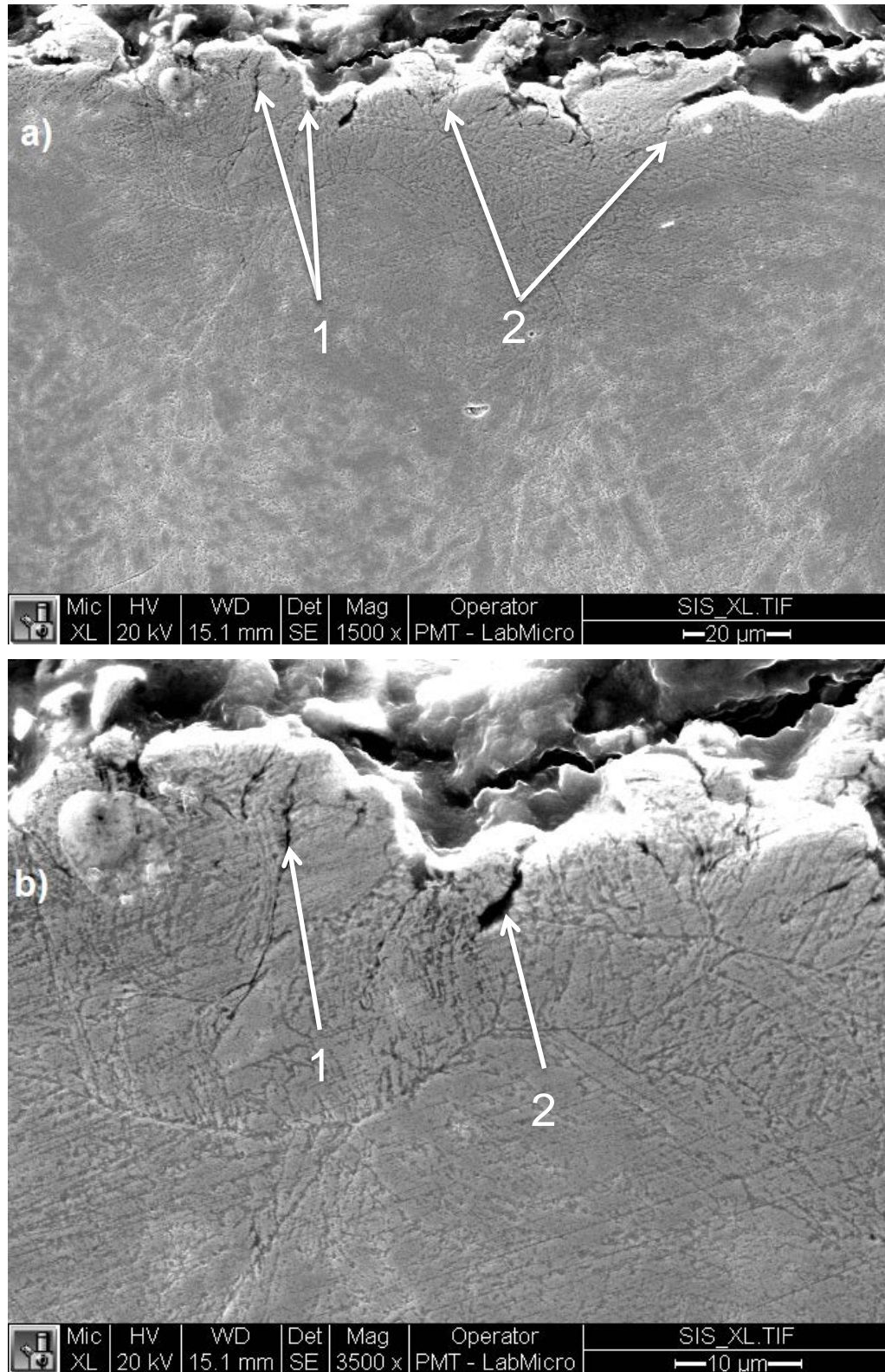




Fonte: O próprio autor

A Figura 5.25 mostra imagens da seção transversal do aço AISI 410 após 20 horas de ensaio. Veja-se que as trincas que se formam na superfície se propagaram para dentro do material pelo interior dos grãos (1) e pelos antigos contornos de grão austeníticos (2). A remoção de material foi produzida pela coalescência dessas trincas. As crateras e os pites não se encontram associados de alguma maneira aos contornos de grão ou a qualquer outra característica microestrutural; eles aparecem na superfície dentro dos grãos ou próximos aos contornos de grão de maneira aleatória. Após certo tempo, a deformação na superfície é governada exclusivamente pela formação de crateras.

Figura 5.25 – Seção transversal do aço AISI 410 após 20 horas de ensaio, a) 1500x e b) 3500x.
MEV

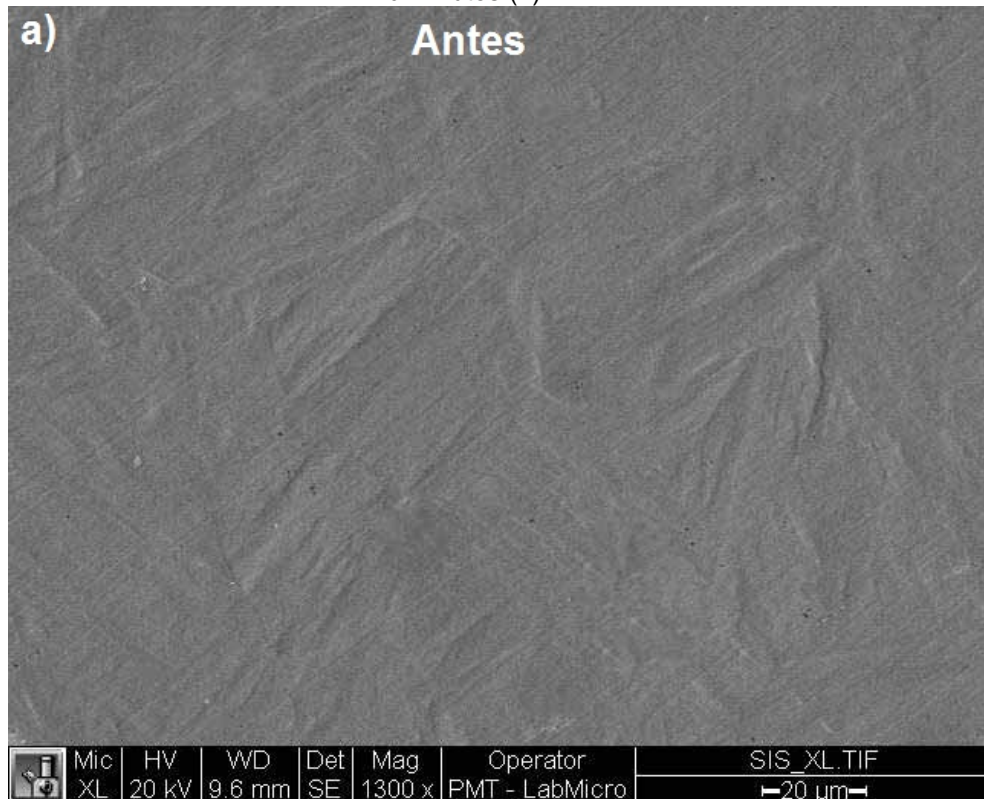


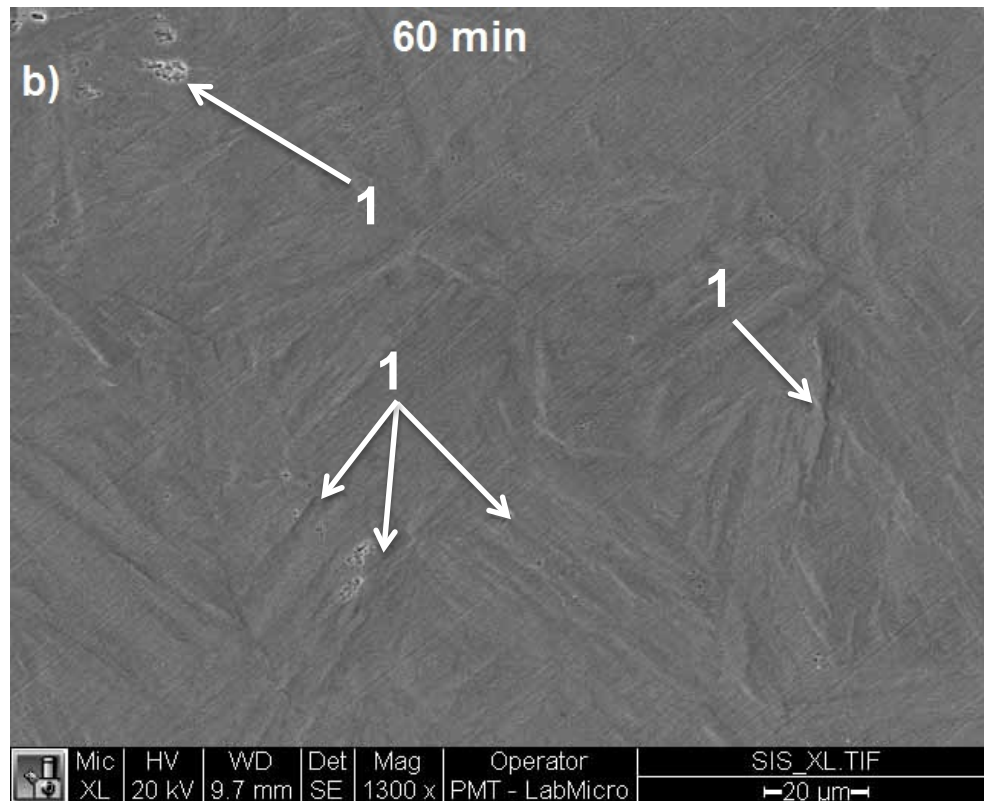
Fonte: O próprio autor

Aço Nitretado

A Figura 5.26 mostra a superfície do aço nitretado antes do ensaio e após 60 minutos de ensaio.

Figura 5.26 – Superfície do aço nitretado a) antes do ensaio b) após 60 minutos de ensaio. Poros diminutos (1). MEV

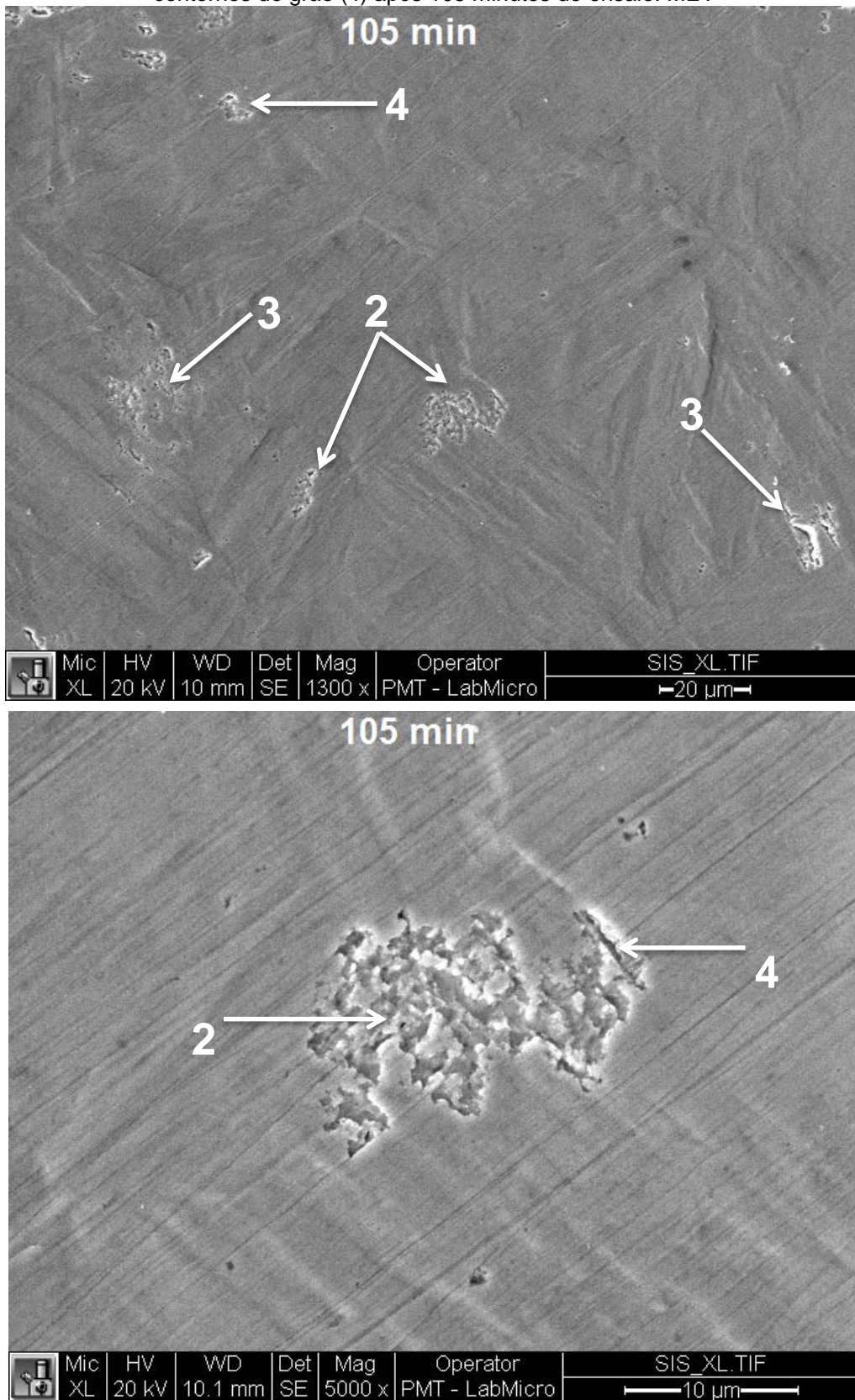




Fonte: O próprio autor

Durante os primeiros 60 minutos de ensaio, alguns poros diminutos (1) apareceram dentro de alguns grãos, porém, de maneira geral, a superfície do aço nitretado não apresentou uma mudança significativa e a maioria dos grãos permaneceu intacta, sustentando o fato que a martensita expandida absorveu elasticamente o impacto das ondas de choque sem se deformar plasticamente. Após 105 minutos, aumentou o número dos poros dentro dos grãos (2), adicionalmente, novos poros foram nucleados em outros grãos (3) como também nos contornos de grão (4), como mostrado na Figura 5.27. Além disso, pode-se observar nessa Figura que o dano dentro dos grãos nucleou nos contornos de ripa da martensita.

Figura 5.27 – Poros dentro dos grãos (2), nucleação de novo poros em outros grãos (3) e nos contornos de grão (4) após 105 minutos de ensaio. MEV

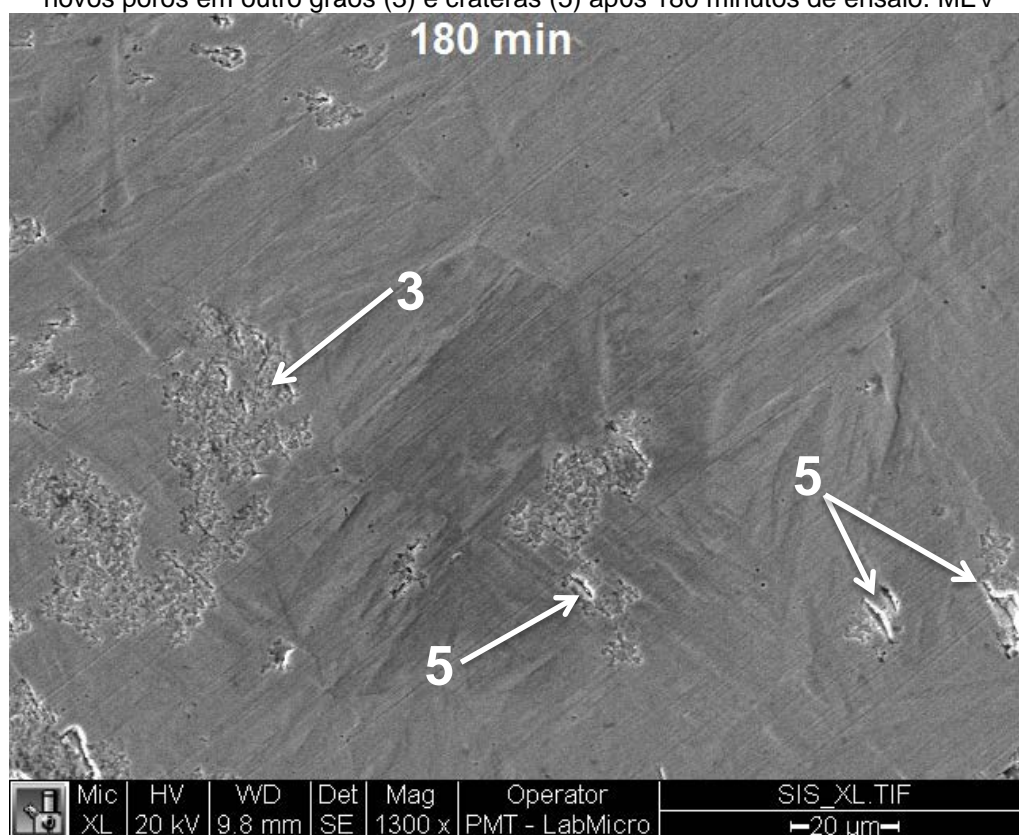


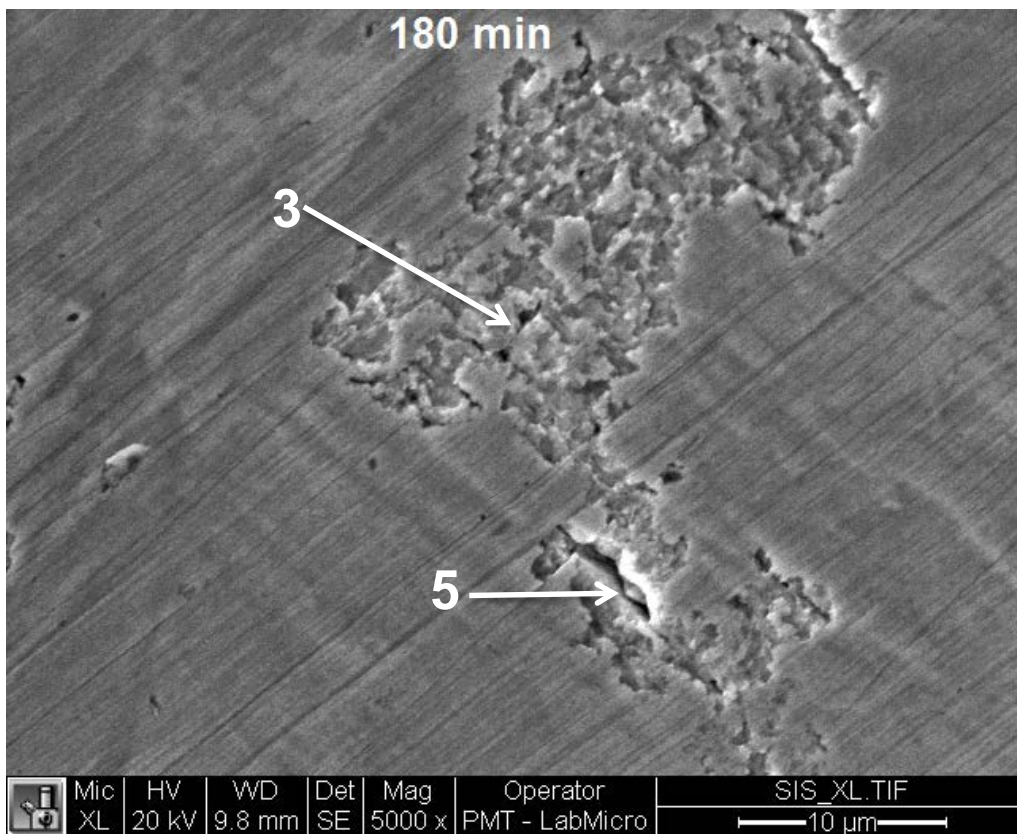
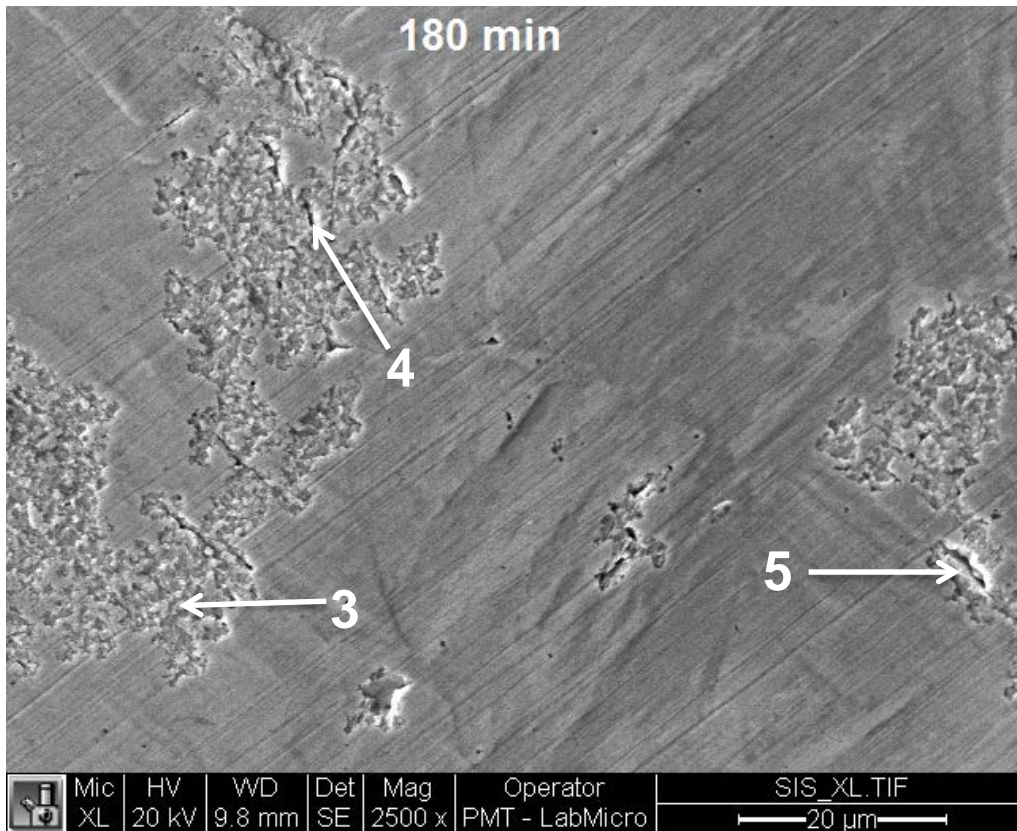
Fonte: O próprio autor

O processo de nucleação de poros dentro dos grãos e nos contornos de grão ao longo da superfície aumentou com o tempo de exposição. Partículas de desgaste foram removidas da superfície, como é possível observar para 180 e 300 minutos de ensaio na Figura 5.28 e na Figura 5.29.

Adicionalmente, alguns dos poros iniciais aumentaram de tamanho e profundidade, convertendo-se em crateras (5), particularmente aqueles localizados nas ripas da martensita. É possível inferir que a remoção de material foi por fratura frágil sem deformação plástica.

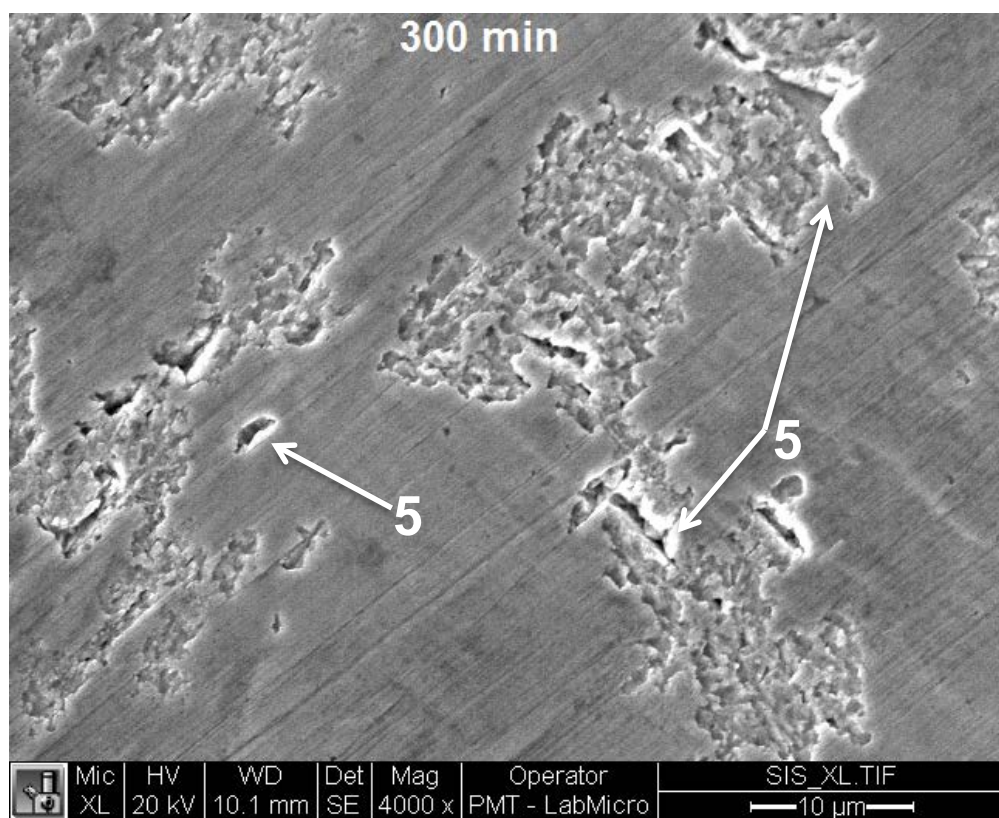
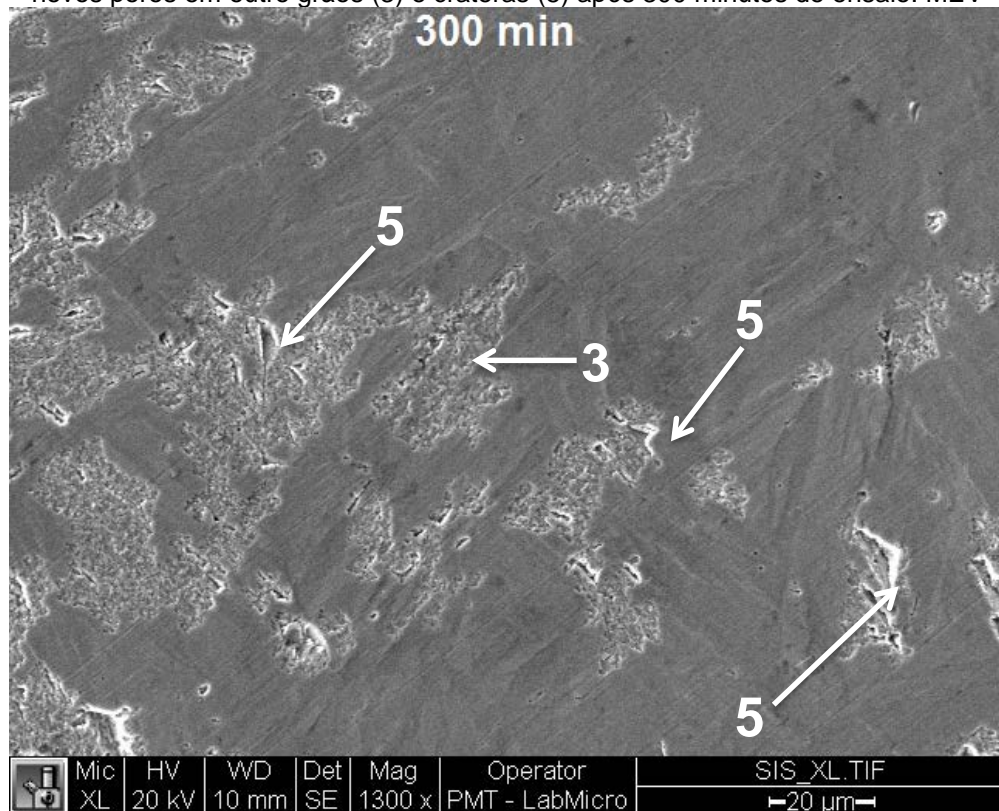
Figura 5.28 – Aumento na nucleação de poros dentro dos grãos (2) e nos contornos de grão (4), novos poros em outro grãos (3) e crateras (5) após 180 minutos de ensaio. MEV





Fonte: O próprio autor

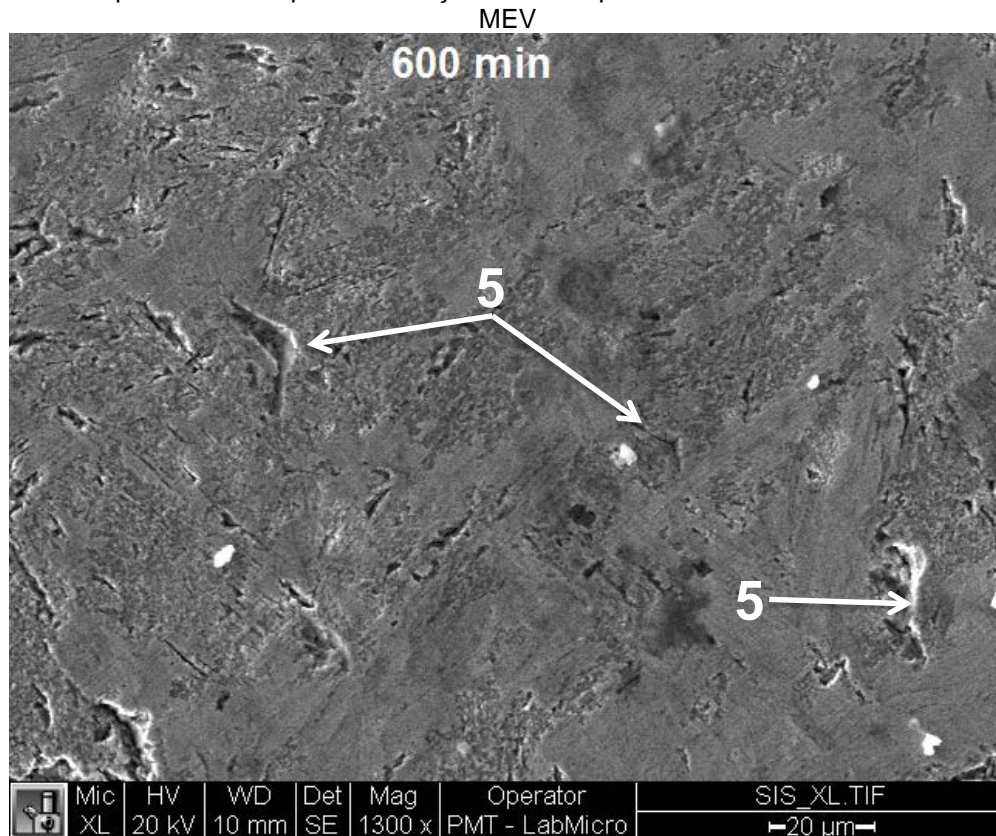
Figura 5.29 – Aumento na nucleação de poros dentro dos grãos (2) e nos contornos de grão (4), novos poros em outro grãos (3) e crateras (5) após 300 minutos de ensaio. MEV

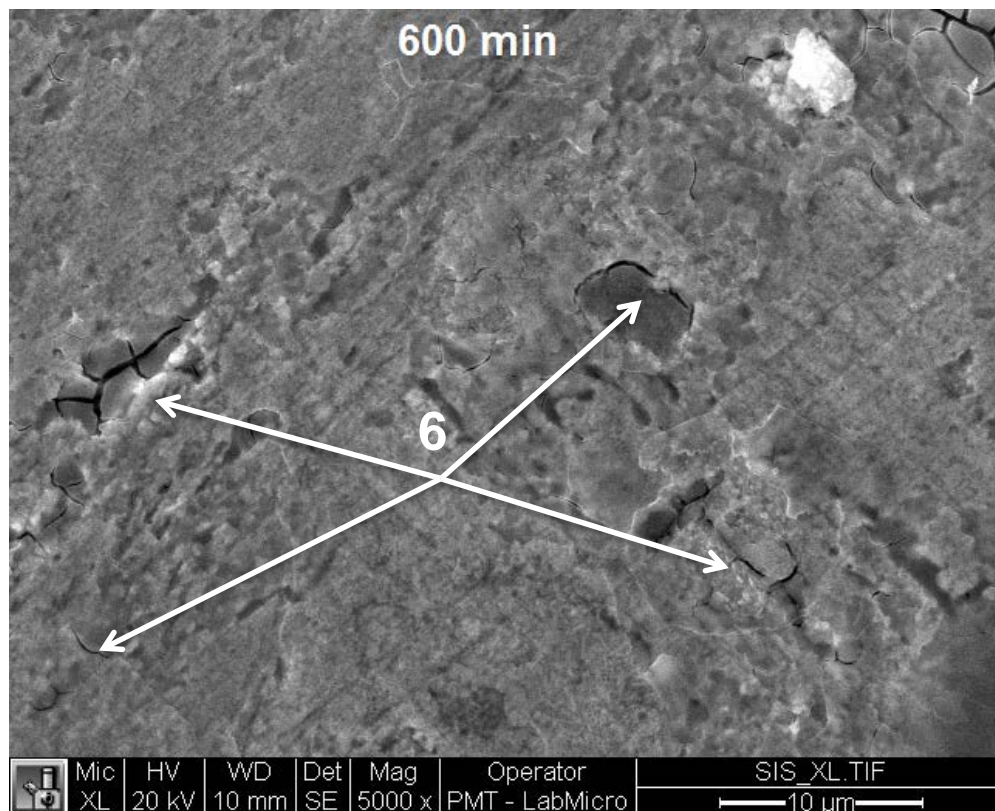


Fonte: O próprio autor

O processo de nucleação e crescimento dos poros avançou e se espalhou por toda a superfície para 600 minutos de ensaio, como mostrado na Figura 5.30. A superfície original foi removida completamente, porém, contornos de grão e crateras ainda podem ser observados. A camada nitretada mostrou um comportamento frágil e algumas trincas (6) nuclearam dentro das crateras. Neste ponto, a perda de massa acumulada foi de ~0,54 mg, indicando que a remoção de material aconteceu em uma camada muito fina na superfície, em vez de penetrar para regiões mais profundas do aço nitretado, ou seja, a profundidade de penetração do dano no aço nitretado foi bastante baixo.

Figura 5.30 – Aparência da superfície do aço nitretado após 600 minutos de ensaio. Crateras (5).

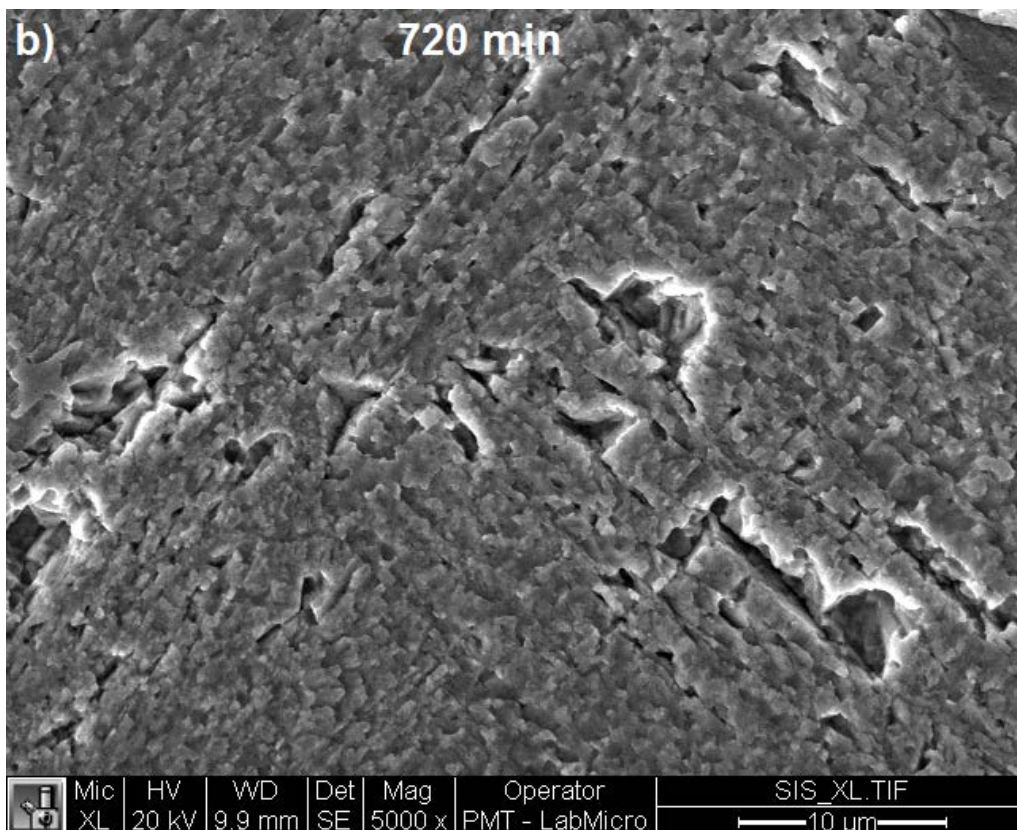
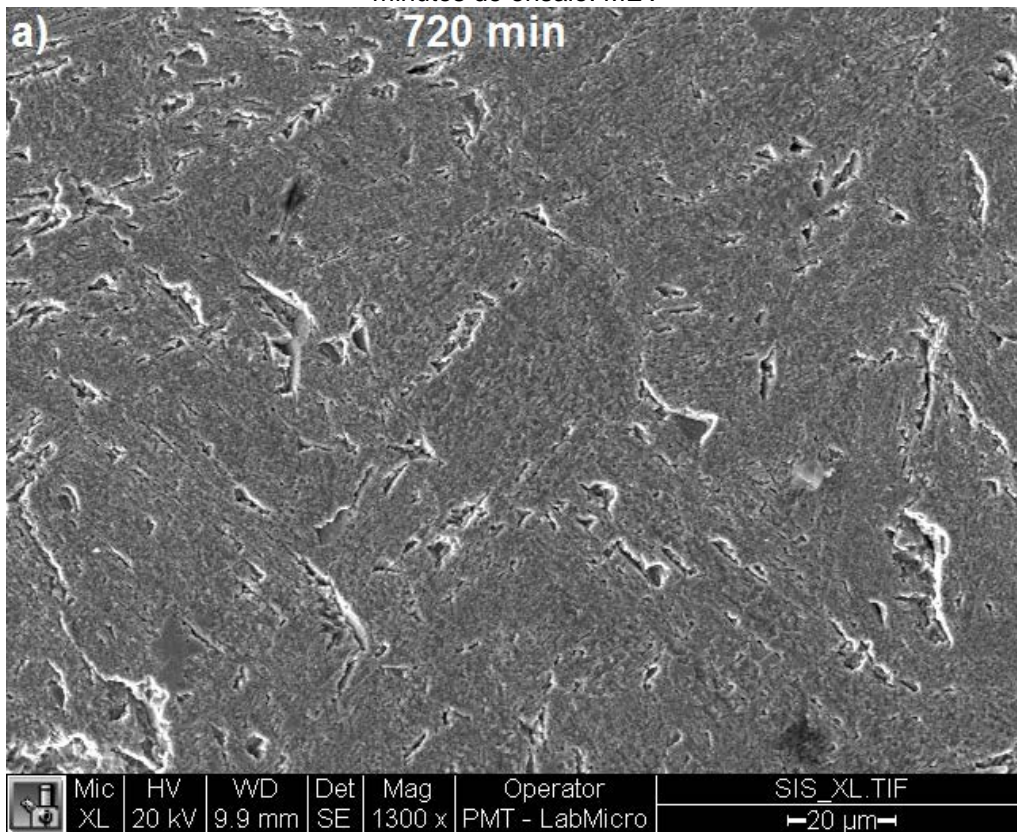


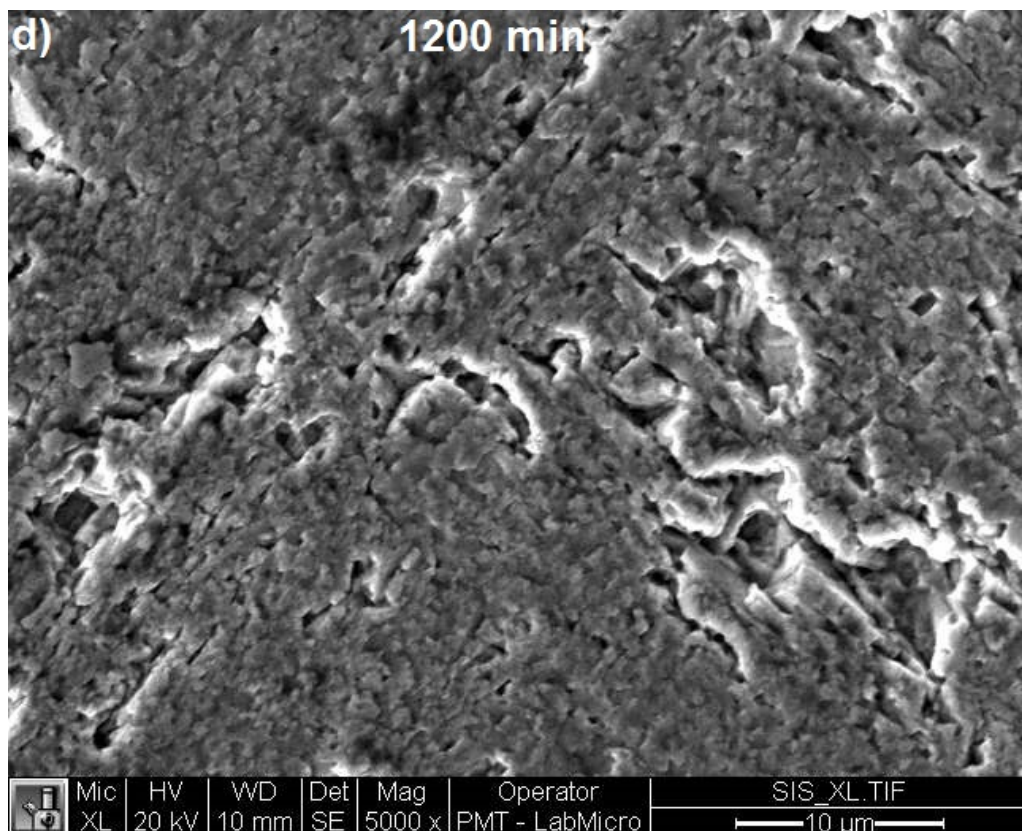
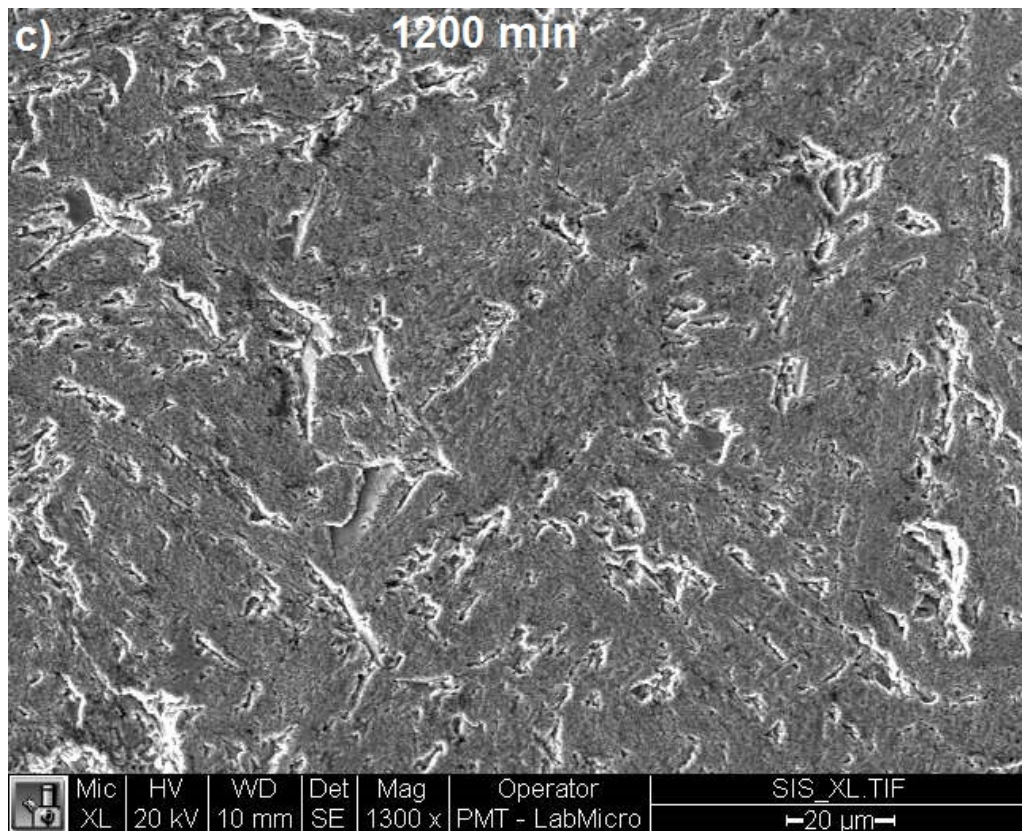


Fonte: O próprio autor

A Figura 5.31 mostra a evolução do dano após 720 e 1200 minutos de ensaio. Observa-se que a camada nitretada teve um comportamento frágil durante todo o ensaio, novas crateras foram formadas e a remoção de massa continuou acontecendo nessas crateras e nos grãos da superfície, por fratura frágil, sem evidência de deformação plástica. O principal mecanismo de falha observado foi fadiga.

Figura 5.31 – Superfície do aço nitretado, a) e b) após 720 minutos de ensaio e c) e d) após 1200 minutos de ensaio. MEV

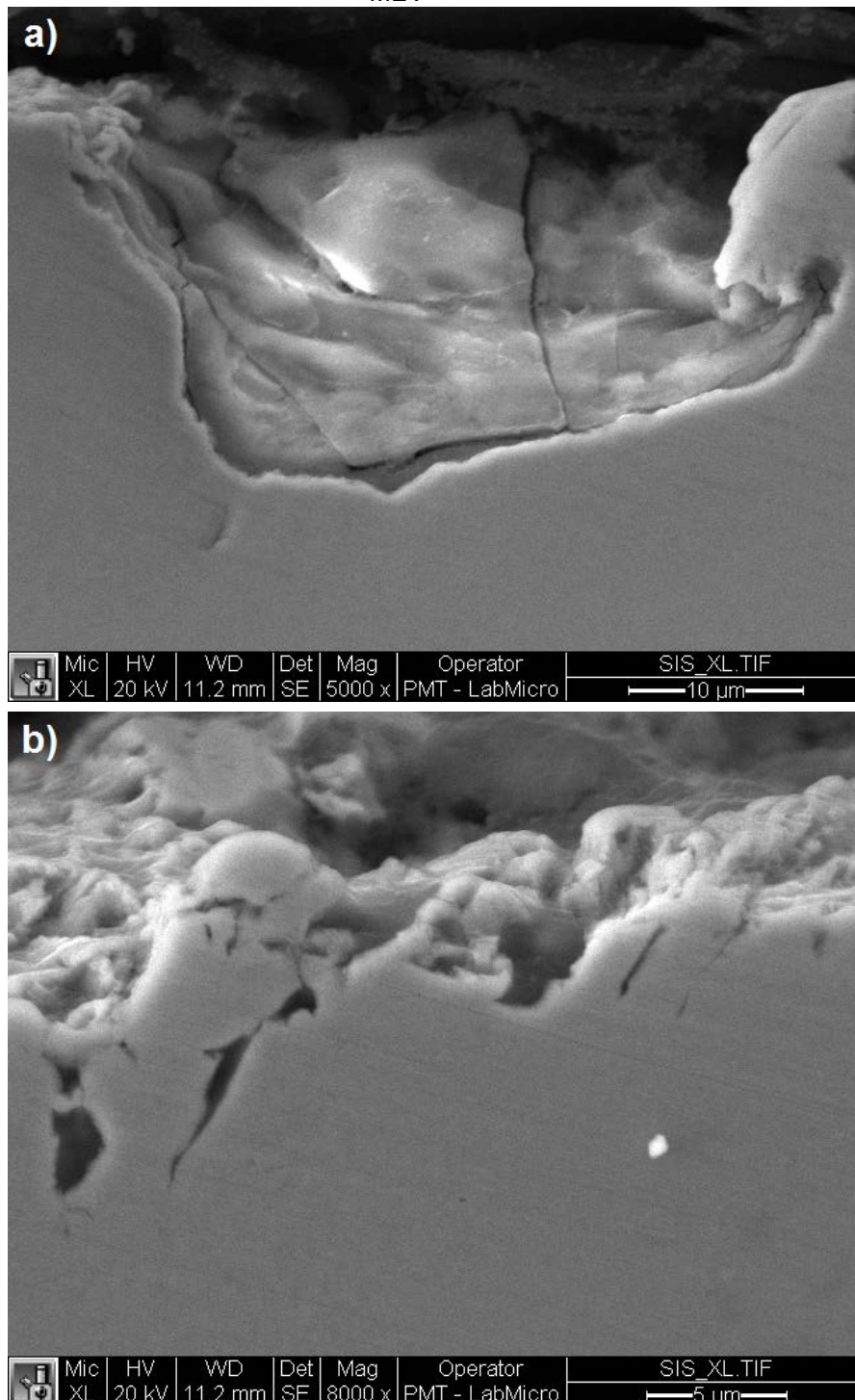




Fonte: O próprio autor

A Figura 5.32 mostra imagens da seção transversal do aço nitretado após 20 horas de ensaio. Veja-se que as trincas que se formaram dentro das crateras se propagaram para dentro do material e a remoção do material foi produto da união dessas trincas na sub-superfície, também não se observa deformação plástica.

Figura 5.32 – Seção transversal do aço nitretado após 20 horas de ensaio, a) 5000x e b) 8000x.
MEV

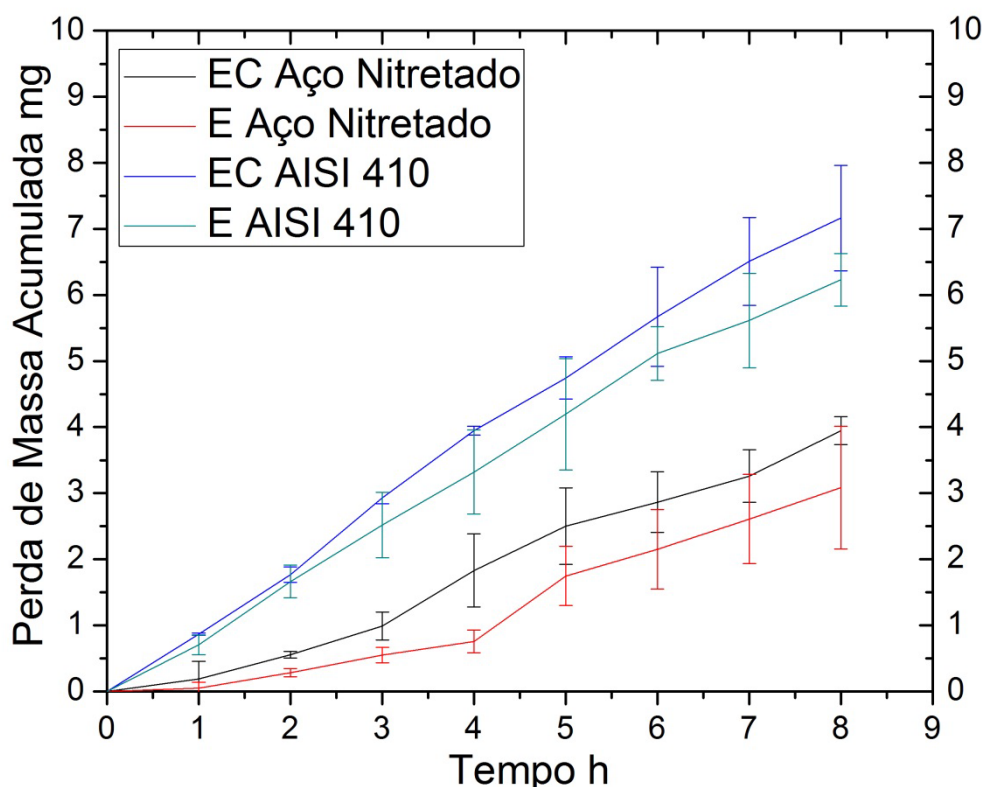


Fonte: O próprio autor

5.2.5 Ensaios de erosão e erosão - corrosão

A Figura 5.33 mostra as curvas de perda de massa acumulada em função do tempo para o aço AISI 410 e o aço nitretado a plasma com tela ativa, em ensaios de erosão (E) e erosão – corrosão (EC). Observa-se o efeito benéfico obtido pela introdução de nitrogênio e subsequente formação de martensita expandida. Nos dois tipos de ensaio, as perdas de massa acumuladas mostradas pelo aço nitretado foram menores do que aquelas do aço AISI 410. Além disso, observa-se uma redução na inclinação das curvas do aço nitretado em ambos os ensaios quando comparadas com as curvas do aço AISI 410.

Figura 5.33 – Perda de massa acumulada em função do tempo para o aço AISI 410 e o aço nitretado em ensaios de Erosão – Corrosão (EC) e de Erosão (E)



Fonte: O próprio autor

A Tabela 5.4 mostra os valores de perda de massa acumulada e das taxas de erosão e de erosão - corrosão para ambos os materiais, observa-se que o aço nitretado apresentou uma diminuição nas taxas de desgaste em ambos os ensaios de aproximadamente 50 % quando comparadas com o aço AISI 410.

Tabela 5.4 – Taxas de desgaste apresentadas pelo aço AISI 410 e o aço nitretado nos ensaios de erosão e de erosão corrosão

Tipo de ensaio	Tipo de amostra	Perda de massa acumulada após 8 horas mg	Taxa de desgaste mg/h	R ²
Erosão	AISI 410	6,23 ± 0,39	0,80	0,9956
	Aço Nitretado	3,08 ± 0,92	0,41	0,9480
Erosão – Corrosão	AISI 410	7,16 ± 0,79	0,92	0,9967
	Aço Nitretado	3,95 ± 0,21	0,51	0,9844

Fonte: O próprio autor

Entretanto, não é possível afirmar a partir dos resultados da Tabela 5.4 e da Figura 5.33 que houve sinergismo erosão-corrosão e que tenha havido influência do eletrólito (ou seja da corrosão) na resistência à erosão, em ambos os materiais, pois o desvio padrão dos resultados de ensaio mostram que são estatisticamente equivalentes.

5.2.5.1 Análise de Partícula

A Tabela 5.5 mostra os valores de tamanho de partícula⁹ e de fator de forma¹⁰ das partículas antes e depois dos ensaios de erosão e de erosão - corrosão. Adicionalmente, a Figura 5.34 mostra a aparência das partículas de quartzo antes e depois dos ensaios de erosão e de erosão – corrosão.

Tabela 5.5 – Tamanho de partícula e fator de forma $P^2/4\pi A$ das partículas de quartzo com classificação AFS 40 – 50 antes e depois dos ensaios de Erosão e de Erosão Corrosão no aço AISI 410 e no aço nitretado

ENSAIO	$P^2/4\pi A$	E1 mm	E2 mm	MÉDIA de E1 e E2
Antes dos Ensaios	1,49±0,15	0,46±0,05	0,37±0,04	0,42±0,03
Erosão AISI 410	1,57±0,16	0,49±0,05	0,32±0,04	0,40±0,03
Erosão – Corrosão AISI 410	1,56±0,20	0,47±0,06	0,36±0,03	0,41±0,03
Erosão Aço Nitretado	1,60±0,16	0,49±0,06	0,34±0,04	0,41±0,04
Erosão – Corrosão Aço Nitretado	1,58±0,26	0,47±0,06	0,33±0,05	0,40±0,02

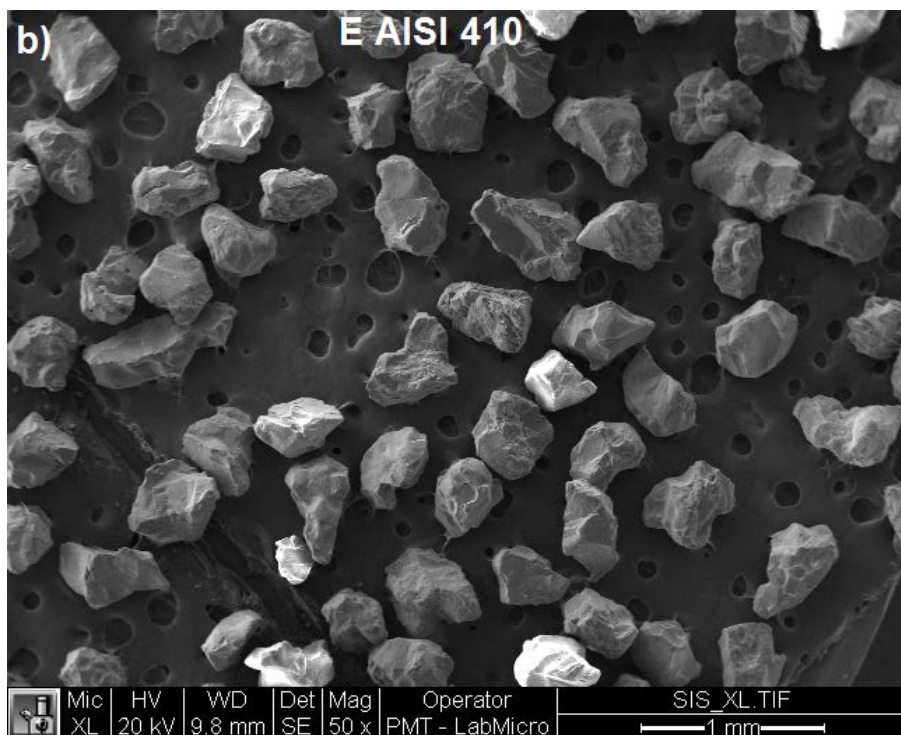
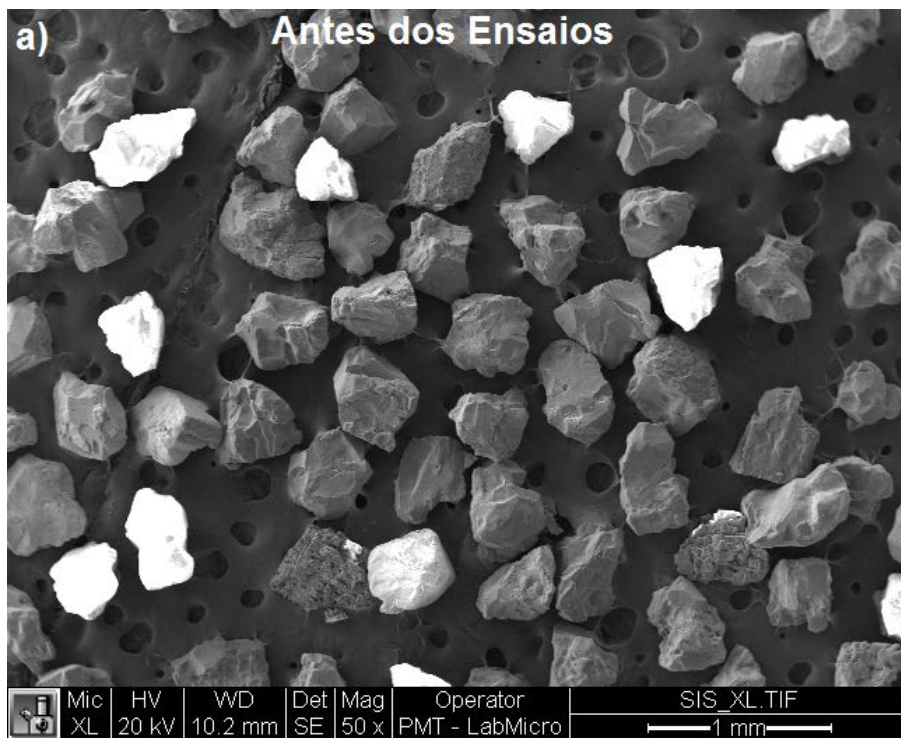
Fonte: O próprio autor

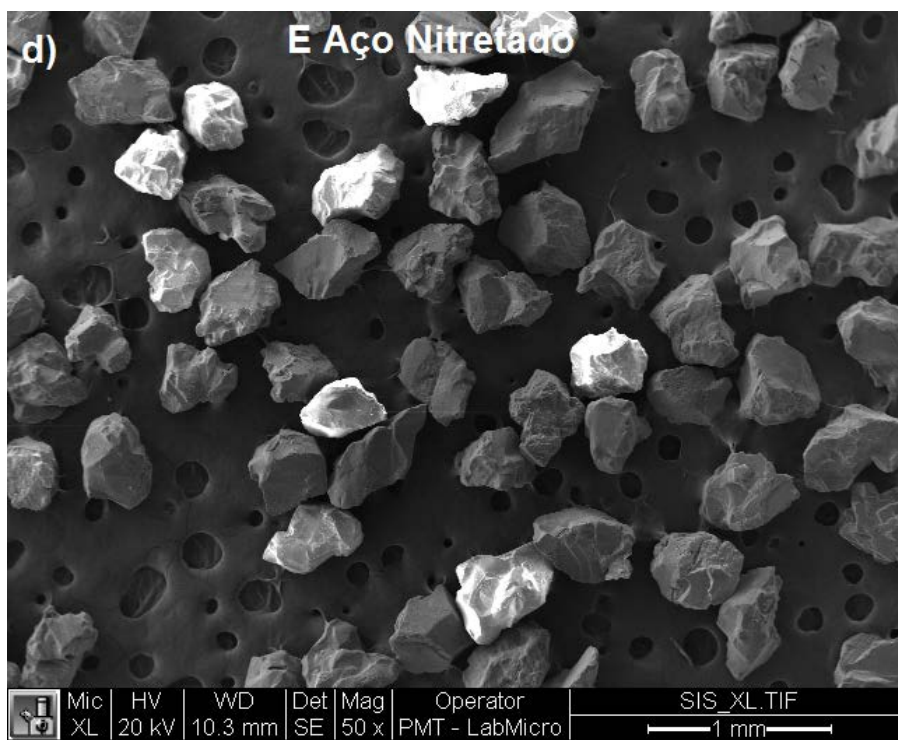
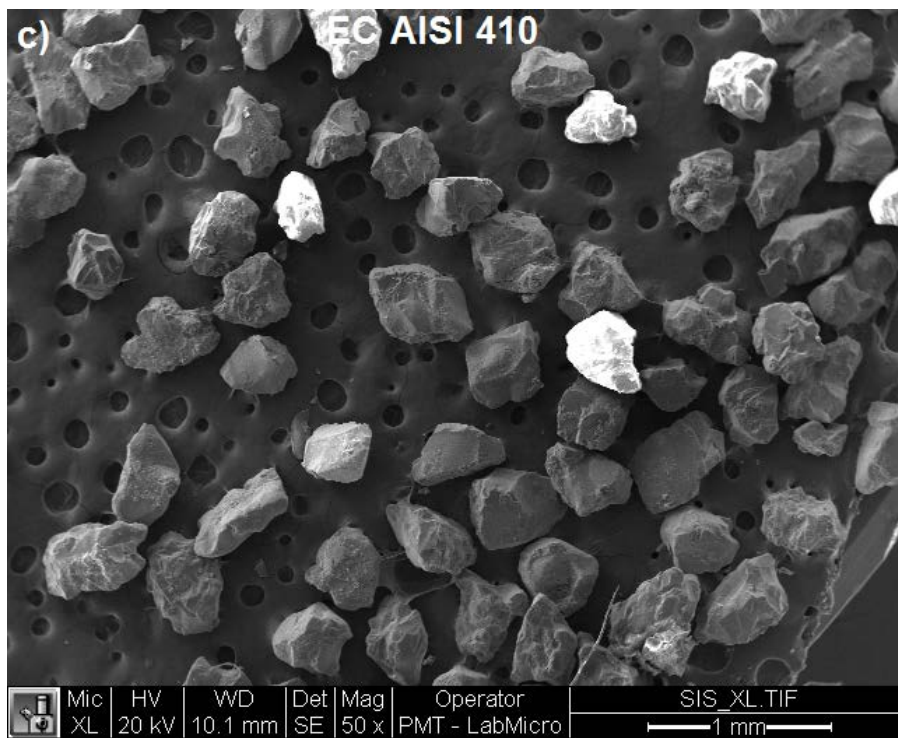
Figura 5.34 – Partículas de quartzo empregadas neste trabalho com classificação AFS 40 – 50, a) antes do ensaio, b) após ensaio de Erosão no aço AISI 410, c) após ensaio de Erosão -

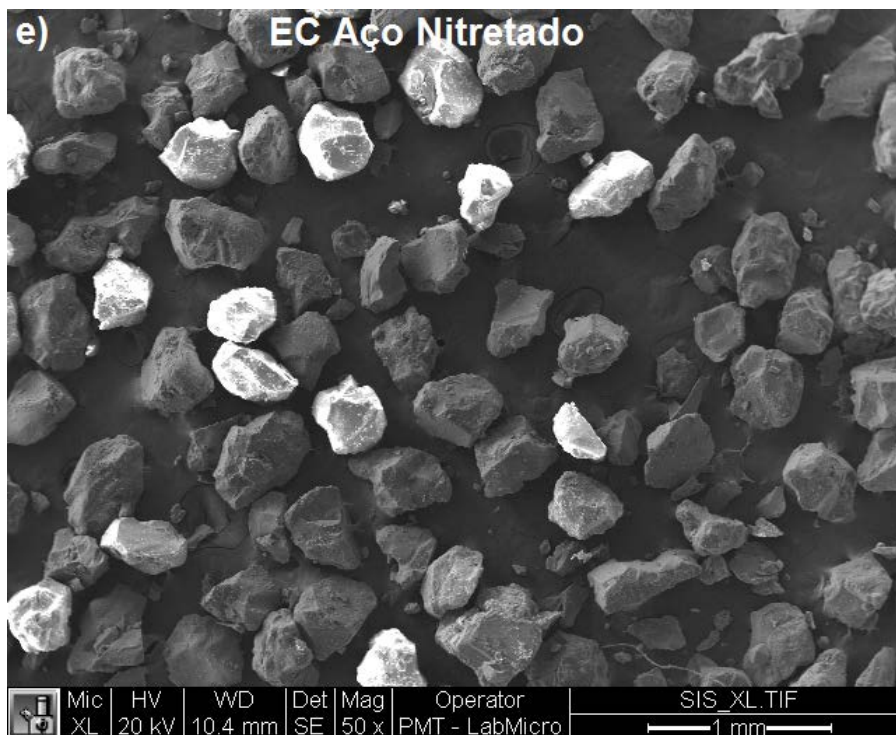
⁹ Tamanho de partícula: Eixos maior e menor da elipse que melhor se ajusta à partícula a través de análise digital de imagens.

¹⁰ Para uma esfera ideal de radio r: $P^2/4\pi A = 4\pi^2r^2/4\pi\pi r^2 = 1$

Corrosão no aço AISI 410, d) após ensaio de Erosão no aço nitretado e e) após ensaio de Erosão - Corrosão no aço nitretado. MEV







Fonte: O próprio autor

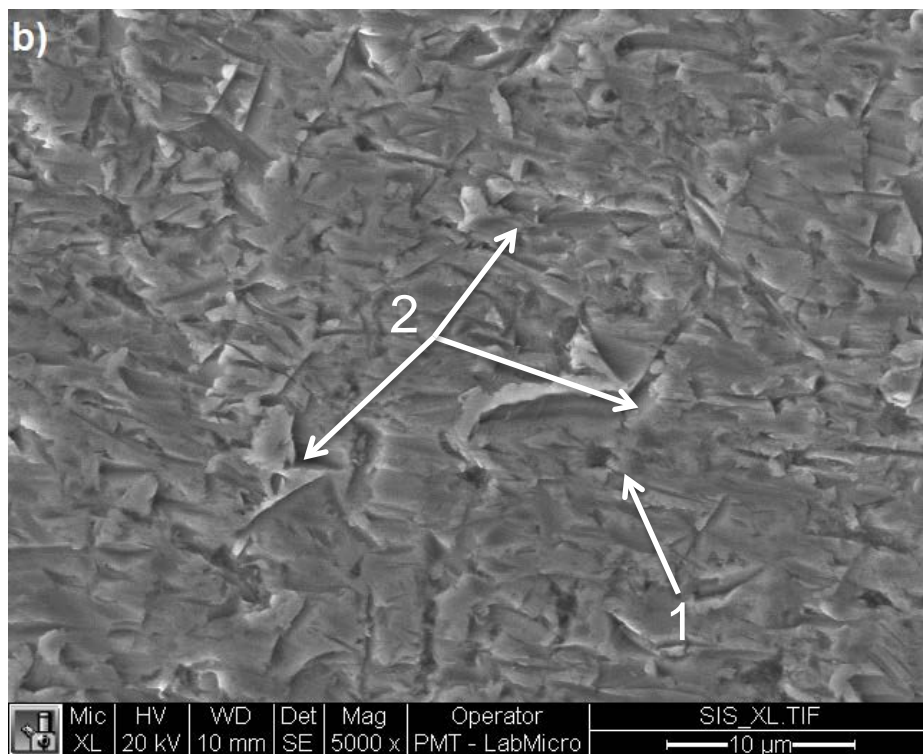
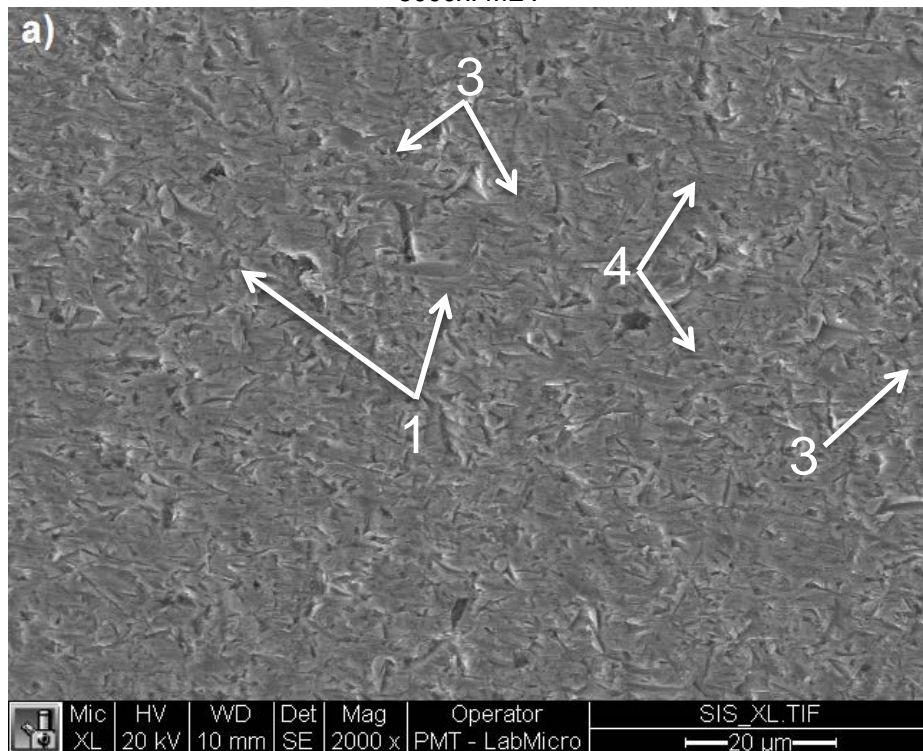
Veja-se que em todas as condições o tamanho médio de partícula e o fator de forma apresentaram valores de $\sim 400 \mu\text{m}$ e de $\sim 1,56$ respectivamente. Esses resultados mostram que as partículas de quartzo depois dos ensaios não apresentaram mudanças apreciáveis na aparência, nem nos valores de tamanho de partícula nem de fator de forma, evidenciando que durante os ensaios não perderam angularidade. Entretanto, é possível que durante os ensaios do aço nitretado algumas poucas partículas tenham sido fraturadas, como mostrado na Figura 5.34e. A redução na inclinação das curvas do aço nitretado mostradas na Figura 5.33 não esteve associada a mudanças nas características das partículas de quartzo, somente obedeceu ao aumento na resistência ao desgaste produto da introdução de nitrogênio e subsequente formação de martensita expandida.

5.2.5.2 Mecanismos de Desgaste

Aço AISI 410

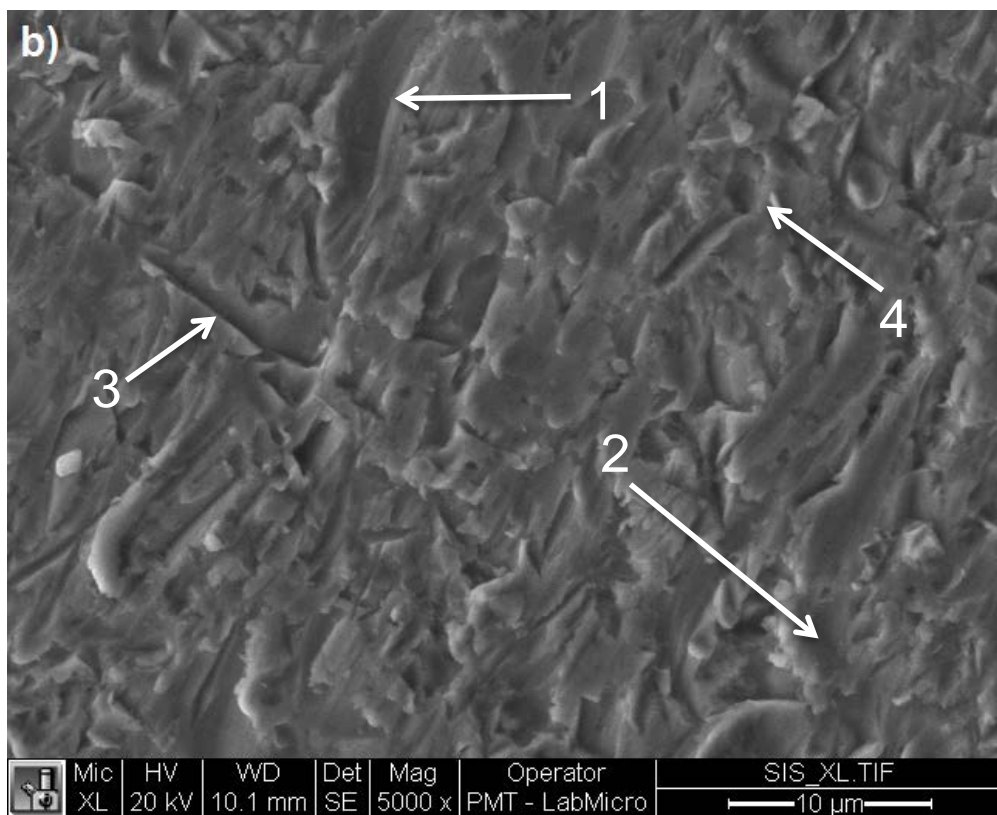
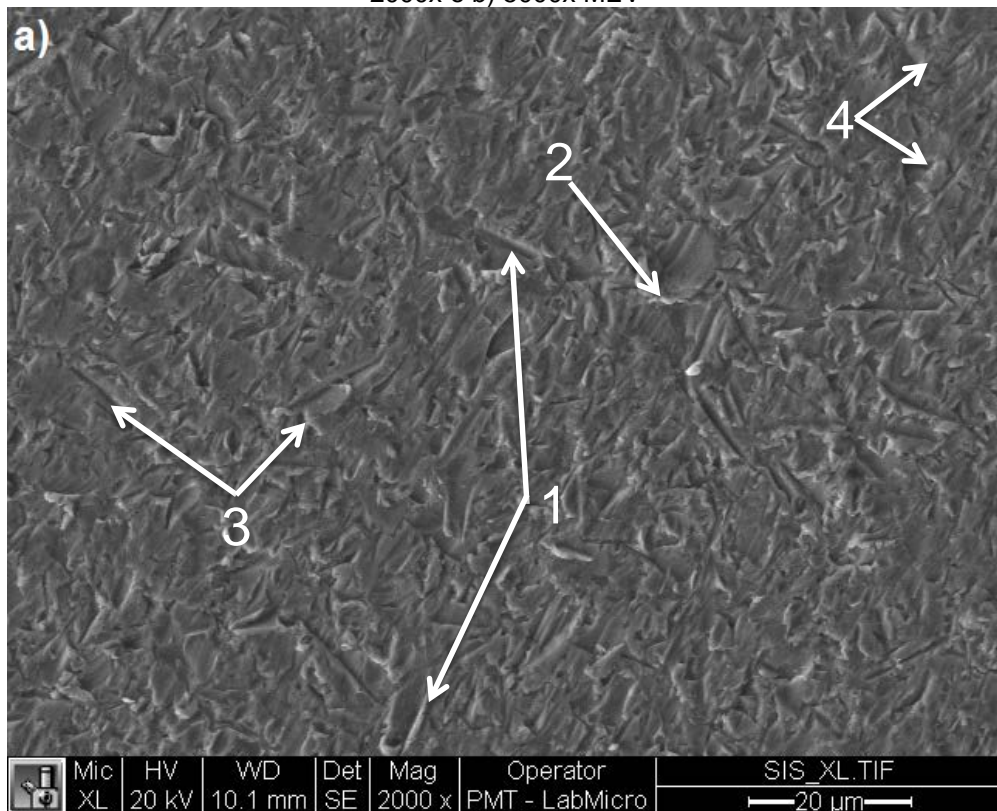
A aparência da superfície do aço AISI 410 após os ensaios de erosão e de erosão – corrosão é apresentada na Figura 5.35 e na Figura 5.36 respectivamente.

Figura 5.35 – Aparência da superfície do aço AISI 410 após o ensaio de erosão, a) 2000x e b) 5000x. MEV



Fonte: O próprio autor

Figura 5.36 – Aparência da superfície do aço AISI 410 após o ensaio de erosão - corrosão, a) 2000x e b) 5000x MEV



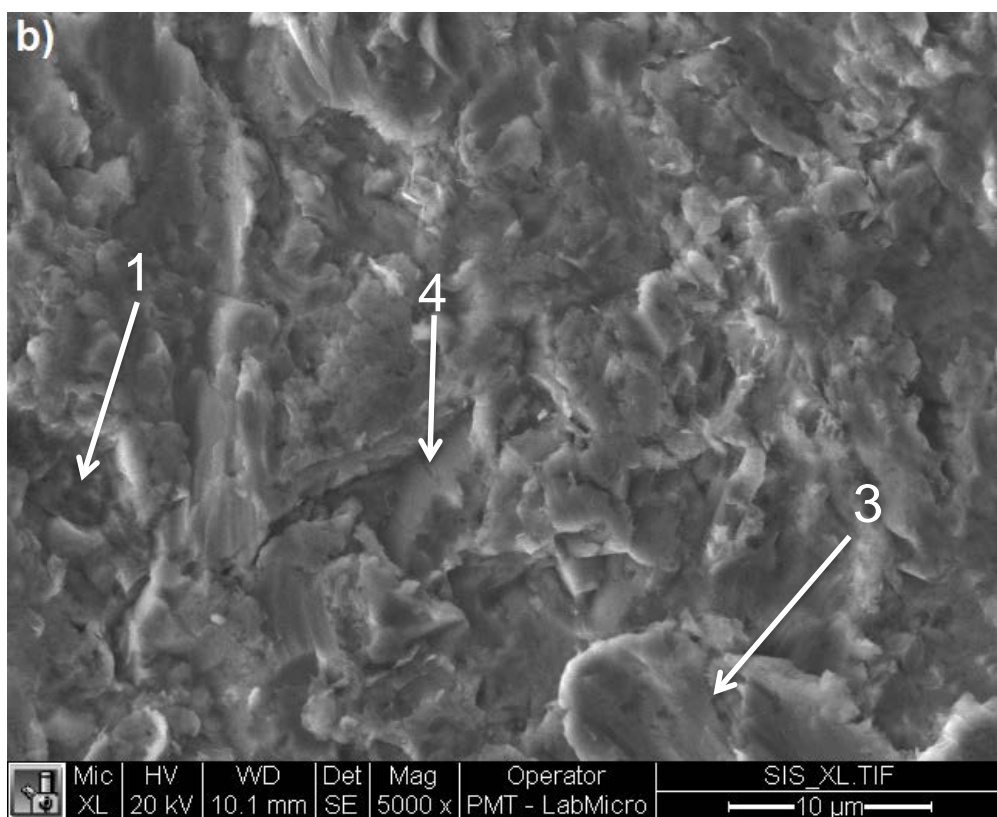
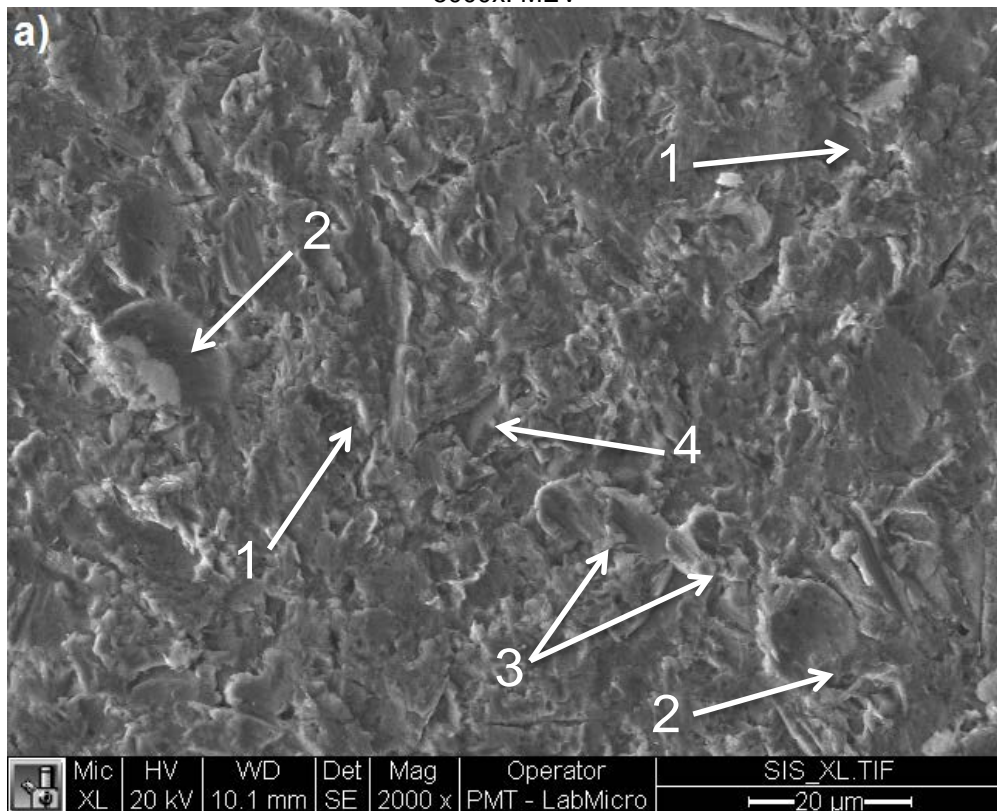
Fonte: O próprio autor

Em ambos os ensaios, o impacto das partículas gerou sulcos (1) na superfície criando proas (2) como resultado do acúmulo de material extrudado. Observaram-se marcas de corte (3), indentações (4) e abundante deformação plástica. Os principais mecanismos de falha encontrados foram microcorte e microsulcamento. A remoção de material foi através de um mecanismo de falha dúctil. Entretanto, a intensidade do dano foi maior na superfície exposta ao ensaio de erosão – corrosão, fato refletido no maior tamanho dos sulcos e das indentações e na maior quantidade de material extrudado ao longo da superfície. Os mecanismos de microcorte e microsulcamento encontrados na superfície do aço AISI 410, em ambos os ensaios não são típicos em materiais dúcteis submetidos a desgaste erosivo em ângulo normal. Esses tipos de mecanismos de falha ocorrem nesses materiais em ângulos rasantes. A movimentação do líquido exerce uma força de arrasto sobre as partículas as quais são projetadas para a superfície do material. A força de arrasto é suficiente para empurrar as partículas contra a superfície e como o aço AISI 410 tem baixa dureza, a oposição ao deslocamento dessas partículas é mínima permitindo o desenvolvimento de sulcos e cortes na superfície do material.

Aço Nitretado

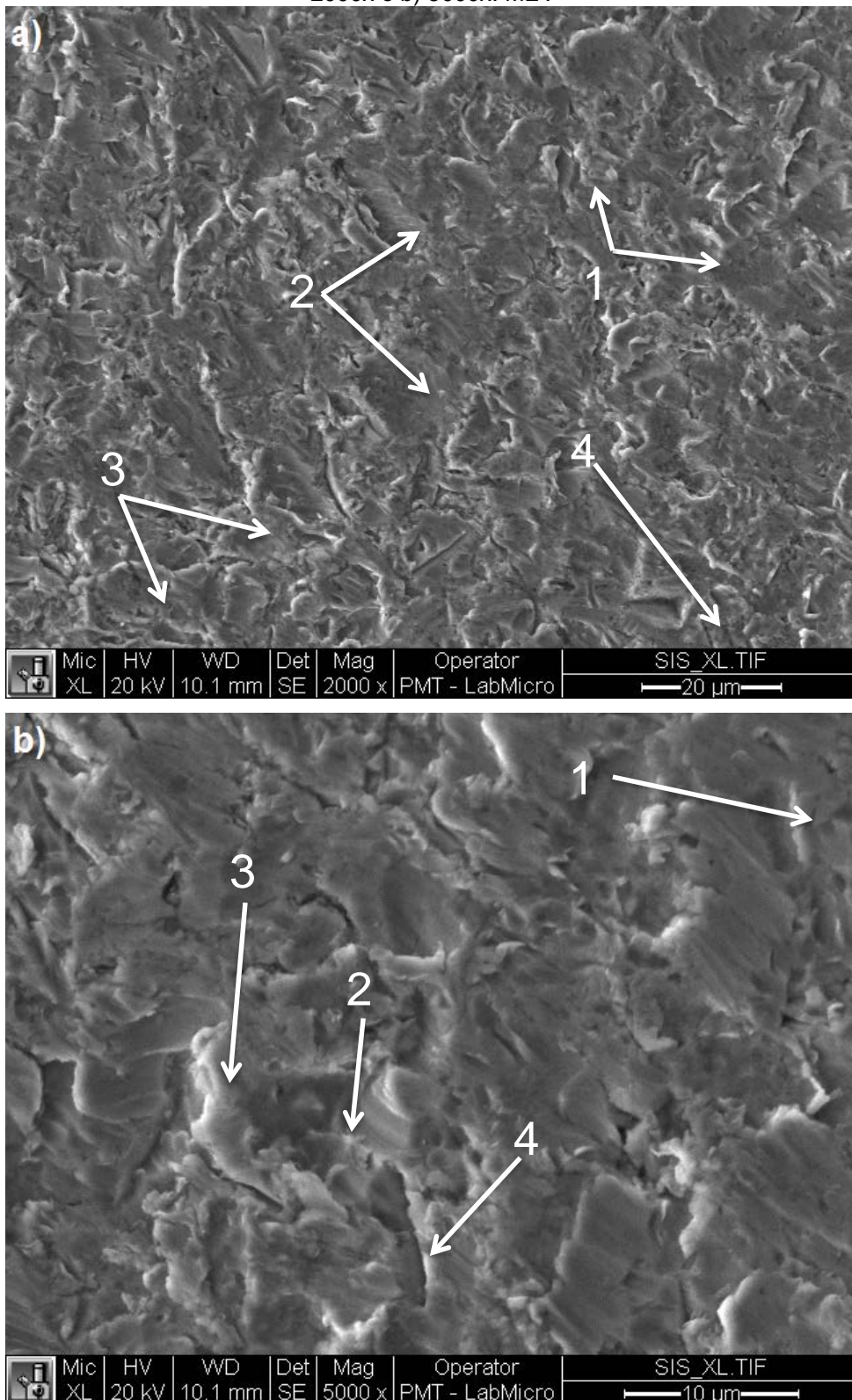
A aparência da superfície do aço nitretado após os ensaios de erosão e de erosão – corrosão é apresentada na Figura 5.37 e na Figura 5.38 respectivamente. Em ambos os ensaios, o impacto das partículas gerou na superfície do aço nitretado indentações (1), crateras (2) e formação de placas (3), marcas típicas de impacto normal. A alta dureza da superfície impediu o deslocamento das partículas de quartzo evitando a formação de grandes sulcos. A remoção de material foi por fratura dúctil, mesmo com o grande aumento na dureza. O principal mecanismo de falha encontrado, nesse caso, foi microcorte (4).

Figura 5.37 – Aparência da superfície do aço nitretado após o ensaio de erosão, a) 2000x e b) 5000x. MEV



Fonte: O próprio autor

Figura 5.38 – Aparência da superfície do aço nitretado após o ensaio de erosão - corrosão, a) 2000x e b) 5000x. MEV

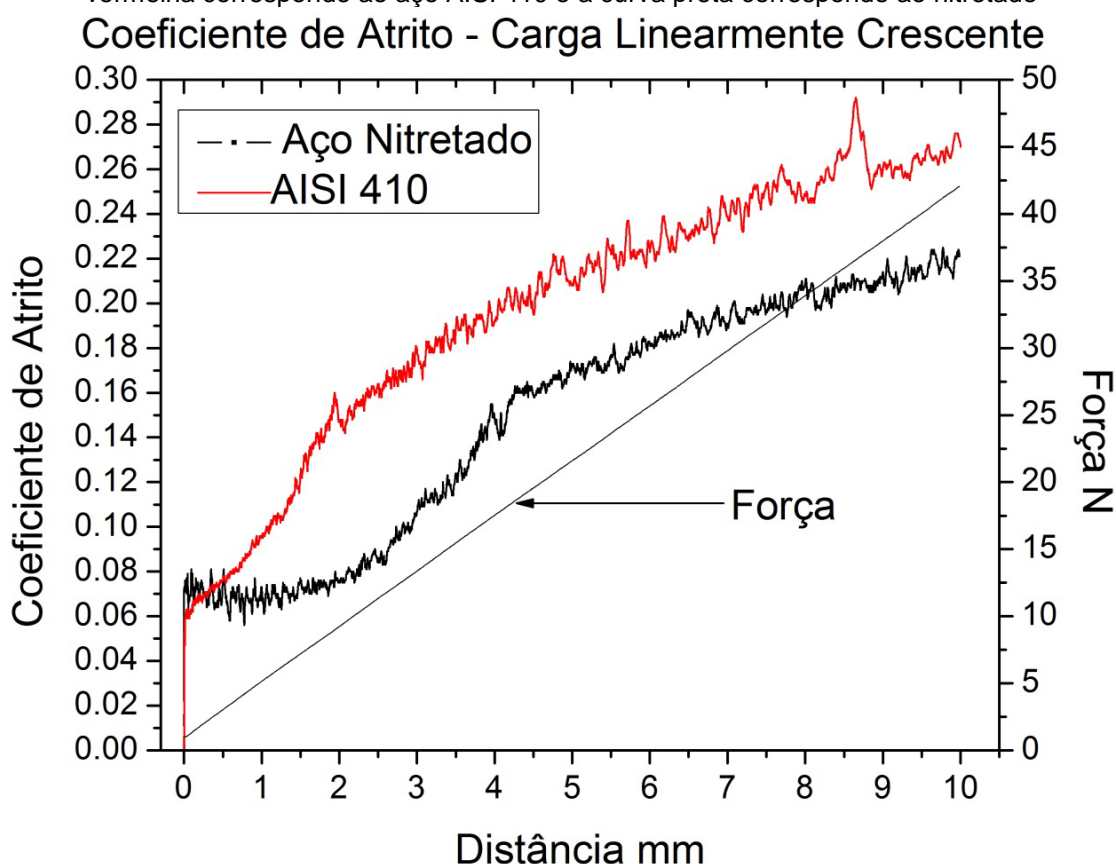


Fonte: O próprio autor

5.2.6 Microesclerometria linear instrumentada

A Figura 5.39 mostra a variação do coeficiente de atrito com o aumento linear da carga para o aço AISI 410 e o aço nitretado. O comportamento dos coeficientes de atrito em ambos os materiais foi muito diferente. O coeficiente de atrito exibido pelo aço nitretado apresentou um patamar no início do ensaio com valor de $\sim 0,07$ mantendo-o nos primeiros $\sim 2,5$ mm de ensaio; a partir desse ponto aumentou continuamente até o valor final de $\sim 0,20$. Já no ensaio do aço AISI 410 não foi observada estabilidade do coeficiente de atrito, que aumentou continuamente desde $\sim 0,06$ até atingir um valor final de $\sim 0,28$. Veja-se também que embora o valor inicial dos coeficientes de atrito foi bastante similar, o valor final mostrado pelo aço nitretado foi menor.

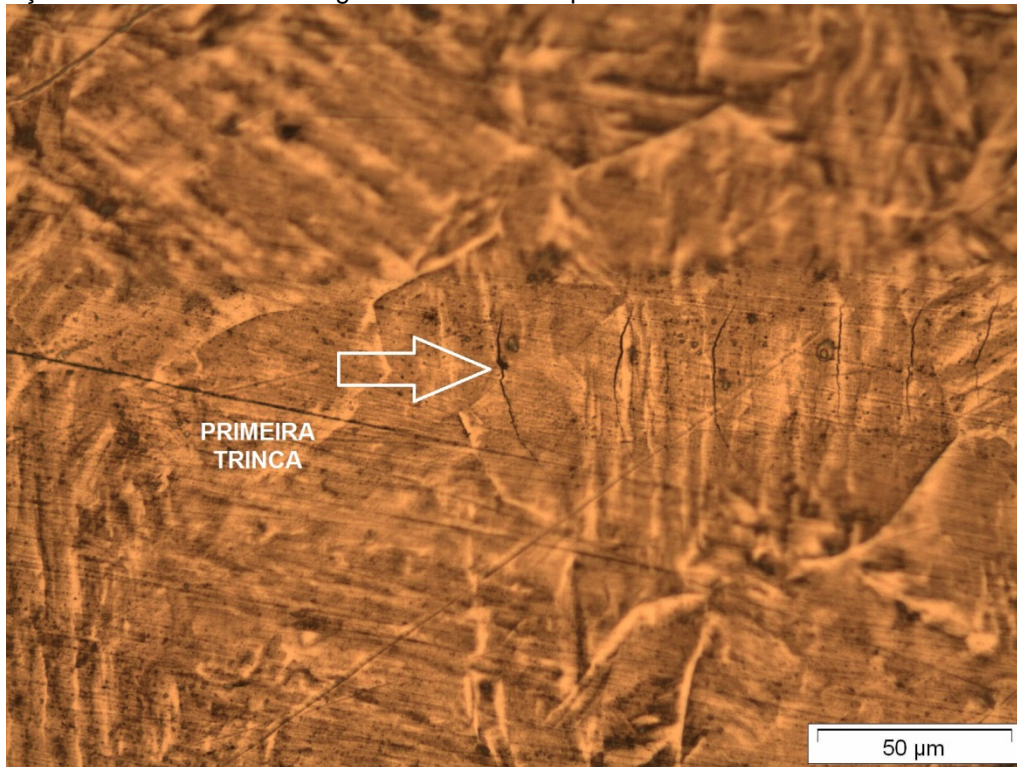
Figura 5.39 – Variação do coeficiente de atrito com o aumento linear da carga. A curva vermelha corresponde ao aço AISI 410 e a curva preta corresponde ao nitretado



Fonte: O próprio autor

Após a avaliação visual no aço nitretado, encontrou-se a primeira trinca no fundo do risco a uma distância próxima de 3 mm, a partir do começo do risco, como mostrado na Figura 5.40. O valor de carga crítica de falha L_{c1} correspondente a essa distância foi de 14 N.

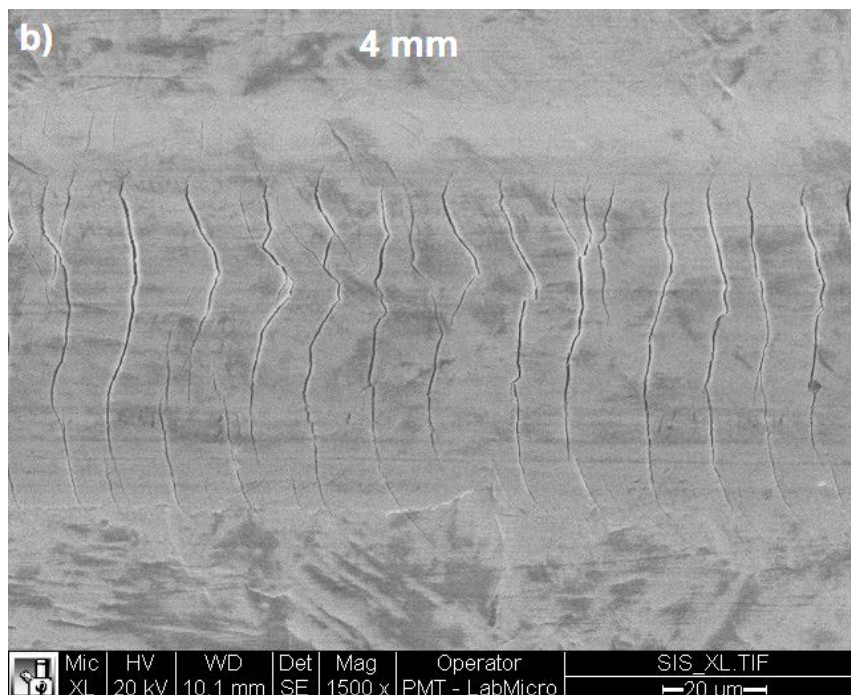
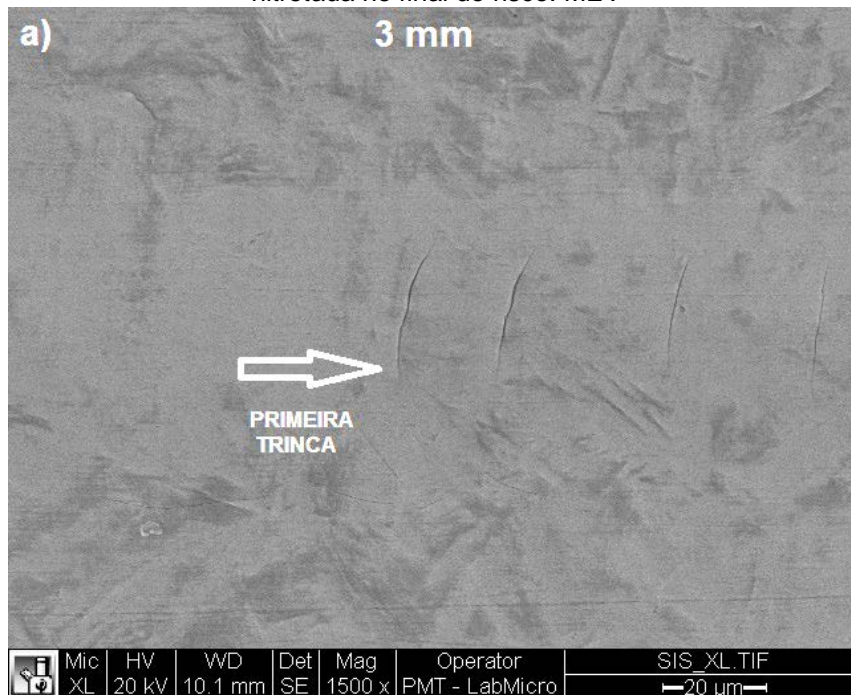
Figura 5.40 – Primeira trinca observada no aço nitretado a uma distância de ~3 mm desde o começo do risco. O valor de carga crítica L_{c1} correspondente a essa distância foi de 14 N. MO

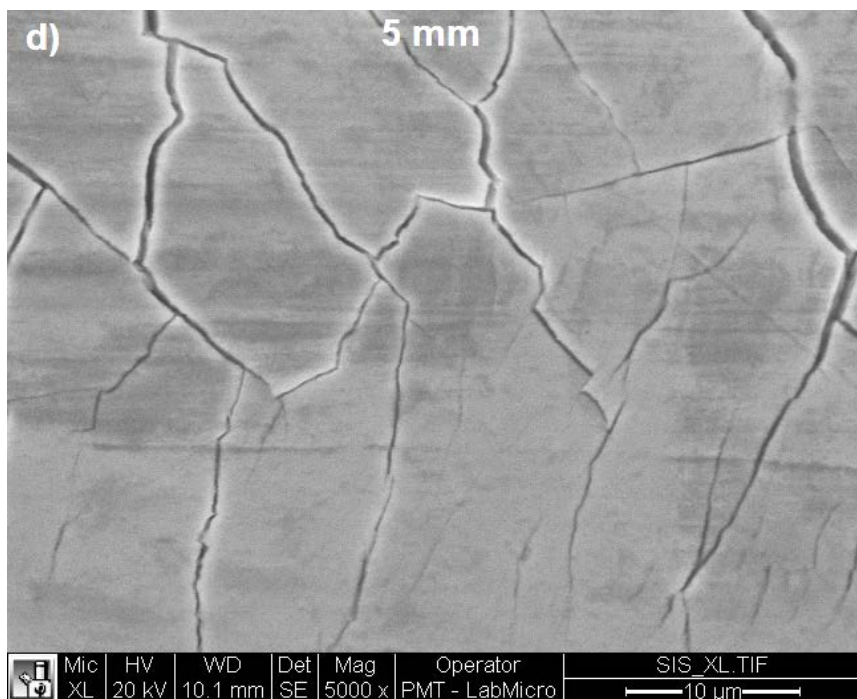
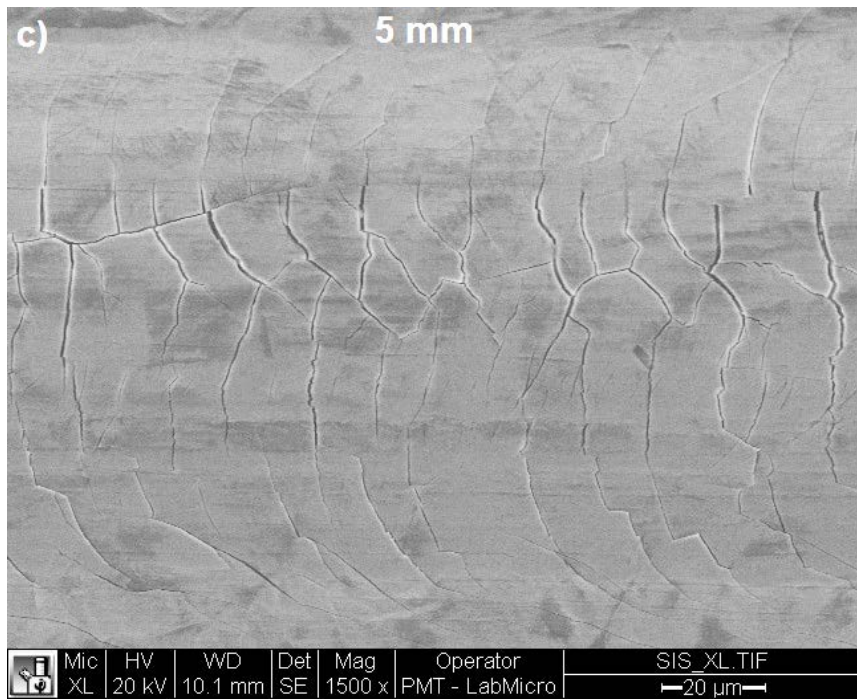


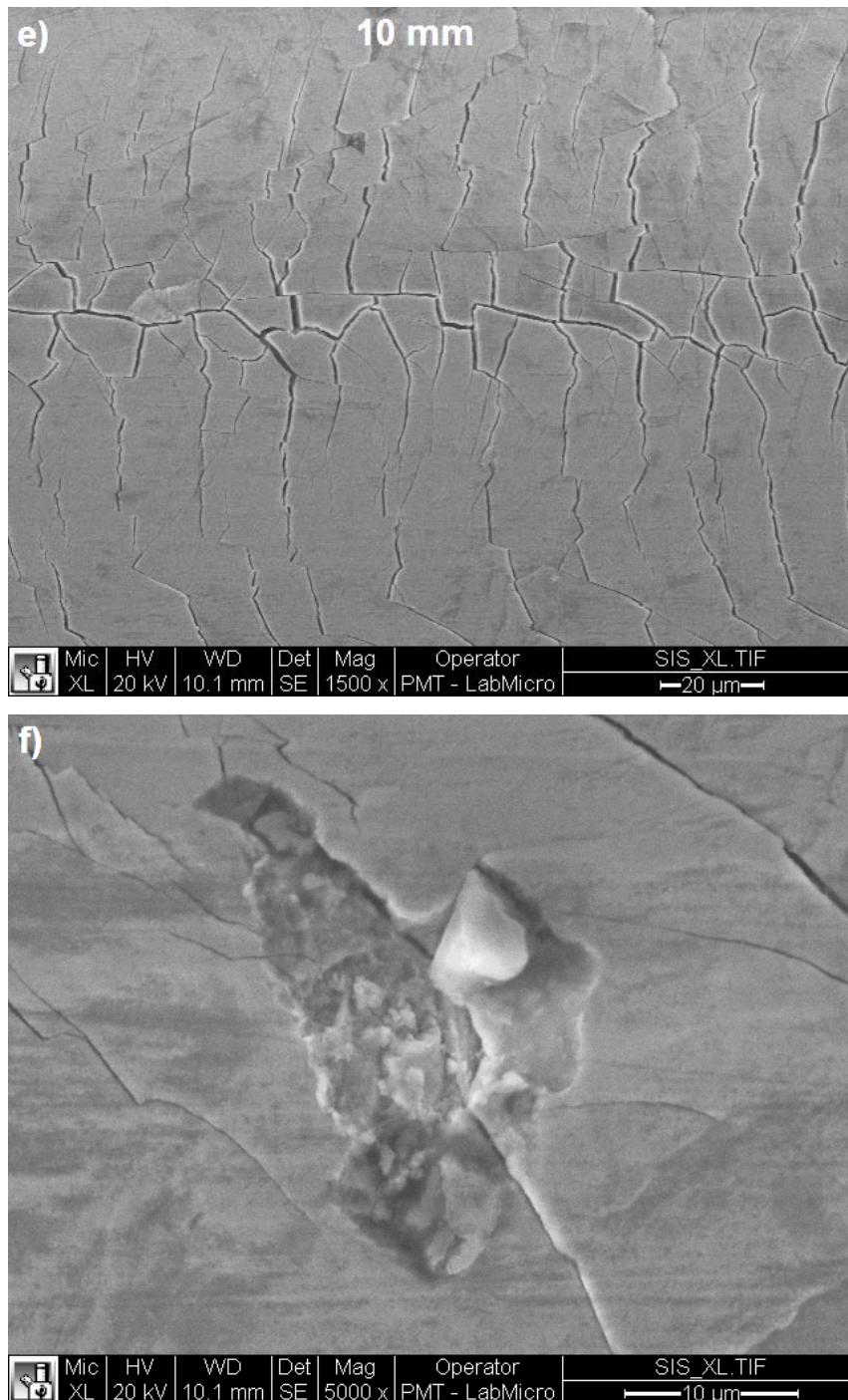
Fonte: O próprio autor

A partir da distância em que apareceu a primeira trinca, ficaram visíveis trincas paralelas regularmente espaçadas ao longo do risco. Com o aumento da carga aplicada, o espaçamento entre elas diminuiu e o dano se tornou mais severo como se vê na Figura 5.41, ocasionando também, destacamento da camada nitretada no final do risco.

Figura 5.41 – Formação de trincas no fundo do risco no aço nitretado em diferentes distâncias, a) 3 mm – primeira trinca, b) 4 mm, c) 5 mm, d) 5 mm, e) 10 mm e f) destacamento da camada nitretada no final do risco. MEV





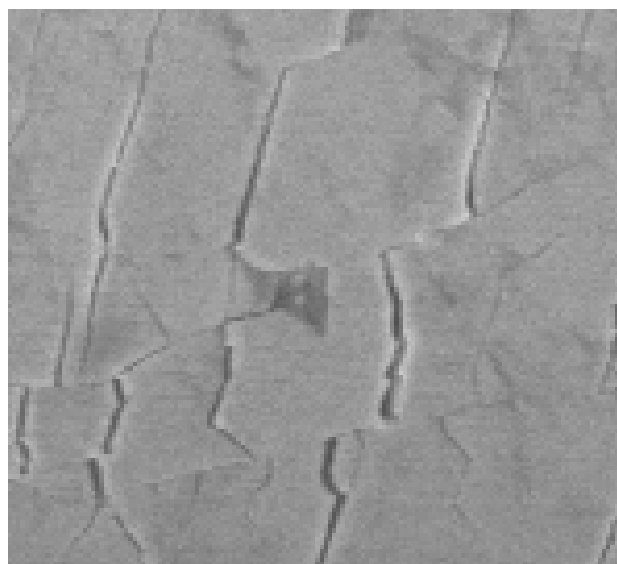
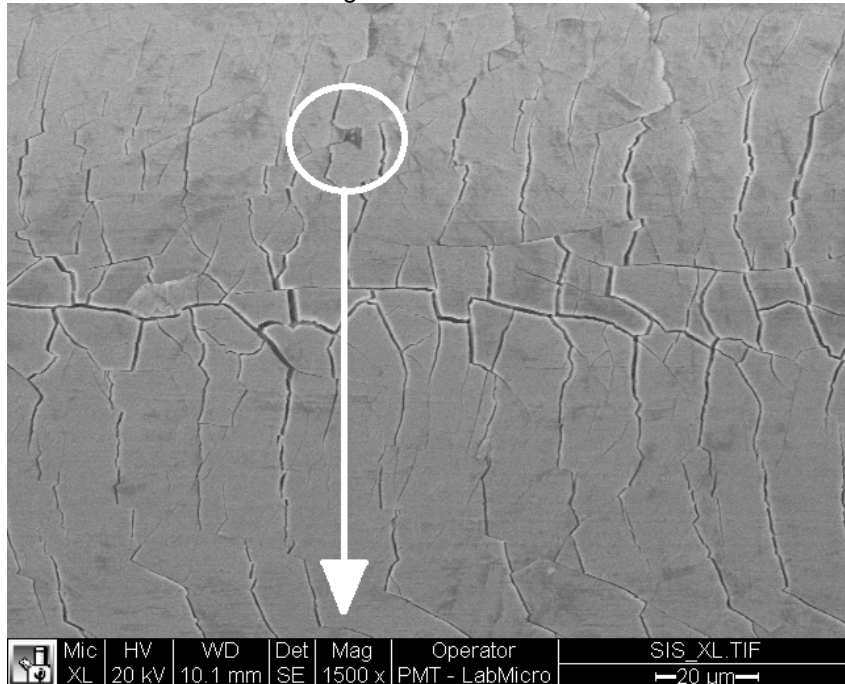


Fonte: O próprio autor

O mecanismo de falha operante no aço nitretado foi trincamento por tensão (tensile cracking) conforme mostrado na Figura 5.41. Esse tipo de falha foi devido ao deslocamento do indentador que causou esforços de tração na camada, atrás do indentador em movimento. As trincas correspondem aos locais em que a tensão de ruptura da camada nitretada foi superada pela tensão de tração exercida pelo indentador em movimento. Com o aumento da carga

aplicada observou-se, também que as trincas normais à direção de riscamento nem sempre foram retilíneas, formando trajetória em zig-zag delineando os contornos de grãos martensíticos da camada nitretada como se mostra na Figura 5.41d. Eventualmente, com o aumento da força aplicada pôde haver destacamento de pedaços de grãos martensíticos não enraizados no substrato, como mostrado na Figura 5.42.

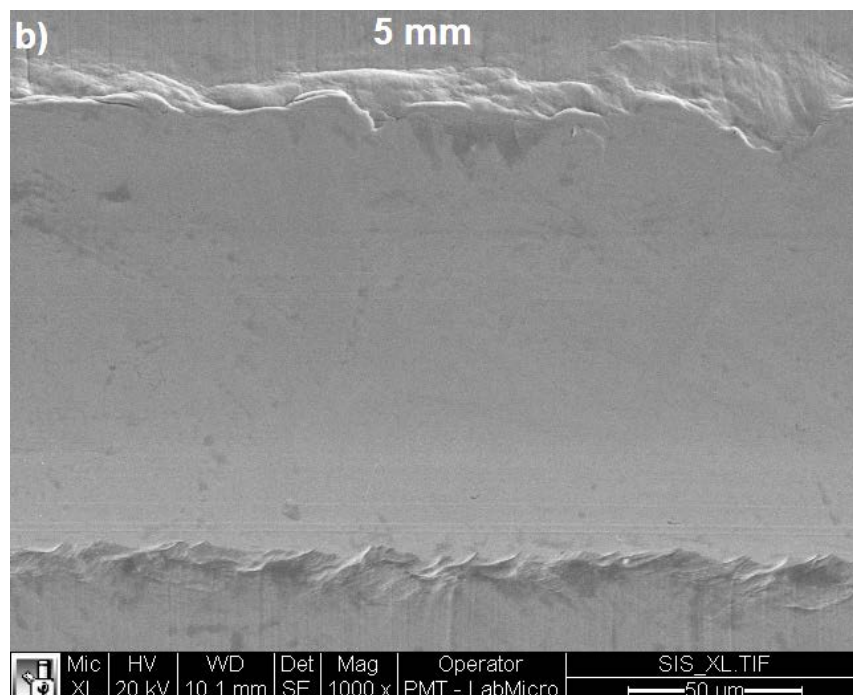
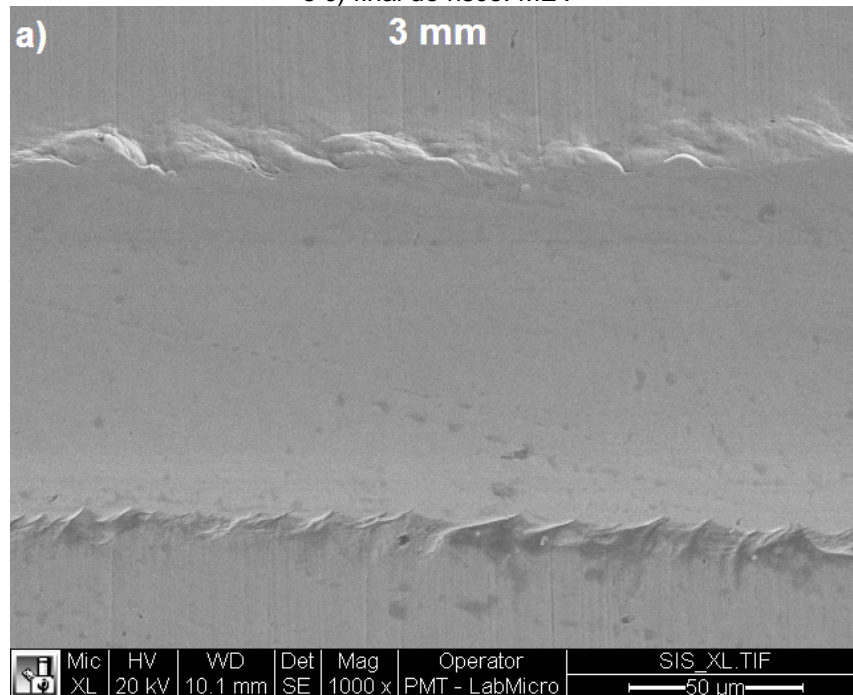
Figura 5.42 – Destacamento de um grão martensítico não enraizado no substrato. MEV

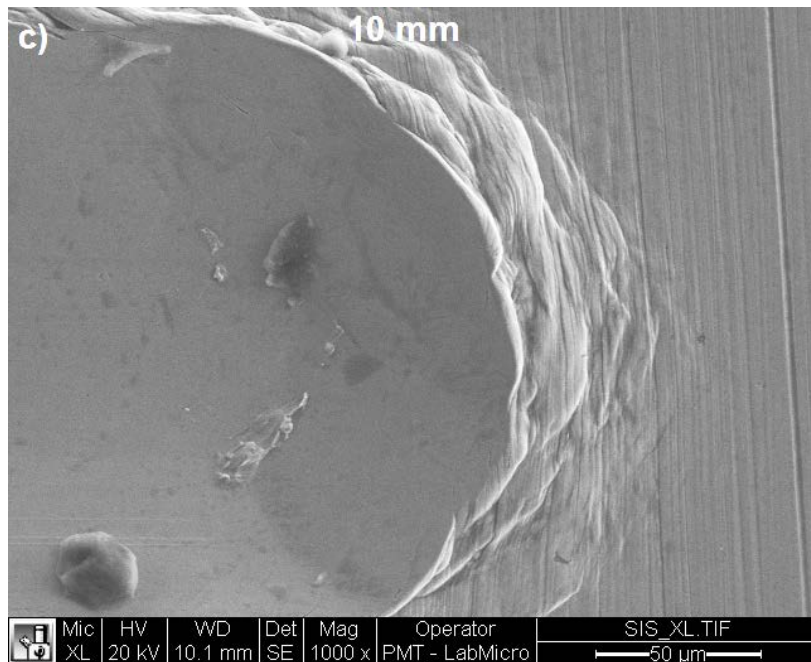


Fonte: O próprio autor

No caso do aço AISI 410 desde o começo até o final do risco somente se encontrou deformação plástica, como mostrado na Figura 5.43. A intensidade da deformação ao longo do risco aumentou com o aumento no valor da carga normal.

Figura 5.43 – Deformação plástica exibida pelo aço AISI 410 ao longo do risco a) 3mm, b) 5 mm e c) final do risco. MEV

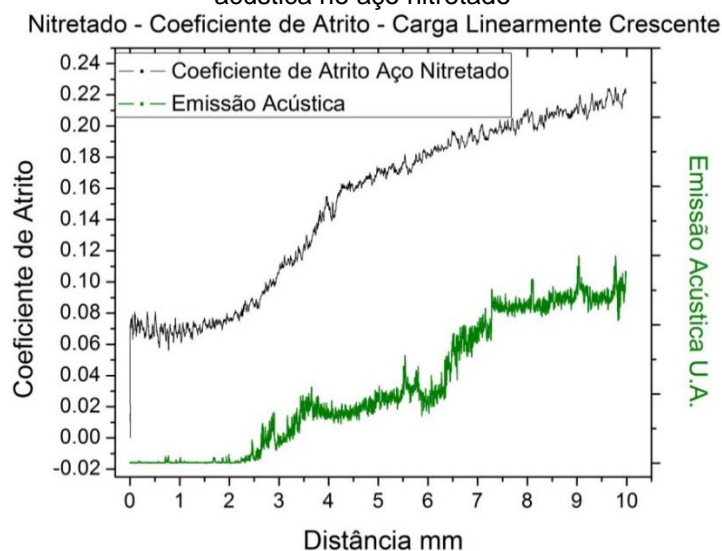




Fonte: O próprio autor

Além disso, a emissão acústica mostrou boa correlação entre o coeficiente de atrito e a falha no aço nitretado como mostrado na Figura 5.44. Durante o patamar do coeficiente de atrito o sinal se manteve quase constante; próximo aos 3 mm ocorreu um aumento notável do sinal acústico evidenciando a geração das trincas no fundo do risco.

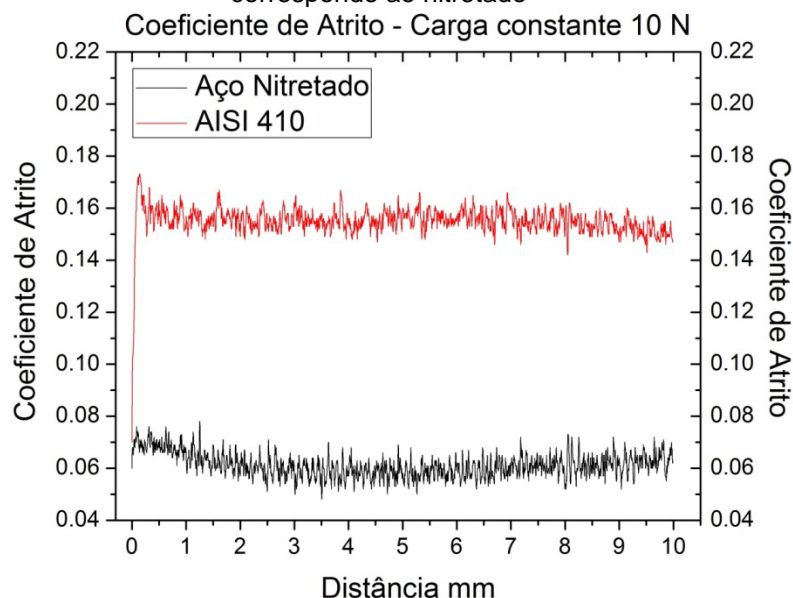
Figura 5.44 – Correlação entre o coeficiente de atrito e a geração de trincas com a emissão acústica no aço nitretado



Fonte: O próprio autor

A Figura 5.45 mostra as variações dos coeficientes de atrito sob carga constante de 10 N, valor de carga menor do que a carga crítica L_{c1} .

Figura 5.45 – Variação do coeficiente de atrito sob carga constante de 10 N, valor de carga menor do que a carga crítica L_{c1} . A curva vermelha corresponde ao aço AISI 410 e a curva preta corresponde ao nitretado

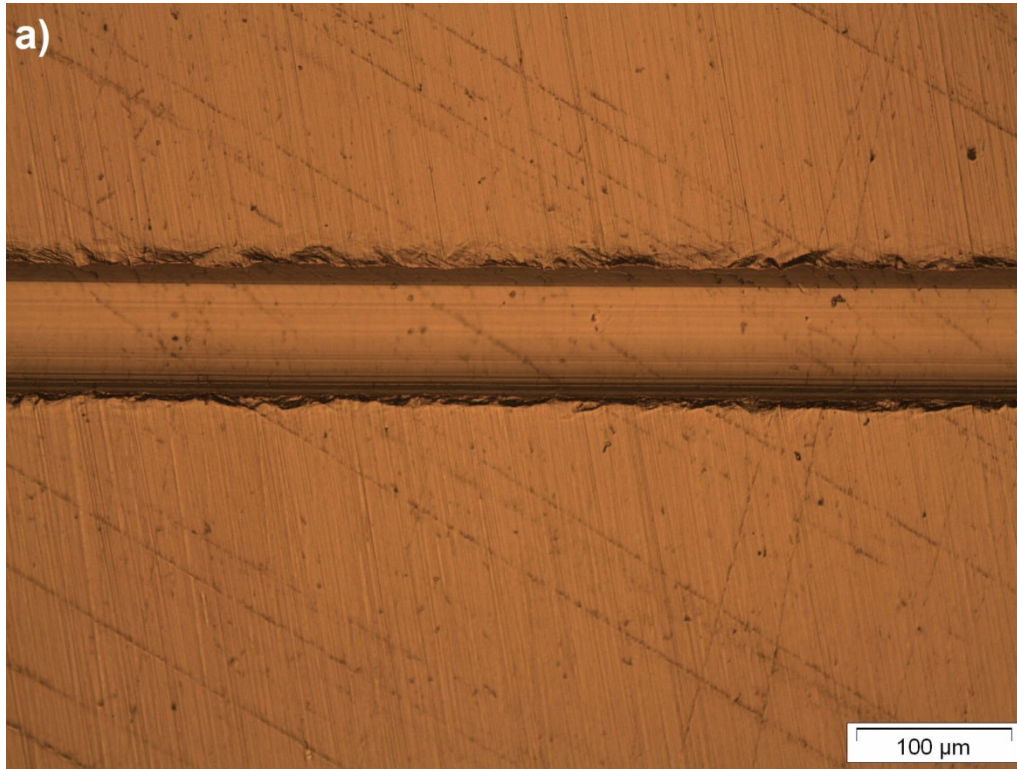


Fonte: O próprio autor

No aço nitretado, após a estabilização do sinal, o coeficiente de atrito permaneceu em um valor próximo a 0,06 até o final do ensaio. O comportamento do aço AISI 410 foi similar com a diferença que o coeficiente de atrito foi maior, com um valor de $\sim 0,16$, quase 3 vezes maior do que aquele do aço nitretado. A diminuição no coeficiente de atrito pode ser explicada a partir do modelo proposto por Bowden e Tabor como mostrado na seção 3.5. A diminuição da área projetada de contato definida pela largura do risco w e da profundidade de penetração x diminui a área projetada de contato e conseqüentemente diminui a parcela de μ_{def} da equação (3.11), diminuindo o valor do coeficiente de atrito.

A Figura 5.46 mostra os riscos produzidos no aço AISI 410 e no aço nitretado com carga constante de 10 N. As larguras dos riscos foram calculadas a partir de análise digital de imagens, tendo sido encontrados 90 e 43 μm para o aço AISI 410 e o aço nitretado, respectivamente. Substituindo esses valores na equação (3.14) obtém-se uma profundidade de penetração de $\sim 12 \mu\text{m}$ para o aço nitretado e $\sim 26 \mu\text{m}$ para o aço AISI 410.

Figura 5.46 – Riscos produzidos com carga constante de 10 N, a) aço AISI 410, b) aço nitretado.
MO



Fonte: O próprio autor

Da mesma maneira, substituindo o valor da largura na equação (4.2), encontramos os números de dureza de riscamento de 3,1 GPa e 13,8 GPa para o aço AISI 410 e para o aço nitretado, respectivamente. Esses valores são razoavelmente próximos das durezas medidas, seja no microdurômetro usando carga de 100 mN ou no nanoindentador usando carga de 7 mN, como mostrado na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Número de dureza de riscamento HS_P e valores de dureza medidas no microdurômetro e no nanoindentador

	Número de dureza de riscamento HS_P Carga de 10 N	Microdurômetro Carga de 100 mN	Nanoindentador Carga de 7 mN
Aço AISI 410	3,1 GPa	387 HV	4,7 GPa
Aço Nitretado	13,8 GPa	1275 HV	13,7 GPa

Fonte: O próprio autor

A partir desses resultados, pode-se considerar a nitretação a plasma em baixa temperatura como uma alternativa a ser estudada visando diminuir o coeficiente de atrito, em sistemas reais onde existe contato metal-metal, como por exemplo, nas válvulas fabricadas em aços inoxidáveis empregadas na indústria da mineração.

6 CONCLUSÕES

6.1 SOBRE A NITRETAÇÃO A PLASMA DC

O aço AISI 410 temperado (1000 °C) e revenido (200 °C) foi nitretado a plasma DC em um reator de parede quente ELTROPULS GmbH. O tratamento foi realizado em atmosfera composta por 75 % de nitrogênio e 25 % de hidrogênio durante 20 horas em 400 °C e 400 Pa de pressão.

Caracterização microestrutural e identificação de fases

O tratamento de nitretação a plasma DC produziu uma camada nitretada de 23 µm de espessura com dureza máxima de 1510 HV0,01, constituída por martensita expandida e nitretos de ferro ϵ -Fe₃N e γ' -Fe₄N. Nos primeiros 5 µm da camada nitretada encontrou-se martensita expandida e nitretos de ferro aciculares. Nos outros 18 µm da camada nitretada somente houve formação de martensita expandida.

A nitretação a plasma em baixa temperatura induziu tensões residuais de compressão, suficientemente elevadas para deslocar pacotes de martensita e grãos inteiros da estrutura do material, deixando um relevo que revela os antigos contornos de grão austeníticos.

Erosão por cavitação

Foram realizados ensaios de erosão por cavitação segundo a norma ASTM G32 (1998). A menor perda de massa acumulada, após 20 horas de ensaio, corresponde ao aço nitretado com um valor médio de 14,35 mg. O aço AISI 410 perdeu em média 16,14 mg.

A curva de perda de massa em função do tempo do aço nitretado apresentou duas inclinações diferentes, uma maior no começo do ensaio até a sétima hora e a segunda a partir desse ponto até o final do ensaio. O primeiro

estágio apresentou uma elevada taxa de desgaste de ~1,2 mg/h e a partir da oitava hora o segundo estágio teve uma taxa de desgaste muito mais baixa de ~0,36 mg/h. Após a remoção da camada nitretada de 5 µm contendo nitretos de ferro, somente a martensita expandida ficou exposta às ondas de choque produzidas por cavitação, o que fez com que a taxa de desgaste diminuisse para 0,36 mg/h.

A resistência do aço AISI 410 nitretado a plasma DC esteve comprometida pelas trincas criadas durante o tratamento e pela presença de grandes nitretos de ferro, indicando que a precipitação massiva de nitretos de ferro e a presença de trincas são prejudiciais para a resistência à erosão por cavitação já que reduz drasticamente o período de incubação e permite a remoção de grãos inteiros da camada nitretada.

O principal mecanismo de falha observado no aço AISI 410 e no aço nitretado foi fadiga. Além disso, no aço AISI 410 houve formação de pites, crateras e intensa deformação plástica. O aço nitretado mostrou propagação de trincas com remoção de grãos inteiros e fratura frágil intergranular sem evidente deformação plástica.

6.2 SOBRE A NITRETAÇÃO A PLASMA COM TELA ATIVA

O aço AISI 410 temperado (1000 °C) e revenido (600 °C) foi nitretado a plasma com tela ativa em baixa temperatura em um reator de parede quente da Plasma Metal SA – Luxemburg. O tratamento foi feito em atmosfera gasosa constituída de 75 % de nitrogênio e 25 % de hidrogênio a uma temperatura de 400 °C durante 20 horas e 400 Pa de pressão.

Caraterização microestrutural, química e identificação de fases

O tratamento de nitretação a plasma em baixa temperatura com tela ativa produziu uma camada nitretada de 28 µm de espessura com dureza máxima de

1275 HV_{0,01}, constituída predominantemente por martensita expandida, contendo pequena fração volumétrica de precipitados não visíveis ao microscópio eletrônico de varredura, de nitretos de ferro hexagonal ϵ -Fe₂₄N₁₀, o qual é estruturalmente igual ao nitreto de ferro hexagonal ϵ -Fe₃N.

A técnica de tela ativa evitou tanto a formação de trincas quanto a precipitação massiva de grandes nitretos de ferro. Além disso, a técnica de tela ativa evitou a precipitação dos nitretos de ferro γ' -Fe₄N e diminuiu a quantidade e o tamanho dos nitretos de ferro ϵ , em comparação com os resultados obtidos com a nitretação a plasma DC.

A camada nitretada apresentou um valor máximo de 4,2 % de nitrogênio em porcentagem em massa, medido por espectrometria WDS de raios X a uma distância da superfície de 2 μ m.

A nitretação a plasma em baixa temperatura com tela ativa induziu tensões residuais de compressão suficientemente elevadas para deslocar pacotes de martensita e grãos inteiros da estrutura do material, deixando um relevo que revela os antigos contornos de grão austeníticos.

Nanoindentação instrumentada

A martensita expandida mostrou maiores relações H/E^* e H^3/E^{*2} . Os valores de H/E^* foram de 0,025 e 0,071 para o aço AISI 410 e o aço nitretado respectivamente. Os valores de H^3/E^{*2} foram de 0,003 e 0,070 para o aço AISI 410 e o aço nitretado respectivamente. Elevados valores nessas relações são desejáveis, pois permitem maior deformação elástica antes que ocorra a falha por deformação plástica ou por trincamento da camada, adicionalmente, evidenciam a capacidade do material para suportar altas pressões de contato.

A recuperação elástica W_e , foi em média de 45% para a martensita expandida e de somente 15,7% para a martensita revenida. A nitretação a plasma com tela ativa em baixa temperatura não teve efeito no módulo de elasticidade, pois a martensita expandida e a martensita revenida apresentaram valores em média de 191,7 GPa e 189,3 GPa, respectivamente.

Erosão por Cavitação

Realizaram-se ensaios de erosão por cavitação segundo a norma ASTM G32 (1998). A menor perda de massa acumulada, após 20 horas de ensaio, corresponde ao aço nitretado com um valor médio de 1,56 mg. O aço inoxidável perdeu em média 42,04 mg, ou seja, no mesmo tempo de ensaio a perda de massa acumulada foi 27 vezes maior do que aquela do aço inoxidável nitretado. As taxas de desgaste foram de 2.56 mg/h para o aço AISI 410 e de 0,085mg/h para o aço nitretado.

Comparando os resultados de cavitação da nitretação a plasma DC com a nitretação a plasma com tela ativa observa-se que a taxa de desgaste inicial de cavitação é muito alta e que mesmo após remoção da camada de 5 μm , a taxa de 0,36 mg/h é ainda bastante elevada, pois o aço nitretado com tela ativa resultou numa taxa de 0,085 mg/h. Isso indica que, provavelmente a precipitação de nitretos em profundidades maiores que 5 μm é ainda bastante intensa.

As maiores relações H/E^* e H^3/E^{*2} e a alta recuperação elástica da martensita expandida sugerem que essa fase sofra deformação elástica durante os ensaios de erosão por cavitação. A energia de impacto liberada pelas ondas de choque foi elasticamente absorvida pela martensita expandida e posteriormente devolvida ao meio, sem apreciável deformação plástica ou considerável perda de massa.

O extraordinário aumento na resistência à erosão por cavitação do aço nitretado foi devido ao aumento de dureza acompanhado pelo aumento da resposta elástica da martensita expandida.

Durante os ensaios de erosão por cavitação, o aço AISI 410 mudou o comportamento de dúctil para frágil, portanto houve dois modos de remoção de massa. O primeiro, caracterizado por alta deformação plástica, fluxo de material, e remoção de massa por fratura dúctil. O mecanismo de falha foi fadiga. O segundo aconteceu a partir de ~180 minutos de ensaio no qual houve formação

de crateras, ocasionando a maior taxa de desgaste mostrada pelo aço AISI 410 no final do ensaio. O mecanismo de falha foi clivagem.

No aço nitretado, crateras foram formadas nos contornos de ripa da martensita e nos antigos contornos de grão austeníticos. A remoção de massa ocorreu, principalmente, por destacamento de material do interior das crateras e da superfície dos grãos por fratura frágil, sem evidente deformação plástica. O principal mecanismo de falha observado foi fadiga.

Erosão e Erosão – Corrosão

Após 8 horas de ensaio nos ensaios de erosão e de erosão corrosão, as perdas de massa acumulada mostradas pelo aço nitretado foram menores do que aquelas do aço AISI 410. No ensaio de erosão as perdas de massa acumuladas foram de 6,23 e 3,08 mg para o aço AISI 410 e o aço nitretado respectivamente. No ensaio de erosão - corrosão as perdas de massa acumulada foram de 7,16 e 3,95 mg para o aço AISI 410 e o aço nitretado respectivamente.

O aço nitretado apresentou uma diminuição nas taxas de desgaste em ambos os ensaios de aproximadamente um 50 % quando comparadas com o aço AISI 410. No ensaio de erosão as valores das taxas foram de 0,80 e 0,41 mg/h para o aço AISI 410 e o aço nitretado respectivamente. No ensaio de erosão - corrosão as valores das taxas foram de 0,92 e 0,51 mg/h para o aço AISI 410 e o aço nitretado respectivamente.

Nos ensaios de erosão e de erosão - corrosão o impacto das partículas no aço AISI 410 gerou sulcos, proas e acúmulo de material extrudado. Observaram-se marcas de corte, indentações e abundante deformação plástica. Os principais mecanismos de falha encontrados foram microcorte e microsulcamento. A remoção de material foi a través de um mecanismo de falha dúctil.

No caso do aço nitretado, em ambos os ensaios o impacto das partículas gerou indentações, crateras e formação de placas. A alta dureza da superfície

impediu o deslocamento das partículas de quartzo evitando a formação de grandes sulcos. A remoção de material foi por fratura dúctil, mesmo com o grande aumento na dureza. O principal mecanismo de falha encontrado foi microcorte.

Microesclerometria linear instrumentada

Foram realizados ensaios de esclerometria linear instrumentada com aumento de carga linearmente com o tempo e com carga constante de acordo com a norma ASTM C1624 (2005).

Aumento de carga de 1 até 50 N

A formação de martensita expandida supersaturada em nitrogênio possibilitou uma diminuição considerável do coeficiente de atrito em relação ao aço AISI 410 sem nitretar. O coeficiente de atrito exibido pelo aço nitretado apresentou um patamar no início do ensaio com valor de $\sim 0,07$ mantendo-o nos primeiros $\sim 2,5$ mm de ensaio; a partir desse ponto aumentou continuamente até o valor final de $\sim 0,20$. Já no aço AISI 410 não foi observada estabilidade do coeficiente de atrito, que aumentou continuamente desde $\sim 0,06$ até atingir um valor final de $\sim 0,28$.

A primeira trinca aparece no fundo do risco a uma distância próxima de 3 mm, a partir do começo do risco. O valor de carga crítica de falha L_{c1} correspondente a essa distância foi de 14 N. A emissão acústica mostrou boa correlação entre o coeficiente de atrito e a falha no aço nitretado.

O mecanismo de falha operante no aço nitretado foi trincamento por tensão (tensile cracking). Eventualmente, com o aumento da força aplicada houve destacamento de pequenos grãos martensíticos não enraizados no substrato.

No caso do aço AISI 410 desde o começo até o final do risco somente se encontrou deformação plástica. A intensidade da deformação ao longo do risco aumentou com o aumento no valor da carga normal.

Carga constante de 10 N L_{c1}

No aço nitretado, o coeficiente de atrito permaneceu em um valor próximo a 0,06 até o final do ensaio. Já no caso do aço AISI 410, o coeficiente de atrito foi de ~0,16, quase 3 vezes maior do que aquele do aço nitretado.

As larguras dos riscos foram de 90 e 43 μm para o aço AISI 410 e o aço nitretado, respectivamente. As profundidades de penetração foram ~12 μm para o aço nitretado e ~26 μm para o aço AISI 410.

Os números de dureza de riscamento foram de 3,1 GPa e 13,8 GPa para o aço AISI 410 e para o aço nitretado, respectivamente. Esses valores são razoavelmente próximos das durezas medidas, seja no microdurômetro usando carga de 100 mN ou no nanoindentador usando carga de 7 mN.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar o efeito do ângulo de impacto, da velocidade de impacto e da variação do eletrólito na resistência a erosão e a erosão – corrosão do aço AISI 410 nitretado a plasma com tela ativa em baixa temperatura.

Caracterizar por microscopia eletrônica de transmissão a estrutura da camada nitretada, principalmente no que diz respeito à presença de nitretos submicroscópicos detectados por difração de raios-X,

Estudar a decomposição da martensita expandida e da austenita expandida por aquecimento em temperaturas moderadas usando difração de raios X.

Avaliar a resistência ao desgaste da austenita expandida produzida por nitretação a plasma com tela ativa em baixa temperatura em ensaios de erosão por cavitação, de erosão, de erosão – corrosão e de microesclerometria linear instrumentada sob condições controladas de laboratório.

Avaliar o sinergismo erosão – corrosão da austenita expandida produzida por nitretação a plasma com tela ativa em baixa temperatura de acordo com a norma ASTM G 119 (1998).

REFERÊNCIAS

AK STEEL CORPORATION. 410 Stainless Steel. Product data sheet. Ohio, 2007. 2p.

ALLENSTEIN, A.N. LEPIENSKI, C.M.; BUSCHINELLI, A.J.A.; BRUNATTO, S.F. Plasma nitriding using high H₂ content gas mixtures for a cavitation erosion resistant steel. **Applied Surface Science**, v. 277, p.15-24, 2013.

ALLENSTEIN, A.N. LEPIENSKI, C.M.; BUSCHINELLI, A.J.A.; BRUNATTO, S.F. Improvement of the cavitation erosion resistance for low-temperature plasma nitrided CA-6NM martensitic stainless steel. **Wear**, v. 309, p.159-165, 2014.

ALVES C. **Nitretação a plasma: fundamentos e aplicações**, Natal EDFRN, 2001

ALVES C.; ARAÚJO O. F.; RIBEIRO M.R. Comparison of plasma-assisted nitriding techniques in **Encyclopedia of Tribology** springer p. 402 – 409, 2013.

ASTM C1624 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Standard test method for adhesion strength and mechanical failure modes of ceramic coatings by quantitative single point scratch testing, **Annual book of ASTM standards**, 2005.

ASTM G119 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Standard guide for determining synergism between wear and corrosion, **Annual book of ASTM standards** 1998.

ASTM G15, AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing, **Annual book of ASTM standards**, 2003.

ASTM G32 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Standard test method for cavitation erosion using vibratory apparatus, **Annual book of ASTM standards** 1998.

ASTM G40 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Standard Terminology Relating to Wear and Erosion, **Annual book of ASTM standards**, 2005.

ASTM G171 Standard Test Method for Scratch Hardness of Materials Using a Diamond Stylus, **Annual book of ASTM standards**, 2009.

BERNS, H. Stickstoffmartensit, Grundlage und Anwendung, HTM Härtereitechnische Mitteilungen, Ausgabe 1/2000, Bd. 55, Hansa Verlag, p.10, 2000.

BHADESHIA, H.; HONEYCOMBE, R. Steels: **Microstructure and Properties**, 3rd Edition. USA: Elsevier Science and Technology, 2006. 344p.

BITTER, J.G.A. A study of erosion phenomena I, **Wear**, v. 6 p. 5-21, 1963a.

BITTER, J.G.A. A study of erosion phenomena II, **Wear**, v. 6 p. 169-190, 1963b.

BOLOGA, O. The Parameter Influence on the Superficial Layer in Cavitation Destruction. In the **annals of university "dunarea de jos" of galati**, fascicle VIII, 2002.

BREGLIOZZI, G.; DI SCHINO, A.; AHMED, S.I.; KENNY, J.M.; HAEFKE, H. Cavitation wear behavior of austenitic stainless steels with different grain sizes. **Wear**, v. 258, p. 503-510, 2005.

BUCHHAGEN, P.; BELL, T. Simulation of the Residual Stress Development in the Diffusion Layer of Low Alloy Plasma Nitrided Steel. **Computational Material Science**, v. 7, n. 1, p. 228-234, 1996.

BUHAGIAR, J., DONG, H. Low temperature plasma carbonitriding of ASTM F138 and ASTM F1586 biomedical stainless steel, **Surface Engineering** v. 26 No 4 p. 256-264, 2010.

BULL, S. J. Failure Mode Maps in the Thin Film Scratch Testing. **Mater High Temperature**, v. 13, p. 169-174, 1997.

BULL, S. J.; BERASETEGUI, E. G. An Overview of the Potencial of Quantitative Coating Adhesion Measurement by Scratch Testing. **Tribology International**, v. 39, n. 2, p. 99-114, 2006.

BUNGARDT, V. K. Untersuchungen über der Aufbau des Systems Eisen-Chrom-kohlenstoff. **Arch. Eisenhüttenwesen**, v. 29, n. 3, p. 193-203, 1958.

BYWATER, K.A.; DYSON, D.J. The precipitation of Cr₂N in 17% Cr steel. **Metal science**, v. 9, p.155-162, 1975.

CALLISTER, W. D.; **Fundamentals of Materials Science and Engineering**. John Wiley & Sons Inc, 2001. 803p.

CHENG W.; GU, C.; ZHAO, K. SHEN, F. Correlation of cavitation erosion resistance and mechanical properties of some engineering steels. **Journal of Materials Science**, v. 41, p. 2151-2153, 2006.

CHENG, L.; MITTEMEIJER E.J.; **Phase Transformations in iron-based interstitial martensites**, Tese de Doutorado apresentada em Delf University, p. 245, 1990.

CHRISTIANSEN T.L.; HUMMELSHOJ T.S.; SOMERS M.A.J. expanded austenite, crystallography and residual stress, **Surface Engineering** v.26 No 4 p. 242-247, 2010.

CHRISTIANSEN, T.; SOMERS M. A. J.; Nitrogen diffusion and nitrogen depth profiles in expanded austenite: experimental assessment, numerical simulation and role of stress, **Materials Science and Technology**, v24, p.159-167, 2008.

CHRISTIANSEN, T; SOMERS, M.A.J.; Stress and composition of carbon stabilized expanded austenite on stainless steel, **Metallurgical and Materials Transaction VA40A**, p. 1791-1798, 2009.

CORENGIA P.; WALTHER G.; YBARRA G.; SOMMADOSSI S.; CORBARI R.; BROITMAN E., Friction and rolling – sliding wear of DC-pulsed plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel. **Wear**, v 260, p. 479-485, 2006.

CZERWIEC, T.; MICHEL, H.; BERGMAN, E. Low-pressure, High-density Plasma Nitriding: Mechanisms, Technology and Results. **Surface and Coating Technology**, v. 108-109, p. 182-190, 1998.

CZERWIEC, T.; RENEVIER, N.; MICHEL, H. Low-temperature plasma-assisted nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 131, p. 267-277, 2000.

DAHM, K.L.; BETTS, A.J.; DEARNLEY P. A.; Chemical structure and corrosion behavior of S phase coatings, **Surface Engineering**, vol 26 No 4, p. 271-276, 2010.

DILLON, C. P. **Corrosion Resistance of Stainless Steels**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1995. 365p.

DIN 50190-3. Hardness depth of heat-treated parts; determination of the effective depth of hardening after nitriding, **Standard by deutsches institut fur normung e.v.** (german national standard), 03/01/1979.

DONG, H. S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys. **International Materials Reviews**, v. 55 No 2, p. 65-98, 2010.

DONG. H.; QI, P.Y.; LI, X.Y.; LLEWELLYN, R.J. Improving the erosion-corrosion resistance of AISI 316 austenitic stainless steel by low-temperature plasma surface alloying with N and C. **Materials Science and Engineering**, v 431, p. 137-145, 2006.

DOS SANTOS, J.F.; GARZON, C.M.; TSCHIPTSCHIN, A.P. Improvement of the cavitation erosion resistance of an AISI 304L austenitic stainless steel by high temperature gas nitriding. **Materials Science Engineering**, v. 382, p. 378-386, 2004.

DURAISELVAM, M.; GALUN, R.; WESLING, V.; MORDIKE, B.; REITER, R.; LIGMÜLER, J. Cavitation erosion resistance of AISI 420 martensitic stainless steel laser-clad with nickel aluminide intermetallic composites and matrix composites with TiC reinforcement. **Surface and Coating Technology**, v. 201, n. 3-4, p. 1289-1295, 2006.

ESCALER, X.; FARHAT, M.; AVELLAN, F.; EGUSQUIZA, E. Cavitation erosion test on a 2De hydrofoil using surface-mounted obstacles. **Wear**, v. 254, p. 441-449, 2003.

ESPITIA, L.A.; TORO, A. Cavitation resistance, microstructure and surface topography of materials used for hydraulic components. **Tribology International**, v. 43, n. 11, p. 2037-2045, 2010.

FARÈ S.; LECIS, N.; VEDANI, M.; SILIPIGNI, A.; FAVOINO, P. Properties of nitrided layers formed during plasma nitriding of commercially pure Ti and Ti-6Al-4V alloy, **Surface and Coatings Technology**, v. 206, p. 2287-2292, 2012.

FEWELL, M. P.; MITCHELL, D.R.G.; PRIEST, J.M.; SHORT, K.T.; COLLINS, G.A. The Nature of Expanded Austenite. **Surface and Coatings Technology**, v. 131, p. 300-306, 2000.

FINNIE, I. Erosion of surfaces by solid particles, **Wear**, v. 6, p. 87-103, 1960.

FISCHER G. J.; MACIAG R.J.; The wrought stainless steel, In: PECKNER, D.; BERNSTEIN, I. M. (Ed.). **Handbook of Stainless Steels**. USA: McGraw-Hill Book Company, 1977. Cap. 1. p. 1-10.

FRIDMAN A.; KENNEDY A., **Plasma Physics and Engineering**, Taylor & Francis Routledge 2004, 852p.

GALLO, S.; DONG H. Corrosion behaviour of DC and AS plasma carburised 316 ASS in boiling H₂SO₄ solutions, **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 46, p. 8-16, 2011.

GARZON, C.M.; THOMAS, H.; DOS SANTOS, J.F.; TSCHIPTSCHIN, A.P. Cavitation erosion resistance of a high temperature gas nitrided duplex stainless steel in substitute ocean water **Wear**, v. 259, p. 145-152, 2005.

GAVRILJUK, V. G.; BERNS, H. **High Nitrogen Steels: Structure, Properties, Manufacture, Applications**. Berlin: Springer, 1999. 378 p.

GIREN, B.G. Material properties essential for cavitation erosion of laser produced surface alloys. **Journal of Material Science**, v. 39, p. 295-297, 2004.

GRUBE, W.L.; VERHOFF, S. Plasma (Ion) Carburizing of Steels **IN ASM Handbook: Heat Treating** ASM International, v. 4 p. 352 – 362, 1990.

HAMMITT, F. G. Cavitation and liquid impact erosion. **Wear Control Handbook**. ASME. p.131-230. 1980.

HANSSON, C.M.; HANSSON L.H. Cavitation Erosion, in: **ASM Handbook: Friction lubrication and wear technology**. v. 18. p. 315-333,1989.

HEATHCOCK, C.J.; PROTHEROE, B.E.; BALL, A. Cavitation erosion of stainless steel. **Wear**, v. 81, p. 311-327, 1982.

HEATHCOCK, C.J.; PROTHEROE, B.E.; BALL, A. In: **Proc. 5th international conference on erosion by solid and liquid impact**, Farnborough, UK, RoyalAircraft Establishment, 63-1,1979.

HEYMANN, F.J. Toward Quantitative Prediction of Liquid Impact Erosion, in Characterization and determination of erosion resistance,STP 474, **American Society of Testing Materials**, p.212-248, 1970.

HUTCHINGS, I.; Fundamentals of wear and wear testing, **Tutorial Notes**, wear of materials conference, p. 1-90, 2013.

HUTCHINGS, I.M.; WINTER, R.E. Solid particles erosion studies using single angular particles, **Wear**, v. 29, p. 181-194, 1974.

HUTCHINGS, I.M.; WINTER, R.E. The erosion of ductile metals by spherical particles, **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 8, p. 181-194, 1975.

HYSITRON, Probe calibration manual CSV-T-003 v3.0, <http://www.hysitron.com/Portals/0/Probe%20PDFs/Probe%20Calibration.pdf>, 2014.

ICHII, K.; FUJIMURA, K.; TAKASE, T., Structure of the ion-nitrided layer of 18-8 stainless steel, **Tech. Rep. Kansai Univ.** 27 p.135–144 1986.

JACK, D.H.; JACK, K.H. Carbides and nitrides in steel. **Material Science and Engineering**. v. 11, p. 1-27, 1973.

JANOSI S.; KOLOZSVARY Z.; KIS A., Controlled hollow cathode effect: new possibilities for heating low-pressure furnaces, **Metal Science and Heat Treatment**, Vol. 46, Nos.7–8 (2004) 310-316

JUNG K.S.; **Nitriding of iron-based ternary alloys: Fe-Cr-Ti and Fe-Cr-Al**, Tese de Doutorado apresentada em Stuttgart University, 2011, 144p.

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

KARIMI, A.; MARTIN, J.L. Cavitation erosion of materials. **International Metals Reviews**, v. 31, n. 1, p. 1-25, 1986.

KIM, S. K., YOO J.S.; PRIEST J.M.; FEWELL M.P., Characteristics of Martensitic Stainless Steel Nitrided in Low-pressure RF Plasma. **Surface and Coating Technology**. v.163, n.164, p. 380-385, 2003.

KIM, S.J.; MARQUART, T.; FRANZEN, H.F. Structure refinement of Cr₂N. **Journal of less-common metals**, v158, p. L9-L10, 1990.

KUNZ C, GEORGES J.; COLLIGNON P., Active screen plasma nitriding - an efficient, new plasma nitriding technology **Journal of Industrial BNP media** january of 2012.

LAMPE, T.; EISENBERG, S.; LAUDIEN,G. Compound Layer Formation During Plasma Nitriding and Plasma Nitrocarburising. **Surface Engineering**. v.9, n.1, p. 69-76, 1993.

LI, C. X; BELL, T. Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel, **Corrosion Science**, v.46 p. 1527-1547, (2004).

LI, C. X; BELL, T. Corrosion Properties of Plasma Nitride AISI 410 Martensitic Stainless Steel in 3.5% NaCl and 1% HCl aqueous Solution. **Corrosion Science**. v. 48, p. 2036-2049, 2006.

LI, C. X; BELL, T; DONG, H. A Study of Active Screen Plasma Nitriding. **Surface Engineering**. v. 18, n. 3, p. 174-181, 2002.

LI, C.X.; BELL, T. A comparative study of low temperature plasma nitriding, carburising and nitrocarburising of AISI 410 martensitic stainless steel, **Materials Science and Technology**, v. 23, Issue 3, p. 355-361, 2007.

LIANG, W., BIN, X., ZHIWEI, Y., YAQIN, S.; The wear and corrosion properties of stainless steel nitrided by low-pressure plasma-arc source ion nitriding at low temperatures, **Surface and Coatings Technology**, v 130, p. 304-308, 2000.

LIU, W.; ZHENG, Y.G.; LIU, C.S.; YAO, Z.M.; KE, W. Cavitation erosion behavior of Cr-Mn-N stainless steel in comparison with 0Cr13Ni5Mo stainless steel. **Wear**, v. 254, p. 713- 722, 2003.

LÓPEZ D.; ALONSO-FALLEIROS N.; TSCHIPTSCHIN A.P. Corrosion-erosion behaviour of austenitic and martensitic high nitrogen stainless steel, **Wear**, v. 263, p. 347-354, 2007.

LULA, R. A. **Stainless Steels**. Ohio: American Society for Metals, 1986, 173p.

MALISKA, A. M., EGERT, P., de SOUZA, A. R., SPELLER, C. V. and KLEIN, A. N. Influence of oxygen in a plasma nitriding process, **Journal of Materials Science**. v. 32, n. 23, p. 6375-6382, 1997.

MÄNDL, S.; FRITZSCHE, B.; MANOVA, D.; HIRSCH, D.; NEUMANN, H.; RICHTER, E.; RAUSCHENBACH, B. Wear reduction in AISI 630 martensitic stainless steel after energetic nitrogen ion implantation, **Surface and Coatings Technology**, v. 195 Issues 2-3, p. 258-263, 2005.

MÄNDLE, S.; RAUSCHENBACH, B. Concentration dependent nitrogen diffusion coefficient in expanded austenite formed by ion implantation, **J. Appl. Phys.**, v. 91 n. 12, p. 9737 – 9742, 2002.

MANN, B.S. Boronizing of cast martensitic chromium nickel stainless steel and its abrasion and cavitation-erosion behavior. **Wear**, v. 208, p. 125-131, 1997.

MANOVA, D.; MÄNDLE, S.; NEUMANN, H.; RAUSCHENBACH, B. Wear behavior of martensitic stainless steel after PIII surface treatment, **Surface and Coatings Technology**, v. 200 Issues 1-4, p. 137-140, 2005.

MATSUMARA, M.; OKUMOTO, S.; SAGA, Y. Effect of tensile stress on cavitation erosion. **Materials and Corrosion**, v. 30, p. 492, 498, 1979.

MATTHEWS, A.; LEYLAND, A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimized tribological behaviors, **Wear**, v. 246, p. 1-11, 2000.

McGUIRE, M.F.; **Stainless steels for design engineering**, ASM International, 2008.

MENG, H.; HU X.; NEVILLE A. A systematic erosion-corrosion study of two stainless steels in marine conditions via experimental design, **Wear**, v. 263, p. 355-362, 2007.

MENTHE, E.; BULAL, A.; OLFE, J.; ZIMMERMANN, A.; RIE, K.T. Improvement of the mechanical properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding. **Surface and Coating Technology**, v. 133, n. 1134, p.259-263, 2000.

MESA, D.H.; GARZON, C.M.; TSCHIPTSCHIN, A.P. Influence of cold-work on the cavitation erosion resistance and on the damage mechanisms in high-nitrogen austenitic stainless steels. **Wear**, v. 271, p. 1372-1377, 2011.

MESA, D.H.; GARZON, C.M.; TSCHIPTSCHIN, A.P. Mesoscale plasticity anisotropy at the earliest stages of cavitation-erosion damage of a high nitrogen austenitic stainless steels. **Wear**, v. 267, p. 99-103, 2009.

MESA, D.H.; PINEDO, C.E. TSCHIPTSCHIN, A.P. Improvement of the cavitation erosion resistance of UNS S31803 stainless steel by duplex treatment. **Surface and Coating Technology**, v. 205, p. 1552-1556, 2010.

MESA, D.H.; TORO, A.; SINATORA, A.; TSCHIPTSCHIN, A.P. The effect of testing temperature on corrosion-erosion resistance of martensitic stainless steels, **Wear**, v. 255, p. 139-145, 2003.

MEYERS M.; CHAWLA K. **Mechanical behavior of materials**, Cambridge University Press, 2009. 882p.

MINGOLO, N.; TSCHIPTSCHIN A.P.; PINEDO C.E.; On the formation of expanded austenite during plasma nitriding of an AISI 316L austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v 201, p. 4215-4218, 2006.

MOSKALIOVIENE T.; G ALDIKAS A.; RIVIÈRE J.P.; PICHON L. Modeling of nitrogen penetration in polycrystalline AISI 316L austenitic stainless steel during plasma nitriding, **Surface and Coatings Technology**, v. 205, Issue 10, p. 3301-3306, 2011.

NIEDERHOFER, P.; HUTH, S. Cavitation erosion resistance of high interstitial CrMnCN austenitic stainless steel. **Wear**, v. 301, p. 457-466, 2013.

OLIVER, W.C.; PHARR, G.M.; A new improved technique for determining hardness and modulus using load and sensitive indentation experiments, **Journal of Materials Research**, v7, p 1564-1582,1992.

PARASCANDOLA S.; MÖLLER W.; WILLIAMSON D.L. The nitrogen transport in austenitic stainless steel at moderate temperatures **Appl. Phys. Letter**, v. 76, n. 16, 17, p. 2194 – 2196, 2000.

PARR, G. J.; HANSON, A. **An introduction to stainless steel**, American Society for Metals, Metals Park, 1965. 147p.

PASCHKE, H.; WEBER, M.; KAESTNER, P.; BRAEUER, G. Influence of different plasma nitriding treatments on the wear and crack behavior of forging tools evaluated by Rockwell indentation and scratch tests, **Surface and Coatings Technology**, v. 205, p. 1465-1469, 2010.

PECKNER, D.; BERNSTEIN, I.M. **Handbook of stainless steels**, McGraw-Hill, 1977, 800p.

PIERRE, J.; MARIE, J.; **Fundamentals of cavitation**, Springer Science+Business Media, Inc, 2005.

PINEDO, C.E.; MONTEIRO, W.A.; On the kinetics of plasma nitriding a martensitic stainless steel type AISI 420, **Surface and Coatings Technology**, v 179, p. 119-123, 2004.

PINEDO, C.E.; Comunicação Pessoal, 2014.

POULSON, B. Complexities in predicting erosion corrosion, **Wear**, v. 233-235, p. 497-504, 1999.

PREECE, C.M.; VAIDYA, S.; DAKSHINAMOORTHY, S. Influence of crystal structure on the failure mode of metals by cavitation erosion. **ASTM International**, p. 409-433, 1979.

PYE, D. **Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing** ASM International, 2003, 257p.

RAGHUVIR, S.; TIWARI, S.K.; MISHRA, S.K. Cavitation erosion in hydraulic turbine components and mitigation by coatings: current status and future needs. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 21, n. 7, p. 1539-1551, 2011.

RECCO, A. **Estudo da obtenção e das propriedades dos filmes de TiN e TiC depositados sobre aços ferramenta AISI H13 e D2 nitretados e não nitretados**, tese de doutorado, São Paulo, Universidade de São Paulo, 2008.

RENEVIER, N.; COLLIGNON, P.; MICHEL, H.; CZERWIEC, T.; New trends on nitriding in low pressure arc discharges studied by optical emission spectroscopy. **Surface and Coatings Technology**, v 86-87, p. 285-291, 1996.

RICHMAN, R. H.; MCNAUGHTON, W. Correlation of Cavitation Erosion Behavior with Mechanical Properties of Metals. **Wear**, v.140, n. 1, p. 63-82, 1990.

RICHMANN, R.H.; MCNAUGHTON, W.P. A metallurgical approach to improved cavitation-erosion resistance. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v.6, n. 5, p. 633-641, 1997.

RICHMANN, R.H.; RAO, A.S.; KUNG, D. Cavitation erosion of NiTi explosively welded to steel. **Wear**, v. 181-183, p.80-85, 1995.

RITZENHOFF, R.; HAHN, A. Corrosion Resistance of High Nitrogen Steels. Corrosion Resistance, Dr Shih (Ed.), ISBN: 978-953-51-0467-4, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/corrosion-resistance/corrosion-resistance-of-high-nitrogen-steels>, 2012.

SAEED A.; KHAN A.W.; JAN F.; ABRAR M.; KHALID M.; ZAKAULLAH M., Validity of "Sputtering and re-condensation" model in active screen cage plasma nitriding process, **Applied Surface Science**, 273 p. 173-178, 2013.

SANTA, J.F.; BLANCO, J.A.; GIRALDO, E.; TORO A. Cavitation erosion of martensitic and austenitic stainless steel welded coating. **Wear**, v. 271, n. 9-10, p.1445-1453, 2011.

SANTA, J.F.; ESPITIA, L.A.; BLANCO, J.A.; ROMO, S.A.; TORO A. Slurry and cavitation erosion resistance of thermal spray coating. **Wear**, v. 267, n. 1-4, p.160-167, 2009.

SCHOFIELD, M.J.; Corrosion in: **Plant engineering's reference book**, Butterworth-Heinemann, Dec 17, 2001 Chapter 33, 1991.

SPEICH, G.R.; LESLIE, W.C. Tempering of steel. **Metallurgical Transactions**. v. 3, n. 5 p. 1043-1054, 1972.

STINVILLE, J.C.; TROMAS, C.; VILLECHAISE, P.; TEMPLIER, C. Anisotropy changes in hardness and indentation modulus induced by plasma nitriding of 316L polycrystalline stainless steel. **Scripta Materialia**, v. 64, p. 37-40, 2011.

SUN, Y.; BELL, T., Sliding wear characterization of low temperature plasma nitrided 316 austenitic stainless steel. **Wear**, v. 218, p. 34-42, 1998.

SUN, Y.; BELL, T.; WOOD, G. Wear behavior of plasma-nitrided martensitic stainless steel, **Wear** V. 178 P. 131–138, 1994.

THIRUVENGADAM, A.; WARING, S. Mechanical properties of metals and their cavitation damage resistance, **technical report Hydronautics**, Office of Naval Research, p. 1-47, 1964

TILLY, G.P. A two stage mechanism of ductile erosion, **Wear**, v. 23, p. 87-96, 1973.

TORO, A.; SINATORA, A; TANAK D.K.; TSCHIPTSCHIN A.P. Corrosion-erosion of nitrogen bearing martensitic stainless steels in seawater-quartz slurry, **Wear**, v. 251, p. 1257-1264, 2001.

TORO, A.; TSCHIPTSCHIN, A.P., Chemical characterization of a high nitrogen stainless steel by optimized electron probe microanalysis. **Scr. Mater**, v. 63, p. 803-806, 2010.

TROMAS, C.; STINVILLE, J.C.; TEMPLIER, C.; VILLECHAISE, P. Hardness and elastic modulus gradients in plasma-nitrided 316L polycrystalline stainless steel investigated by nanoindentation tomography. **Acta Materialia**, v. 60, p. 1965-1973, 2012.

TSCHIPTSCHIN, A. P. Duplex Coatings in **Encyclopedhia of Tribology** springer p. 794 – 800, 2013.

TSCHIPTSCHIN, A. P. **Estudo do Comportamento de Aços Inoxidáveis Expostos a Atmosfera de Nitrogênio em Alta Temperatura**. 142 f. Tese (Livre-docência em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2000.

TURKDOGAN, E.T.; IGNATOWICS, S. The solubility of nitrogen in iron-chromium alloys. **Journal Iron Steel Institute**, v. 188, n. 3, p. 242-247, 1958.

VORONENKO, B. I. Austenitic-Ferritic Stainless Steels: A State of the Art Review. **Material Science and Heat Treatment**. v. 39, n. 9-10, p. 20-29, 1997.

VYAS, B; PREECE, C.M. Cavitation erosion of face centered cubic metals. **Metallurgical Transactions A**, v. 8, n. A, p. 915-923, 1977.

WADE, E.H.R.; PREECE, C.M. Cavitation erosion of iron and steel. **Metallurgical Transactions** , v. 9, n. A, p.1299-1310, 1978.

WANG, D.; CHEN, C.W.; DALTON, J.C.; YANG, F.; SHARGI-MOSHTAGHIN, R.; KAHN, H.; ERNST, F.; WILLIAMS R.E.A.; McCOMB, D.W.; HEUER, A.H. "Colossal" interstitial supersaturation in delta ferrite in stainless steels-I. Low temperature carburization, **Acta Materialia**, v. 86, p. 193-207, 2015.

WANTANG, F.; YANGZENG, Z.; XIAOKUI, H. Resistance of High Nitrogen Austenitic Steel to Cavitation Erosion. **Wear**, v. 249, p. 788-791, 2001.

WU D.; KAHN H.; DALTON J.C.; MICHAEL G.M.; ERNST F.; HEUER A.H. Orientation dependence of nitrogen supersaturation in austenitic stainless steel during low-temperature gas-phase nitriding **Acta Materialia** v. 79 p. 339-350, 2014.

XI, Y.T.; LIU, D.X.; HAN, D.; HAN, Z.F. Improvement of mechanical properties of martensitic stainless steel by plasma nitriding at low temperature, **Acta Metallurgica Sinica** V. 21 p. 21–29, 2008.

YILDIZ, F.; ALSARAN, A.; Multi-pass scratch test behavior of modified layer formed during plasma nitriding, **Tribology International**, v 43, p. 1472-1478, 2010.

YUN-TAO XI; DAO-XIN LIU, DONG HAN.; Improvement of erosion and erosion-corrosion resistance of AISI 420 stainless Steel by low temperature plasma nitriding, **Applied Surface Science**, v254, p. 5953-5958, 2008.

ZHANG, Z.L.; BELL, T.; Structure and corrosion resistance of plasma nitrided stainless steel, **Surface Engineering** v1, issue 2 p. 131-136, 1985.

ZUM GAHR K.H. **Microstructure and wear of materials**, Elsevier, 1987.