

ÂNGELA NARDELLI ALLENSTEIN

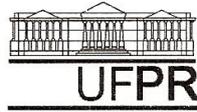
**Modificação da Superfície Pela Introdução de  
Nitrogênio no Aço Inoxidável Martensítico Utilizado em  
Componentes Hidráulicos**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutor. Área de Concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto

Co-orientador: Prof. Dr. Ing. Augusto José de Almeida Buschinelli.

**Curitiba, Maio de 2011.**



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais  
Setor de Tecnologia

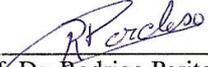
### RELATÓRIO DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

Aos onze dias do mês de maio de 2011, na Sala de Defesas do PG-MEC - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a quadragésima quinta defesa de tese de doutorado na área de concentração: Engenharia de Materiais. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Silvio Francisco Brunatto (UFPR), Kleber Daum Machado (UFPR), Rodrigo Perito Cardoso (UFPR), Aloísio Nelmo Klein (UFSC), Fernando Luis Bastian (UFRJ). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **ÂNGELA NARDELLI ALLESTEIN** a fazer a apresentação da tese de doutorado intitulada “**MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE PELA INTRODUÇÃO DE NITROGÊNIO NO AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO UTILIZADO EM COMPONENTES HIDRÁULICOS**”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 11 de maio de 2011.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto  
Orientador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Kleber Daum Machado  
Examinador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso  
Examinador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Aloísio Nelmo Klein  
Examinador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Fernando Luis Bastian  
Examinador

Aos meus pais,  
César Lucio e Maria Denir  
com amor e carinho

## AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial aos meus pais César Lucio Molitz Allenstein e Maria Denir Nardelli Allenstein, pelo constante apoio e incentivo na realização deste trabalho;

Ao meu orientador Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto pelo esforço e dedicação na realização deste trabalho;

À Spectroscan Tecnologia de Materiais Ltda e equipe pela imprescindível ajuda na caracterização das amostras;

Ao Labsolda – Laboratório de Soldagem da Universidade Federal de Santa Catarina pela realização dos ensaios de cavitação, em especial ao Prof. Dr. Augusto José de Almeida Buschinelli e a Eng<sup>a</sup> Cleide Maria Marqueze;

Ao LACTEC – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – pela disposição do microscópio eletrônico de varredura, em especial ao Prof. Dr. Sérgio Henke;

Ao IPT - SP – Instituto de Pesquisas Tecnológica do Estado de São Paulo – em especial a Dra. Célia Aparecida Lino dos Santos e Dra. Zehbour Panossian;

Ao Centro de Microscopia Eletrônica e Microsondas (CC-MEM) localizado na Escola de Minas de Nancy na França pelas medidas de nitrogênio;

Ao Prof. Dr. Irineu Mazzaro pela importante disponibilidade do laboratório nas longas medidas de difração de raios-x, no departamento de Física da Universidade Federal do Paraná;

A equipe do laboratório de nitretação da UFPR, em especial a bolsista Karla Piovesan.

## RESUMO

Este trabalho consiste no estudo da modificação superficial do aço inoxidável martensítico CA-6NM aplicando a técnica de nitretação por plasma, o qual é muito utilizado na fabricação de turbinas hidráulicas, visando à melhoria de sua resistência à cavitação. No presente trabalho, especial ênfase é dada visando detalhar os aspectos da modificação da superfície pela introdução de nitrogênio para misturas gasosas pobres de nitrogênio no plasma e sua influência nas características e propriedades superficiais relacionadas ao problema da cavitação para o aço estudado. Para se atingir o objetivo proposto, procurou-se determinar a influência dos diferentes parâmetros da descarga elétrica tais como; composição da mistura gasosa, temperatura e tempo de nitretação sobre a modificação superficial com nitrogênio do aço estudado. As características microestruturais e superficiais do material tratado são correlacionadas com a resistência à cavitação do referido aço, tendo sido verificado expressivo aumento da resistência à cavitação no aço CA-6NM quando a superfície do mesmo é enriquecida com elevadas quantidades de nitrogênio através da técnica da nitretação por plasma.

Palavras-chave: ASTM CA-6NM, fases expandidas, resistência à cavitação.

## **ABSTRACT**

In this work was studied the surface modification of CA-6NM martensitic stainless steel, using plasma nitriding technique, which is widely applied in hydraulic turbines to improve its cavitation resistance. Special emphasis is given to the study of surface modification by nitrogen introduction with low mixtures of nitrogen gas. The influence of the characteristics and the relation of superficial properties with cavitation problem are studied in this steel. The purpose of this work was to determine the different electrical discharge parameters as gaseous mixture, temperature and nitriding time on determination of the improved superficial properties, modified by nitrogen. The microstructure and superficial characteristics are correlated to cavitation resistance of this steel. It was verified expressive increasing of cavitation resistance in CA-6NM steel, when its surface is enriched with high quantities of nitrogen by plasma nitriding.

**Keywords:** ASTM CA-6NM, expanded phases, cavitation resistance.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Diagrama de transformação de resfriamento contínuo do aço CA-6NM [65].	8
<b>Figura 2:</b> Diagrama de fases ferro-cromo-níquel, para razão cromo/níquel igual a 3:1 [68].	10
<b>Figura 3:</b> Seção isotérmica do diagrama ternário Fe-Cr-Ni na temperatura de 1200 °C. Influência do teor de nitrogênio nas fases $\gamma$ , $\delta + \gamma$ e $\delta$ [3].	11
<b>Figura 4:</b> Diagrama de Kakhovskii [69].	12
<b>Figura 5:</b> Porcentual de austenita formada em função da temperatura de revenimento do aço CA-6NM temperado [73].	14
<b>Figura 6:</b> Interação das espécies do plasma com a superfície em tratamento [75].	19
<b>Figura 7:</b> Diagrama de equilíbrio Fe-N [78].	21
<b>Figura 8:</b> Formação e colapso das cavidades [92].	41
<b>Figura 9:</b> Mecanismo de crescimento, colapso e reformação da bolha. (a) Representação sistemática dos estágios sucessivos de crescimento, colapso, e reformação do trajeto de uma bolha. (b) Gráfico do diâmetro de uma bolha em função do tempo de (a) [93].	42
<b>Figura 10:</b> (a) Formas de colapso das cavidades; (b) Formação esquemática de micro-jato [99].	44
<b>Figura 11:</b> Comportamento dos materiais à cavitação [105].	47
<b>Figura 12:</b> Curvas características da evolução da perda de massa e parâmetros para representação; (a) taxa de erosão cumulativa e; (b) taxa erosiva instantânea, em materiais sujeitos a cavitação, adaptado de [107].	50
<b>Figura 13:</b> (a) Representação esquemática do sistema utilizado na nitretação por plasma. (b) Durante o processo de nitretação por plasma.	67
<b>Figura 14:</b> Equipamento de ensaio de cavitação: (a) Parte Interna; (b) Local de fixação da amostra (seta vermelha) e ponta de sacrifício (seta amarela).	68
<b>Figura 15:</b> Detalhe do equipamento de ensaio de cavitação pelo método indireto conforme norma [107].	69
<b>Figura 16:</b> Representação gráfica da lei de Tafel [116].	72
<b>Figura 17:</b> Amostra antes da nitretação – (a) Presença de inclusões não metálicas de óxido globular (tipo D) série fina e tamanho de 2 – 3 conforme norma NBR 9208/1986 [117]. (b) Região distante de (a), presença de porosidade. Sem ataque, 100x.	75
<b>Figura 18:</b> Micrografia da matéria-prima, matriz martensítica. Reagente Vilella. Aumento de 400x.	76
<b>Figura 19:</b> Difrátograma obtido para o aço ASTM CA-6NM na condição inicial, não-nitretado.	77
<b>Figura 20:</b> Seção transversal, em 400x, das condições nitretadas em 500 °C, 2 horas com misturas gasosas; a) 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> ; b) 10% N <sub>2</sub> + 90% H <sub>2</sub> ; c) 20% N <sub>2</sub> + 80% H <sub>2</sub> por 2 horas. Ataque Vilella (índice 1) e Nital 2% (índice 2).	79
<b>Figura 21:</b> Seção transversal das amostras nitretadas 500 °C, 2 horas, 1500X: Ataque Marble. a) 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> ; b) 10% N <sub>2</sub> + 90% H <sub>2</sub> ; c) 20% N <sub>2</sub> + 80% H <sub>2</sub> .	81
<b>Figura 22:</b> (a) Difrátograma da superfície do material CA-6NM nas condições nitretadas com 5%, 10% e 20% N <sub>2</sub> e não nitretado; (b) Detalhe para 2 $\theta$ entre 35° e 55°.	83

<b>Figura 23:</b> Gráfico dos resultados obtidos, dureza x penetração nos ensaios de nanoindentação na superfície das condições nitretadas a 500 °C, 2 horas, nas misturas gasosas de 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> ; 10% N <sub>2</sub> + 90% H <sub>2</sub> ; 20% N <sub>2</sub> + 80% H <sub>2</sub> . . 85	
<b>Figura 24:</b> Perfil de rugosidade e aspecto da superfície nas condições (a) sem nitretação; nitretadas em 500 °C, 2 horas; (b) 5% N <sub>2</sub> , (c) 10% N <sub>2</sub> (d) 20% N <sub>2</sub> . . 86	
<b>Figura 25:</b> (a) Gráfico da perda de massa x tempo de ensaio total para as condições nitretadas para as diferentes misturas gasosas em tempos de 2 horas. (b) Detalhe de (a), para pequenos tempos de ensaio de cavitação. .... 89	
<b>Figura 26:</b> Resultados obtidos nos ensaios de corrosão – polarização anódica – condições sem nitretação; 5% N <sub>2</sub> ; 10% N <sub>2</sub> ; 20% N <sub>2</sub> . ..... 91	
<b>Figura 27:</b> Seção transversal, em 400x, das condições nitretadas na mistura gasosa de 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> 6 horas; a) 300 °C; b) 350 °C c) 400 °C d) 500 °C. Ataque Vilella (índice 1) e Nital 2% (índice 2). ..... 94	
<b>Figura 28:</b> Seção transversal das amostras nitretadas na mistura gasosa de 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> , tempo 6 horas e temperaturas; (a)300 °C, (b)350 °C, (c)400 °C, (d)500 °C. Ataque Marble..... 96	
<b>Figura 29:</b> (a) Difrátograma da superfície do material CA-6NM sem nitretação comparado com as condições 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> 6 horas nas temperaturas de 300, 350, 400 e 500 °C. (b) Detalhe de 2θ entre 35 a 55°. ..... 99	
<b>Figura 30:</b> Difrátograma da superfície do material CA-6NM sem nitretação comparado com a condição 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> por 6 horas nas temperaturas de 300, 350, 400 e 500 °C. .... 100	
<b>Figura 31:</b> Gráfico dos resultados obtidos, dureza x penetração nos ensaios de nanoindentação na superfície das amostras nitretadas na mistura gasosa de 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> – 6 horas nas temperaturas de 300 °C; 350 °C; 400 °C e 500 °C. .... 102	
<b>Figura 32:</b> Local de medição da rugosidade em superfícies nitretadas nas condições 5% N <sub>2</sub> – 6 horas; (a) 300 °C (b) 350 °C, (c) 400 °C (d) 500 °C. .... 103	
<b>Figura 33:</b> (a) Gráfico da perda de massa x tempo de ensaio de cavitação para amostras nitretadas na mistura gasosa de 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> – 6 horas em diferentes temperaturas. (b) Detalhe de (a)..... 105	
<b>Figura 34:</b> Resultados obtidos nos ensaios de corrosão – polarização anódica – condições de nitretação 5% N <sub>2</sub> – 6 horas nas temperaturas de 300 °C, 350 °C, 400 °C e 500 °C. .... 107	
<b>Figura 35:</b> Seção transversal, em 400X, das condições nitretadas, 350 °C 6 h mistura gasosa em a) 5% N <sub>2</sub> ; b) 90% N <sub>2</sub> . Ataque Vilella (índice 1) e Nital 2% (índice 2). ..... 111	
<b>Figura 36:</b> Seção transversal das amostras nitretadas em 350 °C, tempo 6 horas (a)5% N <sub>2</sub> , (b)90% N <sub>2</sub> . Ataque Marble. .... 112	
<b>Figura 37:</b> (a) Difrátograma da superfície do material CA-6NM sem nitretação comparado com as condições 5% N <sub>2</sub> e 90% N <sub>2</sub> por 6 horas na temperatura de 350 °C. (b) detalhe em 2θ entre 35 e 55°. ..... 113	
<b>Figura 38:</b> Difrátograma da superfície do material CA-6NM sem nitretação comparado com as condições 5% N <sub>2</sub> e 90% N <sub>2</sub> por 6 horas na temperatura de 350 °C. .... 114	
<b>Figura 39:</b> Gráfico dos resultados obtidos, dureza x penetração nos ensaios de nanoindentação na superfície das amostras nitretadas nas misturas gasosas de 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> e 90% N <sub>2</sub> + 10% H <sub>2</sub> 6 horas na temperatura de 350 °C..... 115	
<b>Figura 40:</b> Local de medição da rugosidade em superfícies nitretadas nas condições 350 °C, 6 horas; (a) 5% N <sub>2</sub> ; (b) 90% N <sub>2</sub> . .... 116	

<b>Figura 41:</b> (a) Gráfico da perda de massa x tempo de ensaio de cavitação para amostras nitretadas na temperatura de 350°C, nas misturas gasosas de 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> e 90% N <sub>2</sub> + 10% H <sub>2</sub> no tempo de 6 horas. (b) Detalhe de (a).....	118
<b>Figura 42:</b> Seção transversal, em 400X, das condições nitretadas, 350°C 12h mistura gasosa de; a) 5% N <sub>2</sub> ; b) 20% N <sub>2</sub> ; c) 90% N <sub>2</sub> . Ataque Vilella (índice 1); Nital 2% (índice 2).....	120
<b>Figura 43:</b> Seção transversal, das amostras nitretadas, 350°C 12h mistura gasosa de; a) 5% N <sub>2</sub> ; b) 20% N <sub>2</sub> ; c) 90% N <sub>2</sub> . Ataque Marble. Índice 1, 1500X, índice 2 8000X. ....	122
<b>Figura 44:</b> (a) Difratoograma da superfície do material CA-6NM sem nitreção comparado com as condições 5% N <sub>2</sub> , 20% N <sub>2</sub> e 90% N <sub>2</sub> por 12 horas na temperatura de 350°C. (b) Detalhe de (a) em 2θ entre 35 e 55°.....	123
<b>Figura 45:</b> Difratoograma da superfície do material CA-6NM sem nitreção comparado com a condição 5% N <sub>2</sub> , 20% N <sub>2</sub> e 90% N <sub>2</sub> por 12 horas na temperatura de 350°C. ....	125
<b>Figura 46:</b> Perfil de nitrogênio (a) e oxigênio (b) em % átomos a partir da superfície nas condições de 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> e 90% N <sub>2</sub> + 10% H <sub>2</sub> , 350°C, 12 horas. ....	126
<b>Figura 47:</b> Gráfico do Kakhovskii com dados cálculos da condição de nitreção 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> por 12 horas na temperatura de 350°C. ....	129
<b>Figura 48:</b> Gráfico do Kakhovskii com dados cálculos da condição de nitreção 90% N <sub>2</sub> + 10% H <sub>2</sub> por 12 horas na temperatura de 350°C. ....	130
<b>Figura 49:</b> Região de análise pelo WDS nas condições nitretadas a 350°C 12h; (a) 5% N <sub>2</sub> ; (b) 90% N <sub>2</sub> ; (c) Mapa químico realizado na condição de 5% N <sub>2</sub> . Ataque Marble. ....	131
<b>Figura 50:</b> Gráfico dos resultados obtidos, dureza x penetração nos ensaios de nanoindentação na superfície das condições nitretadas nas misturas gasosas de 5% N <sub>2</sub> , 20% N <sub>2</sub> e 90% N <sub>2</sub> 12 horas na temperatura de 350 °C.....	132
<b>Figura 51:</b> (a) Gráfico da perda de massa x tempo de ensaio de cavitação para as condições nitretadas na temperatura de 350°C, misturas gasosas de 5% N <sub>2</sub> , 20% N <sub>2</sub> e 90% N <sub>2</sub> no tempo de 12 horas. (b) Detalhe de (a). ....	134
<b>Figura 52:</b> Seção transversal, em 400X, das amostras nitretadas, 350°C, mistura gasosa de 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> nos tempos de nitreção; a) 6 horas; b) 12 horas; c) 24 horas. Ataque Vilella (índice 1) e Nital 2% (índice 2).....	138
<b>Figura 53:</b> Seção transversal, em 400X, das condições nitretadas, 350°C mistura gasosa de 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> ; nos tempos de nitreção de; a) 6 horas; b) 12 horas; c) 24 horas. Ataque Marble. ....	140
<b>Figura 54:</b> Seção transversal, em 400X, da condição nitretada a 350°C, mistura gasosa de 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> em 24 horas. Ataque Marble. ....	140
<b>Figura 55:</b> Difratoograma da superfície do material CA-6NM sem nitreção comparado com as condições nitretadas 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> por 6, 12 e 24 horas na temperatura de 350°C. ....	142
<b>Figura 56:</b> Difratoograma da superfície do material CA-6NM sem nitreção comparado com as condições 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> por 6, 12 e 24 horas na temperatura de 350°C. ....	143
<b>Figura 57:</b> Gráfico dos resultados obtidos, dureza x penetração nos ensaios de nanoindentação na superfície das amostras nitretadas na mistura gasosas de 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> temperatura de 350 °C e tempos de nitreção de 6, 12 e 24 horas. ....	144

<b>Figura 58:</b> Local de medição da rugosidade em superfícies nitretadas nas condições 350 °C, 5% N <sub>2</sub> ; (a) 6 horas; (b) 12 horas; (c) 24 horas.....	145
<b>Figura 59:</b> (a) Gráfico da perda de massa x tempo de ensaio de cavitação das condições nitretadas na temperatura de 350 °C, mistura gasosa de 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> tempos de 6, 12 e 24 horas. (b) Detalhe de (a).....	147
<b>Figura 60:</b> Seção transversal em 8000X das condições nitretadas na temperatura de 350 °C; (a) 20% N <sub>2</sub> + 80% N <sub>2</sub> 12 horas; (b) 5% N <sub>2</sub> + 95% N <sub>2</sub> 24 horas. Ataque Marble.....	149
<b>Figura 61:</b> Difratoograma da superfície do material CA-6NM sem nitretação comparado com as condições 20% N <sub>2</sub> 12 horas e 5% N <sub>2</sub> 24 horas, temperatura de 350 °C. ....	150
<b>Figura 62:</b> Difratoograma da superfície do material CA-6NM sem nitretação comparado com as condições 20% N <sub>2</sub> 12 horas e 5% N <sub>2</sub> 24 horas, temperatura de 350 °C. ....	151
<b>Figura 63:</b> Gráfico dos resultados obtidos, dureza x penetração nos ensaios de nanoindentação na superfície das amostras nitretadas na temperatura de 350 °C na mistura gasosas de 5% N <sub>2</sub> e 20% N <sub>2</sub> e tempos de nitretação de 24 e 12 horas, respectivamente. ....	152
<b>Figura 64:</b> (a) Gráfico da perda de massa x tempo de ensaio de cavitação as condições nitretadas na temperatura de 350 °C na mistura gasosas de 5% N <sub>2</sub> e 20% N <sub>2</sub> e tempos de nitretação de 24 e 12 horas, respectivamente. (b) Detalhe de (a).....	153
<b>Figura 65:</b> Superfície nitretada em tempo de 6 horas, 350 °C, 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> e cavitada por 2 horas. Observa-se aspecto de superfície que sofreu deformação devido ao processo de cavitação. ....	156
<b>Figura 66:</b> Superfície nitretada em tempo de 6 horas, 350 °C – 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> e cavitada por 2 horas. Observam-se estrias de fadiga. ....	156
<b>Figura 67:</b> Superfície nitretada em tempo de 6 horas, 350 °C, 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> e cavitada por 15 horas. Observa-se na região de interface o mesmo aspecto do ensaio parcial de cavitação, ondulação seguindo a orientação da martensita. Já em regiões com poros, a remoção total da camada nitretada. ....	157
<b>Figura 68:</b> (a) Difratoograma da superfície do material CA-6NM sem nitretação comparado com a condição de nitretação de 5% N <sub>2</sub> 6 horas e após ensaio de cavitação em tempo parcial (2 horas) e total (15 horas). (b) Detalhe em 2θ de 35° a 55°. ....	158
<b>Figura 69:</b> Superfície nitretada em tempo de 12 horas, 350 °C, 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> e cavitada por 2 horas. Observa-se deformação devido aos impactos do ensaio de cavitação. Início de remoção de material em poro, indicado pela seta. ....	159
<b>Figura 70:</b> Superfície nitretada em tempo de 12 horas, 350 °C, 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> e cavitada por 2 horas. Observam-se trincamento da camada a partir de poro. ....	160
<b>Figura 71:</b> Superfície nitretada em tempo de 12 horas, 350 °C, 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> e cavitada por 15 horas. Observa-se o mesmo mecanismo que em ensaio parcial de cavitação, martelamento, trincamento seguindo a orientação da martensita. Já em outra região, nucleação de trinca em poro, presença de estrias de fadiga. ....	161
<b>Figura 72:</b> (a) Difratoograma da superfície do material CA-6NM sem nitretação comparado com a condição de nitretação de 5% N <sub>2</sub> 12 horas e ensaio de cavitação em tempo parcial (2 horas) e total (15 horas). (b) Detalhe em 2θ de 35° a 55°. ....	162

<b>Figura 73:</b> Superfície nitretada em 350°C – 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> em tempo de 24 horas e cavitada por 2 horas. Observa-se aspecto de superfície que sofreu deformação devido aos esforços no ensaio de cavitação. ....	163
<b>Figura 74:</b> Superfície nitretada em tempo de 24 horas, 350°C – 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> e cavitada por 2 horas. Observam-se estrias de fadiga em branco. ....	164
<b>Figura 75:</b> Superfície nitretada em 350°C – 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> em tempo de 24 horas e cavitada por 15 horas. Observa-se o mesmo mecanismo de martelamento, trincamento seguindo a morfologia da martensita. Presença de poros setas brancas. ....	165
<b>Figura 76:</b> (a) Difratoograma da superfície do material CA-6NM sem nitretação comparado com a condição de nitretação de 5% N <sub>2</sub> 24 horas e ensaio de cavitação em tempo parcial (2 horas) e total (15 horas). (b) Detalhe em 2θ de 35° a 55°. ....	166

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Propriedades mecânicas do material <i>ASTM CA-6NM</i> requeridas conforme norma <i>ASTM A743</i> [61].	8
<b>Tabela 2:</b> Composição química do material <i>CA-6NM</i> [61].	9
<b>Tabela 3:</b> Propriedades mecânicas do material <i>ASTM CA-6NM</i> na condição de como fundido e tratamento a temperatura > 955 °C, resfriado ao ar, e revenido [67].	9
<b>Tabela 4:</b> Variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) nas temperaturas indicadas [81].	23
<b>Tabela 5:</b> Valores especificados da composição química para o aço <i>CA-6NM</i> [61] comparados aos valores obtidos para a amostra ensaiada.	75
<b>Tabela 6:</b> Determinação da média e desvio padrão das espessuras das camadas nitretadas por microscopia óptica na condição de nitretação a 500 °C, 2 horas.	80
<b>Tabela 7:</b> Determinação da média e desvio padrão das espessuras das camadas nitretadas por MEV na condição de nitretação a 500 °C, 2 horas.	81
<b>Tabela 8:</b> Medições de rugosidade na superfície nitretada por 2 horas, 500 °C nas misturas gasosas indicadas abaixo.	87
<b>Tabela 9:</b> Perda de massa das amostras de <i>CA-NM</i> em função do tempo de ensaio conforme norma <i>ASTM G32</i> , para as condições ensaiadas em cavitação.	91
<b>Tabela 10:</b> Resultados obtidos nos ensaios de corrosão nas condições nitretadas a 500 °C, 2 horas em diferentes misturas gasosas.	92
<b>Tabela 11:</b> Determinação da média e desvio padrão das espessuras das camadas por microscopia óptica nas condições nitretadas, mistura gasosa de 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> 6 horas nas temperaturas indicadas abaixo.	95
<b>Tabela 12:</b> Determinação da média e desvio padrão das espessuras das camadas por MEV nas condições nitretadas, mistura gasosa de 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> 6 horas nas temperaturas indicadas abaixo.	96
<b>Tabela 13:</b> Medições de rugosidade nas condições nitretada por 6 horas, 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> nas temperaturas indicadas abaixo.	103
<b>Tabela 14:</b> Perda de massa das amostras de <i>CA-NM</i> em função do tempo de ensaio conforme norma <i>ASTM G32</i> , para as condições ensaiadas em cavitação.	106
<b>Tabela 15:</b> Resultados obtidos nos ensaios de corrosão nas condições nitretadas por 6 horas.	108
<b>Tabela 16:</b> Determinação da média e desvio padrão das espessuras das camadas por microscopia óptica nas condições nitretadas em 350 °C, 6 horas nas misturas gasosas indicadas abaixo.	111
<b>Tabela 17:</b> Determinação da média e desvio padrão da espessura das camadas por MEV nas condições nitretadas em 350 °C, 6 horas nas misturas gasosas indicadas abaixo.	112
<b>Tabela 18:</b> Medições de rugosidade nas superfícies nitretadas por 6 horas, 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> e 90% N <sub>2</sub> + 10% H <sub>2</sub> .	116
<b>Tabela 19:</b> Perda de massa das amostras de <i>CA-NM</i> em função do tempo de ensaio conforme norma <i>ASTM G32</i> , para as condições ensaiadas em cavitação.	118

<b>Tabela 20:</b> Determinação da média e desvio padrão das espessuras das camadas por microscopia óptica nas condições nitretadas em 350 °C, 12 horas nas misturas gasosas indicadas abaixo. ....	121
<b>Tabela 21:</b> Determinação da média e desvio padrão das espessuras das camadas por MEV nas condições nitretadas em 350 °C, 12 horas nas misturas gasosas indicadas abaixo. ....	122
<b>Tabela 22:</b> Porcentagem em átomos e peso de nitrogênio obtido pelo <i>SIMS</i> e o níquel equivalente [69] para diferentes profundidades, na condição 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> 12 horas. ....	127
<b>Tabela 23:</b> Porcentagem em átomos e peso de nitrogênio obtido pelo <i>SIMS</i> e o níquel equivalente [69] para diferentes profundidades, condição 90% N <sub>2</sub> + 10% H <sub>2</sub> 12 horas. ....	128
<b>Tabela 24:</b> Resultados obtidos em % peso e % átomos obtidos pelo <i>WDS</i> para as condições 350 °C 12 horas, misturas gasosas 5% N <sub>2</sub> e 90% N <sub>2</sub> .....	131
<b>Tabela 25:</b> Medições de rugosidade nas superfícies nitretadas por 12 horas em 350 °C nas misturas gasosas indicadas abaixo. ....	133
<b>Tabela 26:</b> Perda de massa das amostras de CA-NM em função do tempo de ensaio conforme norma ASTM G32, para as condições ensaiadas em cavitação. ....	135
<b>Tabela 27:</b> Determinação da média e desvio padrão das espessuras das camadas por microscopia óptica nas condições nitretadas em 350 °C mistura gasosa 5% N <sub>2</sub> + 95 % H <sub>2</sub> e tempos indicados abaixo. ....	139
<b>Tabela 28:</b> Determinação da média e desvio padrão da espessura das camadas por MEV nas condições nitretadas em 350 °C 5% N <sub>2</sub> e tempos indicados abaixo.....	141
<b>Tabela 29:</b> Medições de rugosidade nas superfícies nitretadas na mistura gasosa de 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> 350 °C nos tempos descritos abaixo. ....	145
<b>Tabela 30:</b> Perda de massa das amostras de CA-NM em função do tempo de ensaio conforme norma ASTM G32, para as condições ensaiadas em cavitação. ....	148
<b>Tabela 31:</b> Perda de massa das amostras de CA-NM em função do tempo de ensaio conforme norma ASTM G32, para as condições ensaiadas em cavitação. ....	154

## LISTA DE SIMBOLOS

$\alpha_N$  - fase martensita expandida

$\gamma_N$ , fase S - fase austenítica expandida

$\Delta G$  - variação de energia livre de Gibbs

$\Delta H$  - variação da entalpia

$\Delta S$  - variação da entropia

AIMM - Aços Inoxidáveis Martensíticos Macios

*ASTM - American Society For Testing and Materials*

CCC – estrutura cúbica de corpo centrado

CFC – estrutura cúbica de face centrada

$E_{cor}$  - potencial de corrosão

EDS - Energia Dispersiva de Raios X

Fe- $\alpha$ ,  $\alpha$  - fase cúbica de corpo centrado, fase alfa, martensita

Fe- $\gamma$ ,  $\gamma$  - fase cúbica de face centrada, fase gama, austenita

*FEG - Field Emission Gun*

HC – estrutura hexagonal compacta

$i_a$  - corrente anódica

$i_c$  - módulo da corrente de corrosão

$i_{cor}$  - corrente de corrosão

$I_{cor}$  - densidade da corrente de corrosão

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas em São Paulo

JCPDS - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

NPP - Nitretação por Plasma

*PAPVD - Plasma-Assisted Physical Vapour Deposition*

Ra - média aritmética dos valores absolutos dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média em um percurso

Rz - média aritmética dos 5 valores de rugosidade parcial acima e abaixo da linha média, em um comprimento de amostragem

R<sub>máx</sub> - maior valor das rugosidades parciais (Rz) que se apresenta no percurso de medição

*SIMS - Secondary Ion Mass Spectrometry*

t<sub>on</sub> - tempo de pulso ligado da descarga no plasma

t<sub>off</sub> - tempo de pulso desligado da descarga no plasma

*WDS – Espectroscopia por Comprimento de Onda Dispersivo de Raios X*

*XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy*

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO.....	ii
ABSTRACT.....	iii
LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE SIMBOLOS.....	xi
1 – INTRODUÇÃO.....	1
2 – O AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO CA-6NM.....	7
3 – NITRETAÇÃO POR PLASMA.....	16
3.1 – VANTAGENS DO PROCESSO DE NITRETAÇÃO POR PLASMA.....	17
3.2 – INTERAÇÃO PLASMA – SUPERFÍCIE.....	18
3.3 – ASPECTOS METALÚRGICOS E TERMODINÂMICOS DAS CAMADAS NITRETADAS POR PLASMA.....	20
3.3.1 – SISTEMA BINÁRIO FERRO – NITROGÊNIO.....	20
3.3.2 – SISTEMA BINÁRIO CROMO – NITROGÊNIO.....	22
3.4 – TIPOS DE CAMADAS OBTIDAS EM MATERIAIS FERROSOS.....	24
3.4.1 – CAMADA COMPOSTA.....	24
3.4.2 – CAMADA DE DIFUSÃO.....	24
3.4.3 – NITRETAÇÃO EM AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS E AUSTENÍTICOS.....	25
3.4.4 – DESCARGAS DE N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> .....	34
4 – CAVITAÇÃO.....	40
4.1 – O PROCESSO DE CAVITAÇÃO.....	41
4.2 – DANOS POR CAVITAÇÃO E CORRELAÇÃO ENTRE AS CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DOS MATERIAIS.....	45
4.3 – ENSAIOS DE EROÇÃO POR CAVITAÇÃO.....	48
4.4 – ASPECTOS ADICIONAIS REVISADOS DA CAVITAÇÃO EM AÇOS INOXIDÁVEIS E A QUESTÃO DA CORROSÃO.....	52
5 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	62
6 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	64
6.1 – CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	64
6.2 – PREPARO DAS AMOSTRAS PARA NITRETAÇÃO POR PLASMA.....	65
6.3 – NITRETAÇÃO POR PLASMA DAS AMOSTRAS.....	66
6.4 – ENSAIO DE CAVITAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	68
6.5 – ENSAIO DE CORROSÃO.....	70
6.6 – CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NITRETADAS E CAVITADAS.....	72
7 – RESULTADOS OBTIDOS.....	75
7.1 – CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	75
7.2 – ABORDAGEM I – ESTUDO DA MISTURA GASOSA NA TEMPERATURA DE 500 °C.....	78
7.2.1 – ANÁLISE METALOGRAFICA.....	78
7.2.2 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	80
7.2.3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	82
7.2.4 – NANOINDENTAÇÃO.....	84
7.2.5 – RUGOSIDADE.....	85
7.2.6 – ENSAIO DE CAVITAÇÃO.....	87
7.2.7 – ENSAIO DE CORROSÃO.....	91
7.3 – ABORDAGEM II – ESTUDO DA TEMPERATURA NA MISTURA DE 5% N <sub>2</sub> .....	92
7.3.1 – ANÁLISE METALOGRAFICA.....	93

7.3.2 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	95
7.3.3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	97
7.3.4 – NANOINDENTAÇÃO.....	101
7.3.5 – RUGOSIDADE .....	102
7.3.6 – ENSAIO DE CAVITAÇÃO .....	104
7.3.7 – ENSAIO DE CORROSÃO.....	107
7.4 – ABORDAGEM III – ESTUDO NA TEMPERATURA DE 350°C PARA DIFERENTES TEMPOS E MISTURAS GASOSAS .....	109
7.4.1 – TEMPO DE 6 HORAS E MISTURAS DE 5 E 90% N <sub>2</sub> .....	110
7.4.1.1 – ANÁLISE METALOGRAFICA.....	110
7.4.1.2 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	112
7.4.1.3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	113
7.4.1.4 – NANOINDENTAÇÃO.....	115
7.4.1.5 – RUGOSIDADE.....	116
7.4.1.6 – ENSAIO DE CAVITAÇÃO.....	117
7.4.2 – TEMPO DE 12 HORAS E MISTURAS DE 5, 20 E 90% N <sub>2</sub> .....	119
7.4.2.1 – ANÁLISE METALOGRAFICA.....	119
7.4.2.2 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	121
7.4.2.3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	123
7.4.2.4 – ANÁLISE PELO SIMS .....	126
7.4.2.5 – NANOINDENTAÇÃO.....	132
7.4.2.6 – RUGOSIDADE.....	133
7.4.2.7 – ENSAIO DE CAVITAÇÃO.....	133
7.5 – ABORDAGEM IV – ESTUDO DO TEMPO.....	137
7.5.1 – ANÁLISE METALOGRAFICA.....	137
7.5.2 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	139
7.5.3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	141
7.5.4 – NANOINDENTAÇÃO.....	143
7.5.5 – RUGOSIDADE .....	144
7.5.6 – ENSAIO DE CAVITAÇÃO .....	146
7.6 – COMPARAÇÃO DAS CONDIÇÕES 12 HORAS 20% N <sub>2</sub> E 24 HORAS 5% N <sub>2</sub> . 148	
7.6.1 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	148
7.6.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	149
7.6.3 – NANOINDENTAÇÃO.....	151
7.6.4 – ENSAIO DE CAVITAÇÃO .....	152
8 – MECANISMO DE FALHA NO PROCESSO DE CAVITAÇÃO.....	155
8.1 – CONDIÇÃO DE NITRETAÇÃO 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> – 350 °C – 6 HORAS .....	155
8.2 – CONDIÇÃO DE NITRETAÇÃO 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> – 350 °C – 12 HORAS .....	159
8.3 – CONDIÇÃO DE NITRETAÇÃO 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> – 350 °C – 24 HORAS .....	163
9 – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	167
10 - CONCLUSÕES .....	176
11 – RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	179
12 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	180

## 1 – INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis martensíticos fundidos CA-6NM foram desenvolvidos na Suíça com o objetivo de melhorar a soldabilidade dos aços inoxidáveis martensíticos convencionais como, por exemplo, o aço CA-15. A utilização destes aços tem diminuído, devido ao alto teor de carbono, da ordem de 0,15% C, que pode ocasionar na solidificação, grande quantidade de defeitos, como por exemplo, trincas a quente, micro-rechupes e inclusões nas suas diversas etapas de fabricação, os quais decorrem do amplo intervalo entre as linhas *liquidus* e *solidus* destes aços (da ordem de 110°C). O aço CA-6NM devido ao baixo teor de carbono e à adição de níquel e de molibdênio apresenta um estreitamento no intervalo entre as linhas *liquidus* e *solidus* (de 26°C) proporcionando uma redução da ocorrência desses defeitos de solidificação [1, 2].

O aço CA-6NM, após revenido, apresenta excelentes combinações de propriedades mecânicas, tais como resistência à deformação e à erosão por cavitação e ótima tenacidade inclusive à baixa temperatura e resistência à corrosão sob tensão. Este aço, devido à estas características, é utilizado na fabricação de componentes para as mais diversas aplicações e, devido à sua alta temperabilidade, é também usado em peças de grandes seções tais como: rotores de turbinas hidráulicas, componentes na indústria química e de petróleo, bombas e compressores [3-5]. Na etapa de fabricação, as turbinas construídas com este aço são submetidas ao tratamento térmico de têmpera e revenido (em temperaturas próximas a 600 °C), que confere a excelente tenacidade característica destes aços.

Como este material é usado na fabricação de turbinas do tipo Francis e Pelton [6] o fenômeno de desgaste/erosão tende a ser acelerado, devido aos longos períodos de tempo sob ação contínua de variação de fluxo e de pressão. Com essas variações, a região de maior contato com a água, ou seja, as pás tornam-se suscetíveis à ação do processo de desgaste por cavitação.

O processo de erosão por cavitação é de ocorrência comum em turbinas hidráulicas e representa um problema econômico para esta fonte de geração de energia. Os prejuízos por cavitação têm sido observados nas hélices de navios e hidrofólios (plano de reação hidráulica), em barragens, portões, túneis e outras estruturas hidráulicas. A alta velocidade de escoamento do líquido nestes componentes causa pressões locais hidrodinâmicas que variam largamente e rapidamente resultando no referido processo de desgaste.

No sentido de aumentar a resistência à cavitação dos materiais das turbinas, diferentes técnicas têm sido utilizadas, visando à melhoria das propriedades superficiais, podendo-se destacar as técnicas de deposição por soldagem, de deposição por aspensão térmica, bem como a partir de tratamentos termoquímicos superficiais [7, 8]. Neste último caso, destaca-se a nitretação por plasma [9], a qual tem despertado interesse junto aos pesquisadores devido às vantagens que este processo apresenta na otimização de propriedades superficiais dos materiais, em relação às respectivas técnicas convencionais de nitretação.

Deve-se destacar que a introdução de nitrogênio na superfície, a partir de tratamento termoquímico superficial, pode resultar no aumento da resistência mecânica superficial do material. Assim sendo, vislumbra-se um campo de estudo de grande potencial em pesquisa e desenvolvimento no

sentido de verificar as possibilidades do nitrogênio ser indicado como um elemento de liga benéfico às propriedades voltadas ao fenômeno de cavitação. Uma vez que este elemento é mais facilmente incorporado aos aços quando do tratamento no estado sólido, com as técnicas usuais de nitretação por ser um elemento intersticial.

Neste trabalho, buscou-se avaliar de forma aprofundada a influência da modificação da superfície pela introdução de nitrogênio no aço CA-6NM no comportamento a cavitação do mesmo, utilizando a técnica de nitretação por plasma.

A nitretação por plasma é um processo de tratamento termo-físico-químico que consiste em endurecimento superficial pela incorporação de nitrogênio formando, geralmente, uma camada de nitretos na superfície do material. No processo a amostra é bombardeada pelas espécies do plasma (espécies excitadas, íons, átomos e moléculas) produzidas por uma descarga elétrica, em regime anormal, em mistura gasosa normalmente constituída de  $N_2$  e  $H_2$ . Em geral, este endurecimento superficial tende a aumentar a resistência à corrosão, ao desgaste e à fadiga [10]. Em estudo recente envolvendo substratos de aço AISI 1045 [9], foi verificado que a nitretação por plasma tende também a aumentar significativamente a resistência à cavitação do material pelo aumento do estágio de incubação e diminuição da taxa de erosão.

Muitos estudos envolvendo a nitretação por plasma em aços inoxidáveis austeníticos e martensíticos têm sido realizados [11 - 59].

Conforme pode-se observar é usual a adoção de misturas gasosas de  $N_2$ - $H_2$  apresentando teores acima de 20%  $N_2$  e temperaturas de 350°C a 550°C

em tempos mínimos de 4 horas. De forma objetiva, nada tem sido pesquisado em termos de misturas N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> apresentando teores abaixo de 20% N<sub>2</sub>, visando possíveis ganhos de resistência à cavitação.

A partir dos trabalhos acima pesquisados, verificou-se a possibilidade de se realizar um estudo aplicado visando à diminuição da fração de nitrogênio na mistura gasosa. Dois aspectos relacionados à diminuição do nitrogênio na mistura gasosa N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> merecem destaque: a) o nitrogênio por se apresentar mais pesado que o hidrogênio tende a incrementar o *sputtering* na superfície do aço tratado, podendo modificar a rugosidade da mesma; b) o hidrogênio por se apresentar como importante componente no plasma, pelo seu efeito metalúrgico de ser forte redutor de óxidos, além de apresentar características de estabilizador da descarga elétrica [25, 60].

Estes aspectos acima mencionados norteiam e fundamentam o desenvolvimento de todo este trabalho, procurando-se detalhar os aspectos da modificação da superfície pela introdução do nitrogênio para misturas gasosas pobres de nitrogênio e sua influência nas características e propriedades superficiais relacionadas ao problema da cavitação para o aço estudado.

Para se atingir este objetivo proposto, o presente trabalho foi dividido nos seguintes estudos, que consiste em:

- a) Estudo da mistura gasosa para temperatura típica usada na nitretação por plasma, 500 °C;
- b) Estudo da influência da temperatura de nitretação na resistência à corrosão do aço estudado;
- c) Estudo da mistura gasosa para temperatura ótima de nitretação para a resistência à corrosão a 350 °C;

- d) Estudo do tempo de nitretação em mistura gasosa pobre de nitrogênio a 350 °C.

De forma geral as amostras foram caracterizadas visando correlacionar suas características microestruturais e superficiais na resistência à cavitação do aço estudado conforme descrito abaixo:

- i) Caracterização da microestrutura das camadas obtidas usando-se microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- ii) Caracterização das propriedades mecânicas superficiais das camadas obtidas determinando-se a dureza das mesmas pela técnica de nanoindentação;
- iii) Caracterização da rugosidade superficial das amostras nitretadas por plasma;
- iv) Caracterização das fases presentes nas camadas obtidas pela técnica de difratometria de raios-x;
- v) Determinação do teor de nitrogênio empregando-se microscópio eletrônico de varredura (MEV) do tipo *Field Emission Gun (FEG)* que possibilita a determinação de elementos químicos por meio da espectroscopia por energia dispersiva de raios X (*EDS*) e da espectroscopia por comprimento de onda dispersivo de raios X (*WDS*).
- vi) Determinação do teor de nitrogênio no perfil da camada nitretada utilizando o equipamento *SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry)*.
- vii) Caracterização da superfície nitretada e cavitada utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV) objetivando estudar o

aspecto superficial da amostra após o processo de cavitação e mecanismo de falha associado.

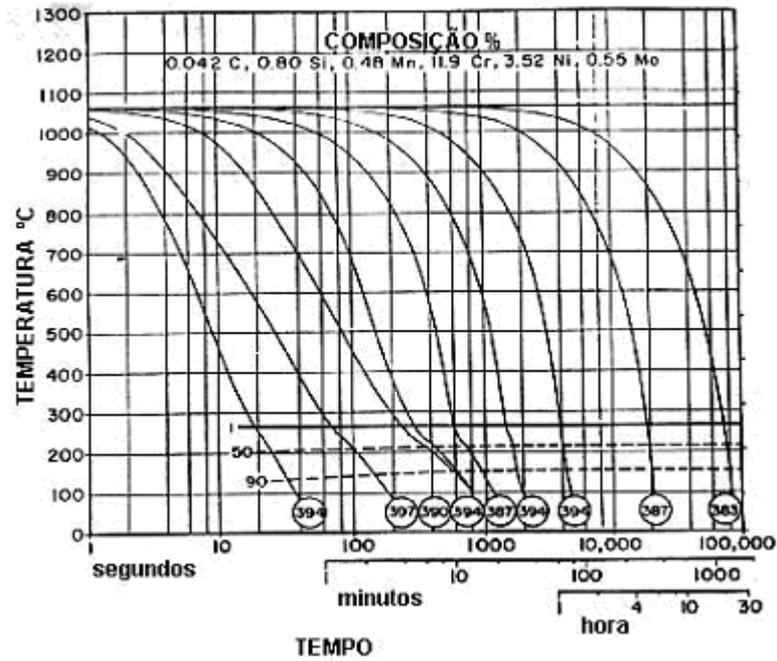
Finalmente, visando ao melhor entendimento de todo o texto escrito, o trabalho está dividido nas seguintes partes; uma breve introdução onde são apresentados os objetivos (Capítulo 1), uma revisão bibliográfica onde procurou-se enfatizar aspectos do aço estudado, da nitretação por plasma, e o processo de cavitação (Capítulos 2, 3 e 4, respectivamente), objetivos específicos (Capítulo 5), procedimentos experimentais e revisão de alguns aspectos voltados à caracterização dos materiais e amostra tratadas (Capítulo 6); apresentação dos resultados (Capítulo 7), estudo do mecanismo de falha (Capítulo 8), discussão dos resultados (Capítulo 9) e por fim apresentação das conclusões, sugestões para trabalhos futuros e referências bibliográficas (Capítulos 10, 11 e 12, respectivamente).

## 2 – O AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO CA-6NM

Em meados do século passado foi desenvolvida uma categoria especial de aços inoxidáveis martensíticos, chamados de macios (AIMM), mediante a redução do teor de carbono e adição adequada de níquel. A partir disso, aços inoxidáveis martensíticos macios de baixo carbono passaram a possuir composições químicas da ordem de: máximo de 0,08% C, 12 a 17% Cr, 3,5 a 6% Ni e até 2,5% Mo.

Dentro desta categoria, merece destaque o aço CA-6NM classificado segundo a norma *ASTM A743* (“*American Society for Testing and Materials*”) como grau CA-6NM [61]. A primeira letra refere-se a sua resistência em meios corrosivos (C) e a segunda letra indica o valor nominal do teor de níquel. Com o correspondente aumento do teor de Ni, a designação se altera de A a Z. Os números que seguem as duas primeiras letras indicam a percentagem máxima de carbono (%x100). Por último, as letras subsequentes, correspondem à primeira letra dos elementos de liga presentes no material, neste caso, Níquel (Ni) e Molibdênio (M) [62, 63].

Estes aços permitem obter uma estrutura totalmente martensítica mesmo para velocidades de resfriamento extremamente lentas, da ordem de 30 horas, durante a têmpera, conforme Figura 1, sendo que componentes com até 1000 mm de espessura apresentam estrutura totalmente martensítica após o resfriamento ao ar [64, 65].



**Figura 1:** Diagrama de transformação de resfriamento contínuo do aço CA-6NM [65].

A Tabela 1 apresenta as propriedades mecânicas, a Tabela 2 a composição química requeridas pela norma *ASTM A743* [61] e, a Tabela 3 as propriedades mecânicas do material CA-6NM na condição típica temperada e revenido [67].

O aço CA-6NM tem sido utilizado na construção de turbinas hidráulicas e a gás em indústrias petroquímicas, corpos de válvulas, cones e discos de compressores e uma variedade de elementos estruturais de aviões e motores, uma vez que apresenta boa performance em aplicações onde resistência à corrosão e erosão por cavitação são requeridas [66, 67].

**Tabela 1:** Propriedades mecânicas do material *ASTM CA-6NM* requeridas conforme norma *ASTM A743* [61].

Resistência à Tração (MPa)	Resistência ao Escoamento (MPa)	Alongamento em 50mm (%)	Redução em área (%)
755 <sub>min.</sub>	550 <sub>min.</sub>	15 <sub>min.</sub>	35 <sub>min.</sub>

**Tabela 2:** Composição química do material CA-6NM [61].

Elemento	% em peso
C	0,06 <sub>máx</sub>
Mn	1,00 <sub>máx</sub>
Si	1,00 <sub>máx</sub>
Cr	11,50 - 14,00
Ni	3,50 - 4,50
Mo	0,40 - 1,00
P	0,04 <sub>máx</sub>
S	0,03 <sub>máx</sub>

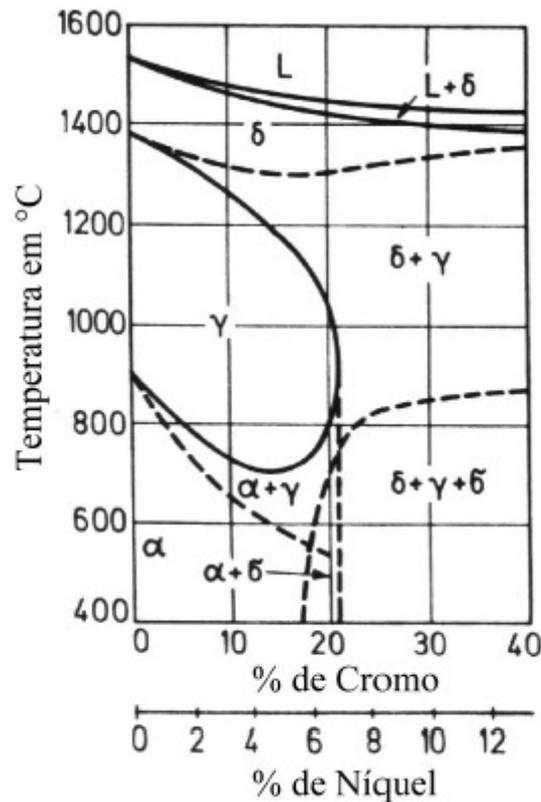
**Tabela 3:** Propriedades mecânicas do material *ASTM* CA-6NM na condição de como fundido e tratamento a temperatura > 955 °C, resfriado ao ar, e revenido [67].

Resistência à Tração (MPa)	Resistência ao Escoamento (MPa)	Alongamento em 50mm (%)	Redução em área (%)	Dureza HB	Energia de impacto Charpy (J) Entalhe V
827	689	24	60	269	94,9

Como este material é usado na fabricação de turbinas o fenômeno de desgaste/erosão tende a ser acelerado, devido aos longos períodos de tempo sob ação contínua de variação de fluxo e de pressão. Com essas variações, a região de maior contato com a água, ou seja, as pás tornam-se suscetíveis à ação do processo de desgaste por cavitação.

Na Figura 2 apresenta uma seção vertical do diagrama Fe-Cr-Ni para uma relação fixa entre Cr/Ni de 3:1 [68] similar à verificada para o aço CA-6NM, o qual apresenta aproximadamente 12% Cr e 4 %Ni. Pode-se notar que a transformação  $\alpha/\gamma$ , no aquecimento, inicia-se em torno de 600 °C e é concluída para temperaturas da ordem de 700 °C. Assim sendo, pode-se evidenciar que para nitretações realizadas abaixo de 600 °C tende a ocorrer no campo ferrítico (Fe- $\alpha$ ), o que implica na manutenção da estrutura martensítica cúbica para amostras temperadas e revenidas, sobre ao efeito da temperatura nas características do substrato como um todo.

A temperatura na qual a transformação  $\alpha/\gamma$  tende a se iniciar de forma mais exata para o aço estudado é discutido a frente quando da apresentação dos dados de revenimento do aço estudado.



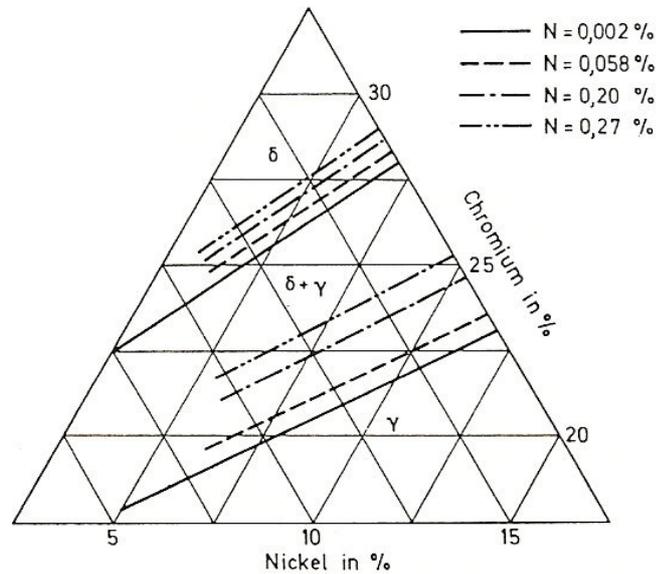
**Figura 2:** Diagrama de fases ferro-cromo-níquel, para razão cromo/níquel igual a 3:1 [68].

Por outro lado, como elemento gamagêneo, ou seja, estabilizador do campo  $\gamma$  ou da austenita, o nitrogênio possui uma forte influência no diagrama FeCrNi [1], sendo que a introdução deste como elemento de liga em aços pode resultar na formação de estrutura austenítica.

Por outro lado, a solubilidade do nitrogênio é alta na austenita é muito baixa na ferrita, em temperaturas em torno de 900 °C a solubilidade está próxima de 0,01% e diminui para temperaturas mais baixas.

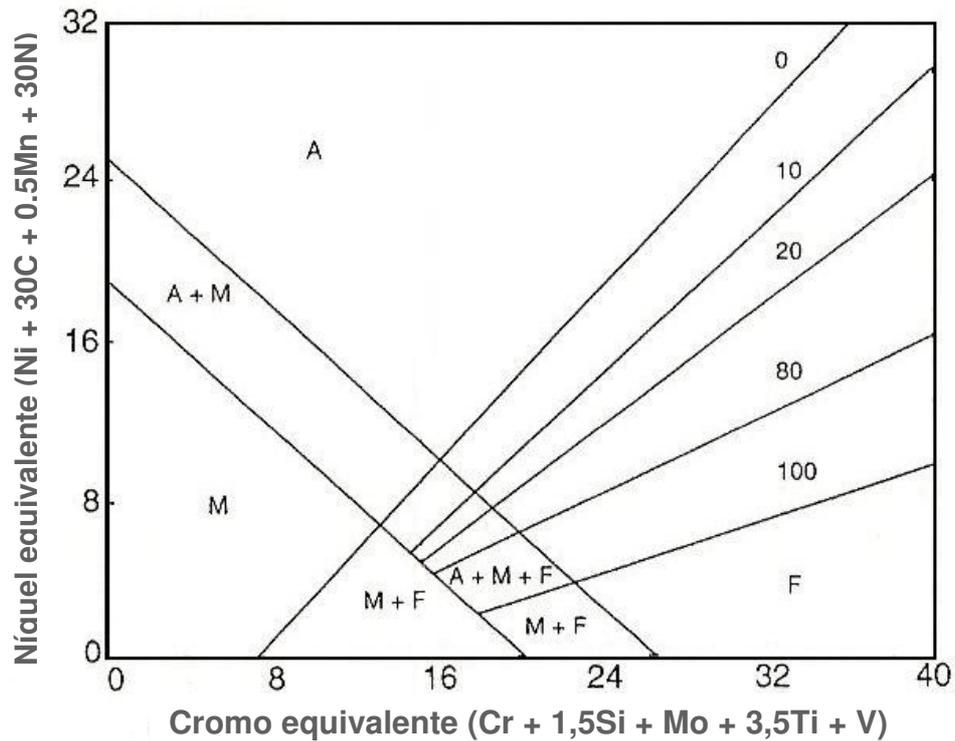
A influência do nitrogênio na transformação  $\delta-\gamma$  no sistema Fe-Cr-Ni é mostrado na Figura 3, confirmando seu efeito austenitizante, uma vez que o

aumento do teor de nitrogênio expande o campo  $\gamma$ , para a seção isotérmica considerada.



**Figura 3:** Seção isotérmica do diagrama ternário Fe-Cr-Ni na temperatura de 1200 °C. Influência do teor de nitrogênio nas fases  $\gamma$ ,  $\delta + \gamma$  e  $\delta$  [3].

Em processos de soldagem de aços inoxidáveis a microestrutura pode ser pré-determinada, utilizando diagramas como Delong e Kakhovskii [69]. Estes diagramas consideram o estado fora do equilíbrio, sendo aqui utilizados somente como ferramenta de estudo. O diagrama de Delong apesar de considerar a presença de nitrogênio, não é utilizado por iniciar a escala do cromo equivalente em 16%, valor este que está fora do valor calculado para a liga em estudo. Já o diagrama de Kakhovskii considera o nitrogênio em peso, no qual pode-se prever qual a microestrutura esperada a partir da quantidade em peso de nitrogênio, sendo que neste caso a escala do cromo equivalente inicia-se em zero. A figura 4 apresenta o diagrama de Kakhovskii onde a faixa de cromo e níquel especificada é maior, variando de 0 a 40% para o cromo equivalente e de 0 a 32% para o níquel equivalente [69].



**Figura 4:** Diagrama de Kakhovskii [69].

### i ) Têmpera do aço inoxidável martensítico macio CA-6NM

A correta prática do tratamento térmico de têmpera nas condições indicadas para o aço estudado, possibilita modificar sua microestrutura otimizando suas propriedades e comportamento a cavitação [65].

A têmpera do aço CA-6NM, utilizado na fabricação de turbinas Francis (dados do tratamento térmico da turbina de Salto de Caxias, no Estado do Paraná), é normalmente realizada com a austenitização a 1050 °C durante 10 horas e resfriamento em ar agitado [70].

## ii) Revenimento do aço inoxidável martensítico macio CA-6NM

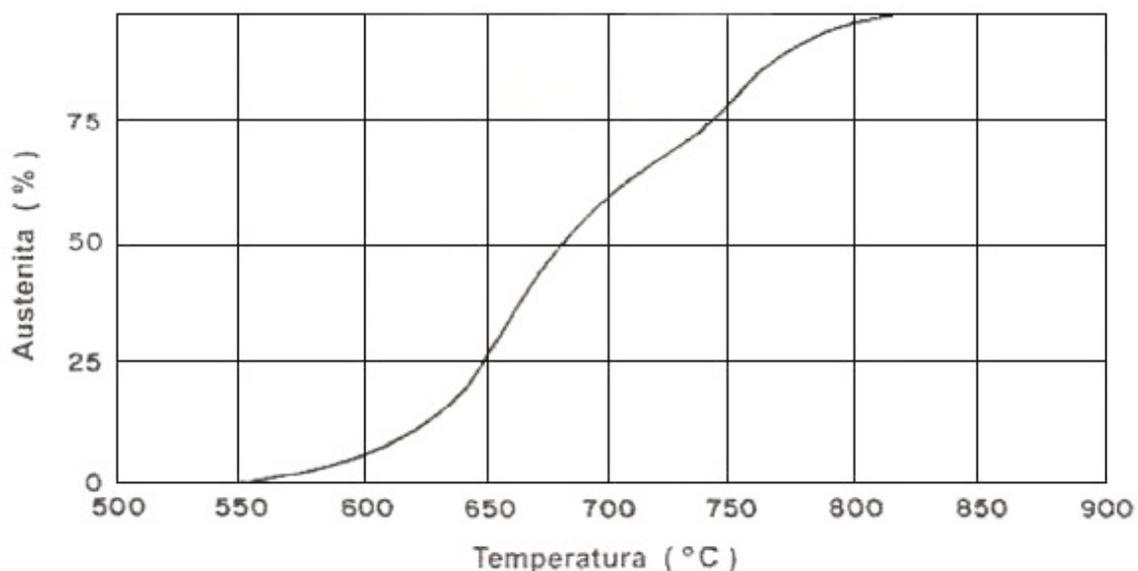
Após a têmpera realiza-se o tratamento de revenimento, cuja temperatura é especificada em função das propriedades desejadas e da quantidade de austenita a ser formada na microestrutura final desejada. Após o revenimento, segundo Folkhard [1], os aços inoxidáveis martensíticos macios podem apresentar três tipos de austenita:

- a) austenita residual: devida à transformação austenítica ( $\gamma \rightarrow \alpha$ ) em elevadas taxas de resfriamentos;
- b) austenita fina dispersa de forma estável, a qual é precipitada durante o revenimento, quando realizado em temperaturas abaixo de 615 °C. Dependendo da temperatura de revenimento, esta austenita pode evoluir para austenita instável, conforme será visto à frente; e
- c) austenita instável, sendo que esta se transforma em martensita durante o resfriamento do revenimento [71].

O revenimento possui um papel decisivo para garantir uma boa tenacidade. A tenacidade depende da formação da martensita revenida e de austenita finamente distribuída em toda a matriz do aço tratado. A austenita estável, mesmo em temperaturas próximas a -196 °C, forma-se em temperaturas próximas a 600 °C e se destaca por não se transformar em martensita no resfriamento do revenimento [72]. Quando a temperatura de revenimento é superior a 615 °C, sendo o caso neste estudo, a quantidade de austenita estável decresce, evoluindo para austenita instável, a qual é novamente susceptível a transformação martensítica [1, 72].

A Figura 5 mostra o percentual de austenita formada, em função da temperatura de revenimento. A austenita começa a se formar a aproximadamente 550 °C e aumenta progressivamente com a temperatura de revenimento [73]. Este dado é de grande importância no presente estudo, pois indica a exata temperatura em que a transformação  $\alpha/\gamma$  tende a se iniciar no presente aço estudado no aquecimento. Considerando que as temperaturas estudadas de nitretação são iguais ou inferiores a 500°C, fica garantido que todas as nitretações aqui realizadas ocorreram no campo ferrítico da liga estudada.

É importante ressaltar que a difusibilidade de elemento ferro no Fe- $\alpha$  é muito maior que no Fe- $\gamma$ , fenômeno conhecido como autodifusão, resultado este conseqüente da influência do fator de empacotamento da célula CCC que é de 0,68 contra os 0,74 típicos da estrutura CFC na difusividade de elementos substitucionais em matriz ferrosa. Isto explica o porquê da prática da nitretação por plasma para aços ao carbono, baixa liga e ferramenta é realizada entre 500 e 580 °C [74].



**Figura 5:** Porcentual de austenita formada em função da temperatura de revenimento do aço CA-6NM temperado [73].

Na prática, o material em estudo tem sido normalmente revenido na temperatura de 625 °C por 10 horas, sendo resfriado em ar calmo (dados do tratamento térmico da turbina de Salto de Caxias, no estado do Paraná) [70], podendo ser esperado cerca de 12% de austenita, sendo passível de transformação martensítica.

### 3 – NITRETAÇÃO POR PLASMA

A nitretação por plasma (NPP) é uma técnica de tratamento superficial utilizando a tecnologia de descargas luminescentes de corrente contínua em regime anormal para introduzir nitrogênio na superfície do material tratado, processo este normalmente difuso [75]. Em baixa pressão, uma diferença de potencial aplicada aos eletrodos é usada para formar o plasma, a partir dos processos colisionais envolvendo átomos e elétrons presentes no gás, resultando no processo onde os íons positivos de nitrogênio são acelerados em direção à superfície do material a ser tratado, o qual é posicionado no cátodo. O bombardeamento pelas espécies do plasma (átomos neutros e íons) do cátodo aquece a peça, limpa a superfície e promove a difusão do nitrogênio, resultando na nitretação do componente exposto à descarga elétrica [75, 76]. O regime anormal é utilizado por ser o único que possibilita o envolvimento total do cátodo pelo plasma, condição esta que garante a homogeneidade de toda a peça a ser tratada.

A nitretação é realizada com os seguintes objetivos: obtenção de elevada dureza superficial, aumento da resistência ao desgaste, aumento da resistência à fadiga, melhora da resistência à corrosão, normalmente verificada para aços ao carbono e de baixa liga, melhora da resistência superficial a quente até temperaturas correspondentes as da nitretação [77].

### 3.1 – VANTAGENS DO PROCESSO DE NITRETAÇÃO POR PLASMA

A principal diferença do processo de NPP frente aos processos convencionais (nitretação gasosa) está na maior taxa de crescimento de camadas evidenciadas no referido processo [75]. Este fato permite a diminuição das temperaturas e tempos de tratamento. A nitretação por plasma quando comparada ao método convencional de nitretação, oferece um preciso controle do nitrogênio [77]. Para o caso dos aços inoxidáveis ocorre a formação de nitretos de cromo além dos nitretos de ferro, devido à elevada quantidade deste elemento presente nas ligas [27]. Este processo promove um melhor controle químico e uniforme da camada e tem outras vantagens, como a baixa distorção do componente quando comparado com o método convencional [75, 77]. Deve-se destacar que as técnicas convencionais não são indicadas ao tratamento dos aços inoxidáveis devido à presença da camada altamente estável de óxido de cromo que impede a difusão de nitrogênio para dentro da peça. Na nitretação por plasma este problema é facilmente contornado pelo mecanismo de *sputtering*, o qual tende a desestabilizar e remover a camada de óxido pelo bombardeamento iônico.

Além das já citadas, a técnica de NPP apresenta as seguintes vantagens:

- Melhoria no controle de espessura de camada;
- Ausência de problemas ambientais pela inexistência de resíduos poluentes ou tóxicos;
- Possibilidade de endurecimento somente nas áreas desejadas;
- A obtenção de superfícies sem a necessidade de acabamentos posteriores;

- Processo de repetibilidade garantida;
- Remoção dos óxidos antes do início do processo.

Com o avanço da tecnologia de fabricação na área de tratamentos térmicos assistidos por plasma uma possível limitação que dizia respeito ao tamanho de peça, tem sido, em relação ao aquecimento, contornado com o uso concomitante de paredes quentes, usando resistências elétricas tais quais as usadas nos fornos ou reatores industriais a plasma. Neste caso o aquecimento da peça, além do bombardeamento iônico é também realizado via resistências elétricas que possuem a finalidade de homogeneizar a temperatura de toda a carga.

### **3.2 – INTERAÇÃO PLASMA – SUPERFÍCIE**

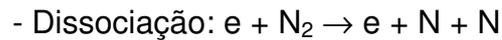
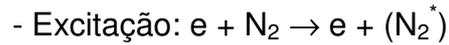
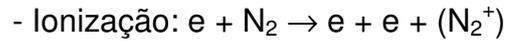
A Figura 6 apresenta as possíveis modificações que o bombardeamento de partículas (espécies excitadas, neutras e íons) pode causar na superfície de um componente em tratamento.

Observa-se basicamente que uma partícula ao atingir um substrato pode [75]:

- Causar o aquecimento da peça;
- Sofrer reflexão, sendo geralmente neutralizada para o caso de um íon;
- Causar a emissão de elétrons secundários;
- Ser implantada no interior das camadas atômicas superficiais do substrato;
- Causar a ejeção (*sputtering*) de átomos metálicos da superfície em tratamento;

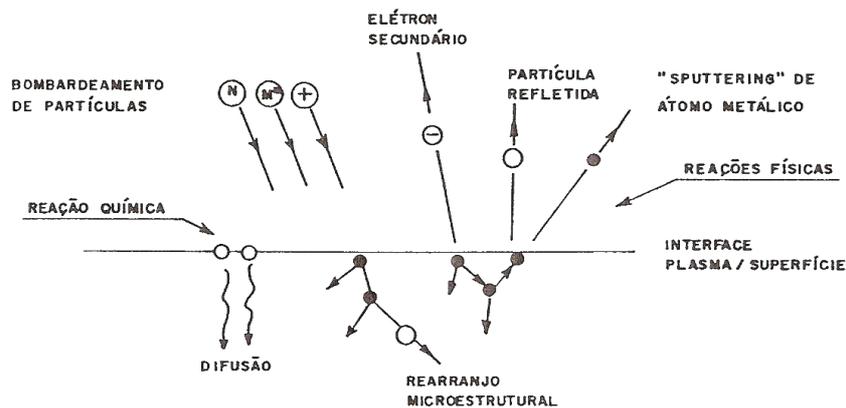
- Causar rearranjos de ordem microestrutural no interior do material, aumentando a densidade de defeitos (p. ex.: vazios).

- Proporcionar reações químicas com o substrato considerando a existência de espécies, como por exemplo, [75]:



$e$  = elétron,  $N_2^+$  = molécula ionizada,  $N_2^*$  = molécula excitada

$N$  = átomo de nitrogênio,  $N_2$  = molécula de nitrogênio.



**Figura 6:** Interação das espécies do plasma com a superfície em tratamento [75].

De modo genérico, pode-se dizer que as reações acima verificadas formam um meio físico-químico ativo, que interage com a superfície do componente metálico, sendo responsável pela formação de camadas nitretadas no processo de NPP.

### 3.3 – ASPECTOS METALÚRGICOS E TERMODINÂMICOS DAS CAMADAS NITRETADAS POR PLASMA

#### 3.3.1 – SISTEMA BINÁRIO FERRO – NITROGÊNIO

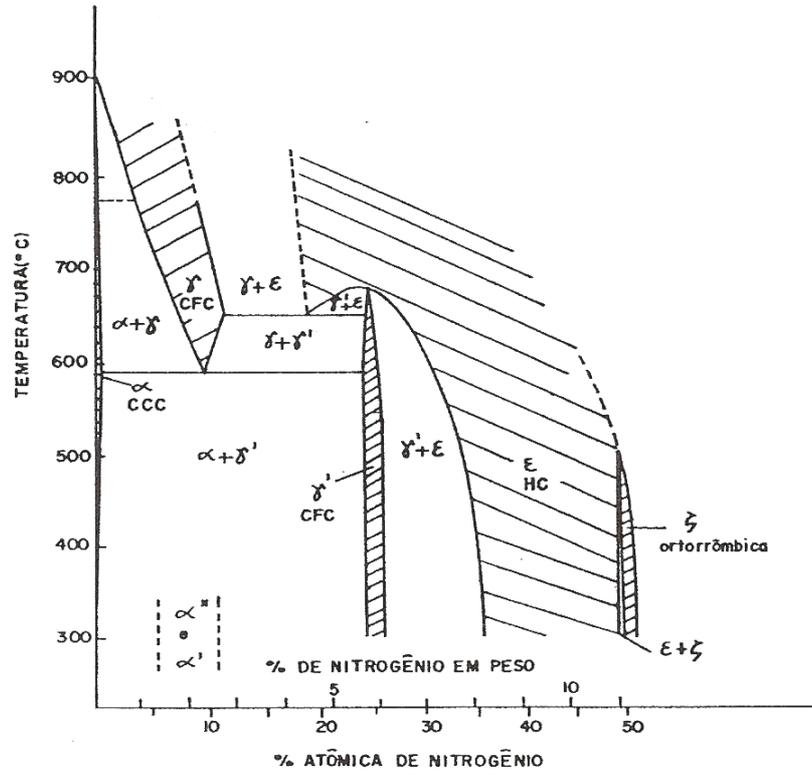
O sistema Fe-N é similar ao Fe-C no que se refere às fases Fe- $\alpha$  (ferrita) e Fe- $\gamma$  (austenita). As solubilidades máximas de nitrogênio na ferrita e na austenita são de 0,1% N a 592 °C e 2,8% N a 650 °C, em peso, respectivamente [78].

A Figura 7 apresenta o diagrama de equilíbrio Fe-N. A austenita, neste sistema, é estável acima de 592 °C. Nesta temperatura e com 2,35% em peso de nitrogênio, ocorre uma reação invariante eutetóide na qual a austenita se decompõe nas fases Fe- $\alpha$  e Fe<sub>4</sub>N- $\gamma'$ , para resfriamentos dentro do equilíbrio. Para resfriamentos suficientemente rápidos a austenita pode se transformar em martensita.

De modo idêntico ao sistema Fe-C, os elementos de liga exercem influência sobre os campos  $\alpha$  e  $\gamma$  do sistema Fe-N. Em aços apropriados na nitretação, contendo geralmente Cr, Si, Al, Ti, W, Mo e V, a temperatura de transformação  $\alpha/\gamma$  situa-se sensivelmente acima de 592 °C, podendo superar a 630 °C [78].

Todos os nitretos de ferro são meta-estáveis. A fase Fe<sub>2</sub>N- $\zeta$  é indesejável em aplicações mecânicas devido a sua alta fragilidade. Além disso, em torno de 420 °C e à pressão de 1 atm, esta fase se decompõe, liberando nitrogênio e evoluindo para Fe<sub>2-3</sub>N- $\epsilon$ . A solução sólida ordenada Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>- $\alpha''$ , obtida do revenimento da martensita em temperaturas inferiores a 200 °C

evolui para a fase  $\text{Fe}_4\text{N}-\gamma'$  quando em aquecimento. Deste modo, para fins mecânico-metalúrgicos, os nitretos deste sistema ficam restritos às fases  $\text{Fe}_4\text{N}-\gamma'$  e  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}-\varepsilon$  [78].



**Figura 7:** Diagrama de equilíbrio Fe-N [78].

A fase  $\text{Fe}_4\text{N}-\gamma'$  (CFC) possui uma faixa de estequiometria que varia entre 5,30 e 5,75% N em peso. É a fase mais estável do sistema Fe-N, apresentando estabilidade térmica até 650 °C. Esta fase se caracteriza por uma menor dureza e maior ductilidade na interface camada branca/matriz, comparativamente com a fase  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}-\varepsilon$ , apresentando, portanto melhores características mecânicas [78].

A fase  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}-\varepsilon$  (HC) apresenta uma faixa estequiométrica muito larga, variando de 5,75 a 11% N em peso, a temperatura ambiente. É estável termicamente até 580 °C, evoluindo para a fase  $\text{Fe}_4\text{N}-\gamma'$  em temperaturas

superiores. Por ser mais dura, apresenta também maior fragilidade em relação à fase  $\text{Fe}_4\text{N}-\gamma'$  [78].

### 3.3.2 – SISTEMA BINÁRIO CROMO – NITROGÊNIO

O sistema Cr-N apresenta especial interesse quando do estudo da nitretação realizada em aços inoxidáveis. De acordo com Pinedo [27] é considerado que, para quantidades acima de 5,6% em peso de cromo o comportamento na interação (Cr-N) tende a ser bastante forte. Assim sendo, ligas com elevado teor de cromo, tal qual a aqui utilizada, exibem uma forte tendência de interação entre os componentes substitucional, no caso o cromo, e o intersticial, no caso o nitrogênio. A interação entre o cromo e o nitrogênio é suficientemente forte para a formação dos nitretos de cromo, os quais possuem um elevado poder endurecedor na matriz. Nestas condições ocorrem reações complexas de precipitação de nitretos de elemento de liga, tais como o  $\text{CrN}$  e  $\text{Cr}_2\text{N}$ , podendo envolver a dissolução dos carbonetos destes elementos presentes originalmente no substrato. Por efeito destas reações, a interface de nitretação se move com morfologia plana, visto que apenas o átomo intersticial difunde e o deslocamento da interface somente ocorre após todas as reações de precipitação na frente de nitretação terem se completado. Portanto, o mecanismo de crescimento destas interfaces, no sistema de alto teor de cromo, resulta em uma interface do tipo plana ao invés do tipo difuso [79].

O nível de interação pode ser medido a partir dos dados da variação da energia livre de Gibbs, a qual determina a espontaneidade de reação. Na Tabela 4, são apresentados os valores da variação da energia livre de Gibbs

( $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ ) para a formação dos nitretos de ferro e de cromo, de forma similar as temperaturas utilizadas na nitretação, 500 K, 600 K, 700 K, 753 K e 800 K. Deve-se ter em mente que a fase mais estável do sistema em estudo e, portanto, a que apresenta a maior tendência de formação, é a que apresenta  $\Delta G$  mais negativo. É possível observar grande diferença dos valores de  $\Delta G$  entre a formação dos precipitados considerados ( $\text{CrN}$  e  $\text{Fe}_4\text{N}$ ), sendo que para a fase  $\text{Fe}_4\text{N}$  o  $\Delta G$  é maior que zero, indicando que esta formação não é espontânea, diferentemente dos nitretos de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$  e  $\text{CrN}$ ) que tem  $\Delta G$  menor que zero, apresentando espontaneidade na sua formação. Sendo de interesse, dados adicionais podem ser encontrados em [78-80].

Outro fator a ser considerado é a composição da liga, no caso estudado, o aço *ASTM CA-6NM*, apresenta 12% de cromo, 4% de níquel e aproximadamente 84% em ferro, então espera-se a formação de nitretos de ferro assim como nitretos de cromo para as temperaturas aqui consideradas.

**Tabela 4:** Variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) nas temperaturas indicadas [81].

Temperatura (K)	Nitretos formados $\Delta G$ (kJ/mol)		
	CrN	Cr <sub>2</sub> N	Fe <sub>4</sub> N ( $\gamma$ )
500	-76,708	-86,811	13,510
600	-69,069	-79,459	18,410
700	-61,551	-72,244	23,481
753	XX	XX	26,266
800	-54,125	-65,148	28,283

### 3.4 – TIPOS DE CAMADAS OBTIDAS EM MATERIAIS FERROSOS

#### 3.4.1 – CAMADA COMPOSTA

Nos aços inoxidáveis (alta-liga) nitretados por plasma a camada composta pode apresentar os compostos  $\text{Fe}_4\text{N}-\gamma'$ ,  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}-\epsilon$ ,  $\text{Cr}_2\text{N}$  e  $\text{CrN}$  [78] dependendo da porcentagem de nitrogênio da mistura dos gases e da quantidade de cromo na liga. Sua formação é conseqüência direta do elevado gradiente de concentração de nitrogênio, promovido pelo bombardeamento das espécies na interface plasma – superfície.

#### 3.4.2 – CAMADA DE DIFUSÃO

A camada de difusão situa-se logo abaixo da camada composta. Esta região, conhecida também por zona de difusão, corresponde à profundidade na qual o nitrogênio penetra para o interior do material. Caracteriza-se por duas regiões distintas, sendo a primeira rica em nitretos precipitados geralmente na forma de agulhas e a segunda, subseqüente à primeira, em que o endurecimento da matriz ocorre apenas por solução sólida intersticial [75].

Nas ligas ferrosas, o nitrogênio existe como átomo livre na solução sólida em posição intersticial até o limite de solubilidade no ferro ser excedida ( $\approx 0,4\%$  N em peso). A profundidade da zona de difusão depende do gradiente de concentração do nitrogênio, do tempo numa dada temperatura e da composição química do material, visto que alguns elementos possuem alta afinidade com o nitrogênio dificultando a difusão do nitrogênio às maiores

profundidades. Com o aumento da concentração de nitrogênio perto da superfície, para aços ligados apresentando elementos como Cr, Mo, V, Ti precipitados coerentes e finos, são formados quando este limite da solubilidade é excedido. Os precipitados podem existir nos contornos e no interior dos grãos. Estes precipitados, à base de nitretos, tendem a distorcer o reticulado, fixando as discordâncias e, portanto, aumentando substancialmente a dureza do material [76].

Na maioria dos aços alta liga a região de difusão formada pela nitretação não pode ser vista na metalografia pelo fato dos precipitados coerentes possuírem, geralmente, tamanho insuficiente para resolução ao nível da microscopia óptica. Em alguns materiais, é o caso do ferro puro e aços baixo carbono, entretanto, o precipitado de nitreto é tão extensivo que pode ser visto em seção transversal atacada [75].

### **3.4.3 – NITRETAÇÃO EM AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS E AUSTENÍTICOS**

Ashrafizadeh [82] verificou a correlação entre a resistência à fadiga e nitretação por plasma do aço Ck45. Constatou-se que o processo termoquímico aumentou em mais de 50% o limite de resistência à fadiga na condição de nitretado a gás por 70 horas e, resultados similares com relação a nitretação por plasma com tempo de processo de 5 horas.

Figueroa [83] estudou as mudanças ocorridas na microestrutura do aço inoxidável martensítico AISI 420 nitretado por implantação de íon em processo de plasma em diferentes temperaturas, 340 a 500 °C. Nas baixas e

intermediárias temperaturas, 340 °C e 430 °C, diferentes transformações de fase foram obtidas devido à quantidade inicial de austenita retida na estrutura martensítica. A proporção das fases CFC ( $\gamma$  e  $\gamma_n$ ), após nitretação, é maior que a austenita retida presente no material base. Em altas temperaturas, acima de 350 °C, a alta mobilidade do cromo promove intensa precipitação de CrN com distribuição randômica transformando a fase  $\alpha'$ -martensita para  $\alpha$ -Fe (ferrita). Comprovou-se também que a espessura da camada nitretada possui relação linear com a temperatura e exponencial com o tempo de tratamento. A resistência à corrosão depende da precipitação do cromo da matriz martensítica (CrN) devido a temperatura do processo de implantação de íon. Os melhores resultados foram obtidos para baixa temperatura do processo de implantação, abaixo de 375 °C, devido à melhoria na resistência à corrosão e dissolução do nitrogênio como intersticial na microestrutura em baixas espessuras 5-10  $\mu\text{m}$ .

Alphonsa *et alli* [29] estudou o aço ASI 420 nitretado por plasma em 530 °C por 20 horas e mistura gasosa de 20%  $\text{N}_2$  + 80%  $\text{H}_2$ . Observou que a alta dureza, com melhoria do desgaste, da corrosão e propriedades de fadiga pode ser obtida por modificações na superfície utilizando a nitretação. A melhoria das propriedades é devido à difusão do nitrogênio na superfície e/ou a formação dos nitretos dos elementos de ligas, que constituem o aço. Foram utilizadas as técnicas de difratometria de raios-x sendo comparado com a técnica de ângulo rasante ( $2^\circ$ ) e a  $\theta/2\theta$ . Pela técnica de ângulo rasante foram detectados as fases Fe- $\alpha$ , Fe<sub>2-3</sub>N- $\epsilon$  e CrN, sendo este dois últimos se sobrepondo para  $\theta = 37,7^\circ$ . A mesma amostra analisada pela técnica de varredura por  $\theta/2\theta$  em alta resolução foi claramente evidenciada a presença de

dois picos das fases CrN e Fe<sub>2-3</sub>N-ε separados. Foi também observado que camada nitretada medida de 61 μm acompanha o perfil de nitrogênio realizado pela técnica de XPS.

Corengia *et alli* [41] estudou o aço AISI 410 nitretado por plasma na mistura gasosa de 25% N<sub>2</sub> + 75% H<sub>2</sub> tempos de 20 e 28 horas, nas temperaturas de 350 °C, 400 °C, 500 °C. Foi observado que a formação da camada nitretada e as propriedades superficiais dependem da temperatura do processo. As amostras nitretadas na mais baixa temperatura apresentaram somente fase Fe-α e pequenas quantidades de Fe<sub>4</sub>N-γ', instáveis. Como esperado, a presença da fase CrN ocorre em temperaturas mais altas, acima de 350 °C. O deslocamento dos picos Fe-α está associado com a supersaturação e tensões causadas para manter nitrogênio em solução sólida. Em altas temperaturas, acima de 350 °C, o nitrogênio em solução sólida na fase Fe-α<sub>N</sub> tende a se decompor em Fe-α e CrN. A precipitação do CrN empobrece a fase expandida de nitrogênio, favorecendo a formação de ferrita e CrN em uma estrutura lamelar, observada dentro das áreas escuras, lembrando a perlita em aços carbono.

A precipitação de CrN seguindo a reação Fe-α<sub>N</sub> → CrN + Fe-α produz uma microestrutura relaxada e conseqüentemente os picos α voltam a sua posição original, ou seja, nos ângulos de forma igual à análise realizada na condição sem nitretada. Essa precipitação lamelar encontrada nas amostras nitretadas em temperaturas acima de 400 °C é observada como as áreas escuras (identificadas como CrN) quando atacada quimicamente com o reagente Marble. A evolução desta frente escura depende da temperatura e tempo de nitretação. Já a região não atacada com este reagente, denominada

região de difusão é paralela à superfície nitretada. Foi observado que esta região clara obtida em 500 °C possui características frágeis.

A resistência à corrosão diminuiu para as temperaturas de 400 e 500 °C podendo ser atribuído a precipitação de CrN e empobrecimento de cromo na matriz. Em 350 °C a resistência à corrosão melhorou devido, provavelmente, à presença da fase expandida.

Outros estudos têm sido realizados, de acordo com Gil *et alli* [43] o aço inoxidável austenítico AISI 316 nitretado por plasma por 8 horas na mistura gasosa de 25% N<sub>2</sub> + 75% H<sub>2</sub> na temperatura de 410 °C não apresentou melhora na resistência à corrosão quando comparado com a condição não nitretada. Esse comportamento é devido principalmente à formação de CrN na camada composta, que contribui para o empobrecimento do cromo na matriz. Se o teor de Cromo, de forma localizada, é abaixo da faixa de 11 - 12% o aço é chamado de sensitizado e então, quando exposto a um meio agressivo é atacado principalmente por mecanismo de corrosão galvânica.

Wang *et alli* [11] avaliou o aço austenítico AISI 304L nitretado por plasma com 20% N<sub>2</sub> + 80% H<sub>2</sub> nas temperaturas de 350 – 480 °C em tempos de 4 a 8 horas. Quanto maior a temperatura, maior a espessura da camada tratada. Com o aumento da temperatura de nitretação, verifica-se por difração de raios-X a diminuição dos picos de austenita, enquanto os picos do CrN são claramente detectados em 460 e 480 °C. A fase S, austenita expandida, desaparece em temperaturas acima de 460 °C. Este fato é provável pela precipitação de CrN empobrece o cromo da fase expandida a 460 °C, favorecendo a formação de camada de martensita expandida (ou austenita) e CrN (fase S →  $\alpha_N$  + CrN).

A solubilidade limite do nitrogênio na austenita é excedida na faixa de 460 – 480 °C e então ocorre normalmente a decomposição da austenita expandida (fase S) em ferrita e CrN permanecendo picos de ferrita e o aparecimento de pequenos precipitados de CrN.

Ainda, o CrN é muito fácil de ser formado em 480 °C, pela sua elevada variação negativa da energia livre de Gibbs e baixa difusibilidade do Cr na matriz em temperaturas acima de 450 °C. A austenita expandida na camada nitretada é observada em vários picos. A composição das camadas nitretadas é ligeiramente dependente da pressão de nitretação. De acordo com estes resultados, a composição da fase na camada nitretada não muda com a variação dos tempos de nitretação utilizados. A fase S se forma entre 350 – 400 °C. O CrN se forma a 480 °C. A camada S mostrou ser mais resistente ao desgaste.

López *et alli* [84] estudou a nitretação a gás na temperatura de 1200 °C por 6 horas na pressão 1,5 atm e 4 atm para os aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 410, respectivamente. Após a nitretação, as amostras de AISI 304 foram solubilizadas a 1100 °C durante 1 hora e temperadas em óleo. As amostras de AISI 410 foram austenitizadas a 1000 °C durante 1 hora, temperadas em óleo e revenidas a 200 °C por 1 hora. A dureza no aço AISI 410 foi de 725 HV e o aço AISI 304 foi de 225 HV. Em ambas as condições, a microestrutura se encontrava livre de precipitados. O aço martensítico consistia de matriz martensita e austenita retida. Foi obtido 0,5% em peso de nitrogênio no austenítico e 0,4% em peso de nitrogênio no aço martensítico. Foram realizados ensaios de corrosão nos materiais pelo método eletroquímico e observado que o tamanho dos pits nas amostras nitretadas foram menores do

que nas amostras não nitretadas, concluindo-se que a alta temperatura de nitretação a gás aumenta significativamente o potencial de pitting do aço AISI 304 como também do aço AISI 410 na solução 3,5% NaCl aumentando a resistência à corrosão.

Santos *et alli* [85] estudaram o comportamento a cavitação do aço austenítico AISI 304L nitretado a gás em alta temperatura (1150 °C) em tempo de 6 horas seguido de têmpera. A microestrutura não apresentou precipitados. Foi verificado que o aumento do teor de nitrogênio em solução sólida aumenta o período de incubação para longos tempos e diminui a perda de massa.

Pinedo e Monteiro [27] estudaram a cinética de difusão do processo de nitretação por plasma do aço inoxidável martensítico AISI 420 utilizando temperaturas de 480, 500, 520, 540 e 560 °C, tempo de 4 horas, na mistura gasosa de 75% N<sub>2</sub> + 25% H<sub>2</sub> e pressão de 250 Pa (aproximadamente 1,87 Torr). Foi verificado que para todas as temperaturas usadas na nitretação, formou-se camada composta e de difusão, devido à grande oferta de nitrogênio na mistura gasosa. Em todas as condições, a camada composta é formada pelas fases  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N,  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N e CrN. Foram verificadas durezas máximas acima de 1500 HV com carga de 25 gramas. Neste artigo foi calculado, a partir da espessura de camada nitretada, o coeficiente de difusão de nitrogênio utilizando a equação  $x = \sqrt{Dn.t}$ , aonde  $x$  é a espessura de camada nitretada,  $t$  é o tempo de nitretação e após foi utilizada a equação de Arrhenius. Foi constatado que no mais alto valor de energia de ativação, ocorre à precipitação dos nitretos. Na mais alta temperatura de nitretação, onde a precipitação de nitretos ocorre, o crescimento da camada nitretada é influenciada pelas

reações de precipitação na interface, modificando assim o valor da energia de ativação calculado.

Kim *et alli* [86] estudou o aço inoxidável martensítico AISI 420 nitretado por plasma em baixa pressão, utilizando nitrogênio puro em tempos de 1, 4, 9 e 16 horas na temperatura de 400°C. Em 4 horas de processo foi verificada camada de 20µm e dureza aproximadamente 4,3 vezes a do material sem tratamento, sendo esta considerada a condição ótima do estudo. Nesta condição a camada tratada mantém a estrutura martensítica, mas com maior parâmetro de rede do que o núcleo, esta situação é muito similar com a obtida no aço inoxidável austenítico, agora chamada de martensita expandida, mantendo a estrutura CCC sem que ocorra a mudança para a CFC, promovida pelo nitrogênio. A espessura da camada foi muito maior do que a obtida no aço inoxidável austenítico AISI 304 nas mesmas condições, evidenciando os diferentes teores de cromo das duas ligas. O aço AISI 420 se apresentou mais suscetível à formação de CrN e ferrita do que o AISI 304. A energia de ativação calculada utilizando Arrhenius foi de 33,4 kJ/mol, sendo muito menor do que a do aço austenítico, o que indica a fácil formação de fina camada de difusão.

Gajendra *et alli* [19] estudou a correlação entre diferentes condições de rugosidade superficial inicial ( $R_a$ ) das amostras a serem nitretadas por plasma com nitrogênio e hidrogênio, no aço inoxidável AISI 304, temperatura de 560 °C. A pressão utilizada foi de 4-mbar (3 Torr) no tempo de 24 horas nas misturas gasosas 20%  $N_2$  + 80%  $H_2$  e 80%  $N_2$  + 20%  $H_2$ . As amostras foram preparadas com diferentes tratamentos; polimento, polimento grosseiro, como usinadas e por esmerilhamento. Foi constatado que o acabamento inicial das amostras influencia diretamente na camada nitretada, sendo que foi obtida na

condição polida, a maior espessura de camada nitretada. Com relação à rugosidade das amostras, em todas as condições, ocorreu aumento da rugosidade inicial e ainda, na condição de 20% N<sub>2</sub> apresentou rugosidade acima do que a condição com 80% N<sub>2</sub>. Os valores de dureza e espessura de camada para as amostras tratadas com 80% N<sub>2</sub> foram os mais altos, sendo o mais alto valor obtido nesta condição em amostra polida. Os resultados indicam que a transformação da austenita em ferrita e CrN pode influenciar significativamente a difusão e o processo de nitretação, assim como na resistência à corrosão. A rugosidade superficial aumenta com o teor de hidrogênio da mistura gasosa, assim é aconselhável a utilização de mistura gasosa com alta concentração de nitrogênio para manutenção de baixa rugosidade.

Stinville *et alli* [17] estudaram as alterações microestruturais causadas pelo processo de nitretação por plasma no aço inoxidável austenítico AISI 316L, objetivando investigar a influência das tensões residuais na resistência à fadiga na temperatura ambiente. Este estudo foi realizado de modo a se obter, na superfície da camada nitretada acima de 35 % em átomos de nitrogênio. Isto pode ser alcançado mantendo a temperatura em 400°C assim o nitrogênio, por ser intersticial, expande o parâmetro de rede da matriz austenítica gerando tensões compressivas na camada tratada. Foram utilizados tempos de 20 minutos (camada de 1 µm) até 160 horas (25 µm). Foi observado pela difratometria que em todos os tempos de processo formou-se a fase  $\gamma_N$  e ocorreu a expansão dos picos, evidenciando a expansão do parâmetro de rede.

Observou-se também que a topografia das amostras foi alterada pela formação das bandas de deslizamento durante a nitretação por plasma (esta formação tem correlação com a orientação inicial dos grãos). Assim o número de sistemas de deslizamento em cada grão aumenta com o tempo de nitretação. As bandas de deslizamento são regiões preferenciais para a propagação de trincas e perda de material. Foi observado que as amostras nitretadas aumentaram a vida em fadiga pelo fato de apresentarem as tensões compressivas da superfície nitretada.

Raman *et alli* [57] avaliou a resistência à fadiga do aço inoxidável austenítico AISI 304 nitretado por plasma na temperatura de 420 °C tempo de 6 horas. A condição nitretada apresentou maior dureza e tensão residual compressiva na superfície e baixa rugosidade quando comparada com a condição não nitretada. Entretanto, as amostras nitretadas apresentaram resistência à fadiga plana e de contato inferior à condição sem nitretação. Este fato está atribuído a segregação de cromo nos contornos de grão das amostras nitretadas o que pode ter fragilizado as regiões próximas ao contorno de grão resultando em iniciação e propagação de trincas precocemente.

Menthe *et alli* [44] estudaram o aço inoxidável austenítico AISI 304L nitretado por plasma nas temperaturas de 400 a 600 °C na mistura gasosa de 80% N<sub>2</sub> + 20% H<sub>2</sub> tempo de 5 horas de tratamento. Foi observado que a formação de nitretos de cromo não ocorre quando da formação da fase S. Ainda, o cromo e ferro parecem estar uniformemente distribuídos na camada na condição nitretada, de forma similar com o níquel, que é somente detectado no estado metálico.

### 3.4.4 – DESCARGAS DE N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>

Figuroa e Alvarez [87] estudaram o efeito do oxigênio e hidrogênio no aço inoxidável austenítico AISI 316 com nitrogênio implantado. Em altas pressões parciais de oxigênio, é criada na superfície uma barreira para a implantação do nitrogênio por difusão devido à absorção de oxigênio. Essa barreira é formada pela oxidação dos nitretos metálicos. O hidrogênio beneficia a ação do nitrogênio na superfície e, conseqüentemente, ocorre elevação da dureza como também na profundidade da camada.

Borges, Hennecke e Pfender [25] avaliaram a diminuição da precipitação de cromo no aço inoxidável austenítico AISI 304 durante o processo de nitretação por plasma. As temperaturas utilizadas foram de 450 a 600 °C para diferentes concentrações de 95-100% N<sub>2</sub>, 1-5% H<sub>2</sub> e 0-0,75% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

Na mistura gasosa de N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, temperaturas de 500 e 570 °C, foram observados as fases Fe<sub>4</sub>N-γ + Fe<sub>2-3</sub>N-ε + CrN. Com o aumento da temperatura os picos de CrN ficaram mais pronunciados. Foi observado também, na temperatura de 500 °C, que a intensidade dos picos de CrN diminui linearmente com o aumento da porcentagem de hidrogênio. A concentração dos precipitados de CrN depende da temperatura e da concentração de cromo e carbono no aço. O aumento da concentração do hidrogênio ou acetileno irá diminuir a concentração de CrN na superfície. Isto sugere que o hidrogênio deve ter importante função durante o processo de nitretação. Neste contexto, aplicando o modelo de dissociação colisional que afirma que os íons de H<sup>+</sup>, que possuem menor massa, mas com alta energia cinética quando comparado com os íons N<sup>+</sup> nas mesmas condições de pressão, tensão e temperatura, podem

dissociar moléculas de  $N_2$  e espécies de  $NH_x$  através de colisões mais efetivas para produzir átomos de nitrogênio.

Neste mesmo artigo [25], foi citado que Brokman e Tuler [88] propuseram que o bombardeamento dos íons gera vacâncias na superfície do metal, e que estas se difundem no material juntamente com os íons na forma de par íon-vacância. Desde que as vacâncias possuem baixa energia de ativação, o nitrogênio se difunde mais rapidamente no material sem o bombardeamento de íon, na nitretação a gás. O alto fluxo de nitrogênio supersatura a camada nitretada, como fase  $\gamma_n$ . Quando a camada supersaturada de nitrogênio, fase  $\gamma_n$ , é decomposta em precipitados, ocorre uma mudança exotérmica na entalpia. Se átomos livres de nitrogênio são co-precipitados na camada com o cromo, parte do aumento da entalpia será dissipada por difusão de calor. O nitrogênio dissolvido na camada terá uma tendência a formar  $Cr_2N$  e  $CrN$ . A precipitação de  $CrN$  empobrece a austenita de cromo, favorecendo a formação de ferrita e  $CrN$  em uma estrutura lamelar. Com a repetição dos processos colisionais, ocorre melhoria na mobilidade, tornando possível a precipitação de outros nitretos como  $(Cr,Fe)_2N_{1-x}$  e  $CrMoN$ . A solubilidade do hidrogênio no metal cromo aumenta com a temperatura. A difusão do cromo no aço AISI 304 é muito menor do que o mecanismo intersticial do nitrogênio. Isto explica a cinética metaestável da fase  $\gamma$  na qual o limite de mobilidade do cromo previne a precipitação de  $CrN$  e  $Cr_2N$ , duas fases de equilíbrio esperadas em alta concentração de nitrogênio. A alta concentração de hidrogênio pode ser obtida nos primeiros nanômetros por implantação iônica durante o processo de descarga luminescente. Estes átomos de hidrogênio difundem mais rapidamente que os átomos de nitrogênio, formam a fase  $Cr-H$  ( $x=1-2$ ), difusa

em direção à superfície, aonde são removidos pelo vácuo do sistema. O número de átomos de cromo é reduzido e, entretanto, a formação de CrN é reduzida.

Figuroa e Alvarez [60] estudaram o mecanismo do hidrogênio (em regime estacionário) na nitretação por plasma dos metais, aço inoxidável austenítico AISI 316 e alumínio puro. Como é sabido, o oxigênio é o elemento contaminante dos reatores a plasma e que afeta diretamente o processo. Para a remoção do oxigênio, hidrogênio é adicionado no processo formando espécies fortemente redutoras. O mecanismo de remoção de oxigênio pela ação do hidrogênio pode ser dividido em 3 etapas; a) implantação de hidrogênio (ou absorção) e dissociação; b) formação de molécula de H<sub>2</sub>O; c) dessorção, eliminando a água do sistema.

Foi observado que o hidrogênio remove preferencialmente o oxigênio ou nitrogênio dependendo do substrato se aço inoxidável ou alumínio. O aço inoxidável constituído de ferro, cromo e níquel pertencem à orbital de valência d. Em resumo, o estado de transição nas reações ocorre na superfície contendo elementos com elétrons com orbital d que pode formar uma geometria química diferente promovendo a formação de um simples produto (água ao invés de amônia). Nos aços inoxidáveis, o hidrogênio remove o oxigênio, melhorando a retenção de nitrogênio na superfície, tornando a nitretação mais eficiente.

Sharma *et alli* [23] estudou a nitretação por plasma nos aços inoxidáveis austeníticos AISI 302 e 304 em descarga luminescente com N<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>. Com relação à mistura gasosa uma correlação entre a investigação pela espectroscopia e propriedades da nitretação é ditada pelo efeito do hidrogênio

no aumento da intensidade das emissões de  $N_2$  e  $N_2^+$  e melhoria nas propriedades de nitretação. O hidrogênio também ajuda na remoção de óxidos na superfície a ser nitretada. Foi verificado que o nitrogênio sozinho não é eficaz para a nitretação do aço inoxidável austenítico. O aumento da dureza superficial e formação dos nitretos são observados na presença de hidrogênio indicando que o hidrogênio possui importante função no processo. Este efeito pode ser atribuído à remoção dos óxidos na superfície no aço, que aumenta a difusão de átomos de nitrogênio e o *sputtering* de átomos de ferro na superfície. Ainda na mistura gasosa  $N_2$ - $H_2$  o aumento na intensidade de emissão acima de 20%  $H_2$  no plasma pode ser atribuído com o aumento do coeficiente de emissão do elétron secundário. Isto é devido à remoção dos óxidos na superfície do cátodo. A remoção de óxidos da superfície possibilita elevar a ionização da descarga pelo aumento na emissão de elétrons secundários, melhorando as propriedades superficiais do aço inoxidável austenítico.

Alves *et alli* [46] estudou o efeito da largura de pulso na microestrutura de camadas nitretadas por plasma. O aço utilizado foi o AISI 409 na mistura gasosa de 20%  $N_2$  + 80%  $H_2$  tempo de 3 horas, 500 °C, variando  $t_{off}$  de 1 a 5  $\mu s$  durante 10  $\mu s$  de período. Foi possível concluir que a profundidade de penetração de nitrogênio é afetada pelo  $t_{off}$  especialmente de 0 a 2  $\mu s$ , aonde foi verificado as maiores variações de espessura da camada nitretada. Foi observado que as espécies do plasma ionizadas não são as mais importantes envolvidas no processo de nitretação a plasma. Nitretação com  $t_{off}$  de 5  $\mu s$  (pequena população de espécies ionizadas) resultou em camada tão fina quanto à obtida na descarga de corrente contínua (grande população de

espécies). A nitretação com altos valores de  $t_{off}$  foi avaliada como ruim com relação às propriedades mecânicas da camada composta, se aproximando a qualidade inferior obtida na nitretação a gás. A diminuição da resistência ao desgaste pode ser atribuída à formação de duas fases na região composta ( $\gamma' + \epsilon$ ) que induz a concentração substancial de tensões residuais termo-mecânicas.

Czerwice *et alli* [45] estudaram a ocorrência da dupla camada no processo de nitretação por plasma ( $< 420^\circ\text{C}$ ) de aço inoxidável austenítico AISI 316L. A limpeza antes da nitretação foi realizada com diversas misturas gasosas de nitrogênio, hidrogênio e argônio. Foi observado que as condições de limpeza com hidrogênio e argônio produziram uma camada dupla composta de uma mais externa  $\gamma_N$  com (10 - 30% em átomos) com nitrogênio em solução sólida e uma camada mais interna  $\gamma_C$  com carbono em solução sólida, devido à limpeza ser realizada com Ar-H<sub>2</sub>. Este fato não está correlacionado com as condições de resfriamento após a nitretação, mas com a contaminação de carbono antes do tratamento. O CO (formado pela recombinação na superfície de átomos de carbono e oxigênio inicialmente ligado com cromo e óxidos de ferro) adsorve nas paredes do reator durante o aquecimento antes da nitretação. Nas descargas da limpeza com Ar-H<sub>2</sub>, oxigênio é removido da superfície da amostra, mas o carbono não. A temperatura é alta suficiente para induzir a difusão do carbono na amostra produzindo a camada  $\gamma_C$ . Já nas misturas N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> o carbono adsorve para formar as espécies voláteis CN e são removidas durante a dessorção, então não ocorre à formação da camada  $\gamma_C$ .

Kim *et alli* [89] investigaram o comportamento a nitretação por plasma do aço AISI H13 na temperatura de 550 °C tempo de 4 horas na mistura gasosa de

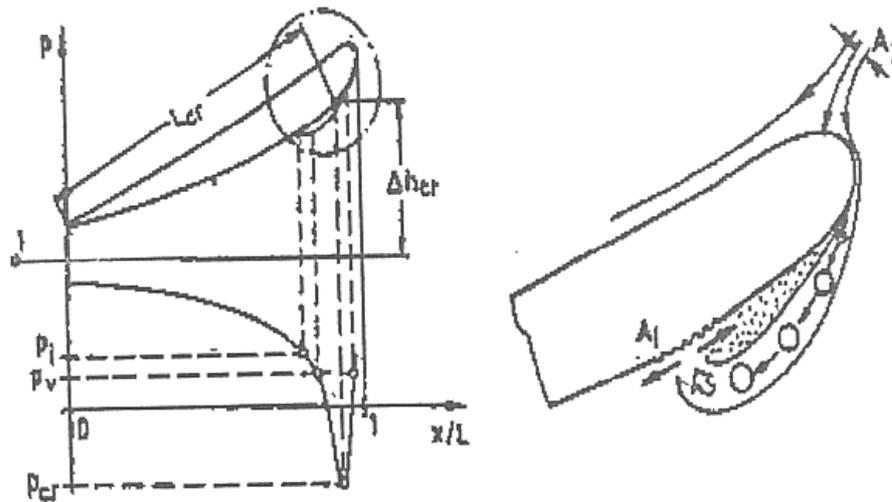
80% N<sub>2</sub> + 20% H<sub>2</sub> em diversos tempos de descarga do plasma. Foi observado que pequenas quantidades de hidrogênio (menor que 20%) aumentam significativamente a intensidade de nitrogênio. Quando a concentração de nitrogênio torna-se menor que 80%, a intensidade de emissão relativa de nitrogênio diminui. O aumento da intensidade de emissão de nitrogênio com a adição de pequenas quantidades de hidrogênio pode ser explicado pelo aumento do coeficiente de elétrons secundários. Como resultado do aumento do coeficiente de emissão de elétrons secundários, intensidades de íons de nitrogênio e espécies neutras aumentam no mínimo 20% porque a probabilidade de colisão aumenta no plasma.

Com relação à intensidade relativa de hidrogênio, pode ser observado que quanto menor a porcentagem de nitrogênio maior a intensidade relativa de hidrogênio. Este fato é importante devido ao papel do H<sub>2</sub> na descarga, seja por facilitar a ionização da mesma ou pelo seu forte efeito redutor de óxidos, o que possibilita a obtenção de uma superfície mais limpa para receber o nitrogênio no processo de nitretação por plasma.

## 4 – CAVITAÇÃO

Este processo foi inicialmente apresentado em 1754, por Euler, o qual cita a possibilidade de ocorrência de zonas de pressões negativas e a formação de vazios nestas regiões presentes em turbinas de reação [90]. Sua ocorrência foi encontrada inicialmente em pás de hélices de navio, na Inglaterra, no final do século passado, em 1894 [91], quando em um fluxo líquido formam-se bolhas gasosas ou vapor – cavidades no líquido – vindo à origem do nome – *Cavitação*.

A Figura 8 mostra o fenômeno na borda de entrada de uma pá de turbina Francis. As cavidades são formadas quando a pressão no fluxo ( $P$ ) cai a valores inferiores ( $P_{cr}$ ) a da pressão de vapor de líquido para aquela temperatura ( $P_v$ ), quando então se tem a formação de bolhas. Depois de formadas, estas cavidades, preenchidas com vapor e/ou gases são carregadas pelo fluxo líquido até atingirem regiões de maior pressão ( $P_i$ ), onde elas colapsam por implosão. Esta implosão é conhecida como cavitação e se dá normalmente acompanhada de outros fenômenos, como vibração, ruídos e erosão das paredes sólidas próximas ao fluxo ( $A_i$ ) [92].

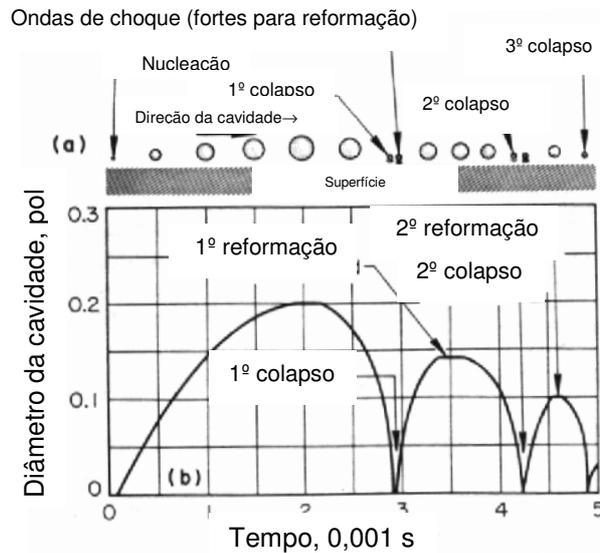


**Figura 8:** Formação e colapso das cavidades [92].

#### 4.1 – O PROCESSO DE CAVITAÇÃO

Esse processo ocorre quando a pressão local de um líquido é reduzida sem mudança de temperatura, uma condição que pode eventualmente ser alcançada aonde há nucleação de bolhas cheias de gás (ou cavidades) e crescimento destas dentro do corpo do líquido. O gás das bolhas pode ser vapor ou moléculas de substâncias que foram primeiramente dissolvidas no líquido. Se a bolha é formada por vaporização, o seu crescimento ocorrerá rapidamente, mas se a dissolução de gás é requerida para a formação da bolha, o crescimento ocorrerá mais devagar. O crescimento das bolhas de gás (como oposto a bolhas de vapor) depende da difusão do gás dissolvido para a cavidade ou da taxa de expansão de gás durante a redução de pressão. Se as bolhas formadas em baixa pressão passarem para uma região de maior pressão, seu crescimento será o contrário, e irão sofrer colapso e desaparecer como vapor condensado ou o gás é novamente dissolvido em líquido. Uma bolha de vapor irá implodir e sofrer colapso muito rapidamente, em poucos

milissegundos. A dinâmica do crescimento e colapso da bolha é mostrada na Figura 9.



**Figura 9:** Mecanismo de crescimento, colapso e reformação da bolha. (a) Representação sistemática dos estágios sucessivos de crescimento, colapso, e reformação do trajeto de uma bolha. (b) Gráfico do diâmetro de uma bolha em função do tempo de (a) [93].

O colapso das bolhas próximo à superfície produz danos aos materiais. O mecanismo exato pelo qual as bolhas sofrem colapso transmite forças severas localizadas na superfície não é totalmente entendido. Entretanto, ele praticamente envolve as ondas produzidas pelo colapso e reformação imediata da bolha como apresentado na Figura 9, ou ataque de um micro-jato de líquido através da bolha que sofre colapso na superfície sendo prejudicada pelo fato de não ser simétrica. Os processos de colapso, reformação da bolha e ainda o da não simetria de formação de micro-jato têm sido observados experimentalmente em análises analíticas realizadas por computador.

Quando a bolha está próxima à superfície sólida, o líquido vindo da superfície sólida estará mais lento do que aquele dentro do fluido. Uma bolha esférica inicial será reduzida assimetricamente. Então, um micro-jato é projetado contra a superfície sólida. A velocidade do micro-jato depende de

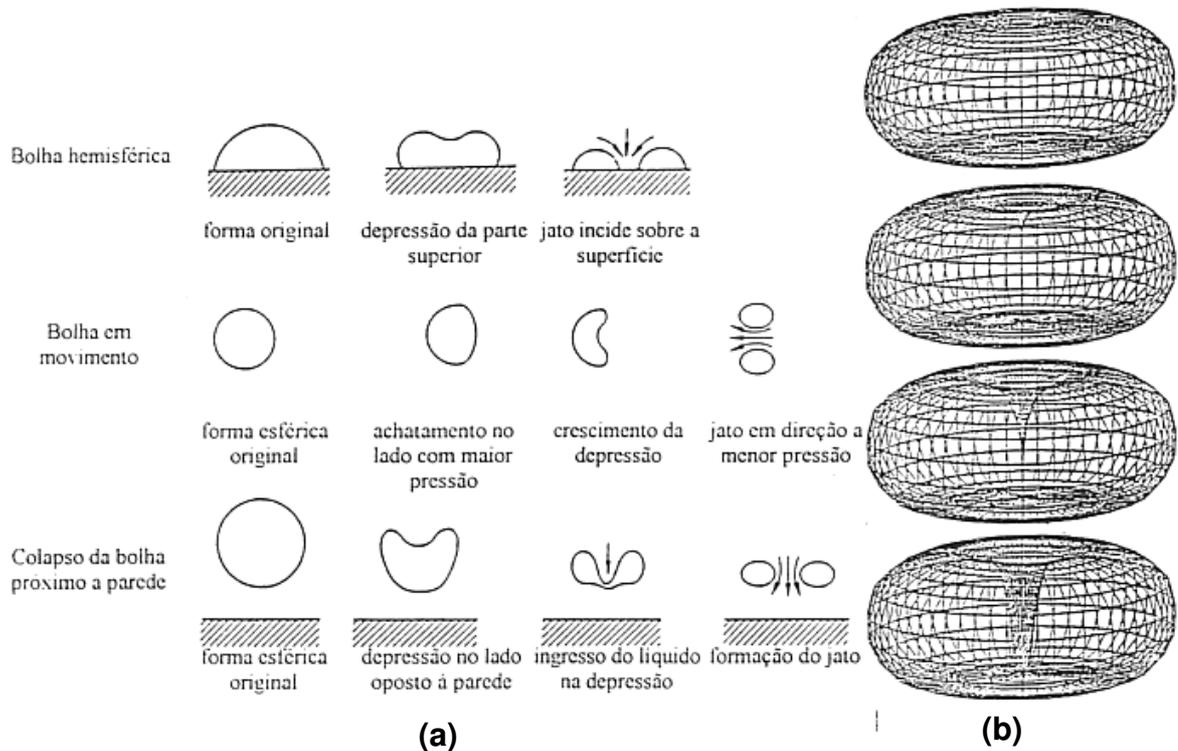
vários fatores, especialmente da pressão de colapso das bolhas. Como será visto na seqüência (Figura 10), velocidades de impacto muito elevadas podem produzir pressões da ordem de centenas de MPa, suficientes para causar danos localizados nos materiais [94], o que ocorre quando este valor é superior a tensão de escoamento ou de ruptura.

Cavitação geralmente ocorre em um líquido de baixa pressão de vapor e baixa concentração de gás dissolvido, quando a bolha é incapaz de absorver qualquer quantia significativa de trabalho. Assim, quase toda a energia do colapso será usada para comprimir o líquido ao redor. O conteúdo da bolha no colapso tem um efeito significativo de retardamento na bolha que sofreu o colapso e o dano que resulta dela somente quando a pressão de vapor é altamente comparada com a pressão ambiente ou quando a concentração de gás dissolvido é alta. Esse efeito é chamado efeito termodinâmico [94].

Quando as condições que conduzem à corrosão existem na presença da cavitação, há uma aceleração nas avarias. Os produtos de corrosão podem ser mais rapidamente removidos do que em condições estáticas, e assim novas superfícies são expostas à ação do meio corrosivo; ferro fundido ou aço têm uma perda de peso mais rápida na água do mar do que em água potável, nas mesmas condições de cavitação [95].

Os estudos de Rayleigh em 1917 [96] consideram bolhas ou cavidades esféricas, mas é sabido que o colapso nem sempre ocorre esfericamente devido aos gradientes de pressão, deformações iniciais da cavidade devido a sua movimentação, proximidade de superfícies sólidas, instabilidades dos fluxos acelerados, etc. O colapso não esférico ocorre normalmente com a formação de micro-jatos, conforme o desenho esquemático na Figura 10. Nesta

figura pode-se observar a deformação da bolha, inicialmente esférica, formando-se uma depressão, a qual é preenchida pelo líquido. O processo se completa com a formação de um tubo na região central da bolha por onde o líquido passa com alta velocidade 100 a 500m/s [93, 97, 98].



**Figura 10:** (a) Formas de colapso das cavidades; (b) Formação esquemática de micro-jato [99].

Assim, o processo de dano pode ser totalmente similar a aquele de ataque líquido por cavitação, exceto o jato que é muito menor (poucos microns em diâmetro), sendo que as pressões de colapso variam da ordem de 30 a 223 MPa (300 a 2200 atm) [93].

Pela dificuldade de prever o real comportamento do fluxo e pelo fato da presença das muitas variáveis envolvidas, o estabelecimento teórico da implosão é dificultado e isto explica a grande variação de pressão documentada em diferentes bibliografias sobre o assunto. O dano por cavitação da superfície sólida ocorre quando se alcança valores de pressão

acima dos limites de resistência dos materiais, como consequência tem-se o dano por cavitação da superfície sólida.

## **4.2 – DANOS POR CAVITAÇÃO E CORRELAÇÃO ENTRE AS CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DOS MATERIAIS**

O ciclo da cavitação é repetido milhares de vezes. A continuidade do processo submete a superfície para a formação de pites ou alvéolos, podendo até arrancar pedaços do metal. O dano por cavitação origina no material a partir de deformação plástica seguido de remoção de material.

É evidente que, com as mudanças cíclicas de pressões, há condições para ocorrência de fratura por fadiga do material [100, 101] o qual é classificado como um dos principais mecanismos da falha por cavitação em materiais metálicos.

É importante ressaltar que o mecanismo da erosão sob cavitação não está completamente elucidado. Diversas teorias são propostas para explicar esse tipo de erosão, podendo citar, entre elas, a teoria mecânica, a mecânica-química, a eletroquímica e a termelétrica. Isoladamente elas falham em explicar todos os fatos, podendo ocorrer à coexistência desses fenômenos. A questão de qual será o mais importante mecanismo, em cada caso, dependerá provavelmente do material considerado, da extensão do crescimento das bolhas antes do colapso, da temperatura local, de impureza e do conteúdo de ar na água.

Do ponto de vista de energia de dissipação, energia de impacto pode ser absorvida pela deformação elástica ou plástica do material ou pela fratura. A

capacidade de absorção de energia por deformação sem que ocorra remoção de material está diretamente ligada à resistência à cavitação dos materiais [100].

Por outro lado, as características mecânicas como, por exemplo, dureza, energia de deformação, resiliência, tensão e sua correlação com a resistência à cavitação vêm sendo muito exploradas, porém não se tem plena segurança dos resultados, pelo fato destas correlações não se repetirem se aplicadas a outros grupos de materiais [102].

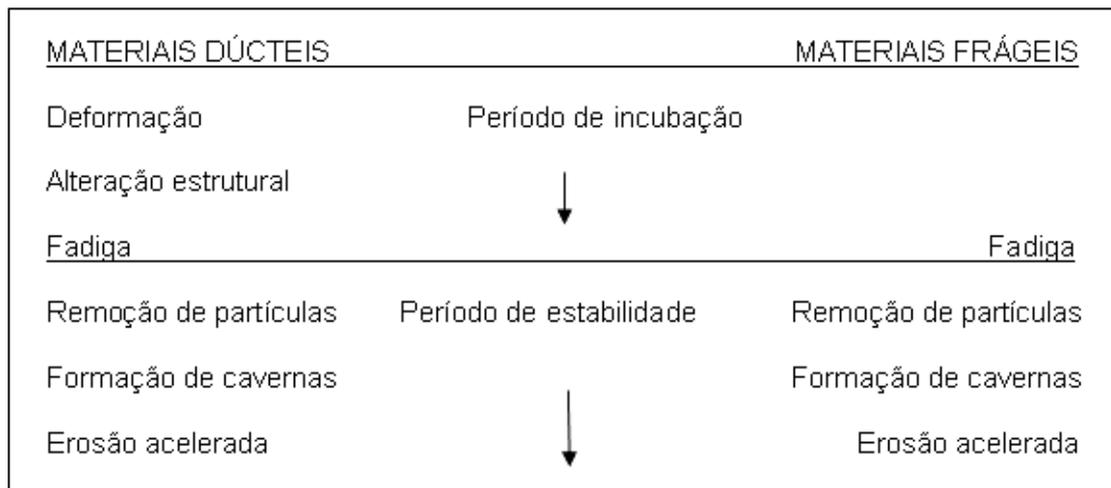
A resistência à fadiga é a que está mais próxima da resistência à cavitação. Alguns pesquisadores verificaram uma forte correlação entre os parâmetros de deformação cíclica (fadiga) e taxas de erosão por cavitação [103].

Okada e Iwai [104] consideram que o processo de erosão por cavitação é causado por fratura por fadiga pela repetição de pequenos carregamentos assim como pequeno número de carregamentos com grandes cargas. Entretanto, há um valor limite no qual os carregamentos de impacto começam a contribuir para a fratura por fadiga. Este valor depende do tipo do material, estrutura cristalina, etc.

Matérias frágeis, como cerâmicas, exibem frequentemente falhas frágeis por causa da sua baixa capacidade de absorção de energia durante a deformação devido ao impacto. A remoção de material é causada pela propagação de trincas na superfície ou nos contornos de grão. A energia absorvida para remover um dado volume de material por trincamento é muito menor do que o necessário para remover o mesmo volume de material por deformação plástica. Esta é a causa do porquê dos materiais frágeis serem

geralmente pouco resistentes à cavitação. Eles não apresentam deformação inicial e a perda de massa ocorre nos períodos iniciais do ensaio [102].

Na Figura 11 [105] são apresentadas as principais fases do processo de erosão nas quais a cavitação ocorre, considerando-se materiais dúcteis e frágeis.



**Figura 11:** Comportamento dos materiais à cavitação [105].

A microestrutura e a composição química dos materiais são de grande importância na sua resistência à erosão por cavitação. Os planos de deslizamento, as camadas superficiais endurecidas, o tamanho de grão, maclação, transformação de fase, precipitados, falhas de empilhamento, entre outros mecanismos, têm sido analisadas [106]. O aumento da resistência à erosão tem sido associado à adição de elementos de liga aos materiais, tais como cromo, níquel, manganês e cobalto, apresentando ótima resistência à cavitação. Adicionalmente, alguns estudiosos observaram que a resistência à erosão de um material com mais de uma fase irá depender da quantidade desta e da sua dispersão na matriz. A presença de uma segunda fase fina e dispersa na estrutura melhora a resistência à erosão. Porém uma segunda fase

mais grosseira permite que as trincas se propagem mais facilmente pelos contornos das fases [8].

### 4.3 – ENSAIOS DE EROSÃO POR CAVITAÇÃO

Grandes avanços na área de ensaios em laboratório de cavitação foram realizados com benefícios econômicos e também em relação à precisão de resultados e tempo de ensaio. Os principais métodos são: Venturi, do disco rotativo, vibratório e do jato cativante, merecendo destaque o método vibratório, o qual foi utilizado neste estudo, como será apresentado nos procedimentos experimentais. Este método é certamente o mais simples, barato e o mais utilizado nos ensaios de cavitação, sendo este normalizado conforme ASTM G32 [107]. Os corpos de prova são fixados ao final de um transdutor que oscila com alta frequência e pequena amplitude e estão imersos, normalmente, em água. A oscilação cria alternadamente zonas de baixa e alta pressão na superfície inferior do corpo de prova, levando ao aparecimento e posterior implosão das bolhas. Pelo fato de serem diferentes métodos de ensaios de cavitação, os resultados obtidos por cada um desses métodos não devem ser comparados entre si, e sim avaliados separadamente por método.

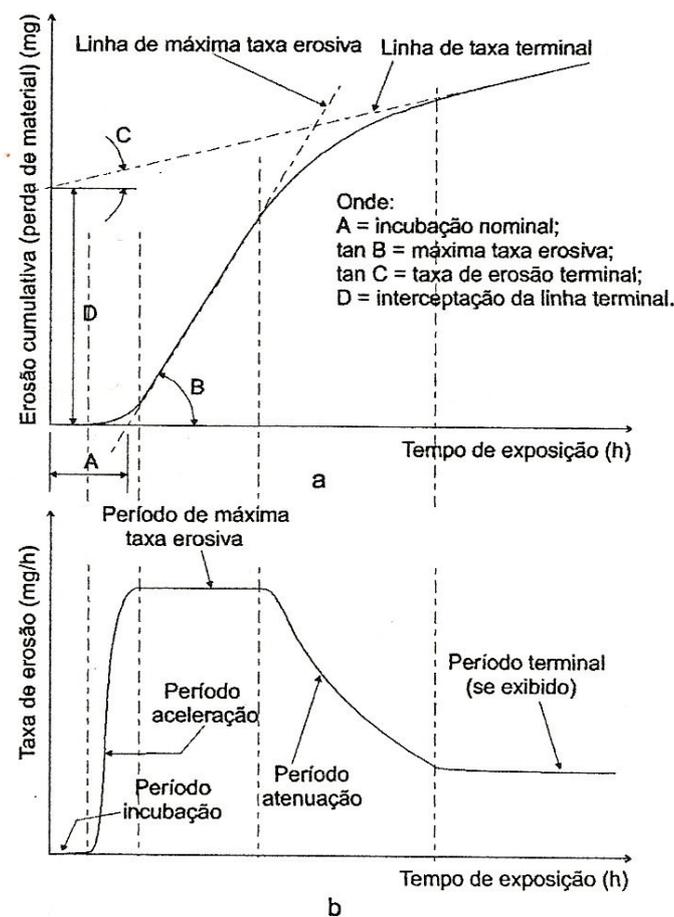
No ensaio de cavitação, para todos os materiais, o processo passa pelo mesmo desenvolvimento, que se divide em 4 estágios ou períodos que podem ser divididos em:

1. *Incubação*: estágio durante o material não apresenta perda de massa ou a perda é insignificante comparado com os outros estágios mais avançados do ensaio. A energia de impacto é

acumulada por deformação elástica e/ou plástica ou ainda tensão residual na superfície que precede a significativa perda de massa. A superfície já mostra algumas modificações como ondulações, delineamento dos contornos de grãos, planos de deslizamento inferiores, trincas. A determinação da duração deste período depende da precisão de medida de massa.

2. *Acumulação*: estágio em que o limite de resistência do material é alcançado e, a continuação de deformação plástica leva ao desprendimento de material e à propagação de trincas próximas à superfície. O resultado é o aumento da taxa de remoção de material. A taxa de erosão pode aumentar ou se manter constante dependendo do tipo do material e das condições de cavitação. As crateras ou os pits estão associados de alguma maneira a natureza do material, contorno de grão, plano de escorregamento e poros.
3. *Atenuação*: é o estágio final no qual há um decréscimo da taxa de erosão e depende de muitos fatores como as propriedades do material, interações entre fluxo de líquido e superfície pela acomodação do processo. Aparecem crateras isoladas e profundas na superfície do material. A rugosidade elevada da superfície absorve parte da energia de impacto, diminuindo assim a taxa de erosão;
4. *Estabilidade*: estágio em que a taxa de erosão torna-se quase constante.

Para o presente estudo, a determinação do estágio/período de incubação e taxa de erosão das amostras ensaiadas, nas diferentes condições, foi realizada conforme norma ASTM G32 [107]. A Figura 12 apresenta curvas características da evolução da perda de massa e parâmetros para representação da taxa de erosão acumulativa e taxa erosiva instantânea, em materiais sujeitos a cavitação. No caso estudado foi determinada a incubação nominal “A” referente ao estágio/período de incubação, e a máxima taxa erosiva, “tan B”. Assim, na equação da reta  $y = a.x + b$ , ‘a’ é taxa de erosão (mg/hora) e ‘b/a’ é o período de incubação, em horas, referente ao período de incubação.



**Figura 12:** Curvas características da evolução da perda de massa e parâmetros para representação; (a) taxa de erosão cumulativa e; (b) taxa erosiva instantânea, em materiais sujeitos a cavitação, adaptado de [107].

A presença de micro-defeitos incluindo micro-trincas, riscos, poros e impurezas influenciam na resistência à cavitação do material. Pelo fato da cavitação ser um fenômeno localizado, qualquer descontinuidade no material pode afetar a resistência à cavitação [8].

No caso da presença de poros na superfície do material, estudos têm verificado uma considerável redução ou até uma extinção do período de incubação. Esta modificação no período de incubação está relacionada ao fato de que, quando da presença da porosidade, a taxa de erosão inicia com valores elevados nos primeiros ciclos, tendendo a estabilizar neste patamar. A explicação é que, devido à alta taxa erosiva inicial, atinge-se logo o regime permanente nestas regiões, o que aumenta a rugosidade local, e deste modo, ocorre um efeito de amortecimento dos impactos provocados pelas implosões e/ou microjatos na superfície [108].

As características que podem melhorar a resistência à cavitação em um determinado material podem ser assim resumidas, respeitando-se os seguintes itens;

- ✓ Menor quantidade possível de defeitos e impurezas;
- ✓ Alta resistência para ancoramento das discordâncias;
- ✓ Baixa energia de falha de empilhamento que influencia o movimento e formação das discordâncias durante a deformação;
- ✓ A estrutura deverá apresentar uma distribuição homogênea de pontos de ancoramento e igual energia de falha de empilhamento;
- ✓ Tamanho de grãos deverá ser pequeno para elevar a força necessária ao arrancamento das partículas superficiais.

- ✓ Material deverá apresentar alta tenacidade para limitar a propagação de trincas.

#### **4.4 – ASPECTOS ADICIONAIS REVISADOS DA CAVITAÇÃO EM AÇOS INOXIDÁVEIS E A QUESTÃO DA CORROSÃO**

Richman e Mcnaughton [109] analisaram a correlação entre as propriedades mecânicas dos metais e seu comportamento à cavitação. Observaram que a cavitação pode ser descrita como um processo de fadiga, onde o período de incubação e a taxa de remoção de material dependem da resistência à fadiga. Entre as diversas propriedades dos metais, constataram que a energia de falha de empilhamento é a propriedade que melhor se correlaciona com os modos de deformação na maioria dos materiais.

Ahmed *et alli* [110] realizou ensaios de cavitação no aço inoxidável AISI 304 pelo método vibratório. Foi analisado o aspecto da fratura na superfície do aço AISI 304 como também o efeito da rugosidade no desenvolvimento e propagação das trincas no estágio do período de incubação. Foi observado que o efeito da rugosidade tem papel muito importante, ainda mais evidente quando a rugosidade se encontra com valor acima de 25 $\mu$ m (dado de referência conforme artigo), no desenvolvimento das trincas assim como o polimento. A presença de riscos promovidos na superfície pelo polimento, antes do ensaio de cavitação, mesmo com valor de rugosidade abaixo de 25  $\mu$ m, prejudica a resistência à cavitação, sendo um nucleador de trincas e conseqüentemente promove a remoção de material. Com relação à fratura, as trincas se propagam nos planos de deslizamento e, neste material em

particular, foi observado aspecto da fratura dúctil com grandes deformações plásticas.

Koppitz *et alii* [111] estudou a melhora na resistência à cavitação de aços martensíticos com 8 a 13% de cromo utilizando tratamentos superficiais térmicos pulsados ou por elétrons e laser, assim como nitretação por plasma. A aplicação de baixas temperaturas na preparação e na aplicação da nitretação por plasma é mandatória para evitar a precipitação de nitretos ou carbetos resultando na redução da resistência à corrosão. Somente recentemente a nitretação por plasma dos aços martensíticos tem sido desenvolvida.

Godoy *et alii* [9] estudou a resistência à cavitação do aço carbono AISI 1045 em 4 condições diferentes de tratamentos superficiais: a) AISI 1045; b) AISI 1045 nitretado por plasma; c) AISI 1045 revestido com  $Cr_{1-x}N_x$  pelo processo *PAPVD* (“*Plasma-Assisted Physical Vapour Deposition*”); e d) AISI 1045 submetido ao tratamento duplex, ou seja, nitretado por plasma e revestido com  $Cr_{1-x}N_x$  pelo processo de deposição de vapor assistido pelo plasma (PAPVD). Os ensaios foram realizados conforme norma ASTM G32. Foi verificado que o tratamento de nitretação por plasma, combinado ou não com revestimento PAPVD, aumenta significativamente o período de incubação e foi capaz de promover baixas taxas de erosão por longos tempos. O sistema duplex apresentou baixas taxas de erosão em todos os tempos do processo de cavitação, indicando que a combinação de nitretação por plasma e revestimento pelo processo PAPVD deve ser usado em aplicações onde a resistência à cavitação é de grande importância.

Mann e Arya [112] estudaram a resistência à erosão de impingimento a jato de água em materiais metálicos e revestidos, como a liga de titânio

(Ti6Al4V), Hadfield, nas condições; tratado a laser, nitretado por plasma e boretado 12Cr juntamente com os aços usados em turbinas hidráulicas. Foi possível perceber melhora significativa do período de incubação do aço nitretado por plasma (65% N<sub>2</sub>/35% H<sub>2</sub>-48 horas-temperatura de 545 a 575 °C) e do aço boretado que indicam que a dureza do revestimento tem um papel fundamental. Danos catastróficos foram observados após o período de incubação nos aços com revestimentos duros, seguindo a tendência observada em materiais duros e frágeis. O aço nitretado por plasma teve leve remoção da camada tratada sem a iniciação de trincas ou lascamento do revestimento.

Kwok *et al* [113] estudou a modificação superficial do aço martensítico UNS S42000 que foi alcançado por fusão a laser usando 3,5KW laser CO<sub>2</sub>. Os ensaios de cavitação e erosão foram realizados em tempo de 4 horas e o ensaios de corrosão foi realizado em 3,5% NaCl em 23°C. A excelente resistência à cavitação foi devido à ação combinada com alta fração em volume da austenita retida (89%) e a moderada dureza (450 HV). Foi encontrado que a resistência à cavitação de amostras tratadas a laser, utilizando os diferentes parâmetros de processos, aumenta com o aumento da fração em volume da austenita retida, um resultado atribuído pela alta capacidade de transformação em martensita desse aço. Por outro lado, a resistência à cavitação aumenta com o aumento de dureza até um máximo valor, e então cai com o aumento da dureza.

A melhora da resistência à corrosão por pitting resultou da dissolução e refinamento das partículas de carbeto e a presença de austenita retida, como evidencia do fato do potencial de pitting aumentar linearmente com a quantidade de austenita retida.

Santos *et alli* [85] estudaram a resistência à cavitação do aço AISI 304L nitretado a gás em alta temperatura 1423 K (1150 °C) por 21.6 ks (6 horas) em  $N_2+Ar$  ( $N_2=0,10$  MPa). Foi detectado a presença de nitrogênio na superfície acima de 0,48% em peso e a profundidade da camada tratada acima de 1mm. Todas as amostras apresentaram microestrutura livre de precipitados. As amostras nitretadas apresentam elevada resistência à cavitação e a taxa de erosão foi reduzida em 8,5 vezes. Foi observado que aumentando a pressão parcial de  $N_2$ , aumenta-se o teor de nitrogênio na superfície, aumentando o período de incubação e diminuindo a taxa de erosão.

A questão envolvendo os problemas de cavitação e corrosão em aços inoxidáveis tem sido considerada em diversos artigos. É conhecido, conforme Gentil [102], que quando cavidades ou bolhas sofrem colapso ou implosão na superfície metálica há uma ação dinâmica conjugada e uma ação química que dá condições para que ocorra uma corrosão com cavitação.

Ainda, como descrito em [100] a cavitação é uma forma de corrosão-erosão que é causada pela formação e colapso de bolhas de vapor em um líquido contra uma superfície. A aparência da cavitação é similar a do pitting exceto nas superfícies em que os pits são geralmente mais pronunciados. Dentro deste contexto, entende-se que a corrosão e a cavitação estão correlacionadas. Assim procurou-se estudar condições de nitretações focadas na resistência à cavitação, não excluindo a possibilidade de perda de resistência à corrosão devido à temperatura de nitretação.

Conforme Alphonsa *et alli* [29], os aços inoxidáveis martensíticos podem também serem nitretados como os austeníticos para melhorar a resistência ao desgaste e à fricção. Entretanto, a melhoria na dureza nos aços inoxidáveis

martensíticos e austeníticos é acompanhada pela redução na resistência à corrosão particularmente em altas temperaturas ( $> 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

De acordo com Corengia *et alli* [41], tem sido observado que a nitretação por plasma em baixas temperaturas nos aços inoxidáveis austeníticos podem produzir uma camada extremamente dura e com boa resistência à corrosão. Esta camada contém nitrogênio em solução sólida intersticial supersaturada no aço austenítico, sendo essa fase chamada de austenita expandida ( $\gamma_N$ ).

Yun-tao Xi *et alli* [42] relatou que a nitretação dos inoxidáveis austeníticos em temperatura acima de  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  pode aumentar significativamente a dureza na superfície e as propriedades ao desgaste. Entretanto, a resistência à corrosão para esses aços nitretados é reduzida após a nitretação pela formação do CrN na camada nitretada e o empobrecimento do cromo na matriz. Alguns estudos mostraram que a formação do CrN pode ser evitada se a temperatura de nitretação é abaixo de  $\approx 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  para que a mobilidade do cromo seja restrita.

Os autores estudaram também a resistência à corrosão do aço inoxidável martensítico AISI 420 nitretado por plasma nas temperaturas de  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  na mistura gasosa de  $25\% \text{ N}_2 + 75\% \text{ H}_2$  e 15 horas de tratamento. Pode-se concluir que a resistência à corrosão do AISI 420 pode ser melhorada usando a nitretação por plasma a baixa temperatura. A corrosão por pit nas amostras nitretadas a  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  é menor do que nas amostras não nitretadas após 120 horas de ensaio em atmosfera salina (*salt spray*). A melhoria da resistência à corrosão é considerada pela relação do efeito combinado do cromo em solução sólida e as fases altamente estáveis quimicamente  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  e  $\alpha_N$ .

formada no aço inoxidável martensítico durante a nitretação por plasma em 350 °C.

O cromo em solução sólida, sem o empobrecimento na matriz, pode formar uma densa e contínua camada de óxido protetora na superfície da corrosão do ambiente.

A fase  $\alpha_N$  pode promover a reação  $N \rightarrow NH_4^+$  e aumenta o pH local para facilitar a re-passivação.

Quando a nitretação por plasma ocorre em 450 °C e 550 °C a fase  $\alpha_N$  diminui ou desaparece e então, o CrN é formado, que resulta no empobrecimento do cromo na solução sólida para a camada nitretada e previne a formação de uma densa e contínua camada de filme óxido na superfície.

Concluindo a resistência à corrosão do aço inoxidável martensítico AISI 420 diminui com o aumento da temperatura de nitretação por plasma de 350 a 550 °C.

Estudos realizados por Gil *et alli* [43], com o aço inoxidável austenítico AISI 316L observou que as técnicas de nitretação são efetivas no aumento da dureza superficial e na resistência à corrosão somente quando é realizada abaixo de 450 °C. Este fato tem relação com a formação de uma fase metaestável conhecida como supersaturada ou austenita expandida  $\gamma_n$ , fase S, que promove alta dureza e boa resistência à corrosão. Muitas técnicas são usadas para produzir essa fase entre elas; nitretação por plasma e implantação de íons assistida por plasma.

Xiong *et alli* [11] relatou que os aços inoxidáveis austeníticos são conhecidos como sendo difíceis para nitretar em técnicas comuns de nitretação como a gás ou íon e falham na melhoria das propriedades mecânicas sem que

ocorra perda da resistência à corrosão. Este fato ocorre para temperaturas acima de 450 °C. Com a formação do CrN, a matriz perde cromo, isso induz a perda da resistência à corrosão, porém aumento de dureza.

Em particular, baixas temperaturas de nitretação por plasma pode melhorar a resistência ao desgaste dos aços austeníticos como o AISI 316 e 304 sem que ocorra perda da resistência à corrosão, pela produção da fase metaestável consistindo de átomo de nitrogênio supersaturado (20-30% at) na matriz austenita. Essa fase é usualmente chamada de austenita expandida, fase S ou  $\gamma_n$  e possui 4 ou 5 vezes maior dureza enquanto a resistência ao desgaste é elevada em várias ordens de grandeza.

Foi estudado em [84] a nitretação a gás de aços inoxidáveis austenítico e martensítico, sendo o aço martensítico austenitizado a 1000 °C por 1 hora e temperado em óleo e revenido em 200 °C por 1 hora. Os dois materiais após nitretação se encontravam livres de precipitados. Os ensaios de corrosão foram realizados em solução de NaCl com utilização de jato. O tamanho dos pits observados nas amostras nitretadas foram menores que aqueles nas amostras não processadas. O nitrogênio pode melhorar ambas as resistências à erosão na superfície através da inserção do nitrogênio por solução sólida, como também a resistência à corrosão através das modificações nas propriedades do filme passivado.

Alguns dos possíveis mecanismos pelo qual o nitrogênio melhora a resistência à corrosão nos aços inoxidáveis são: a) formação de amônia ou nitretos de ferro próximo à superfície inibindo a corrosão através do aumento localizado do pH e assim do crescimento do pit, b) aumento da resistência do filme passivado pela segregação de cromo e molibdênio.

Este resultado parece indicar que o nitrogênio ajuda na reconstrução da camada passivada aumentando o processo de repassivação assim como melhora a resistência ao processo de corrosão por pitting.

Ainda, sugere-se que a suscetibilidade do metal passivado à degradação e à erosão-corrosão pode ser relacionada com ambas as taxas de remoção do filme óxido protetor e a taxa de repassivação do metal de base exposto ao ambiente agressivo.

Nos aços martensíticos, observou-se que o melhor é obter uma microestrutura refinada e uma distribuição homogênea de precipitados, pretendendo obter melhores propriedades à corrosão e melhores propriedades mecânicas.

Li e Bell [30] estudaram as propriedades a corrosão do aço inoxidável martensítico AISI 410 nitretado por plasma. As amostras foram processadas nas temperaturas de 420 °C, 460 °C e 500 °C por 20 horas, na mistura de 25% N<sub>2</sub> + 75% H<sub>2</sub>, pressão de 500 Pa (aproximadamente 3,75 Torr). Os resultados mostraram que a nitretação por plasma produziu uma camada relativamente fina consistindo de camada composta e de difusão. A média de espessura das camadas compostas para cada condição foi de 47, 86 e 135 μm, enquanto que a camada nitretada total foi de 77, 166 e 186 μm, respectivamente, para as amostras nitretadas nas temperaturas de 420 °C, 460 °C e 500 °C. Pela difração de raios-X foi possível verificar as fases presentes na camada composta, para a condição nitretada a 420 °C consistiu principalmente das fases de nitreto de ferro ε-Fe<sub>2-3</sub>N e γ'-Fe<sub>4</sub>N. Nenhum pico de nitreto de cromo CrN foi detectado, verificando que nesta temperatura não ocorre a formação de nitreto de cromo para este aço estudado, AISI 410. Na temperatura de 460 °C a superfície nitretada foi predominantemente de γ'-Fe<sub>4</sub>N e a quantidade de ε-Fe<sub>2-3</sub>N foi

reduzida quando comparada à condição de nitretação em 420 °C. Nestas duas temperaturas foi detectada a presença da fase  $\alpha_n$ , chamada de martensita expandida e que possui dureza 4,3 vezes a dureza do substrato. Os precipitados de cromo foram detectados CrN. Na temperatura de 500 °C, a quantidade de  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N aumentou bastante, mas a quantidade de fase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N se tornou minoritária. Foi verificada a presença de CrN. É possível que na temperatura de 500 °C o nitrogênio dissolvido na matriz e combinado com o cromo presente no aço forme os precipitados de CrN pela sua alta mobilidade nesta temperatura. As medições de microdureza na camada nitretada apresentaram valores maiores que 1000 HK<sub>0,1</sub> enquanto a média das medições no substrato foi de 300 HK<sub>0,1</sub>. Foi comprovado que a nitretação por plasma não só aumenta a dureza na superfície como também melhora a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis martensíticos. Essa melhora na resistência à corrosão pode ser relacionada à formação de camada composta de nitretos de ferro, na temperatura de 420 °C, na superfície do aço inoxidável martensítico durante a nitretação por plasma, a qual protege o metal do ataque corrosivo.

Wang [114] estudou o aço inoxidável austenítico AISI 304 nitretado por plasma, tempo de 4 horas, com NH<sub>3</sub> nas temperaturas de 350 a 520 °C. Nas temperaturas entre 420 e 450 °C foi observada uma camada nitretada de  $\gamma_N$  da ordem de 7 a 12  $\mu$ m. Em 400 °C esta camada foi de 2  $\mu$ m. Acima de 460 °C foi observado precipitação dos nitretos de cromo na camada nitretada.

A nitretação por plasma nos aços geralmente causa tensões compressivas residuais nas camadas nitretadas. Essas tensões compressivas residuais não são benéficas no aspecto do desgaste, por outro lado, essas tensões contribuem em muito na melhoria da dureza superficial nas camadas

nitretadas, sendo estas atribuídas à difusão do nitrogênio nos aços inoxidáveis austeníticos e à formação de camada nitretada com maior parâmetro de rede ou precipitados na camada nitretada.

Foi observado que em 420 °C obteve-se melhor resistência à corrosão do que a amostra sem tratamento com o maior valor medido de tensão residual, 1021 MPa.

Assim como Wang [114], Yun-Tao *et alli* [13] estudaram a melhoria da resistência à erosão e à corrosão-erosão do aço inoxidável martensítico AISI 420 nitretado por plasma em baixa temperatura (350 a 550°) por 15 horas na mistura gasosa de 25% N<sub>2</sub> + 75% H<sub>2</sub>. Em todas as temperaturas este processo melhora a resistência à erosão, devido aos efeitos combinados de microestrutura, elevada dureza superficial e elevadas tensões compressivas (-600 MPa e -200 MPa, 350 °C e 550 °C, respectivamente) na camada nitretada.

Assim, após a revisão bibliográfica, buscou-se neste trabalho condições de nitretação por plasma que unisse os melhores resultados de resistência à corrosão e à cavitação, vindo de encontro com Gentil [102] em sua publicação na qual cita que *“quando cavidades ou bolhas sofrem colapso ou implosão na superfície metálica há uma ação dinâmica conjugada e uma ação química que dá condições para que ocorra uma corrosão com cavitação”*.

Como apresentado nesta revisão bibliográfica, é necessário à diminuição da temperatura de nitretação devido à perda de resistência à corrosão obtida em temperaturas próximas a 500 °C, como observado em materiais similares, para a manutenção das características de inoxidabilidade do material estudado.

## 5 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Visando atingir o objetivo principal e considerando os aspectos revisados, o presente trabalho foi dividido nos seguintes objetivos específicos:

- Determinar o efeito da temperatura de nitretação ( $< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), mistura gasosa e tempo nas alterações da microestrutura da superfície tratada e sua resistência à cavitação.
- Determinar as correlações existentes entre a resistência à cavitação e outras propriedades tipicamente de superfícies, tais quais às obtidas pelas técnicas de nanoindentação, análise metalográfica, difração de raios-x, rugosidade, resistência à corrosão, no contexto já apresentado.
- Determinar o mecanismo de falha do processo de cavitação das superfícies de componentes enriquecidos com diferentes teores de nitrogênio, procurando-se correlacionar o processo de falha à cinética de formação e à evolução das fases presentes na camada nitretada obtida para cada caso;

Com base neste contexto o estudo foi dividido em três grupos;

- ABORDAGEM I – estudo da mistura gasosa na temperatura de  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nesta abordagem objetivou-se determinar se a mistura gasosa apresenta influência na resistência à cavitação;
  - Condição 1:  $5\% \text{ N}_2 + 95\% \text{ H}_2 - 500\text{ }^{\circ}\text{C} - 2\text{ horas}$ ;
  - Condição 2:  $10\% \text{ N}_2 + 90\% \text{ H}_2 - 500\text{ }^{\circ}\text{C} - 2\text{ horas}$ ;
  - Condição 3:  $20\% \text{ N}_2 + 80\% \text{ H}_2 - 500\text{ }^{\circ}\text{C} - 2\text{ horas}$ ;
- ABORDAGEM II – nesta abordagem objetivou-se determinar temperaturas para nitretação em que não ocorre precipitação de nitretos de cromo (fato que

diminui a resistência à corrosão) visto que a cavitação é um processo que ocorre juntamente com a corrosão [102];

- Condição 1: 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> – 300 °C – 6 horas;
- Condição 2: 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> – 350 °C – 6 horas;
- Condição 3: 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> – 400 °C – 6 horas;
- Condição 4: 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> – 500 °C – 6 horas;

• ABORDAGEM III – após o estudo da temperatura e mistura gasosa, focou-se o estudo em 350°C, temperatura esta considerada ideal sob ponto de vista da resistência à corrosão e cinética de nitretação, procurando-se detalhar a influência dos parâmetros da mistura gasosa e tempo de nitretação como segue:

Parte 1 - Tratamento de nitretação na temperatura fixa de 350 °C, para misturas gasosas de 5% e 90% N<sub>2</sub> e tempo de 6 horas;

- Condição 1: 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> – 350 °C – 6 horas;
- Condição 2: 90% N<sub>2</sub> + 10% H<sub>2</sub> – 350 °C – 6 horas;

Parte 2 - Tratamento de nitretação na temperatura fixa de 350 °C, para misturas gasosas de 5%, 20% e 90% N<sub>2</sub> e tempo de 12 horas;

- Condição 1: 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> – 350 °C – 12 horas;
- Condição 2: 20% N<sub>2</sub> + 80% H<sub>2</sub> – 350 °C – 12 horas;
- Condição 3: 90% N<sub>2</sub> + 10% H<sub>2</sub> – 350 °C – 12 horas;

• ABORDAGEM IV – estudo do tempo mantendo a temperatura em 350°C, mistura gasosa de 5% N<sub>2</sub> +95% H<sub>2</sub>, porém em tempos de nitretação de 6, 12 e 24 horas.

• COMPARAÇÃO DAS CONDIÇÕES 12 HORAS 20% N<sub>2</sub>+80% H<sub>2</sub> E 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> 24 HORAS.

## **6 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS**

As amostras de aço inoxidável CA6-NM fundido, temperado e revenido foram submetidas ao processo de nitretação por plasma, ensaio de corrosão e de cavitação até que seu período de incubação fosse determinado. Primeiramente foi realizada a caracterização da matéria-prima como descrito a seguir.

### **6.1 – CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA**

O material CA-6NM foi obtido por fundição juntamente com a pá da turbina tipo Francis (Francis Runner Crown), e que hoje se encontra na usina hidrelétrica de Salto Caxias. Após fundido, foi temperado com taxa de aquecimento de 27 °C/h, na temperatura de 1050 °C ± 20 °C por 10 horas e resfriado ao ar agitado. Após a têmpera, foi realizado o revenido, com taxa de aquecimento de 28 °C/h, mantido por 10 horas na temperatura de 625 °C ± 10 °C e resfriado ao ar com taxa de resfriamento de 21 °C/h [70].

As amostras foram caracterizadas por espectrometria de emissão óptica, medições de dureza, análise metalográfica e difração de raios-x objetivando verificar qual a condição do material no seu estado de fornecimento.

A espectrometria de emissão óptica foi realizada em equipamento da marca Baird com rastreabilidade internacional em certificados emitidos por National Institute of Standards & Technology instalado na empresa Spectroscan Tecnologia de Materiais Ltda. O padrão utilizado para calibração do equipamento foi Brammer Standard BS 88E.

A determinação da microestrutura foi realizada conforme as etapas convencionais de preparação metalográfica corte, lixamento e polimento. Foram usadas lixas de granulometria 320, 400, 600 e 1200 seguido de polimento em suspensão de alumina  $1\mu\text{m}$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e também pela utilização de pano magnético com suspensões adiantadas. O ataque metalográfico foi realizado na Spectroscan Tecnologia de Materiais Ltda utilizando reagente químico Vilella objetivando detalhar as fases presentes.

A difração de raios-x foi realizada com o objetivo de identificar as fases presentes da matéria-prima. O equipamento utilizado foi o Shimadzu com radiação de Cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) utilizando corrente de 20mA, tensão de 40 kV, com velocidade de varredura de 2%/minuto, de 20 a 120° pelo método  $\theta/2\theta$  instalado no LORXI - Laboratório de Ótica de Raios-x pertencente ao departamento de Física da Universidade Federal do Paraná.

A técnica de nanoindentação foi realizada utilizando equipamento NANO INDENTER XP da marca MTS SYSTEMS instalado no Laboratório de Propriedades Nano-Mecânicas do departamento da Física na Universidade Federal do Paraná. Nestes ensaios foi utilizada carga máxima de 40 gramas ( $\approx 400\text{mN}$ ), 8 carregamentos com tempo de 10 segundos.

## **6.2 – PREPARO DAS AMOSTRAS PARA NITRETAÇÃO POR PLASMA**

As amostras foram cortadas nas dimensões 20x30x10mm por eletroerosão a fio, apresentando raio de concordância de 2mm em cada aresta da amostra. Foi realizado um furo de profundidade de 15 mm e diâmetro de 5 mm

em uma das faces de 10 x 20 mm para possibilitar o posicionamento de cada amostra no cátodo utilizado no processo de nitretação.

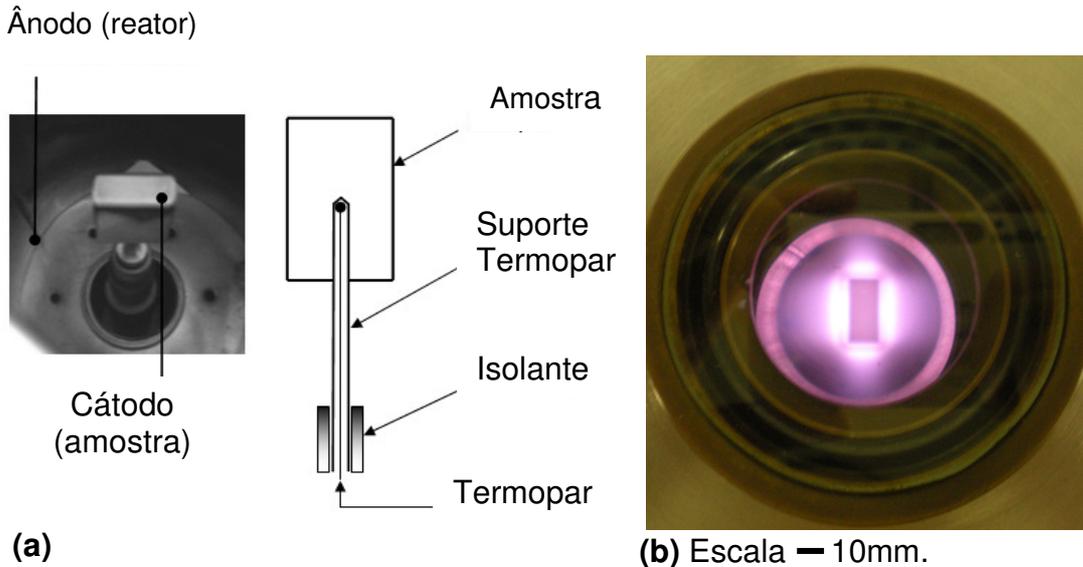
O procedimento de preparo das amostras previamente ao tratamento de nitretação consistiu de lixamento e polimento. O lixamento das amostras foi realizado utilizando-se sequência de 320, 400, 600 e 1200 granulometria seguido de polimento em suspensão de alumina 1 $\mu$ m (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e também pela utilização de pano magnético com suspensões adiamantadas. As duas faces de 20x30mm, de cada amostra, foram lixadas e polidas.

### **6.3 – NITRETAÇÃO POR PLASMA DAS AMOSTRAS**

A nitretação por plasma foi realizada na instalação do LTPP - Laboratório de Tecnologia de Pós e Plasma localizado no DEMEC da Universidade Federal do Paraná.

As temperaturas, variando até 500°C, foram medidas por meio de um termopar chromel-alumel, do tipo K, de diâmetro 1,63 mm (bitola 14 AWG), com proteção metálica de aço ABNT 310 e isolamento cerâmico, posicionado a uma profundidade de 15 mm no interior das amostras. Estes termopares são indicados para a faixa de medição entre 0 e 1260 °C e apresentam como limites de erro  $\pm 0,75\%$  da temperatura medida.

O controle de temperatura durante o processo foi realizado pelo tempo de pulso ligado ( $T_{on}$ ) da fonte de potência. Esta fonte apresenta variação pulsada com período de 240  $\mu$ s. A tensão do pulso foi especificada em  $660 \pm 20$  V. A Figura 13 apresenta de forma representativa o equipamento utilizado na nitretação por plasma.



**(a)** Representação esquemática do sistema utilizado na nitretação por plasma. **(b)** Escala — 10mm. Durante o processo de nitretação por plasma.

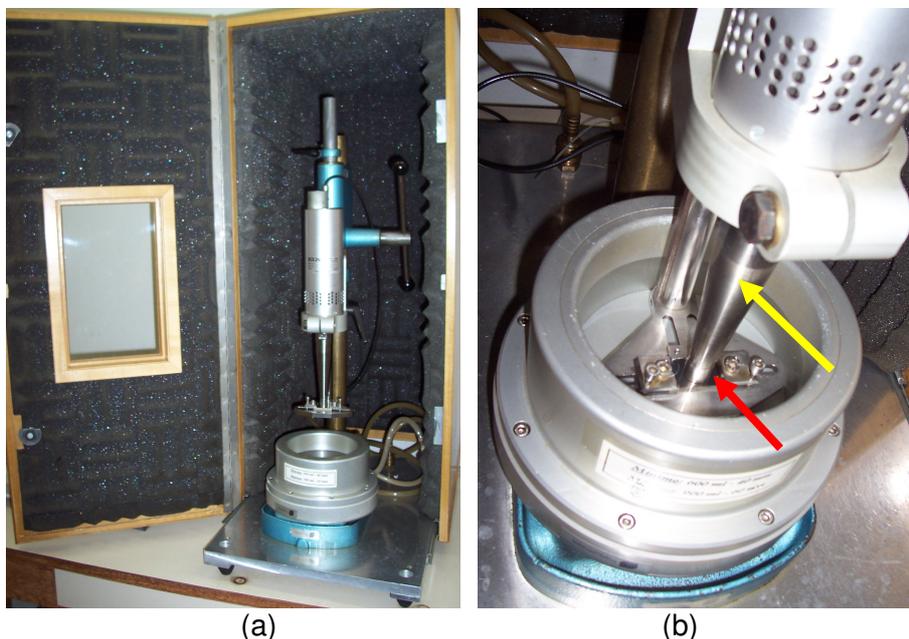
O procedimento de limpeza após abertura do reator dividido em três etapas:

- ✓ limpeza das amostras de aço inoxidável em éter de petróleo em ultrassom durante 10 minutos;
- ✓ obtenção do vácuo limite de  $10^{-2}$  Torr, com duas lavagens sob fluxo de nitrogênio de  $4 \text{ cm}^3/\text{s}$ ;
- ✓ pré-descarga elétrica, em  $\text{H}_2$ , com aquecimento do cátodo central à temperatura de  $200^\circ\text{C}$  (para amostras nitretadas a  $350^\circ\text{C}$ ) e  $300^\circ\text{C}$  (para amostras nitretadas a  $500^\circ\text{C}$ ), e pressão de 3 Torr por 10 minutos.

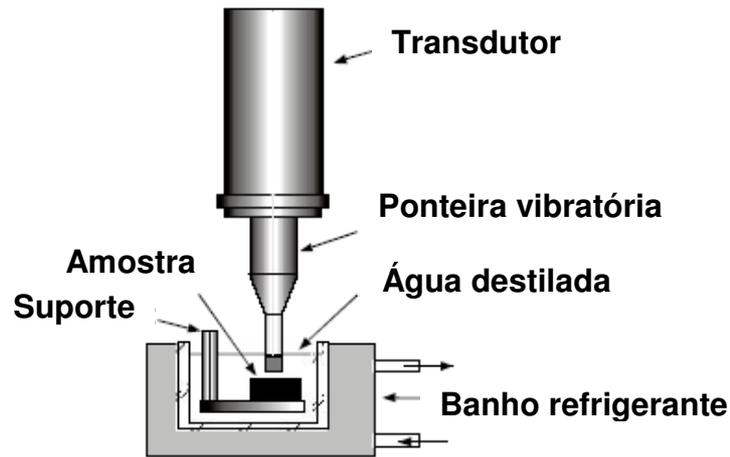
Após a limpeza, as amostras foram submetidas ao processo de nitretação com pressão de 4 Torr nas condições já apresentadas no capítulo 5.

#### 6.4 – ENSAIO DE CAVITAÇÃO DAS AMOSTRAS

O ensaio de cavitação foi realizado conforme norma ASTM G32 - “*Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus*” [107] na Universidade Federal de Santa Catarina. Este ensaio consiste basicamente da medição da perda do peso ou volume do corpo de prova fixado a uma distância de 0,5 mm da ponta de sacrifício do vibrador de aço inoxidável austenítico AISI 304 que pulsa em banho de água destilada. No presente ensaio o método indireto foi utilizado devido as dimensões necessárias da amostra para a nitretação. Fato que não seria possível se utilizado o método direto, no qual os corpos de prova de massa apropriada são acoplados diretamente a ponta do sonotrodo por meio de rosqueamento sob torque pré-definido. As Figuras 14 e 15 apresentam detalhes do equipamento.



**Figura 14:** Equipamento de ensaio de cavitação: (a) Parte Interna; (b) Local de fixação da amostra (seta vermelha) e ponta de sacrifício (seta amarela).



**Figura 15:** Detalhe do equipamento de ensaio de cavitação pelo método indireto conforme norma [107].

As amostras, antes do ensaio e a cada pesagem, foram limpas por 5 minutos em banho de álcool por ultra-som. A frequência utilizada foi  $20 \pm 0,2$  kHz com amplitude de  $50 \mu\text{m}$ . A ponta de sacrifício foi usinada em aço inoxidável AISI 304, diâmetro 15,88 mm e polida até uma rugosidade inicial da superfície de ensaio de  $1 \mu\text{m}$ .

A temperatura da água destilada foi controlada na temperatura de  $21 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  e as amostras foram imersas em profundidade de 10 mm.

A determinação da perda de massa foi realizada durante 15 horas de ensaio. Este procedimento possibilitou determinar o período de incubação para cada condição estudada. As medições foram realizadas em balança eletrônica com precisão de 0,1 mg sendo que as massas foram determinadas antes e depois dos testes. Tempos intermediários de ensaios de 10 e 20 minutos foram realizados nas primeiras horas de ensaio visando detalhar a evolução da perda de massa e o período de incubação.

## 6.5 – ENSAIO DE CORROSÃO

Os ensaios de corrosão foram realizados no Laboratório de Engenharia Química na Universidade Federal do Paraná (DEQ-UFPR) conforme norma ASTM G61 – “*Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron, Nickel or Cobalt-Based Alloys*” [115]. De acordo com a norma, a indicação da suscetibilidade na iniciação do processo corrosivo é dada pelo potencial na qual a corrente anódica aumenta rapidamente.

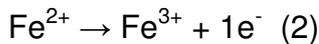
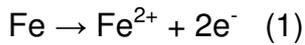
O método utilizado foi a polarização anódica [116], na qual a corrente de corrosão é igual à corrente que circula no metal, não podendo ser medida diretamente. A polarização consiste na determinação da diferença de potenciais, pois variam em função da corrente.

Neste ensaio, a aplicação de potencial variou de -1000 a 100 mV, na velocidade de varredura de 1 mV/s. A partir do potencial de corrosão, inicia-se a polarização anódica, medindo-se para cada sobrepotencial a corrente característica. O método utilizado para a obtenção dessa corrente foi da extrapolação de Tafel.

À medida que a polarização avança, os dois fenômenos (catódico e anódico) tornam-se independentes e aproximam-se das retas de Tafel. A extrapolação dessas retas ao potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) possibilita a obtenção da corrente de corrosão. Em  $E_{\text{corr}}$ ,  $i_a = |i_c| = i_{\text{cor}}$ .

Os dados foram analisados utilizando a extrapolação de Tafel objetivando fornecer o  $i_{\text{cor}}$  (densidade de corrente de corrosão).

No caso do ferro, tem-se na reação anódica:



Na polarização, ao circular a corrente os potenciais de eletrodo não se mantêm iguais aos seus valores iniciais, mas variam de acordo com a corrente circulante. O potencial é igual à corrente  $i'$  que flui pelo circuito, multiplicada pela soma das resistências dos condutores metálicos, eletrolíticos e dos óxidos presentes na superfície do metal.

Conforme a lei de Tafel [116], na polarização anódica tem-se;

$$\eta_a = a_a + b_a \cdot \log i_a \quad (3) \quad [116]$$

$a$  e  $b$  são constantes de Tafel:

$$a_a = \left( \frac{-2,3RT}{\beta nF} \right) \log i_{cor} \quad (4)$$

$$b_a = \left( \frac{2,3RT}{\beta nF} \right) \quad (5)$$

$R$  = constante dos gases;

$T$  = temperatura;

$\beta$  = coeficiente de transferência;

$n$  = número de oxidação da espécie eletroativa;

$F$  = constante de Faraday;

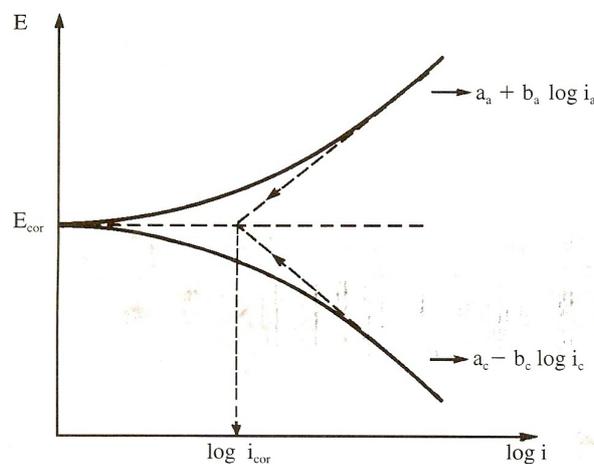
$i$  = densidade de corrente medida;

$i_{cor}$  = densidade de corrente de corrosão;

$\eta$  = sobretensão em relação ao potencial de corrosão ( $E - E_{cor}$ ).

A representação de Tafel pode ser feita através de um gráfico  $E$  vs  $\log i$ . A partir do potencial de corrosão, inicia-se a polarização anódica, medindo-se

para cada sobrepotencial a corrente característica. À medida que a polarização avança, aproxima-se da reta de Tafel prevista pela equação. A extrapolação dessa reta ao potencial de corrosão possibilita a obtenção da corrente de corrosão. Neste estudo de resistência à corrosão, pode ser obtido através do encontro das tangentes das duas curvas do gráfico E vs. log i [116]. A partir desta metodologia foram obtidos os resultados. De forma exemplificada a figura 16 apresenta a representação gráfica do cálculo realizado.



**Figura 16:** Representação gráfica da lei de Tafel [116].

No ensaio de corrosão, a amostra é posicionada abaixo do orifício que possui um capilar de área de  $0,7\text{mm}^2$  (região de contato real com a amostra), eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência (Calomelano Saturado - ECS) e o auxiliar (Platina). O eletrólito utilizado foi a solução de NaCl 3,5%.

## 6.6 – CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NITRETADAS E CAVITADAS

Procurou-se realizar as análises metalográfica das amostras após a nitretação, tendo sido obtido para cada condição estudada o detalhamento

microestrutural da camada, seguindo-se os mesmos procedimentos descritos anteriormente. Os reagentes utilizados foram Vilella, Nital 2% e Marble.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em equipamento da marca Philips XL-30 instalado no Lactec, na seção nitretada das amostras como também nas superfícies cavitadas com o objetivo de verificar a evolução do tempo de ensaio e erosão de material e também correlacionar com mecanismo de falha.

A quantificação do nitrogênio foi determinada empregando-se microscópio eletrônico de varredura (MEV) do tipo *Field Emission Gun (FEG)* que possibilita a determinação de elementos químicos por meio da espectroscopia por energia dispersiva de raios X (*EDS*) e da espectroscopia por comprimento de onda dispersivo de raios X (*WDS*). Este equipamento se encontra instalado no IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas em São Paulo.

A determinação do perfil de nitrogênio na camada nitretada foi realizada utilizando o equipamento *SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry)* – IMS 7F instalado no Centro de Microscopia Eletrônica e Microsondas (CC-MEM) localizado na Escola de Minas de Nancy na França.

A técnica de nanoindentação foi empregada na superfície das amostras nitretadas. O equipamento utilizado foi NANO INDENTER XP da marca MTS SYSTEMS instalado no Laboratório de Propriedades Nano-Mecânicas do departamento da Física na Universidade Federal do Paraná. Nestes ensaios foi utilizada carga máxima de 40 gramas ( $\approx 400\text{mN}$ ), 8 carregamentos com tempo de 10 segundos.

A rugosidade das amostras foi medida em equipamento Mahr Surf Concept XR20 incluindo software de avaliação, unidade de acionamento GD 25, bancada de medição PST e conjunto de unidade de avanços (apalpador) MFW-250 ponta de apalpação (stylus tip) de 35mm de comprimento e diamante com ângulo de 90° e raio de 2 $\mu$ m. O captador conversível MFW-250 se destaca para medições de rugosidade e ondulação superficial por sua ampla faixa de medição ( $\pm 250 \mu\text{m}/\pm 0,00984 \text{ pol}$ ), alta resolução (100.000-200.000:1) e baixo desvio de linearidade (< 1%).

As medidas foram realizadas utilizando o comprimento de apalpação 5,6mm, sendo desprezados 0,8 mm no início e final da medição. O comprimento parcial útil de cada medição (total de cinco) foi de 0,80mm/escala.

Por fim, as amostras nas diferentes condições estudadas foram caracterizadas pela técnica de difratometria de raios-X pelo método  $\theta/2\theta$  com o objetivo de verificar as fases presentes após a nitretação, como também depois do ensaio de cavitação. O equipamento utilizado foi o mesmo já descrito anteriormente, Shimadzu com radiação de Cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) utilizando corrente de 20mA, tensão de 40 kV, de 20 a 120° e tempo de leitura de 8 segundos para cada 0,02 grau, totalizando 11 horas e 20 minutos para cada análise.

## 7 – RESULTADOS OBTIDOS

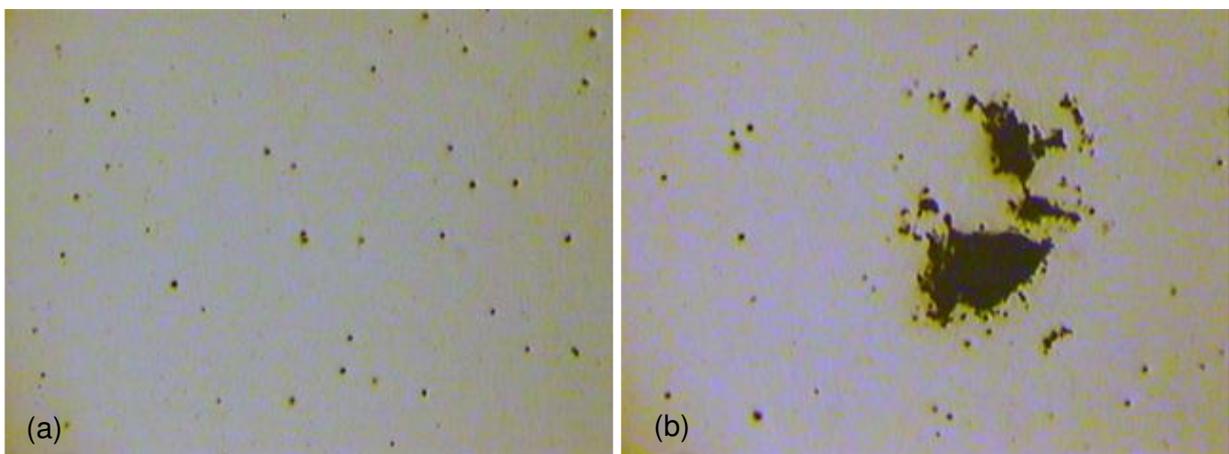
### 7.1 – CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

A Tabela 5 apresenta a composição química em porcentagem de peso dos elementos presentes no material, obtida pela técnica de espectrometria de emissão óptica comparada com a norma. O material cumpre os requisitos conforme norma *ASTM A 743* [61] que especifica o material grau CA-6NM.

**Tabela 5:** Valores especificados da composição química para o aço CA-6NM [61] comparados aos valores obtidos para a amostra ensaiada.

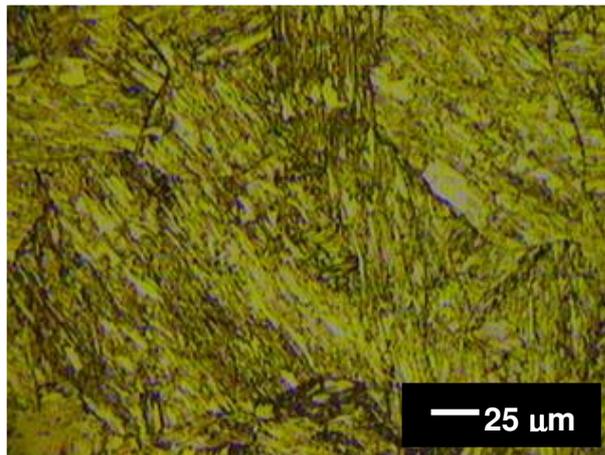
C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P	S	Referência
0,060 <sub>máx.</sub>	1,00 <sub>máx.</sub>	1,00 <sub>máx.</sub>	11,5-14,0	3,5-4,5	0,4-1,0	0,04 <sub>máx.</sub>	0,03 <sub>máx.</sub>	<b>ASTM A 743</b>
<b>0,032</b>	<b>0,63</b>	<b>0,522</b>	<b>12,25</b>	<b>4,42</b>	<b>0,43</b>	<b>0,024</b>	<b>0,015</b>	<b>CA-6NM</b>
			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

A Figura 17 apresenta o aspecto das superfícies preparadas das amostras após o polimento para a realização do tratamento de nitretação por plasma e posterior ensaio de cavitação. Pode-se verificar a ocorrência de inclusões não metálicas na forma de óxido globular (tipo D), série fina e tamanho entre 2 e 3 de acordo com a classificação prevista na norma NBR 9208 [117] como também a presença de porosidade devido ao processo de fabricação do material estudado (fundido).



**Figura 17:** Amostra antes da nitretação – (a) Presença de inclusões não metálicas de óxido globular (tipo D) série fina e tamanho de 2 – 3 conforme norma NBR 9208/1986 [117]. (b) Região distante de (a), presença de porosidade. Sem ataque, 100x.

A Figura 18 apresenta a análise metalográfica do aço *ASTM CA-6NM*. A microestrutura é característica deste material na condição temperado e revenido, a qual é composta de uma matriz de martensita ( $\text{Fe-}\alpha$ ), de acordo com o previsto para o presente material CA-6NM [118].



**Figura 18:** Micrografia da matéria-prima, matriz martensítica. Reagente Vilella. Aumento de 400x.

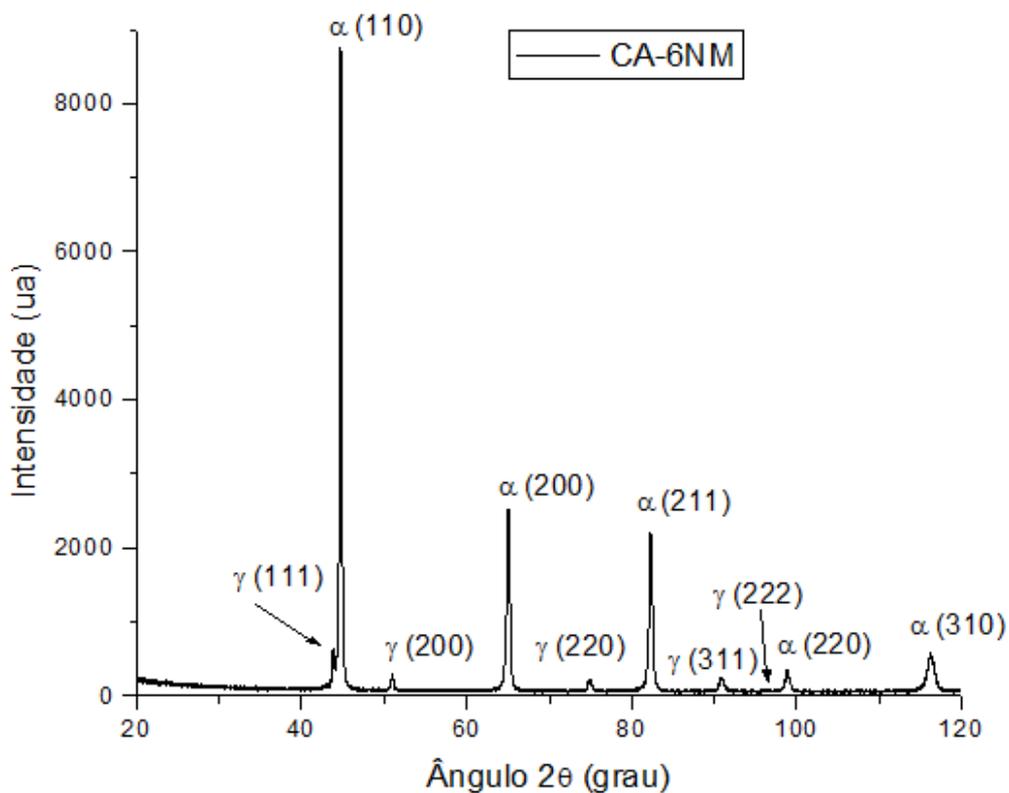
A determinação da dureza deste aço resultou em valor médio de 22 HRC (248 HV) e em microdureza valor médio de  $280 \pm 5 \text{ HV}_1$  (27 HRC), de acordo com o esperado para aços inoxidáveis martensíticos, na condição revenido para temperaturas usuais da ordem de  $620 \text{ }^\circ\text{C}$  para períodos da ordem de 10 horas.

A Figura 19 apresenta o difratograma obtido para o aço *ASTM CA-6NM* na condição inicial, ou seja, não-nitretado. Embora pela análise metalográfica não foi possível confirmar a fase austenítica, os resultados da difratometria confirmaram a presença de duas fases distintas:

- a) fase  $\text{Fe-}\alpha$ , apresentando estrutura cúbica de corpo centrado (segundo a ficha JCPDS 34-396) representativa da matriz martensítica no aço estudado; e

b) fase Fe- $\gamma$ , apresentando estrutura cúbica de face centrada (segundo a ficha JCPDS 33-397), caracterizando-se a presença de austenita no aço estudado.

Este resultado está de acordo com o esperado, pois apesar do aço apresentar estrutura martensítica, cabe destacar que esta fase, no presente aço, tende a ser cúbica e não tetragonal, em função do baixo teor de carbono do mesmo, o qual é de apenas 0,032% C em peso. Por sua vez, a presença de austenita, pode ser devida à obtenção de austenita estável durante o revenimento, o que está de acordo com [72].



**Figura 19:** Difratograma obtido para o aço ASTM CA-6NM na condição inicial, não-nitretado.

## **7.2 – ABORDAGEM I – ESTUDO DA MISTURA GASOSA NA TEMPERATURA DE 500 °C**

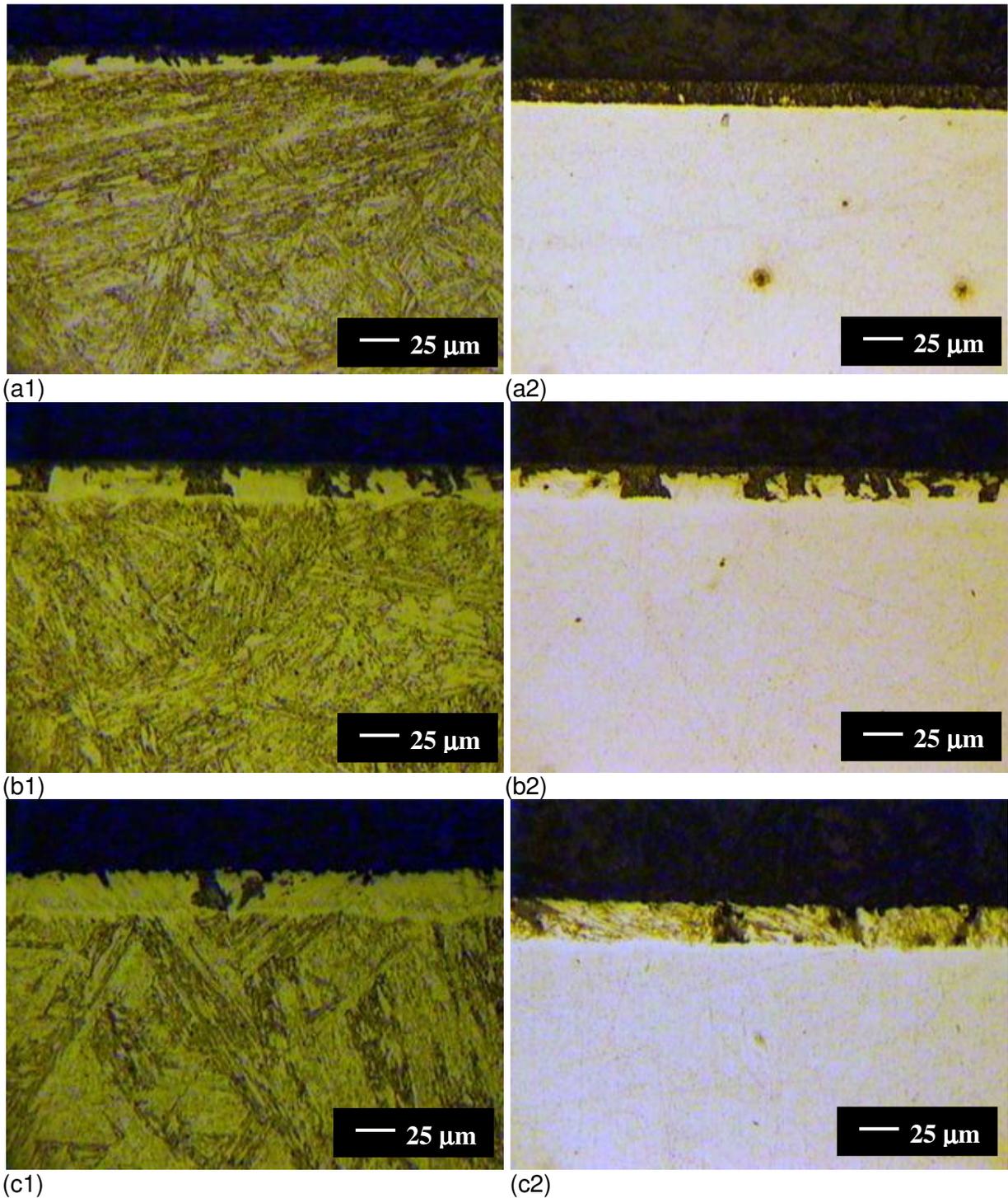
Visando determinar a condição de mistura gasosa para a melhor resistência à cavitação, foram avaliadas as seguintes condições abaixo;

- Condição 1: 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> – 500 °C – 2 horas;
- Condição 2: 10% N<sub>2</sub> + 90% H<sub>2</sub> – 500 °C – 2 horas;
- Condição 3: 20% N<sub>2</sub> + 80% H<sub>2</sub> – 500 °C – 2 horas;

### **7.2.1 – ANÁLISE METALGRÁFICA**

A Figura 20 apresenta a análise metalográfica da seção transversal das condições nitretadas na temperatura de 500 °C, tempo 2 horas, nas misturas gasosas 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub>, 10% N<sub>2</sub> + 90% H<sub>2</sub>, 20% N<sub>2</sub> + 80% H<sub>2</sub> atacadas com reagente Vilella (índice 1) e Nital 2% (índice 2). Pode-se observar, no ataque com Vilella na camada nitretada a presença de uma fase escura, como citado em [41, 83], fase rica em nitretos de cromo (CrN), e outra fase logo abaixo de aspecto claro, provavelmente rica em nitretos de ferro.

Com o reagente Nital 2% é possível perceber que só a camada nitretada foi revelada. Este fato está relacionado à região abaixo da camada nitretada (núcleo) apresentar o cromo dissolvido em solução sólida não sendo sensível a este reagente. Tal procedimento foi adotado visando facilitar a determinação da profundidade da nitretação possibilitando assim definir com melhor precisão a espessura da camada composta de nitretos.



**Figura 20:** Seção transversal, em 400x, das condições nitretadas em 500 °C, 2 horas com misturas gasosas; a) 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub>; b) 10% N<sub>2</sub> + 90% H<sub>2</sub>; c) 20% N<sub>2</sub> + 80% H<sub>2</sub> por 2 horas. Ataque Vilella (índice 1) e Nital 2% (índice 2).

Fica evidenciado que na camada nitretada o cromo sai da forma de solução sólida, em função da sua alta mobilidade nesta temperatura de nitretação, 500 °C, e sua forte interação com o nitrogênio, precipitando-se na forma de

nitretos de cromo [83]. O empobrecimento de cromo na matriz de ferro é o responsável pelo ataque com Nital 2% ter sido empregado com sucesso para revelar a camada nitretada.

A tabela 6 apresenta as medições de espessura da camada nitretada em 500°C, 2 horas com reagente Marble. Quanto maior a concentração de nitrogênio na mistura gasosa, no caso 20% N<sub>2</sub>, maior a espessura da camada nitretada, sendo correlacionado à maior oferta de nitrogênio na mistura gasosa. Como citado em [25] os íons de H<sup>+</sup>, que possuem menor massa, mas com alta energia cinética quando comparado com os íons N<sup>+</sup>, nas mesmas condições de pressão, tensão e temperatura, podem dissociar moléculas de N<sub>2</sub> através de colisões mais efetivas para produzir átomos de nitrogênio e assim tornar a nitretação por plasma mais eficaz para a formação de maiores espessuras de camada, como evidenciado na tabela abaixo.

**Tabela 6:** Determinação da média e desvio padrão das espessuras das camadas nitretadas por microscopia óptica na condição de nitretação a 500°C, 2 horas.

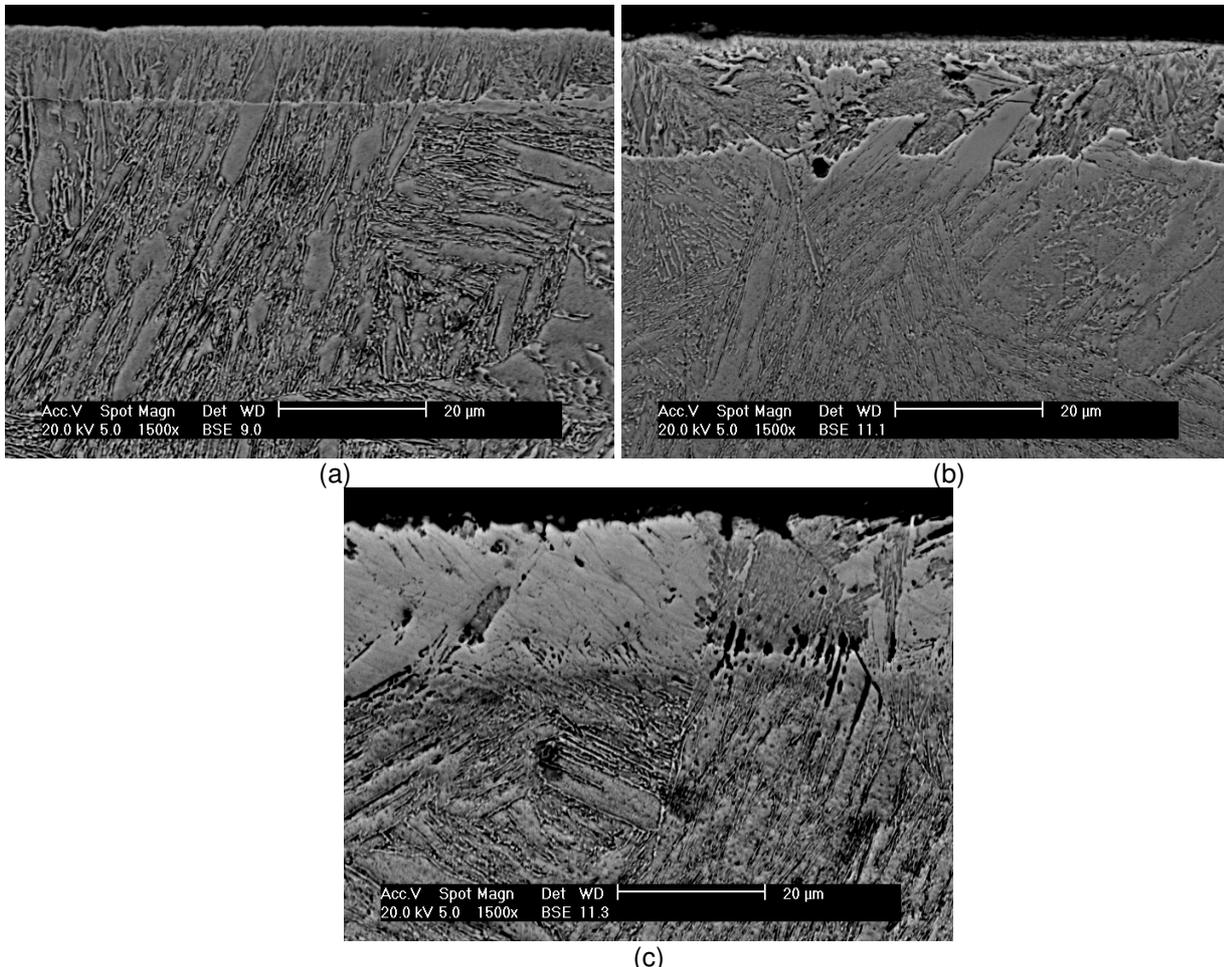
Condição	Espessura (µm)
5% N <sub>2</sub>	<b>12 ± 2,1</b>
10% N <sub>2</sub>	<b>18,25 ± 2,4</b>
20% N <sub>2</sub>	<b>23 ± 2,60</b>

### 7.2.2 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada na seção transversal objetivando caracterizar a camada nitretada utilizando reagente Marble.

A Figura 21 apresenta a seção transversal das condições nitretadas na temperatura de 500°C, 2 horas, nas misturas gasosas de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub>,

10% N<sub>2</sub> + 90% H<sub>2</sub>, 20% N<sub>2</sub> + 80% H<sub>2</sub>. Observa-se o mesmo aspecto da análise por microscopia óptica, regiões com ataque mais profundo (regiões com maior concentração de nitretos de cromo, reveladas por este reagente) e regiões mais claras, onde a precipitação de nitretos de cromo não é tão pronunciada.



**Figura 21:** Seção transversal das amostras nitretadas 500°C, 2 horas, 1500X: Ataque Marble. a) 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub>; b) 10% N<sub>2</sub> + 90% H<sub>2</sub>; c) 20% N<sub>2</sub> + 80% H<sub>2</sub>.

A Tabela 7 apresenta a espessura de camada nitretada determinada por MEV. É possível perceber que estes valores estão em conformidade com análise por microscopia óptica.

**Tabela 7:** Determinação da média e desvio padrão das espessuras das camadas nitretadas por MEV na condição de nitretação a 500°C, 2 horas.

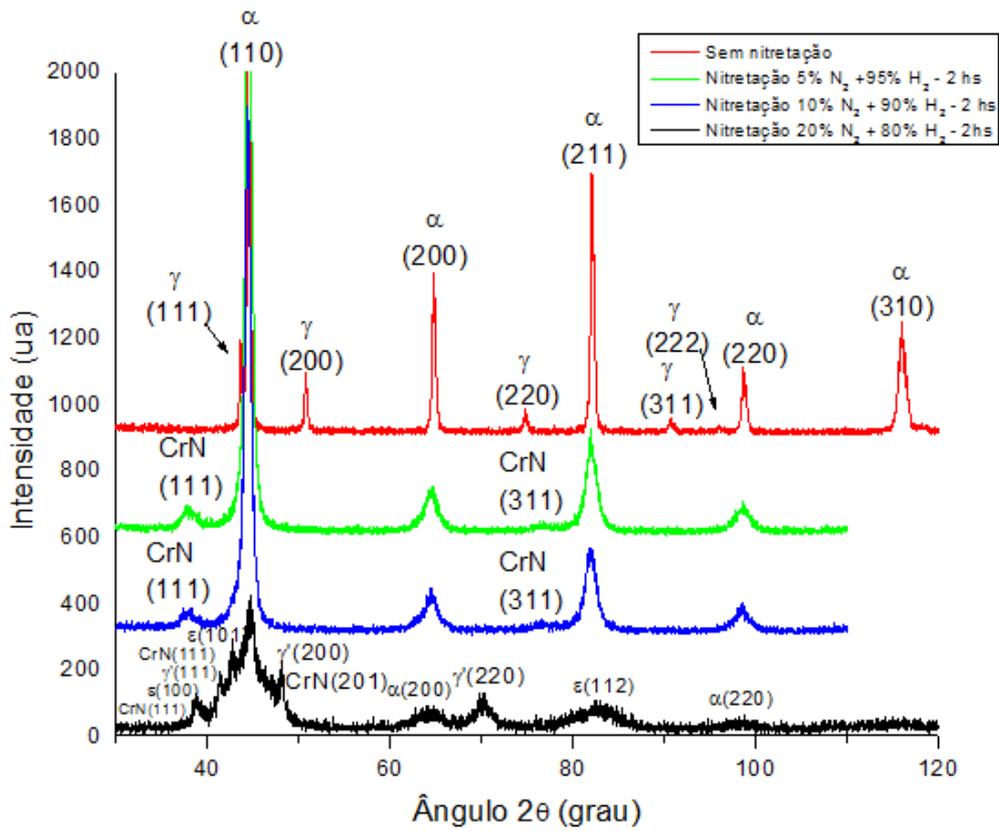
Condição	Espessura da camada (µm)
5% N <sub>2</sub>	12,5 ± 2,0
10% N <sub>2</sub>	17,67 ± 2,52
20% N <sub>2</sub>	22 ± 2,83

### 7.2.3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

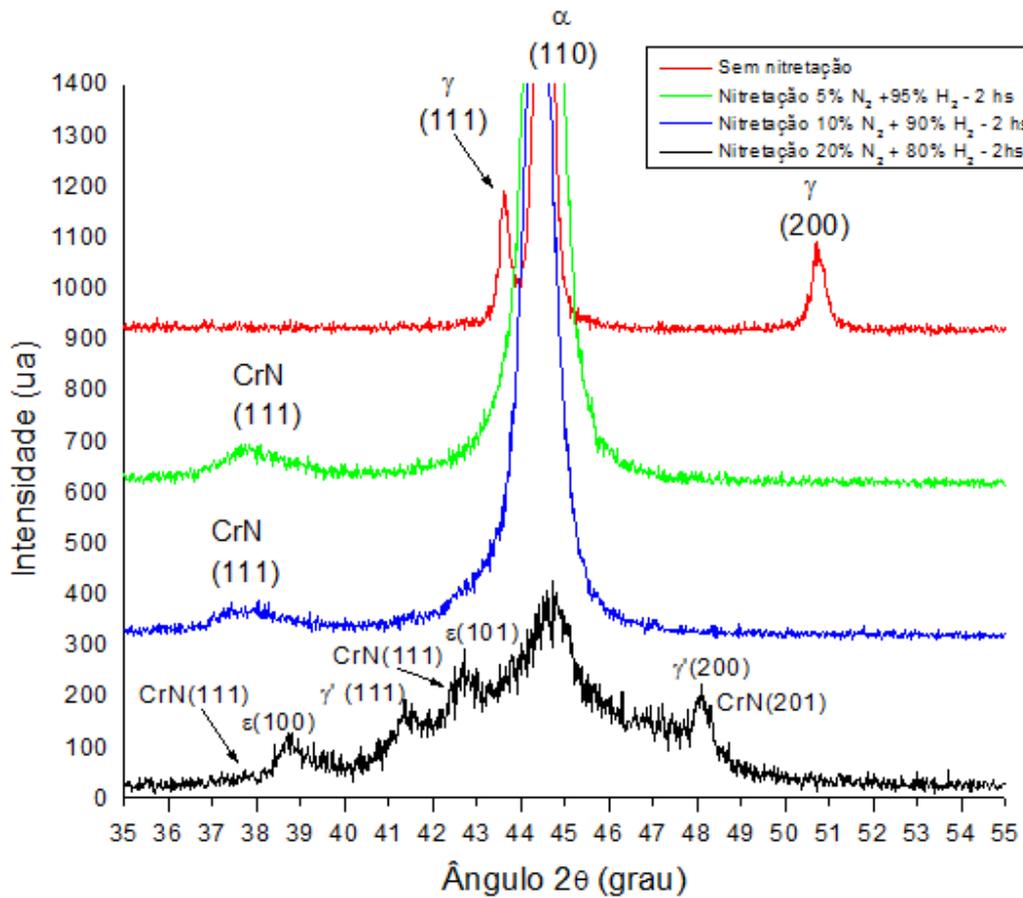
A Figura 22 (a, b) apresenta as fases identificadas pela difração de raios-x nas condições nitretadas em 500 °C por 2 horas. Pode-se observar na condição não nitretada a presença das fases Fe- $\alpha$ , apresentando estrutura cúbica de corpo centrado (segundo a ficha *JCPDS* 34-396) representativa da matriz martensítica no aço estudado; e a fase Fe- $\gamma$ , apresentando estrutura cúbica de face centrada (segundo a ficha *JCPDS* 33-397), caracterizando-se a presença de austenita no aço estudado, típicas para este material, aço inoxidável martensítico, como já apresentado.

Para as condições de nitretação com 5% N<sub>2</sub> e 10% N<sub>2</sub> a fase adicional devido à nitretação é a fase rica em nitretos de cromo CrN (segundo ficha *JCPDS* 11-0065). Já para a condição 20% N<sub>2</sub> as fases adicionais foram  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N (ficha *JCPDS* 03-0925),  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N (ficha *JCPDS* 06-0627) e CrN (ficha *JCPDS* 27-0127). O fato de somente a condição de nitretação com 20% N<sub>2</sub> ter apresentado as fases  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N,  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N está correlacionado provavelmente a maior oferta de íons de nitrogênio na mistura gasosa.

Com base nos difratogramas pode-se observar que a fase gama desapareceu e ocorreu a precipitação de nitretos de cromo e ferro. Este fato pode ser melhor entendido ao se observar a Figura 2, onde a relação de cromo/níquel presente neste aço é na razão de 3:1 resultaria também no abaixamento da transformação  $\gamma/\alpha$  para temperatura de aproximadamente 600-700°C passando a existir campo  $\alpha$ .



(a)



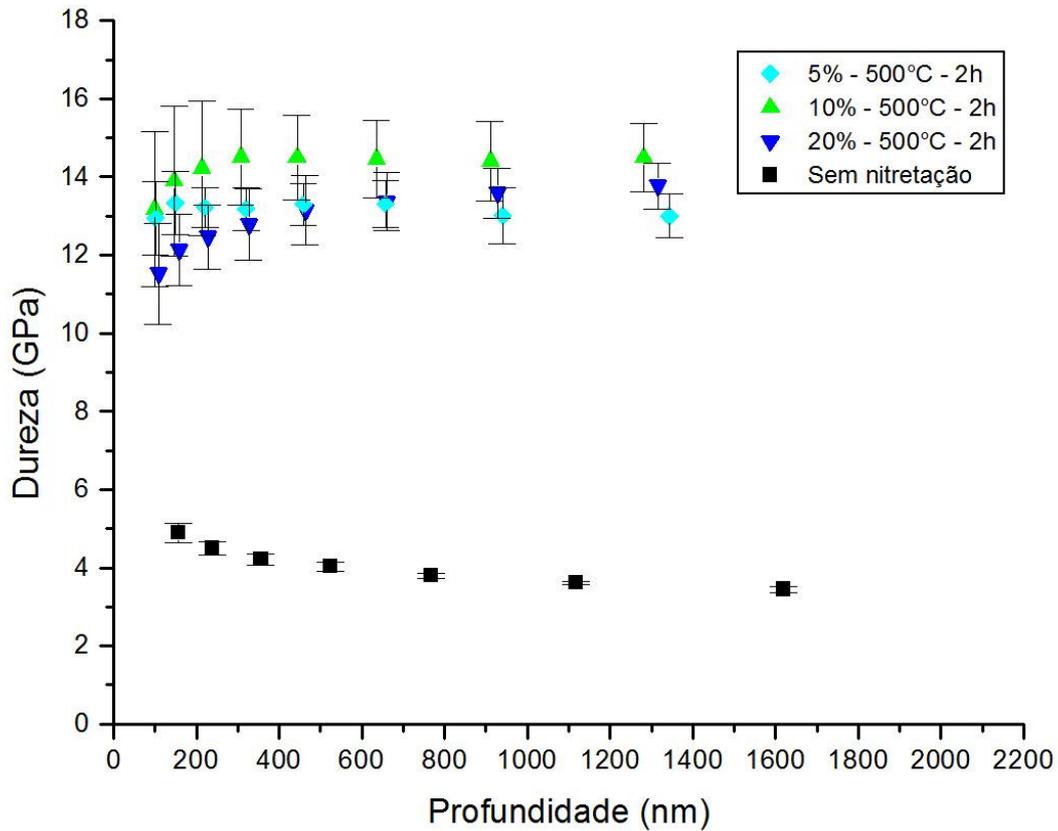
(b)

**Figura 22:** (a) Difratoograma da superfície do material CA-6NM nas condições nitretadas com 5%, 10% e 20% N<sub>2</sub> e não nitretado; (b) Detalhe para 2θ entre 35° e 55°.

Além disso, de acordo com o sistema Fe-N no equilíbrio como apresentado na Figura 7, para nitretação no campo ferrítico a fase gama não existe na forma estável; a transformação  $\gamma/\alpha$  ocorre a 592°C, passando a existir a fase  $\alpha$  + nitreto de ferro. Sugere-se que os cristais ou grãos da fase gama evoluem para a fase alfa, fase estável, prevista em todos os sistemas de equilíbrio na presença de nitrogênio, o qual devido à sua alta afinidade com o cromo (que possui alta mobilidade nesta temperatura) formaria preferencialmente nitreto de cromo.

#### 7.2.4 – NANOINDENTAÇÃO

A Figura 23 apresenta os resultados da nanoindentação nas condições estudadas em 500 °C, 2 horas para 5% N<sub>2</sub>, 10% N<sub>2</sub>, 20% N<sub>2</sub> e não nitretada. É possível observar que os valores obtidos são próximos de 13 GPa (1300 HV), 14 GPa (1400 HV) e 13 GPa (1300 HV) para as condições de 5% N<sub>2</sub>, 10% N<sub>2</sub> e 20% N<sub>2</sub>, respectivamente. Nas condições nitretadas foi observado que, muito próximo à superfície (na menor profundidade de contato), obteve-se valores mais baixos quando comparado a maiores profundidades de penetração. Este fato está correlacionado ao efeito da rugosidade superficial das condições [119]. A manutenção dos valores de dureza em maiores profundidades confirma que a medida foi realizada na camada tratada. A condição não nitretada apresentou maiores valores de dureza em menores profundidades devido a tensões residuais impostas pelos processos de lixamento e polimento.



**Figura 23:** Gráfico dos resultados obtidos, dureza x penetração nos ensaios de nanoindentação na superfície das condições nitretadas a 500°C, 2 horas, nas misturas gasosas de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub>; 10% N<sub>2</sub> + 90% H<sub>2</sub>; 20% N<sub>2</sub> + 80% H<sub>2</sub>.

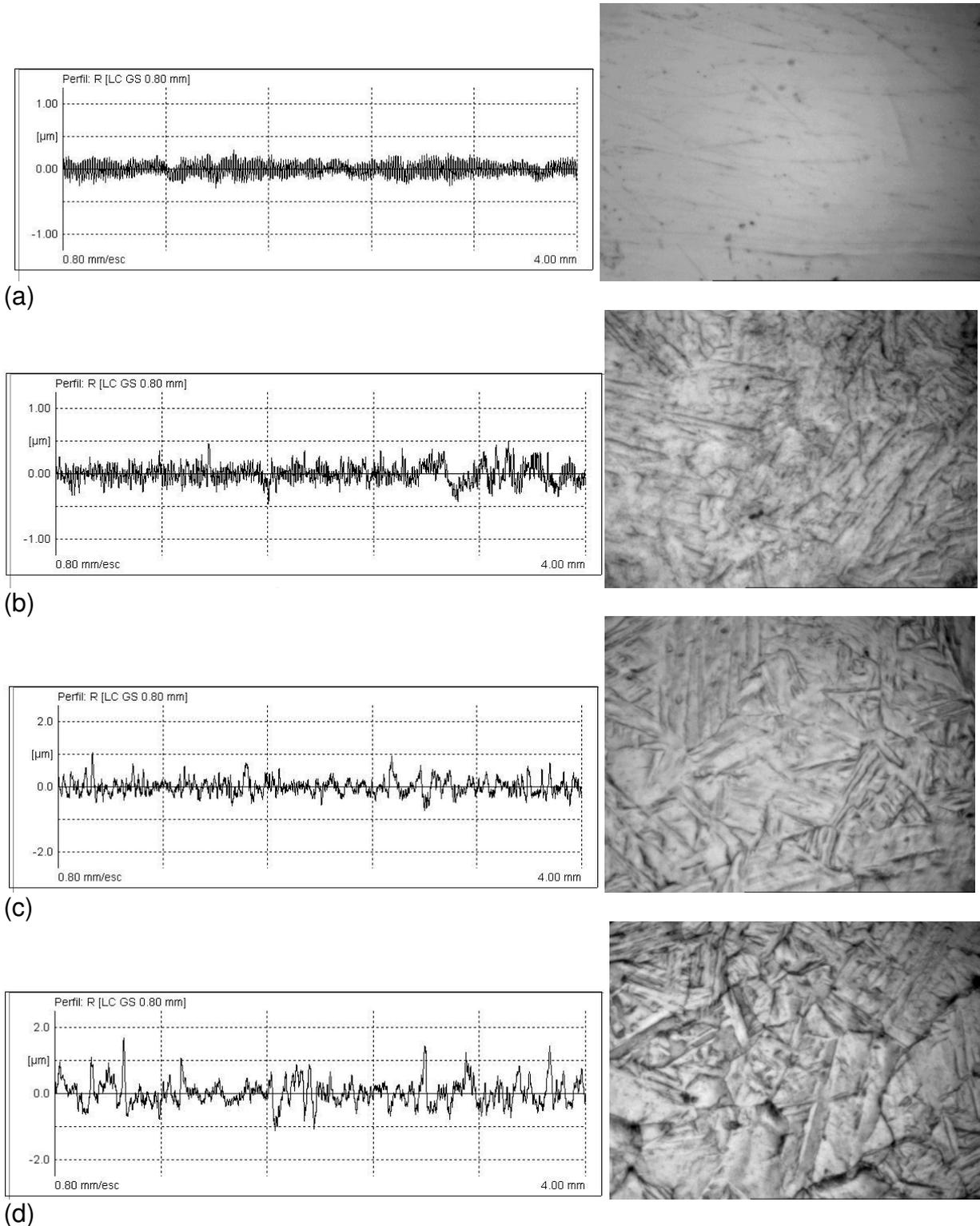
### 7.2.5 – RUGOSIDADE

As medições de rugosidade foram realizadas utilizando o equipamento conforme descrição no item 6.6. De forma ilustrativa o aspecto superficial de cada condição analisada está apresentado na figura 24.

A tabela 8 apresenta as medições realizadas na superfície das amostras nas condições nitretadas como também na condição sem nitretação. Os resultados são apresentados como média de três medições.

É possível observar que a rugosidade aumenta com o aumento da concentração de nitrogênio na mistura gasosa, fato que pode estar

correlacionado a maior oferta de íons de nitrogênio na mistura, podendo causar o aumento do efeito de *sputtering* durante a nitretação.



**Figura 24:** Perfil de rugosidade e aspecto da superfície nas condições (a) sem nitretação; nitretadas em 500 °C, 2 horas; (b) 5% N<sub>2</sub>, (c) 10% N<sub>2</sub> (d) 20% N<sub>2</sub>.

**Tabela 8:** Medições de rugosidade na superfície nitretada por 2 horas, 500 °C nas misturas gasosas indicadas abaixo.

Condição	Ra ( $\mu\text{m}$ )	Rmáx ( $\mu\text{m}$ )	Rz ( $\mu\text{m}$ )
Sem nitretação	<b>0,08 ± 0,01</b>	<b>0,58 ± 0,01</b>	<b>0,47 ± 0,01</b>
5% N <sub>2</sub>	<b>0,10 ± 0,02</b>	<b>0,82 ± 0,17</b>	<b>0,70 ± 0,15</b>
10% N <sub>2</sub>	<b>0,18 ± 0,01</b>	<b>1,58 ± 0,10</b>	<b>1,33 ± 0,06</b>
20% N <sub>2</sub>	<b>0,29 ± 0,01</b>	<b>2,37 ± 0,09</b>	<b>2,06 ± 0,02</b>

### 7.2.6 – ENSAIO DE CAVITAÇÃO

Os resultados dos ensaios de cavitação para as condições nitretadas nas diferentes misturas gasosas utilizadas com tempo de nitretação de 2 horas e temperatura 500 °C são apresentados na Figura 25 (a, b) para tempos de ensaio de 900 minutos (15 horas) e 300 minutos (5 horas), respectivamente.

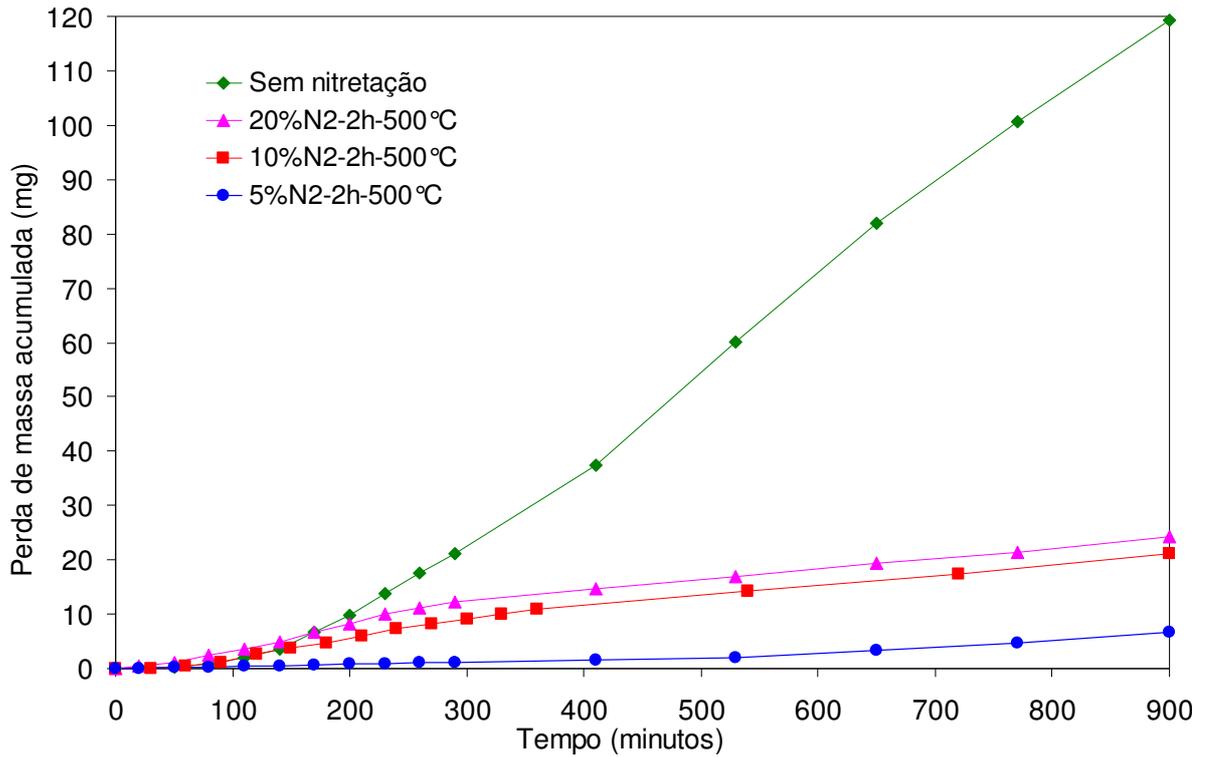
Pode-se concluir que a nitretação por plasma é benéfica em termos de aumento da resistência à cavitação do aço inoxidável martensítico CA-6NM.

A mistura gasosa de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> em tempo de nitretação de 2 horas apresenta os melhores resultados com relação ao aumento de resistência à cavitação. Os resultados indicam também um comportamento frente à cavitação fortemente influenciado pelo teor de nitrogênio da mistura gasosa utilizada na nitretação. Fica evidenciado que a resistência à cavitação é inversamente proporcional ao teor de nitrogênio do plasma para esta temperatura de nitretação 500 °C, uma vez que perdas de massa menores são verificadas para misturas contendo menores teores de nitrogênio. Este resultado está associado à espessura, dureza e à tenacidade das fases formadas na camada nitretada em função da diferente mistura gasosa utilizada [106]. Para as misturas contendo 5% e 10% N<sub>2</sub> ocorre somente à formação de nitretos de cromo na camada nitretada, porém em diferentes espessuras

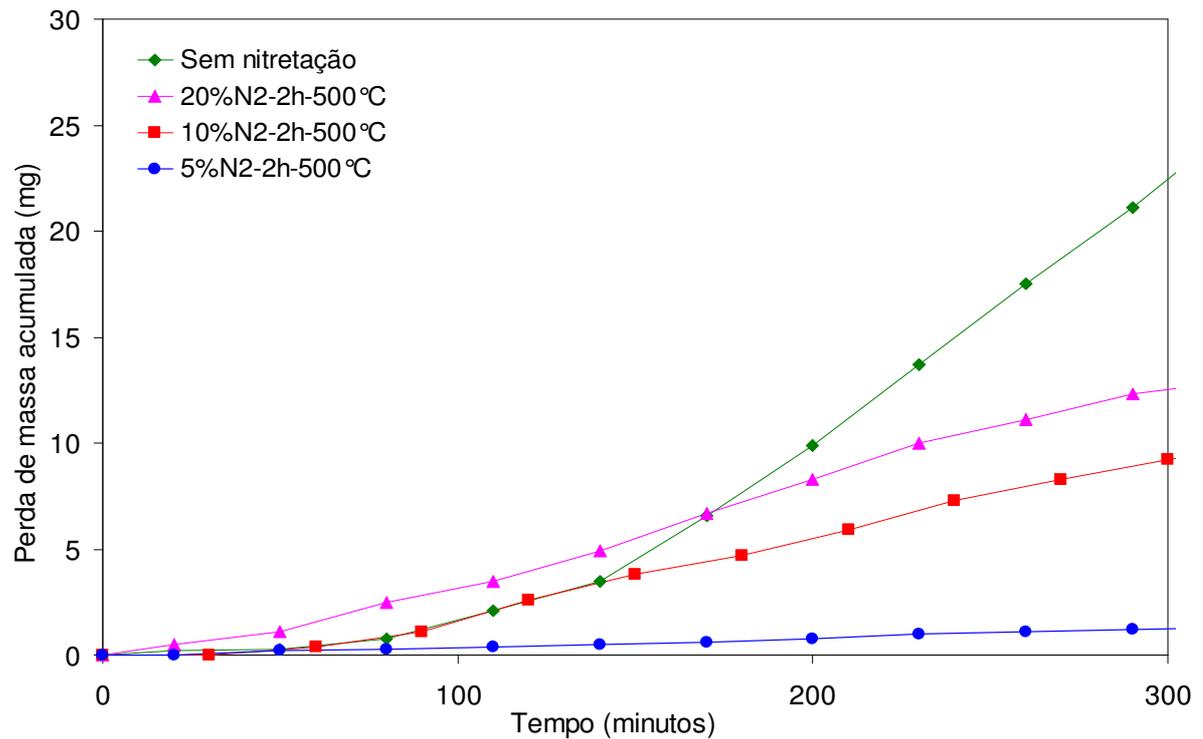
(10 $\mu\text{m}$ -5% N<sub>2</sub>) e (17,5 $\mu\text{m}$ -10% N<sub>2</sub>) e valores de dureza 13 GPa e 14 GPa respectivamente, possivelmente devido à maior oferta de N<sub>2</sub> na matriz. O fato da mistura de 5% N<sub>2</sub> ter apresentado valor de dureza mais baixo justifica a maior resistência à cavitação, sendo possível a maior absorção de impactos quando comparado com 10% N<sub>2</sub>. Para a mistura contendo 20% N<sub>2</sub> foi verificado camada nitretada da ordem de 22 $\mu\text{m}$ , sendo esta polifásica, evidenciado pela difração, constituída predominantemente pelas fases  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N,  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N e CrN. Como sabido, as diferentes fases apresentam comportamento dilatométrico distinto e durante o resfriamento do material nitretado, a camada composta tende a apresentar tensões residuais bastante elevadas, fato que promove fácil trincamento e remoção da camada durante o ensaio de cavitação, devido a esforços cíclicos e impactos sobre a superfície nitretada.

Ainda, com base nos resultados das medições de rugosidade é possível correlacionar que quanto mais rugosa a superfície nitretada, maior a possibilidade de ocorrer trincamento da camada e remoção de material durante o ensaio de cavitação. A condição que apresentou menor rugosidade foi a de 5% N<sub>2</sub> a qual apresentou melhor resistência à cavitação [8].

Embora a rugosidade seja benéfica no estágio da atenuação da cavitação por absorver melhor os impactos [108], o estágio inicial, tempo de incubação [107], é prejudicado por favorecer o início da remoção de material de forma similar à presença de riscos. Apesar de terem sido medidas, não se realizou no presente trabalho um estudo direto procurando correlacionar a rugosidade com a resistência à cavitação do aço estudado.



(a)



(b)

**Figura 25:** (a) Gráfico da perda de massa x tempo de ensaio total para as condições nitretadas para as diferentes misturas gasosas em tempos de 2 horas. (b) Detalhe de (a), para pequenos tempos de ensaio de cavitação.

A Figura 25 (b) enfatiza a evolução da perda de massa para tempos pequenos de ensaio, de 300 minutos, visando à determinação do período de incubação. Foi possível observar que o material na condição não-nitretado apresentou comportamento diferente das demais condições em termos do tempo de incubação. A título de comparação, na Tabela 9 são apresentados os resultados dos cálculos dos períodos de incubação e respectivas taxas de erosão para todas as condições ensaiadas em cavitação. Verifica-se para a condição sem nitretação, período de incubação da ordem de 2 horas com uma taxa de erosão de 7,4 mg/h. Para a condição de nitretação, 5% N<sub>2</sub>, o período de incubação foi de 0,28 hora e taxa de erosão de 0,26 mg/h. Na condição não nitretado, característico de material dúctil, com baixa dureza, apesar do ensaio de cavitação indicar maior período de incubação, comparativamente às condições nitretadas, o mesmo apresenta a maior taxa de erosão. Deve-se enfatizar que o maior tempo de incubação desta condição está relacionado ao estágio prévio do aumento da rugosidade superficial e deformação plástica antes do início da remoção do material.

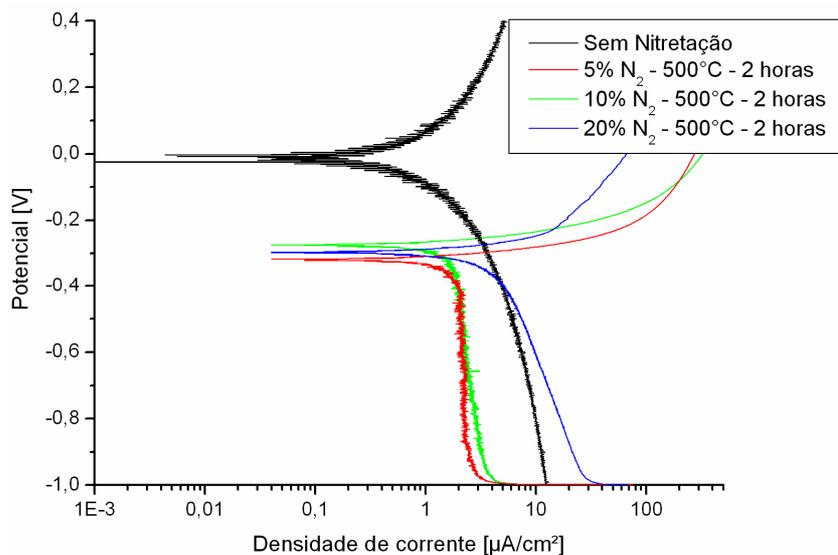
Nos materiais nitretados a 500 °C, a baixa tenacidade verificada para estas camadas nitretadas deve-se não somente a sua elevada dureza, mas principalmente devido à ocorrência de fases precipitadas, no caso CrN para as misturas 5 e 10% N<sub>2</sub>, como também devido à formação de camadas polifásicas contendo as fases  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N, além da fase CrN para a mistura de 20% N<sub>2</sub>. Nos ensaios de cavitação, este fato é evidenciado pelos menores períodos de incubação, inferiores a 1 hora. Apesar disso, os materiais nitretados ainda apresentam as menores taxas de erosão (Tabela 9).

**Tabela 9:** Perda de massa das amostras de CA-NM em função do tempo de ensaio conforme norma ASTM G32, para as condições ensaiadas em cavitação.

Condição de nitretação	Equação da reta	Período de incubação (hora)	Taxa de erosão (mg/h)
Não-nitretado	$y = 7,4x - 14,642$	1,98	7,4
2 horas 20 % N <sub>2</sub> + 80% H <sub>2</sub>	$y = 2,98x - 2,44$	0,82	2,98
2 horas 10% N <sub>2</sub> + 90% H <sub>2</sub>	$y = 2,13x - 1,55$	0,73	2,13
2 horas 5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub>	$y = 0,26x - 0,075$	0,28	0,26

### 7.2.7 – ENSAIO DE CORROSÃO

Os ensaios de corrosão foram realizados conforme descrição no item 6.5. A Figura 26 apresenta, de forma ilustrativa, alguns resultados obtidos pela extrapolação de Tafel [116] nos ensaios de polarização anódica.



**Figura 26:** Resultados obtidos nos ensaios de corrosão – polarização anódica – condições sem nitretação; 5% N<sub>2</sub>; 10% N<sub>2</sub>; 20% N<sub>2</sub>.

A tabela 10 apresenta os resultados obtidos através da extrapolação de Tafel das condições nitretadas comparadas com a condição sem nitretação. Os resultados são apresentados como média de pelo menos 3 medições. Cabe ressaltar que a influência da rugosidade na superfície nitretada não foi considerada nestas medidas de corrosão.

**Tabela 10:** Resultados obtidos nos ensaios de corrosão nas condições nitretadas a 500 °C, 2 horas em diferentes misturas gasosas.

Condição	Densidade de corrente de corrosão - $i_{cor}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
5% N <sub>2</sub>	<b>68,3</b>
10% N <sub>2</sub>	<b>35,4</b>
20% N <sub>2</sub>	<b>36,3</b>
Sem nitretação	<b>4,2</b>

A partir dos resultados obtidos na Tabela 10, pode-se avaliar de forma qualitativa, as condições nitretadas apresentaram  $i_{cor}$  acima em uma ordem de grandeza da condição sem nitretação. Este fato comprova que nesta temperatura de nitretação, 500 °C, a resistência à corrosão deste material diminui. Pela análise metalográfica foi possível observar, com diferentes reagentes, a ocorrência da precipitação de nitretos de cromo próximo à superfície e o empobrecimento da matriz com cromo, assim possivelmente, em algumas regiões, de forma localizada, pode-se encontrar regiões com teor de cromo em peso abaixo de 11% (fator que torna o aço com característica de inoxidável). Conclui-se que esta temperatura de nitretação não é indicada para a melhoria da resistência à corrosão. Como citado por Gentil [102] *“a cavitação é um processo dinâmico que envolve a ação química”*, assim para melhores resultados de resistência à cavitação juntamente com a corrosão deve-se diminuir a temperatura de nitretação, evitando a precipitação de nitretos de cromo.

### 7.3 – ABORDAGEM II – ESTUDO DA TEMPERATURA NA MISTURA DE 5% N<sub>2</sub>

Após análise dos resultados da abordagem I, a temperatura de nitretação foi diminuída objetivando a melhoria da resistência à corrosão, aliada à cavitação, foi mantida mistura gasosa de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> e o tempo fixo em 6 horas de nitretação. Foram consideradas as seguintes condições;

- Condição 1: 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> – 300 °C – 6 horas;
- Condição 2: 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> – 350 °C – 6 horas;
- Condição 3: 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> – 400 °C – 6 horas;
- Condição 4: 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> – 500 °C – 6 horas;

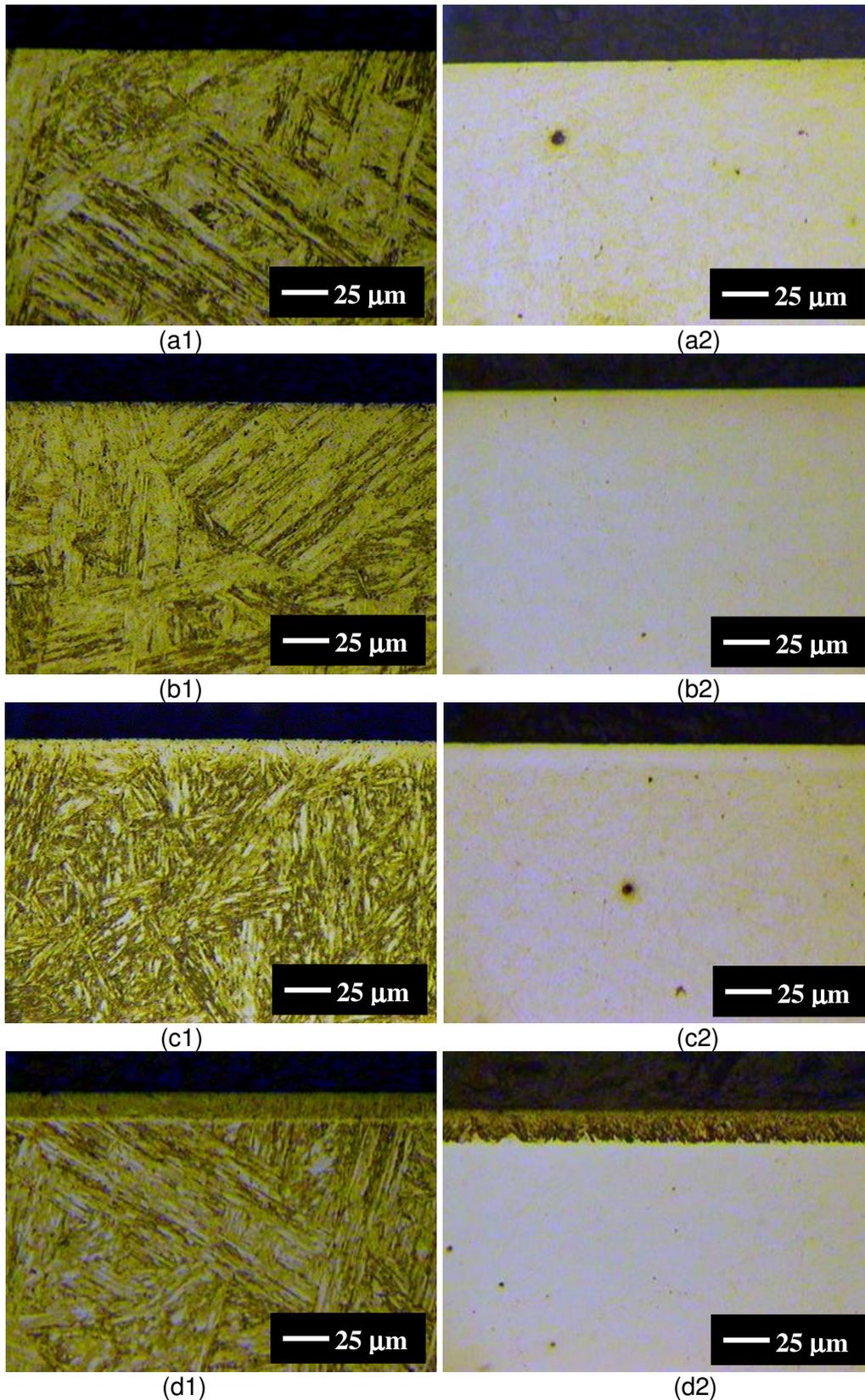
### 7.3.1 – ANÁLISE METALOGRÁFICA

Foi realizada análise metalográfica na seção das amostras após a nitretação.

A Figura 27 apresenta a seção transversal das condições nitretadas no tempo de 6 horas, nas temperaturas de 300, 350, 400 e 500 °C mistura gasosa de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> sendo atacadas com reagente Vilella e Nital 2%.

Com o reagente Vilella, nas temperaturas de 300 e 350 °C, não foi possível observar camada nitretada. Já na temperatura de 400 °C foi possível observar que a camada possui aspecto claro, possivelmente fase rica de nitretos de ferro. Em 500 °C, a camada nitretada observada possui aspecto escuro, fase rica em nitretos de cromo [41, 43, 83].

Com o reagente Nital 2% (índice 2 da figura 27), nas temperaturas de 300 e 350 °C não foi possível observar camada nitretada. Já na temperatura de 400 °C foi possível observar uma tênue camada, mais clara que o substrato. Em 500 °C fica evidenciada a camada nitretada, na qual o cromo não está mais em solução sólida em função do mesmo reagir com o nitrogênio, precipitando-se na forma de nitretos de cromo [11, 41, 43, 83]. O empobrecimento de cromo na matriz de ferro é o responsável pelo ataque com Nital 2% ter sido empregado com sucesso para revelação da camada nitretada.



**Figura 27:** Seção transversal, em 400x, das condições nitretadas na mistura gasosa de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> 6 horas; a) 300 °C; b) 350 °C c) 400 °C d) 500 °C. Ataque Vilella (índice 1) e Nital 2% (índice 2).

A tabela 11 apresenta as medições de espessura da camada nitretada atacada com os reagentes Vilella, Nital 2% e Marble. A única temperatura de nitretação em que foi possível medir a espessura da camada, nos três reagentes, foi a de 500 °C devido à alta mobilidade do cromo nesta temperatura, propiciando a precipitação de nitreto de cromo [83]. Nas mais baixas temperaturas observam-se finas camadas nitretadas.

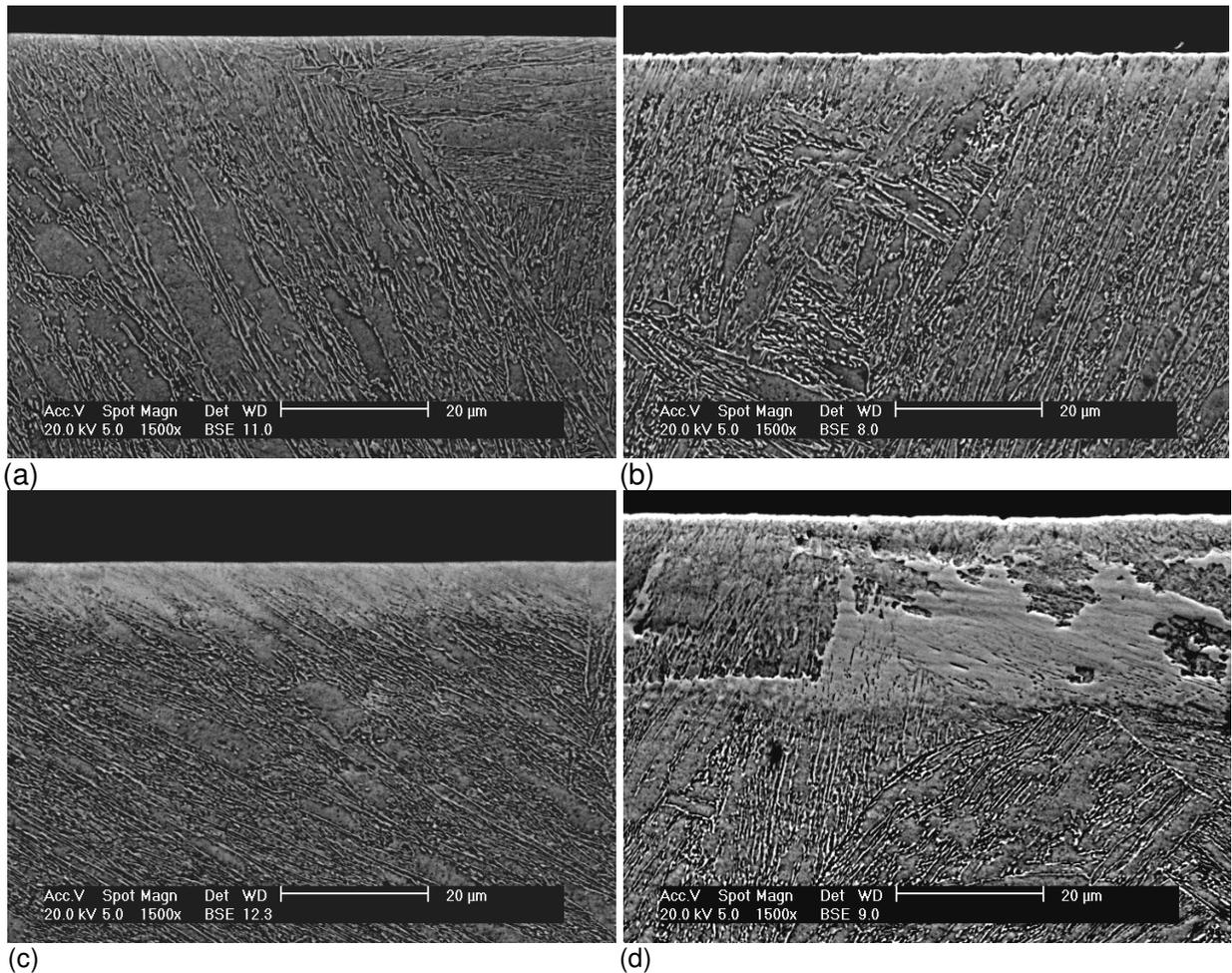
**Tabela 11:** Determinação da média e desvio padrão das espessuras das camadas por microscopia óptica nas condições nitretadas, mistura gasosa de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> 6 horas nas temperaturas indicadas abaixo.

Reagente	Espessura da camada (µm)			
	300 °C	350 °C	400 °C	500 °C
Vilella	<b>Não visualizada</b>		<b>13,0 ± 2,09</b>	<b>21,4 ± 4,26</b>
Nital 2%		<b>Não visualizada</b>		<b>19,0 ± 3,39</b>
Marble	<b>1,25 ± 0,1</b>	<b>3,90 ± 1,26</b>	<b>12,1 ± 3,32</b>	<b>18,7 ± 1,76</b>

### 7.3.2 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada na seção transversal objetivando caracterizar a camada nitretada utilizando reagente Marble.

A Figura 28 apresenta a seção transversal das condições nitretadas na mistura gasosa de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub>, tempo 6 horas nas temperaturas 300 °C, 350 °C, 400 °C, 500 °C. De forma similar à análise metalográfica, foi observada finas camadas nas baixas temperaturas.



**Figura 28:** Seção transversal das amostras nitretadas na mistura gasosa de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub>, tempo 6 horas e temperaturas; (a)300 °C, (b)350 °C, (c)400 °C, (d)500 °C. Ataque Marble.

A Tabela 12 apresenta a espessura de camada nitretada determinada utilizando MEV com reagente Marble. Observa-se que os erros encontrados são menores devido à maior precisão da técnica utilizada.

**Tabela 12:** Determinação da média e desvio padrão das espessuras das camadas por MEV nas condições nitretadas, mistura gasosa de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> 6 horas nas temperaturas indicadas abaixo.

Condição	Espessura da camada (μm)
300 °C	1,25 ± 0,01
350 °C	4,95 ± 1,0
400 °C	10,0 ± 1,96
500 °C	17 ± 0,85

### 7.3.3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A Figura 29 apresenta as fases identificadas pela difração de raios-x na condição de mistura gasosa de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> por 6 horas nas temperaturas de 300 °C, 350 °C, 400 °C e 500 °C.

- Temperatura de 300 °C – pode-se observar as fases de nitretos de ferro  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N (ficha *JCPDS* 03-0325), FeN<sub>0,07</sub> (ficha *JCPDS* 75-2131) e as fases do material base Fe- $\alpha$ , sendo cúbica de corpo centrado (ficha *JCPDS* 34-396) e a fase Fe- $\gamma$ , cúbica de face centrada (ficha *JCPDS* 33-0397) ambas na forma expandida  $\alpha_n$  e  $\gamma_n$ .

- Temperatura de 350 °C – pode-se observar as fases nitretos de ferro Fe<sub>24</sub>N<sub>10</sub> (ficha *JCPDS* 73-2103),  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N (ficha *JCPDS* 1-1236) e as fases do material base Fe- $\alpha$ , sendo cúbica de corpo centrado (ficha *JCPDS* 34-396) e a fase Fe- $\gamma$ , cúbica de face centrada (ficha *JCPDS* 33-0397) ambas na forma expandida  $\alpha_n$  e  $\gamma_n$ . Por simplificação as fases Fe<sub>24</sub>N<sub>10</sub> e  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N são apresentadas no difratograma como  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N.

- Temperatura de 400 °C – pode-se observar as fases de nitretos de cromo Cr<sub>2</sub>N (ficha *JCPDS* 79-2159), nitreto de ferro FeN<sub>0,095</sub> (ficha *JCPDS* 75-2136),  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N (ficha *JCPDS* 49-1663), Fe<sub>24</sub>N<sub>10</sub> (ficha *JCPDS* 73-2103) e a fase do material base Fe- $\alpha$ , sendo cúbica de corpo centrado (ficha *JCPDS* 34-396) e a fase Fe- $\gamma$ , cúbica de face centrada (ficha *JCPDS* 33-0397).

Por simplificação as fases Fe<sub>24</sub>N<sub>10</sub> e  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N são apresentadas no difratograma como  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N.

- Temperatura de 500°C - pode-se observar as fases de nitretos de cromo CrN (ficha *JCPDS* 76-2494) e a fase Fe- $\alpha$ , apresentando estrutura cúbica de corpo centrado (segundo a ficha *JCPDS* 34-396) representativa da matriz martensítica no aço estudado. Observa-se que a fase Fe- $\gamma$ , caracterizando-se austenita, não está presente.

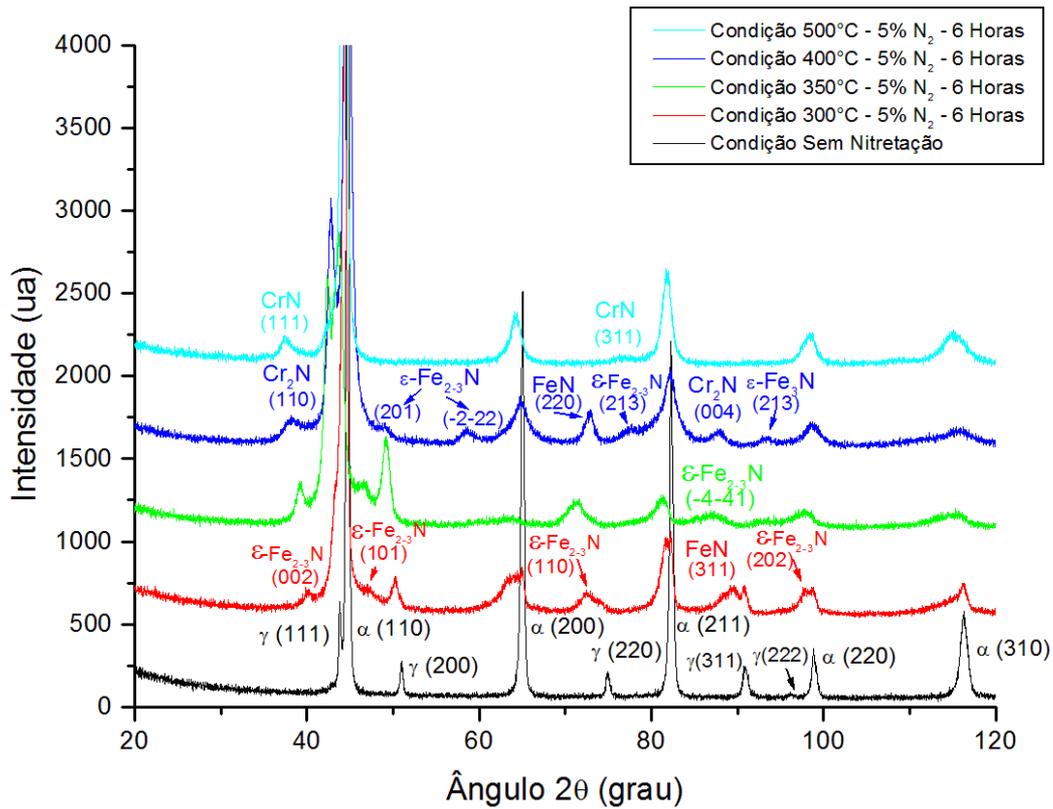
A figura 30 apresenta a expansão das fases Fe- $\alpha$  e Fe- $\gamma$  em  $2\theta$  de 42 a 45° para as baixas temperaturas de nitretação. É possível observar que em 300°C e 400°C os picos não estão tão deslocados quanto em 350°C. Este fato está correlacionado a nesta temperatura, 350°C, não ocorrer à precipitação de nitretos de cromo, mantendo o nitrogênio como intersticial, deslocando os picos das fases fase- $\alpha$  e fase- $\gamma$  para a esquerda. Na temperatura de 400°C foi verificada a presença de nitretos de cromo pelos difratogramas obtidos. Com relação a 300°C, a energia de ativação é baixa para nitretação deste aço.

Comparativamente as condições nitretada e não nitretada, a intensidade relativa da fase gama aumentou nas condições nitretadas, fato relacionado à maior solubilidade do nitrogênio na fase gama do que na fase alfa.

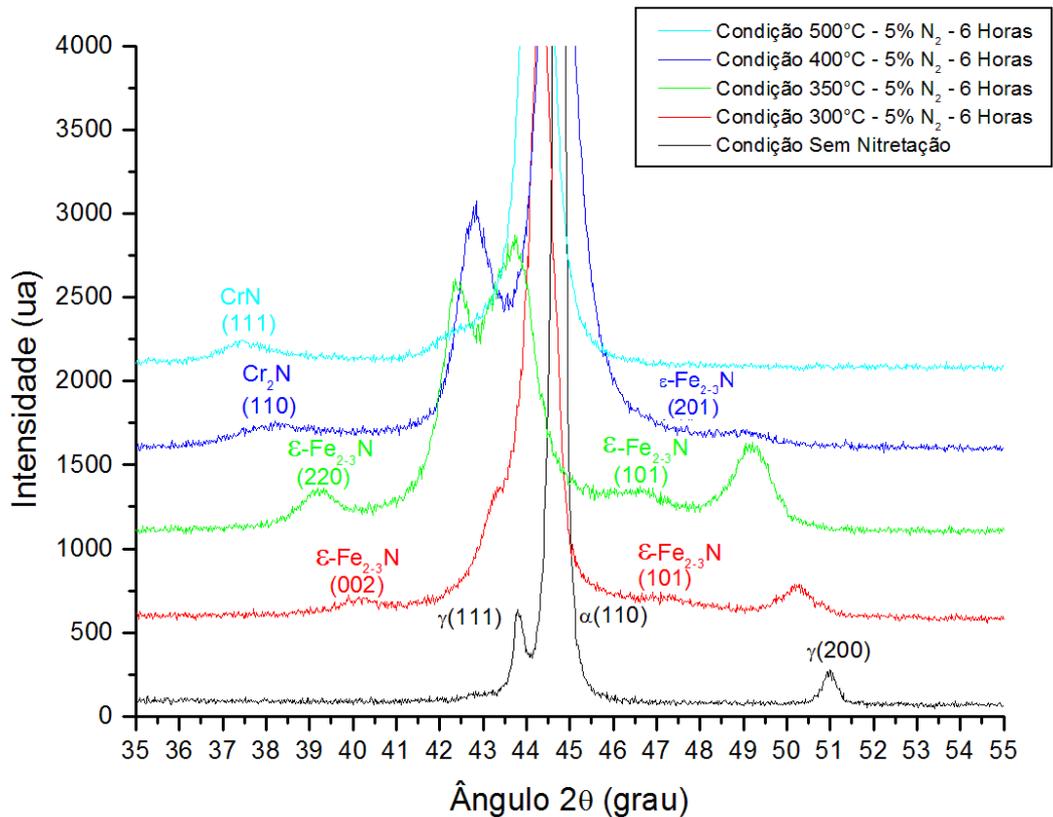
Com base nestes resultados é possível observar uma tendência em baixa temperatura (300°C e 350°C) do deslocamento dos picos, gerando tensões compressivas na rede, pela inserção de nitrogênio na forma intersticial.

Já em 400°C foi observado diminuição da fase alfa e formação de nitretos de ferro e cromo.

Em 500°C foi observado que os picos se encontram de forma similar a sua condição sem nitretação, ou seja, sem o deslocamento dos picos, diminuindo a tensão da rede pela precipitação de nitreto de cromo (relaxação da rede).

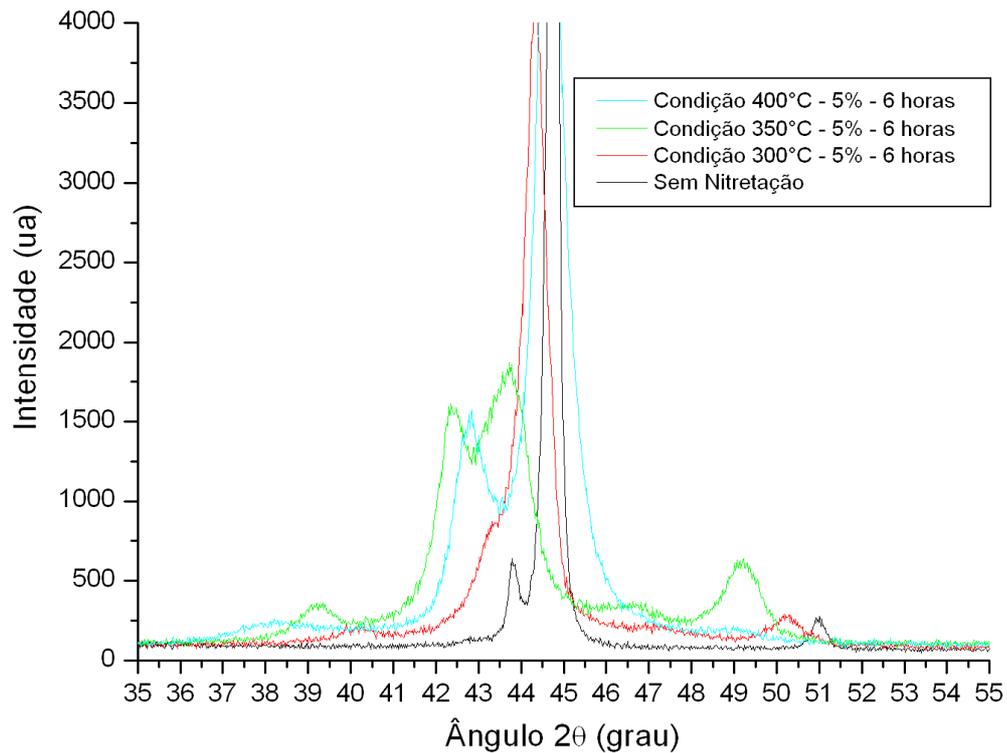


(a)



(b)

**Figura 29:** (a) Difratograma da superfície do material CA-6NM sem nitretação comparado com as condições 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> 6 horas nas temperaturas de 300, 350, 400 e 500°C. (b) Detalhe de 2θ entre 35 a 55°.



**Figura 30:** Difratograma da superfície do material CA-6NM sem nitretação comparado com a condição 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> por 6 horas nas temperaturas de 300, 350, 400 e 500 °C.

Os fatos acima citados estão de acordo com a literatura [41, 43, 83], em baixas temperaturas de nitretação por plasma ocorre a difusão do nitrogênio em solução sólida até aproximadamente 350 °C, o que aumenta a tenacidade na superfície nitretada pela inserção de tensões compressivas. Já em 400 e 500 °C ocorre à precipitação do nitreto de cromo, devido à alta mobilidade do cromo nestas temperaturas e forte interação com o nitrogênio, ocorrendo à relaxação da rede, que antes estava tensionada pelo nitrogênio em solução sólida.

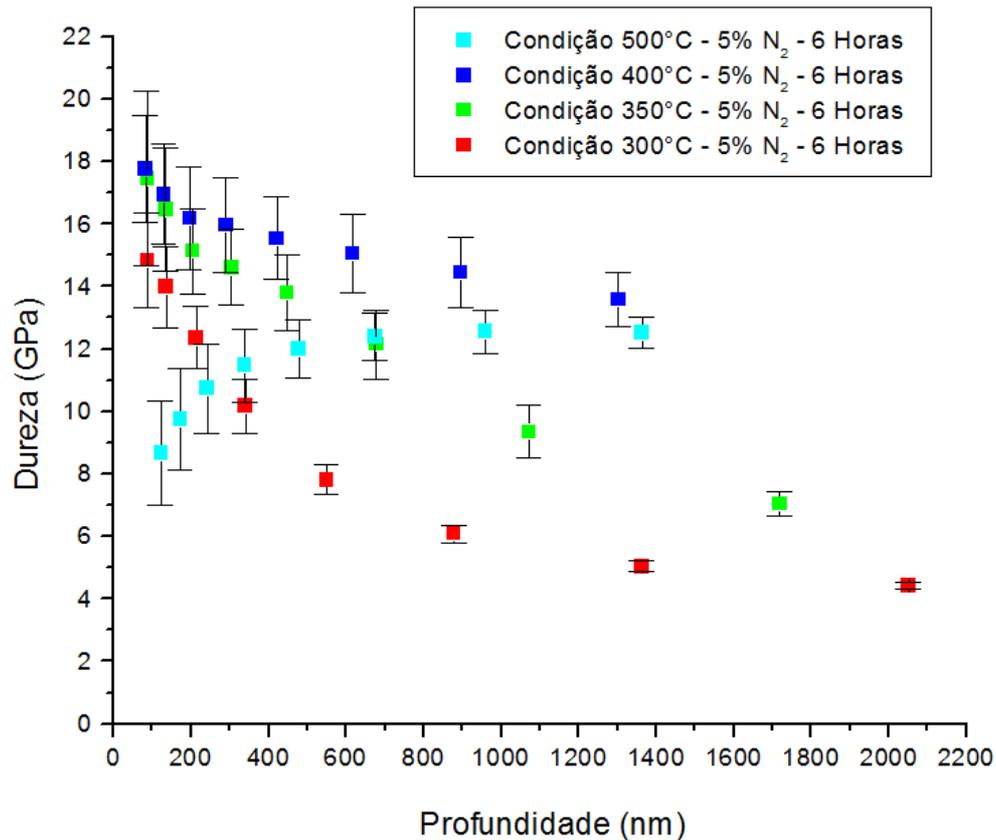
### 7.3.4 – NANOINDENTAÇÃO

A Figura 31 apresenta os resultados da nanoindentação na mistura gasosa de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> – 6 horas nas temperaturas de 300 °C, 350 °C, 400 °C e 500 °C. É possível observar valores de dureza de 15 GPa (1500 HV) para a temperatura de 300°C. Na temperatura de 350°C e 400°C foi observado dureza de 18 GPa (1800 HV) e em 500°C, 13 GPa (1300 HV).

Em 300°C e 350°C foi observado que próximo à superfície a amostra possui altos valores de dureza e, em seguida queda, evidenciando presença de finas camadas de nitretos como apresentado pela análise metalográfica. Já em 400°C e 500°C os valores de dureza medidos são constantes para as maiores profundidades de penetração utilizadas.

Em 400°C e 500°C foi observado variação das medidas somente em menores profundidades de penetração, devido à rugosidade superficial [119] mais elevada nestas temperaturas.

Em 300°C e 350°C observa-se que o substrato influenciou a medida, visto que a camada é de 1,25µm e 5µm, respectivamente, e, como estudado por [120], quando a profundidade de contato é maior que um décimo da espessura da camada o substrato influencia a medida.



**Figura 31:** Gráfico dos resultados obtidos, dureza x penetração nos ensaios de nanoindentação na superfície das amostras nitretadas na mistura gasosa de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> – 6 horas nas temperaturas de 300 °C; 350 °C; 400 °C e 500 °C.

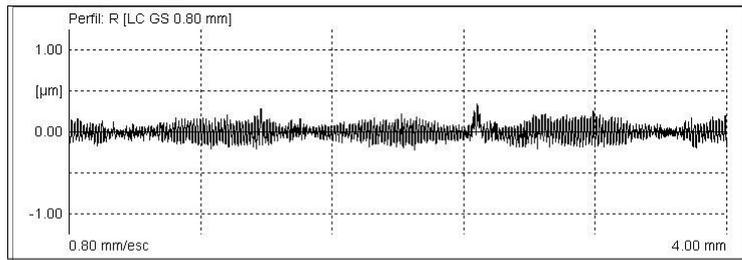
### 7.3.5 – RUGOSIDADE

As medições de rugosidade foram realizadas conforme descrito no item 6.6. A tabela 13 apresenta as medições realizadas na superfície das amostras nas condições nitretadas como também na condição sem nitretação. Os resultados apresentados são médios de seis medições. É possível observar que a rugosidade aumenta com o aumento da temperatura de nitretação (aumento da ativação térmica), possivelmente pelo maior efeito de *sputtering* na superfície.

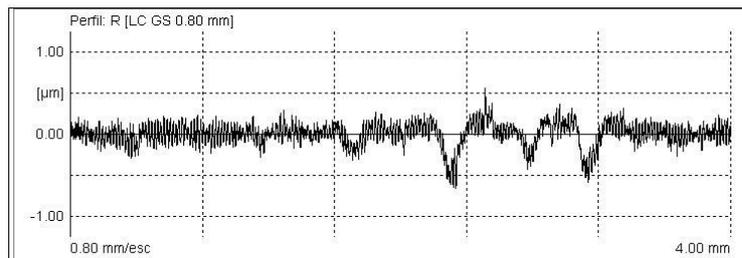
De forma ilustrativa a figura 32 apresenta o aspecto superficial das condições analisadas confirmando-se o aumento da rugosidade superficial em função da temperatura de nitretação.

**Tabela 13:** Medições de rugosidade nas condições nitretada por 6 horas, 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> nas temperaturas indicadas abaixo.

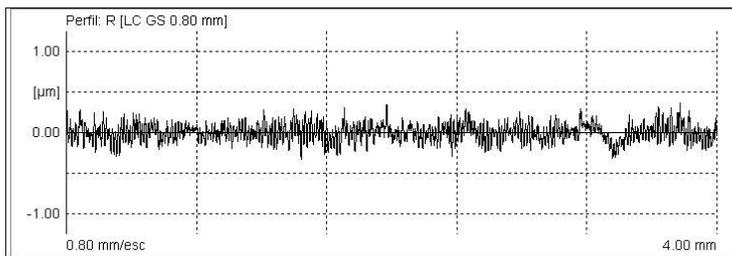
Condição	Ra (μm)	Rmáx (μm)	Rz (μm)
Sem nitretação	0,08 ± 0,01	0,58 ± 0,01	0,47 ± 0,01
300 °C	0,08 ± 0,01	0,63 ± 0,06	0,52 ± 0,06
350 °C	0,09 ± 0,01	0,86 ± 0,28	0,64 ± 0,10
400 °C	0,10 ± 0,02	0,86 ± 0,21	0,74 ± 0,15
500 °C	0,14 ± 0,05	1,28 ± 0,51	1,02 ± 0,34



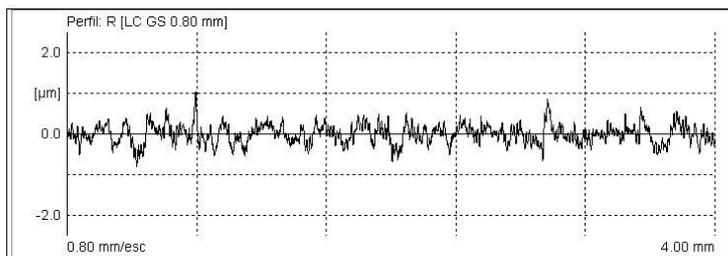
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figura 32:** Local de medição da rugosidade em superfícies nitretadas nas condições 5% N<sub>2</sub> – 6 horas; (a) 300 °C (b) 350 °C, (c) 400 °C (d) 500 °C.

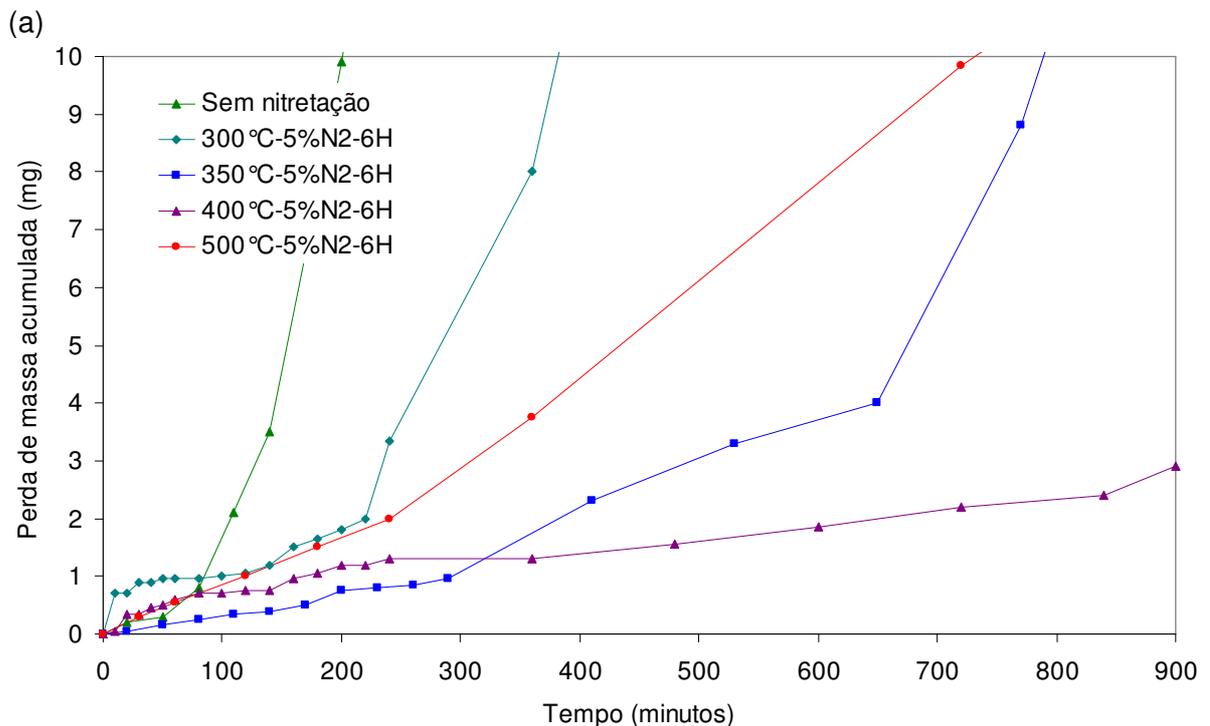
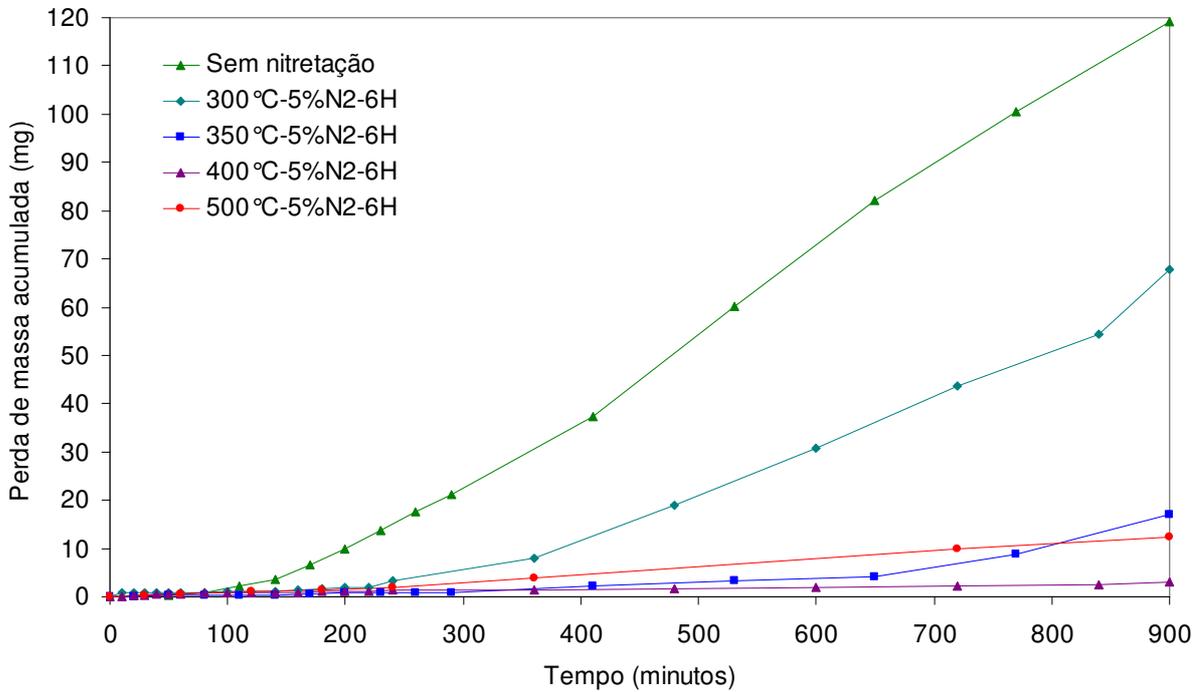
### 7.3.6 – ENSAIO DE CAVITAÇÃO

A Figura 33 apresenta os resultados dos ensaios de cavitação obtidos nas diferentes temperaturas, mistura gasosa 5% N<sub>2</sub> + 95% N<sub>2</sub> por 6 horas de nitretação. Observa-se que todas as condições nitretadas apresentaram melhor resistência à cavitação do que a condição sem nitretação. A tabela 14 apresenta os cálculos do período de incubação e taxa de erosão para cada condição analisada.

A condição de nitretação na temperatura de 300 °C foi a que apresentou pior resistência à cavitação. Este fato está correlacionado com a baixa ativação térmica da nitretação, visto que a curva de cavitação é similar a condição sem nitretação, e ainda com aspectos metalúrgicos como a fina camada nitretada, dureza de 15 GPa na profundidade de indentação de 0,3µm, e ainda elevada taxa de erosão. Este comportamento é justificado pela dureza mais baixa, quando comparado às demais, que aumenta a capacidade de absorção de impactos e deformação antes do início da remoção de material. Pelo difratograma foi observado a presença de nitretos de ferro e fases expandidas  $\alpha_n$  e  $\gamma_n$ .

Na temperatura de 500 °C foi observada também elevada perda de massa logo no início do ensaio, comprovado pelo menor período de incubação na Tabela 14. Este fato está correlacionado pela presença das fases Cr<sub>2</sub>N e Fe- $\alpha$  (fase do material sem nitretação). Não está presente a fase Fe- $\gamma$  a qual tenderia a obter ganho pela transformação em fase Fe- $\alpha$  por deformação induzida ou ainda, pela presença de fases expandidas, devido à formação de

tensões compressivas e aumento da tenacidade na superfície, benéfica para ensaios cíclicos como o ensaio de cavitação [17, 57].



(b)  
**Figura 33:** (a) Gráfico da perda de massa x tempo de ensaio de cavitação para amostras nitretadas na mistura gasosa de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> – 6 horas em diferentes temperaturas. (b) Detalhe de (a).

**Tabela 14:** Perda de massa das amostras de CA-NM em função do tempo de ensaio conforme norma ASTM G32, para as condições ensaiadas em cavitação.

Condição de nitretação	Equação da reta	Período de incubação (hora)	Taxa de erosão (mg/h)
Não-nitretado	$y = 7,4x - 14,642$	1,98	7,4
300 °C	$y = 2,5x - 6,8727$	2,75	2,5
350 °C	$y = 1x - 5,3317$	5,33	1,0
400 °C	$y = 0,29x - 1,4714$	5,07	0,29
500 °C	$y = 0,69x - 0,5357$	0,77	0,69

Nas temperaturas de 350 °C e 400 °C foram obtidos os melhores resultados no ensaio de cavitação. Em 350 °C o bom resultado a cavitação está relacionado à elevada tenacidade, aliado a presença das fases expandidas  $\alpha_n$  e  $\gamma_n$ . As fases expandidas tendem a produzir tensões compressivas, aumentando a tenacidade na superfície nitretada, benéfica para ensaios cíclicos como o ensaio de cavitação [17, 57] assim como a fase Fe- $\gamma$  apresenta elevada tenacidade. Foi verificado período de incubação de 5,33 horas e taxa de erosão de 1 mg/h.

Na temperatura de 400 °C fica evidente que foi a condição de melhor resistência à cavitação, com período de incubação de 5,07 horas e menor taxa de erosão 0,29mg/h, devido à presença das fases expandidas Fe- $\alpha$  e Fe- $\gamma$  como também maior espessura da camada nitretada.

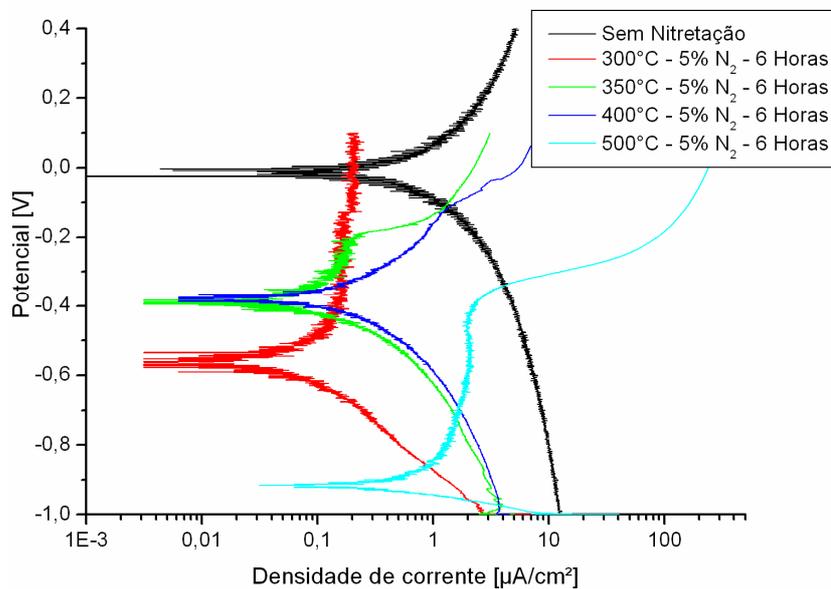
A rugosidade medida nas condições de nitretação aumenta com o aumento da temperatura de nitretação. Embora a rugosidade seja benéfica no período de atenuação do processo de cavitação por absorver melhor os impactos [108], o período de incubação [107] é prejudicado por favorecer o início da remoção de material de forma similar a presença de riscos.

Tendo como objetivo encontrar uma condição de nitretação ideal na qual seja possível correlacionar melhores resistências à cavitação e corrosão, conforme Gentil [102], deve-se analisar os dados da cavitação juntamente com

os dados da corrosão para avaliação final da melhor condição estudada nesta abordagem.

### 7.3.7 – ENSAIO DE CORROSÃO

Os ensaios de corrosão foram realizados conforme descrição no item 6.5. A Figura 34 apresenta, de forma representativa, alguns resultados obtidos pela extrapolação de Tafel nos ensaios de polarização anódica.



**Figura 34:** Resultados obtidos nos ensaios de corrosão – polarização anódica – condições de nitretação 5% N<sub>2</sub> – 6 horas nas temperaturas de 300°C, 350°C, 400°C e 500°C.

A tabela 15 apresenta os resultados das amostras nitretadas comparadas com a condição sem nitretação. Os resultados são apresentados como média de mínimo 4 medidas, podendo ser avaliados de forma qualitativa para as condições analisadas. De mesma forma da abordagem anterior, a influência da rugosidade superficial não foi considerada nas medidas de corrosão.

As amostras nitretadas em baixa temperatura, 300 °C e 350 °C na mistura gasosa de 5% N<sub>2</sub>, apresentaram densidade de corrente ( $i_{cor}$ ) próximo dos valores obtidos para a condição sem nitretação, ou seja, apresenta similar resistência à corrosão, mantendo a inoxidabilidade característica deste aço inoxidável. Este fato está correlacionado a ausência de precipitados de cromo na camada nitretada, sendo detectado pela difratometria somente a presença de nitretos de ferro e fases expandidas de  $\alpha_n$  e  $\gamma_n$  [41, 43, 83].

**Tabela 15:** Resultados obtidos nos ensaios de corrosão nas condições nitretadas por 6 horas.

Condição	Densidade de corrente de corrosão - $i_{cor}$ ( $\mu A/cm^2$ )
Sem nitretação	<b>4,2</b>
5% N <sub>2</sub> - 300 °C	<b>3,1</b>
5% N <sub>2</sub> - 350 °C	<b>3,4</b>
5% N <sub>2</sub> - 400 °C	<b>5,4</b>
5% N <sub>2</sub> - 500 °C	<b>57,2</b>

Já em 400 °C é possível notar ligeiro aumento da densidade de corrente e conseqüentemente diminuição da resistência à corrosão. Esta situação ocorre devido à; antes, em menor temperatura de nitretação, presença de fases expandidas  $\alpha_n$  e  $\gamma_n$  e que agora apresenta, em mais alta temperatura de nitretação, o cromo possui mobilidade e precipita-se na forma de nitretos empobrecendo a matriz com cromo. Assim de forma localizada pode-se esperar regiões com teor abaixo de 11% de cromo em solução sólida (fato que torna o aço inoxidável com propriedades de resistência à corrosão), impedindo a formação do filme protetor de óxido de cromo na superfície da amostra [41, 43, 83].

A condição de 500 °C apresentou densidade de corrente ( $i_{cor}$ ) em uma ordem de grandeza acima da condição sem nitretação. Este fato comprova que

nesta temperatura de nitretação, a resistência à corrosão deste material sofre grande redução, sendo associada à elevada quantidade de precipitados de nitreto de cromo próximo à superfície, como observado pela análise metalográfica (reagente Nital 2%), ocorrendo o empobrecimento da matriz com cromo, assim possivelmente, em algumas regiões de forma localizada, tem-se abaixo de 11% em peso de cromo [41, 43, 83].

Conclui-se que entre as condições estudadas, mistura 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub>, tempo de nitretação de 6 horas e temperaturas de 300, 350, 400 e 500 °C as condições que melhor apresentaram resistência à cavitação foram as temperatura de 350 °C e 400 °C. Entretanto a resistência à corrosão da condição de 400 °C, devido à precipitação de nitretos de cromo, coloca esta condição como não ideal para este estudo no qual correlaciona resistência à corrosão e à cavitação. Assim conclui-se como a melhor temperatura de é de 350 °C, que correlaciona melhor resistência à corrosão e à cavitação.

#### **7.4 – ABORDAGEM III – ESTUDO NA TEMPERATURA DE 350 °C PARA DIFERENTES TEMPOS E MISTURAS GASOSAS**

Após análise dos resultados das abordagens I e II, a temperatura de nitretação foi fixada em 350 °C procurando-se acompanhar a influência dos parâmetros tempo de tratamento e mistura gasosa para esta condição. Nesta temperatura foram estudados tempos de nitretação de 6 horas (capítulo 7.4.1) e 12 horas (capítulo 7.4.2) como será apresentado na sequência.

#### 7.4.1 – TEMPO DE 6 HORAS E MISTURAS DE 5 E 90% N<sub>2</sub>

As seguintes condições foram analisadas visando estudar a influência da mistura gasosa na resistência à cavitação;

- Condição 1: 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> – 350 °C – 6 horas;
- Condição 2: 90% N<sub>2</sub> + 10% H<sub>2</sub> – 350 °C – 6 horas;

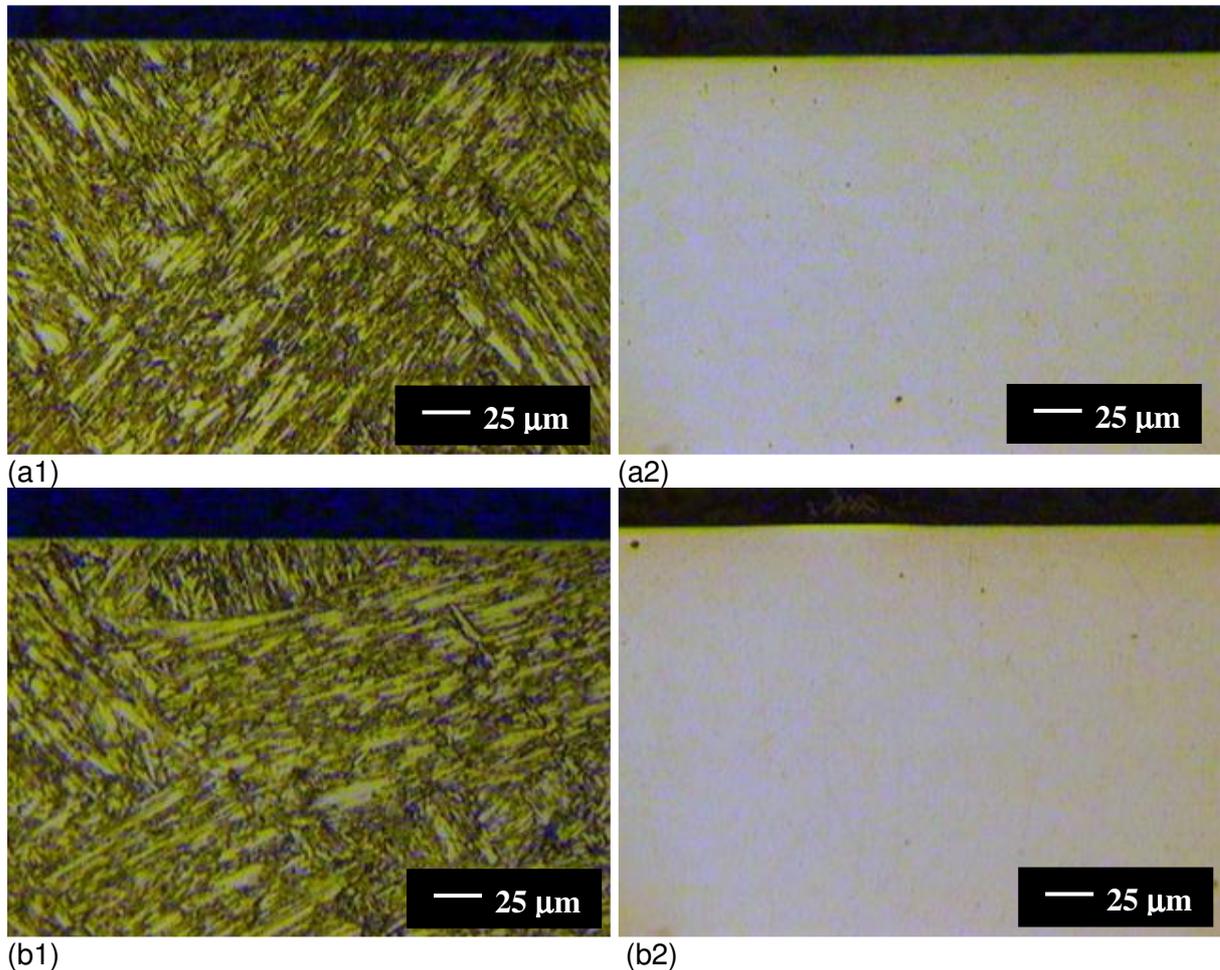
##### 7.4.1.1 – ANÁLISE METALGRÁFICA

A Figura 35 apresenta a seção transversal das condições nitretadas no tempo de 6 horas, temperatura de 350 °C, nas misturas gasosas de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> e 90% N<sub>2</sub> + 10% H<sub>2</sub> atacadas com reagente Vilella (índice 1) e Nital 2% (índice 2). Com o reagente Vilella é possível observar tênue alteração próxima à superfície não sendo possível medir a camada nitretada com precisão neste reagente.

O reagente Nital 2% (índice 2 na figura 35) não revelou a camada nitretada, evidenciando que nestas condições não possui precipitação de nitretados de cromo e o empobrecimento de cromo próximo à superfície.

A tabela 16 apresenta as medições de espessura da camada realizada com o reagente Marble. A medição só foi possível com este reagente (de forma objetiva só serão apresentadas as imagens obtidas pelo MEV). Observa-se que em ambas as condições de nitretação as espessuras são similares, estando à espessura da condição de 5% N<sub>2</sub> ligeiramente maior que 90% N<sub>2</sub>. Este fato pode estar correlacionado com a maior quantidade de hidrogênio na mistura

(95% contra 10%), além de ser elemento fortemente redutor, pode causar a maior formação de nitrogênio atômico [23, 25, 87].



**Figura 35:** Seção transversal, em 400X, das condições nitretadas, 350°C 6 h mistura gasosa em a) 5% N<sub>2</sub>; b) 90% N<sub>2</sub>. Ataque Vilella (índice 1) e Nital 2% (índice 2).

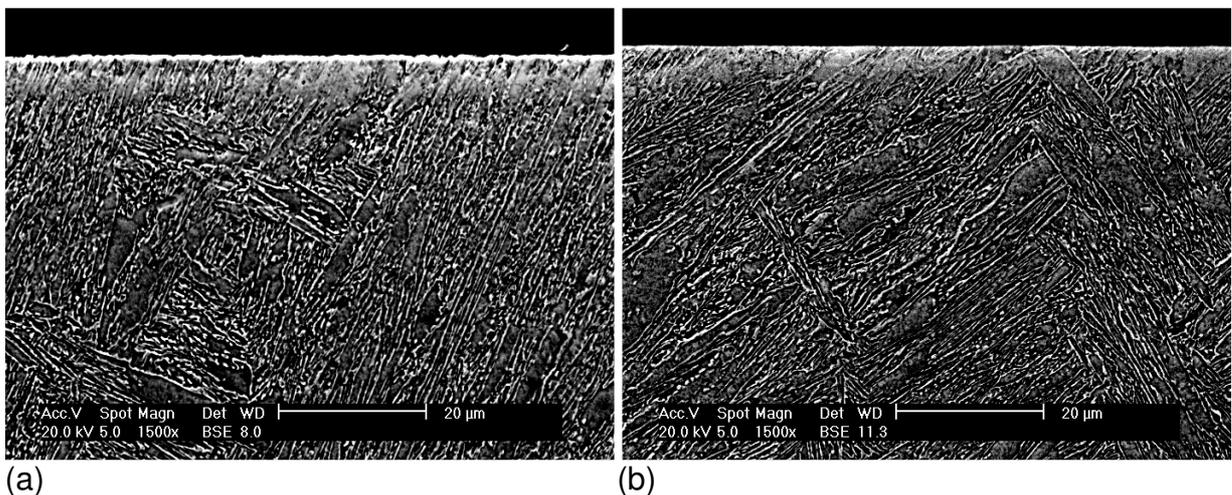
**Tabela 16:** Determinação da média e desvio padrão das espessuras das camadas por microscopia óptica nas condições nitretadas em 350°C, 6 horas nas misturas gasosas indicadas abaixo.

Reagente	Espessura da camada (μm)	
	5% N <sub>2</sub>	90% N <sub>2</sub>
Vilella	<b>Não visualizada</b>	<b>Não visualizada</b>
Nital 2%	<b>Não visualizada</b>	<b>Não visualizada</b>
Marble	<b>3,90 ± 1,26</b>	<b>3,43 ± 1,37</b>

### 7.4.1.2 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada na seção transversal objetivando caracterizar a camada nitretada utilizando reagente Marble.

A Figura 36 apresenta a seção transversal das condições nitretadas em 350°C nas misturas gasosas de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> e 90% N<sub>2</sub> + 10% H<sub>2</sub> no tempo de 6 horas.



**Figura 36:** Seção transversal das amostras nitretadas em 350°C, tempo 6 horas (a)5% N<sub>2</sub>, (b)90% N<sub>2</sub>. Ataque Marble.

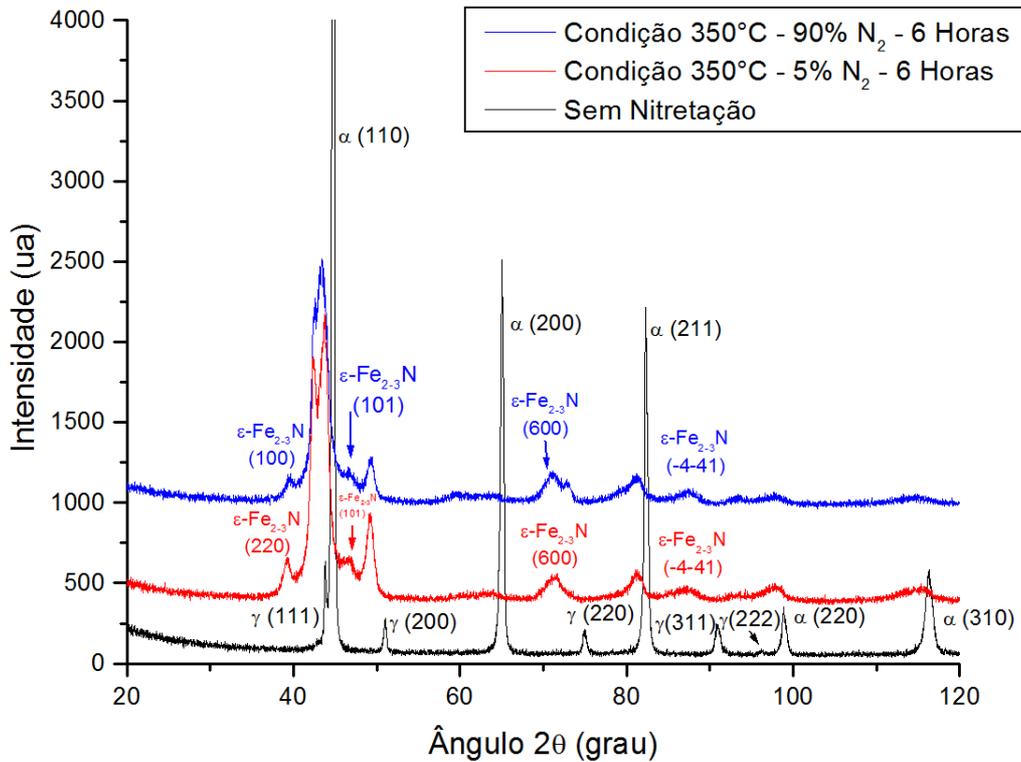
A Tabela 17 apresenta a espessura de camada nitretada determinada utilizando o MEV com reagente Marble. É possível perceber que estes valores estão em conformidade com a análise realizada pela metalografia, visto que as medições realizadas pelo MEV são mais precisas.

**Tabela 17:** Determinação da média e desvio padrão da espessura das camadas por MEV nas condições nitretadas em 350°C, 6 horas nas misturas gasosas indicadas abaixo.

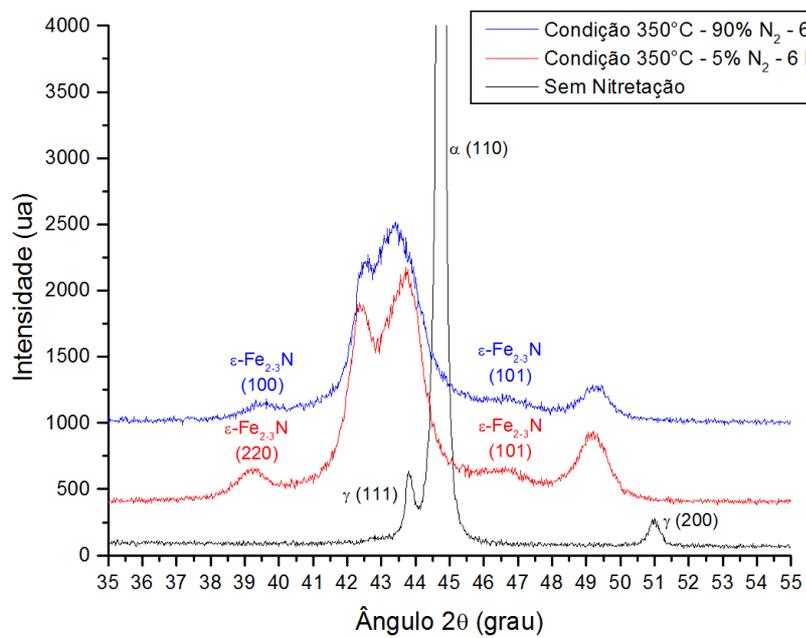
Condição	Espessura da camada (µm)
5% N <sub>2</sub>	4,95 ± 1,0
90% N <sub>2</sub>	3,63 ± 0,3

### 7.4.1.3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A Figura 37 apresenta a condição na temperatura de 350°C mistura gasosa de 5% N<sub>2</sub> e 90% N<sub>2</sub> tempo de nitretação de 6 horas.



(a)



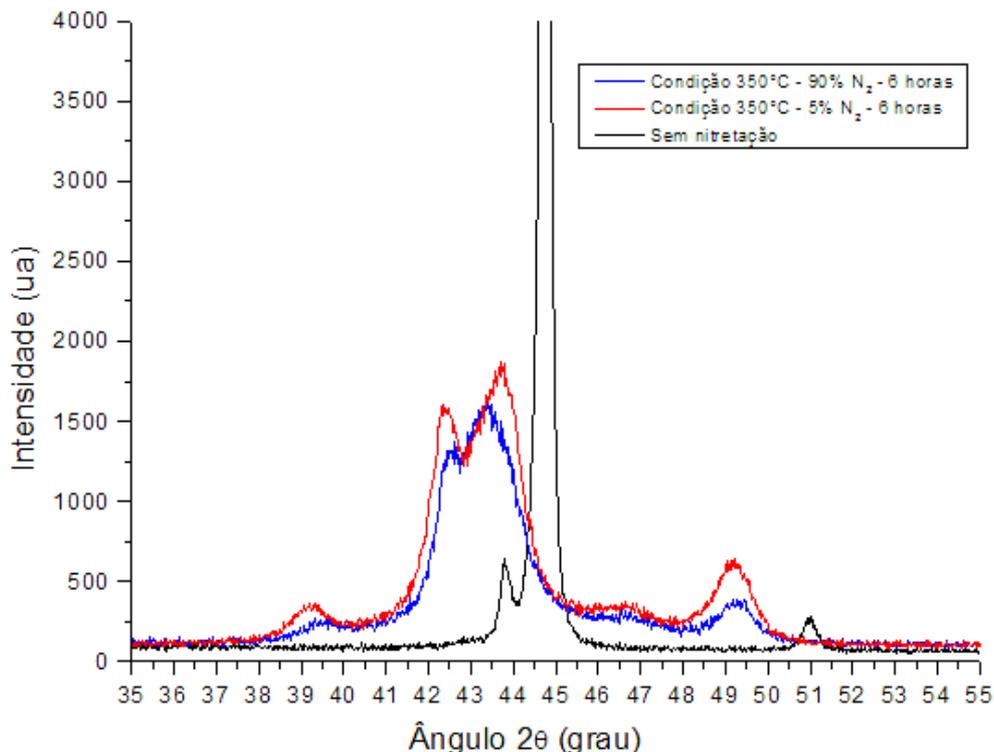
(b)

**Figura 37:** (a) Difratoograma da superfície do material CA-6NM sem nitretação comparado com as condições 5% N<sub>2</sub> e 90% N<sub>2</sub> por 6 horas na temperatura de 350°C. (b) detalhe em 2θ entre 35 e 55°.

É possível observar que em ambas as misturas gasosas foram encontradas as mesmas fases, sendo elas:  $\text{Fe}_{24}\text{N}_{10}$  (ficha *JCPDS* 73-2103),  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  (ficha *JCPDS* 1-1236) e as fases do material base  $\text{Fe-}\alpha$ , sendo cúbica de corpo centrado (ficha *JCPDS* 34-396) e a fase  $\text{Fe-}\gamma$ , cúbica de face centrada (ficha *JCPDS* 33-0397) ambas na forma expandida  $\alpha_n$  e  $\gamma_n$ . Por simplificação as fases  $\text{Fe}_{24}\text{N}_{10}$  e  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  são apresentadas no difratograma como  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ . Ausência de nitretos de cromo.

O fato de ter sido detectado as mesmas fases está relacionado à mesma temperatura utilizada.

A figura 38 apresenta em detalhe o difratograma de 35 a 55°. É possível observar que ocorreu aumento da intensidade da fase gama, correlacionado à maior solubilidade do nitrogênio na fase gama do que na fase alfa, sendo similares nas duas condições 5%  $\text{N}_2$  e 90%  $\text{N}_2$ .

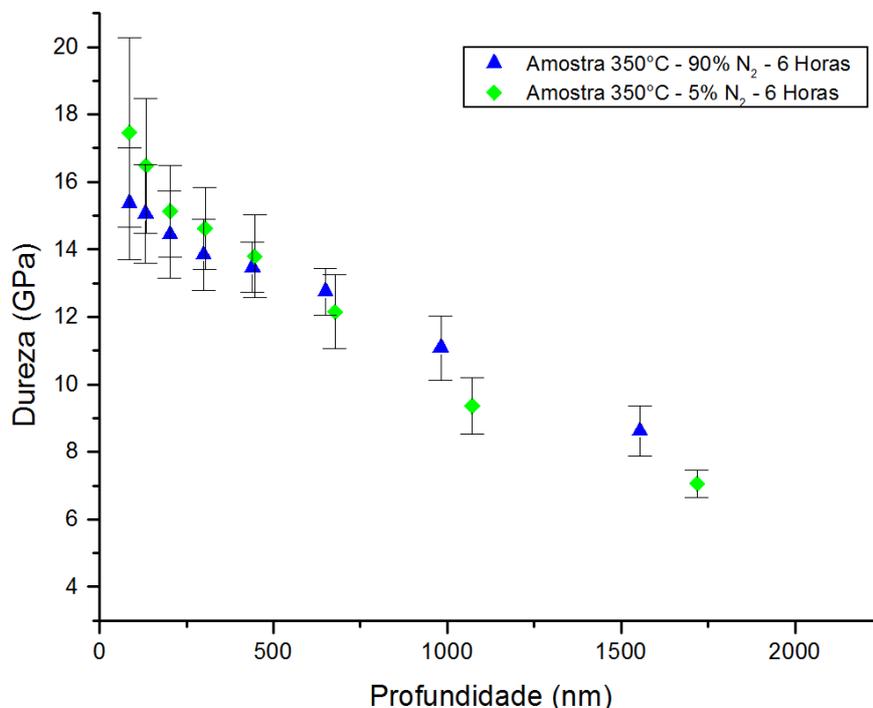


**Figura 38:** Difratograma da superfície do material CA-6NM sem nitretação comparado com as condições 5%  $\text{N}_2$  e 90%  $\text{N}_2$  por 6 horas na temperatura de 350 °C.

#### 7.4.1.4 – NANOINDENTAÇÃO

A Figura 39 apresenta os resultados da nanoindentação nas misturas gasosas de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> e 90% N<sub>2</sub> + 10% H<sub>2</sub> 6 horas na temperatura de 350 °C. É possível observar os valores mais altos de dureza 18 GPa (1800 HV) para 5% N<sub>2</sub>, enquanto que com 90% N<sub>2</sub> verifica-se apenas 15 GPa (1500 HV). Uma hipótese para explicar este resultado pode ser o forte indicativo para misturas pobres em nitrogênio, pela maior fração de hidrogênio na mistura, este elemento redutor e formador de nitrogênio atômico na mistura [87] tenderia a enriquecer a superfície com mais nitrogênio.

Ambas as condições apresentaram comportamento semelhante com queda dos valores próximo à superfície, como também maiores erros próximo à superfície. Este fato está correlacionado com as finas camadas presentes que influenciam a medição nesta técnica [120] como também pela rugosidade da superfície nitretada.



**Figura 39:** Gráfico dos resultados obtidos, dureza x penetração nos ensaios de nanoindentação na superfície das amostras nitretadas nas misturas gasosas de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> e 90% N<sub>2</sub> + 10% H<sub>2</sub> 6 horas na temperatura de 350 °C.

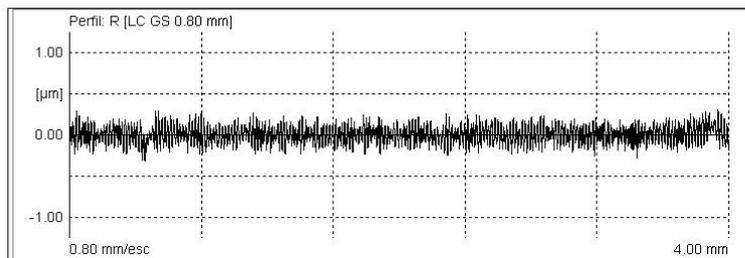
### 7.4.1.5 – RUGOSIDADE

As medições de rugosidade foram realizadas conforme descrito no item 6.6.

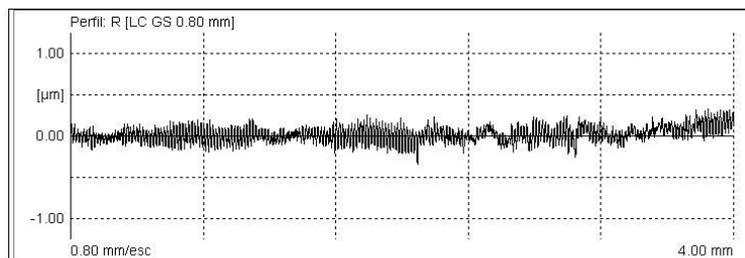
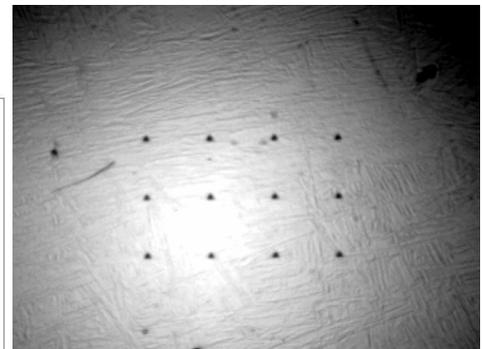
A tabela 18 apresenta as medições realizadas na superfície das amostras nas condições nitretadas como também na condição sem nitretação. Os resultados apresentados correspondem à média de seis medições. Não foi observada diferença significativa nos valores medidos de rugosidade. A figura 40 apresenta as superfícies nitretadas nas condições estudadas.

**Tabela 18:** Medições de rugosidade nas superfícies nitretadas por 6 horas, 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> e 90% N<sub>2</sub> + 10% H<sub>2</sub>.

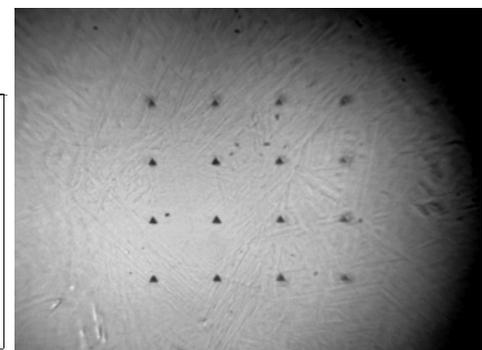
Condição	Ra (μm)	Rmáx (μm)	Rz (μm)
Sem nitretação	<b>0,08 ± 0,01</b>	<b>0,58 ± 0,01</b>	<b>0,47 ± 0,01</b>
350 °C-5% N <sub>2</sub>	<b>0,09 ± 0,01</b>	<b>0,86 ± 0,28</b>	<b>0,64 ± 0,10</b>
350 °C-90% N <sub>2</sub>	<b>0,07 ± 0,01</b>	<b>0,59 ± 0,05</b>	<b>0,50 ± 0,05</b>



(a)



(b)



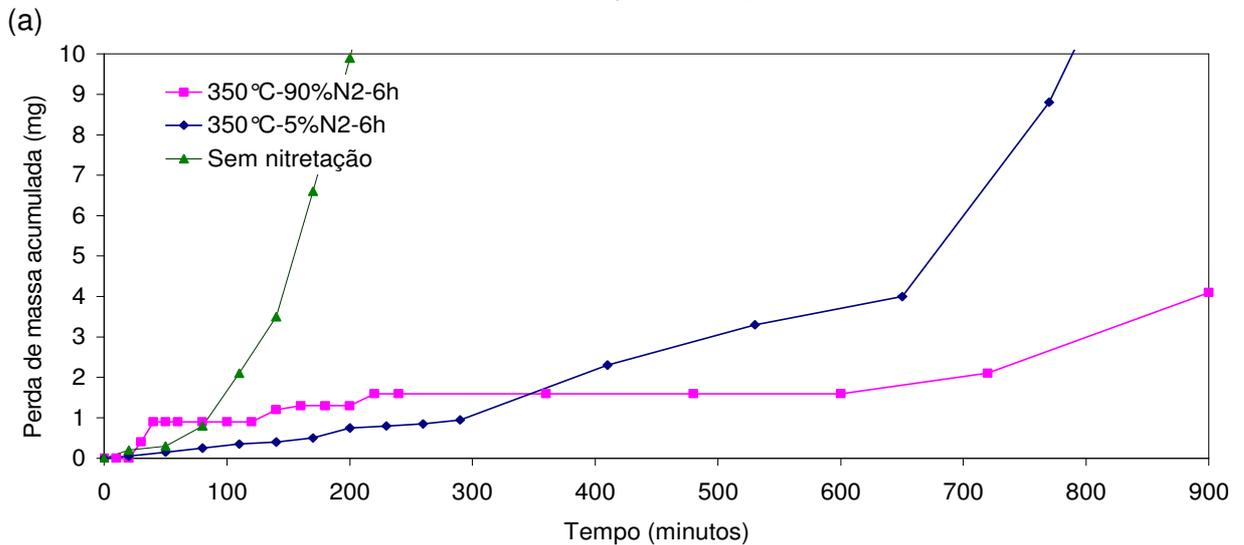
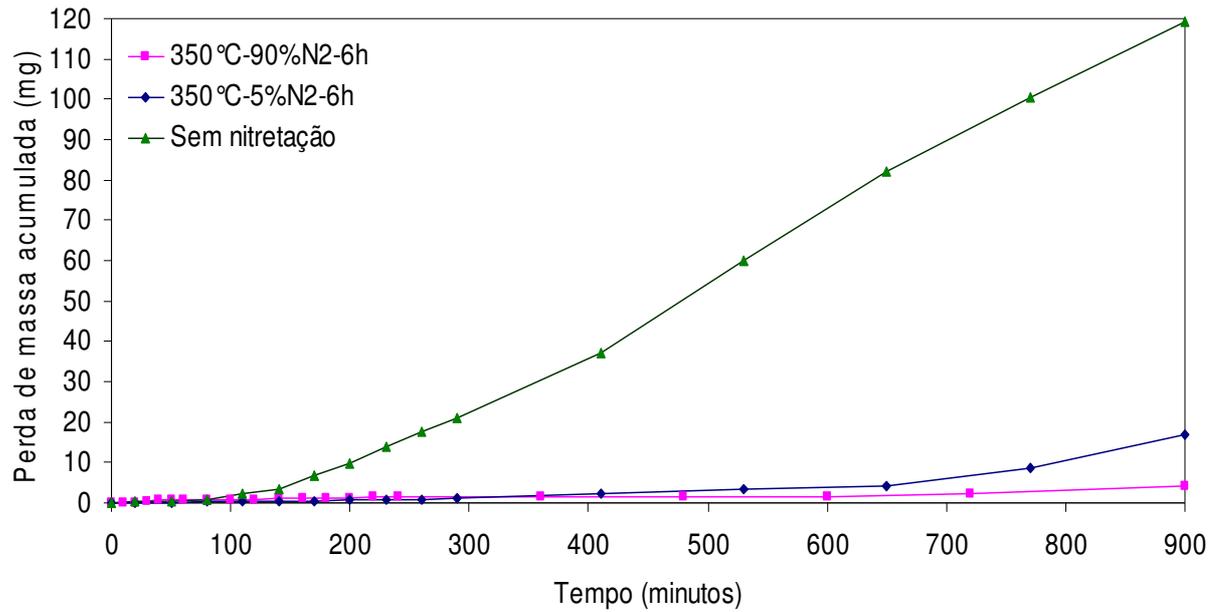
**Figura 40:** Local de medição da rugosidade em superfícies nitretadas nas condições 350 °C, 6 horas; (a) 5% N<sub>2</sub>; (b) 90% N<sub>2</sub>.

#### 7.4.1.6 – ENSAIO DE CAVITAÇÃO

A figura 41 apresenta os resultados dos ensaios de cavitação das condições 5% N<sub>2</sub> e 90% N<sub>2</sub>, temperatura 350°C e tempo de nitretação de 6 horas. A tabela 19 apresenta os dados do período de incubação e taxa de erosão.

A mistura gasosa que apresentou maior período de incubação foi de 5% N<sub>2</sub>, sendo correlacionado a maior dureza superficial (18 GPa) e espessura de camada nitretada, porém após o início de remoção de massa tende a ser mais acentuada, evidenciada pela taxa de erosão. Já a mistura gasosa de 90% N<sub>2</sub> com menor espessura de camada, tende a iniciar antes a remoção de material como observado em detalhe na figura 41 (b) e pelo menor período de incubação (tabela 19). A menor taxa de erosão para a condição de 90% N<sub>2</sub> é justificada pela menor dureza de camada da amostra.

Estes resultados são indicativos que o nitrogênio em menor quantidade na mistura gasosa, tendo assim maior fração de hidrogênio tenderia a beneficiar a formação de maior quantidade de nitrogênio atômico, evidenciado pelo maior valor de dureza e espessura de camada nitretada para a condição 5% N<sub>2</sub>.



(b)  
**Figura 41:** (a) Gráfico da perda de massa x tempo de ensaio de cavitação para amostras nitretadas na temperatura de 350 °C, nas misturas gasosas de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> e 90% N<sub>2</sub> + 10% H<sub>2</sub> no tempo de 6 horas. (b) Detalhe de (a).

**Tabela 19:** Perda de massa das amostras de CA-NM em função do tempo de ensaio conforme norma ASTM G32, para as condições ensaiadas em cavitação.

Condição de nitretação	Equação da reta	Período de incubação (hora)	Taxa de erosão (mg/h)
Não-nitretado	$y = 7,4x - 14,642$	1,98	7,4
5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> 6 horas	$y = 1x - 5,3317$	5,33	1,0
90% N <sub>2</sub> + 10% H <sub>2</sub> 6 horas	$y = 0,25x - 0,9$	3,60	0,25

#### 7.4.2 – TEMPO DE 12 HORAS E MISTURAS DE 5, 20 E 90% N<sub>2</sub>

Após análise dos resultados da 1ª etapa desta abordagem III na qual verificou-se grande similaridade com relação à resistência à cavitação das misturas gasosas de 5% N<sub>2</sub> e 90% N<sub>2</sub> 350 °C 6 horas, foi avaliado maior tempo de processo de nitretação, 12 horas, nas seguintes misturas gasosas:

- Condição 1: 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> – 350 °C – 12 horas;
- Condição 2: 20% N<sub>2</sub> + 80% H<sub>2</sub> – 350 °C – 12 horas;
- Condição 3: 90% N<sub>2</sub> + 10% H<sub>2</sub> – 350 °C – 12 horas;

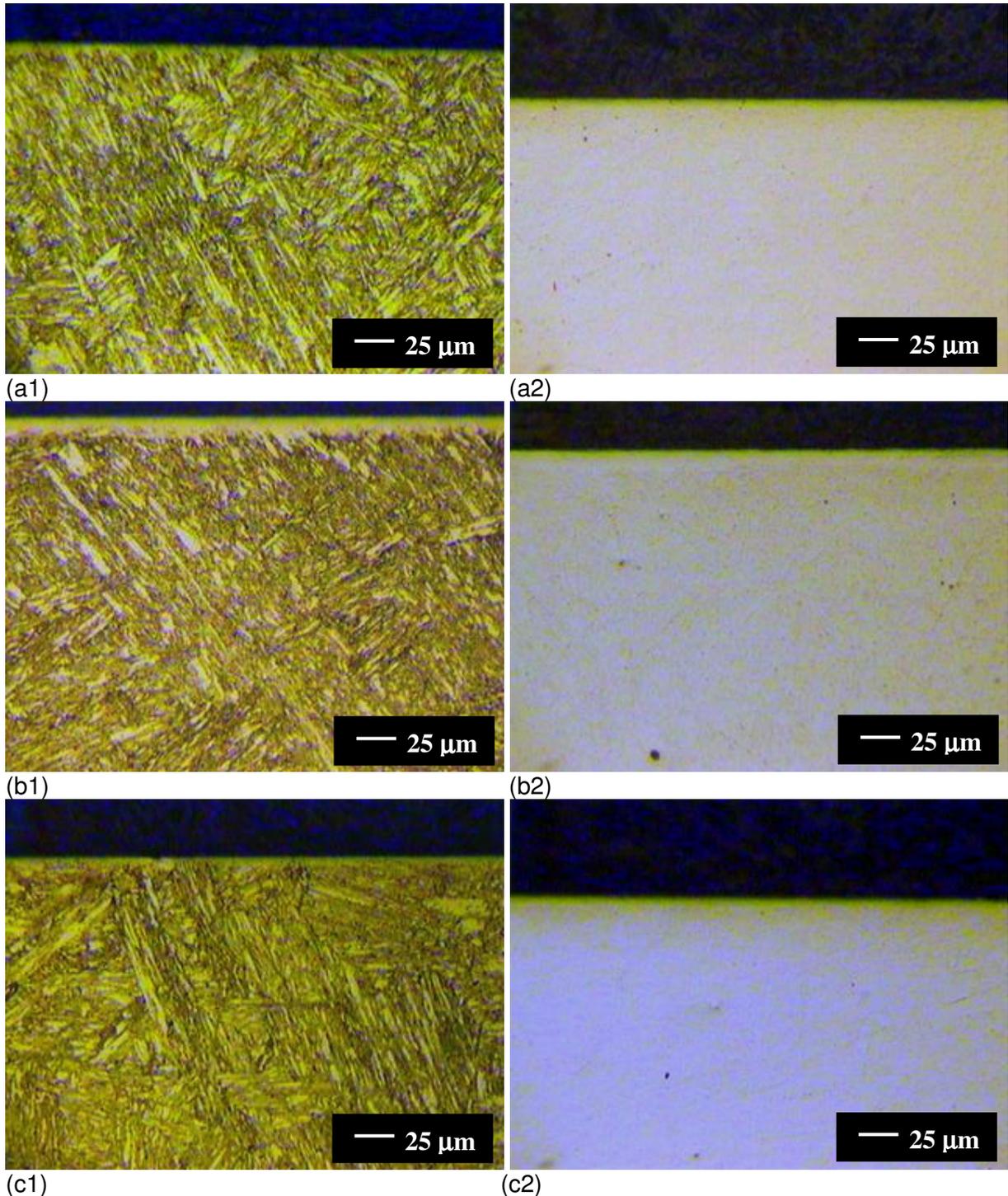
##### 7.4.2.1 – ANÁLISE METALGRÁFICA

A Figura 42 apresenta a seção transversal das condições nitretadas no tempo de 12 horas, temperatura de 350 °C, nas misturas gasosas de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub>, 20% N<sub>2</sub> + 80% H<sub>2</sub> e 90% N<sub>2</sub> + 10% H<sub>2</sub> atacadas com reagente Vilella (índice 1) e Nital 2% (índice 2). É possível observar que com o reagente Vilella a condição com 20% N<sub>2</sub> apresentou camada de nitretação definida e mais espessa quando comparada com 5% e 90% N<sub>2</sub>.

Com ataque com Nital 2% não foi possível observar camada nitretada revelada, evidenciando que, nestas condições, não ocorre a precipitação de nitretados de cromo e o empobrecimento de cromo na camada nitretada.

A tabela 20 apresenta as medições realizadas com cada reagente químico. A condição de 20% N<sub>2</sub> foi a que apresentou maior espessura de camada podendo ser correlacionada com os dados obtidos por [89] que observou que pequenas quantidades de hidrogênio (menor que 20%)

aumentam significativamente a intensidade de íons de nitrogênio, beneficiando assim o processo de nitretação.



**Figura 42:** Seção transversal, em 400X, das condições nitretadas, 350 °C 12h mistura gasosa de; a) 5% N<sub>2</sub>; b) 20% N<sub>2</sub>; c) 90% N<sub>2</sub>. Ataque Vilella (índice 1); Nital 2% (índice 2).

**Tabela 20:** Determinação da média e desvio padrão das espessuras das camadas por microscopia óptica nas condições nitretadas em 350°C, 12 horas nas misturas gasosas indicadas abaixo.

Reagente	Espessura da camada ( $\mu\text{m}$ )		
	5% N <sub>2</sub>	20% N <sub>2</sub>	90% N <sub>2</sub>
Vilella	<b>3,75 ± 1,76</b>	<b>10 ± 2,5</b>	<b>2,75 ± 0,35</b>
Nital 2%	<b>Não visualizada</b>	<b>Não visualizada</b>	<b>Não visualizada</b>
Marble	<b>6,25 ± 1,76</b>	<b>8,64 ± 1,74</b>	<b>5,0 ± 1,76</b>

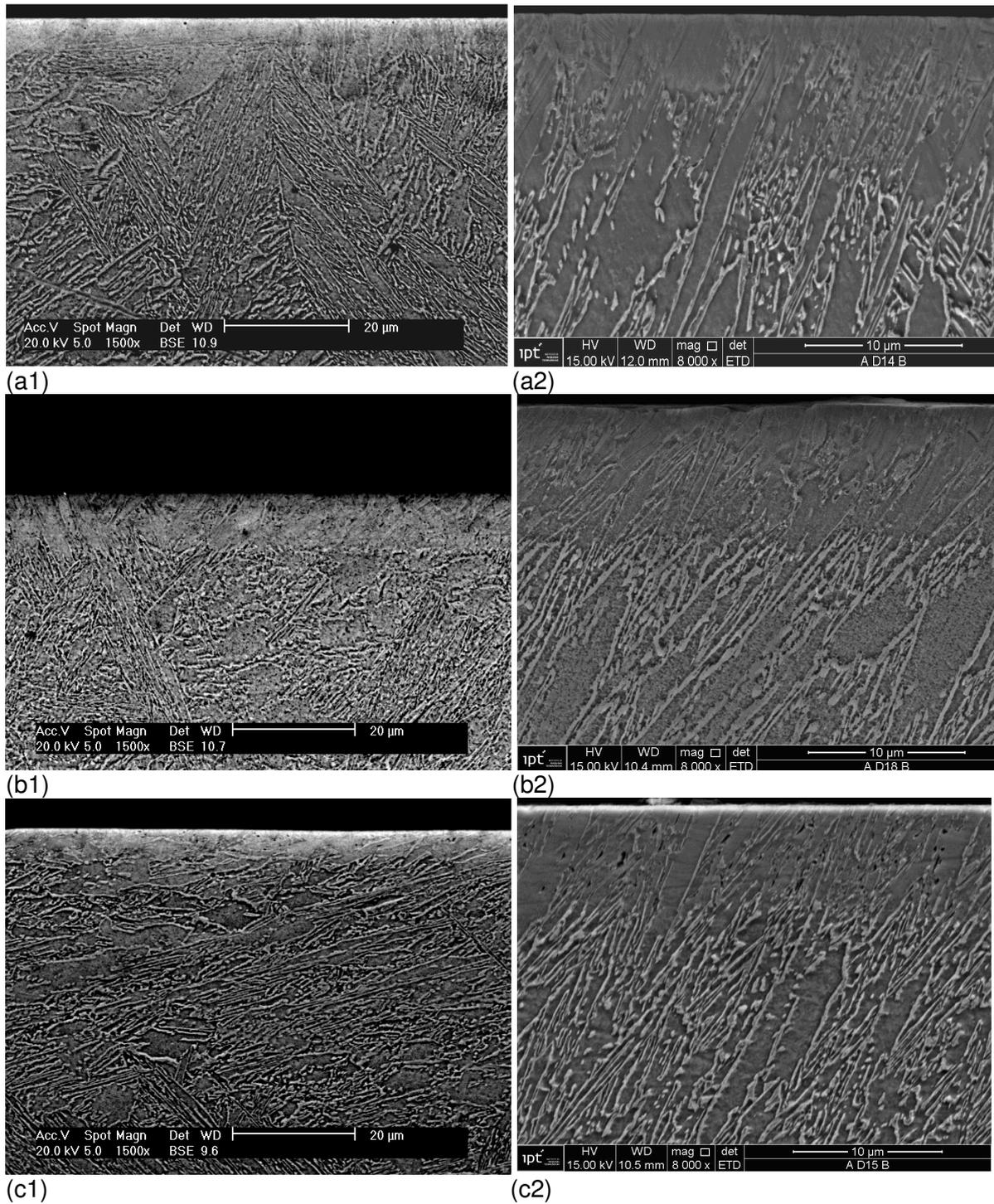
#### 7.4.2.2 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada na seção transversal objetivando caracterizar a camada nitretada utilizando reagente Marble.

A Figura 43 apresenta a seção transversal das amostras nitretadas no tempo de 12 horas temperatura de 350°C, nas misturas gasosas de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub>, 20% N<sub>2</sub> + 80% H<sub>2</sub> e 90% N<sub>2</sub> + 10% H<sub>2</sub>.

A figura 43 (b) apresenta em maior aumento o aspecto da camada nitretada nas condições de 5% N<sub>2</sub>, 20% N<sub>2</sub> e 90% N<sub>2</sub>. Observa-se maclas de austenita próximo à superfície da amostra, fortemente enriquecida com nitrogênio.

A Tabela 21 apresenta a espessura de camada nitretada determinada utilizando MEV. É possível perceber que estes valores estão próximos com a análise realizada pela análise metalográfica com o mesmo reagente, ou seja, o Marble.



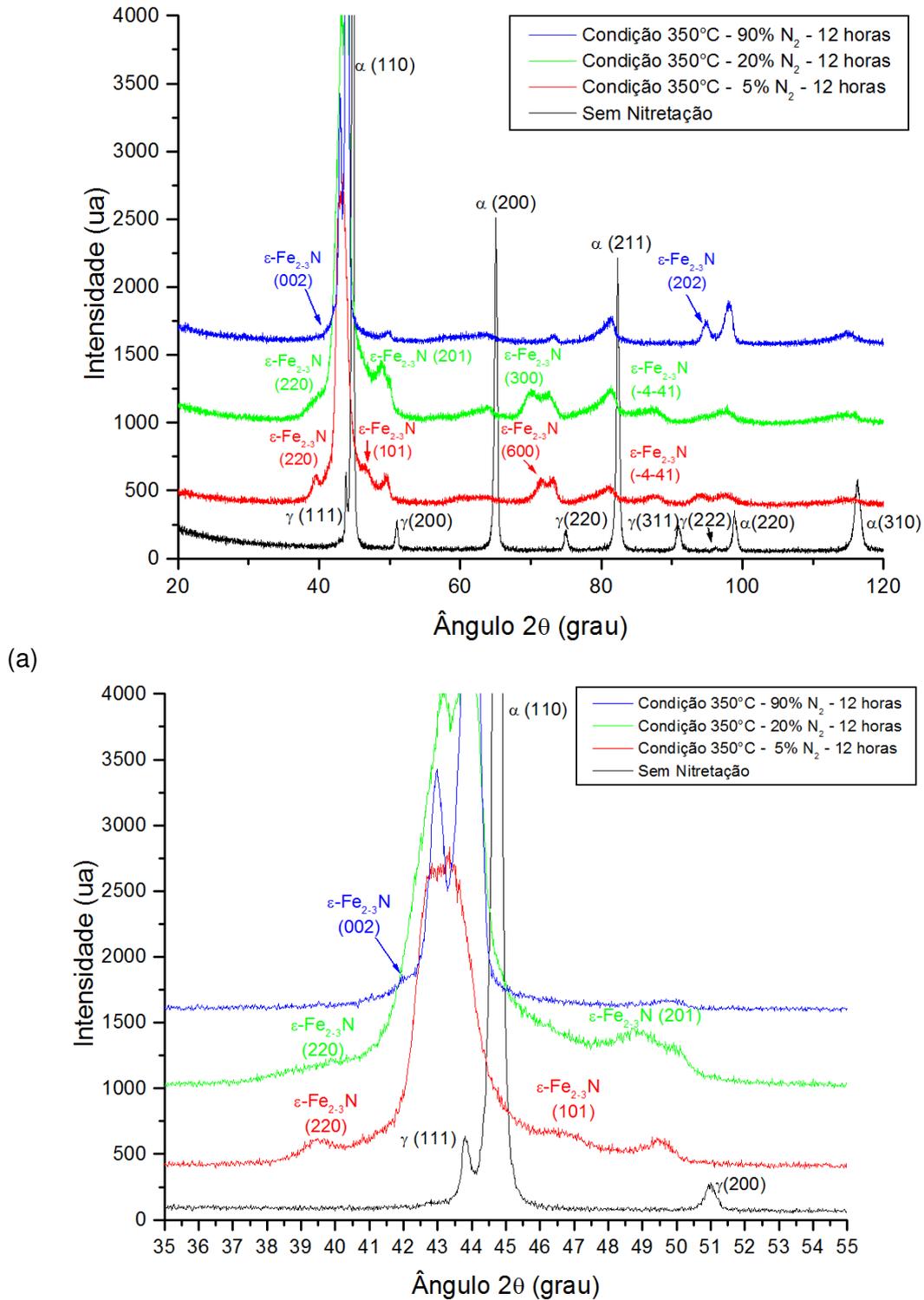
**Figura 43:** Seção transversal, das amostras nitretadas, 350°C 12h mistura gasosa de; a) 5% N<sub>2</sub>; b) 20% N<sub>2</sub>; c) 90% N<sub>2</sub>. Ataque Marble. Índice 1, 1500X, índice 2 8000X.

**Tabela 21:** Determinação da média e desvio padrão das espessuras das camadas por MEV nas condições nitretadas em 350°C, 12 horas nas misturas gasosas indicadas abaixo.

Condição	Espessura da camada (µm)
5% N <sub>2</sub>	5,53 ± 1,32
20% N <sub>2</sub>	7,96 ± 0,83
90% N <sub>2</sub>	5,19 ± 1,73

### 7.4.2.3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A Figura 44 apresenta os picos dos difratogramas nas condições em 350 °C, 12 horas e misturas gasosas de 5% N<sub>2</sub>, 20% N<sub>2</sub> e 90% N<sub>2</sub>.



**Figura 44:** (a) Difratograma da superfície do material CA-6NM sem nitretação comparado com as condições 5% N<sub>2</sub>, 20% N<sub>2</sub> e 90% N<sub>2</sub> por 12 horas na temperatura de 350 °C. (b) Detalhe de (a) em 2θ entre 35 e 55°.

É possível observar que em 5% N<sub>2</sub> foram encontradas as fases: Fe<sub>24</sub>N<sub>10</sub> (ficha *JCPDS* 73-2103), ε-Fe<sub>3</sub>N (ficha *JCPDS* 1-1236) e as fases do material base Fe-α, sendo cúbica de corpo centrado (ficha *JCPDS* 34-396) e a fase Fe-γ, cúbica de face centrada (ficha *JCPDS* 33-0397) ambas na forma expandida α<sub>n</sub> e γ<sub>n</sub>. Foi observado que o pico da fase gama (γ) aumentou sua intensidade enquanto a fase alfa (α) diminuiu. Por simplificação as fases Fe<sub>24</sub>N<sub>10</sub> e ε-Fe<sub>3</sub>N são apresentadas no difratograma como ε-Fe<sub>2-3</sub>N. Não foi identificado nenhum pico de nitreto de cromo, confirmando-se sua ausência.

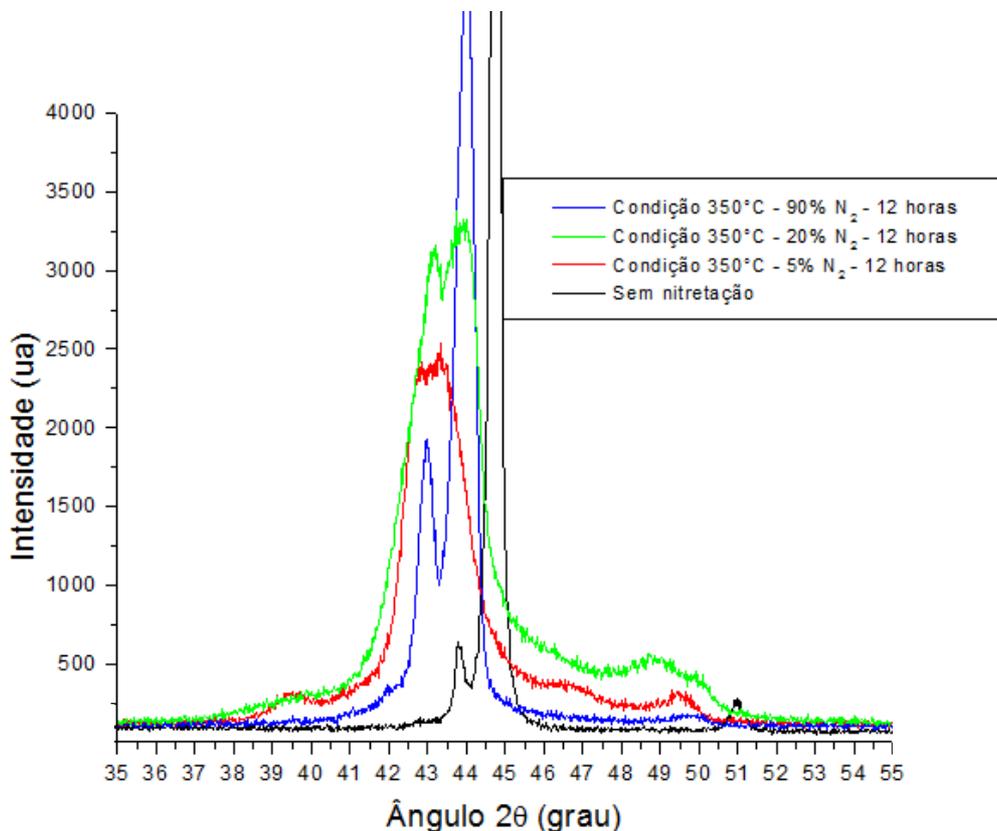
Na condição de 20% N<sub>2</sub> foram identificadas as fases: FeN<sub>0,095</sub> (ficha *JCPDS* 75-2136), ε-Fe<sub>3</sub>N (ficha *JCPDS* 49-1664) e as fases do material base Fe-α, sendo cúbica de corpo centrado (ficha *JCPDS* 34-396) e a fase Fe-γ, cúbica de face centrada (ficha *JCPDS* 33-0397) ambas na forma expandida α<sub>n</sub> e γ<sub>n</sub>. Foi observado que o pico da fase gama (γ) aumentou sua intensidade enquanto a fase alfa (α) diminuiu. De mesma forma, as fases FeN<sub>0,095</sub> e ε-Fe<sub>3</sub>N são apresentadas no difratograma como ε-Fe<sub>2-3</sub>N. Não foi identificado nenhum pico de nitreto de cromo, confirmando-se sua ausência.

Na condição de 90% N<sub>2</sub> foram encontradas as fases: ε-Fe<sub>2-3</sub>N (ficha *JCPDS* 3-0325) e as fases do material base Fe-α, sendo cúbica de corpo centrado (ficha *JCPDS* 34-396) e a fase Fe-γ, cúbica de face centrada (ficha *JCPDS* 33-0397) ambas na forma expandida α<sub>n</sub> e γ<sub>n</sub>. Não foi identificado nenhum pico de nitreto de cromo, confirmando-se sua ausência. Foi observado que os picos se encontram menos deslocados quando comparados às outras condições. Este fato está correlacionado com a menor porcentagem de hidrogênio da mistura (10% H<sub>2</sub>), verificado por [89], que porcentagens até 80%

de hidrogênio são ideais para uma maior ionização do nitrogênio, tornando o processo mais eficiente. Com apenas 10%  $N_2$  espera-se que a ionização seja menor, diminuindo assim o efeito do nitrogênio na superfície.

É possível observar que em 5%  $N_2$  e 20%  $N_2$ , as intensidades relativas de alfa e gama são similares e, a intensidade da fase gama é mais elevada com relação a 90%  $N_2$ . Na condição de 90%  $N_2$  a intensidade da fase alfa aumentou em relação à gama. Estes fatos são evidenciados no difratograma da figura 45.

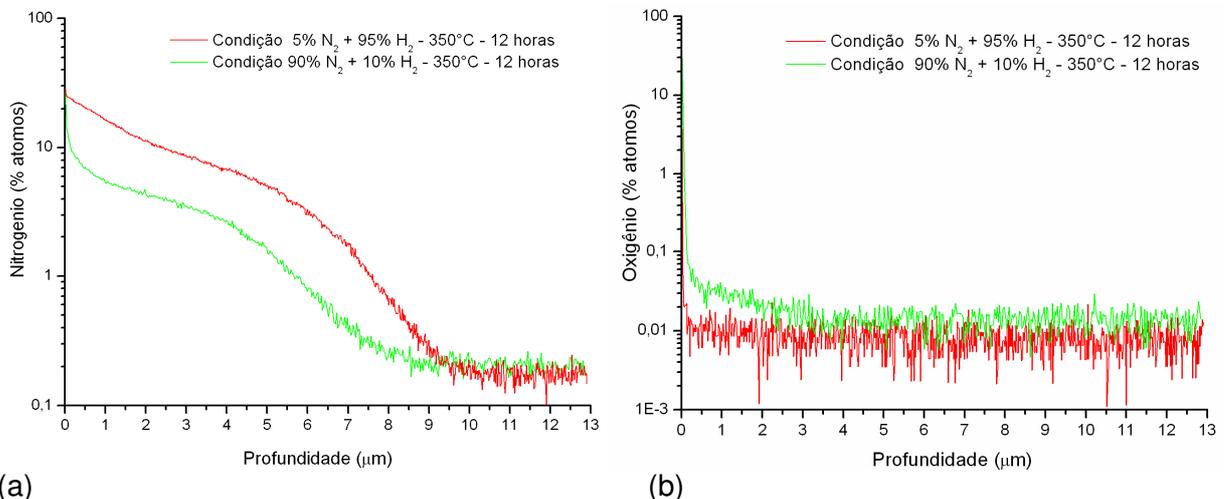
Comparativamente as condições nitretadas e não nitretada, a intensidade relativa da fase gama aumentou na condição nitretada, fato relacionado com a maior solubilidade do nitrogênio na fase gama do que na fase alfa.



**Figura 45:** Difratograma da superfície do material CA-6NM sem nitretação comparado com a condição 5%  $N_2$ , 20%  $N_2$  e 90%  $N_2$  por 12 horas na temperatura de 350 °C.

#### 7.4.2.4 – ANÁLISE PELO SIMS

A quantificação de nitrogênio e oxigênio no perfil da camada nitretada foi realizada utilizando o equipamento SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*) – IMS 7F. Os dados foram obtidos em porcentagem de átomos e são apresentados na figura 46. Observa-se que a condição 90% N<sub>2</sub> apresentou menor quantidade de nitrogênio e maior quantidade de oxigênio na superfície nitretada. Este fato está correlacionado, provavelmente, a menor oferta de H<sub>2</sub> na mistura gasosa, uma vez que este elemento é um forte redutor de óxidos, além de tornar a nitretação mais eficaz, em função do seu importante papel no processo de formação de espécies atômicas de nitrogênio, conforme será discutido à frente.



**Figura 46:** Perfil de nitrogênio (a) e oxigênio (b) em % átomos a partir da superfície nas condições de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> e 90% N<sub>2</sub> + 10% H<sub>2</sub>, 350°C, 12 horas.

A partir dos dados obtidos na Figura 46, os valores em porcentagem de átomos e em peso de nitrogênio são apresentados nas tabelas 22 e 23. A partir destes resultados é possível estimar, para a liga em estudo, qual a

fase/microestrutura poderia ser esperada em função das fórmulas do cromo e níquel equivalentes apresentadas no gráfico de Kakhovskii [69]. O gráfico de Kakhovskii considera condições fora do equilíbrio, sendo aqui utilizado somente como ferramenta de estudo.

Segundo as fórmulas de ambos os elementos equivalentes, para o  $Cr_{eq}$  da referida liga, no caso 13,5%, para que a fase Fe- $\gamma$  (CFC) passe a existir (campo de austenita + martensita), haveria a necessidade de um enriquecimento localizado de no mínimo de 0,05% N ( $Ni_{eq} = 7,3\%$ ), em peso. Este valor passa a ser considerado no presente trabalho como valor de referência, lembrando-se que o nitrogênio, como sabido, constitui-se em um fortíssimo elemento gamagêneo. Para a obtenção de 100% de austenita (campo da austenita), esse valor seria de no mínimo de 0,22% N ( $Ni_{eq} = 12,5\%$ ), em peso.

**Tabela 22:** Porcentagem em átomos e peso de nitrogênio obtido pelo SIMS e o níquel equivalente [69] para diferentes profundidades, na condição 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> 12 horas.

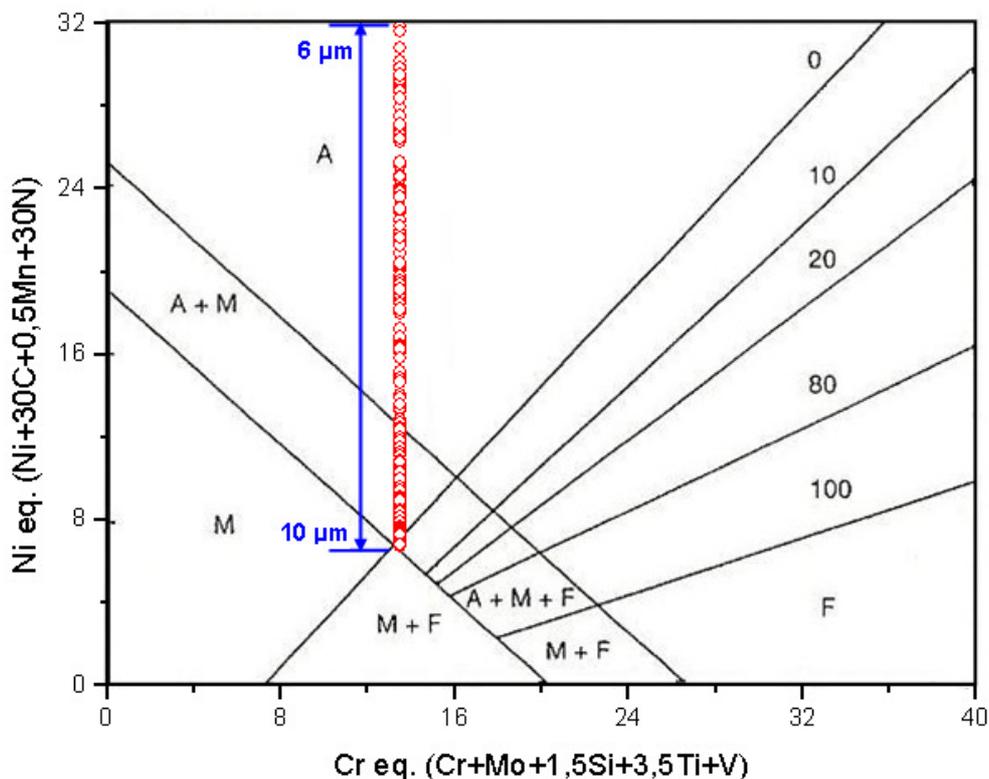
Profundidade ( $\mu\text{m}$ )	Átomo de Nitrogênio (%)	Peso de Nitrogênio (%)	Níquel equivalente conforme [69]
0	28,48641	15,19718	461,6
1	16,35916	4,69869	146,6
2	11,28306	3,11171	99,0
3	8,52805	2,29994	74,7
4	6,62849	1,76182	58,5
5	5,10285	1,34009	45,9
6	2,99664	0,77582	28,9
7	1,79969	0,46088	19,5
8	0,5956	0,15146	10,2
9	0,31817	0,08072	8,1
10	0,2062	0,05226	7,3

**Tabela 23:** Porcentagem em átomos e peso de nitrogênio obtido pelo SIMS e o níquel equivalente [69] para diferentes profundidades, condição 90% N<sub>2</sub> + 10% H<sub>2</sub> 12 horas.

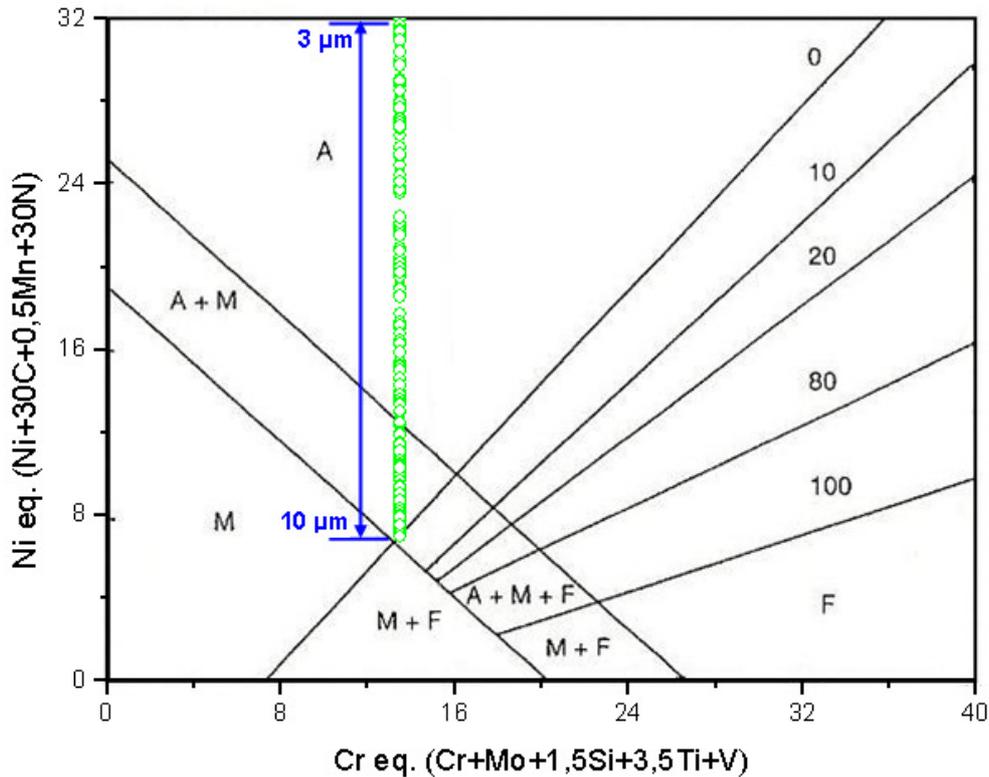
Profundidade (μm)	Átomo de Nitrogênio (%)	Peso de Nitrogênio (%)	Níquel equivalente conforme [69]
0	26,54627	15,55736	472,4
1	5,30446	1,41796	48,2
2	4,33856	1,14843	40,1
3	3,44684	0,904	32,8
4	2,68617	0,69893	26,7
5	1,50637	0,38732	17,3
6	0,80963	0,20672	11,9
7	0,36935	0,09389	8,5
8	0,25461	0,06465	7,6
9	0,2403	0,06101	7,5
10	0,21542	0,05467	7,3

A aplicação no gráfico de Kakhovskii [69] das medidas apresentadas nas tabelas 22 e 23, para os diferentes pontos medidos ao longo dos perfis de nitrogênio, possibilita estimar quais as fases podem ser esperadas ao longo de cada perfil (Fig. 46), em função da respectiva quantidade de nitrogênio presente em cada ponto considerado. Tais resultados são apresentados nas figuras 47 e 48 (para os perfis das amostras tratadas com as misturas de 5% N<sub>2</sub> e 90% N<sub>2</sub>, respectivamente), as quais indicam os valores de Ni<sub>eq</sub> e respectivas profundidades, dispostas de micron em micron, para cada um dos perfis obtidos. Notar que os valores de Ni<sub>eq</sub> para pontos mais próximos à superfície estão fora do gráfico, isso em função da quantidade de nitrogênio ser muito elevada, o que resulta em valores de Ni<sub>eq</sub> igualmente muito elevados. Fica evidenciado, dos resultados obtidos das Figuras 47 e 48, que para ambos os casos considerados, a maioria dos pontos indicados, em cada perfil de concentração de nitrogênio, corresponderia ao campo monofásico Fe-γ (CFC), ou austenítico. Para profundidades maiores, onde a quantidade de nitrogênio incorporada no substrato é inferior ao valor de referência (no caso, 0,22% N, em peso), a fase Fe-α (CCC), martensítica, típica deste material

voltaria a aparecer. É importante ressaltar que a utilização do gráfico de Kakhovskii [69], no presente trabalho foi realizada com a intenção de mostrar que caso a liga de estudo apresentasse valores de nitrogênio similares aos aqui indicados, bem como fossem respeitadas as condições de obtenção do referido gráfico, a fase austenita poderia ser esperada para uma série de ligas assim obtidas. Este resultado confirma os resultados obtidos na caracterização por raios-X, onde se verificou o aumento relativo da quantidade da fase Fe- $\gamma$  (CFC) austenítica e consequente diminuição da fase Fe- $\alpha$  (CCC), martensítica. Tal fato é decorrente da introdução do nitrogênio na superfície da amostra apresentando matriz caracteristicamente martensítica, através de tratamento assistido por plasma a baixa temperatura, o que se constitui em um dos mais importantes resultados apresentados no presente trabalho.



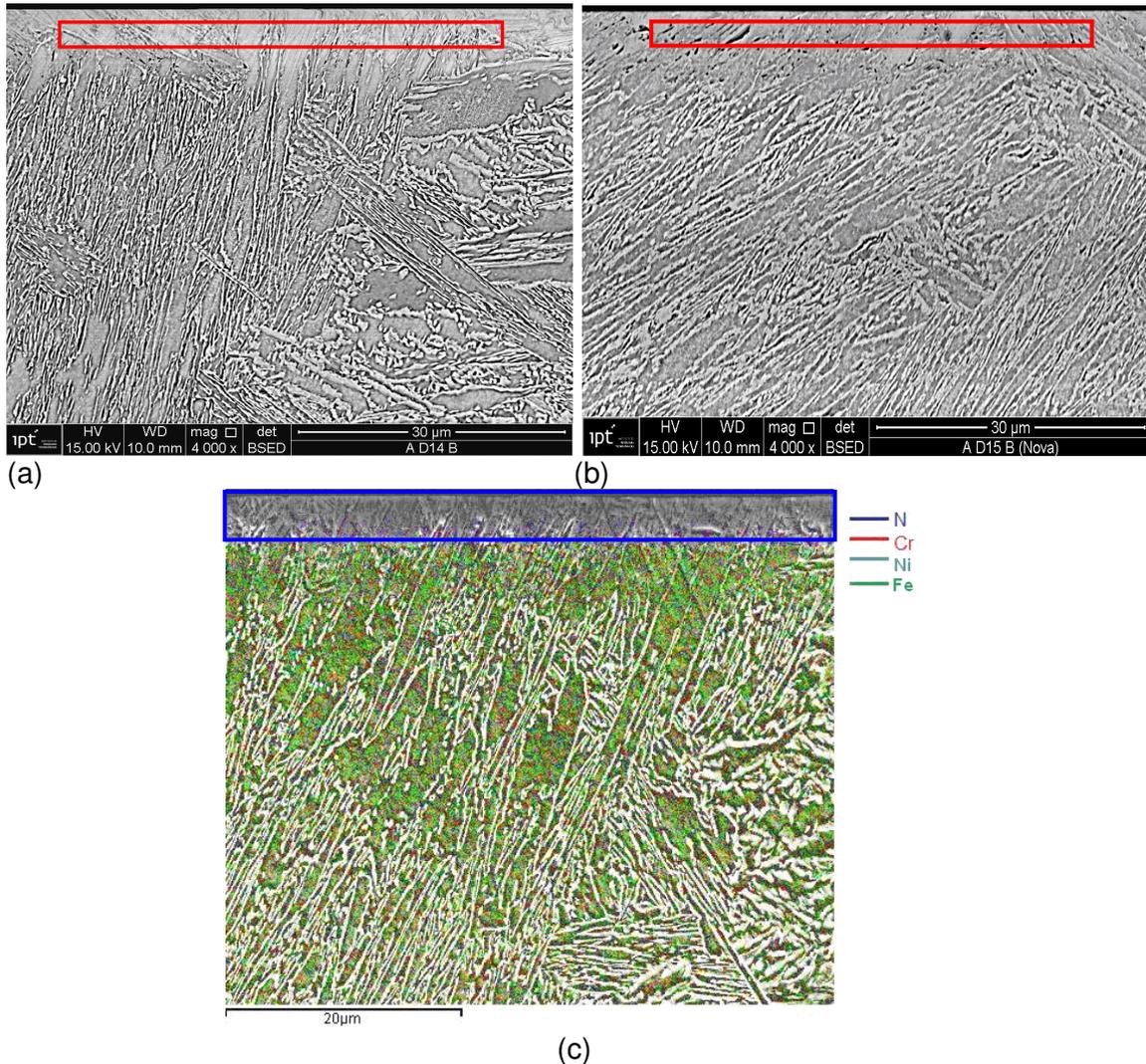
**Figura 47:** Gráfico do Kakhovskii com dados cálculos da condição de nitretação 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> por 12 horas na temperatura de 350°C.



**Figura 48:** Gráfico do Kakhovskii com dados cálculos da condição de nitretação 90%  $N_2$  + 10%  $H_2$  por 12 horas na temperatura de 350°C.

De forma ilustrativa a figura 49 apresenta a região utilizada (em vermelho) para a quantificação dos elementos químicos pelo mapeamento químico por *EDS* (a) e (b) e, em (c) observa-se a presença do elemento nitrogênio (indicada em azul) na camada nitretada identificado pelo *WDS*.

A tabela 24 apresenta os valores medidos de nitrogênio, na região da camada indicada na figura 49 (seção transversal da amostra), utilizando *WDS* nas condições nitretadas a 350°C 12 horas, 5%  $N_2$  e 90%  $N_2$ . De forma comparativa com as tabelas 22 e 23, os teores de nitrogênio diminuiram. Este fato é devido à média obtida na região analisada, como indicado na figura 49 (a) e (b), região próxima à superfície, onde a concentração de nitrogênio é maior, como também na região de interface camada substrato, onde a concentração de nitrogênio é menor.



**Figura 49:** Região de análise pelo *WDS* nas condições nitretadas a 350 °C 12h; (a) 5% N<sub>2</sub>; (b) 90% N<sub>2</sub>; (c) Mapa químico realizado na condição de 5% N<sub>2</sub>. Ataque Marble.

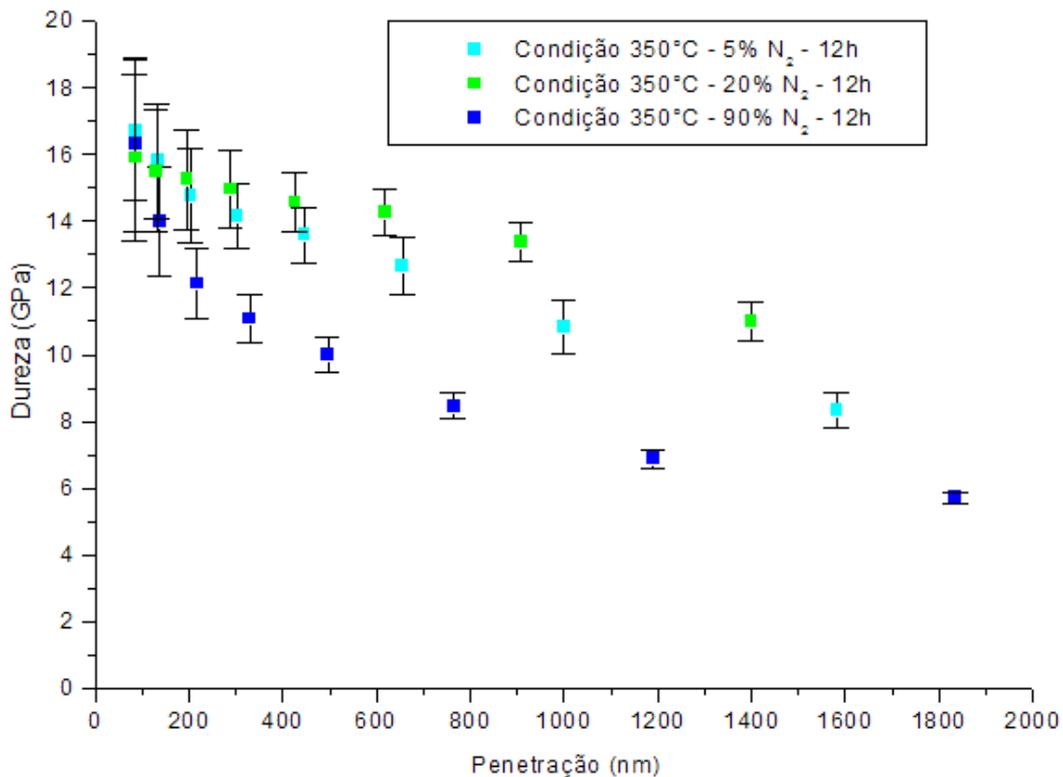
**Tabela 24:** Resultados obtidos em % peso e % átomos obtidos pelo *WDS* para as condições 350 °C 12 horas, misturas gasosas 5% N<sub>2</sub> e 90% N<sub>2</sub>.

Condição	Nitrogênio (%)	
	Peso	Átomo
5% N <sub>2</sub>	5,749	19,340
90% H <sub>2</sub>	2,077	5,441

Os elevados teores de nitrogênio detectados próximo à superfície (tabelas 22 e 23) como também a média da região analisada (tabela 24) evidenciaram o elevado poder austenizante do nitrogênio confirmado pelo gráfico de Kakhovskii onde a fase presente é a austenita.

### 7.4.2.5 – NANOINDENTAÇÃO

A Figura 50 apresenta os resultados da nanoindentação das condições nitretadas no tempo de 12 horas temperatura de 350 °C, nas misturas gasosas de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub>, 20% N<sub>2</sub> + 80% H<sub>2</sub> e 90% N<sub>2</sub> + 10% H<sub>2</sub>. É possível observar os valores mais altos de dureza 17 GPa (1700 HV) para 5% N<sub>2</sub>, 16,5 GPa (1650 HV) para 90% N<sub>2</sub> e 16 GPa (1600 HV) para 20% N<sub>2</sub>. As condições de 5 e 90% N<sub>2</sub> apresentaram comportamentos semelhantes, com queda dos valores próximo à superfície. Este fato está correlacionado com as finas camadas presentes como também influência do substrato [120]. Na condição 20% N<sub>2</sub> não foi observado este comportamento, estando coerente com a espessura da camada encontrada, maior que nas outras condições.



**Figura 50:** Gráfico dos resultados obtidos, dureza x penetração nos ensaios de nanoindentação na superfície das condições nitretadas nas misturas gasosas de 5% N<sub>2</sub>, 20% N<sub>2</sub> e 90% N<sub>2</sub> 12 horas na temperatura de 350 °C.

#### 7.4.2.6 – RUGOSIDADE

As medições de rugosidade foram realizadas conforme descrito no item 6.6.

A tabela 25 apresenta as medições realizadas na superfície das amostras nas condições nitretadas como também na condição sem nitretação. Os resultados apresentados são média de seis medições. Não foi observada diferença significativa nos valores medidos de rugosidade.

**Tabela 25:** Medições de rugosidade nas superfícies nitretadas por 12 horas em 350°C nas misturas gasosas indicadas abaixo.

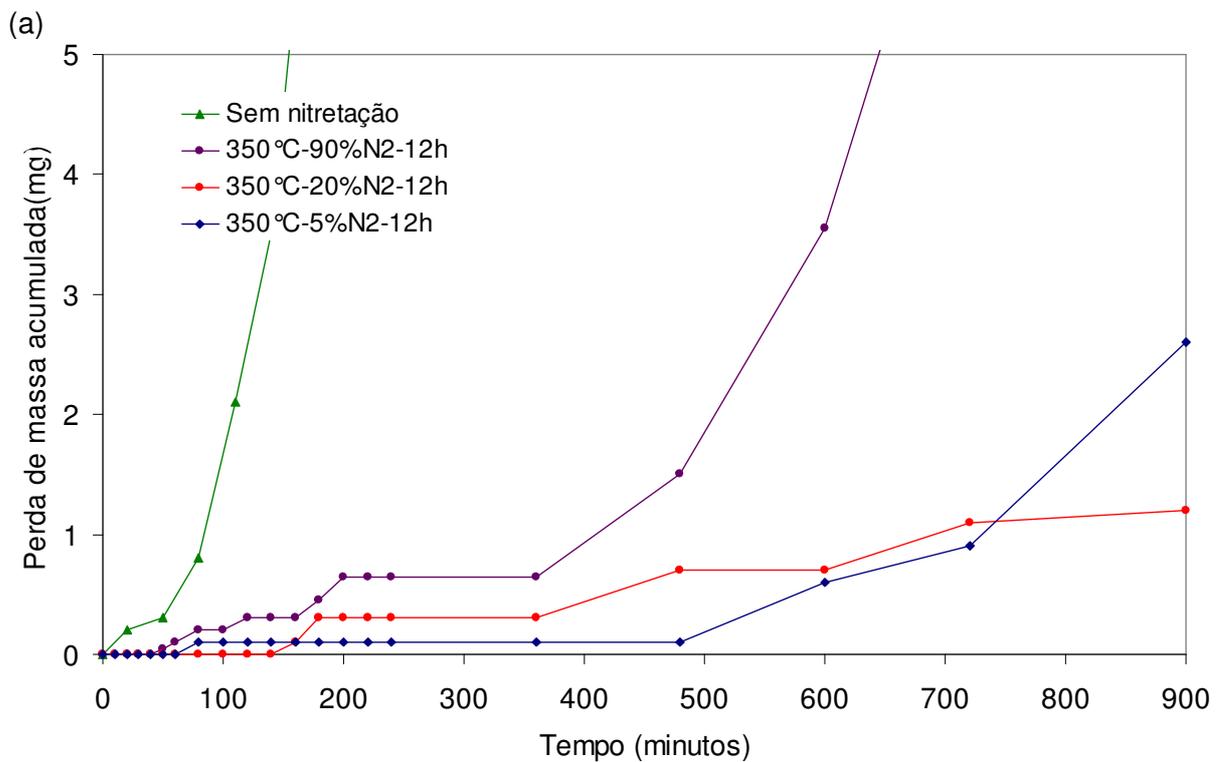
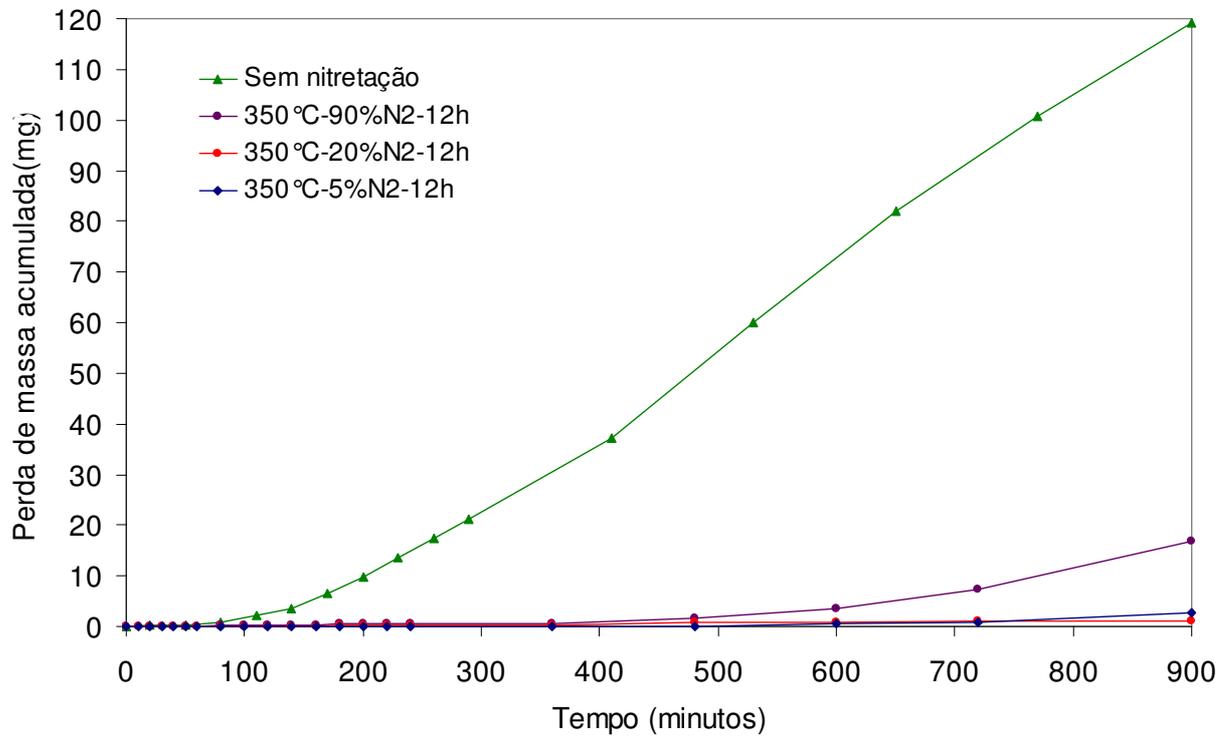
Condição	Ra ( $\mu\text{m}$ )	Rmáx ( $\mu\text{m}$ )	Rz ( $\mu\text{m}$ )
Sem nitretação	<b>0,08 ± 0,01</b>	<b>0,58 ± 0,01</b>	<b>0,47 ± 0,01</b>
5% N <sub>2</sub>	<b>0,09 ± 0,01</b>	<b>0,71 ± 0,07</b>	<b>0,62 ± 0,06</b>
20% N <sub>2</sub>	<b>0,06 ± 0,01</b>	<b>0,55 ± 0,06</b>	<b>0,49 ± 0,03</b>
90% N <sub>2</sub>	<b>0,07 ± 0,02</b>	<b>0,59 ± 0,12</b>	<b>0,51 ± 0,11</b>

#### 7.4.2.7 – ENSAIO DE CAVITAÇÃO

A figura 51 apresenta os resultados dos ensaios de cavitação nas condições de nitretação 350°C, 12 horas nas misturas gasosas de 5% N<sub>2</sub>, 20% N<sub>2</sub> e 90% N<sub>2</sub> apresentando excelente resistência à cavitação. Este fato está correlacionado, como já citado, que na temperatura de 350°C não ocorre à precipitação de nitretos de cromo, a formação de fases expandidas e, em menor fração nitretos de ferro, aumentando a tenacidade da superfície. A tabela 26 apresenta os dados dos períodos de incubação e taxa de erosão de cada condição.

O maior período de incubação, detalhados na tabela 26, foi observado na condição de 5% N<sub>2</sub>, 10 horas, seguido por 20% N<sub>2</sub>, 6,5 horas e 90% N<sub>2</sub>, 5,3 horas. A Figura 51 (b) apresenta em detalhe estes resultados, que confirmam

o aumento da resistência à cavitação pelas características detalhadas pela análise por difratometria de raios-x e deslocamento dos picos.



(b)

**Figura 51:** (a) Gráfico da perda de massa x tempo de ensaio de cavitação para as condições nitretadas na temperatura de 350 °C, misturas gasosas de 5% N<sub>2</sub>, 20% N<sub>2</sub> e 90% N<sub>2</sub> no tempo de 12 horas. (b) Detalhe de (a).

**Tabela 26:** Perda de massa das amostras de CA-NM em função do tempo de ensaio conforme norma ASTM G32, para as condições ensaiadas em cavitação.

Condição de nitretação	Equação da reta	Período de incubação (hora)	Taxa de erosão (mg/h)
Não-nitretado	$y = 7,4x - 14,642$	1,98	7,4
5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> 12 horas	$y = 0,56x - 5,9$	10,53	0,56
20% N <sub>2</sub> + 80% H <sub>2</sub> 12 horas	$y = 0,20x - 1,3$	6,50	0,20
90% N <sub>2</sub> + 10% H <sub>2</sub> 12 horas	$Y = 0,73x - 3,9$	5,34	0,73

Foi possível observar que a elevada resistência à cavitação nas condições de 5% N<sub>2</sub> e 20% N<sub>2</sub> é devido ao aumento da intensidade relativa da fase gama, comprovado pelo crescimento do pico gama em  $2\theta$  de 43,6°, fase esta que possui elevada tenacidade e que ainda pode se transformar em martensita induzida por deformação [113]. As tensões compressivas evidenciadas pelo deslocamento dos picos no difratograma beneficiaram a resistência à cavitação. Diferentemente da condição com 90% N<sub>2</sub> o qual apresentou menor intensidade relativa de fase gama, confirmado pela difração de raios-x e ainda os picos não estão muito deslocados, quando comparado com as outras condições, com aspecto similar a condição não nitretada, diminuindo assim sua capacidade de absorver impactos por esforços cíclicos, característico do processo de cavitação.

Analisando-se o  $T_{on}$  utilizado para a nitretação nestas 3 diferentes misturas, 35  $\mu$ s para 5% N<sub>2</sub>, 32  $\mu$ s para 20% N<sub>2</sub> e 25  $\mu$ s para 90% N<sub>2</sub>. Nota-se uma tendência de menor  $T_{on}$  para maior %N<sub>2</sub> no gás, para a manutenção de mesma temperatura no processo de NPP. De forma efetiva, o tempo em que a descarga está ligada dentro do pulso é maior para as descargas com menor N<sub>2</sub>. Pode-se esperar neste caso uma maior produção de espécies ativas para um mesmo período do pulso, neste caso, quanto menor for a quantidade de N<sub>2</sub> na mistura gasosa. Este aspecto confere com os resultados de [25] onde uma

maior quantidade de íons de  $H^+$  tende a resultar em maior produção de N atômico, via dissociação de moléculas de  $N_2$ . Por outro lado, de acordo com as medidas do *SIMS*, nota-se que a % N atômico próximo à superfície é idêntico, aproximadamente 30%, (figura 46), porém o oxigênio se apresenta diferente, sendo detectada maior quantidade de oxigênio na condição de 90%  $N_2$ . Este fato indicaria que o principal papel do hidrogênio na NPP deste aço inoxidável seria de efetivamente garantir uma limpeza superficial mais efetiva tanto na superfície da peça, via remoção do óxido de cromo, como também em toda a descarga elétrica, garantindo assim uma superfície mais limpa, para a entrada do nitrogênio atômico durante a nitretação. Isso conclui a explicação do porque da espessura da camada nitretada crescer de 5% até 20% e diminuir para 90%  $N_2$ .

Devido ao importante papel do  $H_2$  no presente trabalho optou-se dar continuidade aos estudos com a mistura rica com  $H_2$  no caso 5%  $N_2$  + 95%  $H_2$ .

Com relação às diferenças entre as condições 5%  $N_2$  e 20%  $N_2$ , foi observado maior dureza na condição de 5%  $N_2$ , 17 GPa. Na condição 20%  $N_2$  foi encontrado menor dureza, porém maior espessura de camada. Este fato pode ser evidenciado na figura 51 (b) que apresenta em detalhe o início do processo de cavitação. Observa-se que a condição de 5%  $N_2$  apresentou início da remoção de material antes da condição 20%  $N_2$ , porém em menor perda de massa quando comparado com a condição de 20%  $N_2$ . Com relação à taxa de erosão, a condição que apresentou maior valor foi a de 90%  $N_2$  entre as condições nitretadas.

## 7.5 – ABORDAGEM IV – ESTUDO DO TEMPO

Após análise dos resultados da abordagem III na qual verificou-se que a mistura gasosa de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> como uma condição importante a ser estudada, visto o elevado teor de hidrogênio favorecer o processo de nitretação por plasma no aço em estudo, foram especificadas as seguintes condições;

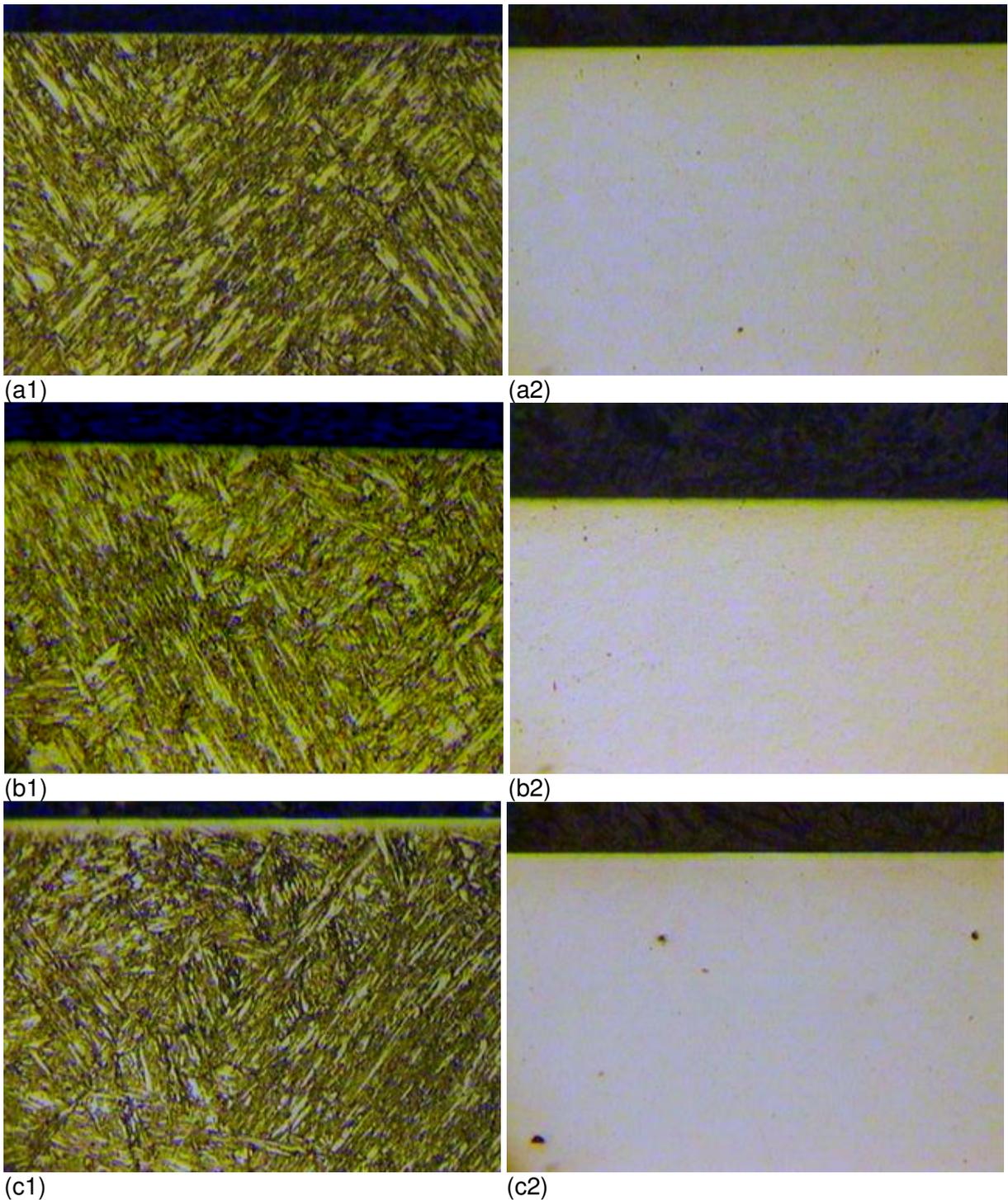
- Condição 1: 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> – 350 °C – 6 horas;
- Condição 2: 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> – 350 °C – 12 horas;
- Condição 3: 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> – 350 °C – 24 horas;

### 7.5.1 – ANÁLISE METALOGRÁFICA

A Figura 52 apresenta a seção transversal das condições nitretadas na mistura gasosa de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub>, temperatura de 350°C, tempos de 6, 12 e 24 horas atacadas com reagente Vilella (índice 1) e Nital 2% (índice 2). Com o reagente Vilella é possível observar, como esperado, que a condição com 24 horas apresentou camada de nitretação mais espessa quando comparada com 6 e 12 horas.

Com o reagente Nital 2% não foi possível observar camada nitretada, evidenciando que nestas condições, não ocorre à precipitação de nitretados de cromo.

A tabela 27 apresenta as medições realizadas com cada reagente químico. Observa-se que a espessura da camada nitretada aumento com o aumento do tempo. De forma objetiva a análise realizada com reagente Marble só será apresentada pelo MEV.



**Figura 52:** Seção transversal, em 400X, das amostras nitretadas, 350 °C, mistura gasosa de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> nos tempos de nitretação; a) 6 horas; b) 12 horas; c) 24 horas. Ataque Vilella (índice 1) e Nital 2% (índice 2).

**Tabela 27:** Determinação da média e desvio padrão das espessuras das camadas por microscopia óptica nas condições nitretadas em 350 °C mistura gasosa 5% N<sub>2</sub> + 95 % H<sub>2</sub> e tempos indicados abaixo.

Reagente	Espessura da camada (µm)		
	6 horas	12 horas	24 horas
Vilella	<b>Não visualizada</b>	<b>3,75 ± 1,76</b>	<b>5 ± 2,5</b>
Nital 2%	<b>Não visualizada</b>	<b>Não visualizada</b>	<b>Não visualizada</b>
Marble	<b>3,90 ± 1,26</b>	<b>6,25 ± 1,76</b>	<b>10 ± 1,70</b>

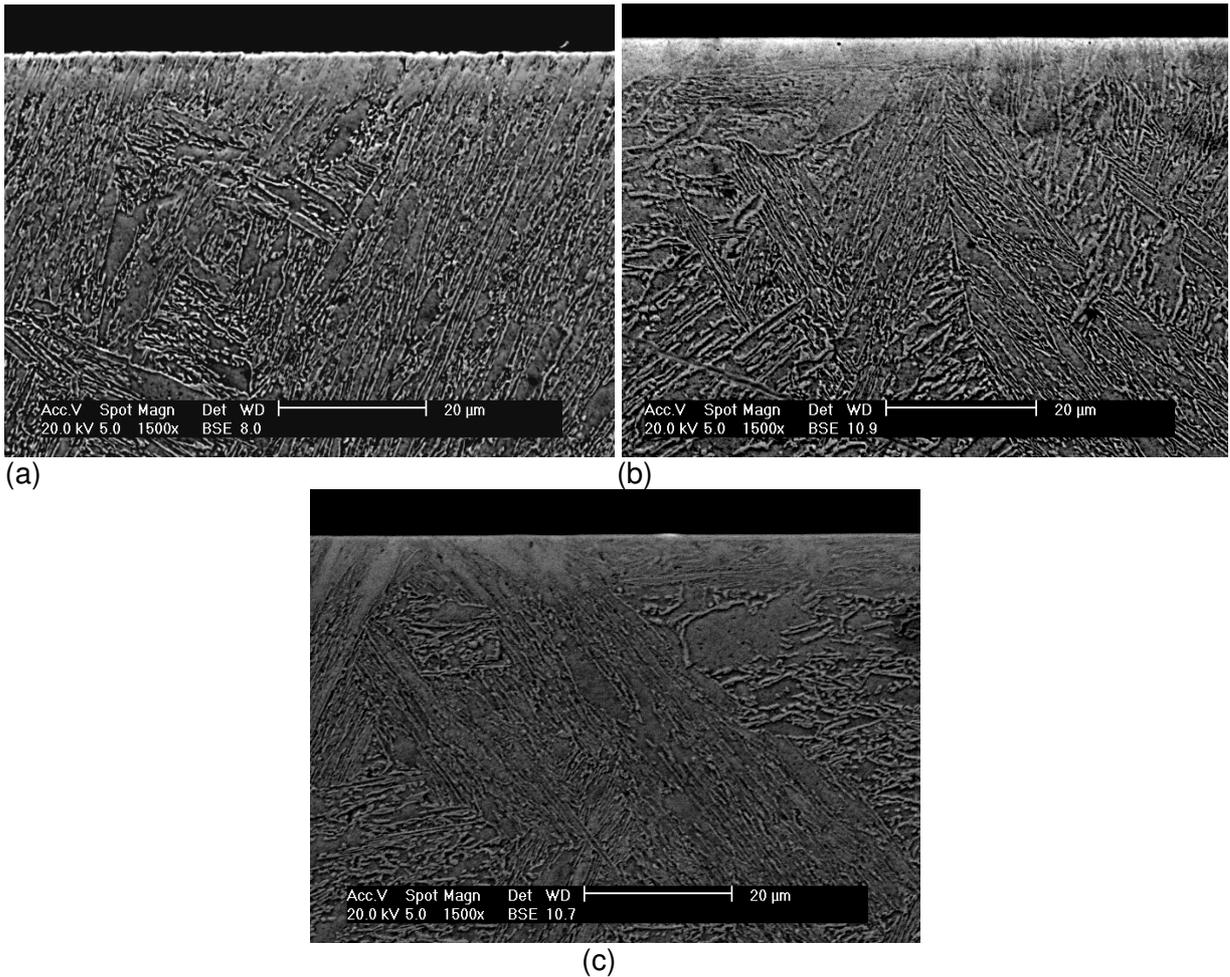
### 7.5.2 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada na seção transversal objetivando caracterizar a camada nitretada utilizando reagente Marble.

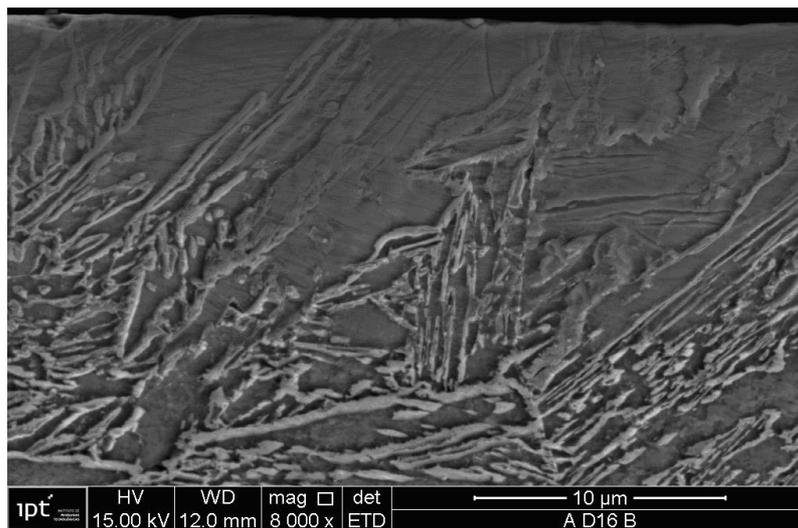
A Figura 53 apresenta a seção transversal das condições nitretadas na mistura gasosa de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub>, temperatura de 350 °C, tempos de 6, 12 e 24 horas.

A Figura 54 apresenta em detalhe para maior aumento o aspecto da camada nitretada onde maclas de austenita podem ser vistas próximo à superfície fortemente enriquecida com nitrogênio, no caso supersaturada, confirmando os resultados de raios-x, como será apresentado na sequência.

A Tabela 28 apresenta a espessura de camada nitretada determinada utilizando o MEV. É possível perceber que estes valores estão em conformidade com a análise realizada pela metalografia com o mesmo reagente utilizado Marble.



**Figura 53:** Seção transversal, em 400X, das condições nitretadas, 350°C mistura gasosa de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub>; nos tempos de nitretação de; a) 6 horas; b) 12 horas; c) 24 horas. Ataque Marble.



**Figura 54:** Seção transversal, em 400X, da condição nitretada a 350°C, mistura gasosa de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> em 24 horas. Ataque Marble.

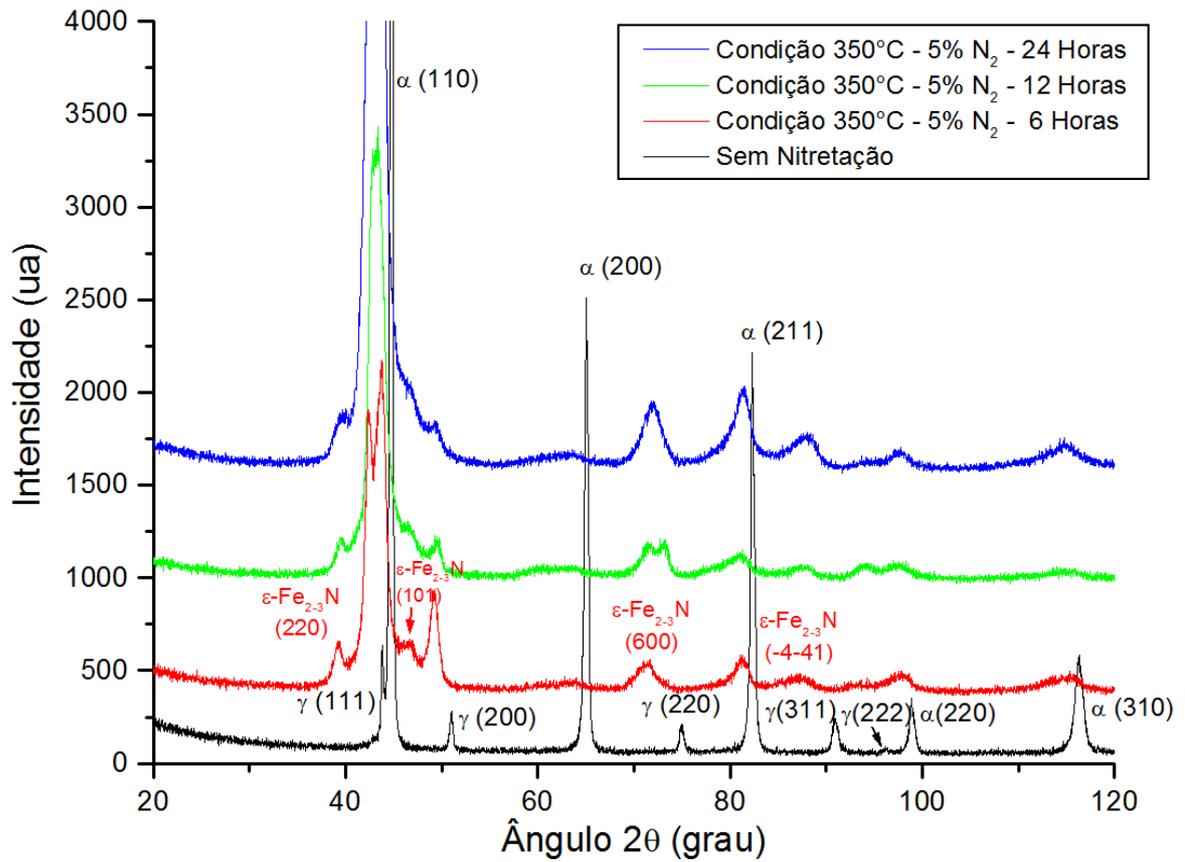
**Tabela 28:** Determinação da média e desvio padrão da espessura das camadas por MEV nas condições nitretadas em 350 °C 5% N<sub>2</sub> e tempos indicados abaixo.

Tempo de nitretação	Espessura da camada (µm)
6 horas	<b>4,95 ± 1,0</b>
12 horas	<b>5,53 ± 1,32</b>
24 horas	<b>10 ± 1</b>

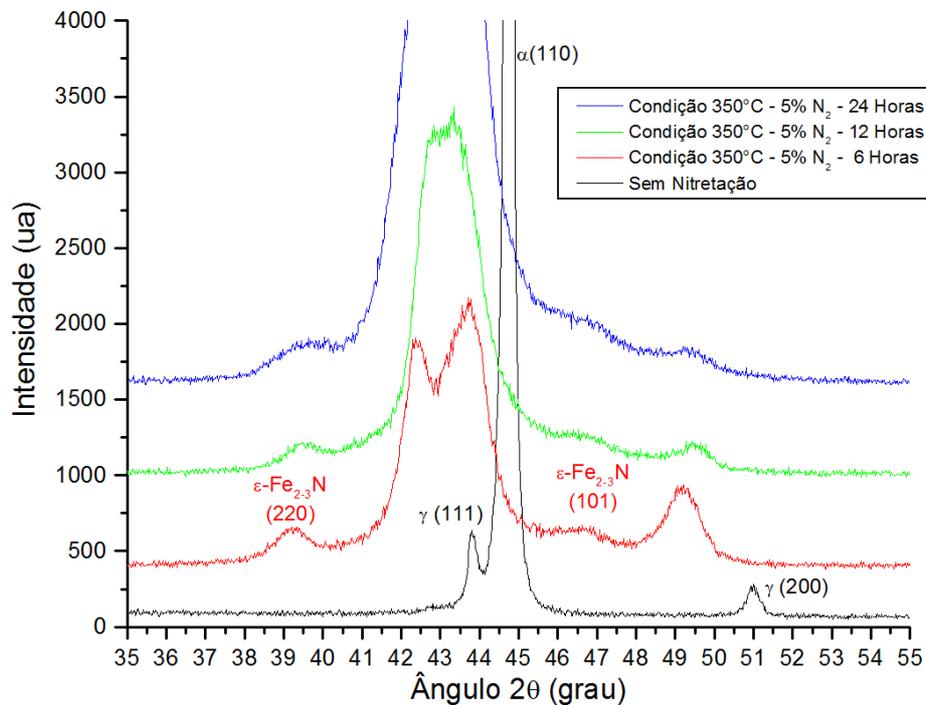
### 7.5.3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A Figura 55 apresenta a condição na temperatura de 350 °C mistura gasosa de 5% N<sub>2</sub> nos tempos de nitretação de 6, 12 e 24 horas. É possível observar que em ambas as condições horas foram encontradas as mesmas fases: Fe<sub>24</sub>N<sub>10</sub> (ficha *JCPDS* 73-2103), ε-Fe<sub>3</sub>N (ficha *JCPDS* 1-1236) e as fases do material base Fe-α, sendo cúbica de corpo centrado (ficha *JCPDS* 34-396) e a fase Fe-γ, cúbica de face centrada (ficha *JCPDS* 33-0397) ambas na forma expandida α<sub>n</sub> e γ<sub>n</sub>. Por simplificação as fases Fe<sub>24</sub>N<sub>10</sub> e ε-Fe<sub>3</sub>N são apresentadas no difratograma como ε-Fe<sub>2-3</sub>N. Ausência de nitretos de cromo.

Em detalhe, na figura 56, observa-se que a intensidade do pico gama em 43,6° aumentou com o tempo de nitretação. É possível observar que em 6 horas de nitretação a intensidade relativa de alfa é maior, sendo diminuída para tempos de 12 e 24 horas de processo e, como consequência, aumento da intensidade relativa da fase gama, sendo este fato explicado pelo aumento da oferta de nitrogênio com o tempo de nitretação por plasma.

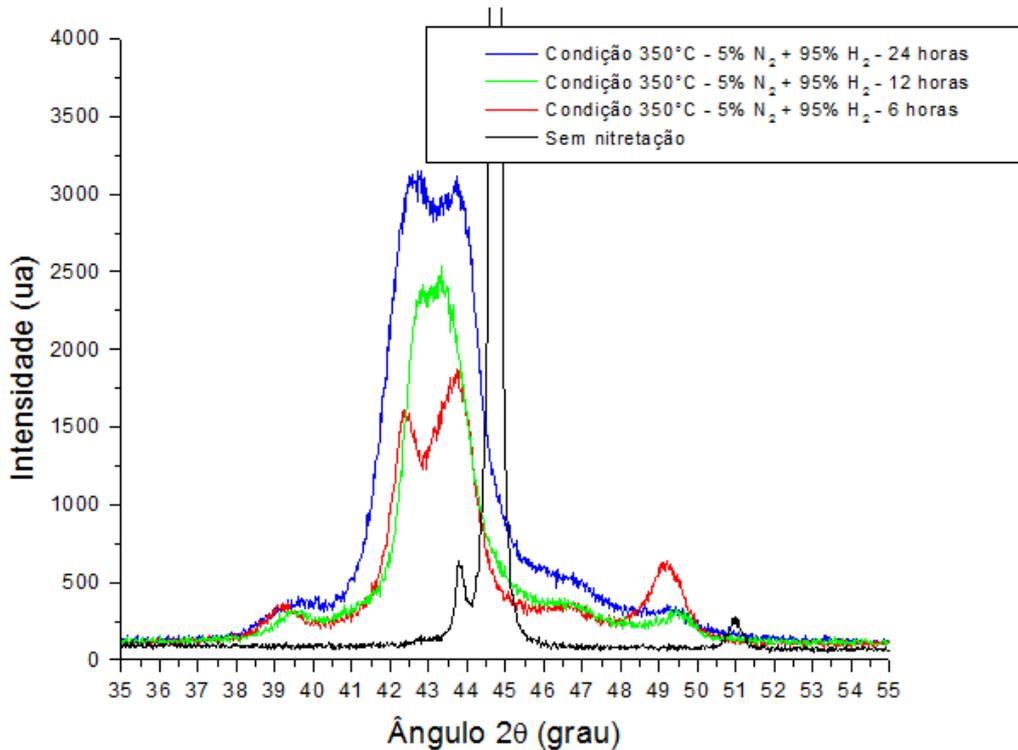


(a)



(b)

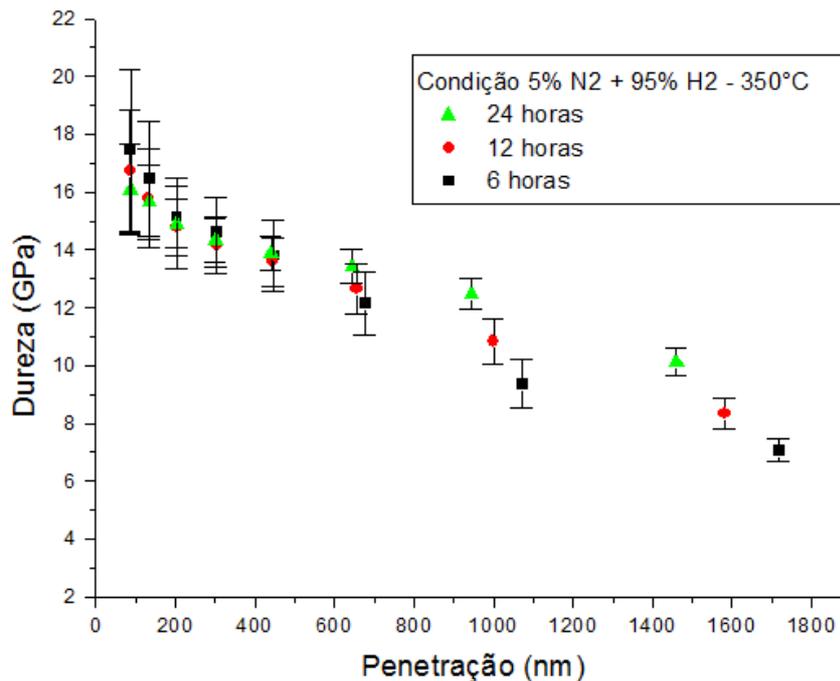
**Figura 55:** Difratoograma da superfície do material CA-6NM sem nitretação comparado com as condições nitretadas 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> por 6, 12 e 24 horas na temperatura de 350°C.



**Figura 56:** Difratograma da superfície do material CA-6NM sem nitretação comparado com as condições 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> por 6, 12 e 24 horas na temperatura de 350°C.

#### 7.5.4 – NANOINDENTAÇÃO

A Figura 57 apresenta os resultados da nanoindentação das condições nitretadas na mistura gasosa de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> temperatura de 350°C e tempo de nitretação de 6, 12 e 24 horas. É possível observar valores de dureza ligeiramente mais altos 17,5 GPa (1750 HV) para 6 horas, enquanto que com 12 horas, 17 GPa (1700 HV) e para 24 horas 16 GPa (1600 HV). Ambas as condições apresentaram comportamento semelhantes, com queda dos valores próximo à superfície.



**Figura 57:** Gráfico dos resultados obtidos, dureza x penetração nos ensaios de nanoindentação na superfície das amostras nitretadas na mistura gasosa de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> temperatura de 350 °C e tempos de nitretação de 6, 12 e 24 horas.

### 7.5.5 – RUGOSIDADE

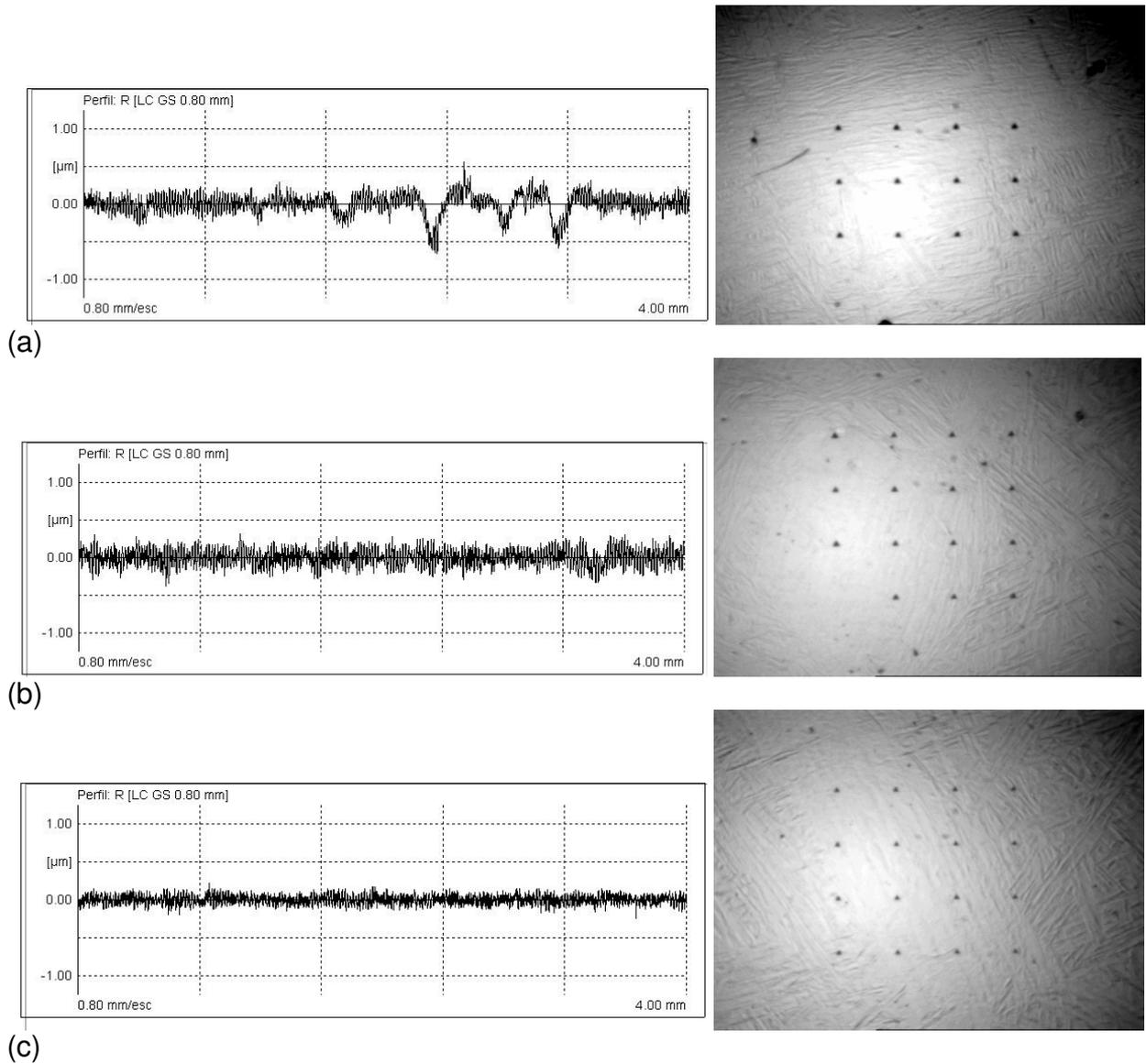
As medições de rugosidade foram realizadas conforme descrito no item 6.6.

A tabela 29 apresenta as medições realizadas na superfície das amostras nas condições nitretadas como também na condição sem nitretação. Os resultados apresentados são médios de seis medições. Foi observada que a condição de 24 horas apresentou diminuição da rugosidade, não sendo observado evidência de maior efeito de *sputtering* com o tempo de nitretação.

A figura 58 apresenta o perfil de rugosidade e aspecto da superfície das amostras nitretadas.

**Tabela 29:** Medições de rugosidade nas superfícies nitretadas na mistura gasosa de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> 350 °C nos tempos descritos abaixo.

Condição	Ra (μm)	Rmáx (μm)	Rz (μm)
Sem nitretação	0,08 ± 0,01	0,58 ± 0,01	0,47 ± 0,01
6 horas	0,09 ± 0,01	0,86 ± 0,28	0,64 ± 0,10
12 horas	0,09 ± 0,01	0,71 ± 0,07	0,62 ± 0,06
24 horas	0,05 ± 0,01	0,39 ± 0,02	0,37 ± 0,02



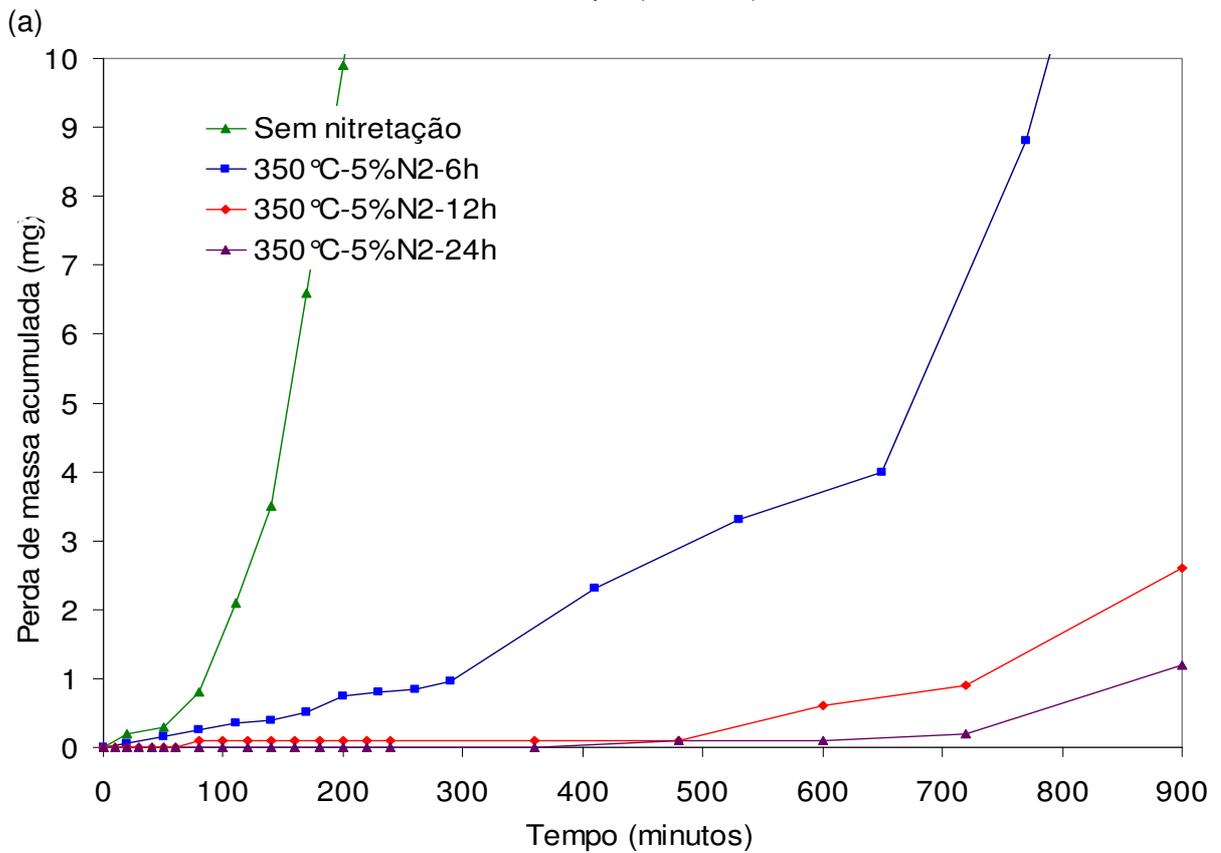
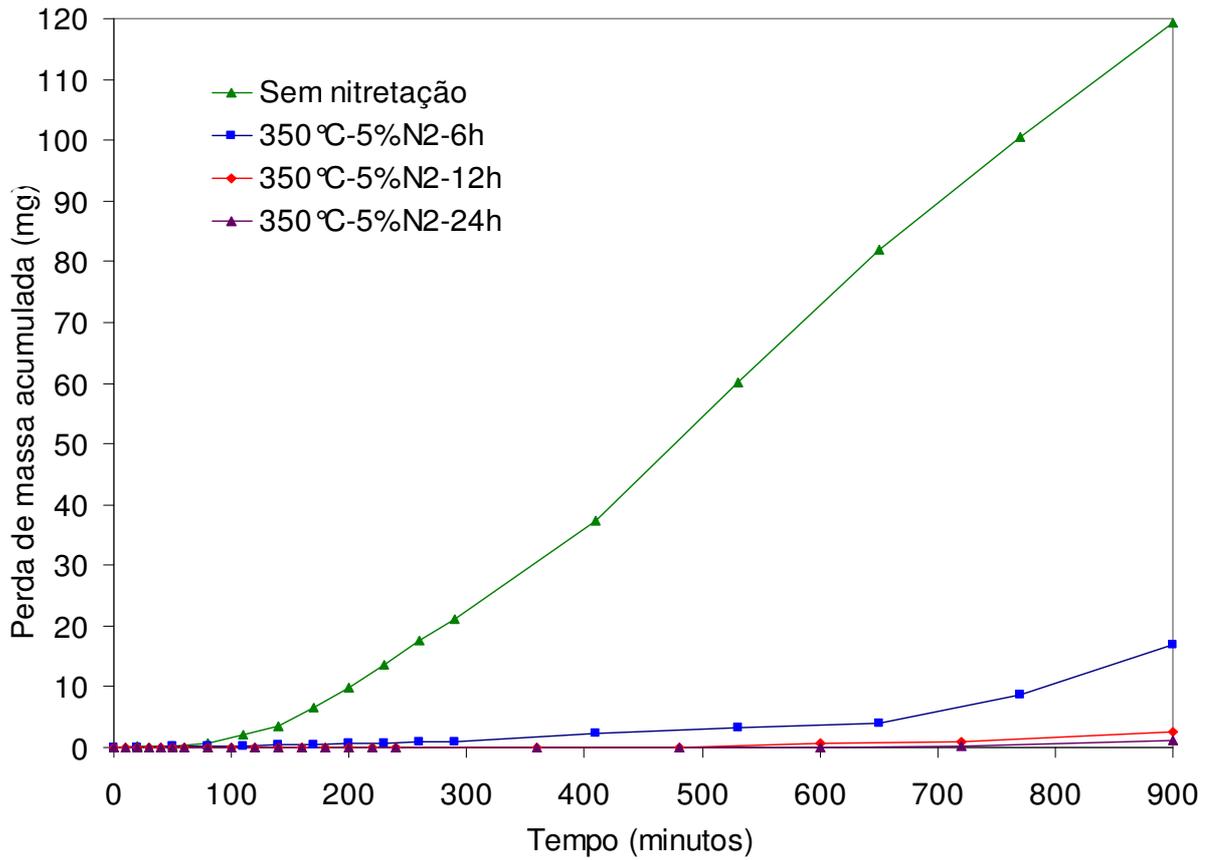
**Figura 58:** Local de medição da rugosidade em superfícies nitretadas nas condições 350 °C, 5% N<sub>2</sub>; (a) 6 horas; (b) 12 horas; (c) 24 horas.

### 7.5.6 – ENSAIO DE CAVITAÇÃO

A figura 59 apresenta os resultados dos ensaios de cavitação nas condições de nitretação 350°C, mistura gasosa de 5% N<sub>2</sub> + 95% N<sub>2</sub>, tempo de 6, 12 e 24 horas. A tabela 30 apresenta os dados do período de incubação e taxa de erosão para as condições avaliadas.

A condição com 24 horas de nitretação foi a que apresentou melhor resistência à cavitação. Este fato é devido à maior intensidade relativa da fase gama, apresentando maior tenacidade e maior capacidade de transformação de fase, podendo evoluir para martensita induzida por deformação [113]. Esta condição de 24 horas foi a que apresentou pico mais deslocado entre as condições de 6 e 12 horas, figura 56, o que garante a presença de elevadas tensões compressivas na superfície. Outro fator importante nesta condição foi a maior espessura de camada (10µm contra 4 e 6µm para as condições de 6 e 12 horas, respectivamente) e a dureza ligeiramente mais baixa, 16 GPa contra 17,5 e 17 GPa para 6 e 12 horas respectivamente, o que contribui para o aumento da tenacidade.

O maior período de incubação foi observado para a condição de 24 horas, 11 horas como também a menor taxa de erosão 0,34 mg/h confirmando o excelente comportamento no processo de cavitação.



(b)  
**Figura 59:** (a) Gráfico da perda de massa x tempo de ensaio de cavitação das condições nitretadas na temperatura de 350°C, mistura gasosa de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> tempos de 6, 12 e 24 horas. (b) Detalhe de (a).

**Tabela 30:** Perda de massa das amostras de CA-NM em função do tempo de ensaio conforme norma ASTM G32, para as condições ensaiadas em cavitação.

Condição de nitretação	Equação da reta	Período de incubação (hora)	Taxa de erosão (mg/h)
Não-nitretado	$y = 7,4x - 14,642$	1,98	7,4
5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> 6 horas	$y = 1x - 5,3317$	5,33	1,0
5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> 12 horas	$y = 0,56x - 5,9$	10,53	0,56
5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> 24 horas	$Y = 0,34x - 3,8$	11,17	0,34

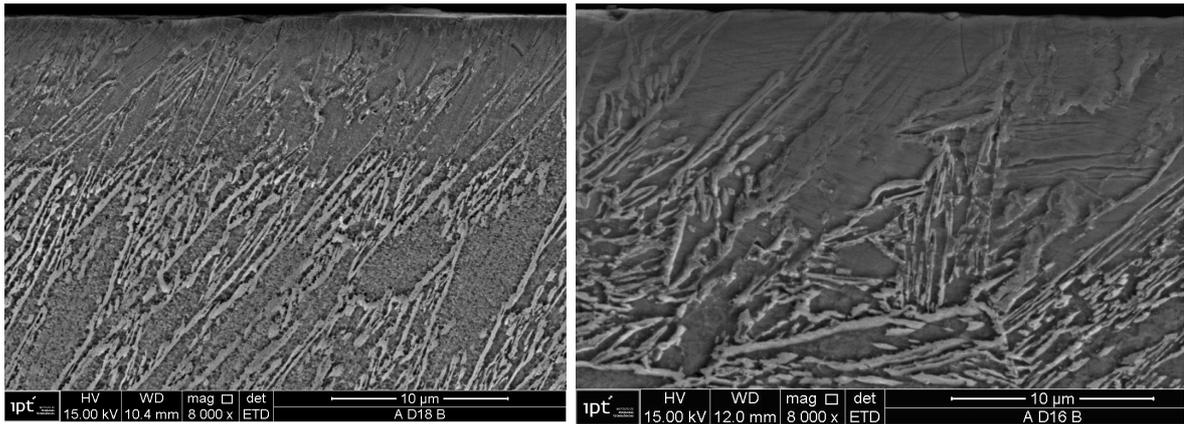
## 7.6 – COMPARAÇÃO DAS CONDIÇÕES 12 HORAS 20% N<sub>2</sub> E 24 HORAS 5% N<sub>2</sub>

Após os resultados apresentadas observou-se que duas abordagens distintas apresentaram similar resistência à cavitação. O objetivo desta comparação é estudá-las, sendo elas: 20% N<sub>2</sub> + 80% N<sub>2</sub> 12 horas e 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> 24 horas ambas na temperatura de 350 °C.

Como já apresentado, as características microestruturais destas condições, somente será abordado à análise por microscopia eletrônica da varredura, difratometria de raios-x, nanoindentação e resultados dos ensaios de cavitação.

### 7.6.1 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A figura 60 apresenta em maior aumento a seção transversal das condições de 20% N<sub>2</sub> + 80% N<sub>2</sub> 12 horas e 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> 24 horas ambas na temperatura de 350 °C.



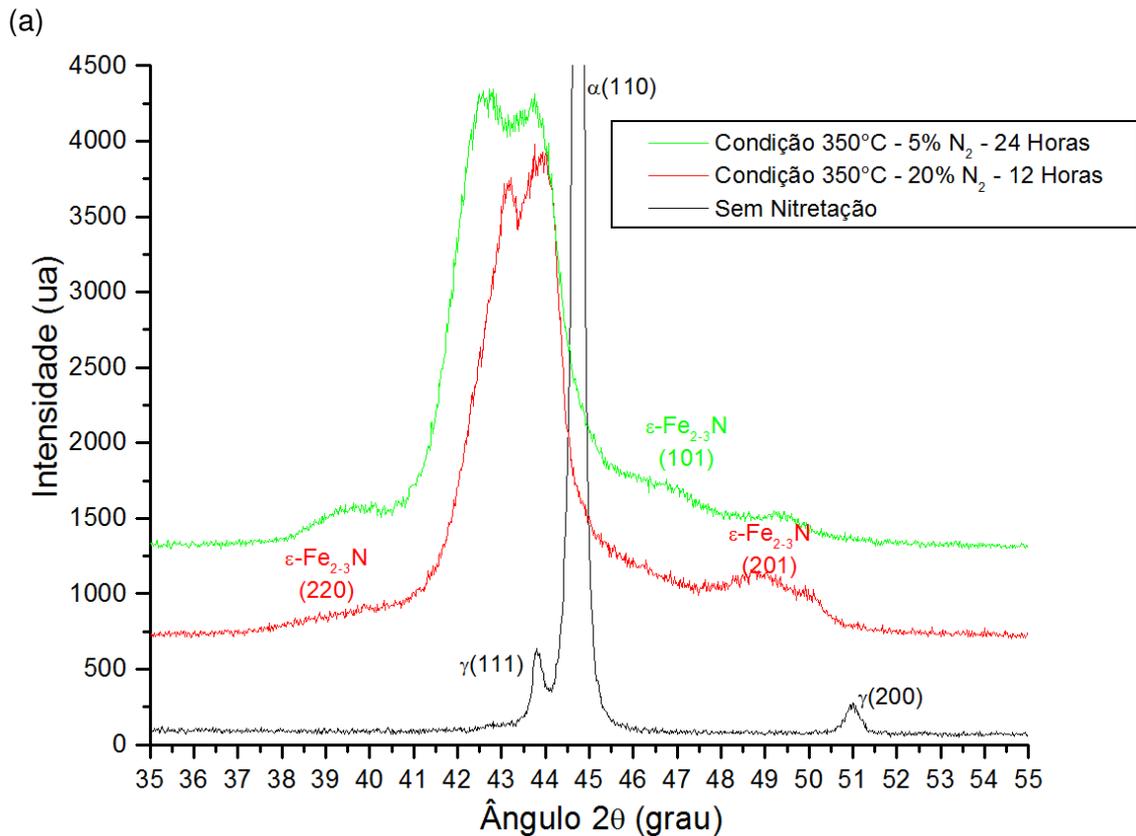
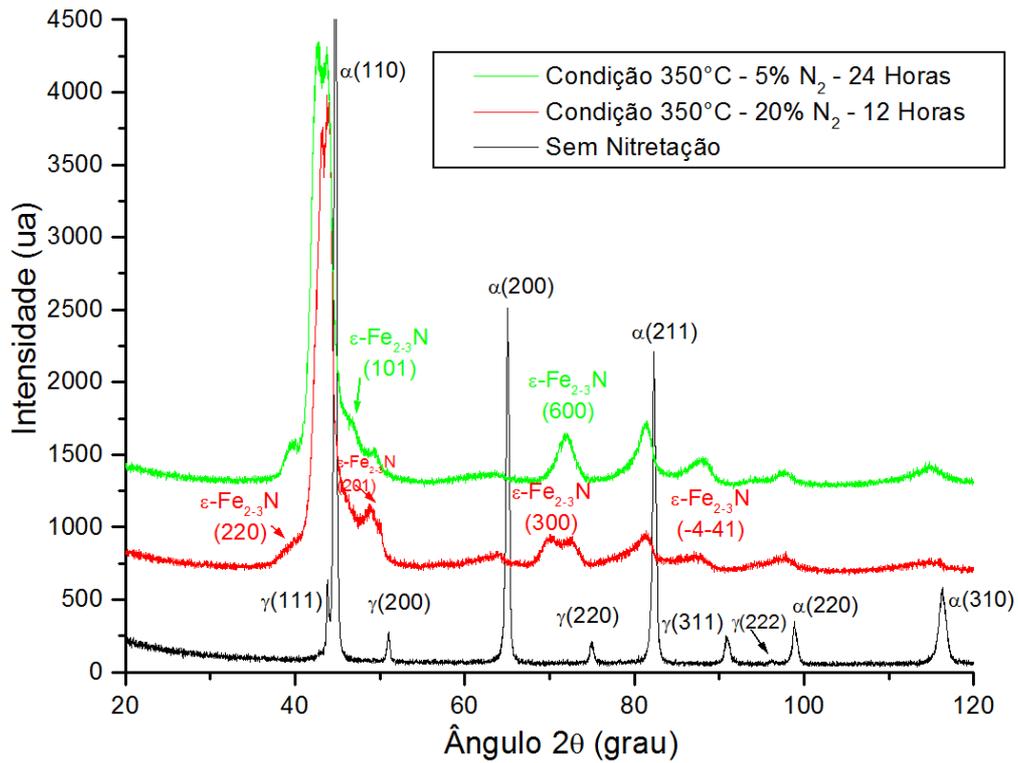
(a) (b)  
**Figura 60:** Seção transversal em 8000X das condições nitretadas na temperatura de 350 °C; (a) 20% N<sub>2</sub> + 80% N<sub>2</sub> 12 horas; (b) 5% N<sub>2</sub> + 95% N<sub>2</sub> 24 horas. Ataque Marble.

### 7.6.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

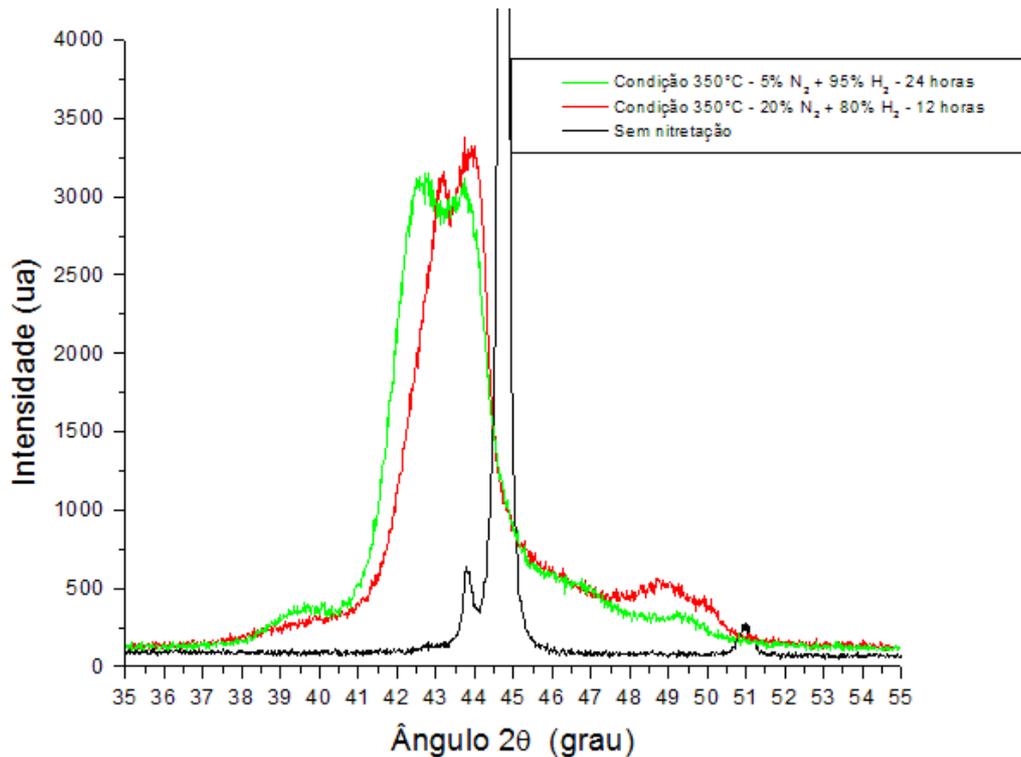
A Figura 61 apresenta as condições de nitretação na temperatura de 350 °C mistura gasosa de 20% N<sub>2</sub> + 80% N<sub>2</sub> 12 horas e 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> 24 horas conforme já discutidos nos itens 7.4.2.3 e 7.5.3, respectivamente.

Foi observado que em ambas as condições a fase gama ( $\gamma$ ) em  $2\theta$  de 43,6° aumentou sua intensidade enquanto que a fase alfa ( $\alpha$ ) diminuiu apresentado em detalhe na figura 61 (b).

É possível observar que em ambas as condições as intensidades relativas das fases são similares, estando a condição 5% N<sub>2</sub> ligeiramente acima da condição com 20% N<sub>2</sub>. Este fato está de acordo com o difratograma apresentado na figura 62. Comparativamente com a condição sem nitretação, ambas as condições nitretadas, a intensidade relativa da fase gama aumentou de forma similar, fato relacionado à maior solubilidade do nitrogênio nesta fase do que na fase alfa.



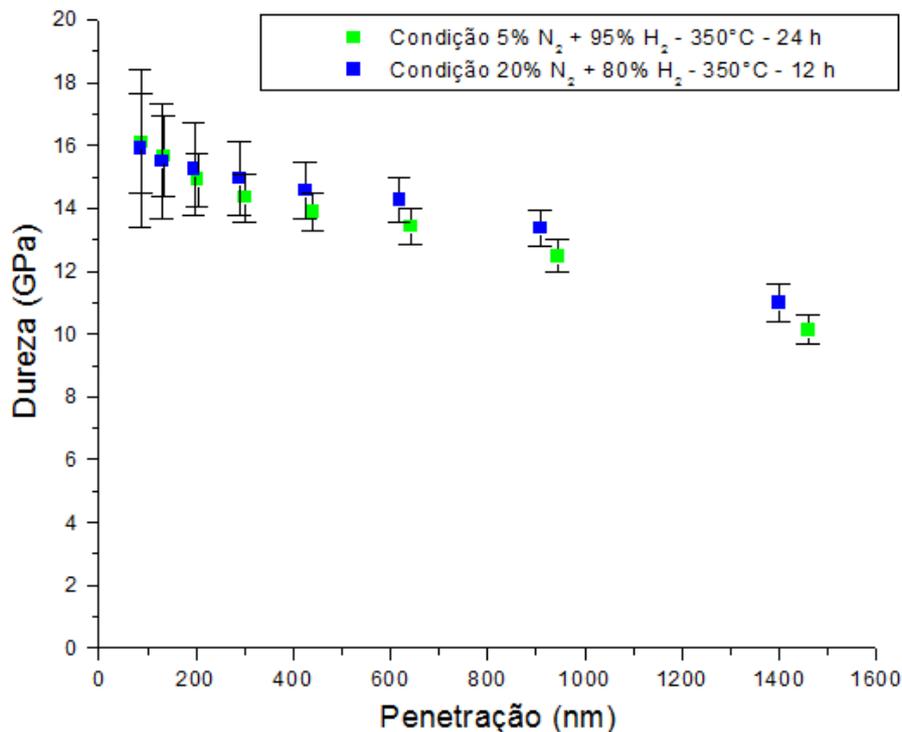
(b) **Figura 61:** Difratograma da superfície do material CA-6NM sem nitretação comparado com as condições 20% N<sub>2</sub> 12 horas e 5% N<sub>2</sub> 24 horas, temperatura de 350°C.



**Figura 62:** Difratograma da superfície do material CA-6NM sem nitretação comparado com as condições 20%  $N_2$  12 horas e 5%  $N_2$  24 horas, temperatura de 350°C.

### 7.6.3 – NANOINDENTAÇÃO

A Figura 63 apresenta os resultados da nanoindentação das condições nitretadas nas misturas gasosas de 20%  $N_2$  + 80%  $H_2$  12 horas e 5%  $N_2$  + 95%  $H_2$  24 horas na temperatura de 350°C. É possível observar a igualdade dos valores 16 GPa (1600 HV) assim como no comportamento à medida que aumenta a profundidade de indentação.



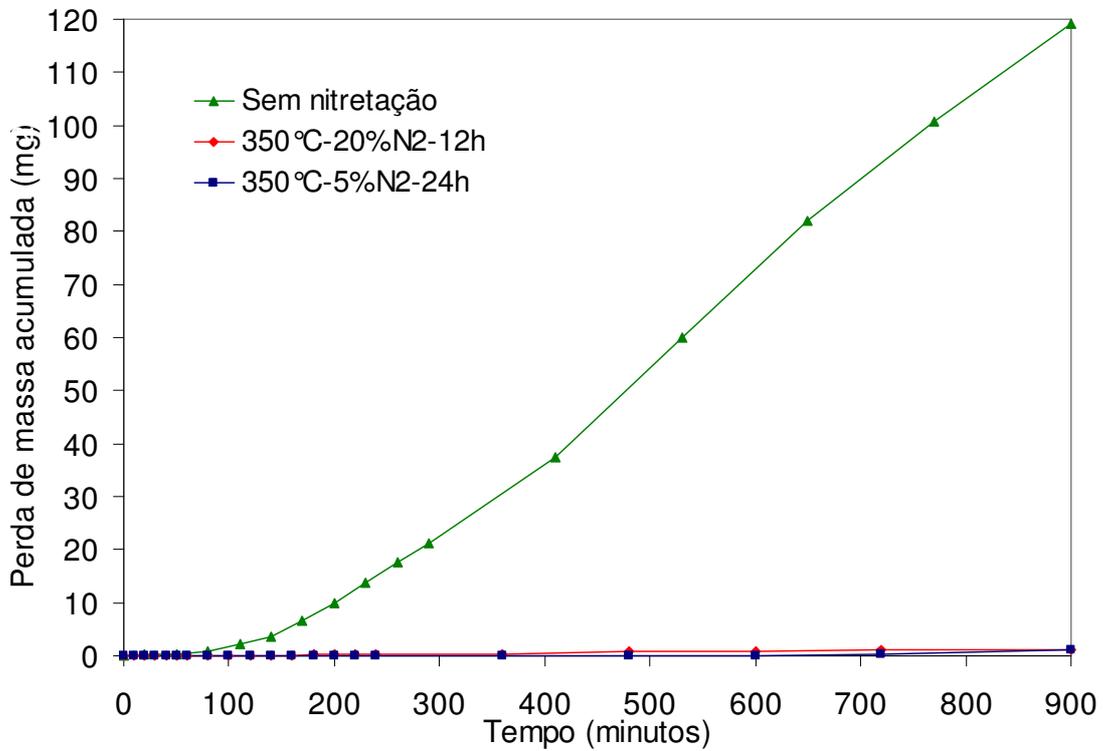
**Figura 63:** Gráfico dos resultados obtidos, dureza x penetração nos ensaios de nanoindentação na superfície das amostras nitretadas na temperatura de 350 °C na mistura gasosa de 5% N<sub>2</sub> e 20% N<sub>2</sub> e tempos de nitretação de 24 e 12 horas, respectivamente.

#### 7.6.4 – ENSAIO DE CAVITAÇÃO

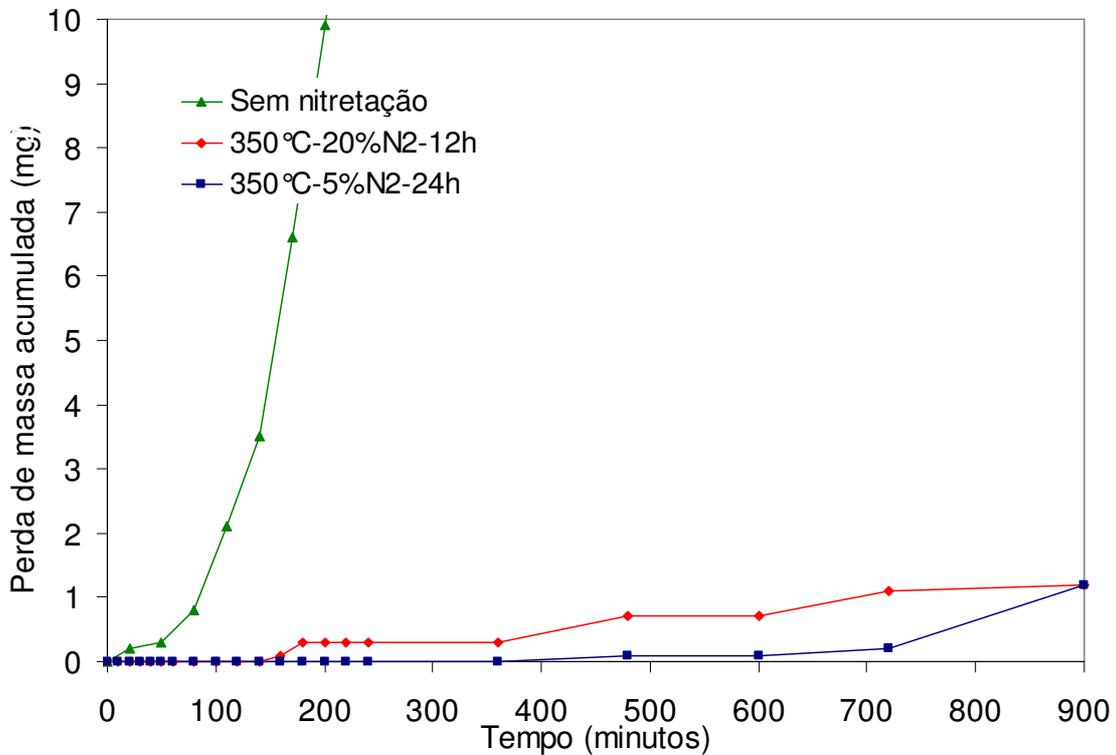
A figura 64 apresenta os resultados dos ensaios de cavitação nas condições de nitretação em 350 °C, mistura gasosa de 5% N<sub>2</sub> + 95% N<sub>2</sub>, tempo de 24 horas e mistura gasosa de 20% N<sub>2</sub> + 80% N<sub>2</sub>, tempo de 12 horas. Os resultados dos ensaios de cavitação são similares e estão de acordo com a caracterização já discutida. A tabela 31 apresenta os dados obtidos para o período de incubação e taxa de erosão.

Em detalhe, a figura 64 (b) apresenta os resultados do início do ensaio de cavitação. Observa-se que a condição com 24 horas de nitretação foi a que apresentou melhor resistência à cavitação, por ter um maior período de incubação 11 horas (tabela 31) contra 6,5 horas para 20% N<sub>2</sub>. Este fato é

devido à intensidade relativa da fase gama ser ligeiramente mais alta, sendo esta fase com elevada tenacidade.



(a)



(b)

**Figura 64:** (a) Gráfico da perda de massa x tempo de ensaio de cavitação as condições nitretadas na temperatura de 350 °C na mistura gasosas de 5% N<sub>2</sub> e 20% N<sub>2</sub> e tempos de nitretação de 24 e 12 horas, respectivamente. (b) Detalhe de (a).

De forma geral, as duas condições apresentaram propriedades na camada nitretada similares podendo estar correlacionado com as seguintes questões, a saber;

- a) a condição de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> 24 horas apresenta na mistura gasosa maior oferta de hidrogênio, altamente redutor e principal formador das espécies ativas do plasma, como nitrogênio atômico e uma tendência de menor formação de nitreto de ferro na camada obtida;
- b) a condição de 20% N<sub>2</sub> + 80% H<sub>2</sub> 12 horas apresenta mistura mais rica em nitrogênio e uma tendência de se aumentar a quantidade de nitretos de ferro na camada nitretada.

De forma comparativa, o melhor comportamento à cavitação evidenciado para a condição 5 % N<sub>2</sub> com 24 horas de tratamento poderia estar relacionado à presença de uma menor quantidade de nitreto de ferro na camada nitretada quando comparada com 20% N<sub>2</sub> 12 horas.

**Tabela 31:** Perda de massa das amostras de CA-NM em função do tempo de ensaio conforme norma ASTM G32, para as condições ensaiadas em cavitação.

Condição de nitretação	Equação da reta	Período de incubação (hora)	Taxa de erosão (mg/h)
Não-nitretado	$y = 7,4x - 14,642$	1,98	7,4
5% N <sub>2</sub> + 95% H <sub>2</sub> 24 horas	$y = 0,34x - 3,8$	11,17	0,34
20% N <sub>2</sub> + 80% H <sub>2</sub> 12 horas	$y = 0,20x - 1,3$	6,50	0,20

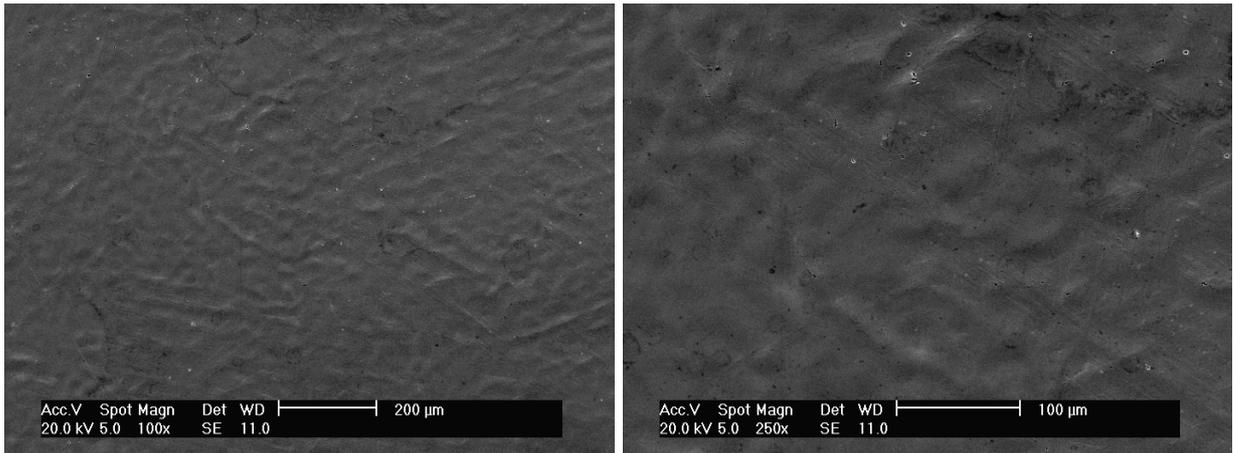
## **8 – MECANISMO DE FALHA NO PROCESSO DE CAVITAÇÃO**

Após a análise de todas as abordagens focou-se o estudo nas características da superfície nitretada após ensaio de cavitação. A seguir serão apresentadas imagens da superfície cavitada das condições de nitretação com mistura gasosa de 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> temperatura de 350°C e tempos de nitretação de 6, 12 e 24 horas.

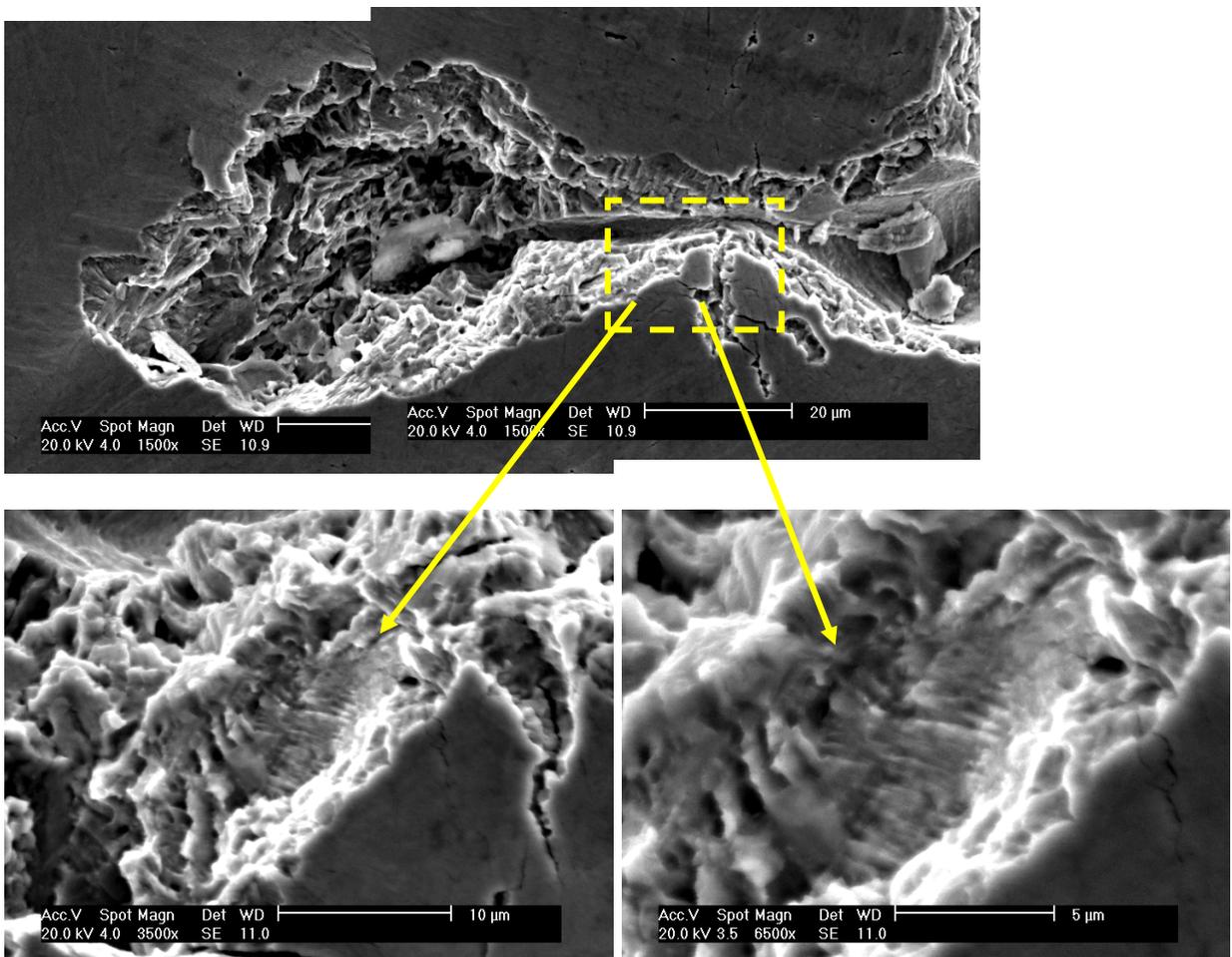
### **8.1 – CONDIÇÃO DE NITRETAÇÃO 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> – 350°C – 6 HORAS**

As figuras 65 e 66 apresentam a superfície nitretada após ensaio de cavitação em tempo parcial de 2 horas. É possível observar que ocorreu aumento da rugosidade, com aspecto de martelamento/ondulação, característico do período de incubação do ensaio de cavitação, estas ondulações acompanham a morfologia das agulhas de martensita. Este fato evidencia que a superfície apresenta boa tenacidade à fratura, mesmo com elevada dureza, sendo correlacionado à presença de fases expandidas, as quais geram tensões compressivas na superfície, benéfica à resistência à cavitação no qual transmite esforços cíclicos na superfície da amostra.

A figura 67 apresenta a superfície nitretada após ensaio de cavitação em tempo de 15 horas. Observa-se início da remoção de material, em poro de fundição próximo à superfície da amostra. Poros são responsáveis pelo início precoce da remoção de material, sendo prejudicial na resistência à cavitação [8]. É possível notar a presença de estrias de fadiga [103, 104, 109] na camada nitretada assim como no substrato CA6-NM.



**Figura 65:** Superfície nitretada em tempo de 6 horas, 350°C, 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> e cavitada por 2 horas. Observa-se aspecto de superfície que sofreu deformação devido ao processo de cavitação.

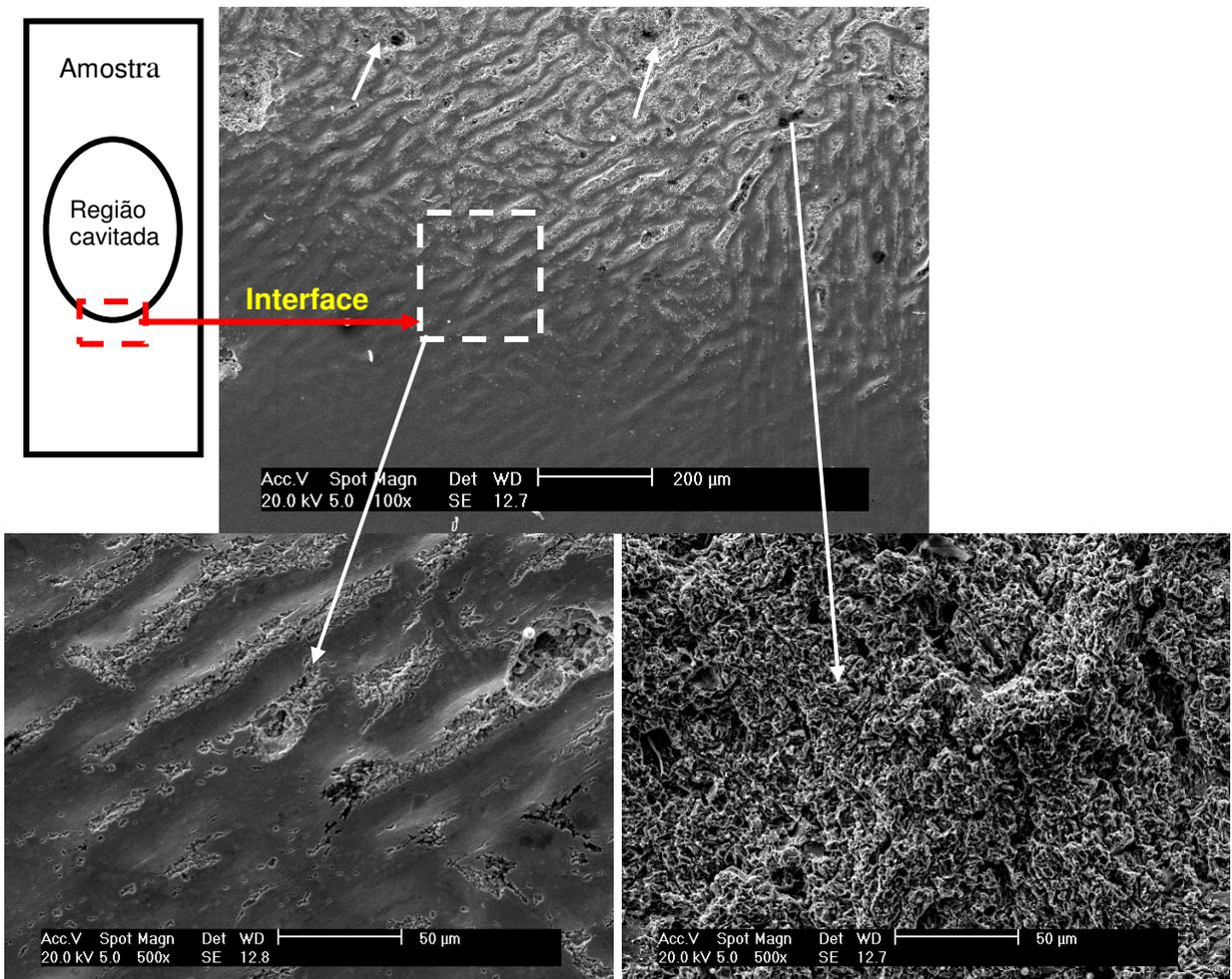


**Figura 66:** Superfície nitretada em tempo de 6 horas, 350°C – 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> e cavitada por 2 horas. Observam-se estrias de fadiga.

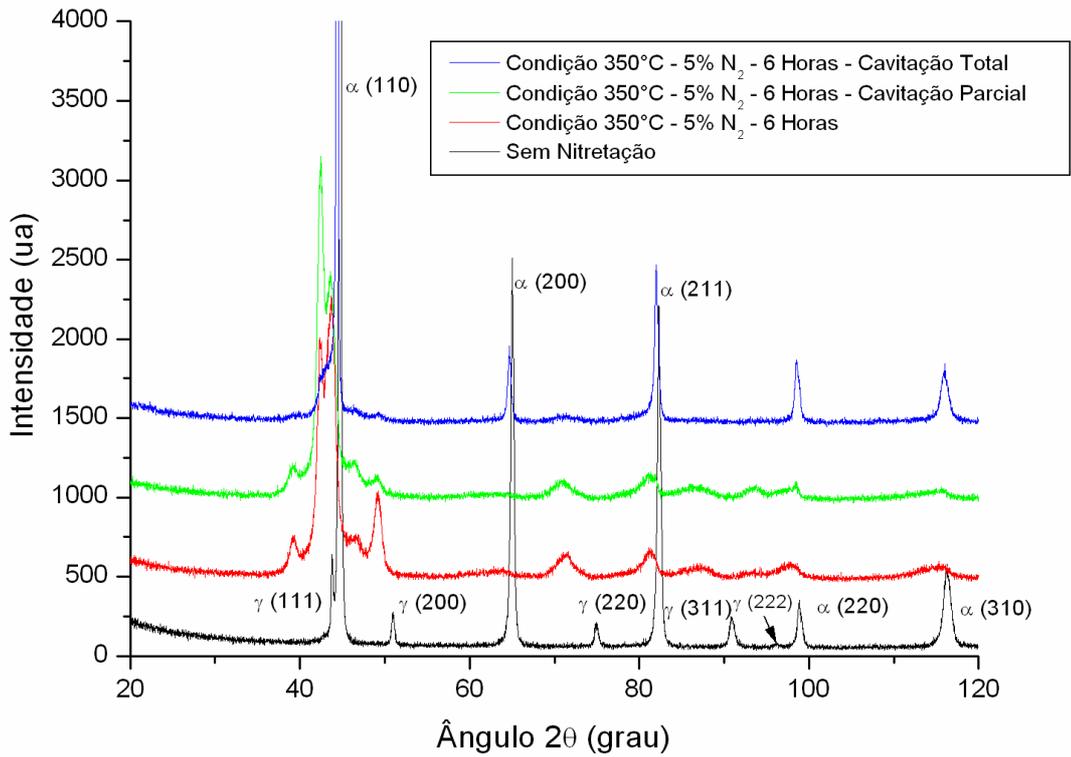
Ainda na figura 67, é possível observar que na região de interface (ver detalhamento a esquerda da figura) aspecto similar a da superfície com tempo

parcial do ensaio de cavitação e em determinadas regiões já a remoção total da camada. Como já citado, a remoção de material é mais evidente em regiões com poros [8] (originados no processo de fundição do material) indicados pelas setas em branco.

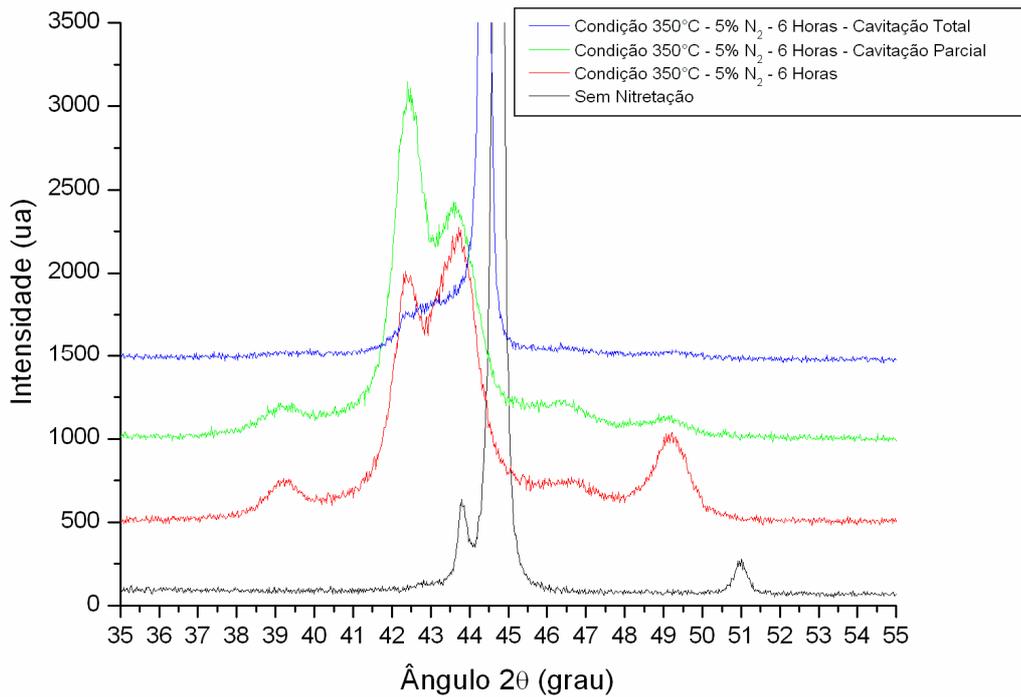
Pelo difratograma, figura 68, foi possível observar que os picos, conforme o tempo de ensaio evolui, voltam a sua posição inicial similar a condição sem nitretação, podendo ter ocorrido a transformação de fase de austenita para martensita que foi induzida por deformação [106]. Este fato é verificado pela manutenção da camada em algumas regiões, como mostrado na figura 67.



**Figura 67:** Superfície nitretada em tempo de 6 horas, 350 °C, 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> e cavitada por 15 horas. Observa-se na região de interface o mesmo aspecto do ensaio parcial de cavitação, ondulação seguindo a orientação da martensita. Já em regiões com poros, a remoção total da camada nitretada.



(a)

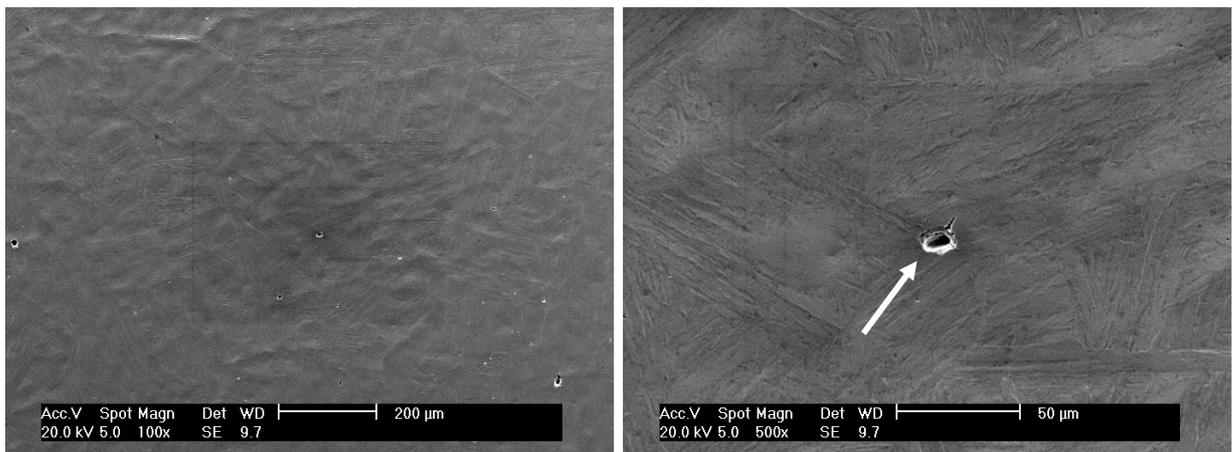


(b)

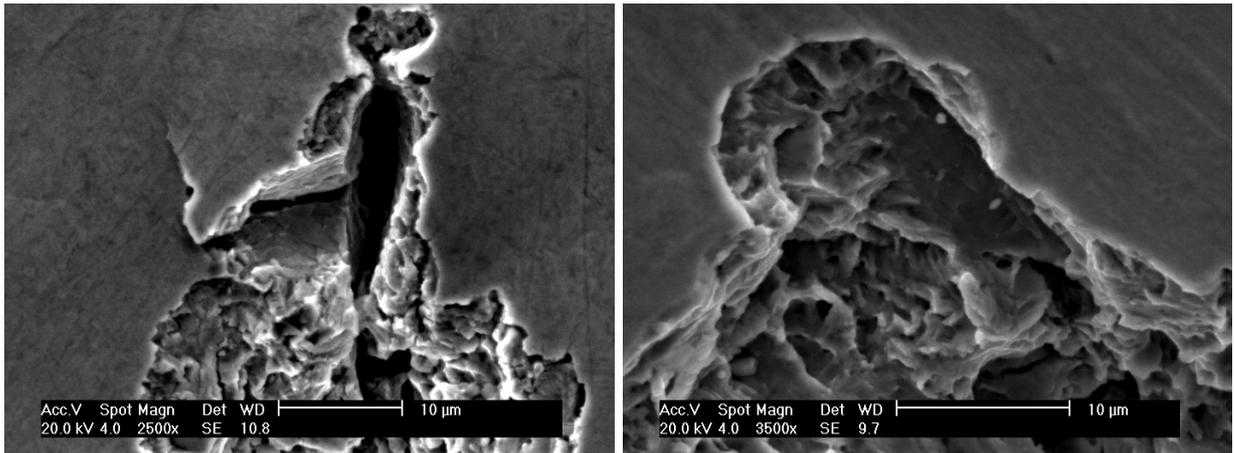
**Figura 68:** (a) Difratoograma da superfície do material CA-6NM sem nitretação comparado com a condição de nitretação de 5% N<sub>2</sub> 6 horas e após ensaio de cavitação em tempo parcial (2 horas) e total (15 horas). (b) Detalhe em  $2\theta$  de 35° a 55°.

**8.2 – CONDIÇÃO DE NITRETAÇÃO 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> – 350 °C – 12 HORAS**

As figuras 69 e 70 apresentam a superfície nitretada após ensaio de cavitação em tempo parcial de 2 horas. É possível observar as ondulações acompanhando as agulhas da martensita, porém mais tênue, quando comparado com a condição de 6 horas, confirmando o maior período de incubação, 10 horas, do processo de cavitação. Este fato evidencia que a superfície apresenta tenacidade, mesmo com elevada dureza, sendo correlacionada à presença de fases expandidas, figura 72, as quais geram tensões compressivas na superfície, benéfica para o processo de cavitação o qual transmite esforços cíclicos na superfície da amostra. Além das tensões compressivas, foi verificado pela análise do *SIMS*, item 7.4.2.4, que muito próximo à superfície está presente elevada quantidade de nitrogênio, sendo este elemento altamente estabilizador da fase gama. Este fato evidencia aumento da resistência à cavitação quando comparado com a condição de 6 horas. O trincamento e início da remoção de material foram observados em regiões com poros [8].



**Figura 69:** Superfície nitretada em tempo de 12 horas, 350 °C, 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> e cavitada por 2 horas. Observa-se deformação devido aos impactos do ensaio de cavitação. Início de remoção de material em poro, indicado pela seta.

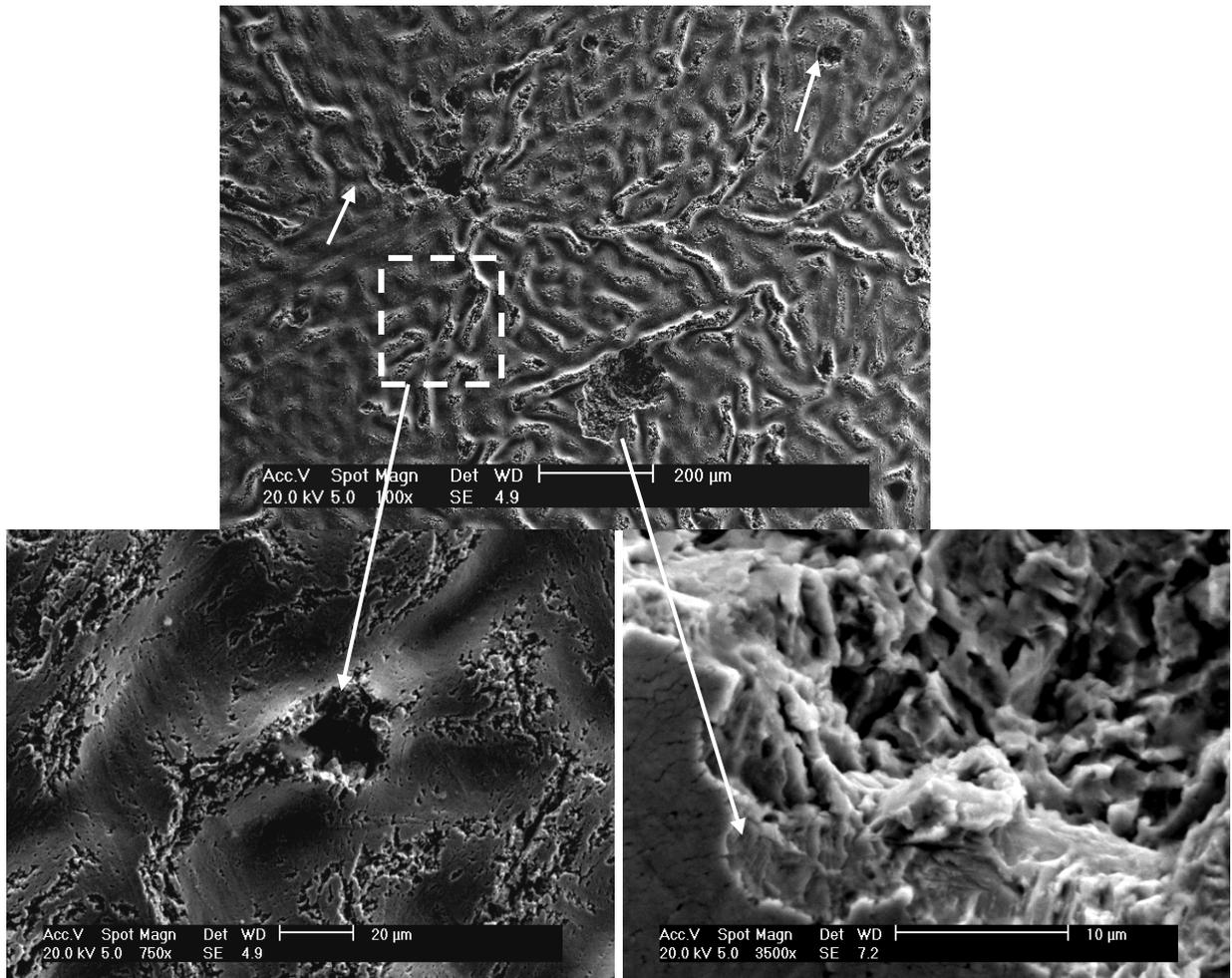


**Figura 70:** Superfície nitretada em tempo de 12 horas, 350°C, 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> e cavitada por 2 horas. Observam-se trincamento da camada a partir de poro.

A figura 71 apresenta a superfície nitretada após ensaio de cavitação em tempo de 15 horas. É possível observar que na região de interface ainda ocorre aspecto similar ao do ensaio de cavitação em tempo parcial, porém em determinadas regiões já a remoção mais pronunciada da camada. Maior remoção em regiões com poros (originado no processo de fundição do material) indicado pelas setas em branco. Observam-se estrias de fadiga [103, 104, 109] no detalhe à direita da figura 71.

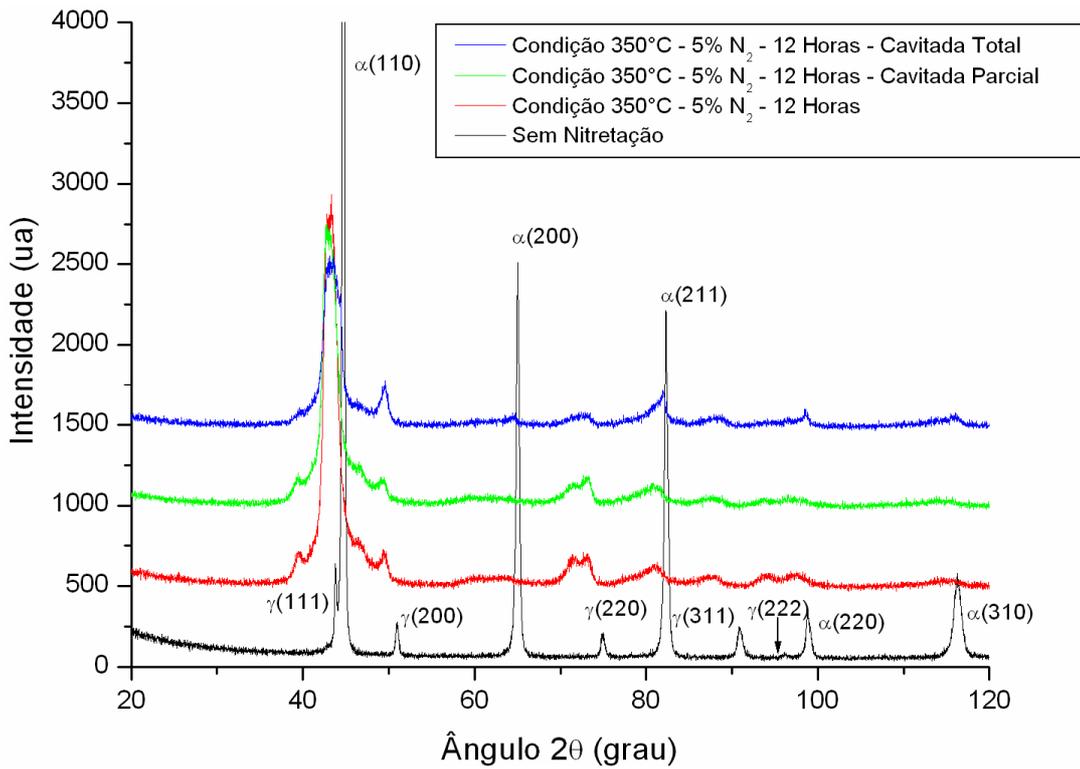
No difratograma, figura 72 é possível observar a leve tendência dos picos a voltar a sua posição original, ou seja, igual à condição sem nitretação, como também o desaparecimento dos picos de nitretos de ferro.

Comparativamente com a condição de nitretação de 6 horas, observa-se que a superfície após 15 horas de ensaio de cavitação se encontra com elevada deformação evidenciando maior tenacidade à fratura.

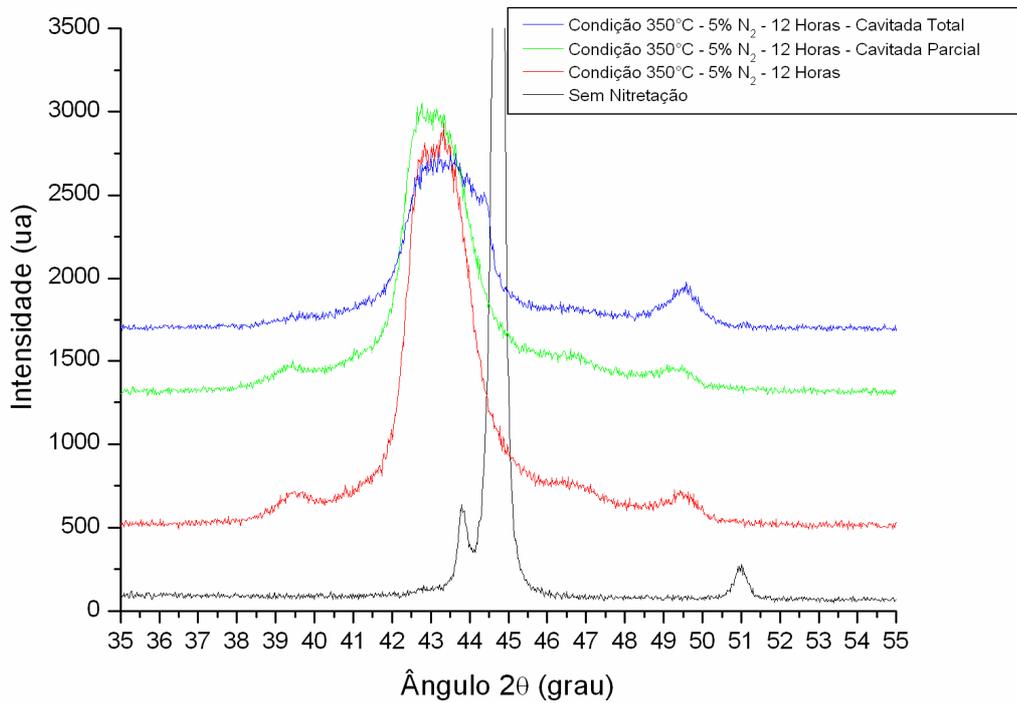


**Figura 71:** Superfície nitretada em tempo de 12 horas, 350°C, 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> e cavitada por 15 horas. Observa-se o mesmo mecanismo que em ensaio parcial de cavitação, martelamento, trincamento seguindo a orientação da martensita. Já em outra região, nucleação de trinca em poro, presença de estrias de fadiga.

Como apresentado nos difratogramas, figuras 68 e 72, a condição de 12 horas apresenta picos mais deslocados, ou seja, elevada tensão compressiva, absorvendo mais esforços do ensaio antes do início da remoção de material como também maior intensidade relativa da fase gama que também possui elevada tenacidade quando comparado com a condição de 6 horas.



(a)

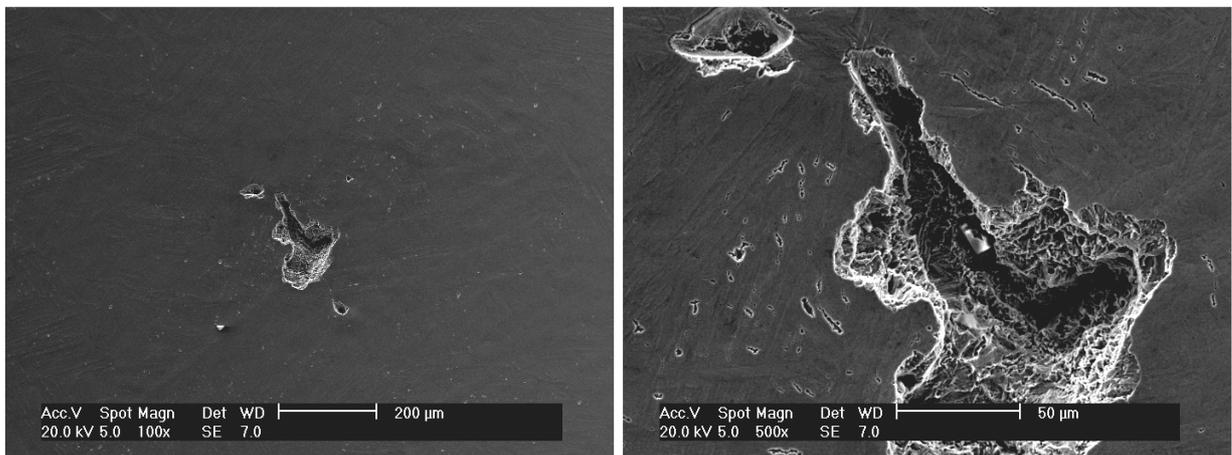


(b)

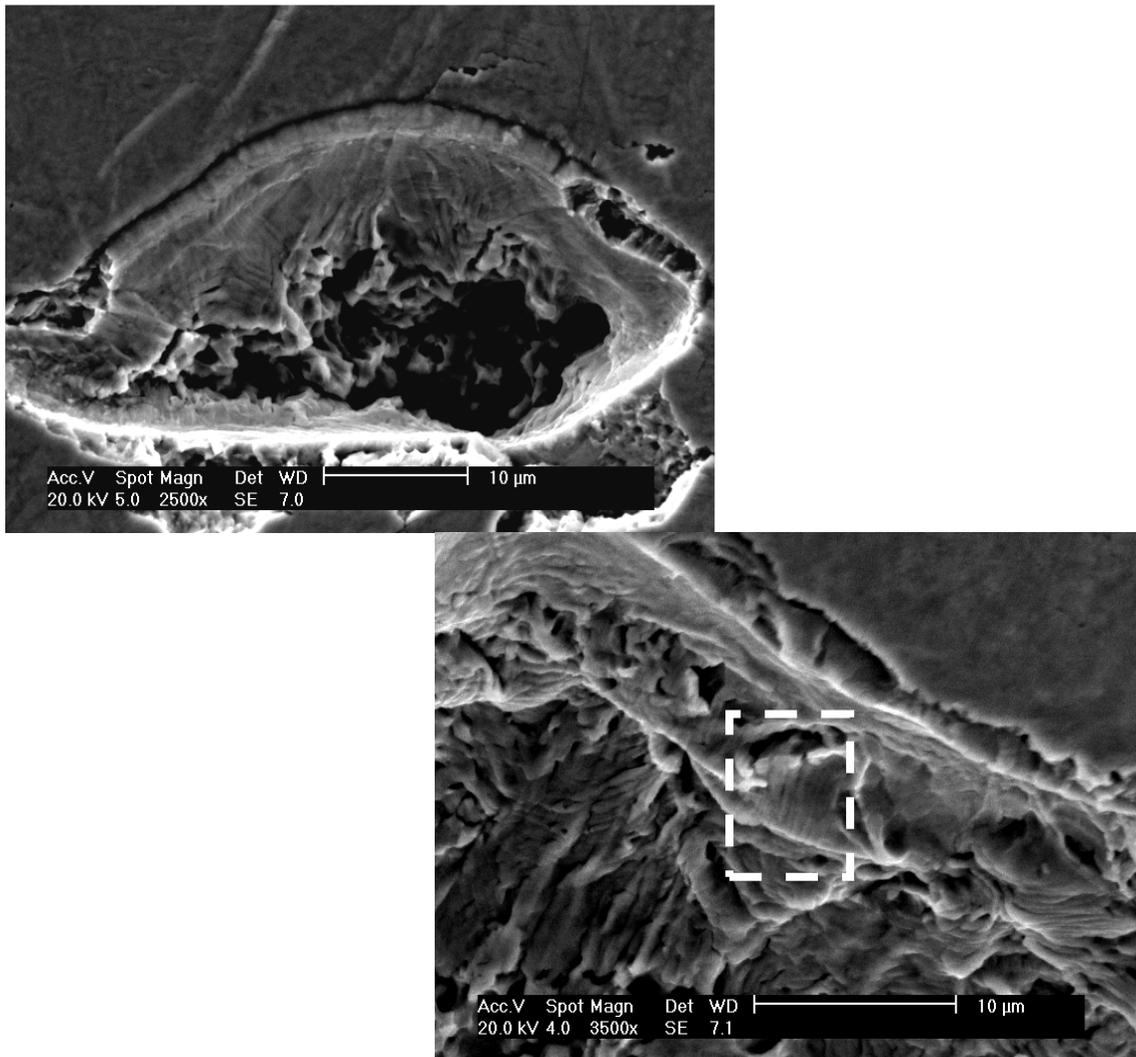
**Figura 72:** (a) Difratograma da superfície do material CA-6NM sem nitretação comparado com a condição de nitretação de 5%  $N_2$  12 horas e ensaio de cavitação em tempo parcial (2 horas) e total (15 horas). (b) Detalhe em  $2\theta$  de 35° a 55°.

**8.3 – CONDIÇÃO DE NITRETAÇÃO 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> – 350 °C – 24 HORAS**

As figuras 73 e 74 apresentam a superfície nitretada após ensaio de cavitação em tempo parcial de 2 horas. É possível observar que ocorreu aumento da rugosidade, como um aspecto de martelamento que acompanha a morfologia das agulhas de martensita, devido aos cíclicos impactos da cavitação, porém em menor intensidade quando comparado com as condições de 6 e 12 horas. Este fato evidencia que nesta condição a superfície apresenta maior tenacidade antes da remoção de material, evidenciado pelo maior período de incubação, 11 horas, sendo correlacionado às fases expandidas, gerando tensões compressivas na superfície, como também a elevada intensidade da fase gama confirmado pelos difratogramas apresentados. Na Figura 74 observam-se estrias de fadiga indicada em branco.

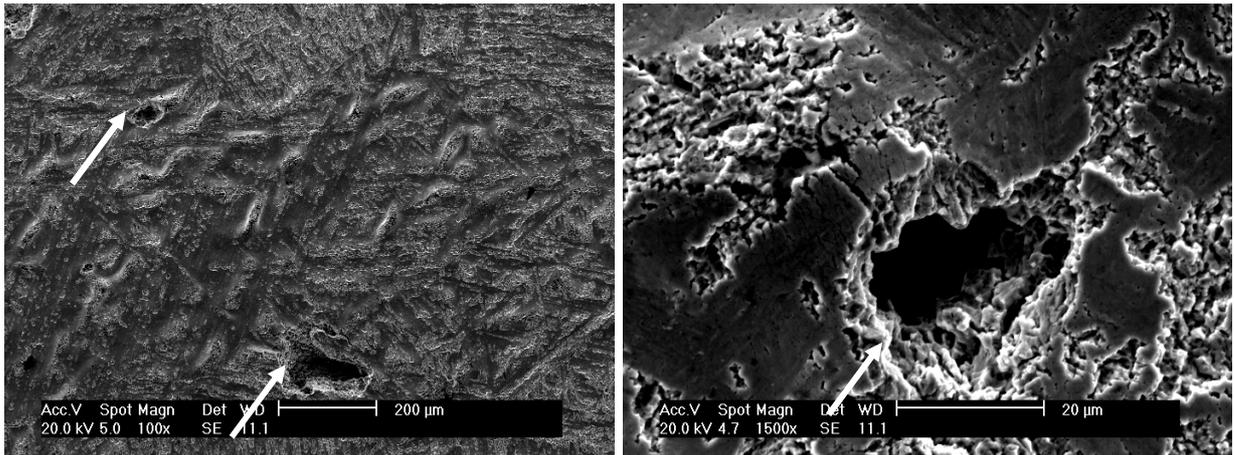


**Figura 73:** Superfície nitretada em 350 °C – 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> em tempo de 24 horas e cavitada por 2 horas. Observa-se aspecto de superfície que sofreu deformação devido aos esforços no ensaio de cavitação.



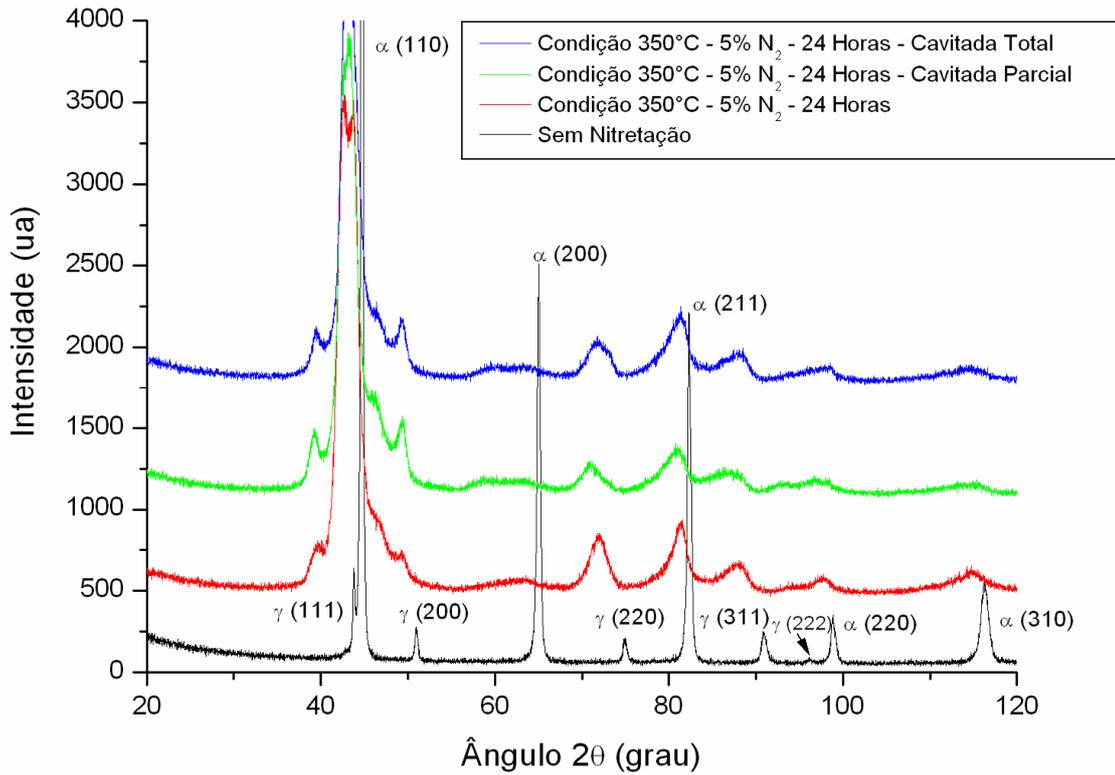
**Figura 74:** Superfície nitretada em tempo de 24 horas, 350 °C – 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> e cavitada por 2 horas. Observam-se estrias de fadiga em branco.

A figura 75 apresenta a superfície nitretada após ensaio de cavitação em tempo de ensaio total de 15 horas. É possível observar que em determinadas regiões ocorreu à remoção localizada da camada, sendo mais pronunciada em regiões com poros (originado no processo de fundição do material), indicado pelas setas em branco. Comparativamente com as condições 6 e 12 horas, a superfície apresentou ondulações mais tênues, sendo correlacionado à maior espessura de camada nitretada, maior intensidade relativa da fase- $\gamma$  como também às tensões compressivas, evidenciadas pelo grande deslocamento dos picos.

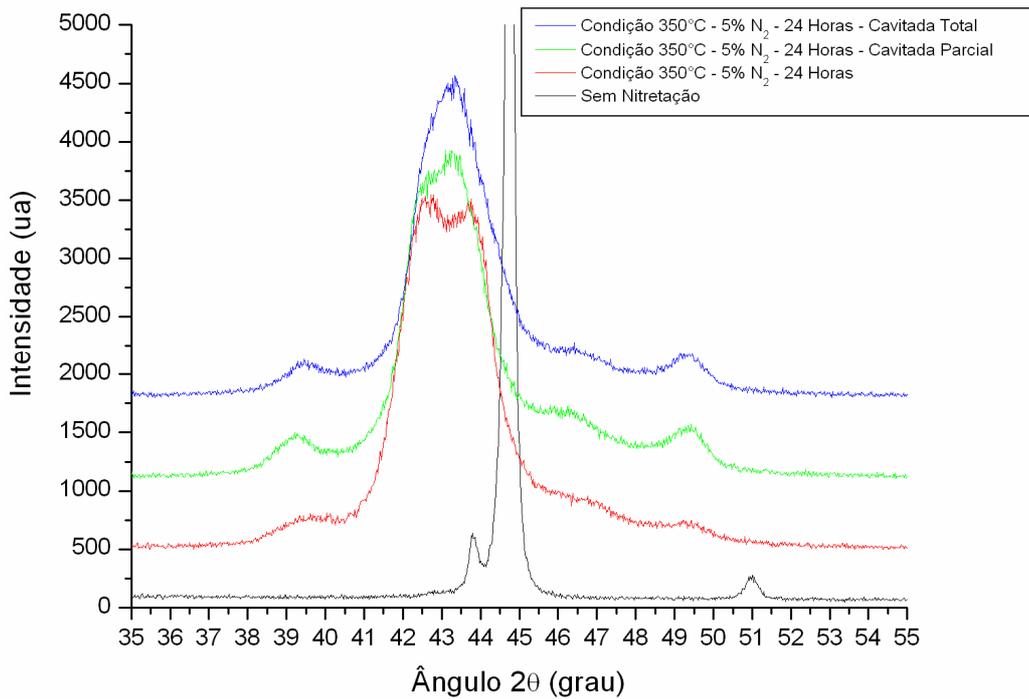


**Figura 75:** Superfície nitretada em 350°C – 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> em tempo de 24 horas e cavitada por 15 horas. Observa-se o mesmo mecanismo de martelamento, trincamento seguindo a morfologia da martensita. Presença de poros setas brancas.

Pelo difratograma, figura 76 foi observado que os picos da condição nitretada após ensaio de cavitação (tempo parcial e total) se mantém na mesma posição da condição inicial, indicando que a camada nitretada se manteve após ensaio 15 horas de ensaio de cavitação.



(a)



(b)

**Figura 76:** (a) Difratoograma da superfície do material CA-6NM sem nitretação comparado com a condição de nitretação de 5% N<sub>2</sub> 24 horas e ensaio de cavitação em tempo parcial (2 horas) e total (15 horas). (b) Detalhe em  $2\theta$  de 35° a 55°.

## 9 – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Com base nos resultados obtidos na abordagem I, confirma-se a alta mobilidade do cromo na temperatura de 500 °C e forte interação com o nitrogênio [41, 83] pela formação de nitretos de cromo em todas as misturas gasosas utilizadas. A formação desses nitretos promove a diminuição da resistência à corrosão pelo empobrecimento da matriz de cromo, o qual é responsável por garantir a característica de inoxidabilidade do aço, quando presente em solução sólida para valores mínimos de 12% em peso. A baixa tenacidade verificada nos ensaios de cavitação para estas camadas nitretadas deve-se não somente a sua elevada dureza, mas principalmente devido à ocorrência de fases precipitadas, no caso CrN para as misturas 5 e 10% N<sub>2</sub>, como também devido à formação de camadas polifásicas contendo as fases  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N e  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N, além da fase CrN para a mistura de 20% N<sub>2</sub>, as quais ainda apresentam comportamento dilatométrico diferenciados. O fato da mistura de 5% N<sub>2</sub> ter apresentado uma camada enriquecida com nitrogênio menos espessa, aliada a uma distribuição muito mais refinada das fases, justifica, por fim, sua maior resistência à cavitação, quando comparado com a camada obtida para a mistura de 10% N<sub>2</sub>.

Após o estudo com a temperatura de 500 °C (abordagem I), a temperatura de nitretação foi diminuída até 300 °C, mantendo-se a mistura gasosa de 5% N<sub>2</sub> (abordagem II). Foi verificado que a temperatura ideal para correlacionar resistência à cavitação e à corrosão é a de 350 °C, condição que resulta no aumento da quantidade relativa de austenita (fase Fe- $\gamma$ ) em relação à matriz martensítica revenida do aço estudado, pela formação de fases

expandidas Fe- $\alpha$  (CCC) e Fe- $\gamma$  (CFC) e na não-precipitação de nitretos de cromo (CrN e/ou Cr<sub>2</sub>N). A baixa temperatura de tratamento, neste caso, resultando em uma muito baixa mobilidade do cromo na matriz rica em ferro explica a ausência de formação de nitretos de cromo a 350 °C, garantindo-se a manutenção da resistência à corrosão. Para alguns casos, inclusive, têm-se verificado a melhoria do comportamento do material à referida propriedade, conforme observado em estudos anteriores para diferentes aços [11, 41, 43, 83]. Com relação à resposta do material tratado em baixa temperatura (350 °C), evidenciada por um maior período de incubação no ensaio de cavitação, em relação ao material não-tratado, deve-se enfatizar que o nitrogênio, por ser intersticial, acomoda-se entre os átomos do reticulado cristalino causando a expansão do parâmetro de rede. Tal fato resulta na obtenção das fases metálicas expandidas Fe- $\alpha$  (CCC) e Fe- $\gamma$  (CFC), o que é evidenciado pelo deslocamento dos respectivos ângulos de difração  $2\theta$  de 44,5° (fase alfa) e 43,6° (fase gama) para valores menores de cerca de 1 a 2°, bem como pelo alargamento dos respectivos picos de difração. A obtenção das fases metálicas expandidas tende a aumentar significativamente a tenacidade da superfície do material tratado, diferentemente das fases nitretos, as quais, quando presentes na superfície, na forma de camada de nitretos tendem a ser duras e frágeis. Por sua vez, um significativo aumento da tenacidade superficial pode ser esperado à medida que um aumento da quantidade relativa da fase Fe- $\gamma$  (CFC) é verificado em relação à da fase matriz, Fe- $\alpha$  (CCC). Esta hipótese se explica pelo fato da estrutura CFC ser caracteristicamente de empacotamento fechado, apresentando um total de 12 sistemas principais de escorregamento cristalino, por onde a deformação plástica tende a ocorrer preferencialmente e com a

menor energia despendida possível, para a movimentação de discordâncias. Ambos os fatos auxiliam a explicar o porquê da obtenção de um maior período de incubação no ensaio de cavitação nos referidos ensaios realizados.

Na sequência, objetivando-se verificar a influência da mistura gasosa e do tempo de nitretação, na temperatura de 350 °C, foram realizados experimentos para tempos de 6 e 12 horas de nitretação, para misturas gasosas de 5% N<sub>2</sub> e 90% N<sub>2</sub> (abordagem III). De forma genérica, para a mistura de 5% N<sub>2</sub> observou-se com o aumento do tempo, a tendência de se aumentar a quantidade relativa da fase Fe-γ (CFC) em relação à da fase matriz na superfície tratada, resultando na melhoria do comportamento à cavitação para este caso. Deve-se ressaltar que para a mistura de 90% N<sub>2</sub>, com o aumento do tempo de tratamento para 12 horas, o mesmo não foi evidenciado, já que os resultados da difração de raios-x indicam diminuição da intensidade relativa da fase Fe-γ (CFC), fase que possui elevada tenacidade, em relação à da fase Fe-α (CCC). Além disso, pode-se notar a obtenção de picos não muito deslocados das fases metálicas, apresentando aspecto similar à da condição não nitretada, o que resulta na diminuição da capacidade da superfície de absorver os impactos do processo de cavitação e na piora do comportamento a cavitação, neste caso. O resultado obtido para a mistura de 90% N<sub>2</sub> com tempo de 12 horas, pode ser atribuído também ao arrancamento de átomos de nitrogênio incorporados na superfície da amostra (*sputtering*), o qual tenderia a ser mais significativo para a mistura gasosa rica deste mesmo elemento. Tal fato explicaria as menores quantidades de nitrogênio observadas, a partir da caracterização por *SIMS*, bem como as menores durezas das camadas assim obtidas, para longos tempos de tratamento. Outro aspecto a ser considerado e

que poderia contribuir decisivamente para a menor quantidade de nitrogênio medida nas superfícies tratadas com misturas de 90% N<sub>2</sub> durante 12 horas pode estar relacionado ao fato de que a quantidade de espécies reativas de hidrogênio diminui significativamente com a diminuição de sua fração volumétrica na mistura de tratamento [89]. Neste caso, o filme de óxido, caracteristicamente presente na superfície de aços inoxidáveis, demoraria mais tempo para ser desestabilizado, dificultando a entrada do nitrogênio atômico na superfície tratada. É importante ressaltar que com o aumento do tempo de tratamento, as paredes do ânodo (anteparos térmicos + paredes internas da câmara de descarga elétrica) se aquecem, resultando no incremento no processo de desadsorção de umidade presente nas mesmas. A umidade à medida que é desadsorvida das referidas paredes, pode se apresentar como uma fonte adicional de oxigênio na descarga, caso o fluxo e a densidade de espécies reativas a base de hidrogênio não sejam suficientes para eliminar tal componente da descarga. Então, neste caso, haveria oxigênio na descarga para prontamente se combinar com o cromo presente nas amostras em tratamento. Tal hipótese pode ser sustentada observando-se os perfis de oxigênio medidos via *SIMS* na superfície de amostras processadas tanto com mistura de 5% quanto com 90% N<sub>2</sub>, para 12 horas. Para a mistura rica em nitrogênio (90% N<sub>2</sub>), a quantidade de oxigênio verificado nas primeiras camadas atômicas (ao longo do primeiro micron de camada) é significativamente maior. Como nesta condição a oferta de hidrogênio é muito menor, a presença de oxigênio em maior quantidade junto à superfície poderia ser responsável pela menor quantidade de nitrogênio na amostra assim tratada.

É importante ressaltar que a determinação da quantidade média de nitrogênio realizada pela técnica *WDS*, em área pré-determinada de análise na seção transversal da camada nitretada, para as condições de 5% e 90%  $N_2$  processadas por 12 horas de tratamento, indicaram valores 3 vezes superiores para a condição de mistura de 5%  $N_2$ , resultados estes que estão de acordo com o verificado pela técnica *SIMS*, quando da obtenção dos perfis de nitrogênio para estas mesmas amostras. Voltando-se ao plasma, dois aspectos merecem destaque: a) a quantidade de espécies reativas a base de hidrogênio atômico cresce significativamente com a fração volumétrica de  $H_2$  na mistura gasosa, de acordo com estudos de Kim *et alli* [89], conforme previamente mencionado; e b) para misturas com maior fração volumétrica de  $H_2$ , uma maior quantidade de íons de  $H^+$  poderia resultar em maior produção de nitrogênio atômico (N), via dissociação de moléculas de nitrogênio ( $N_2$ ), de acordo com Borges *et alli* [25]. Ambos os aspectos revisados, aliado ao fato de que o hidrogênio tende a contribuir fortemente com a limpeza da superfície, por ser elemento redutor de óxidos, fato este também confirmado nos estudos de Sharma *et alli* [23] e Figueroa *et alli* [60, 87], vão de encontro com os resultados aqui apresentados para as amostras processadas com mistura de 5%  $N_2$  + 95%  $H_2$ , onde uma maior quantidade de nitrogênio foi medida na superfície tratada, quando comparados com os resultados da mistura 90%  $N_2$  + 10%  $H_2$ . Por fim, Sharma *et alli* [23] estudando a nitretação de aços inoxidáveis austeníticos, atesta que o nitrogênio puro não é eficaz para a nitretação desse tipo de aço, conforme previamente apresentado, o que conclui a discussão deste ponto.

Voltando a atenção novamente para as medidas de nitrogênio obtidas via *SIMS*, na superfície de amostras processadas a 350° C, tanto com mistura de 5% quanto com 90% N<sub>2</sub>, para 12 horas, merece destaque o fato de se ter medido quantidades de nitrogênio na superfície (nas primeiras camadas atômicas) muito similares para ambas as condições de tratamento (valores da ordem de 30% N em átomos), o que indica que a saturação da superfície por nitrogênio tenderia a um mesmo valor, independente da mistura utilizada. Este fato poderia indicar que o hidrogênio na NPP, quando em frações volumétricas maiores na mistura gasosa, atuaria de forma mais efetiva no processo de desestabilização da camada óxida presente no aço inoxidável, possibilitando a entrada de nitrogênio atômico para dentro do material via difusão também de forma mais efetiva neste caso. Assim, para a mistura de 90% N<sub>2</sub>, o processo de desestabilização da referida camada óxida via hidrogênio despenderia um tempo maior, o que explicaria a menor profundidade de nitrogênio difundido observada para este caso.

Ainda nesta mesma abordagem, estudando-se a influência da mistura gasosa e do tempo de nitretação na temperatura de 350 °C, para o tempo de 12 horas foram realizados experimentos também com a mistura de 20% N<sub>2</sub>. De forma comparativa, os testes de cavitação indicaram a obtenção de um maior período de incubação para a condição de mistura de 5% N<sub>2</sub>, no caso de 10 horas, seguido pela condição de 20% N<sub>2</sub>, apresentando um período de incubação de 6,5 horas e, por fim, para 90% N<sub>2</sub>, onde se verificou um período de incubação da ordem de 5,3 horas. As maiores resistências à cavitação obtidas para as condições de misturas de 5% N<sub>2</sub> e 20% N<sub>2</sub> estão também diretamente relacionadas ao aumento da quantidade relativa da fase Fe-γ

(CFC), comprovada pelo aumento da intensidade do referido pico de difração e consequente diminuição da quantidade da fase Fe- $\alpha$  (CCC), martensítica, bem como, devido à saturação de nitrogênio nas superfícies tratadas, evidenciada pelo alargamento e deslocamento dos picos das fases originais, Fe- $\gamma$  (CFC) e Fe- $\alpha$ (CCC), de cerca de 1º a 2º para valores de ângulos  $2\theta$  menores, resultando na obtenção de fases metálicas expandidas.

Outro aspecto que pode facilitar o entendimento do porque do aumento da resistência à cavitação verificada para as amostras enriquecidas superficialmente com nitrogênio está associada às tensões compressivas geradas no processo de nitretação por plasma, evidenciadas pelo alargamento dos picos de ambas as fases metálicas Fe- $\gamma$  (CFC) e Fe- $\alpha$ (CCC), nos difratogramas obtidos na temperatura de 350°C, nas diferentes misturas gasosas.

A mistura de 5% N<sub>2</sub> foi adotada para a continuidade dos estudos na temperatura de 350°C, visando determinar a influência do tempo de nitretação na evolução das fases formadas e no comportamento à cavitação das amostras tratadas (abordagem IV), tendo sido estudados os tempos de nitretação de 6, 12 e 24 horas. Com o aumento do tempo de tratamento foi evidenciado o aumento da espessura da camada nitretada, respeitando-se o caráter difusivo do processo de nitretação por plasma. Com relação às fases presentes nas superfícies tratadas, verificou-se com o aumento do tempo de tratamento uma pequena tendência de crescimento na quantidade relativa da fase Fe- $\gamma$  (CFC) em relação à fase Fe- $\alpha$  (CCC) da matriz. Neste caso, a condição de tempo de 24 horas foi a que apresentou os picos mais deslocados para ambas as fases metálicas expandidas, o que garante a presença de

elevadas tensões compressivas nas superfícies tratadas. Merece destaque que esta mesma condição apresentou também a menor rugosidade superficial após tratamento, dentre todas as demais condições estudadas. Ambos estes aspectos mencionados convergem no sentido de justificar os excelentes resultados de aumento de resistência à cavitação, evidenciados pelo elevado período de incubação, o qual foi de 11 horas para esta condição de tratamento. Frise-se que na literatura especializada, resultados de grande impacto envolvendo significativos aumentos no período de incubação, dentro da grande área do presente trabalho, envolvendo a nitretação de aço inoxidável, só foram relatados por Tschiptschin [85], o qual obteve períodos de incubação da ordem de 12 horas, para amostras de aços austeníticos submetidas à nitretação gasosa em elevada temperatura, de 1150°C, e solubilizadas após resfriamento brusco visando garantir a obtenção de austenita expandida na superfície do material tratado. No presente estudo, a baixa temperatura de tratamento de 350 °C permite garantir a manutenção da microestrutura obtida após o revenimento original da liga (625° C), condição esta de extrema importância para o caso de aços martensíticos, o que seria impossível de se realizar adotando-se a nitretação gasosa em elevada temperatura e posterior solubilização do nitrogênio presente na camada nitretada.

Com relação ao aspecto superficial das amostras nitretadas e cavitadas foi observado que o mecanismo de falha no processo de cavitação das condições nitretadas em 350 °C, 5% N<sub>2</sub> + 95% H<sub>2</sub> e tempos de nitretação 6, 12 e 24 horas apresenta diferentes estágios, iniciando-se pelo aumento da rugosidade superficial, formação de ondulações que acompanham a morfologia

das fases presentes, resultante da deformação plástica imposta pelos esforços causados pelos impactos dos jatos de água e implosão das bolhas, na superfície nitretada, a qual embora com elevada dureza, apresenta tenacidade suficiente, comprovada pela formação destas mesmas ondulações. Com a evolução do processo, a remoção de material se inicia pelo trincamento da camada em regiões apresentando descontinuidades ou defeitos, como em poros observados originalmente presentes na matéria prima fundida, ou pela perda da capacidade do material de acomodar as tensões solicitantes na forma de realização de trabalho de deformação plástica, junto às fases metálicas presentes na superfície nitretada, resultando no início da falha do material, onde podem ser observadas estrias de fadiga tanto na camada nitretada como também no núcleo (bulk) do substrato tratado. Cabe ressaltar que através do acompanhamento da evolução das fases na camada nitretada na condição de 6 horas na mistura de 5% N<sub>2</sub>, por MEV e difratometria de raios-X, para as tomadas de tempo de ensaios de cavitação de 2 e 15 horas, foi verificado o desaparecimento da fase austenita expandida. A possibilidade da fase Fe- $\gamma$  (CFC) expandida por nitrogênio apresentar transformação induzida por deformação durante o processo de cavitação em martensita não pode ser descartada, porém o estudo deste fenômeno não foi aqui abordado. O efeito de transformação induzida por deformação no processo de cavitação de austenita retida em martensita foi observado nos estudos de Kwok et al. [113], para aços inoxidáveis martensíticos superficialmente fundidos por *laser*.

## 10 - CONCLUSÕES

No presente trabalho procurou-se estudar da forma detalhada a influência da alteração da superfície pela introdução de nitrogênio pela técnica de nitretação por plasma em aços inoxidáveis martensíticos CA-6NM sobre a resistência à cavitação, tendo-se chegado às seguintes conclusões:

- A utilização da temperatura de tratamento elevada, de 500 °C, não é adequada quando se deseja aumentar de modo significativo a resistência à cavitação no aço CA-6NM, em função da precipitação de fases nitretos na superfície enriquecida com nitrogênio, sendo que a utilização da mistura de 5% N<sub>2</sub> apresenta melhores resultados neste caso, pela distribuição mais homogênea e refinada nas quais as fases se apresentam na camada nitretada;
- A utilização de temperaturas mais altas de tratamento (maiores que 350 °C) é justificada apenas para o caso em que se deseja o aumento da resistência ao desgaste, sem a necessidade de manutenção da propriedade de resistência à corrosão, o que desqualifica a utilização de temperaturas elevadas de tratamento para aplicações envolvendo o problema da cavitação;
- A temperatura mais adequada para o tratamento do aço CA-6NM sob o ponto de vista de manutenção da característica de inoxidabilidade e aumento da resistência à cavitação é 350 °C;
- É possível transformar a superfície predominantemente martensítica do aço CA-6NM em uma superfície rica em austenita expandida, através da introdução do nitrogênio via tratamento assistido por plasma a baixa temperatura e misturas gasosas com baixo volume de nitrogênio, o que

se constitui em um dos mais importantes resultados apresentados no presente trabalho;

- Excelentes resultados em termos de resistência à corrosão e à cavitação no aço CA-6NM são obtidos utilizando-se a mistura de 5% N<sub>2</sub> na temperatura de 350°C e longos tempos de tratamento, decorrentes da obtenção de superfícies ricas de fase metálica austenita expandida;
- A ausência da precipitação de fases nitretos associada à obtenção de fases metálicas expandidas pelo nitrogênio na superfície do aço CA-6NM resulta em superfícies com elevadas tensões compressivas, as quais apresentam maior tenacidade quando do processo de cavitação;
- O hidrogênio presente na mistura gasosa do plasma em elevados teores volumétricos (no caso para 95% H<sub>2</sub>) apresenta papel fundamental no processo de enriquecimento superficial do aço CA-6NM com nitrogênio, sendo responsável por um processo de limpeza mais efetivo (tanto da superfície metálica do substrato como da própria descarga elétrica via fluxo adequado de gás), como por sua capacidade em produzir espécies de nitrogênio atômico conforme revisado;
- A intensidade da fase austenita e o deslocamento dos picos de difração das fases Fe- $\alpha$  e Fe- $\gamma$  aumentam com o tempo de nitretação para a condição de nitretação de 350°C e mistura com 5% N<sub>2</sub>, tendo sido verificado elevada resistência à cavitação, evidenciado por períodos de incubação superiores a 11 horas para amostras tratadas por 24 horas;
- O uso da baixa temperatura de 350°C no presente processo de nitretação torna-se um diferencial altamente importante para o tratamento da liga inoxidável martensítica CA-6NM, dado que as

mesmas são obrigatoriamente submetidas a tratamentos de revenimento após a têmpera das mesmas, diminuindo-se o risco de alteração das propriedades da matriz quando da realização da nitretação; e, por fim,

- O mecanismo de cavitação no aço CA-6NM enriquecido superficialmente com nitrogênio se inicia pelo aumento da rugosidade superficial, passando pela formação de ondulações na superfície, as quais são forte indicativos da obtenção de superfícies de adequada tenacidade, apesar de suas elevadas durezas, resultando no início da falha do material, quando a superfície tratada perde a capacidade de absorver os esforços solicitantes pelo impacto das bolhas e microjatos, podendo-se observar estrias de fadiga tanto na camada nitretada como também no núcleo (*bulk*) do substrato tratado.

## 11 – RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A respeito da execução de trabalhos futuros, sugere-se;

- Estudar de modo detalhado, no aço CA-6NM, a possibilidade da fase Fe- $\gamma$  (CFC) expandida por nitrogênio apresentar transformação induzida por deformação em martensita durante o processo de cavitação.
- Expandir o estudo do aço CA-6NM nitretado por plasma na condição de 20% N<sub>2</sub> + 80% H<sub>2</sub> para diferentes parâmetros de tratamento.
- Estudar de forma aprofundada, a influência da rugosidade em amostras de aço nitretada por plasma sobre o processo de cavitação.
- Estudar a resistência à corrosão do aço CA-6NM em função da modificação da rugosidade superficial pelo processo de nitretação por plasma.

## 12 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FOLKHARD, E. **Welding Metallurgy of Stainless Steels**. Springer-Verlag Wien New York, 1988, p. 179-185.
- [2] GRACIOSO, J. F. F. **Efeito das Condições de Têmpera na Microestrutura e Propriedades Mecânicas de um Aço Inoxidável Martensítico Fundido CA6NM**. Florianópolis, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, p. 06.
- [3] FOLKHARD, E. **Welding Metallurgy of Stainless Steels**. Springer-Verlag Wien New York, 1988, p. 23.
- [4] GOOCH, T. G. **Heat Treatment of Welding 13%Cr-4%Ni Martensitic Stainless Steel for Sour Service**. Welding Research Supplement. July, 1995, p. 213-222.
- [5] BILMES, P.D.; LIORENTE, C.L.; PÉREZ I. J. **Toughness and microstructure of 13Cr4NiMo high strength steel welds**. Journal of Materials Engineering and Performance, 09 (2000) 609-615.
- [6] GRACIOSO, J. F. F. **Efeito das Condições de Têmpera na Microestrutura e Propriedades Mecânicas de um Aço Inoxidável Martensítico Fundido CA6NM**. Florianópolis, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, p. 01.
- [7] BARRA, S. R. **Influência dos Procedimentos de Soldagem Sobre a Resistência à Cavitação de Depósitos obtidos com a Utilização de Arames Tubulares de Aços Inoxidáveis Ligados ao Cobalto**. Florianópolis, 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, p. 01.

- [8] ZHAO, X. **Effect of Surface Modification Processes on Cavitation Erosion Resistance**. Curitiba, 2002. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais - PIPE) - Universidade Federal do Paraná, p. 27.
- [9] GODOY, C. et al. **Influence of Plasma Nitriding and PAPVD  $Cr_{1-x}N_x$  Coating on the Cavitation Erosion Resistance of an AISI 1045 Steel**. Elsevier Surface & Coatings Technology 200 (2006) 5370 – 5378.
- [10] WANKE, C. H. **Influência da Temperatura e da Atmosfera do Plasma na Nitretação Iônica do Aço Rápido M2 Convencional e Sinterizado**, Joinville, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos Avançados) - Universidade do Estado de Santa Catarina, p. 01.
- [11] WANG, J. et al. **Effects of DC Plasma Nitriding Parameters on Microstructure and Properties of 304L Stainless Steel**. Materials Characterization 60 (2009) 197 – 203.
- [12] MENTHE, E.; RIE, K. T. **Further Investigation of the Structure and Properties of Austenitic Stainless Steel after Plasma Nitriding**. Surface and Coatings Technology 116–119 (1999) 199–204.
- [13] XI, Y.; LIU, D.; HAN, D. **Improvement of Erosion and Erosion–Corrosion Resistance of AISI 420 Stainless Steel by Low Temperature Plasma Nitriding**. Applied Surface Science 254 (2008) 5953–5958.
- [14] MENTHE, E. et al. **Improvement of the Mechanical Properties of Austenitic Stainless Steel after Plasma Nitriding**. Surface and Coatings Technology 133-1134 (2000) 259-263.
- [15] XI, Y.T et al. **Improvement of Mechanical Properties of Martensitic Stainless Steel by Plasma Nitriding at Low Temperature**. Acta Metall. Sin.(Engl. Lett.) v. 01.21 No.1 p. 21-29 Feb. 2008.

- [16] ABEDI, H.R.; SALEHI, M.; YAZDKHSTI, M. **Novel Plasma Nitriding–Oxidizing Duplex Treatment of AISI 316 Austenitic Stainless Steel.** *Materials Letters* 64 (2010) 698–701.
- [17] STINVILLE, J.C. et al. **Plasma Nitriding of 316L Austenitic Stainless Steel: Experimental Investigation of Fatigue Life and Surface Evolution.** *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) 1947–1951.
- [18] OLZON-DIONYSIO, M.; et al. **Influences of Plasma Nitriding Edge Effect on Properties of 316L Stainless Steel.** *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) 3623–3628.
- [19] GAJENDRA, P. S. et al. **Effect of Surface Roughness on the Properties of the Layer Formed on AISI 304 Stainless Steel after Plasma Nitriding.** *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 5807–5811.
- [20] BUHAGIAR, J.; LI, X.; DONG, H. **Formation and Microstructural Characterisation of S-phase layers in Ni-free Austenitic Stainless Steels by Low-Temperature Plasma Surface Alloying.** *Surface & Coatings Technology* 204 (2009) 330–335.
- [21] LI, C. X.; BELL, T. **Corrosion Properties of Active Screen Plasma Nitrided 316 Austenitic Stainless Steel.** *Corrosion Science* 46 (2004) 1527–1547.
- [22] TUCKART, W.; FORLERER, E.; LURMAN, L. **delayed Cracking in Plasma Nitriding of AISI 420 Stainless Steel.** *Surface & Coatings Technology* 202 (2007) 199–202.
- [23] SHARMA, M.K. et al. **Plasma Nitriding of Austenitic Stainless Steel in N<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>–H<sub>2</sub> dc Pulsed Discharge.** *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 2407–2413.

- [24] LARISCH, B.; BRUSKY, U.; SPIES, H. J. **Plasma Nitriding of Stainless Steels at Low Temperatures.** Surface and Coatings Technology 116–119 (1999) 205–211.
- [25] BORGES, C.F.M; HENNECKE, S.; PFENDER, E. **Decreasing Chromium Precipitation in AISI 304 Stainless Steel During the Plasma-Nitriding Process.** Surface and Coatings Technology 123 (2000) 112–121.
- [26] 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 & Coatings Technology 201 (2006) 4215–4218.
- [27] PINEDO, C. E.; MONTEIRO, W. **On The Kinetics of Plasma Nitriding a Martensitic Stainless Steel Type AISI 420.** Surface and Coatings Technology 179 (2004) 119–123.
- [28] LIANG, W. L.; JI, S.; SUN, J. **Effect of Nitriding Time on the Nitrided Layer of AISI 304 Austenitic Stainless Steel.** Surface & Coatings Technology 200 (2006) 5067 – 5070.
- [29] ALPHONSA, I. et al. **A Study of Martensitic Stainless Steel AISI 420 Modified Using Plasma Nitriding.** Surface and Coatings Technology 150 (2002) 263–268.
- [30] LI, C.X.; BELL, T. **Corrosion Properties of Plasma Nitrided AISI 410 Martensitic Stainless Steel in 3.5% NaCl and 1% HCl Aqueous Solutions.** Corrosion Science 48 (2006) 2036–2049.
- [31] CZERWIEC, U T.; RENEVIER, N.; MICHEL, H. **Low-Temperature Plasma-Assisted Nitriding.** Surface and Coatings Technology 131 (2000) 267-277.

- [32] OLZON-DIONYSIO, M. et al. **Application of Mössbauer Spectroscopy to the Study of Corrosion Resistance in NaCl Solution of Plasma Nitrided AISI 316L Stainless Steel.** Surface & Coatings Technology 202 (2008) 3607–3614.
- [33] WU, K. et al. **Research on New Rapid and Deep Plasma Nitriding Techniques of AISI 420 Martensitic Stainless Steel.** Vacuum 84 (2010) 870–875.
- [34] MOSKALIOVIENE, T. et al. **Modeling of Nitrogen Penetration in Polycrystalline AISI 316L Austenitic Stainless Steel During Plasma Nitriding.** Surface & Coatings Technology 205 (2011) 3301–3306.
- [35] NAGATSUKA, K.; NISHIMOTO, A.; AKAMATSU, K. **Surface Hardening of Duplex Stainless Steel by Low Temperature Active Screen Plasma Nitriding.** Surface & Coatings Technology 205 (2010) S295–S299.
- [36] NISHIMOTO, A. et al. **Effect of the Distance Between Screen and Sample on Active Screen Plasma Nitriding Properties.** Surface & Coatings Technology 205 (2010) S365–S368.
- [37] BRÜHL, S. et al. **Corrosion Behavior of Martensitic and Precipitation Hardening Stainless Steels Treated by Plasma Nitriding.** Surface & Coatings Technology 204 (2010) 3280–3286.
- [38] CEMIN, F. et al. **Influence of Atomic and Mechanical Attrition on Low Temperature Plasma Nitriding of Ferrous Alloys.** Materials Science and Engineering A 527 (2010) 3206–3209.
- [39] TUCKART, W.; GREGORIO, M.; IURMAN, L. **Sliding Wear of Plasma Nitrided AISI 405 Ferritic Stainless Steel.** Surface Engineering, v. 26, (2010), n° 3185.

- [40] STROZ, D.; PSODA, M. **TEM Studies of Plasma Nitrided Austenitic Stainless Steel.** *Journal of Microscopy*, v. 237, Pt 3 2010, p. 227–231.
- [41] CORENGIA, P. et al. **Microstructure and Corrosion Behaviour Of DC-Pulsed Plasma Nitrided AISI 410 Martensitic Stainless Steel.** *Surface & Coatings Technology* 187 (2004) 63-69.
- [42] XI, Y.; LIU, D.; HAN, D. **Improvement of Corrosion and Wear Resistances of AISI 420 Martensitic Stainless Steel Using Plasma Nitriding at Low Temperature.** *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 2577–2583.
- [43] GIL, L. et al. **Corrosion Performance of the Plasma Nitrided 316L Stainless Steel.** *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 4424–4429.
- [44] MENTHE, E. et al. **Structure and Properties of Plasma-nitrided Stainless Steel.** *Surface and Coatings Technology* 74 75 (1995) 412-416.
- [45] CZERWIEC, T. et al. **On the Occurrence of Dual Diffusion Layers During Plasma-Assisted Nitriding of Austenitic Stainless Steel.** *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 5289 – 5295.
- [46] ALVES, C. JR.; RODRIGUES, J.A.; MARTINELLI, A.E. **The Effect of Pulse Width on the Microstructure of d.c.-Plasma-Nitrided Layers.** *Surface and Coatings Technology* 122 (1999) 112–117.
- [47] SKOLEK-STEFANISZYN, E. et al. **Modifying the Properties of AISI 316L Steel by Glow Discharge Assisted Low-Temperature Nitriding and Oxynitriding.** *Vacuum* 85 (2010) 164-169.
- [48] SINGH, G. P. et al. **Phase Formation in Selected Surface-Roughened Plasma-Nitrided 304 Austenite Stainless Steel.** *IOP Publishing Science and Technology of Advanced Materials. Adv. Mater.* 9 (2008) 025007 (5pp).

- [49] EGAWA, M. et al. **Effect of Additive Alloying Element on Plasma Nitriding and Carburizing Behavior for Austenitic Stainless Steels.** Surface & Coatings Technology 205 (2010) S246–S251.
- [50] ÇETIN, A. et al. **A Comparative Study of Single and Duplex Treatment of Martensitic AISI 420 Stainless Steel Using Plasma Nitriding and Plasma Nitriding-Plus-Nitrogen Ion Implantation Techniques.** Surface & Coatings Technology 201 (2007) 8127–8130.
- [51] KLIAUGA, A.M.; POHI, M. **Effect of Plasma Nitriding on Wear and Pitting Corrosion Resistance of X2 CrNiNoN 22 5 3 Duplex Stainless Steel.** Surface and Coatings Technology 98 (1998) 1205-1210.
- [52] TSUJIKAWA, M. et al. **Behavior of Carbon in Low Temperature Plasma Nitriding Layer of Austenitic Stainless Steel.** Surface & Coatings Technology 193 (2005) 309 – 313.
- [53] TUCKART, W.; FORLERER, E.; IURMAN, L. **Delayed cracking in Plasma Nitriding of AISI 420 Stainless Steel.** Surface & Coatings Technology 202 (2007) 199–202.
- [54] CORENGIA P. et al. **Friction and Rolling–Sliding Wear of Dc-Pulsed Plasma Nitrided AISI 410 Martensitic Stainless Steel.** Wear 260 (2006) 479–485.
- [55] SUN, Y.; BELL, T. **Sliding Wear Characteristics of Low Temperature Plasma Nitrided 316 Austenitic Stainless Steel.** Wear 218 (1998) 34-42.
- [56] HERAS, E. et al. **Duplex Surface Treatment of an AISI 316L Stainless Steel; Microstructure and Tribological Behaviour.** Surface & Coatings Technology 202 (2008) 2945–2954.

- [57] RAMAN, S. G. S.; JAYAPRAKASH, M. **Influence of Plasma Nitriding on Plain Fatigue and Fretting Fatigue Behaviour of AISI 304 Austenitic Stainless Steel.** Surface & Coatings Technology 201 (2007) 5906–5911.
- [58] DONG, H.; ESFANDIARI, M.; LI, X.Y. **On the Microstructure and Phase Identification of Plasma Nitrided 17-4PH Precipitation Hardening Stainless Steel.** Surface & Coatings Technology 202 (2008) 2969–2975.
- [59] FERNANDES, F.A.P. et al. **Ion Nitriding of a Superaustenitic Stainless Steel: Wear and Corrosion Characterization.** Surface & Coatings Technology 204 (2010) 3087 – 3090.
- [60] FIGUEROA, C.A.; ALVAREZ, F. **On the Hydrogen Etching Mechanism in Plasma Nitriding of Metals.** Applied Surface Science 253 (2006) 1806–1809.
- [61] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM A743/A743M/95<sup>ε1</sup>**: Standard Specification For Castings, Iron-Chromium, Iron-Chromium-Nickel, Corrosion Resistant, for General Application. December 1997.
- [62] GRACIOSO, J. F. F. **Efeito das Condições de Têmpera na Microestrutura e Propriedades Mecânicas de um Aço Inoxidável Martensítico Fundido CA6NM.** Florianópolis, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, p. 07.
- [63] BILMES, P. D.; SOLARI, M.; LIORENTE, C. L. **Characteristics and Effects of Austenite Resulting from Tempering of 13Cr-NiMo Martensitic Steel Weld Metals.** Materials Characterization, 46 (2001) 285 – 296.
- [64] PEREIRA, A. S. **Desenvolvimento de Procedimento de Reparo por Soldagem em Aços Inoxidáveis Martensíticos, com Metal de Adição**

**Similar sem Tratamento Térmico Posterior.** Florianópolis, 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, p. 13.

[65] CRAWFORD, J. D. **CA6NM an Update.** 29th Annual Steel Founder's Society of America Technical and Operating Conference. 1974, p. 01-13.

[66] ASM INTERNATIONAL. **ASTM Handbook:** Stainless Steel. 2<sup>th</sup> ed, 1996, p. 73.

[67] ASM INTERNATIONAL. **ASTM Handbook:** Stainless Steel. 2<sup>o</sup> ed, 1996, p. 66-75.

[68] FOLKHARD, E. **Welding Metallurgy of Stainless Steels.** Springer-Verlag Wien New York, 1988, p. 10.

[69] LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels.** A John Wiley & Sons, INC., Publication, 2005. p. 32.

[70] **Relatório Otimização: Análise de processo e materiais atualmente utilizados** LACTEC – INSTITUTO DE TECNOLOGIA PARA O DESENVOLVIMENTO. Curitiba-PR. Documento 49, 2003.

[71] PUKASIEWICZ, A. G. M. **Propagação de Trincas por Fadiga em Juntas Soldadas do Aço Inoxidável Martensítico Tipo CA6NM.** Curitiba, 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, p. 22.

[72] PUKASIEWICZ, A. G. M. **Propagação de Trincas por Fadiga em Juntas Soldadas do Aço Inoxidável Martensítico Tipo CA6NM.** Curitiba, 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, p. 05.

- [73] NIEDERAU, HERMANN, J. **State of Development of Soft Martensitic Stainless Chromium-Nickel Steels**. Ed. Kurt H. Miska, Climax Molybdenum Company, Phoenix, 1977.
- [74] EDENHOFER, B. **Nitriding Treatments, and Their Advantages, at Temperatures Outside the Customary Range - 1. Treatments at Low Temperatures (Below 500 C)**. (1975) HTM - Haertereitechnische Mitteilungen, 30 (1), p. 21-25.
- [75] BRUNATTO, S. F. **Estudo e Desenvolvimento do Processo de Sinterização de Compactados de Ferro com Enriquecimento Superficial Simultâneo de Elementos de Liga em Descarga Elétrica de Cátodo Oco**. Florianópolis, 2000. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina.
- [76] ASM INTERNATIONAL. **ASM Handbook: Heat Treating**, 2<sup>th</sup> ed., v. 4, 1997, p. 420.
- [77] ASM INTERNATIONAL. **ASM Handbook: Heat Treating**, 2<sup>th</sup> ed., v. 4, 1997, p. 424.
- [78] FRISK, K. A. **Thermodynamic Evaluation of the Cr-N, Fe-N, Mo-N and Cr-Mo-N Systems**. Div. Of Physical Metallurgy – Royal Inst. Of Technology, S-10044 Stockholm, Sweden. Calphad v. 15, 1991, no 1, p. 79-106
- [79] PINEDO, C. **Tratamento Térmico e Superficial do Aço Inoxidável Martensítico AISI 420 Destinado a Moldes para Injeção de Polímeros Parte II – tratamento superficial**. 2<sup>o</sup> Encontro da Cadeia de Ferramentas, Moldes e Matrizes - ABM, 21 a 23 de Setembro, São Paulo/SP.
- [80] JACK, K.H. **Nitriding**. Heat Treatment '73 – The metals Society, London, 1975, p. 39.

- [81] IHSAN, B. **Thermochemical Data of Pure Substances VI**, 1999, p. 430, 559.
- [82] ASHRAFIZADEH, F. **Influence of Plasma and Gas Nitriding on Fatigue Resistance of Plain Carbon Ck45 Steel**. *Surface & Coatings Technology* 174 (2003) 1196-1200.
- [83] FIGUEROA, C.A. et al. **Previous Heat Treatment Inducing Different Plasma Nitriding Behaviors in Martensitic Stainless Steels**. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 24 (5): (2006) 1795-1801.
- [84] LÓPEZ, D.; FALLEIROS, N.; TSCHIPTSCHIN, A. **Corrosion-Erosion Behaviour of Austenitic and Martensitic High Nitrogen Stainless Steels**. *Wear* 263 (2007) 347–354.
- [85] SANTOS, J.; GARZÓN, C.; TSCHIPTSCHIN, A. **Improvement of the Cavitation Erosion Resistance of an AISI 304L Austenitic Stainless Steel by High Temperature Gas Nitriding**. *Materials Science and Engineering A* 382 (2004) 378–386.
- [86] KIM, S.K. et al. **Characteristics of Martensitic Stainless Steel Nitrided in Low-Pressure RF Plasma**. *Surface and Coatings Technology* 163 –164 (2003) 380–385.
- [87] FIGUEROA, C.A.; ALVAREZ, F. **New Pathways in Plasma Nitriding of Metal Alloys**. *Surface & Coatings Technology* 200 (2005) 498– 501.
- [88] BROKMAN, A.; TULER, F. R. **A Study of the Mechanisms of Ion Nitriding by the Application of a Magnetic Field**. *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 468.

- [89] KIM, Y. M.; KIM, J. U.; HAN, J. G. **Investigation on the Pulsed DC Plasma Nitriding With Optical Emission Spectroscopy.** Surface and Coatings Technology 151 –152 (2002) 227–232.
- [90] EULER, L. **De Motu ET Reactione Aquae per Tubos Mobiles Transfluentis.**
- [91] THORNYCROFT, J. L.; BARNABY, S. W. **Torpedo Boat Destroyers,** Minutes of Proc. of Inst. of Civil Engineers, v. 122 (1895) p. 51-103.
- [92] PROCOPIAK, L. A. J. **Resistência à Cavitação de Três Revestimentos Soldados,** Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal de Santa Catarina, 1995.
- [93] ASM INTERNATIONAL. **Metals Handbook: Failure Analysis and Prevention.** 9th ed, v. 11, p. 163.
- [94] MATEVZ, D. et al. **Relationship between Cavitation Structures and Cavitation Damage,** Elsevier B. V., 2004.
- [95] GENTIL, V. **Corrosão.** 4<sup>a</sup> ed., Rio de Janeiro, 2003, p. 141-143.
- [96] RAYLEIGH, L. **On the Pressure Develop in a Liquid During the Collapse of a Spherical Cavity,** Philosophical Maganize (VI), v. 34, 1917, p. 94-98.
- [97] CALERO, J. **The Genesis of Fluid Mechanics, 1640-1780.** Springer, Madrid, 1996.
- [98] ASM INTERNATIONAL. **Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance.** 2<sup>th</sup> ed., J.R. Davis, 2005, p. 23.
- [99] KNAPP, R. T.; HOLLANDER, A. **Laboratory Investigation of the Mechanism of Cavitation.** Trans. of ASME, v. 70, 1948, p. 419-435.

- [100] CHEN, Y. M.; MONGIS, J. **Cavitation Wear in Plain Bearing** – Mécanique & Industries 6, 2005, p. 195-201.
- [101] HAMMITT, F. G. **Liquid Jet and Droplet Impact**, University of Michigan, March 1977.
- [102] GENTIL, V. **Corrosão**. 4<sup>a</sup> ed., Rio de Janeiro, 2003, p. 139.
- [103] XIAOJUN, Z. **Effect of Surface Modification Processes on Cavitation Erosion Resistance**. Curitiba, 2002. Tese (Doutorado em Ciência dos MATERIAS – PIPE) – Universidade federal do Paraná, p. 18.
- [104] OKADA, I. **Cavitation Erosion**, Jsme International Journal, series I, v. 33, 1990, No 2, p. 128,135.
- [105] POHL, M. **Grundlagen zur Kavitationerosion**. DGM-Materialforum Cavitationerosion. Out 1993. Bochum-Alemanha.
- [106] BOCCANERA, L. et al. **Cavitation Erosion Resistance of Co-Alloyed Stainless Steel Weld Claddings as Compared to Thermal Sprayed Coatings**. ABS - XXV Encontro Nacional de Tecnologia da Soldagem – Belo Horizonte, Minas Gerais, 1999.
- [107] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G32: Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus**. May 2009.
- [108] BARRA, S. R. **Influência dos Procedimentos de Soldagem Sobre a Resistência à Cavitação de Depósitos obtidos com a Utilização de Arames Tubulares de Aços Inoxidáveis Ligados ao Cobalto**. Florianópolis, 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, p. 20.

- [109] RICHMAN, R. H.; MCNAUGHTON W. P. **Correlation of Cavitation Erosion Behavior With Mechanical Properties of Metals Daedalus Associates Inc.**, Mountain View, CA 94043, U.S.A. February 2003.
- [110] AHMED, S.M. et al. **Observation of the Vibratory Cavitation Fracture Mode during the Incubation Period and the Small Roughness Effect.** Jsme international journal series ii-fluids engineering heat transfer power combustion thermophysical properties 34 (Aug 1991): 298-303.
- [111] KOPPITZ, T. et al. **Improved Cavitation Resistance of Structural Materials in Pulsed Liquid Metal Targets by Surface Hardening.** Journal of Nuclear Materials 343 (2005) 92–100.
- [112] MANN, B.; ARYA, V. **An Experimental Study to Correlate Water Jet Impingement Erosion Resistance and Properties Of Metallic Materials and Coatings.** Wear 253 (2002) 650–661.
- [113] KWOK, C. T.; MANB, H.C.; CHENG, F. T. **Cavitation Erosion and Pitting Corrosion Behavior of Laser Surface-Melted Martensitic Stainless Steel UNS S42000.** Surface and Coatings Technology 126 (2000) 238-255.
- [114] LIANG, W. **Surface Modification of AISI 304 Austenitic Stainless Steel by Plasma Nitriding.** Applied Surface Science 211 (2003) 308–314.
- [115] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G61:** Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron, Nickel or Cobalt-Based Alloys. USA, 2009.
- [116] GENTIL, V. **Corrosão.** 4ª ed., Rio de Janeiro, 2003, p. 108-111.
- [117] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9208/86:** Aço – Determinação do Nível de micro-inclusões. Rio de Janeiro, Jan 1986.

[118] ASM INTERNATIONAL. **Metals Handbook: Atlas of Microstructure of Industrial Alloys.** 8th ed., v. 7, p. 152.

[119] SOUZA, G. B. et al. **Nanomechanical Properties of Rough Surfaces.** Materials Research 2 (2006) 159-163.

[120] TSUI, T. Y.; PHARR, G. M. **Substrate effects on Nanoindentation Mechanical Property Measurement of Soft Films on Hard Substrates.** Journal Materials Science 14 (1999) 292-301.