

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FABIANE DA SILVA SEVERO

ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CAVITAÇÃO EM MEIO SALINO DO AÇO AISI 420
CEMENTADO POR PLASMA EM CONDIÇÃO DE PARAEQUILÍBRIO

CURITIBA

2023

FABIANE DA SILVA SEVERO

ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CAVITAÇÃO EM MEIO SALINO DO AÇO AISI 420
CEMENTADO POR PLASMA EM CONDIÇÃO DE PARAEQUILÍBRIO

Tese de Doutorado apresentada junto ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Sílvio Francisco Brunatto

Coorientador: Prof. Dr. Cristiano José Scheuer

Coorientador: Prof. Dr. Paulo César Borges

CURITIBA

2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Severo, Fabiane da Silva

Estudo da resistência à cavitação em meio salino do aço AISI 420
cementado por plasma em condição de paraequilíbrio / Fabiane da Silva
Severo. – Curitiba, 2023.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Orientador: Sílvio Francisco Brunatto

Coorientadores: Cristiano José Scheuer; Paulo César Borges

1. Cementação por plasma. 2. Aço inoxidável. 3. Cavitação. 4. Cloreto de
sódio. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Mecânica. III. Brunatto, Sílvio Francisco. IV. Scheuer, Cristiano
José. V. Borges, Paulo César. VI. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

Av. Cel. Francisco Heráclito dos Santos, 100 - Centro Politécnico, - - Bairro Jardim das Américas, Curitiba/PR, CEP 81531-980
Telefone: 3360-5000 - <http://www.ufpr.br/>

Ofício nº 20/2023/UFPR/R/TC/PPGEM

Curitiba, 06 de novembro de 2023.

Informo que posteriormente à realização da defesa e assinatura dos membros da banca examinadora, decidiu-se pela alteração do título da tese para "ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CAVITAÇÃO EM MEIO SALINO DO AÇO AISI 420 CEMENTADO POR PLASMA EM CONDIÇÃO DE PARAEQUILÍBRIO". Esta alteração possui autorização da coordenação do Programa e da Pró-Reitoria de Pós-Graduação.

Atenciosamente,



Documento assinado eletronicamente por **JOSE VIRIATO COELHO VARGAS**,
COORDENADOR DO PROGRAMA DE PG EM ENGENHARIA MECANICA, em 12/12/2023,
às 00:49, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



A autenticidade do documento pode ser conferida [aqui](#) informando o código verificador **6141971** e o código CRC **94D0E65E**.

Referência: Caso responda este Ofício, indicar expressamente o Processo nº 23075.032091/2020-26

SEI nº 6141971



TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA MECÂNICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **FABIANE DA SILVA SEVERO** intitulada: **CAVITAÇÃO EM MEIO SALINO SIMULANDO ÁGUA DO MAR DO AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO AISI 420 CEMENTADO POR PLASMA EM CONDIÇÃO DE PARAEQUILÍBRIO**, sob orientação do Prof. Dr. SILVIO FRANCISCO BRUNATTO, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutora está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 16 de Junho de 2023.

Assinatura Eletrônica

19/06/2023 16:31:02.0

SILVIO FRANCISCO BRUNATTO

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

21/06/2023 16:23:30.0

RODRIGO PERITO CARDOSO

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

19/06/2023 17:04:22.0

ANDERSON GERALDO MARENDA PUKASIEWICZ

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO
PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

21/06/2023 16:25:23.0

GELSON BISCAIA DE SOUZA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA)

AGRADECIMENTOS

À Deus, por sua misericórdia infinita, que me tem sustentado até aqui.

À imaculada Conceição, pela maternal intercessão.

À minha mãe, por me apoiar incondicionalmente.

Aos meus irmãos, por acreditarem em mim e pelos incentivos.

Ao Felipe, por todo o apoio e solicitude.

Ao meu orientador Silvio Francisco Brunatto, aos meus coorientadores Cristiano José Scheuer e Paulo César Borges, pela oportunidade e pela orientação.

Ao professor Anderson Geraldo Marena Pukasiewicz, por me receber na UTFPR- PG, sendo no período em que lá estive como um orientador.

Aos membros das bancas de defesa e de projeto de tese: Gelson Biscaia de Souza, Anderson Geraldo Marena Pukasiewicz, Rodrigo Perito Cardoso, Natália de Freitas Daudt, Márcio Mafra e Sérgio Luiz Henke, pelas preciosas contribuições.

Ao Centro de Caracterização Multiusuário em Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais (C²MMA) e ao laboratório de Preparação Metalográfica da UTFPR-PG, onde os ensaios e caracterizações foram realizados.

Aos meus amigos e também colegas de laboratório por todo o auxílio: Igor, Leonardo, Fernando, João Felipe e João Miguel.

Ao professor Claudimir José Rebeyka, pela usinagem das amostras.

Ao professor Sérgio Fernando Lajarin, pela impressão dos suportes.

Ao professor Rodrigo Perito Cardoso, pelos incentivos.

Aos professores Fabiano Yokaichiya e Guinther Kellermann pelas análises de DRX realizadas no Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI) da UFPR.

Ao Jonatas Ricardo Zanoto, pela diligência no auxílio dos mais diversos assuntos acadêmicos.

À Simone do Rocio Ferraz Sabino e Eriel Biagini Sabino, pela prestatividade e auxílio tão valiosos, na UTFPR-PG.

Às professoras Heliety Barreto, Sandra Tramontin e ao técnico Luciano Moro Tozetto da UTFPR-PG, pela disponibilização de equipamentos de seus laboratórios.

À CAPES e ao NESAP, pelo período em que fui bolsista, possibilitando a realização desta tese.

Aos professores do departamento de Engenharia Mecânica, ao PGMEC (Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, à Instituição UFPR e ao LTPP

(Laboratório de Plasma e Tecnologia em Pós), pela formação e pelo suporte a este trabalho.

À professora Giuliana Sardi Venter pela solicitude.

A todos os professores da UFPR que demonstraram disposição em prestar auxílio nos mais distintos assuntos durante meu período como doutoranda.

A todos que me auxiliaram de algum modo, deixo meu agradecimento e meu pedido de desculpas, caso eu tenha me esquecido de mencionar.

Meu Jesus, eu espero e confio em vós!

RESUMO

O comportamento à erosão por cavitação do aço inoxidável martensítico tipo AISI 420 foi avaliado em solução 3,5% NaCl e em água destilada. As condições de estudo foram: aço cementado por plasma às temperaturas de 425, 450 e 475 °C (após têmpera à 1050°C) e aço temperado e revenido (têmpera a 1050°C e revenimento a 220°C). Neste estudo, foi verificado que as características de superfície (susceptibilidade à corrosão, relações entre dureza e módulo de elasticidade, fases presentes e sua morfologia na microestrutura) do material cementado influenciam na interação entre os processos de deterioração (processo oriundo do fenômeno de corrosão e processo oriundo do fenômeno de cavitação). As imagens obtidas por MEV demonstram que a intensidade da contribuição de cada fenômeno no processo total de desgaste variou com as distintas condições de tratamento recebidas pelas amostras. O período de incubação do aço temperado e revenido não apresentou alteração ao se variar o meio de ensaio (4,5 h). Porém, um período de aceleração mais extenso foi observado, quando o teste foi realizado em solução 3,5% NaCl. As amostras tratadas a 425 °C e 450 °C apresentaram um período de incubação maior que o da amostra não cementada no ambiente salino (16 h e 8,5 h, respectivamente), enquanto as amostras cementadas a 475 °C não apresentaram período de incubação.

Palavras-chave: Cementação por plasma; Aço inoxidável martensítico AISI 420; Paraequilíbrio; Cavitação; Solução 3,5% NaCl.

ABSTRACT

The cavitation erosion behavior of the AISI 420-type martensitic stainless steel was evaluated in 3.5% NaCl and in distilled water. The studied conditions were plasma carburized steel at 425, 450 and 475 °C temperatures (after quenching at 1050 °C) and quenched and tempered steel (quenching at 1050 °C and tempering at 220 °C). In this study, it was verified that the surface characteristics (corrosion vulnerability, relationships between hardness and elasticity modulus, present phases and their morphology in the microstructure) of the carburized material influence the interaction between the deterioration processes (the process with origins in the corrosion phenomenon and the process with origins in the cavitation phenomenon). The images obtained by SEM demonstrate that the contribution intensity of each phenomenon to the total wear process varied with the different treatment conditions performed on the samples. The incubation period of the quenched and tempered steel did not change when the test medium was varied (4.5 h). However, a more extensive acceleration period was observed when the test was carried out in a 3.5% NaCl solution. The samples treated at 425 °C and 450 °C presented longer incubation periods than the untreated sample in the saline environment (16 h and 8.5 h, respectively), while the samples carburized at 475 °C did not present an incubation period.

Keywords: Plasma carburizing, AISI 420-type Martensitic Stainless Steel, Paraequilibrium, Cavitation, 3,5% NaCl solution.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – DIAGRAMA PSEUDOBINÁRIO FE-C-13CR COM O CONTEÚDO DE CARBONO DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 420 UTILIZADO NESTE TRABALHO SOBREPOSTO.	26
FIGURA 2 – EFEITO DA TEMPERATURA DE REVENIMENTO NA RESISTÊNCIA AO IMPACTO E À CORROSÃO DO AÇO AISI 420 A.	28
FIGURA 3 – DISTRIBUIÇÃO DO ELEMENTO QUÍMICO A EM UMA LIGA TERMOQUIMICAMENTE MODIFICADA.	30
FIGURA 4 – ARRANCAMENTO DE GRÃOS DA SUPERFÍCIE NITRETADA.	33
FIGURA 5 – AÇO AISI 420 COMO RECEBIDO - REAGENTE: VILELLA.	36
FIGURA 6 – DIFRATOGRAMA DO AÇO AISI 420 NO ESTADO RECOZIDO (CONDIÇÃO DE FORNECIMENTO).	37
FIGURA 7 – DETECÇÃO DO CONTEÚDO DE CARBONO POR EDS.	40
FIGURA 8 – FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL: PREPARO, PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.	41
FIGURA 9 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO TRATAMENTO DE MATERIAIS POR PLASMA.	44
FIGURA 10 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CÂMARA DE VÁCUO E DO DETALHE DA AMOSTRA.	45
FIGURA 11 – ILUSTRAÇÃO DOS CICLOS EMPREGADOS NOS TRATAMENTOS DE CEMENTAÇÃO.	46
FIGURA 12 – APARATO UTILIZADO NOS ENSAIOS DE CAVITAÇÃO.	49
FIGURA 13 – ESTÁGIOS DA EROÇÃO POR CAVITAÇÃO.	50
FIGURA 14 – AMOSTRA PARA ENSAIO EM MEIO SALINO.	52
FIGURA 15 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DAS SUPERFÍCIES CEMENTADAS.	54
FIGURA 16 – MICROGRAFIA DO MATERIAL TEMPERADO E REVENIDO. REAGENTE: MARBLE.	55
FIGURA 17 – MEV DO MATERIAL TEMPERADO E REVENIDO. REAGENTE: MARBLE.	56
FIGURA 18 – MICROGRAFIA DO MATERIAL NA CONDIÇÃO 425C.	57
FIGURA 19 – MEV DO MATERIAL NA CONDIÇÃO 425C. REAGENTE: MARBLE.	57
FIGURA 20 – MICROGRAFIA DO MATERIAL NA CONDIÇÃO 450C. REAGENTE: MARBLE.	58
FIGURA 21 – MEV DO MATERIAL NA CONDIÇÃO 450C. REAGENTE: MARBLE.	58
FIGURA 22 – MICROGRAFIA DO MATERIAL NA CONDIÇÃO 475C. REAGENTE: MARBLE.	59
FIGURA 23 – MEV DO MATERIAL NA CONDIÇÃO 475C. REAGENTE: MARBLE.	60
FIGURA 24 – DUREZA X PROFUNDIDADE DE CONTATO.	61
FIGURA 25 – MÓDULO DE ELASTICIDADE.	62
FIGURA 26 – POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO.	64
FIGURA 27 – CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA.	65

FIGURA 28 – SUPERFÍCIE DO AÇO AISI 420 APÓS ENSAIO DE POLARIZAÇÃO.	67
FIGURA 29 – PITES NA AMOSTRA TEMPERADA E REVENIDA (APÓS ENSAIO DE POLARIZAÇÃO).....	68
FIGURA 30 – PITES EM AMOSTRA CEMENTADA (450C) (APÓS ENSAIO DE POLARIZAÇÃO).....	68
FIGURA 31 – CURVA PERDA DE MASSA ACUMULADA VS. TEMPO DE ENSAIO PARA DISTINTAS CONDIÇÕES DE CEMENTAÇÃO EM MEIO SALINO (3,5% NaCl).....	69
FIGURA 32 – CURVA PERDA DE MASSA ACUMULADA VS. TEMPO DE ENSAIO: O EFEITO DO MEIO NA RESISTÊNCIA À EROSÃO POR CAVITAÇÃO DO AÇO AISI 420 SOB CONDIÇÕES DE TRATAMENTO TÉRMICO E TERMOQUÍMICO.....	72
FIGURA 33 – CURVA PERDA DE MASSA ACUMULADA VS. TEMPO DE ENSAIO: O EFEITO DO DO TEOR DE CARBONO NA RESISTÊNCIA À EROSÃO POR CAVITAÇÃO DO AÇO AISI 420 SOB CONDIÇÕES DE TRATAMENTO TÉRMICO E TERMOQUÍMICO.....	73
FIGURA 34 –TAXA DE EROSÃO MÉDIA PARA DISTINTAS CONDIÇÕES DE CEMENTAÇÃO EM MEIO SALINO (3,5% NaCl).....	75
FIGURA 35 –TAXA DE EROSÃO MÉDIA: EFEITO DOS DISTINTOS MEIOS DE ENSAIO NA TAXA DE EROSÃO MÉDIA DO AÇO AISI 420 SOB CONDIÇÕES DE TRATAMENTO TÉRMICO E TERMOQUÍMICO.	76
FIGURA 36 – PROFUNDIDADE MÉDIA DE EROSÃO PARA DISTINTAS CONDIÇÕES DE CEMENTAÇÃO EM MEIO SALINO (3,5% NaCl).	77
FIGURA 37 – PROFUNDIDADE MÉDIA DE EROSÃO: CONDIÇÃO DE REFERÊNCIA E 450C EM ÁGUA DESTILADA.	77
FIGURA 38 – EVOLUÇÃO DO DANO SUPERFICIAL NA CONDIÇÃO T&R EM ÁGUA DESTILADA.	79
FIGURA 39 – EVOLUÇÃO DO DANO SUPERFICIAL DA CONDIÇÃO T&R EM MEIO SALINO (0 – 5,5H).....	81
FIGURA 40 – EVOLUÇÃO DO DANO SUPERFICIAL DA CONDIÇÃO T&R EM MEIO SALINO (9 E 15H).	82
FIGURA 41 – EVOLUÇÃO DO DANO SUPERFICIAL NA CONDIÇÃO 450C EM ÁGUA DESTILADA.	84
FIGURA 42 – EVOLUÇÃO DO DANO SUPERFICIAL NA CONDIÇÃO 450C EM MEIO SALINO (0 - 5,5 H DE ENSAIO).	85
FIGURA 43 – EVOLUÇÃO DO DANO SUPERFICIAL NA CONDIÇÃO 450C EM ÁGUA SALINA (9, 19 e 20H DE ENSAIO).	87
FIGURA 44 – EVOLUÇÃO DO DANO SUPERFICIAL NA CONDIÇÃO 425C EM ÁGUA SALINA (0 - 3H DE ENSAIO).....	88
FIGURA 45 – EVOLUÇÃO DO DANO SUPERFICIAL NA CONDIÇÃO 425C EM ÁGUA SALINA (5,5 19H DE ENSAIO).	90
FIGURA 46 – EVOLUÇÃO DO DANO SUPERFICIAL NA CONDIÇÃO 425C EM ÁGUA SALINA (20H DE ENSAIO).	91
FIGURA 47 – EVOLUÇÃO DO DANO SUPERFICIAL NA CONDIÇÃO 475C EM ÁGUA SALINA (0 2H DE ENSAIO).....	93

FIGURA 48 – EVOLUÇÃO DO DANO SUPERFICIAL NA CONDIÇÃO 475C EM ÁGUA SALINA (2H DE ENSAIO).	94
FIGURA 49 – EVOLUÇÃO DO DANO SUPERFICIAL NA CONDIÇÃO 475C EM ÁGUA SALINA (3H DE ENSAIO).	95
FIGURA 50 – EVOLUÇÃO DO DANO SUPERFICIAL NA CONDIÇÃO 475C EM ÁGUA SALINA (5,5 9H DE ENSAIO).	96
FIGURA 51 – T&R APÓS CAVITAÇÃO EM ÁGUA DESTILADA.	99
FIGURA 52 – T&R APÓS CAVITAÇÃO EM 3,5% NaCl.	99
FIGURA 53 – 450C APÓS CAVITAÇÃO EM ÁGUA DESTILADA.	100
FIGURA 54 – 425C APÓS CAVITAÇÃO EM 3,5% NaCl.	100
FIGURA 55 – 450C APÓS CAVITAÇÃO EM 3,5% NaCl.	101
FIGURA 56 – 475C APÓS CAVITAÇÃO EM 3,5% NaCl.	101
FIGURA 57 – DETECÇÃO DO CONTEÚDO DE CARBONO POR EDS DENTRO DA ÁREA CAVITADA (ENSAIOS EM MEIO SALINO).	103
FIGURA 58 – DETECÇÃO DO CONTEÚDO DE CARBONO POR EDS DENTRO DA ÁREA CAVITADA (ENSAIOS EM ÁGUA DESTILADA VS EM MEIO SALINO).	103
FIGURA 59 – DETECÇÃO DO CONTEÚDO DE CARBONO POR EDS DENTRO (D.A.C.) E FORA DA ÁREA CAVITADA (F.A.C.) PARA A CONDIÇÃO T&R ÁGUA DESTILADA.	104
FIGURA 60 – DETECÇÃO DO CONTEÚDO DE CARBONO POR EDS DENTRO (D.A.C.) E FORA DA ÁREA CAVITADA (F.A.C.) PARA A CONDIÇÃO T&R EM 3,5% NaCl.	104
FIGURA 61 – DETECÇÃO DO CONTEÚDO DE CARBONO POR EDS DENTRO (D.A.C.) E FORA DA ÁREA CAVITADA (F.A.C.) PARA A CONDIÇÃO 450C EM ÁGUA DESTILADA.	105
FIGURA 62 – DETECÇÃO DO CONTEÚDO DE CARBONO POR EDS DENTRO (D.A.C.) E FORA DA ÁREA CAVITADA (F.A.C.) PARA A CONDIÇÃO 450C EM 3,5% NaCl.	105
FIGURA 63 – DETECÇÃO DO CONTEÚDO DE CARBONO POR EDS DENTRO (D.A.C.) E FORA DA ÁREA CAVITADA (F.A.C.) PARA A CONDIÇÃO 425C EM 3,5% NaCl.	106
FIGURA 64 – DETECÇÃO DO CONTEÚDO DE CARBONO POR EDS DENTRO (D.A.C.) E FORA DA ÁREA CAVITADA (F.A.C.) PARA A CONDIÇÃO 475C EM 3,5% NaCl.	106
FIGURA 65 – MORFOLOGIA DA SUPERFÍCIE APÓS COMPLETA EROÇÃO (T&R, 9H DE ENSAIO).	119
FIGURA 66 – MORFOLOGIA DA EROÇÃO SUPERFICIAL EM 3,5% NaCl (T&R, 9H DE ENSAIO).	120
FIGURA 67 – PERDA DA CAMADA MAIS EXTERNA DA SUPERFÍCIE DURANTE CAVITAÇÃO (475C, 2H DE ENSAIO).	121
FIGURA 68 – ARRANCAMENTO DE GRÃO (475C, 2H DE ENSAIO).	122
FIGURA 69 – ARRANCAMENTO DE GRÃOS ADJACENTES (475C, 3H DE ENSAIO).	123

FIGURA 70 – REGIÃO DE TRANSIÇÃO: REMOÇÃO DOS PRODUTOS DE CORROSÃO (475C, 3H DE ENSAIO) – IMAGEM AMPLIADA.....124

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO DOS PRINCIPAIS AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSITICOS.	24
TABELA 2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA (NOMINAL E MEDIDA PELA TÉCNICA DE ESPECTOMETRIA DE EMISSÃO ÓTICA) DO AÇO AISI 420.	35
TABELA 3 – CODIFICAÇÃO EMPREGADA NA IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS.	38
TABELA 4 – PARÂMETROS DE ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.....	52
TABELA 5 – RAZÕES H/E E H ³ /E.....	63
TABELA 6 – PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS OBTIDOS DOS ENSAIOS DE CORROSÃO	66
TABELA 7 – PERÍODO DE INCUBAÇÃO, PERÍODO DE INCUBAÇÃO NOMINAL E TAXA DE EROSIÃO MÁXIMA.	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	-	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AISI	-	<i>American Iron and Steel Institute</i> (Instituto Americano de Ferro e Aço)
ASTM	-	<i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedade Americana para Testes e Materiais)
DRX	-	Difratometria de raios X
EDS	-	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	-	Microscopia Ótica
OCTG	-	<i>Oil Country Tubular Goods</i> (Produtos tubulares e acessórios para a indústria petrolífera)
OES	-	<i>Optical Emission Spectrometry</i> (Espectrometria de Emissão Óptica)
QCSM	-	<i>Quasi-Continuous Stiffness Measurement</i> (Método de Medição da Rigidez Contato Quase Contínua)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	JUSTIFICATIVA	20
1.2	OBJETIVOS.....	21
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
2.1	AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO AÇO AISI 420	23
2.1.1	Microestrutura e Tratamento térmico do aço AISI 420.....	25
2.2	SUPERFÍCIE MODIFICADA ATRAVÉS DE TRATAMENTO TERMOQUÍMICO ASSISTIDO POR PLASMA	29
2.3	PARAEQUILÍBRIO NA CEMENTAÇÃO POR PLASMA.....	31
2.4	TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS POR PLASMA EM AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS, CAVITAÇÃO E CORROSÃO	32
3	MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1	CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA NA CONDIÇÃO DE RECEBIMENTO	35
3.1.1	Composição química	35
3.1.2	Caracterização da microestrutura e dureza	36
3.1.2	Caracterização das fases presentes através da difratometria de raios X ...	37
3.1.3	IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS	38
3.2	CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES ESTUDADAS	38
3.2.1	Caracterização por difratometria de raios X.....	38
3.2.2	Caracterização por meio da microscopia ótica.....	39
3.2.3	Caracterização por microdureza e nanoindentação	39
3.2.4	Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)	39
3.3	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA O TRATAMENTO TERMOQUÍMICO.....	42
3.4	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA A CONDIÇÃO DE REFERÊNCIA	42
3.5	TRATAMENTOS DE CEMENTAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA	43

3.6	ENSAIO DE EROSÃO POR CAVITAÇÃO	47
3.6.1	Condições do ensaio	47
3.6.2	Aparato experimental.....	48
3.6.3	Análise dos resultados de cavitação	49
3.6.4	Especificidades do ensaio de cavitação em meio salino	51
3.7	ENSAIOS DE CORROSÃO.....	52
4	RESULTADOS	53
4.1	CARACTERIZAÇÃO POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	53
4.2	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO MATERIAL DE REFERÊNCIA.....	55
4.3	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO MATERIAL APÓS CEMENTAÇÃO.....	56
4.4	CARACTERIZAÇÃO POR NANOINDENTAÇÃO	61
4.5	RESISTÊNCIA À CORROSÃO.....	63
4.6	EROSÃO POR CAVITAÇÃO	69
4.6.1	Período de incubação e período de incubação nominal	69
4.6.2	Taxa de erosão média	75
4.6.3	Profundidade média de erosão.....	76
4.6.4	Caracterização das superfícies cavitadas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	78
4.6.5	Caracterização da superfície cavitada por difração de raios X.....	98
4.6.6	Caracterização das superfícies cavitadas por EDS	102
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	107
5.1	CONCLUSÕES	107
5.1.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	108
	REFERÊNCIAS	109
	APÊNDICE A – IMAGENS ADICIONAIS (RESULTADOS)	119
A1.1	IMAGENS DE AMOSTRAS CAVITADAS: T&R EM ÁGUA DESTILADA.....	119
A1.2	IMAGENS DE AMOSTRAS CAVITADAS: T&R EM 3,5% NaCl	120
A1.3	IMAGENS DE AMOSTRAS CAVITADAS: 475C EM 3,5% NaCl.....	121

1 INTRODUÇÃO

Comumente encontrada onde se tem fluxo de líquidos em altas velocidades, a erosão por cavitação causa danos em elementos estruturais através da remoção contínua da superfície, promovendo falhas prematuras e constituindo-se uma fonte relevante de prejuízos em componentes de sistemas hidráulicos (SAGAR; EL MOCTAR, 2020). As taxas com que o material é removido podem ser influenciadas pela natureza do líquido cavitante. Se este contém íons cloretos ou íons sulfetos, a perda de material não é puramente mecânica, ocorrendo também a corrosão. Com frequência, verifica-se na literatura que a associação destes tende a acelerar a degradação do componente exposto (WANG et al., 2023; ZHENG et al., 2022; RYL et al., 2016; ZHENG et al., 2021; SELVAM et al., 2018; THIRUMARAN; BABU, 2020).

Entre as razões para tal, acredita-se que os defeitos gerados por corrosão em superfícies metálicas fornecem novos locais para a formação e colapso das bolhas de cavitação, enquanto a remoção do filme passivo expõe uma matriz metálica altamente reativa ao meio corrosivo (MA et al., 2022; ZHENG et al., 2022). Além disto, Zheng et al., 2022 relatam, que a corrosão eletroquímica pode induzir à perda de dureza superficial, uma vez que a dissolução anódica pode enfraquecer significativamente as ligações interatômicas da matriz do aço. Neste sentido, mencionando esse fenômeno sobre a resistência à erosão por cavitação de tubulações X65, os autores explanam que embora a dureza e a tensão de escoamento da superfície possam resistir efetivamente à erosão por cavitação pura, o processo de corrosão reduz drasticamente o limite de início da deformação plástica, de modo que aumenta a perda de material por meio dos microjatos e ondas de choque gerados pela cavitação.

Quando um material é exposto à cavitação-corrosão, tanto as propriedades de resistência mecânica quanto as de resistência à corrosão são requisitadas. Por conseguinte, apenas os materiais com boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão podem servir bem nesta condição, estando os aços inoxidáveis entre as mais populares escolhas para fabricação de componentes quando cavitação-corrosão é a principal preocupação (ZHENG et al. 2021). Nos últimos anos, o comportamento sob as solicitações de cavitação-corrosão nos inoxidáveis foi avaliado principalmente nos aços austeníticos (SELVAM et al., 2019; ZHAO^{a,b}, 2022; SI et al., 2023; KWOK; CHENG; MAN, 2000; ZHENG et al, 2015; ZHENG et al, 2022, TIAN et al., 2022; HAO

et al., 2020; HOU et al, 2014; KIM; LEE, e CHONG, 2014; LO et al., 2017; NAIR et al., 2018; LI et al., 2022), para os quais, existe uma grande quantidade de trabalhos publicados. Já para os aços martensíticos (ZHENG et al., 2021; LO et al., 2004; KWOK; MAN; CHENG, 2000; BAKHSHANDEH et al., 2021; AMANN; WAIDELE; KAILER, 2018; BAKHSHANDEH; ALLAHKARAM; ZABIHI; 2019; WEI et al., 2021; DU et al, 2020), a quantidade de estudos ocorre em menores proporções. Nestes trabalhos, geralmente é observada a utilização de uma técnica intencionando o aperfeiçoamento das propriedades de superfície do material. Em consonância, a abordagem destes problemas por meio das tecnologias de modificação de superfícies é uma alternativa vantajosa, uma vez que tanto a resistência à erosão por cavitação, como também a resistência à corrosão, são fenômenos que ocorrem e são determinados, principalmente, pelas propriedades da superfície do material (ZHAO^a, 2022; SI et al., 2023; KWOK; MAN; CHENG, 2000).

Pode ser verificado nos trabalhos anteriormente citados, que os estudos com o intuito de melhorar a resistência sob cavitação-corrosão em aços inoxidáveis, têm sido massivamente focados nos aços austeníticos AISI 304 e AISI 316L. Ao observar a composição química destes aços, os quais apresentam teores consideráveis de cromo e níquel (18-20% e 16-18% Cr e 8-11% e 10-14% Ni, para AISI 304 e 316L, respectivamente), e adição de molibdênio (2-3% - AISI 316L), é possível compreender que a seleção destes materiais para condições de cavitação-corrosão é principalmente relacionada à sua resistência à corrosão, uma vez que é esperado, da metalurgia convencional, a melhora da estabilidade do filme passivo com o acréscimo de cromo e níquel e da corrosão por pites, com a adição de molibdênio (BONIARDI; CASAROLI, 2014).

Não obstante, ao se considerar que o desgaste gerado na cavitação-corrosão ocorre sob condições de carregamentos dinâmicos, através da repetição de impactos locais de alta intensidade, com líquidos em fluxo (SOYAMA, 1998), o papel da resistência mecânica também tem sua relevância, pois conforme explanado por Zakrzewska e Krella (2019), a resistência à erosão do aço é influenciada por propriedades mecânicas assim como dureza, resistência à tração, resistência ao escoamento, energia de deformação, tenacidade à fratura e resistência à fadiga. Esta última, por exemplo, pode ser, ainda segundo os autores, utilizada para a previsão da perda de material por cavitação, uma vez que possui relação com a profundidade de erosão e a máxima taxa de erosão do material.

Santos, Cardoso e Brunatto et al. (2020) estudaram, comparativamente, o comportamento do aço ASTM CA-6NM na condição como-temperado (apresentando microestrutura totalmente martensítica – fase Fe- α' tetragonal) e na condição revenido pós-têmpera (apresentando fração volumétrica de ~14% de austenita revertida (γ_{REV}), dispersa em uma matriz martensítica – Fe- α' cúbica). Neste estudo, foi demonstrado que o período de incubação do aço estudado era o mesmo para ambas as condições microestruturais. Segundo os autores, no caso do aço revenido, cuja microestrutura continha a fase austenita reversa, a resistência à cavitação durante o período de incubação é devido à transformação induzida por deformação $\gamma_{REV} \rightarrow \alpha'$. Verificaram, entretanto, para esta mesma condição, que terminado o período de incubação (juntamente com o limite da transformação $\gamma_{REV} \rightarrow \alpha'$), a resistência à erosão por cavitação é promovida pela dureza do aço. Assim, após o fim do período de incubação, o aço que foi revenido apresenta pior performance que o aço com microestrutura completamente martensítica.

Em um cenário de limitação metalúrgica, onde a excelência em resistência à corrosão geralmente desfavorece a excelência em resistência mecânica e vice-versa, Zheng et al. (2021) recentemente analisaram comparativamente o comportamento sob cavitação dos aços inoxidáveis AISI 304, austenítico, e do martensítico Fe-10Cr tanto em água destilada quanto em solução 3,5% NaCl e demonstraram que em ambos os meios a resistência à cavitação foi superior para o aço Fe-10Cr (as perdas de massa após 8 h de ensaio para, o aço austenítico, foram: 49,9 mg e 55,9 mg em água deionizada e em solução 3,5% NaCl, respectivamente e 13,8 mg (água deionizada) e 15,8 mg (solução 3,5% NaCl), para o aço martensítico. Isto evidencia que a resistência mecânica também desempenha um papel relevante na cavitação-corrosão. Assim sendo, verifica-se que estudos com foco neste tipo de desgaste, os quais estejam relacionados a aços inoxidáveis martensíticos, bem como a utilização de técnicas que promovam melhorias de suas propriedades, forneceriam uma melhor compreensão do fenômeno, trazendo novas perspectivas de como lidar com seus efeitos deletérios.

O desafio de alterar as propriedades de superfície dos aços inoxidáveis suprimindo as mais distintas demandas (endurecimento, resistência aos diversos tipos de desgaste e erosão, redução do coeficiente de atrito, aumento da resistência a impactos, entre outros) tem sido atendido com eficiência pelos tratamentos termoquímicos assistidos por plasma (LEBRUN, 2015). Através dos tratamentos

termoquímicos em baixas temperaturas, é possível o alcance de significativas modificações nas propriedades de superfície destes aços, evitando a redução da sua resistência à corrosão, ou ainda, melhorando-a. Isto é possível, conforme explica Cardoso (2019), quando o tratamento é realizado à baixas temperaturas, as quais satisfaçam as exigências termodinâmicas para a criação de uma camada em condição de paraequilíbrio. Ou seja, são incompatíveis à formação de carbonetos ricos em cromo e adequadas à formação das fases expandidas metaestáveis, as quais tendem a apresentar propriedades superiores às do substrato.

Neste sentido, a superfície após o tratamento é uma solução sólida intersticial supersaturada, na qual os átomos intersticiais permanecem retidos na estrutura cristalina do ferro em um nível superior à sua solubilidade máxima. A fase formada é denominada de acordo com a estrutura cristalina do aço inoxidável e com o elemento intersticial, que devido à supersaturação, causa expansão no parâmetro de rede dessa estrutura. No caso da fase expandida formada por cementação, diz-se que a fase formada é expandida por carbono (BORGIOLO, 2022).

O aço AISI 420 é um inoxidável martensítico com teores de cromo entre 12 e 14% que não apresenta elementos de liga de alto custo e possui resistência à corrosão moderada. Uma definição, segundo a norma UNS S42000, é que sua composição química deve atender ao menos 0,15% de carbono, não tendo um limite superior. Com esta extensão tão ampla do teor de carbono e as devidas adequações no seu tratamento térmico, é possível utilizá-lo em diversas demandas em termos de resistência mecânica.

Nos últimos anos, alguns trabalhos demonstraram que o tratamento termoquímico por plasma pode melhorar significativamente as propriedades deste aço: Schramm et al. (2022) através da nitrocementação, verificaram um aumento simultâneo na dureza e na resistência à corrosão. Shen e Wang (2020), através da nitretação, identificaram acréscimo na dureza, na resistência ao desgaste e na corrosão. Li et al. (2017) por meio da nitretação, observaram aumento na dureza, na resistência ao desgaste e à corrosão.

No campo da cementação, foi demonstrado por Scheuer (2011) e Scheuer et al. (2012^b) um aumento na dureza do aço AISI 420 após tratamento termoquímico e posteriormente, no estudo de Scheuer (2015), verificou-se a melhora do comportamento tribológico deste aço. Angelini et al. (2016), verificaram que o desgaste por deslizamento a seco pode ser reduzido, utilizando-se as condições

adequadas de tratamento. Scheuer et al. (2019) verificaram melhora no comportamento à corrosão. Utilizando o tratamento desenvolvido por Scheuer (2011), Severo (2017) e Severo et al. (2019) verificaram que resistência à erosão por cavitação (em meio não agressivo ou condição de ensaio conforme especificado pela norma ASTM G-32), foi aproximadamente o triplo da apresentada pelo aço não tratado.

Conforme anteriormente mencionado, a técnica de tratamento termoquímico assistida por plasma é um modo eficiente de melhorar as propriedades de superfície dos aços inoxidáveis, os quais estão entre as escolhas usuais para a fabricação de componentes que em operação, podem ser submetidos à erosão por cavitação e ao mesmo tempo por corrosão. No entanto, verifica-se, a partir da literatura especializada, que estudos de engenharia de superfícies aperfeiçoando e avaliando o comportamento dos inoxidáveis martensíticos sob cavitação-corrosão são ainda relativamente escassos. Através do estudo de Zheng et al. (2021), constata-se que a resistência mecânica pode ter uma participação determinante neste tipo de deterioração. Neste contexto, considerando principalmente os resultados de Scheuer et al (2019) e Severo et al (2019), houve um esforço neste trabalho de identificar a influência das características da superfície cementada por plasma sobre o comportamento à erosão por cavitação em meio salino com concentração 3,5%NaCl, para o aço inoxidável martensítico AISI 420.

1.1 JUSTIFICATIVA

No intervalo das duas últimas décadas, o uso da técnica de cementação por plasma para tratamento de aços inoxidáveis martensíticos tem alcançado progressos significativos. Leyland et al. (1993) estudaram a camada formada pelo processo de cementação por plasma do aço AISI 17-4PH à baixa temperatura e propuseram que a camada endurecida poderia melhorar sua resistência ao desgaste, sem afetar sua resistência à corrosão. Em sequência, Stevenson et al (1994), estudando os aços 431 e 440C, relataram a presença de austenita retida e maiores tensões de trabalho como significativos na resposta ao endurecimento do tratamento realizado à baixa temperatura. Após mais de uma década do estudo de Stevenson et al. (1994), Li e Bell (2007) reportaram o resultado inferior da cementação em termos de ganho de resistência à corrosão e ao desgaste, quando comparada à nitretação e

nitrocementação do aço AISI 410. Anos mais tarde, SCHEUER et al. (2012^{a,b}) apresentaram na literatura as características da camada cementada formada em substratos do aço inoxidável martensítico AISI 420 e posteriormente, também foram desenvolvidos estudos acerca da sua cinética de formação (SCHEUER et al., 2013) e crescimento (ANJOS et al., 2015). Desde então, foi demonstrado para os aços inoxidáveis martensíticos, que sob condições adequadas, o tratamento de cementação pode promover um desempenho superior ao da nitretação frente às demandas tribológicas (ROVANI, 2017), além de alcançar resultados satisfatórios frente à corrosão (SCHEUER et al., 2019) e à erosão por cavitação (SEVERO, 2017; SEVERO et al. 2019).

Porém, ainda que os resultados sejam promissores, a quantidade de trabalhos publicados na literatura especializada, os quais demonstram os efeitos da cementação assistida por plasma (*Plasma Assisted Carburizing*) sobre esta classe de aço, é ainda relativamente diminuta e, portanto, insuficiente para elucidar tanto o comportamento do material em serviço quanto seus limites de performance, que poderiam ser obtidos quando confrontados com as mais distintas solicitações de engenharia, assim como no caso particular da cavitação em ambiente agressivo (a qual é de modo geral, menos estudada para as ligas martensíticas).

Neste sentido, este trabalho pretende contribuir no campo da engenharia de superfícies, através das respostas tanto do comportamento, como do entendimento dos mecanismos atuando na superfície do aço inoxidável martensítico AISI 420 cementado por plasma, quando exposto à cavitação.

1.2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal o estudo do comportamento sob cavitação em meio salino do aço inoxidável AISI 420 cementado por plasma em condição de paraequilíbrio. Para tanto, os seguintes objetivos específicos devem ser particularmente alcançados:

- Estudo do efeito da ocorrência do paraequilíbrio na cementação assistida por plasma sobre a resistência à erosão por cavitação do aço AISI 420, utilizando distintas condições de tratamento.
- Estudo da influência do meio de ensaio (meio não agressivo e solução 3,5% NaCl) na resistência à cavitação do aço AISI 420.

- Análise comparativa da resistência à erosão por cavitação de duas ligas distintas do aço AISI 420 cementadas por plasma em condições idênticas (à temperatura de 450 °C).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO AÇO AISI 420

Os aços inoxidáveis martensíticos possuem como base o sistema ternário Fe-Cr-C, contêm teores em peso de cromo entre 11,5 e 18% e teores de carbono geralmente entre 0,1% e 1,2% (LAI; SHEK; LO, 2012; DAVIS, 2000; BONIARDI; CASAROLI, 2014; GARRISON; 2017). Possuem estrutura cristalina martensítica após transformação de sua microestrutura austenítica (à elevadas temperaturas) em martensítica, por meio de um resfriamento rápido (têmpera ou normalização). Através do equilíbrio entre os teores de cromo e carbono, assegura-se para estes aços uma estrutura martensítica após o tratamento (de endurecimento), enquanto a adição de elementos de liga, tais como vanádio, silício e tungstênio, podem causar alterações na resposta do aço ao endurecimento e revenimento.

Em sua composição básica não há níquel, mas pequenas quantidades podem ser adicionadas para melhorar sua tenacidade e resistência à corrosão. Esta variabilidade em termos de composição química, bem como as distintas condições de tratamentos térmicos aplicáveis a estes aços, possibilita uma faixa em cada uma de suas propriedades, assim como tenacidade, dureza, usinabilidade e resistência à corrosão (TANZI; FARÈ; CANDIANI, 2019; SINGH, 2020; GARRISON; AMUDA, 2017), podendo ser tão ampla quanto a faixa de 275-1900 MPa na resistência ao escoamento (recozido e temperado e revenido, respectivamente) (GARRISON; AMUDA, 2017). Estes aços podem sofrer aumento de dureza com o resultado do acréscimo na sua quantidade de carbonetos, o que em geral, acresce sua resistência ao desgaste metal-metal e resistência à abrasão, apresentam normalmente baixos teores de cromo e de elementos de liga, o que os torna mais baratos, porém com menor resistência à corrosão que os demais tipos de aços inoxidáveis. (GARRISON; AMUDA, 2017).

Do acima exposto, verifica-se que os aços inoxidáveis martensíticos possuem uma série de combinações possíveis em termos de propriedades, o que os torna interessantes em aplicações tais como produção de matrizes e ferramentas para moldes de plástico, impulsores de bombas, assentos de válvulas, buchas, rolamentos e pistas de esferas, facas industriais, entre outras, as quais exigem um nível elevado de propriedades como resistência, dureza, tenacidade à fratura, resistência ao

desgaste e também resistência à corrosão (FARAYIBI et al, 2023), que para estes aços é, em geral, descrita como moderada, adequando-os a aplicações onde a agressividade do meio é avaliada como mediana (IANNUZZI, 2011). Uma compilação com a composição química dos principais aços inoxidáveis martensíticos é demonstrada na TABELA 1.

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO DOS PRINCIPAIS AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSITICOS.

AISI Tipo	UNS No.	Composição (% em peso) ¹					
		C	Cr	Mn	Si	Ni	Outros
403	S40300	0,15	11,5-13,0	1,00	0,50	-	-
410	S41000	0,15	11,5-13,5	1,00	1,00	-	-
410NiMo	S41500	0,05	11,4-14,0	0,50-1,00	0,60	3,5-5,5	0,50-1,00Mo
414	S41400	0,15	11,5-13,5	1,00	1,00	1,25-2,50	-
416	S41600	0,15	12,0-14,0	1,25	1,00	-	0,15 S mín., 0,6 Mo
420	S42000	0,15 mín	12,0-14,0	1,00	1,00	-	-
422	S42200	0,20-0,25	11,5-13,5	1,00	0,75	0,5-1,0	0,75-1,25 Mo, 0,75-1,25 W, 0,15-0,3 V
431	S43100	0,20	15,0-17,0	1,00	1,00	1,25-2,50	-
440 ^a	S44002	0,60-0,75	16,0-18,0	1,00	1,00	-	0,75 Mo
440B	S44003	0,75-0,95	16,0-18,0	1,00	1,00	-	0,75 Mo
440C	S44004	0,95-1,20	16,0-18,0	1,00	1,00	-	0,75 Mo
CA-15	-	0,15	11,5-14,0	1,00	1,50	1,00	0,50 Mo
CA-6NM	-	0,06	11,5-14,0	1,00	1,00	3,5-4,5	0,40-1,0Mo

¹ Quando não definida uma faixa de valores, o valor representa o máximo do elemento

FONTE: LIPPOLD; KOTECKI (2005).

Entre os aços inoxidáveis martensíticos, está o AISI 420 (com teor de cromo entre 12 e 14% e ao menos 0,15% de carbono (UNS S42000), o qual é reportado na literatura como um inoxidável martensítico de elevada resistência mecânica e boa ou moderada resistência à corrosão, com custo razoável para aplicação em grandes volumes e em larga escala (SALAH; KAZEMIPOUR; NASIRI, 2021; BARLOW; DU TOIT, 2012), pois não apresenta elementos de liga de alto custo, tornando-se economicamente mais atrativo que outros inoxidáveis. Devido a estas características, encontra ampla aplicação industrial, assim como aplicações na confecção de instrumentos cirúrgicos e odontológicos, fabricação de ferramentas (estampos e moldes), peças estruturais (eixos, engrenagens, etc.) e componentes de sistemas hidráulicos (válvulas, turbinas, rotores, bombas, tubulações (BARLOW; DU TOIT, 2012; BRNIC et al., 2011), em peças aplicadas em ambientes

de fundo de poço SALAHI; KAZEMIPOUR; NASIRI, 2021), vasos de pressão, lâminas de processamento de alimentos, ferramentas de corte e sistemas de extração de petróleo bruto (DODDS; JONES; CATER, 2013), além de componentes como geradores de vapor, tubulações para a indústria de petróleo e gás, vasos de pressão, ferramentas de corte, turbinas e rolamentos. Estas últimas são aplicações nas quais os componentes podem sofrer acentuada erosão durante serviço em razão a exposição de gases e partículas erosivas (SADHASIVAM; JAIN, 2021).

Particularmente considerando componentes de bombas, pode-se verificar algumas aplicações em componentes específicos, assim como no caso de bombas submersíveis: eixo, chaveta, bucha do rotor (EBARA), bombas helicoidais: eixos de articulação e rotor (FOX), bomba de polpa: luva do eixo (IMBIL), bomba centrífuga: eixo, luva do eixo da bomba (MASFLO). Conforme mencionado anteriormente, o aço AISI 420 pode ser utilizado na indústria de petróleo e gás, sendo um produto OCTG (*Oil Country Tubular Goods*) - produtos tubulares e acessórios para a indústria petrolífera (condições ambientais estabelecidas pela NACE MR0175/ISO 15156 e composição química conforme ISO 11960 L-80 *Type 13 Cr*: AISI 420 MOD).

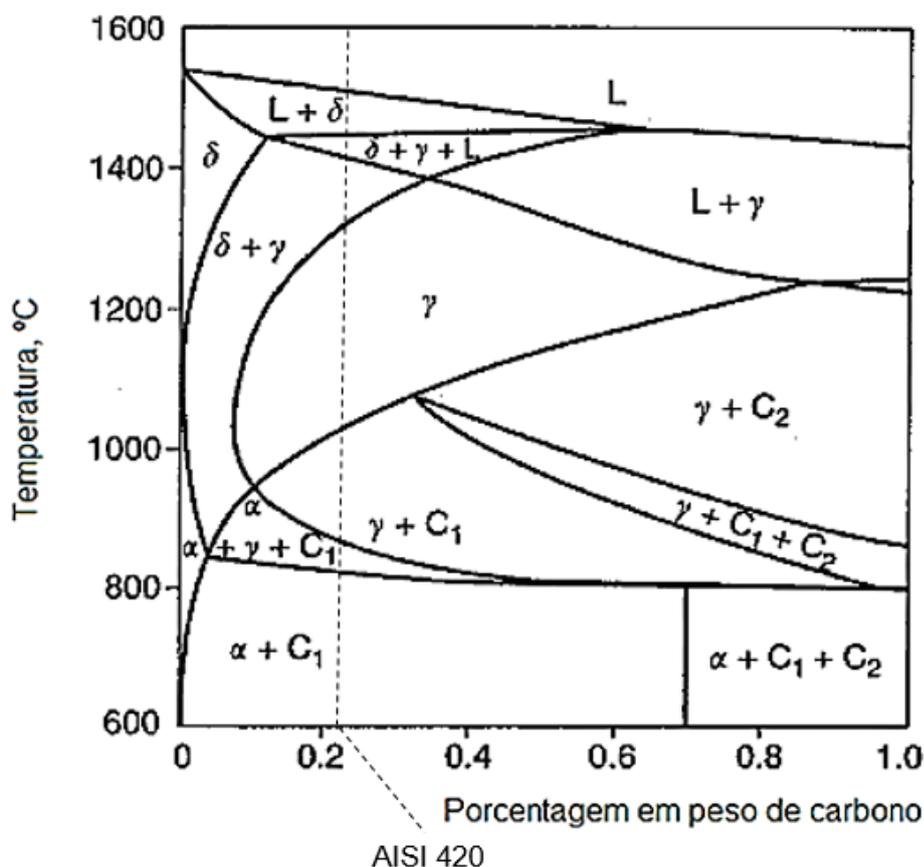
Consoante ao apresentado, verifica-se que o aço AISI 420 possui um amplo leque de aplicações, abrangendo diversos setores industriais. Neste sentido, ainda que ele geralmente não seja empregado em meios aquosos onde a agressividade é severa, não se pode descartar a presença de contaminação ou outros agentes que induzem à corrosão. Em um estudo de caso, por exemplo, Vazdirvanidis, Pantazopoulos e Rikos (2017) investigaram a presença de corrosão em peças constituídas por um correspondente do aço inoxidável AISI 403: impulsor, haste e um tubo cônico de uma bomba d'água, que apresentou falha após dois meses de operação. Dentre as hipóteses levantadas pelos autores, a falha pode ter ocorrido pela contaminação de sulfatos e cloretos, corrosão galvânica devido ao contato entre os componentes de distintos materiais e mesmo por fresta.

2.1.1 Microestrutura e Tratamento térmico do aço AISI 420

Um diagrama pseudobinário do sistema Fe-Cr-C (percentual de cromo constante a 13% – composição típica do AISI 420 e aproximada à do aço estudado) é apresentado na FIGURA 1. Através deste, é possível verificar a estabilidade das fases desde a temperatura de solidificação até a ambiente, para condições de resfriamento

em equilíbrio (LIPPOLD; KOTECKI, 2005). Com o auxílio da linha tracejada no diagrama, demarcando a composição química do aço, verifica-se que a solidificação deste aço inicia-se um pouco acima de 1500 °C, com a formação da ferrita delta (Fe- δ). Em aproximadamente 1425 °C, termina a solidificação, sendo o aço uma composição de ferrita delta e austenita. Conforme o aço permanece resfriando, toda a ferrita delta se transforma em austenita. Para temperaturas entre aproximadamente 1025 °C a 875 °C, coexistem em equilíbrio austenita e carboneto C_1 ($M_{23}C_6$). Neste limite inferior, inicia-se também a formação de ferrita (Fe- α). Abaixo de 825 °C, a ferrita (Fe- α) e o carboneto tipo $M_{23}C_6$ tornam-se estáveis até a temperatura ambiente. Por meio da FIGURA 1, pode-se ainda verificar, que o carboneto C_2 (M_7C_3) não é previsto em condições de equilíbrio para a composição especificada (LIPPOLD; KOTECKI, 2005).

FIGURA 1 – DIAGRAMA PSEUDOBINÁRIO FE-C-13CR COM O CONTEÚDO DE CARBONO DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 420 UTILIZADO NESTE TRABALHO SOBREPOSTO.



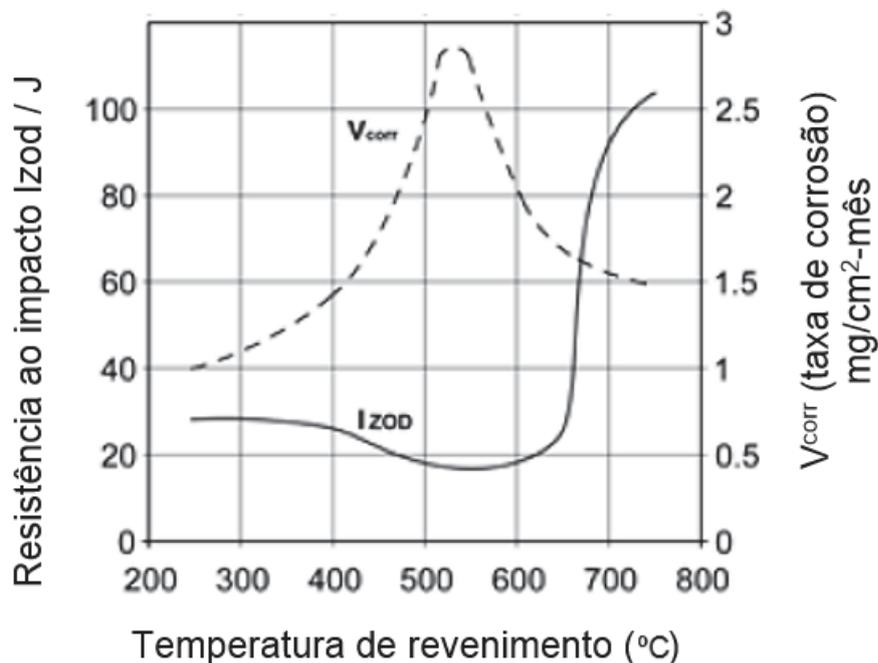
FONTE: LIPPOLD; KOTECKI (2005).

O aço AISI 420 é fornecido no estado recozido, no qual apresenta carbonetos esferoidizados, dispersos em uma matriz ferrítica. Esta é a condição de maior ductilidade para este aço, necessária às operações de conformação e usinagem que este irá sofrer na indústria (LENDA et al., 2020). Após fabrico, os produtos confeccionados são submetidos a tratamentos térmicos de têmpera e revenimento, obtendo assim as propriedades adequadas para aplicações de engenharia (KUMAR et al., 2012). Segundo Boniardi e Casaroli (2014), o tratamento térmico do aço inoxidável AISI 420 é geralmente realizado entre 950 e 1060 °C e o revenimento entre 150 e 400 °C. O aço após tratamento térmico é caracterizado por uma microestrutura martensítica contendo carbonetos não dissolvidos e/ou re-precipitados e austenita retida, sendo a morfologia martensita na forma de ripa, variando para ripa + placa, conforme aumenta seu teor de carbono (KUMAR et al., 2012; PINEDO, 2004).

BARLOW e DU TOIT (2012) explicam que a temperatura de austenitização empregada durante o tratamento térmico determina a partição de carbono e elementos de liga entre as fases de austenita e carboneto. Assim, um aumento na temperatura leva à maior dissolução de carboneto, maiores teores de elementos de liga dissolvidos e crescimento de grão indesejado.

Pode-se verificar na FIGURA 2, que o revenimento do aço entre 370 e 600 °C não é recomendada, uma vez que reduz a resistência ao impacto e à corrosão, em razão da sensitização (KUMAR et al., 2012). Porém, quando realizado acima de 640 °C até um valor máximo de 750 °C, é esperada uma maior resistência à fratura, no entanto, com valores de dureza limitados (BONIARDI; CASAROLI, 2014). Segundo Alcântara et al. (2021), a redução da densidade de discordâncias e a nucleação e crescimento de carbonetos que ocorrem durante o revenimento influenciam a resistência a corrosão por pites. Esta formação de carbonetos é dependente da difusividade, que acima de 500 °C é elevada, promovendo a formação do carboneto do tipo $Cr_{23}C_6$, enquanto que abaixo de 350 °C a baixa difusividade dos átomos de cromo leva os átomos de carbono da matriz a combinarem-se com o ferro, formando a cementita (Fe_3C).

FIGURA 2 – EFEITO DA TEMPERATURA DE REVENIMENTO NA RESISTÊNCIA AO IMPACTO E À CORROSÃO DO AÇO AISI 420 A.



FONTE: BONIARDI; CASAROLI (2014).

Os efeitos do tratamento térmico do aço AISI 420 foram estudados por alguns autores: Alcântara et al. (2021) analisaram duas condições distintas de tratamento. O tratamento para a primeira condição foi austenitização a 1050 °C, por 5 minutos e revenimento a 180 °C. Para a segunda condição, os autores reproduziram o tratamento realizado para a condição anterior (austenitização a 1050 °C, por 5 minutos e revenimento a 180 °C), porém, em sequência, replicaram a etapa de revenimento. Alcântara et al. (2021) observaram neste estudo, que à temperatura de 1050 °C não havia a completa dissolução dos carbonetos formados durante laminação a quente e que tanto no único, como no duplo revenido, a fração de austenita retida se manteve constante, em razão da baixa temperatura de revenimento.

Abbasi-Khazaei e Mollaahmadi (2017) prepararam amostras do AISI 420 a partir do topo de lâminas de uma turbina a vapor. Os autores explicam que o processo de instalação das lâminas no eixo da turbina envolve a soldagem de lâminas vizinhas. Deste modo, com o intuito de analisar os efeitos das temperaturas de soldagem sobre as lâminas, os autores austenitizaram o aço a 1050 °C e reveniram a 200 °C, para este obtivesse as mesmas propriedades que possuía anteriormente ao seu reaquecimento. A microestrutura resultante deste tratamento continha austenita retida, ripas de martensita e carbonetos finamente dispersos. Após o tratamento

térmico primário, aplicaram novo aquecimento entre temperaturas de 300 °C e 1100 °C por 2 minutos e então resfriaram ao ar (o tempo e a temperatura de reaquecimento foram escolhidos baseando-se na condição de aquecimento da lâmina durante soldagem). Os autores observam que com o reaquecimento a 400 °C, tem-se a condição onde é necessária maior energia à fratura por impacto e a formação de uma rede semicontínua de carbonetos precipitados nos contornos de grão na temperatura de reaquecimento de 700 °C. Também a esta temperatura, observaram que as propriedades mecânicas atingiram valores mínimos. Entre 700 °C e 1000 °C, verificaram que a densidade de corrente de corrosão é reduzida para o aço. Os autores atribuíram este efeito à ausência de carbonetos precipitados nos contornos de grão como na austenita, proporcionando uma microestrutura mais homogênea.

Por fim, avaliando valores de dureza para austenitização entre 1020 e 1120, Calliari et al. (2008) verificaram que o valor máximo de dureza no aço temperado é alcançado para a temperatura de austenitização de 1050 °C. Segundo os mesmos, este efeito é devido à completa dissolução dos carbonetos a esta temperatura. Os autores ainda observaram um endurecimento secundário entre temperaturas de 500 °C e 560 °C.

2.2 SUPERFÍCIE MODIFICADA ATRAVÉS DE TRATAMENTO TERMOQUÍMICO ASSISTIDO POR PLASMA

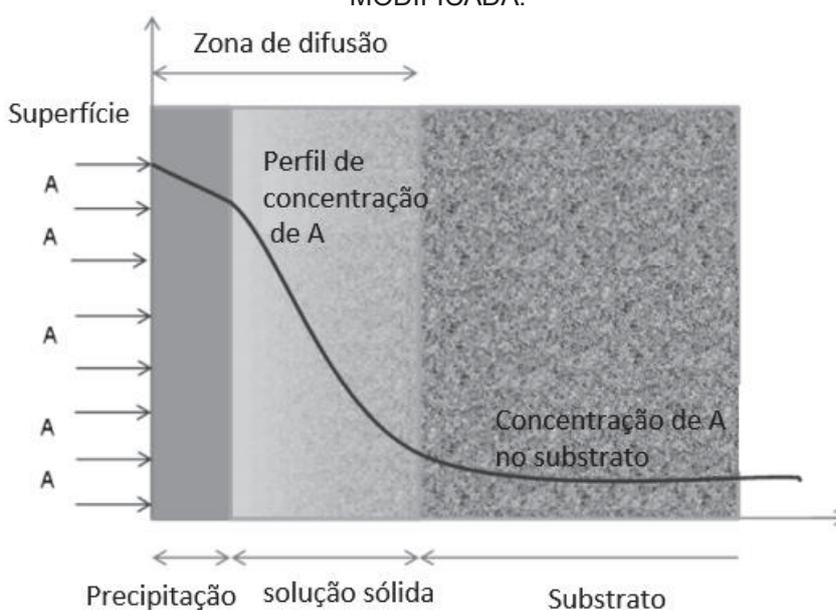
Os tratamentos termoquímicos são processos nos quais átomos intersticiais, assim como o nitrogênio, no caso da nitretação e o carbono, no caso da cementação, são incorporados à superfície de um material através da difusão termicamente ativada, levando à modificações em sua composição química e em sua microestrutura. São realizados em meio sólido, líquido ou gasoso com um ou mais elementos químicos ativos (CZERWINSKI, 2012). Propriedades como biocompatibilidade, resistência à corrosão e resistência ao desgaste podem ser melhoradas através destes tratamentos (FIGUEROA. Et al., 2006).

Langmuir (1928) utilizou o termo plasma para descrever um gás ionizado, contendo um número aproximadamente igual de íons e elétrons, resultando em uma região onde a carga resultante é muito pequena. Plasma é um estado físico, que apresenta propriedades gasosas e elevada condutividade elétrica (SAMAL, 2017). Nos tratamentos termoquímicos, ele é formado com aplicação de tensão entre dois

eletrodos dispostos numa câmara vedada (reator), contendo gás à baixa pressão. As colisões de elétrons com átomos em seu estado fundamental e moléculas da mistura gasosa promovem reações como a ionização, excitação e dissociação, propiciando entre outros processos, a formação do carbono atômico, a partir de moléculas hidrocarbonetos, como o CH_4 , comumente utilizado como gás precursor ou fonte do carbono que será intersticialmente difundido na superfície do material, durante o tratamento de cementação (CHAPMAN, 1980; CARDOSO; MAFRA; BRUNATTO, 2016).

Czerwinski (2012) demonstra na FIGURA 3, que através da difusão do elemento químico em um liga tratada termoquimicamente, formam-se típicas regiões sub-superficiais, que compõem a camada formada durante o tratamento, havendo geralmente a formação de fases precipitadas na região mais externa da camada e mais rica do átomo intersticial e a formação de uma solução sólida, enriquecida por este átomo, logo abaixo. Para o aço AISI 420 com microestrutura martensítica, de acordo com o observado por Scheuer et al. (2013), após cementação por plasma à baixa temperatura, tem-se a região ou camada mais externa, conforme denominada pelos autores, a qual é possivelmente formada por cementita e/ou carbonetos complexos e a região abaixo dela ou camada de difusão, formada por martensita expandida por carbono.

FIGURA 3 – DISTRIBUIÇÃO DO ELEMENTO QUÍMICO A EM UMA LIGA TERMOQUIMICAMENTE MODIFICADA.



FONTE: CZERWINSKI (2012).

2.3 PARAEQUILÍBRIO NA CEMENTAÇÃO POR PLASMA

O paraequilíbrio é um estado de equilíbrio que existe por imposição cinética. Este estado é alcançado quando a difusividade das espécies substitucionais é desprezível, quando comparada à difusividade das espécies intersticiais. A cinética de paraequilíbrio é controlada pelas espécies com maior velocidade de difusão (átomos intersticiais, como o carbono), de modo que a fase formada (fase em paraequilíbrio) herdará os elementos de liga substitucionais presentes na rede cristalina da fase matriz, uma vez que estes não são permitidos, por limitações cinéticas, a particionar e/ou se difundir. Assim, entende-se que o potencial químico dos elementos substitucionais não possui relevância na reação (GHOSH; OLSON, 2002).

Pode-se extrair, das seções 2.1.1 e 2.4, que a temperatura de tratamento do aço tem grande influência sobre a formação das fases e constituintes presentes na sua microestrutura e, por conseguinte, são os responsáveis pelas propriedades e pelo comportamento que o aço apresenta sob solicitações mecânicas e/ou eletroquímicas. Outrossim, na seção 2.4 (apresentada em seguida), tem-se que a presença da fase expandida metaestável é geralmente relacionada a um melhor comportamento frente a cavitação e corrosão dos aços inoxidáveis martensíticos (como também para outras classes de inoxidáveis) e a formação de precipitados ou segundas fases ricas em cromo, de modo oposto, é relacionada a um mau desempenho do aço frente à corrosão.

Cardoso (2019) relata que quando os tratamentos termoquímicos são realizados à baixas temperaturas, o efeito indesejável da formação de compostos, como carbonetos e/ou nitretos de cromo no aço inoxidável pode ser evitado. Uma vez que a formação da camada de óxido passiva rica em cromo, a qual fornece a proteção da superfície à corrosão depende da presença de ao menos 10,5% de cromo dissolvido em solução sólida na matriz do aço para se formar, a formação de precipitados, retirando átomos de cromo de solução sólida, pode resultar em prejuízo à resistência à corrosão do aço inoxidável (CARDOSO; MAFRA; BRUNATTO, 2016; CARDOSO, 2019).

Assim, quando o tratamento de aços inoxidáveis é realizado em patamares de temperaturas nas quais a mobilidade dos átomos de cromo na estrutura cristalina é negligenciável e a mobilidade dos átomos intersticiais, os quais são introduzidos na

superfície durante o tratamento, é significativa, têm-se condições em que a formação de compostos com elevadas proporções de cromo é impedida por limitações cinéticas. Por consequência, com a intensa difusão dos átomos intersticiais na superfície do aço em tratamento, forma-se uma fase supersaturada metaestável (CARDOSO, 2019).

2.4 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS POR PLASMA EM AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS, CAVITAÇÃO E CORROSÃO

Conforme apresentado na seção 1.1, a produção de conhecimentos no campo da cementação por plasma voltada aos aços inoxidáveis martensíticos começou a avançar mais rapidamente há pouco mais de uma década, sendo ainda escassos os trabalhos avaliando suas propriedades em simulações de performance. Isto ainda é válido ao se considerar para esta classe outras técnicas de cementação.

Até onde se tem conhecimento, os únicos trabalhos reportando os efeitos da cavitação sobre o aço inoxidável martensítico cementado são os atribuídos a Severo (2017) e Severo et al. (2019). Nestes trabalhos, foi reportado o aumento da resistência à erosão por cavitação do aço AISI 420 com o aumento da temperatura de tratamento, até o valor de 450 °C e a perda da resistência, quando o tratamento é realizado a 500 °C. Também nestes trabalhos, foi verificado que as razões H/E e H^3/E^2 (sendo H = Dureza; e E = Módulo de Elasticidade), obtidos pela técnica de nanoindentação, podem ser parâmetros úteis para avaliar a resistência à erosão por cavitação de aços inoxidáveis martensíticos cementados, em consonância ao observado por Espitia et al. (2015) e Espitia (2015), para o aço martensítico nitretado.

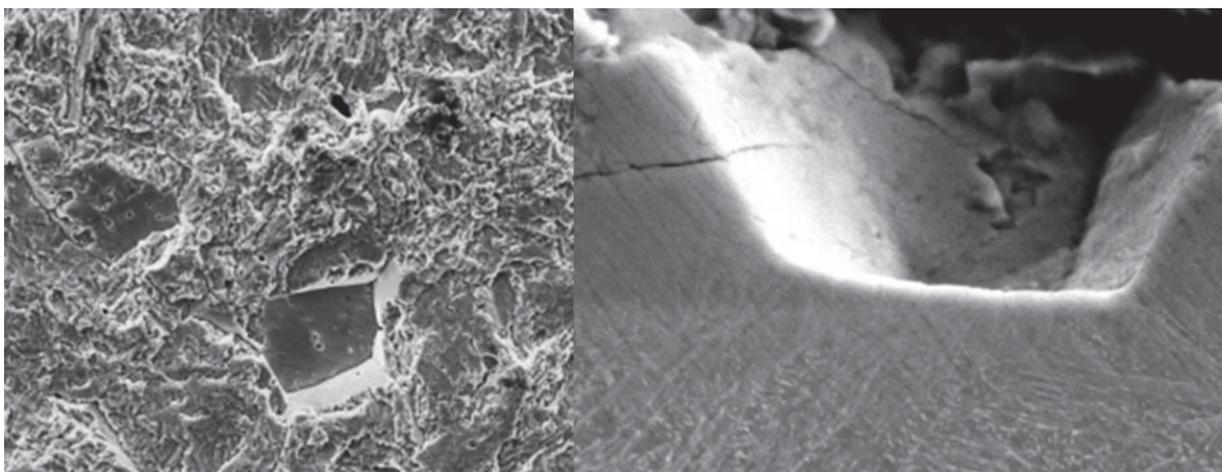
Embora os temas sejam distintos, uma aproximação do assunto tratado nesta tese pode ser encontrada na literatura, a partir de trabalhos que avaliaram os efeitos de outros tratamentos termoquímicos sobre a resistência à cavitação e à corrosão de aços inoxidáveis martensíticos. Allenstein et al. (2013), por exemplo, ao estudar a influência das fases formadas durante nitretação do aço CA-6NM em função da mistura gasosa utilizada, para uma temperatura de 500 °C, observaram que um melhor desempenho à cavitação foi alcançado quando a superfície tratada apresentou uma distribuição de fases mais finas e contínua ao longo da camada, para a mistura contendo 95% H_2 + 5% N_2 . Em um segundo trabalho, também sobre o aço CA-6NM, Allenstein et al. (2014) utilizando esta mesma mistura gasosa, identificaram o aumento da resistência à cavitação para as amostras nitretadas com o acréscimo do tempo de

tratamento, para tratamentos a 350 °C. Segundo os autores, tal desempenho foi devido à formação da fase austenita expandida por nitrogênio na superfície do aço, a partir de uma matriz martensítica revenida.

Já Espitia et al. (2013) observaram que o aço AISI 410 nitretado a 400 °C apresenta uma camada superficial composta por uma região externa, de baixa resistência à erosão por cavitação. Tal resultado foi creditado pelos autores à presença de nitretos de ferro dos tipos $Fe_3N-\epsilon$ e $Fe_4N-\gamma'$, que se formaram em adição à martensita expandida por nitrogênio (α'_N). A partir desta camada, os autores identificaram que grãos inteiros eram removidos durante a cavitação, com a perda de material ocorrendo por meio de trincas que se iniciavam nos contornos de grãos da austenita mãe e avançavam em direção ao centro dos grãos, até que estes fossem arrancados por inteiro (FIGURA 4). Abaixo desta camada, no entanto, observou-se uma região composta apenas por martensita expandida por nitrogênio, com resistência à erosão por cavitação superior.

Em outro trabalho, Espitia et al. (2015) observaram, para as mesmas condições de tratamento anterior, porém agora utilizando a técnica de nitretação em gaiola ativa, a formação da fase α'_N e do nitreto de ferro $Fe_{24}N_{10-\epsilon}$. Os autores identificaram neste caso, um aumento significativo na resistência à erosão por cavitação, o qual foi atribuído à formação da fase expandida.

FIGURA 4 – ARRANCAMENTO DE GRÃOS DA SUPERFÍCIE NITRETADA.



FONTE: ESPITIA et al (2013).

Pant, Arya e Man (2012) avaliaram a nitrocementação sobre os aços 13Cr4Ni e X10CrNiMoV1222, por meio do tratamento à temperatura de 550 °C (os autores

submeteram ao tratamento termoquímico as amostras com microestrutura ferrítica, diferentemente dos trabalhos anteriores). Segundo os autores, o aumento expressivo na resistência à cavitação é resultado da dureza alcançada com o tratamento.

Assim como observado para estudos de cavitação, também é escasso o número de trabalhos analisando a resistência à corrosão de aços inoxidáveis martensíticos tratados por cementação via plasma. Scheuer et al. (2019) estudaram o comportamento à corrosão do aço inoxidável AISI 420 cementado para temperaturas entre 350 e 500 °C, com distintos tempos de tratamento. Os autores verificaram que é possível melhorar a resistência à corrosão do aço estudado quando não há formação de carbonetos de cromo na camada formada durante cementação, o que ocorre para tempos e temperaturas de tratamento menores. Li et al. (2017) observaram o comportamento à corrosão do AISI 420 nitretado a 440, 480 e 520 °C. Um melhor comportamento à corrosão foi observado para as amostras nitretadas às temperaturas mais baixas, em relação à amostra não tratada. A amostra nitretada a 520 °C perdeu resistência à corrosão, em função da formação do nitreto CrN.

Shen e Wang (2020) analisaram o comportamento à corrosão do AISI 420 nitretado. Os autores observaram após ensaio de polarização, que quando tratado a 510 °C, o aço apresenta menos pites em comparação ao aço não tratado. Já quando tratado a 450 °C nenhum pite foi evidenciado. Nos estudos de Figueroa et al. (2006) e Figueroa et al (2005) os autores analisaram o aço AISI 420 nitretado entre as temperaturas de 340 e 500 °C. Em seu estudo, verificaram a melhora da resistência à corrosão, conforme baixa a temperatura de tratamento e a redução da resistência à corrosão com o aumento da temperatura de tratamento, o que foi atribuído à precipitação de nitreto de cromo, cuja presença nos contornos de grão, induz à sensitização.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentados o material, os métodos e equipamentos utilizados nesta pesquisa. A sequência das atividades pode ser visualizada no fluxograma apresentado na FIGURA 8.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA NA CONDIÇÃO DE RECEBIMENTO

As amostras foram confeccionadas a partir do aço inoxidável martensítico AISI 420, fornecido na forma de barra laminada a quente, na condição recozida, apresentando o diâmetro de 25,4 mm e o comprimento de 1000 mm. O aço foi caracterizado em sua condição de recebimento segundo sua composição química, microestrutura e microdureza. Neste sentido, nos tópicos seguintes são apresentados os resultados destas caracterizações.

3.1.1 Composição química

Através da TABELA 2 pode-se verificar tanto a composição química do material estudado, obtida a partir do ensaio de espectrometria de emissão óptica (*Optical Emission Spectrometry – OES*), quanto a composição estipulada para o aço AISI 420 de acordo com as normas AISI (*American Iron And Steel Institute*) e SAE (*Society of Automotive Engineers*). Comparando-se ambas, pode-se concluir que a composição química do material adotado está em conformidade com estas normas e, de acordo com seu teor e carbono, é um aço AISI tipo 420A (até 0,25 %C) (BONIARDI; CASAROLI 2014).

TABELA 2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA (NOMINAL E MEDIDA PELA TÉCNICA DE ESPECTOMETRIA DE EMISSÃO ÓTICA) DO AÇO AISI 420.

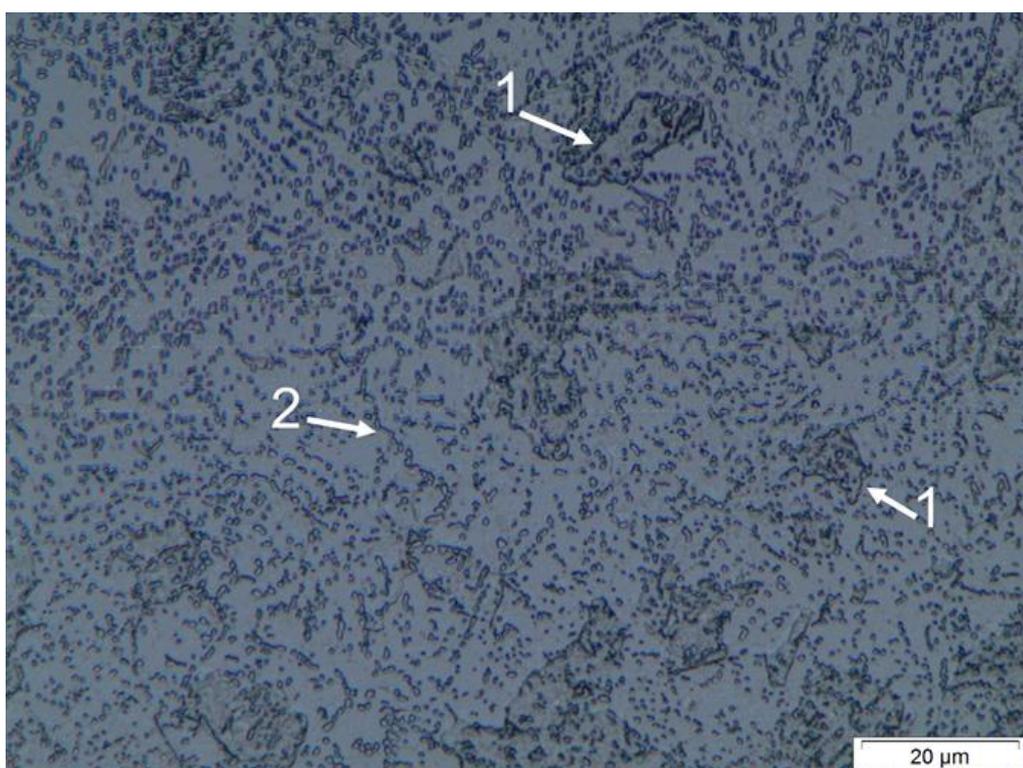
Composição Química (% em peso)												
Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Al	V	Nb
Condição de fornecimento	0,222	0,427	0,382	0,022	0,0059	12,60	0,340	0,0068	0,063	0,0010	0,048	0,0050
Norma SAE/AISI (ed. 2007)	0,15 _{min}	1,00 _{máx}	1,00 _{máx}	0,040 _{máx}	0,030 _{máx}	12-14	-	-	-	-	-	-

FONTE: O autor.

3.1.2 Caracterização da microestrutura e dureza

Na FIGURA 5 é apresentada a micrografia do aço AISI 420 como recebido (estado recozido), obtida a partir de um microscópio ótico da marca Olympus BX51M, equipado com câmera CCD. Podem ser vistos carbonetos dispersos na matriz ferrítica, contornando completamente grãos (1) ou apenas delineando “linhas” (2) na superfície do aço. Esse comportamento foi observado por Lenda et al. (2020) e foi associado ao recozimento realizado em temperaturas elevadas. A dureza média do material nesta condição é de $188 \pm 2 \text{ HV}_{0,3}$. A medição da microdureza foi realizada no topo da amostra, a partir do seu centro, sendo o valor apresentado resultante da média de 5 medições. As medições foram realizadas com uma distância de $500 \mu\text{m}$ entre as indentações.

FIGURA 5 – AÇO AISI 420 COMO RECEBIDO - REAGENTE: VILELLA.

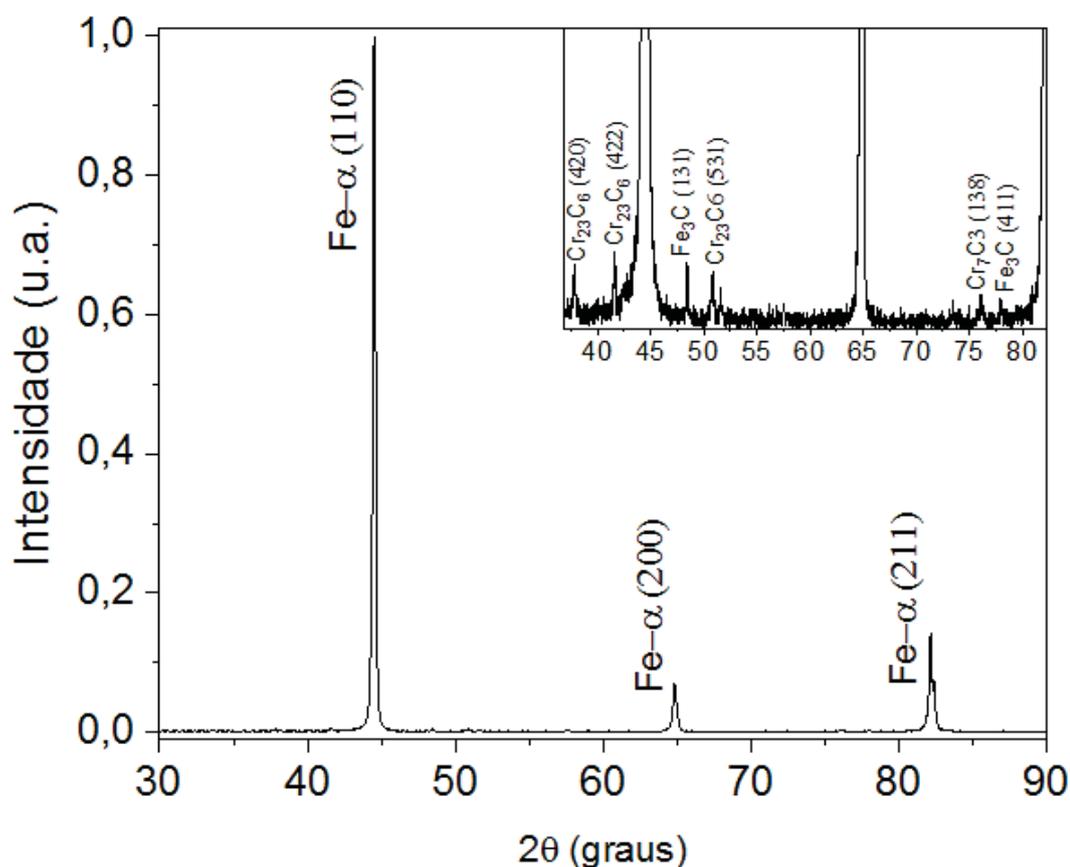


FONTE: O autor.

3.1.2 Caracterização das fases presentes através da difratometria de raios X

O padrão de difração de raios X obtido para o material no estado de fornecimento é apresentado na FIGURA 6. Para obtenção dos difratogramas, utilizou-se um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XDR 7000, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$, com comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ou $0,15406 \text{ nm}$. A configuração utilizada foi a Bragg-Brentano (θ - 2θ), com intervalo de varredura de 30 a 90° e velocidade de varredura de $1^\circ/\text{min}$. Através desta, pode-se verificar a presença de picos da fase ferrita (ângulos de reflexão 2θ : $44,49$, $65,02$ e $82,33^\circ$) e, por meio da ampliação do espectro, também dos picos, de menor intensidade, correspondentes ao carboneto de cromo tipo Cr_{23}C_6 (ângulos de reflexão 2θ : $37,7$; $41,5$ e $50,67^\circ$, além dos picos de cementita (Fe_3C): ângulos de reflexão 2θ : $48,56$ e $79,45^\circ$ e do carboneto (Cr_7C_3): ângulo de reflexão 2θ : $77,90$).

FIGURA 6 – DIFRATOGRAMA DO AÇO AISI 420 NO ESTADO RECOZIDO (CONDIÇÃO DE FORNECIMENTO).



FONTE: O autor.

3.1.3 IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a identificação das amostras avaliadas, utilizou-se uma codificação simplificada, que remete ao tipo de tratamento aplicado sobre cada condição, conforme apresentado na TABELA 3. A condição de referência, que foi tratada apenas termicamente, por exemplo, recebeu a designação: T&R (temperada e revenida). Já para as amostras cementadas por plasma, utilizou-se na sua codificação a representação do parâmetro de tratamento que variou – a temperatura, uma vez que os demais parâmetros de processo (composição e fluxo da mistura gasosa, pressão e tempo de tratamento) foram mantidos para todas as condições. Deste modo, a condição em que se realizou cementação assistida por plasma à temperatura de 425°C por exemplo, é designada como 425C.

TABELA 3 – CODIFICAÇÃO EMPREGADA NA IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS.

Identificação	Condição de tratamento estudada
T&R	Condição de referência (amostra temperada a 1050 ° C por 0,5 h e revenida a 220 °, por 1 h)
425C	Amostra cementada a 425 °C por 12 h
450C	Amostra cementada a 450 °C por 12 h
475C	Amostra cementada a 475 °C por 12 h

FONTE: O autor.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES ESTUDADAS

As amostras foram caracterizadas antes, durante e após os ensaios de erosão por cavitação (meio salino e água destilada), como segue:

3.2.1 Caracterização por difratometria de raios X

A difratometria de raios X foi utilizada antes e após os ensaios de erosão por cavitação, intencionando identificar o comportamento das fases presentes no aço, sob as solicitações impostas por cavitação e cavitação-corrosão. A técnica e o equipamento utilizados foram os mesmos empregados na caracterização do material em sua condição de fornecimento. Para uma identificação mais precisa das fases presentes no aço ensaiado, foi realizada uma análise inicial no intervalo de 35 a 50°,

à velocidade de varredura de 0,05°/min. Ao fim dos ensaios de cavitação, novas análises foram realizadas, no mesmo intervalo de 35 a 50°, porém com velocidades de varredura de 1°/min. As difrações obtidas após ensaio de cavitação foram realizadas dentro e fora da área cavitada (garantindo assim, que quaisquer alterações nas difrações obtidas foram provenientes da cavitação ou cavitação-corrosão), estando confinados à região da amostra exposta ao ensaio.

3.2.2 Caracterização por meio da microscopia ótica

As análises metalográficas das amostras nas condições de ensaio foram realizadas por meio de um microscópio ótico da marca Zeiss alocado no Centro de Caracterização Multiusuário em Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais (C²MMA), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – PG, Modelo A2m, equipado com o sistema de aquisição de imagens AxioVision, sendo o software utilizado para análise de imagens o AxioVision SE 64. O reagente utilizado foi o Marble.

3.2.3 Caracterização por microdureza e nanoindentação

A caracterização por nanoindentação foi realizada através do nanoindentador da marca Zwick Roell, modelo ZHN e um indentador do tipo Berkovich. Para as medições de topo foi utilizada uma matriz 5x4, contabilizando um total de 20 penetrações em distintos pontos da superfície, a uma distância de 50 µm uma da outra. O método de teste foi o QCSM (medição quase contínua da rigidez de contato - *Quasi-Continuous Stiffness Measurement*) e a carga máxima utilizada de até 100 mN.

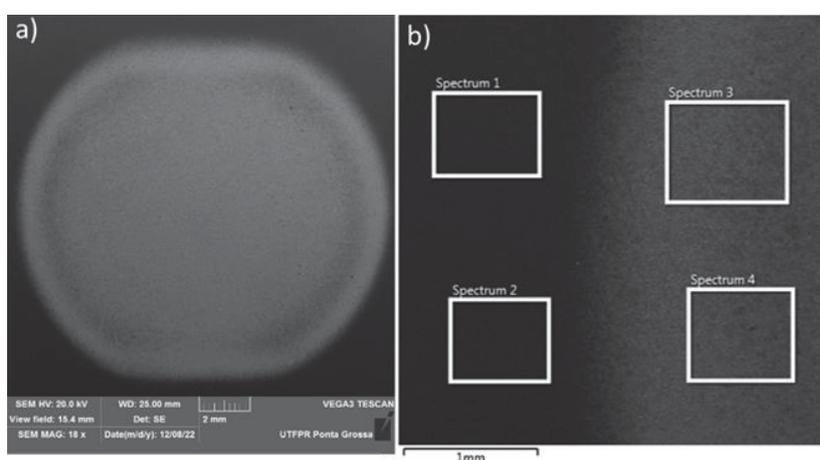
3.2.4 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)

As imagens e detecção das relativas quantidades de carbono no aço foram obtidas por meio de um microscópio eletrônico de varredura da Marca Tescan, Modelo Vega 3, com Metalizador da marca Quorum, modelo SC7620 e microssonda de EDS (Oxford, x-Act) acoplada, disposto no Centro de Caracterização Multiusuário em Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais (C²MMA), da Universidade Tecnológica

Federal do Paraná – PG. Através da microscopia eletrônica de varredura, foi possível acompanhar a evolução do dano superficial nas amostras durante os ensaios de cavitação e identificar os mecanismos de dano atuantes. A técnica de EDS foi utilizada para se obter, comparativamente, o nível de saturação de carbono nas amostras cementadas e nas amostras da condição de referência ou não cementada. Assim, de modo qualitativo, a partir da determinação dos gradientes de concentração de carbono, foi possível acompanhar se a erosão devido à cavitação removeu a camada cementada, alcançando a região do substrato não alterado quimicamente pela cementação.

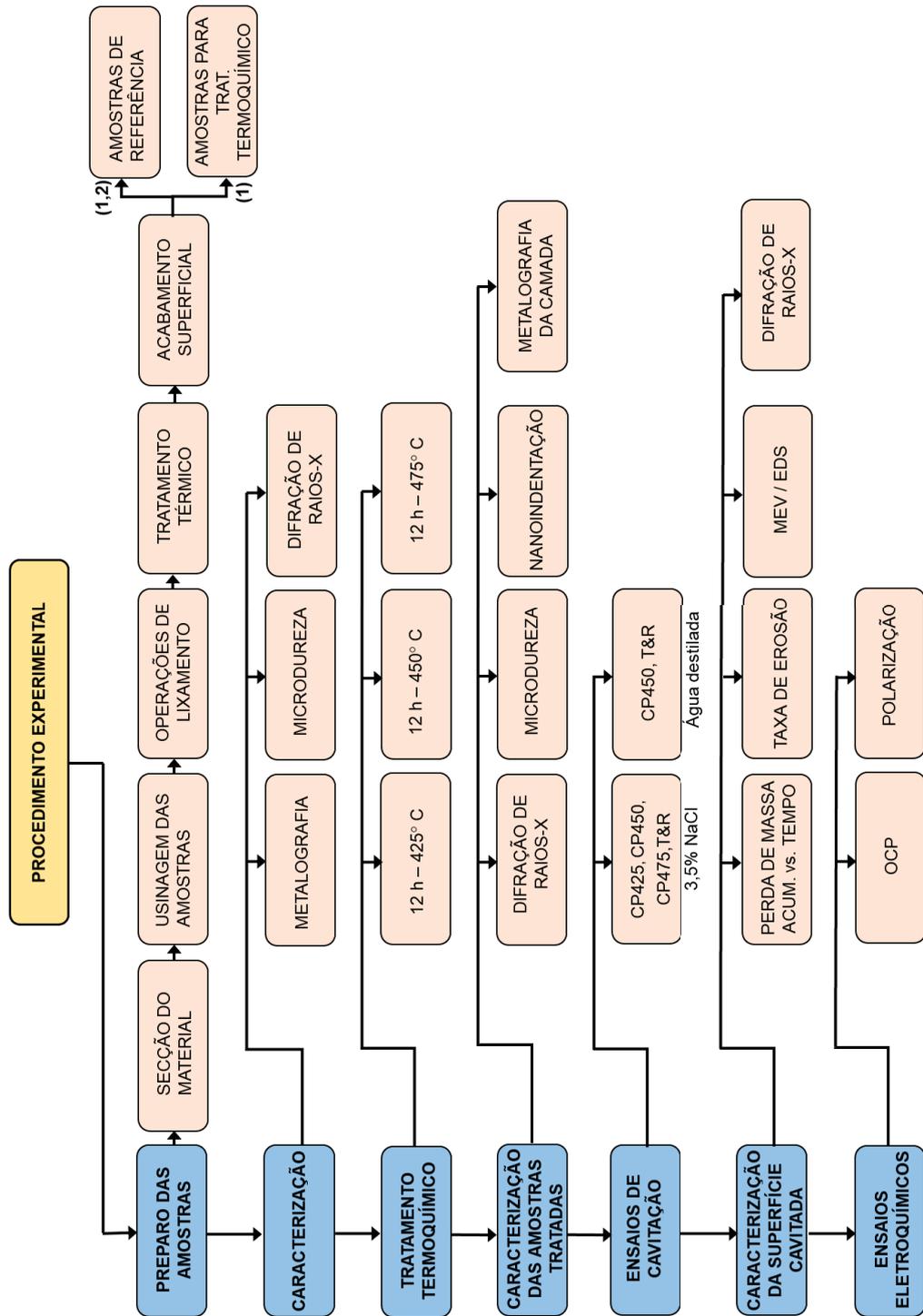
A determinação dos valores de concentração de carbono em função do tempo de ensaio de cavitação, consistiu na realização de um total de 4 medidas para cada superfície estudada, distribuídas do seguinte modo: duas medidas realizadas em regiões externas à área cavitada (região escura) e duas medidas realizadas dentro da superfície ensaiada (região clara), conforme mostrado na FIGURA 7. Assim, para cada medição, era possível obter o valor representativo médio de carbono da região não-cavitada e da região cavitada, para um determinado tempo de ensaio. Os valores de percentual de carbono em peso obtidos por EDS para as camadas cementadas foram convertidos em proporções relativas às detectadas para o aço na sua condição de referência (sem tratamento termoquímico). Deste modo, considerando-se o valor de 1,0 para a quantidade de carbono nas amostras de referência, o valor de 2,0 por exemplo, indica que a superfície (cementada) apresenta uma proporção de carbono na superfície de 2 vezes a quantidade do aço não tratado. Foi considerado como valor inicial de carbono das superfícies, a média obtida nas áreas não expostas à cavitação.

FIGURA 7 – DETECÇÃO DO CONTEÚDO DE CARBONO POR EDS.



FONTE: O autor

FIGURA 8 – FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL: PREPARO, PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS



(1): Têmpera a 1050 ° C, por 0,5 h; (2): Revenimento a 220 ° , por 1 h
 FONTE: O autor.

3.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA O TRATAMENTO TERMOQUÍMICO

A metodologia empregada no preparo das amostras seguiu os mesmos procedimentos utilizados por Severo (2017), conforme a sequência apresentada:

As amostras foram obtidas a partir de seções de 13 mm de espessura na barra do AISI 420 recozido, com a utilização de uma serra fita. Posteriormente, sobre estas amostras, foram realizadas operações de torneamento por faceamento, assim garantindo o paralelismo entre as suas faces. A espessura padrão após faceamento foi de 10 mm. No caso das amostras destinadas ao tratamento termoquímico, foi realizado um furo lateral de 4 mm de diâmetro e profundidade de 20 mm. Esta operação foi necessária para que se possibilitasse o encaixe destas no suporte utilizado para sua fixação no interior do reator de plasma.

As amostras obtidas foram submetidas às operações de lixamento, para as quais foram utilizadas lixas de SiC, de granulometria entre 80 e 320, posteriormente austenitizadas por 0,5 h à temperatura de 1050 °C em forno a vácuo, e resfriadas ao ar. Após o tratamento térmico, foram lixadas a partir da granulometria 120 até a 1200, e polidas, com a utilização do abrasivo alumina, de granulometria 1 µm. Imediatamente anterior a serem introduzidas na câmara para o tratamento de cementação, estas amostras foram limpas em banho de ultrassom com álcool isopropílico e secadas sob fluxo de ar quente.

As amostras destinadas ao tratamento de cementação, assim como nos estudos de Scheuer (2015) e Severo et al. (2017), não foram submetidas ao tratamento térmico de revenimento antes da cementação, para que não se reduzissem os caminhos de alta difusividade. Segundo Cardoso, Mafra e Brunatto (2016), a cinética de crescimento da camada tratada termoquimicamente pode ser favorecida pela alta densidade de defeitos cristalinos que apresenta a martensita pós têmpera, uma vez que nesta condição a difusão dos átomos é mais rápida. O revenimento do núcleo ocorreu simultaneamente ao tratamento termoquímico da superfície.

3.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA A CONDIÇÃO DE REFERÊNCIA

Para que as amostras de referência apresentassem propriedades semelhantes às do modo convencional de utilização do aço AISI 420 (temperado e

revenido), estas foram austenitizadas a 1050 °C por 0,5 h e posteriormente resfriadas ao ar. Em seguida, foram revenidas à temperatura de 220 °C, pelo período de 1 h, sendo o resfriamento após esta operação também ao ar. As temperaturas utilizadas no tratamento térmico do aço AISI 420 neste estudo (austenitização à 1050 °C e revenimento na faixa de 200 °C) promovem boa combinação de propriedades mecânicas neste aço (assim como dureza e resistência ao impacto) (ISFAHANY; SAGHAFIAN; BORHANI, 2011).

3.5 TRATAMENTOS DE CEMENTAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA

As variáveis de processo: pressão, tempo de tratamento e mistura gasosa utilizadas nos tratamentos de cementação, foram selecionadas tendo-se como base os estudos de comportamento tribológico e resistência à corrosão, realizados por Scheuer (2015) e Scheuer et al. (2019), respectivamente, que também foram aplicadas por Severo (2017) e Severo et al (2019) em estudos de comportamento à cavitação em meio não agressivo (água destilada) do aço inoxidável martensítico cementado por plasma.

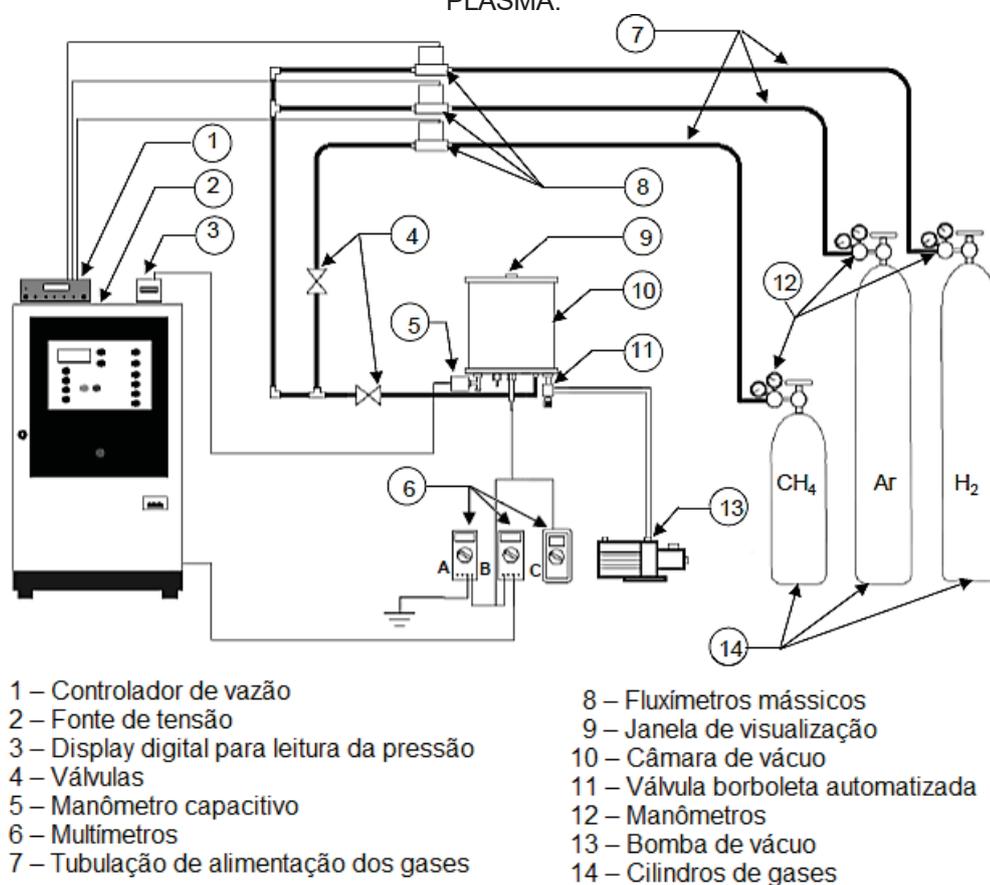
A partir destes estudos, cujos tratamentos de cementação foram realizados em temperaturas de 350 a 500 °C, escalonadas a cada 50 °C, verificou-se, conforme previamente mencionado na seção 2.4, a melhoria da performance do aço tratado por este processo para temperaturas de tratamento entre 350 e 450 °C, alcançando os melhores resultados quando realizados à 450 °C e a deterioração do aço quando tratado à temperatura de 500 °C.

Neste trabalho, a variação de temperatura foi estreitada para ± 25 °C, em relação a 450 °C. Acredita-se que o estudo do aço tratado à 425 °C e 475 °C, que são os valores intermediários entre as temperaturas onde até então se alcançam a melhor e a pior performance com a cementação (transição de 400° C para 450 °C e transição de 450 °C para 500 °C, respectivamente), poderia promover uma maior compreensão das transformações que ocorrem durante o tratamento.

Na FIGURA 9 tem-se a representação esquemática de como o tratamento foi realizado. A câmara de vácuo é alimentada pelos gases ultrapuros (pureza de 99,999 % para H₂ e Ar e de 99,995 % para o CH₄) por meio tubulações de cobre, com 6,35 mm de diâmetro, sendo as conexões da linha em latão. As garrafas contendo os gases são conectadas a reguladores de pressão ajustados em 3 kgf cm⁻² no

manômetro de baixa pressão. O controle individual de vazão dos gases é realizado por três fluxímetros de massa, marca Edwards modelo 825, série B. Os fluxímetros que atendem as tubulações de hidrogênio e argônio possuem capacidade máxima de 500 sccm ($8,33 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3\text{s}^{-1}$) e o fluxímetro que atende a tubulação de metano possui a capacidade máxima de $8,33 \times 10^{-8} \text{ Nm}^3\text{s}^{-1}$. Uma fonte elétrica específica para alimentação, da marca Edwards, tipo 1605, é utilizada para o devido controle e funcionamento dos fluxímetros.

FIGURA 9 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO TRATAMENTO DE MATERIAIS POR PLASMA.



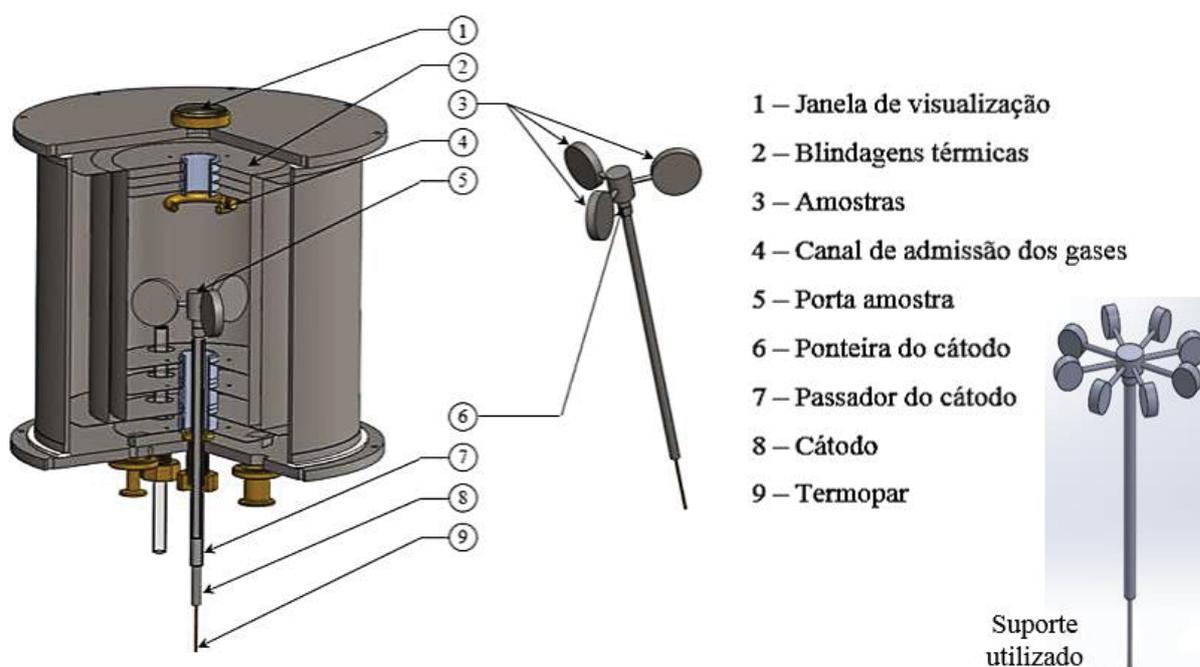
FONTE: (SCHEUER, 2015).

Uma segunda fonte para suprimento de energia elétrica, de tensão pulsada, com 4,2 kHz de frequência foi utilizada para a gerar a diferença de potencial, que dá início à formação do plasma. Esta fonte permite variar o período da onda pulsada (constituído pela soma entre "t_{ON} = tempo de pulso ligado" + "t_{OFF} = tempo de pulso desligado") entre 100 e 240 μs , o tempo de pulso ligado (t_{ON}) entre 10 e 230 μs , além da tensão de pico entre 400 e 700 V. As medições de tensão e corrente foram realizadas através de multímetros da marca Minipa, modelo ET2045 (A) e modelo

ET2700 (B), respectivamente. Para as medições de temperatura, utilizou-se o termopar do tipo K (chromel-alumel) de diâmetro 1,63 mm (bitola 14 AWG) com proteção metálica de aço AISI 310 e isolamento cerâmico, com erro máximo, na faixa de medição de 0 a 1260°C, de $\pm 0,75\%$ do fundo de escala e um multímetro da marca Minipa, modelo MT 600A (C).

Na FIGURA 10 pode-se verificar a configuração do reator de plasma. Durante os tratamentos, utilizou-se um suporte para posicionamento das amostras no reator em formato estrela, o qual deixa ambas as faces da amostra livres para interação com o plasma. O número de amostras tratadas em cada tratamento foi oito.

FIGURA 10 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CÂMARA DE VÁCUO E DO DETALHE DA AMOSTRA.

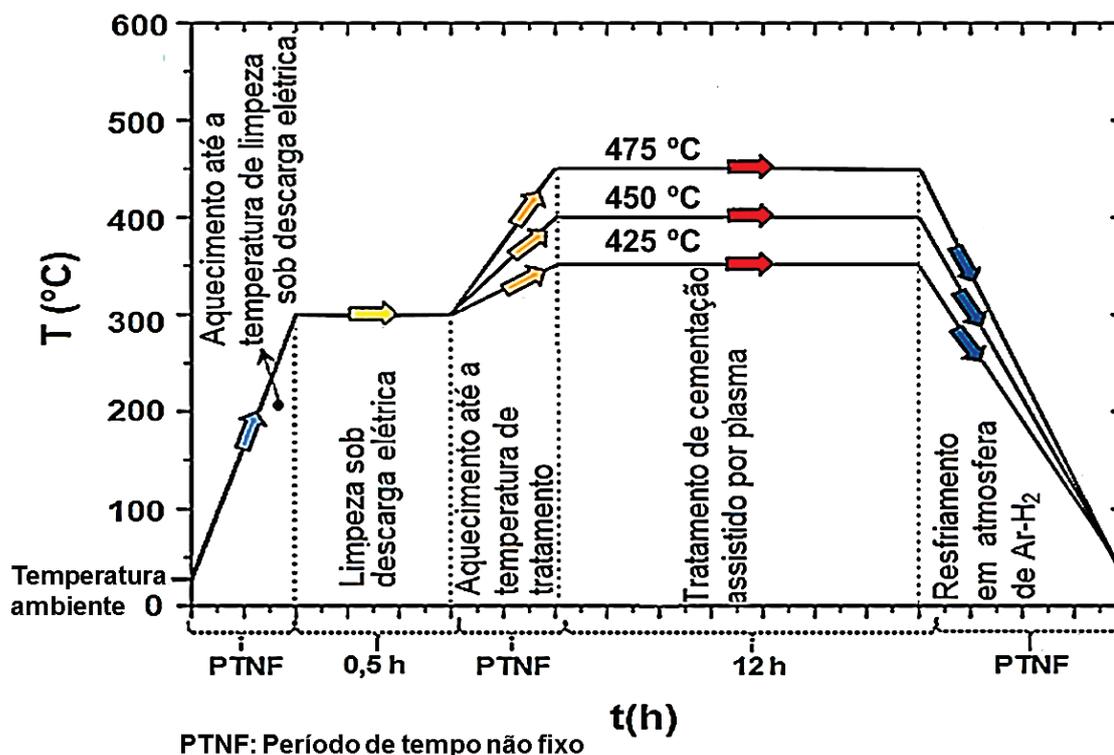


FONTE: (SCHEUER, 2015).

O procedimento utilizado para realização dos tratamentos também seguiu a metodologia desenvolvida por Scheuer (2015) (FIGURA 11). Os tratamentos foram realizados durante um período de 12 h a 425, 450 e 475 °C, empregando-se um plasma obtido a partir da mistura gasosa de tratamento composta por 99,5% x (80% H₂ + 20% Ar) + 0,50% CH₄, sob um fluxo gasoso total de $1,67 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ (100 sccm), a uma pressão de 400 Pa (3 Torr), aplicando-se uma tensão de pico de 700 V. Estes tratamentos foram executados seguindo as seguintes etapas:

- Aquecimento do sistema por meio de descarga elétrica sob fluxo de H_2 e Ar, já nas proporções configuradas para a mistura gasosa do tratamento termoquímico até alcançar a temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$ e a pressão de 400 Pa .
- Atendida esta temperatura e pressão, realizou-se a limpeza via plasma, sendo mantido o patamar de temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante $0,5\text{ h}$.
- Decorrido $0,5\text{ h}$, está concluído o processo de limpeza e então inicia-se o processo de aquecimento por meio do acréscimo do t_{ON} até que seja alcançada a temperatura de tratamento.
- Alcançada a temperatura do tratamento, abre-se o fluxo de gás metano, adicionando-o à mistura gasosa pré-existente. Neste momento está iniciado o tratamento, o qual terá a duração de 12 h .
- Ao total de 12 h de tratamento, desliga-se a fonte que fornece a diferença de potencial (ddp) que induz a descarga elétrica, fecha-se a alimentação de gás metano e mantém-se as amostras que foram tratadas resfriando sob fluxo de Ar e H_2 até que seja alcançada a temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$.

FIGURA 11 – ILUSTRAÇÃO DOS CICLOS EMPREGADOS NOS TRATAMENTOS DE CEMENTAÇÃO.



FONTE: Adaptado de SCHEUER (2015).

3.6 ENSAIO DE EROSAO POR CAVITACAO

Os procedimentos adotados no ensaio de erosão por cavitação são apresentados na sequência, conforme segue:

3.6.1 Condições do ensaio

Os ensaios foram realizados através da utilização de um dispositivo vibratório ultrassônico, buscando-se atender os procedimentos determinados pela norma ASTM G32 (*Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus*). Um transdutor piezoelétrico foi utilizado para transmitir vibração à solução do ensaio, à frequência de 20 kHz. Todas as condições estudadas (amostras cementadas a 425, 450 e 475 °C, além da amostra de referência) foram expostas ao ensaio de cavitação em uma solução contendo 3,5% NaCl, sendo assim possível avaliar a influência da microestrutura formada durante o tratamento sobre o comportamento à cavitação do aço. Buscando-se comparar a performance do aço cementado em função do meio, foi realizado o ensaio de erosão por cavitação em água destilada (meio não agressivo) para as condições: cementada a 450 °C e condição de referência.

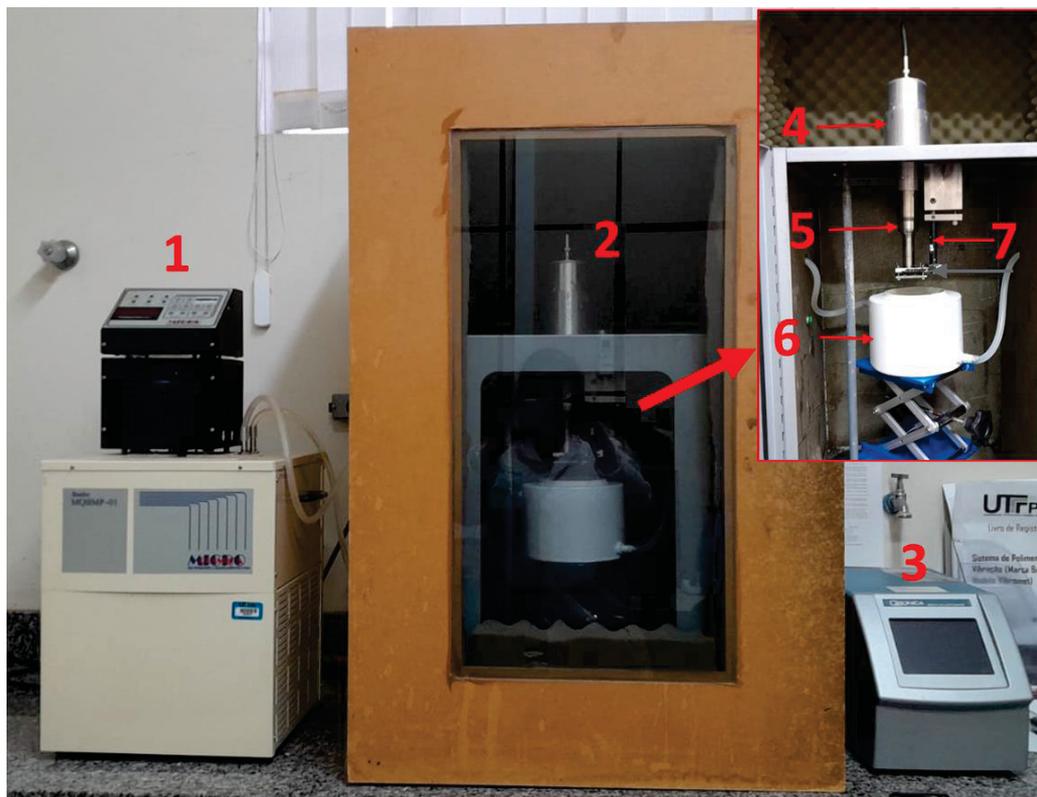
Considerando-se a ampla faixa de variação do teor de carbono na qual o aço AISI 420 pode ser encontrado, os resultados obtidos nos ensaios de cavitação para o aço AISI 420 aqui estudado (liga contendo 0,222% C em peso, sendo um aço do tipo 420A, de baixo carbono) foram comparados aos resultados apresentados por Severo (2017) para um aço AISI 420 contendo 0,305% C em peso, o qual constitui uma liga do tipo 420B, tida como de médio carbono. Assim, foi possível identificar para a liga atual, não apenas os efeitos decorrentes da variação de temperatura de tratamento de cementação sobre sua performance em meio salino, mas também observar as possíveis alterações no seu comportamento que podem decorrer tanto da alteração do meio ou solução de ensaio, quanto de diferenças na composição química do aço AISI 420, as quais são possíveis em razão da abertura da norma, que prevê para este aço um %C mínimo de 0,15% em peso. Por consequência, de modo resumido, ao se realizar o estudo também em água destilada, foi possível verificar a influência do teor de carbono sobre a resistência à cavitação do aço sem tratamento termoquímico e se o teor de carbono original do aço contribui no seu ganho de resistência à erosão por cavitação após tratamento.

Conforme prescrito na norma ASTM G-32, a temperatura do ensaio de cavitação foi mantida a 25 °C, sendo monitorada e controlada para uma variação máxima de 2 °C. As amostras foram imersas a uma profundidade de 12 mm no líquido de teste e mantidas a uma distância de 500 µm da ponta removível do sonotrodo (ensaio no modo indireto), com a utilização de um calibre de folga. A ponta removível apresenta uma área efetiva de 190,36 mm². A determinação da perda de massa foi realizada através de interrupções periódicas do ensaio, para limpeza com acetona em banho ultrassônico durante 5 minutos, secagem sob fluxo de ar quente e obtenção da medida de massa, sendo esta a média de 3 medições.

3.6.2 Aparato experimental

Os ensaios de erosão por cavitação (em água destilada e em solução 3,5% NaCl) foram realizados no Centro de Caracterização Multiusuário em Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais (C²MMA), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – PG, com o aparato experimental disposto como demonstrado na FIGURA 12, que conta com um sonicador da marca Qsonica, modelo Q700, no qual é conectado um conjunto conversor piezoelétrico-sonotrodo, além de um chiller de recirculação, para controle da temperatura do ensaio. Um banho ultrassônico foi utilizado para limpeza das amostras antes de cada medição. A determinação da perda de massa em função do tempo foi medida utilizando-se uma balança analítica da marca Shimadzu, modelo AUX220, com resolução de 0,1 mg.

FIGURA 12 – APARATO UTILIZADO NOS ENSAIOS DE CAVITAÇÃO.



1: Chiller de recirculação; 2: câmara de proteção acústica; 3: sonicador; 4: transdutor; 5: sonotrodo; 6: recipiente para o líquido de ensaio; 7: porta-amostras.

FONTE: O autor.

3.6.3 Análise dos resultados de cavitação

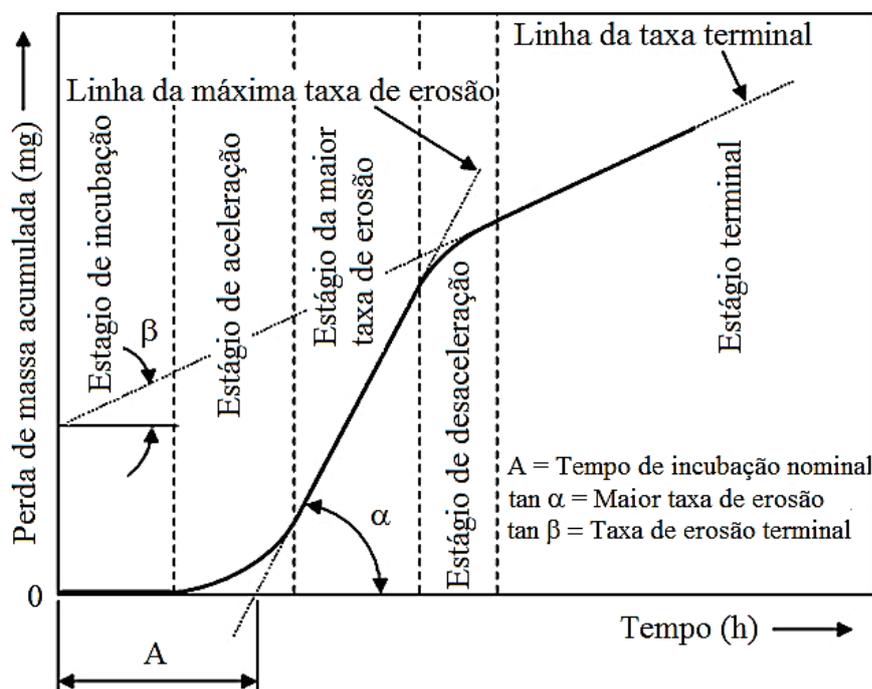
Para a análise das curvas de perda de massa em função do tempo, considerou-se como uma identificação de perda de massa livre de erros o valor 0,21 mg. Tal valor foi determinado observando-se, a partir dos dados obtidos no decorrer dos ensaios, os máximos desvios da média para uma mesma medida. Durante os ensaios, os valores de massa das amostras foram determinados através da média de ao menos três medições. Para a determinação da massa inicial das amostras (apresentada antes do início do ensaio) foi realizado um total de cinco medições.

Na FIGURA 13 tem-se a representação de uma típica curva de perda de massa acumulada em função do tempo de ensaio de cavitação. Pode-se verificar que quanto maior a resistência à cavitação do material, maior é seu período de incubação

e menor a aceleração de perda de material, sendo desejável uma menor taxa de erosão. Estes critérios podem ser determinados nos períodos descritos a seguir:

- Período de Incubação: medida da resistência à erosão por cavitação do material: período de tempo no qual a perda de massa é inexistente ou negligenciável.
- Período de incubação nominal: quando uma reta é sobreposta à curva de perda de massa acumulada em função do tempo na região que delimita a máxima taxa de erosão, a posição onde esta reta toca o eixo tempo corresponde ao período de incubação nominal. Na FIGURA 13, corresponde ao valor de A.
- Estágio de aceleração: Nesta etapa a perda de massa é acelerada até alcançar uma taxa máxima
- Estágio de máxima taxa de erosão: Etapa na qual a máxima taxa estabelecida se mantém por um intervalo de tempo.

FIGURA 13 – ESTÁGIOS DA EROSÃO POR CAVITAÇÃO.



FONTE: Adaptado da norma ASTM G32 por BRUNATTO et al. (2012).

Os valores de taxa de erosão média (também chamada de taxa de erosão acumulada) e da profundidade média de erosão foram calculados por meio das equações (1) e (2), respectivamente, de acordo com a norma ASTM G-32:

$$\text{Taxa de erosão média} = \frac{\text{Perda de massa acumulada}}{\text{Tempo de ensaio correspondente}} \quad (1)$$

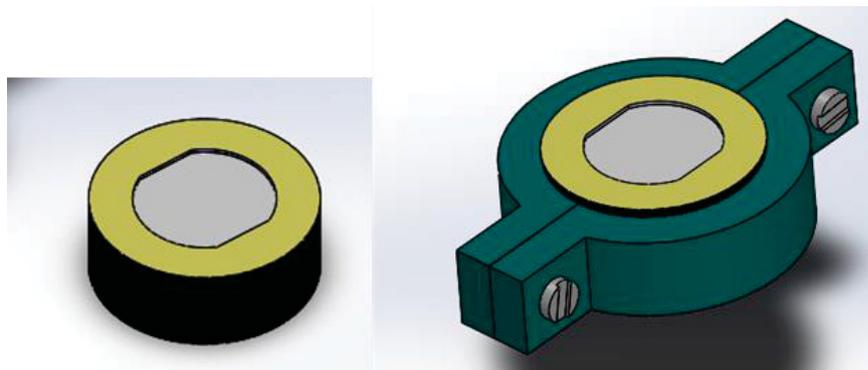
$$\text{Profundidade média de erosão} = \frac{\text{Perda de massa acumulada}}{\text{Densidade} * \text{Área exposta à cavitação}} \quad (2)$$

3.6.4 Especificidades do ensaio de cavitação em meio salino

Neste estudo, evitando-se a ocorrência de perda de massa por corrosão nas superfícies não expostas à cavitação, estas foram protegidas com adesivo impermeável de alta aderência. Foi verificado, a partir de ensaios preliminares, que a forma mais confiável de medição de massa é através da medição direta, retirando-se o adesivo protetor a cada nova medição. Ou seja, constatou-se que qualquer proteção definitiva sobre a amostra poderia implicar em erro, uma vez que um possível ganho ou perda de massa do revestimento durante os períodos que a amostra permanece submersa influenciaria nos resultados dos ensaios, já que a ordem de grandeza de absorção de líquido destes revestimentos superava a de início de perda de massa do material. Deste modo, as amostras eram revestidas a cada nova exposição ao ensaio.

O procedimento de revestimento das amostras consistiu no posicionamento de camadas de adesivo impermeável, de alta aderência, sendo o adesivo superficial previamente cortado a laser, na geometria e dimensões da ponta do sonotrodo. Este adesivo foi utilizado também como gabarito para exatidão no posicionamento da amostra em relação à ponta do sonotrodo. Para as montagens das amostras no dispositivo de cavitação, utilizou-se suporte adicional, fabricado por impressão 3D, em polímero PETG (polietileno tereftalato glicol). A utilização deste suporte possibilitou o ajuste das amostras em relação à ponta do sonotrodo sem elementos de fixação na superfície, garantindo-se assim, além do paralelismo necessário entre as faces da amostra e da ponta do sonotrodo, também a circulação livre do líquido de ensaio (com esta medida, impediu-se a estagnação local do líquido do ensaio, evitando-se a corrosão em frestas). A FIGURA 14 representa uma amostra preparada para o ensaio em meio salino.

FIGURA 14 – AMOSTRA PARA ENSAIO EM MEIO SALINO.



FONTE: O autor.

3.7 ENSAIOS DE CORROSÃO

Os ensaios de corrosão foram realizados utilizando-se o aparato experimental do Centro de Caracterização Multiusuário em Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais (C²MMA), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – PG, consistindo em um Potenciostato Multi Potenciostato Autolab PGSTAT 30 (EcoChemie, Utrecht, The Netherlands), um contra-eletrodo de platina e um eletrodo de referência de calomelano 3,5 M KCl (- 0,25V vs NHE). A solução utilizada nos ensaios foi 3,5% NaCl e a temperatura de 25 ± 1 °C. Os demais parâmetros de ensaio estão descritos na TABELA 4.

TABELA 4 – PARÂMETROS DE ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Técnica eletroquímica	Velocidade de varredura	E _{inicial} vs OCP	E _{final} vs OCP	Tempo
Polarização linear OCP	1mV/s	- 0,15 V	+ 1 V	3600s

FONTE: O autor.

4 RESULTADOS

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados que foram obtidos, no intuito de alcançar os objetivos previamente propostos. Neste contexto, os assuntos serão abordados de acordo com a seguinte sequência: Caracterização por difratometria de raios X, caracterização microestrutural, caracterização por nanoindentação, resistência à corrosão e resultados dos ensaios de cavitação.

4.1 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

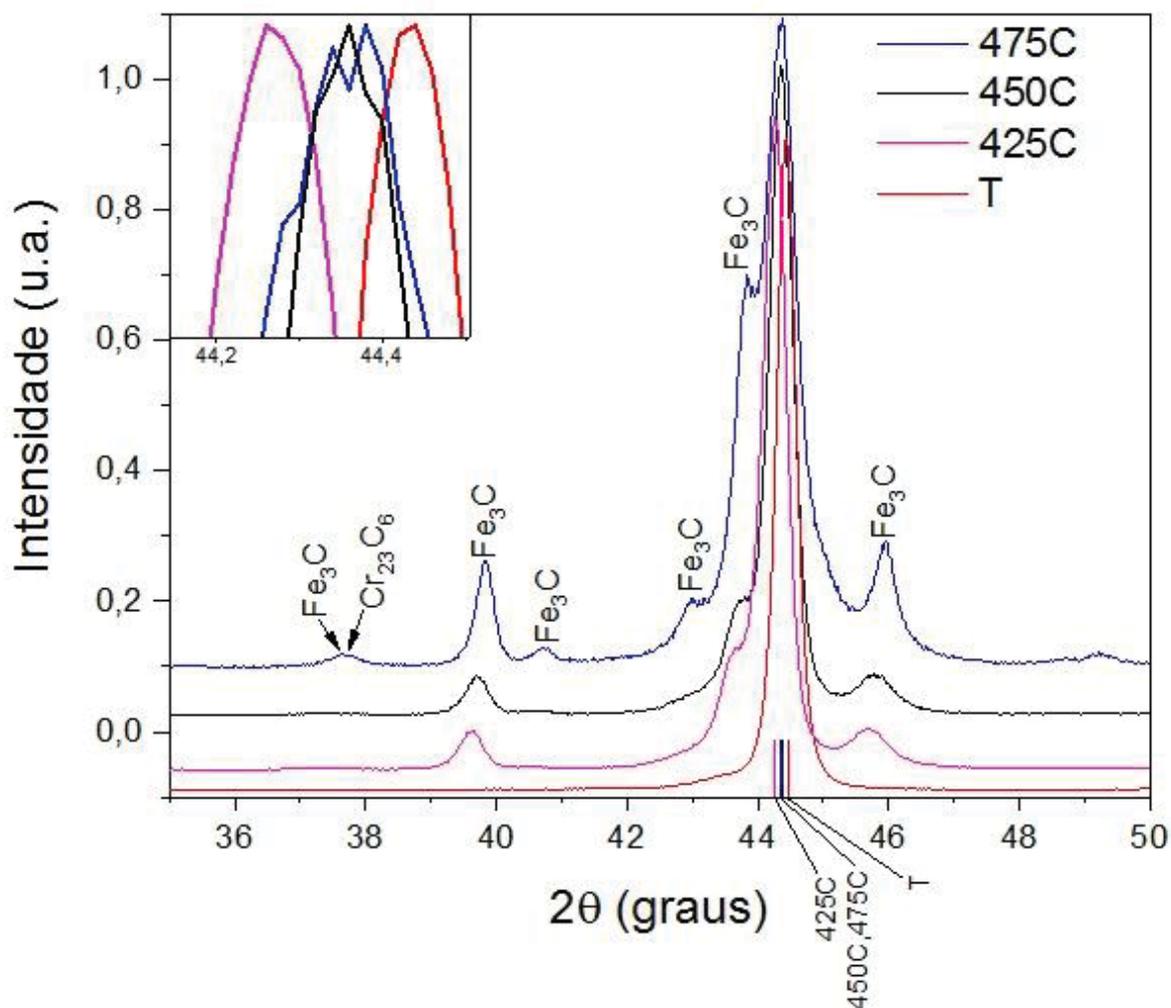
Na FIGURA 15 são colocados em comparação os difratogramas de amostras do aço AISI 420 após o tratamento de cementação com o difratograma de uma amostra na condição temperada – T (1050 °C, com resfriamento ao ar), a qual se trata da condição prévia do aço, anteriormente à cementação.

A partir da FIGURA 15, verifica-se que o pico principal, com difração em 44,44° correspondente à fase martensita (α') sofreu deslocamento e alargamento para a esquerda em todas as condições de tratamento. Com o tratamento por plasma, é esperado que em condição de paraequilíbrio, devido à supersaturação do átomo intersticial (neste caso, o carbono) na estrutura cristalina da fase matriz, haja uma alteração no seu parâmetro de rede acompanhada por um aumento nas tensões residuais de compressão em seu reticulado cristalino, o que explica tanto o deslocamento para a esquerda quanto o alargamento na reflexão da fase martensita. Este deslocamento na reflexão 110 no difratograma do aço martensítico, em consequência ao tratamento termoquímico foi observado por Kim et al. (2003), no aço AISI 420 após nitretação por plasma à 400 °C. À fase caracterizada por esta expansão, os autores denominaram como martensita expandida e desde então, tem sido reportada em diversos trabalhos na literatura (GONZALEZ-MORAN et al., 2023; SCHRAMM et al., 2022; BANIASADI et al., 2016; SUN et al., 2022; BRUNATTO, 2018).

Ainda na FIGURA 15, pode ser verificado que o pico que sofreu maior alargamento e deslocamento para esquerda corresponde à condição de menor temperatura de tratamento (425 °C). A reflexão da condição 475 °C indica a possível formação do carboneto Cr_{23}C_6 . Esta precipitação de carbonetos de cromo é justificada pela temperatura mais elevada, promovendo energia suficiente para a difusão também

dos átomos substitucionais. Na base do difratograma foram inseridas linhas indicando os centros dos picos principais de reflexão da martensita α' e α'_c - martensita expandida por carbono.

FIGURA 15 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DAS SUPERFÍCIES CEMENTADAS.



FONTE: O autor.

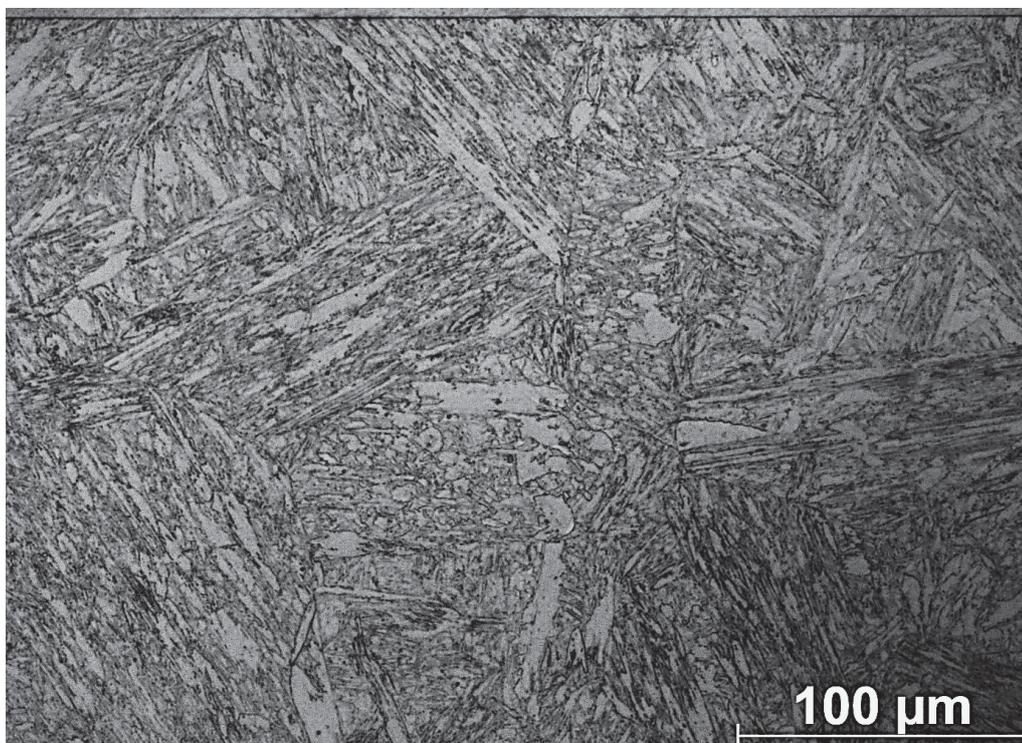
Scheuer (2015), analisando por difratometria de raios X a camada que se formou na superfície do aço AISI 420 temperado durante cementação por plasma a 500 °C, verificou que na superfície resultante do tratamento não havia formado a fase martensita expandida por carbono (α'_c). Neste caso, após tratamento nesta temperatura, foi observado que os picos de martensita haviam se deslocado para a direita, sugerindo um “relaxamento” nas tensões residuais de compressão. O autor observou que nesta condição a camada cementada era composta por ferrita e carbonetos de cromo e ferro. Segundo o mesmo, a elevada temperatura de tratamento favoreceu a intensa precipitação de carbonetos de cromo e ferro, resultando no

empobrecimento do teor de carbono em solução sólida, promovendo a decomposição da fase α' c e a formação das fases Fe- α , M_7C_3 e $M_{23}C_6$. Já para o caso do tratamento realizado à 475 °C no estudo atual, verifica-se que esta decomposição da fase α' c não ocorreu integralmente, uma vez que para esta condição, em semelhança às demais, cementadas à temperaturas inferiores, ainda é possível observar o deslocamento do pico principal da fase martensita para a esquerda.

4.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO MATERIAL DE REFERÊNCIA

Na FIGURA 16 e na FIGURA 17 têm-se a caracterização metalográfica de uma amostra na condição de referência, sendo mostradas duas micrografias. A primeira obtida via microscopia ótica e a segunda obtida via MEV. Pode-se observar, na micrografia da FIGURA 16, uma microestrutura tipicamente característica do tratamento de têmpera e revenimento, apresentando uma morfologia na forma de agulhas, evidenciando os contornos alongados das ripas de martensita revenida.

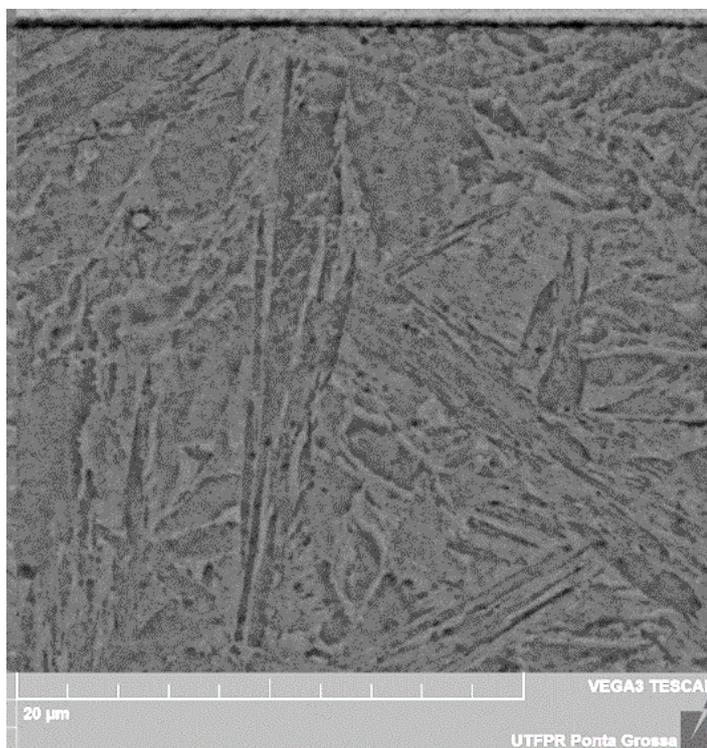
FIGURA 16 – MICROGRAFIA DO MATERIAL TEMPERADO E REVENIDO. REAGENTE: MARBLE.



FONTE: O autor

A homogeneidade da microestrutura é ainda visualizada quando se tem uma maior ampliação (FIGURA 17):

FIGURA 17 – MEV DO MATERIAL TEMPERADO E REVENIDO. REAGENTE: MARBLE.



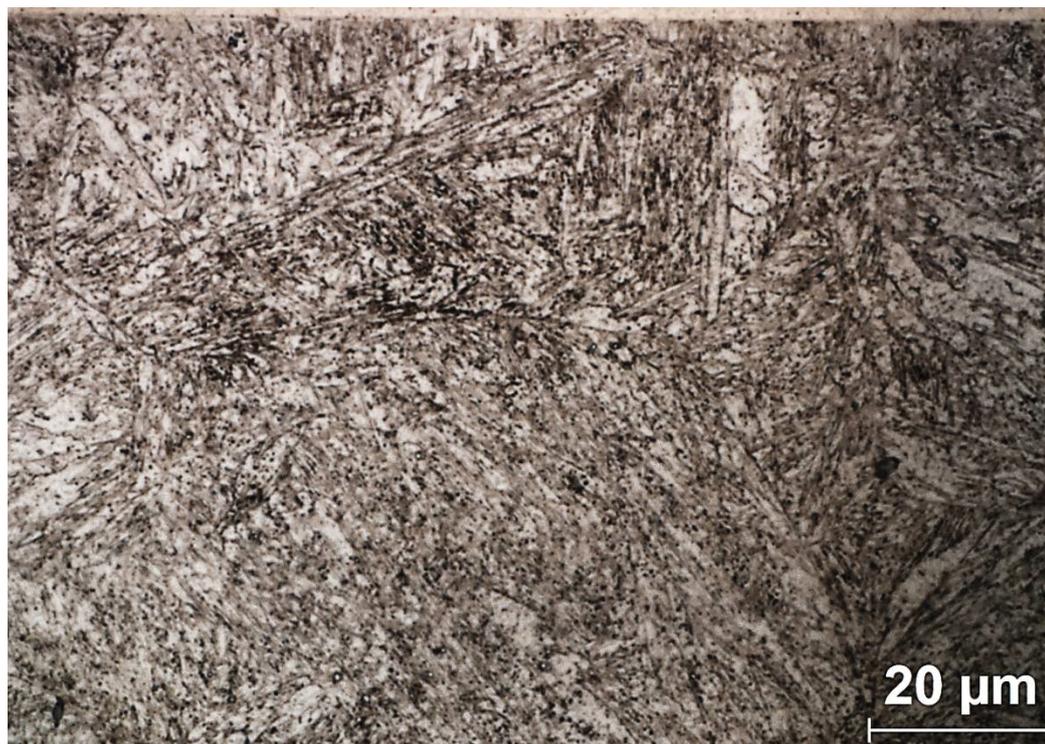
FONTE: O autor.

4.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO MATERIAL APÓS CEMENTAÇÃO

Nas imagens apresentadas nesta seção podem ser visualizadas as camadas tratadas, obtidas através de microscopia ótica (MO) e eletrônica de varredura (MEV). A partir destas imagens, pode-se verificar que a morfologia do aço vai sendo modificada com a variação da temperatura do tratamento termoquímico. Para todas as condições de cementação, a microestrutura possui um aspecto mais refinado quanto mais próxima está da superfície.

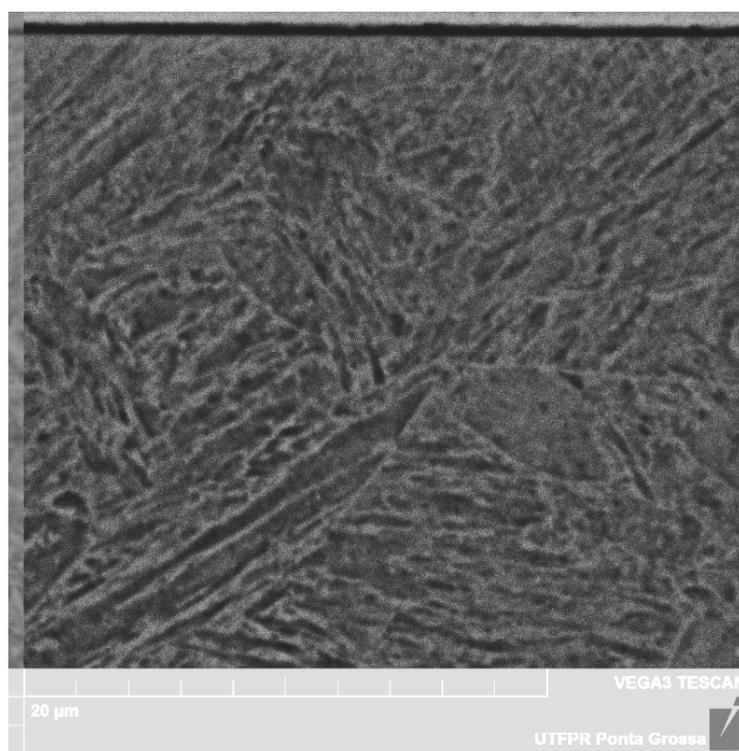
A FIGURA 18 e a FIGURA 19 apresentam a microestrutura das amostras tratadas a 425 °C e em seguida, na FIGURA 20 e na FIGURA 21 é demonstrada a microestrutura das amostras tratadas a 450° C.

FIGURA 18 – MICROGRAFIA DO MATERIAL NA CONDIÇÃO 425C.



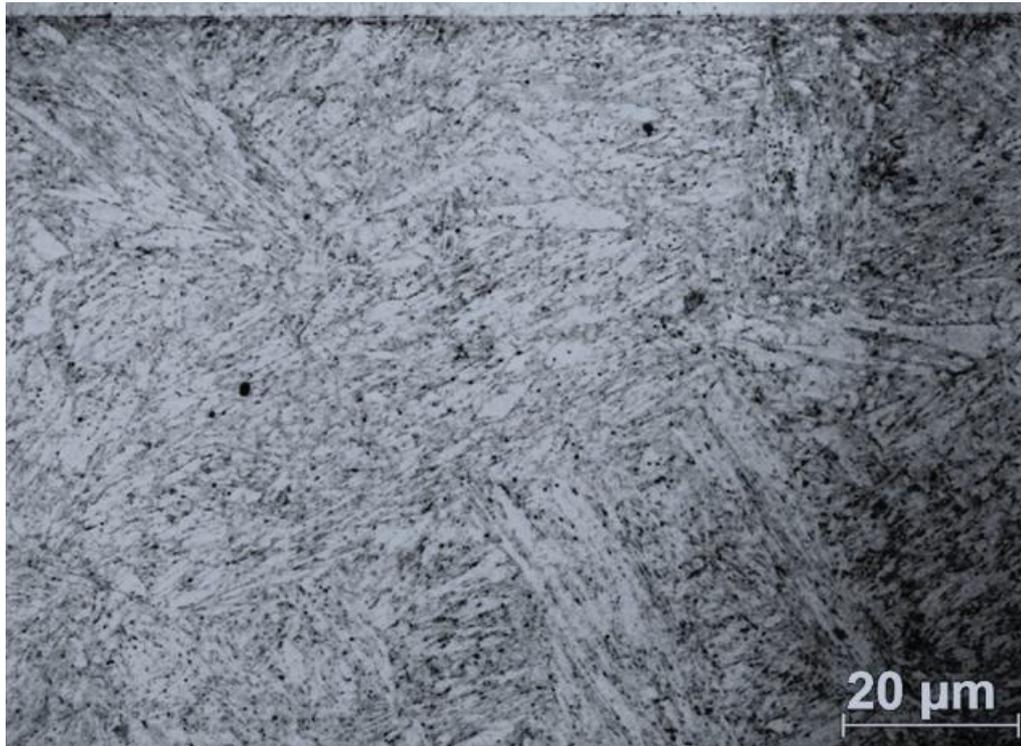
FONTE: O autor.

FIGURA 19 – MEV DO MATERIAL NA CONDIÇÃO 425C. REAGENTE: MARBLE.



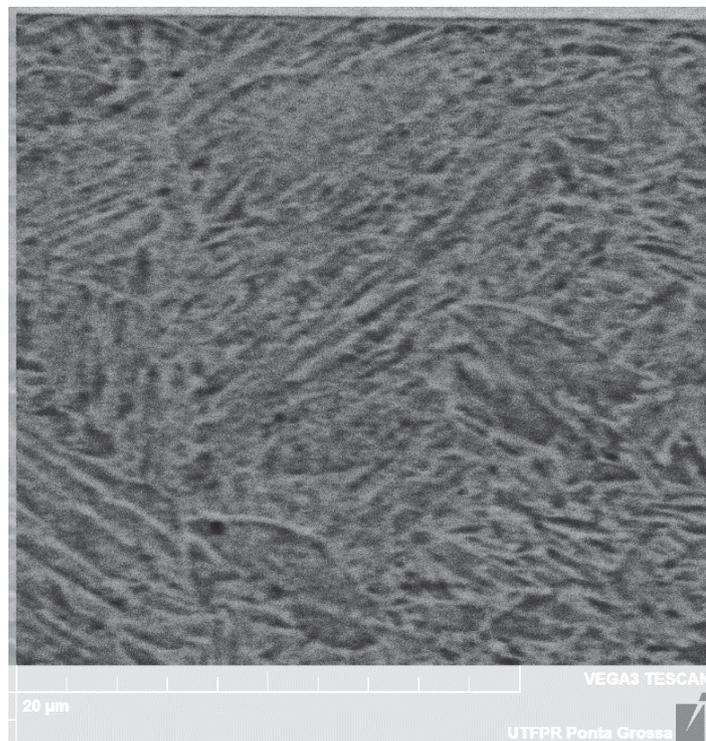
FONTE: O autor.

FIGURA 20 – MICROGRAFIA DO MATERIAL NA CONDIÇÃO 450C. REAGENTE: MARBLE.



FONTE: O autor.

FIGURA 21 – MEV DO MATERIAL NA CONDIÇÃO 450C. REAGENTE: MARBLE.

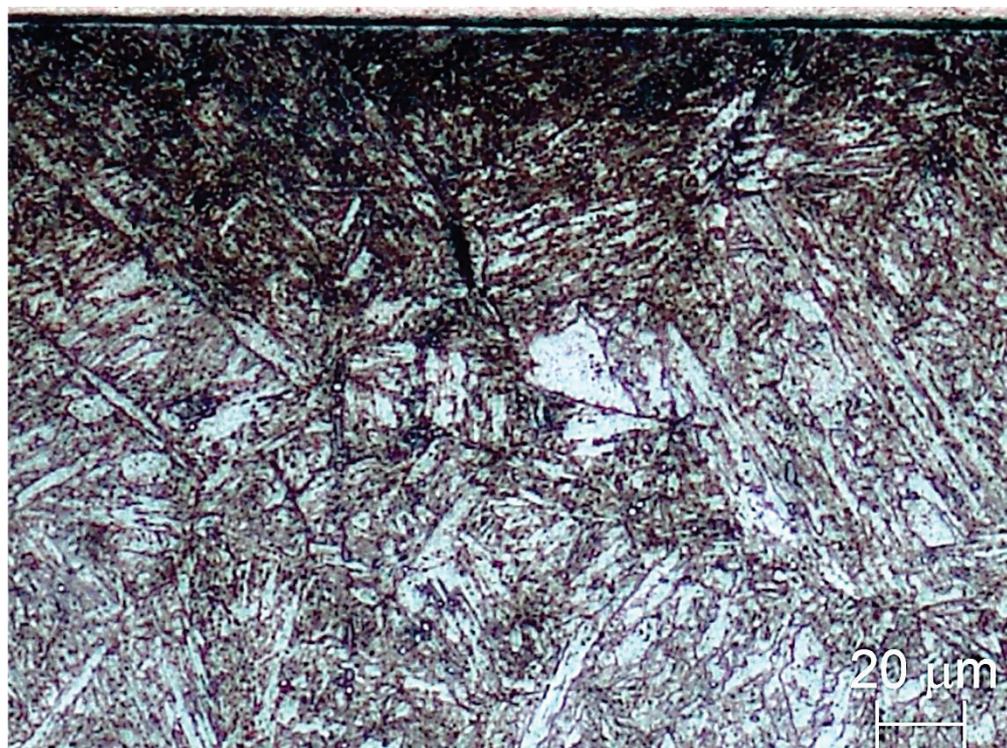


FONTE: O autor.

Conforme pode ser visto FIGURA 18 à FIGURA 21, não é possível identificar nitidamente, para as condições 425C e 450C, até onde avançou a camada cementada no interior do substrato, não havendo para tais casos nenhum indicativo de que na superfície modificada pela cementação se formaram ambas a camada externa e camada de difusão. Entretanto, é observado para todas as amostras cementadas, o engrossamento da microestrutura, que ocorre em direção ao núcleo. Neste sentido, verifica-se que as ripas de martensita revenida aumentam conforme também aumenta a temperatura do tratamento termoquímico, caracterizando o aço tratado a 475 °C com a morfologia mais grosseira (FIGURA 22).

No caso da condição 475C (FIGURA 22 e FIGURA 23), tem-se o início da formação de uma fina camada mais externa, em tom esbranquiçado e uma extensa região abaixo desta que sofreu maior efeito do ataque pelo reagente que o núcleo (FIGURA 22). O gradiente de intensidade no ataque químico que pode ser observado para esta condição, denotando o maior escurecimento da superfície em relação ao núcleo, indica a existência de uma camada de difusão significativamente enriquecida de carbono.

FIGURA 22 – MICROGRAFIA DO MATERIAL NA CONDIÇÃO 475C. REAGENTE: MARBLE.

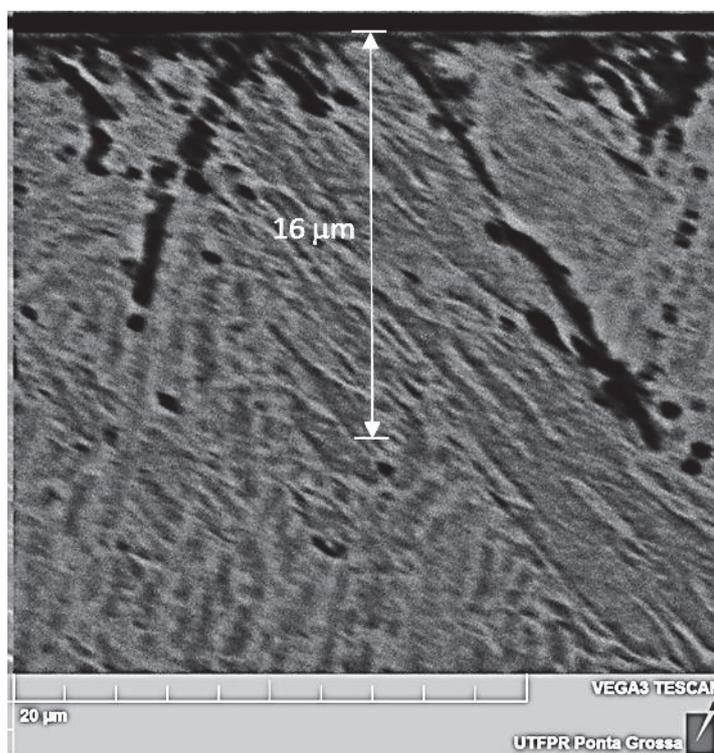


FONTE: O autor.

Na FIGURA 23, com uma ampliação maior, verifica-se que o efeito de escurecimento, indicando a susceptibilidade à corrosão da amostra, que ocorreu abaixo da camada esbranquiçada, alcançou maiores profundidades na camada através dos contornos de grão. Este efeito de escurecimento indica a ocorrência de sensitização, como resultado da precipitação de carbonetos de cromo (com conseqüente depleção de átomos de cromo na vizinhança destes precipitados), corroborando com os difratogramas obtidos para esta condição.

Neste sentido, observa-se que a superfície apresentada para as amostras 475C é semelhante à observada por Scheuer (2015) em ataque com nital de amostras cementadas por 12 h à 500 ° C, no qual toda a camada de difusão foi escurecida, sendo possível visualizar apenas seu núcleo e a camada externa. Considera-se, portanto, em relação aos tratamentos realizados em temperaturas inferiores a 475 °C, que houve significativa variação na cinética de difusão dos átomos substitucionais presentes na matriz do aço tratado (Cr), evidenciando que entre 450 e 475 °C o tratamento de cementação por plasma do aço aqui estudado passa a não atender a condição de paraequilíbrio.

FIGURA 23 – MEV DO MATERIAL NA CONDIÇÃO 475C. REAGENTE: MARBLE.

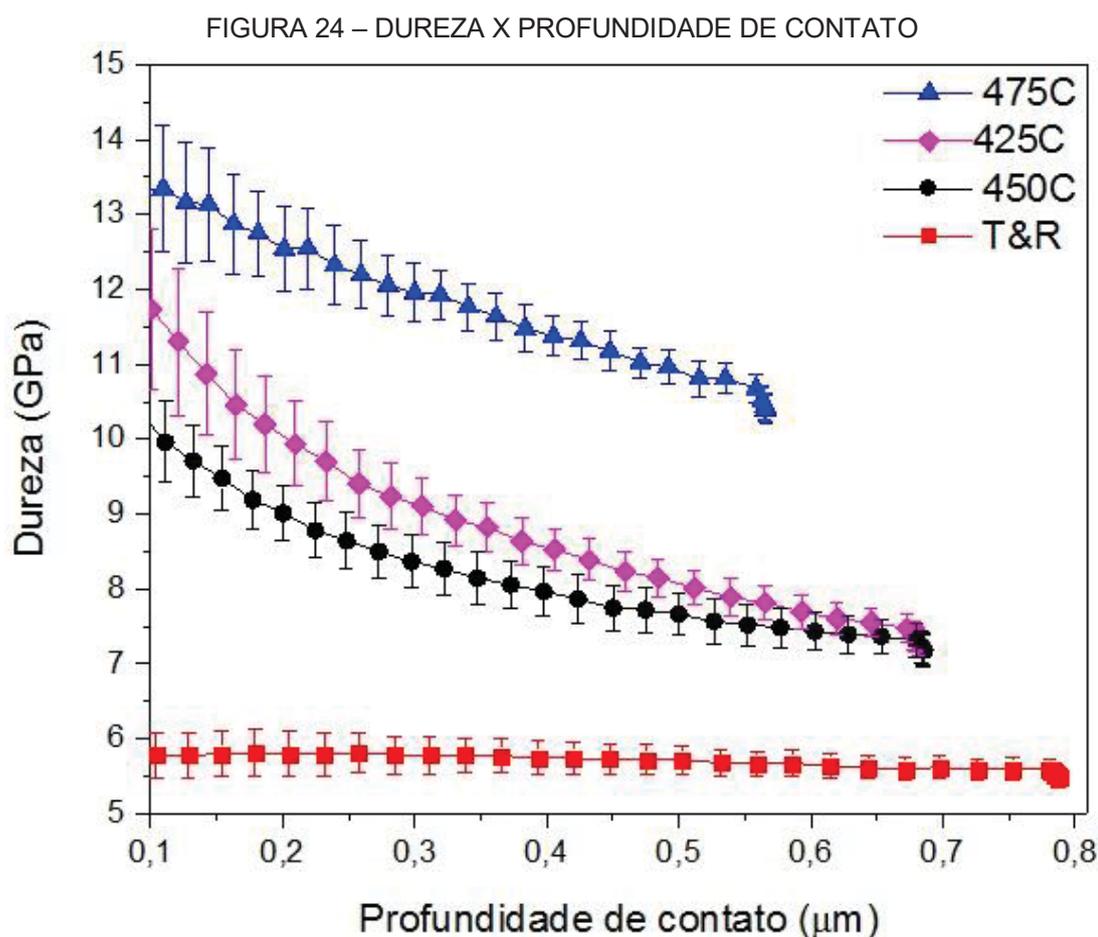


FONTE: O autor.

4.4 CARACTERIZAÇÃO POR NANOINDENTAÇÃO

A FIGURA 24 apresenta os valores de dureza em função da profundidade de contato obtidos por nanoindentação. A dureza obtida no topo (ou superfície mais externa) das amostras estudadas foi de 13,35, 11,08 e 12,29 GPa, para as condições 475C, 450C e 425C, respectivamente e de 5,88 GPa para a amostra de referência. Estes valores decrescem suavemente, conforme aumenta a profundidade de contato até um determinado valor, para as medidas indicadas, inferior a 1 μm (1000 nm).

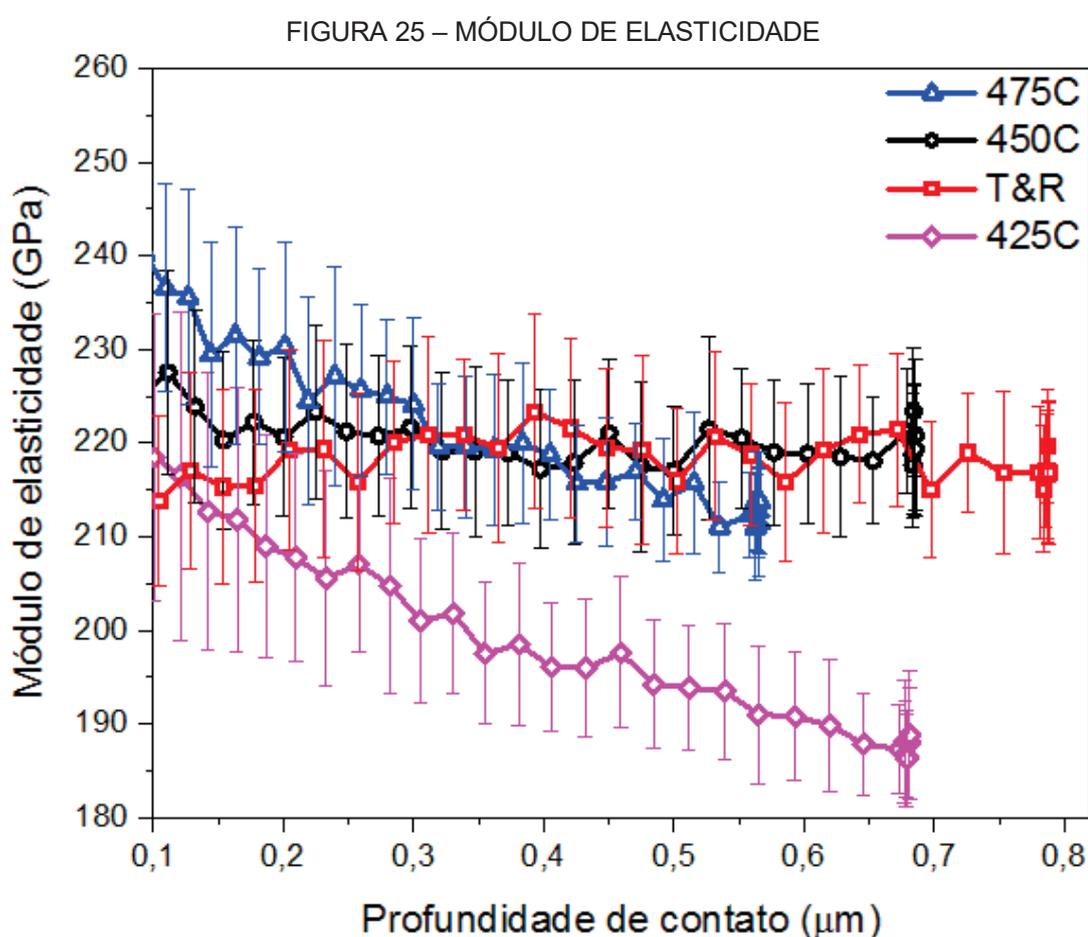
Os maiores valores de dureza (13,35 GPa) (FIGURA 24) e módulo de elasticidade (236,57 GPa) (FIGURA 25) apresentados pela condição 475C, em relação às demais, é devido à intensa precipitação de carboneto de cromo, evidenciada na superfície mais externa dessas amostras.



FONTE: O autor.

Na FIGURA 25, pode-se verificar que para as amostras tratadas a 450 e 475 $^{\circ}\text{C}$ a variação do módulo de elasticidade não é expressiva, em relação à amostra

não tratada termoquimicamente, uma vez que as dispersões se sobrepõem. No caso da condição 425C, a partir de 0,2 μm (200 nm) de profundidade, há um distanciamento nos valores de módulo de elasticidade apresentado para as demais condições, tornando mais evidente sua redução com o aumento da profundidade de contato. Segundo Leyland e Matthews (2000), a redução no módulo de elasticidade sem uma excessiva redução na dureza (neste caso houve aumento de dureza) está relacionado a efeitos (ou alterações) de composição química, às fases presentes, bem como suas proporções e estruturas individuais.



FONTE: O autor.

Na TABELA 5 são apresentados os dados dos valores de dureza, Módulo de elasticidade e das razões H/E e H^3/E^2 (correspondentes à superfície mais externa). Os valores de dureza, módulo de elasticidade, H/E e H^3/E^2 foram superiores para todas as condições tratadas, em relação à condição de referência.

As razões H/E e H^3/E^2 são reportadas na literatura como indicativos de resistência ao desgaste. A razão H/E (índice de plasticidade) é uma forma de

mensurar o limite de deformação elástica, estando relacionada à facilidade com que a deformação plástica ocorre e quanto maior seu valor, maior a deformação elástica apresentada (LEYLAND; MATTHEWS, 2000). Já a razão H^3/E^2 (índice de resistência à deformação plástica), cujo valor é proporcional ao carregamento no qual o material se deforma plasticamente (LOPES, 2021), caracteriza a habilidade do material resistir à deformação plástica, sendo que quanto maior for este, maior a resistência do material a deformação (MAKSAKOVA; POGREBNJAK; BERESNEV, 2018). Neste sentido, considerando-se isoladamente os resultados obtidos por nanoindentação, seria esperado para os resultados de erosão por cavitação a serem apresentados, uma melhor performance para as amostras cementadas em relação à amostra não cementada.

TABELA 5 – RAZÕES H/E E H^3/E^2

Condição	H (GPa)	E (GPa)	H/E	H^3/E^2
T&R	5,88	214,76	0,027	0,004
425C	12,29	226,65	0,054	0,036
450C	11,08	231,00	0,048	0,025
475C	13,35	236,57	0,056	0,042

FONTE: O autor.

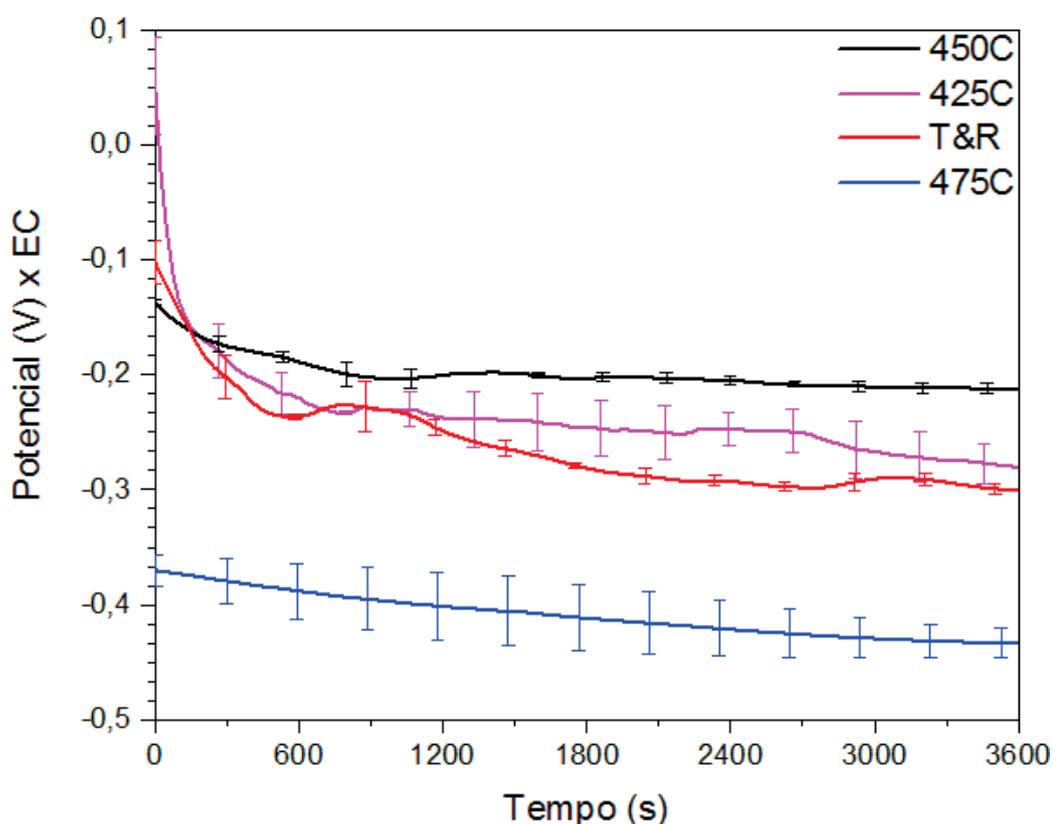
4.5 RESISTÊNCIA À CORROSÃO

As curvas médias dos resultados dos ensaios obtidos na condição de circuito aberto podem ser observadas na FIGURA 26. Nesta, pode-se verificar que a condição 450C apresentou o valor de potencial mais positivo ou mais nobre ao fim do ensaio, indicando uma menor tendência à dissolução no meio, em relação às demais condições. Já o potencial mais negativo ou menos nobre foi apresentado pela condição 475C, indicando sua maior tendência à dissolução. Após uma queda nos valores de potencial nos primeiros instantes de ensaio, há uma estabilização deste em valores inferiores ao apresentado no início do ensaio para todas as condições. A redução nos valores de potencial de circuito aberto (E_{OCP}) indica uma redução do filme passivo ou a formação de um filme passivo menos denso na superfície (ZHU et al., 2022).

Até que a estabilidade seja alcançada, verifica-se que as condições 425C e T&R apresentam maior flutuação nos valores de potencial (formato mais inconstante da curva, com os valores subindo e descendo), indicando uma menor dificuldade à

estabilização. Segundo Hiromoto (2019), a alteração do potencial de corrosão depende da variação em uma ou ambas as reações anódica e catódica. Deste modo, a mudança no potencial de corrosão reflete a modificação do sistema de corrosão. Um aumento no potencial de corrosão poderia, por exemplo, ser atribuído a um decréscimo na reação anódica, como consequência do crescimento de um filme passivo, enquanto a redução do potencial de corrosão poderia ser devido a um decréscimo da reação catódica (como resultado da redução do filme passivo ou de sua densidade, conforme anteriormente explicado).

FIGURA 26 – POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO.

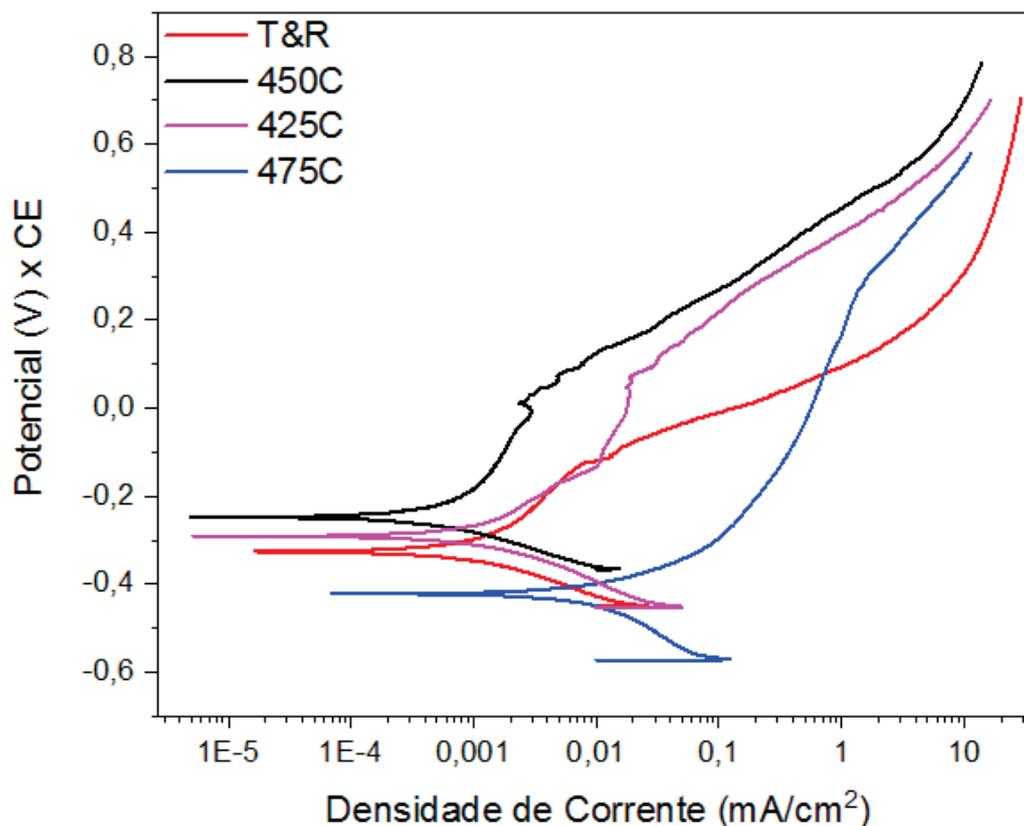


FONTE: O autor.

Na FIGURA 27 são apresentadas as curvas de polarização linear das condições estudadas. A partir desta, pode-se verificar que os valores mais positivos de potencial de corrosão (E_{corr}) foram apresentados pela condição 450C e os mais negativos, para a condição 475C. As condições 425C e T&R apresentaram valores intermediários de E_{corr} , sendo o E_{corr} de 425C mais positivo que o E_{corr} de T&R. Em uma escala de nivelamento, estes valores estão em consonância com os valores de E_{OCP} . O potencial de corrosão é o potencial no qual o material começa a oxidar, sendo

um indicativo da sua susceptibilidade à corrosão, de modo que um valor mais nobre do potencial de corrosão indica uma tendência à passivação no meio eletrolítico (LESLIE; MAUZEROLL, 2023; BERNARDELLI et al., 2010).

FIGURA 27– CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA.



FONTE: O autor.

Em relação à condição 450C, verifica-se que a condição 425C apresenta um potencial de pite mais elevado. O potencial de pite é o potencial acima do qual os pites nucleiam e se desenvolvem (MARIANO et al, 2006), sendo que um potencial de pite mais elevado é geralmente associado a uma maior resistência à corrosão localizada. No entanto, a condição 425C apresentou maiores densidades de corrente e potencial de corrosão menos nobre que a condição 450C. Flis e Kuczynska (2004) explicam, que a corrosão por pites é precedida pela formação e desaparecimento de pequenos pites metaestáveis, os quais podem se desenvolver para pites mais estáveis, a potenciais mais nobres, ou se manter por um período de tempo a potenciais ligeiramente abaixo do potencial de pites (E_{pit}). Neste sentido, segundo os autores, a resistência à corrosão por pites da superfície tratada termoquimicamente pode ser

associada à facilidade de restauração dos pites metaestáveis, de modo que seu crescimento seja interrompido nos estágios iniciais de sua formação.

Como se sabe, a resistência à corrosão do aço inoxidável martensítico AISI 420 tratado termoquimicamente é afetada pela constituição de microestrutura e das fases formadas na superfície durante o tratamento (LI et al., 2017; SCHEUER et al., 2019). Neste sentido, o pior comportamento à corrosão do aço tratado a 475 °C é principalmente devido à formação de carbonetos de cromo, os quais reduzem o teor de cromo dissolvido em solução sólida. É estabelecido na literatura especializada que a formação de precipitados ricos em cromo durante os tratamentos térmicos e termoquímicos tem grande responsabilidade na deterioração da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis (SHEN; WANG, 2020; DALMAU; RICHARD; IGUAL-MUÑOZ, 2018; CHONG; KIM, 2017).

Conforme demonstrado na seção 4.1, as amostras tratadas a 425 °C e 450 °C apresentam a mesma constituição de fases na camada cementada (α'_c e Fe_3C). Logo, o melhor comportamento à corrosão apresentado para a condição 450C está possivelmente relacionado à uma maior espessura da camada cementada. Apesar de não ter sido determinada neste trabalho a espessura da camada formada, sabe-se que esta tende a aumentar com o acréscimo da temperatura de tratamento (BERNARDELLI et al., 2010).

Em síntese, ao se avaliar os resultados apresentados na FIGURA 26 e na FIGURA 27, verifica-se para o meio estudado, um comportamento à corrosão superior das amostras tratadas a 425 °C e 450° C, em relação às amostras na condição de referência (T&R) e destas, em relação às amostras tratadas a 475 °C.

A TABELA 6 contém os parâmetros obtidos a partir da extrapolação de Tafel.

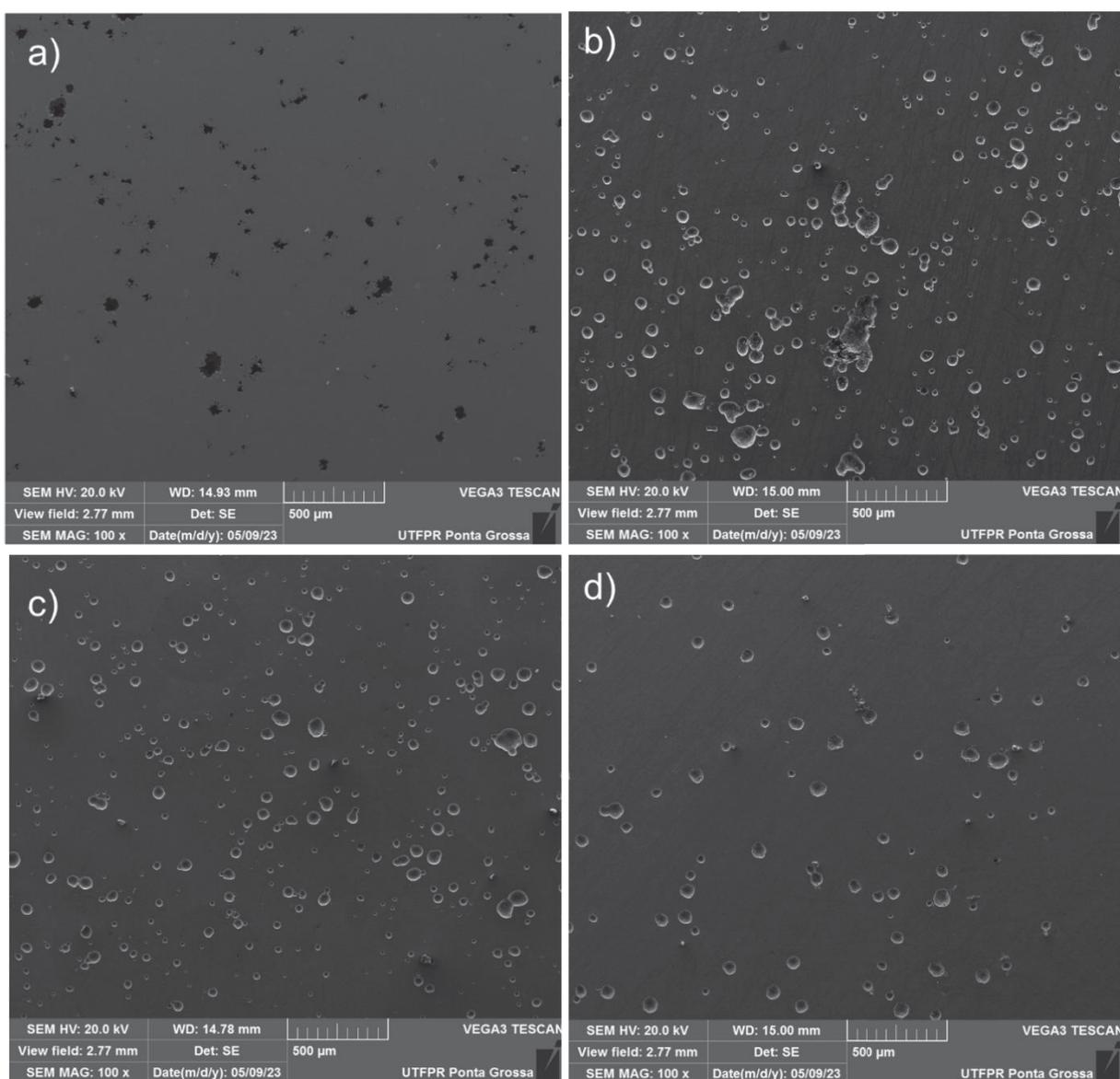
TABELA 6 – PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS OBTIDOS DOS ENSAIOS DE CORROSÃO

Condição	E_{OCP} (V) x EC	E_{corr} (V) x EC	Epit (V x EC)
T&R	- 0,3002 ± 0,0027	- 0,3227 ± 0,0053	
425C	- 0,2805 ± 0,0171	- 0,2839 ± 0,0111	+ 0,072
450C	- 0,2133 ± 0,0042	- 0,2266 ± 0,0302	+ 0,011
475C	- 0,4336 ± 0,0127	- 0,4374 ± 0,0216	

FONTE: O autor.

A FIGURA 28 demonstra o aspecto da superfície do aço AISI 420 após ensaio de polarização linear nas condições estudadas. Pode se verificar que diferentemente da condição de referência, as amostras cementadas apresentam produtos de corrosão sobre os pites, assim como visto durante os ensaios de cavitação em meio 3,5% NaCl.

FIGURA 28 – SUPERFÍCIE DO AÇO AISI 420 APÓS ENSAIO DE POLARIZAÇÃO.



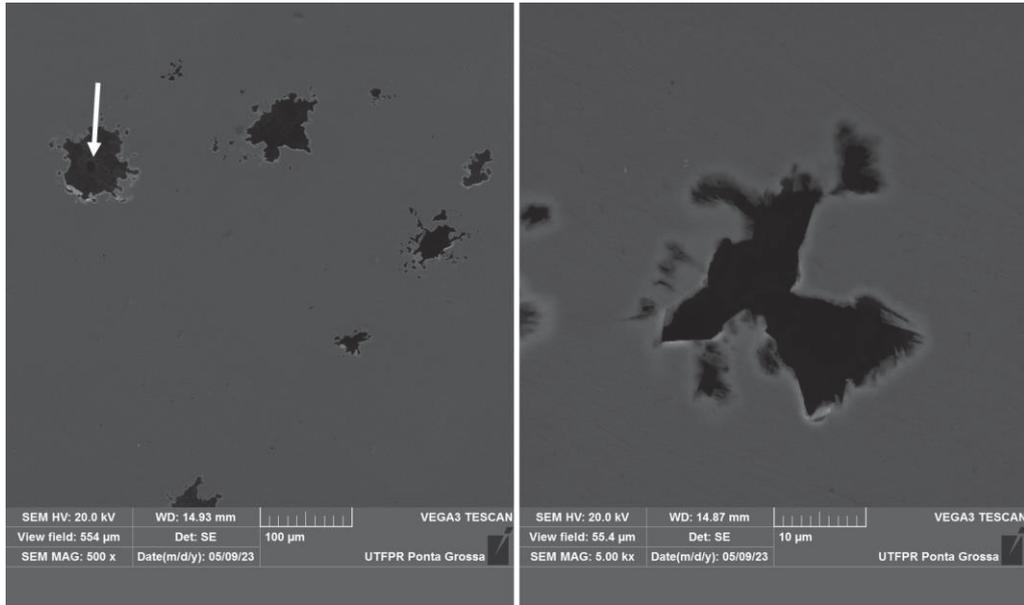
a) T&R; b) 425C; c) 450C e d) 475C

FONTE: O autor.

Por fim, na FIGURA 29 e na FIGURA 30, tem-se uma ampliação das regiões afetadas por pites formados durante ensaio de polarização, para a amostra não

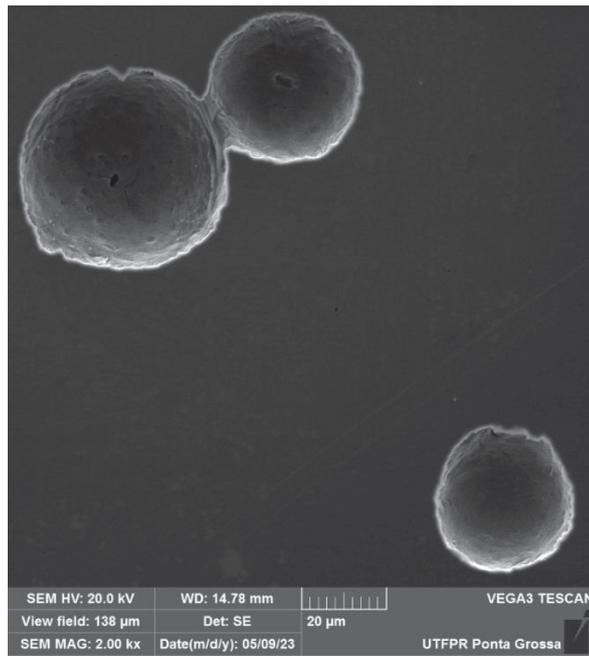
tratada e cementada (450C, no caso), respectivamente. Na FIGURA 29, à esquerda, verifica-se um pite interno a um pite maior e à direita, com maior ampliação, a quebra da camada superficial do aço AISI 420.

FIGURA 29 – PITES NA AMOSTRA TEMPERADA E REVENIDA (APÓS ENSAIO DE POLARIZAÇÃO).



FONTE: O autor.

FIGURA 30 – PITES EM AMOSTRA CEMENTADA (450C) (APÓS ENSAIO DE POLARIZAÇÃO).



FONTE: O autor.

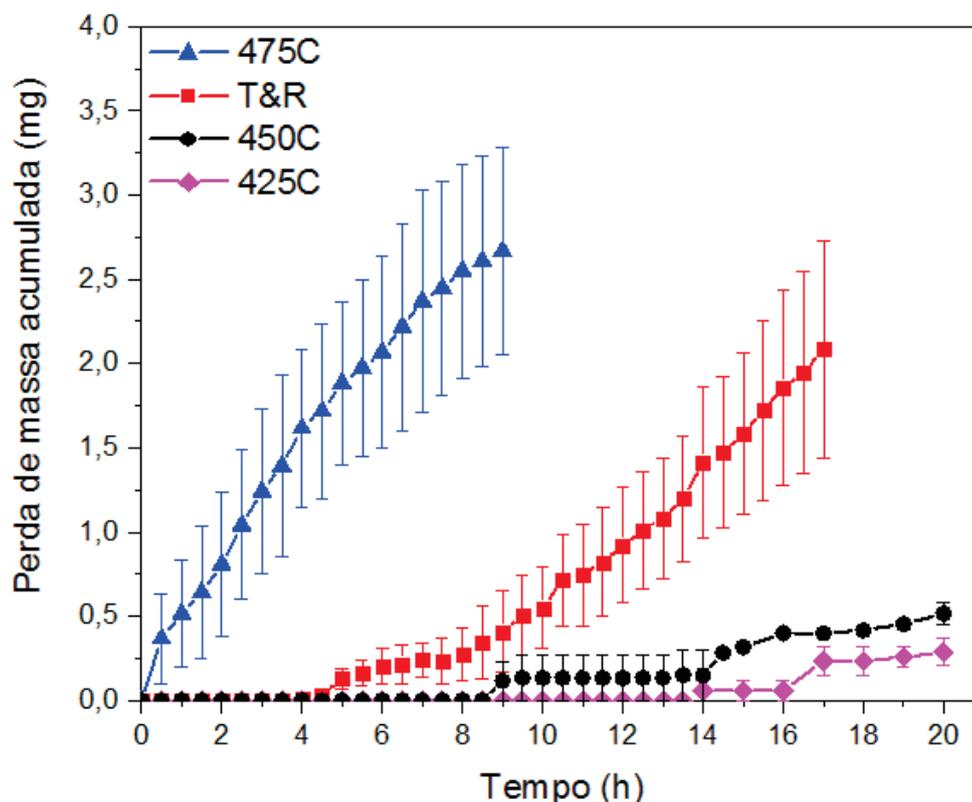
4.6 EROSÃO POR CAVITAÇÃO

Nesta seção serão compilados e discutidos os resultados de erosão por cavitação. Serão apresentados primeiramente os resultados quantitativos, através dos quais se pode medir a resistência à erosão por cavitação e posteriormente, os resultados qualitativos, a partir dos quais é possível identificar os fenômenos ocorrendo na superfície do material e associar seus efeitos na resistência apresentada.

4.6.1 Período de incubação e período de incubação nominal

A FIGURA 31 apresenta a perda de massa acumulada em função do tempo de ensaio para todas as condições de tratamento estudadas, em meio 3,5% NaCl.

FIGURA 31 – CURVA PERDA DE MASSA ACUMULADA VS. TEMPO DE ENSAIO PARA DISTINTAS CONDIÇÕES DE CEMENTAÇÃO EM MEIO SALINO (3,5% NaCl).



FONTE: O autor.

A partir da análise da FIGURA 31, pode-se verificar que as amostras cementadas a 425 °C e 450 °C tiveram períodos de incubação superiores ao da

amostra na sua condição de referência (4,5 h): 8,5 h e 16 h para as condições 450C e 425C, respectivamente. Também, na FIGURA 31, observa-se que o tratamento a 475 °C resultou em piora na resistência à erosão por cavitação no meio salino, de modo que para tal condição não se verifica período de incubação. Ainda na FIGURA 31, verifica-se que a condição 450C saiu do período de incubação com uma pequena perda de massa, aproximadamente da ordem do erro do ensaio e somente após, iniciou uma perda de massa mais acentuada. Um período de incubação de 16 h foi considerado para a condição 425C e não de 14 h devido a esta aparente perda de massa estar contida no erro de medição.

Conforme a difratometria de raios X apresentada pelas condições 425C e 450C, houve um maior deslocamento à esquerda nos picos correspondentes à fase martensita para a condição 425C, indicando uma maior expansão do parâmetro de rede da martensita e a criação de tensões residuais (formação da fase martensita expandida). É conhecido que as fases expandidas, ao passo que produzem tensões residuais compressivas no reticulado cristalino do material (GRIGULL; PARASCANDOLA, 2000), tendem a aumentar sua tenacidade superficial e resistência à fadiga (RAMAN; JAYAPRAKASH, 2007; STINVILLE et al., 2010; MENTHE E. et al., 2000).

Segundo Wood (2010), a erosão produzida pelo colapso de bolhas próximo à superfície do material é dominada por um processo de fadiga, o que explica a tendência de superfícies resistentes à erosão por cavitação apresentarem alta resistência à fadiga. Neste sentido, uma associação do aumento da resistência à erosão por cavitação do aço cementado pode ser relacionada à criação de tensões residuais compressivas, geradas pela formação da martensita expandida. Menthe et al. (2000) explicam, que o carregamento interno (em analogia às tensões residuais compressivas presentes na martensita expandida) é sobreposto ao carregamento externo (no caso, o carregamento gerado pela cavitação), levando à uma redução na tensão efetiva e, uma vez que somente as tensões trativas induzem e promovem trincas por fadiga, a redução na tensão efetiva aumenta o tempo para a ocorrência da falha.

Como as fases formadas nas condições 425C e 450C são semelhantes (de acordo com a identificação de fases por DRX, apresentada na FIGURA 15 e com as microestruturas das superfícies para estas condições, apresentadas na FIGURA 19 e na FIGURA 20), é possível supor que a maior resistência à erosão por cavitação em

meio salino observada para a condição 425C esteja relacionada à microestrutura mais refinada apresentada por esta condição (FIGURA 18), pois conforme reportado por Zakrzewska e Krella (2019), características estruturais assim como o tamanho dos grãos do aço, por exemplo, influenciam na sua resistência à erosão por cavitação. Sendo neste caso, menos resistente o aço, conforme aumentam os tamanhos de grãos.

Neste sentido, comparando-se os resultados de erosão por cavitação no meio salino para todas as condições, verifica-se a relação destes com as distintas fases e morfologias apresentadas pelas suas microestruturas, as quais são resultantes dos efeitos principalmente da temperatura e também do tempo de tratamento. Salahi, Kazemipour e Nasiri (2021) explicam que o revenimento isotérmico (assim como simultaneamente ocorrido durante a cementação das amostras no trabalho atual), leva à formação de novos carbonetos, precipitados finamente na matriz martensítica e que variações na fração volumétrica de carbonetos entre as ripas de martensita, como também dentro destas, podem afetar significativamente a performance mecânica e as propriedades de resistência à corrosão dos aços inoxidáveis martensíticos, sendo que a formação de carbonetos entre as ripas podem intensificar o ataque por corrosão seletiva.

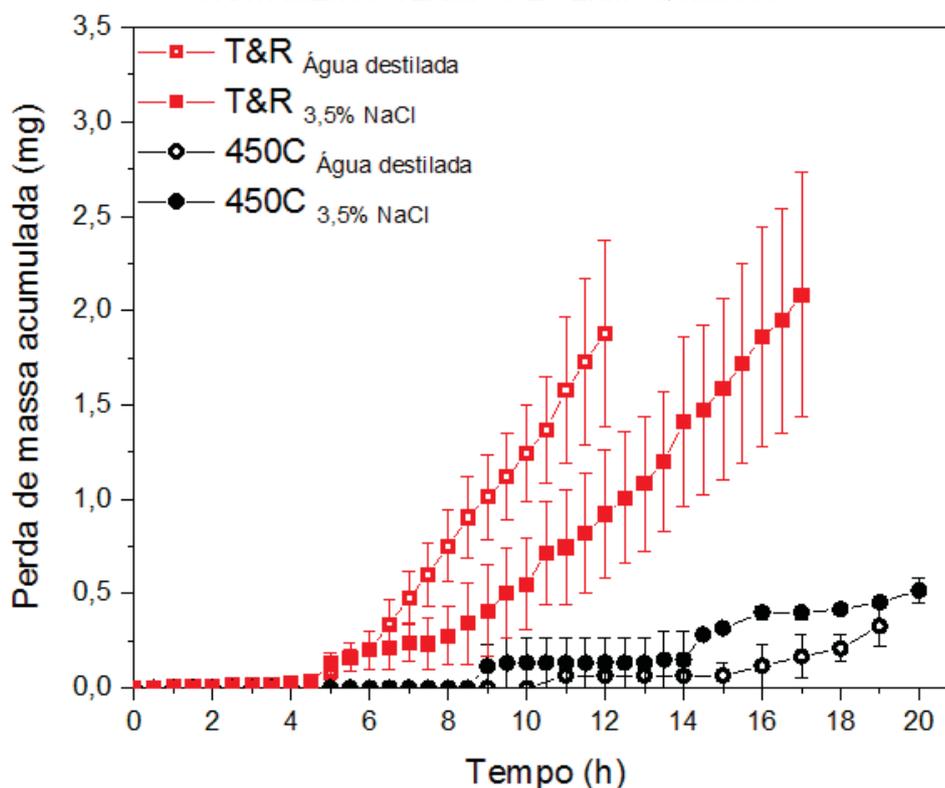
Considerando-se o efeito da temperatura, foi demonstrado na FIGURA 2, na seção 2.1.1, que para o aço estudado, é esperada uma queda na sua resistência ao impacto conforme aumenta sua temperatura de revenimento, a partir de 400 °C. Sobre a formação de precipitados na resistência mecânica, Zhang et al (2019) demonstraram a partir de variações na temperatura de revenimento entre 200 e 630 °C, para o aço inoxidável de alta resistência S53, que o coalescimento de precipitados e das ripas de martensita leva a um decréscimo na resistência mecânica e tenacidade do aço (o que foi verificado para temperaturas acima de 400 °C). Segundo os autores, para revenimento a 400 °C, a microestrutura era composta principalmente por martensita e pela fase carboneto do tipo M_7C_3 , em forma de agulhas, sendo que a formação da fase M_7C_3 teve grande influência no aumento da resistência mecânica do aço, sem que houvesse redução na sua tenacidade e plasticidade.

Chen et al. (2023), estudaram o efeito do tempo de revenimento sobre a morfologia de distribuição de fases e propriedades mecânicas do aço inoxidável martensítico de baixo carbono (contendo 0,096% C, 12,4% Cr e 2,08% Ni, em peso). Após um tratamento de têmpera e revenimento prévio, os autores observaram que

quando o tempo de revenimento à temperatura constante de 530 °C variava de 2 para 24 h (intervalo que compreende o tempo de tratamento termoquímico realizado neste estudo), havia a alteração da densidade de carbonetos de $3,2 \times 10^8 / \text{mm}^2$ para $5,5 \times 10^8 / \text{mm}^2$ e aumento no tamanho de carbonetos, de modo que os carbonetos do tipo M_2C , de forma alongada, tiveram sua dimensão aumentada de 20-40nm x 10nm, para 30-50 nm x 20 nm (comprimento e largura, respectivamente) e os carbonetos do tipo M_6C , do tipo esférico, tiveram seu diâmetro aumentado de 10 nm para 20 nm. Assim sendo, tem-se que o trabalho de Chen et al. (2023) confirma que há influência da duração do tratamento de cementação, além da temperatura, sobre a morfologia das fases do aço.

Na FIGURA 32 tem-se a comparação do comportamento do aço AISI 420 sob condições de tratamento térmico e termoquímico, nos distintos meios de ensaio. Nesta, verifica-se que no meio salino a velocidade com que a amostra de referência se degrada após terminar o estágio de aceleração (taxa de erosão máxima, durante o período de máxima taxa de erosão), é inferior à apresentada em água destilada (19% menor, conforme dados sumarizados à frente, na TABELA 7).

FIGURA 32 – CURVA PERDA DE MASSA ACUMULADA VS. TEMPO DE ENSAIO: O EFEITO DO MEIO NA RESISTÊNCIA À EROSÃO POR CAVITAÇÃO DO AÇO AISI 420 SOB CONDIÇÕES DE TRATAMENTO TÉRMICO E TERMOQUÍMICO.

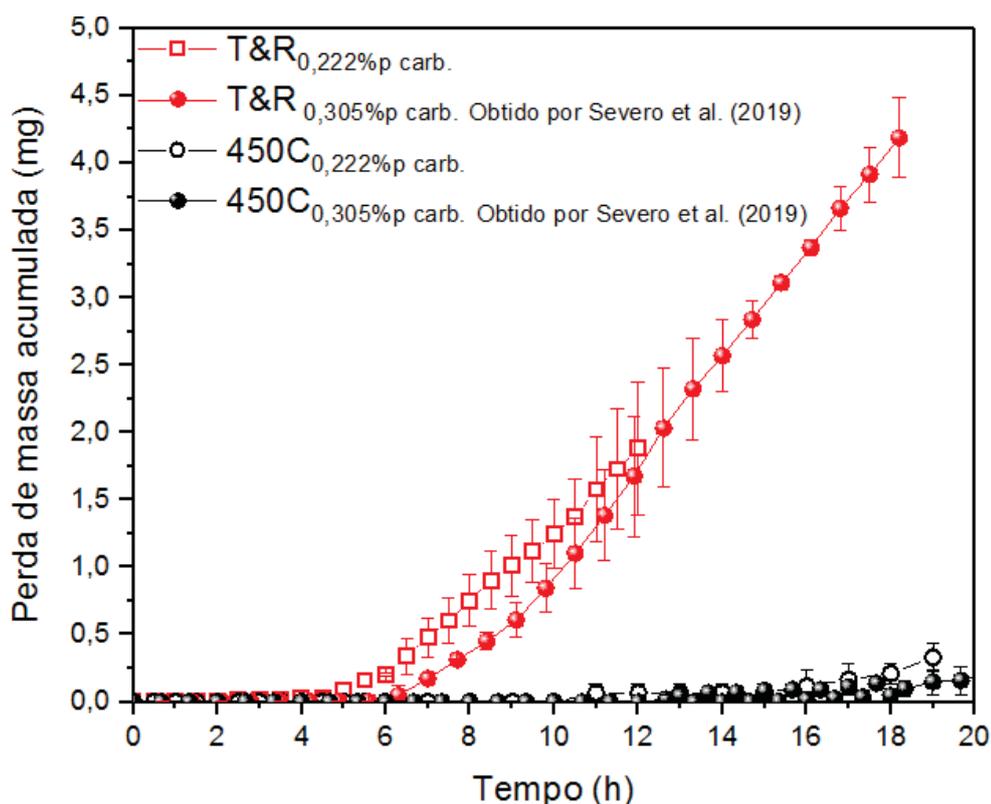


FONTE: O autor.

De modo oposto, no caso das amostras cementadas a 450 °C, verificou-se a queda na resistência à erosão por cavitação quando expostas ao meio salino. No entanto, em ambos os meios, as amostras cementadas apresentaram resistência ao ensaio superior ao das amostras não tratadas termoquimicamente.

A FIGURA 33 apresenta o efeito do teor de carbono sobre a resistência à erosão por cavitação (cavitação pura, em água destilada) do aço AISI 420 em ambas as condições: tratado apenas termicamente e tratado via cementação por plasma (os tratamentos térmico e termoquímico foram realizados sob condições idênticas para os distintos aços, sendo os resultados apresentados para o aço contendo 0,305% C obtidos por Severo et al. (2019)).

FIGURA 33 – CURVA PERDA DE MASSA ACUMULADA VS. TEMPO DE ENSAIO: O EFEITO DO DO TEOR DE CARBONO NA RESISTÊNCIA À EROSIÃO POR CAVITAÇÃO DO AÇO AISI 420 SOB CONDIÇÕES DE TRATAMENTO TÉRMICO E TERMOQUÍMICO.



FONTE: O autor.

Através desta figura, pode-se verificar uma tendência do aço com maior teor de carbono no substrato e portanto, com maior dureza, apresentar melhor comportamento sob cavitação, em ambas as condições. Isto é mais visível nas curvas

do aço não tratado, antes do estágio da máxima taxa de erosão (região aproximadamente linear da curva perda de massa acumulada em função do tempo).

Heathcock, Protheroe e Ball (1982) explicam que para materiais que pertencem a um mesmo grupo e composição química semelhante, a resistência à erosão é função da dureza. Isto foi observado por Severo (2017), comparando-se o aço AISI 420 cementado que apresentava na superfície a mesma constituição de fases (fase martensita expandida e carboneto cementita, porém com valores de dureza diferentes e também nas conclusões de Krella (2023), o qual observou a existência de uma correlação entre dureza do material e a resistência à erosão por cavitação (como também outras propriedades como ductilidade, resistência à fadiga e tenacidade à fratura), a partir da comparação de taxas de erosão de diferentes materiais testados, utilizando diferentes dispositivos de ensaio).

Comparando-se os resultados obtidos para o aço com os dados de Severo (2017), pode-se verificar que o aço AISI 420 com maior teor de carbono original apresenta, na condição temperado com revenimento, o período de incubação de 1,4 vezes o apresentado pelo aço com menor teor de carbono e na condição cementado, um período de incubação de 1,26 vezes (o tempo de ensaio deveria ser prorrogado no trabalho atual, para que fosse possível identificar o período de incubação).

A TABELA 7 demonstra os valores obtidos de período de incubação, período de incubação nominal e máxima taxa de erosão, a partir das curvas perda de massa x tempo de ensaio. Para as condições 425C e 450C, haveria uma necessidade de um maior de tempo de ensaio para que se pudessem ser obtidos os períodos de incubação nominal e máxima taxa de erosão.

TABELA 7 – PERÍODO DE INCUBAÇÃO, PERÍODO DE INCUBAÇÃO NOMINAL E TAXA DE EROÇÃO MÁXIMA.

Condição	Período de incubação (h)		Período de incubação nominal (h)		Taxa de erosão máxima (mg/h)	
	3.5% NaCl	Água destilada	3.5% NaCl	Água destilada	3.5% NaCl	Água destilada
T&R	4,5	4,5	7,9	5,3	0,22 ± 0,00654	0,27 ± 0,0024
425C	16	--	**	--	0,018 ± 0,00476	--
450C	8,5	15	**	--	0,037 ± 0,00466	0,062 ± 0,0090
475C	0	--	0	--	0,35 ± 0,00763	--

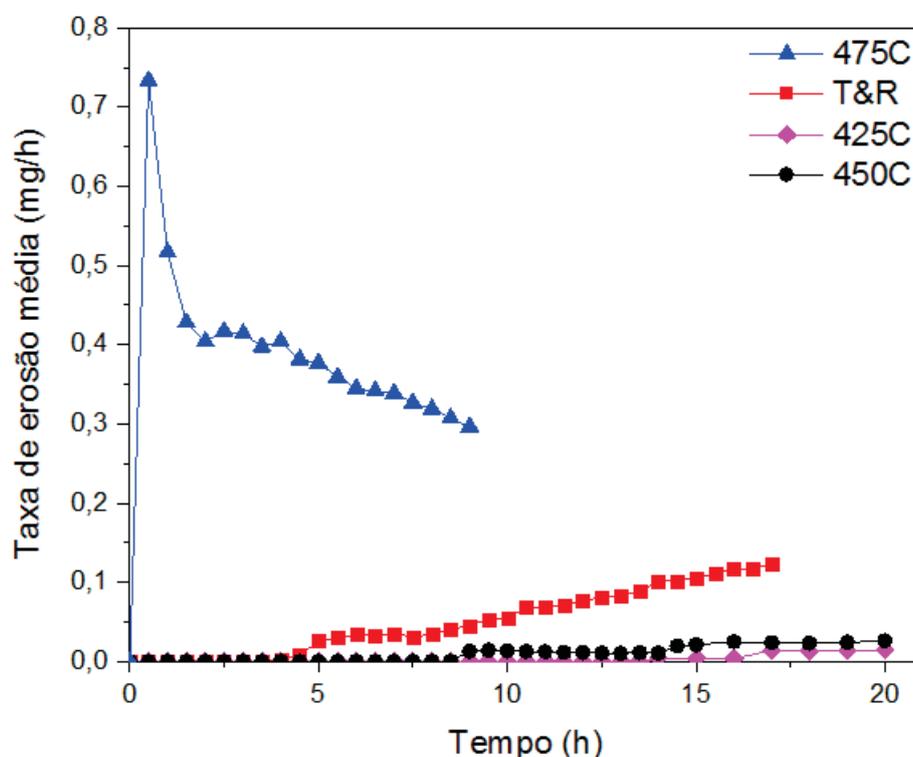
-- Ensaio não realizado; ** Não é possível identificar com o tempo ensaiado

FONTE: O autor.

4.6.2 Taxa de erosão média

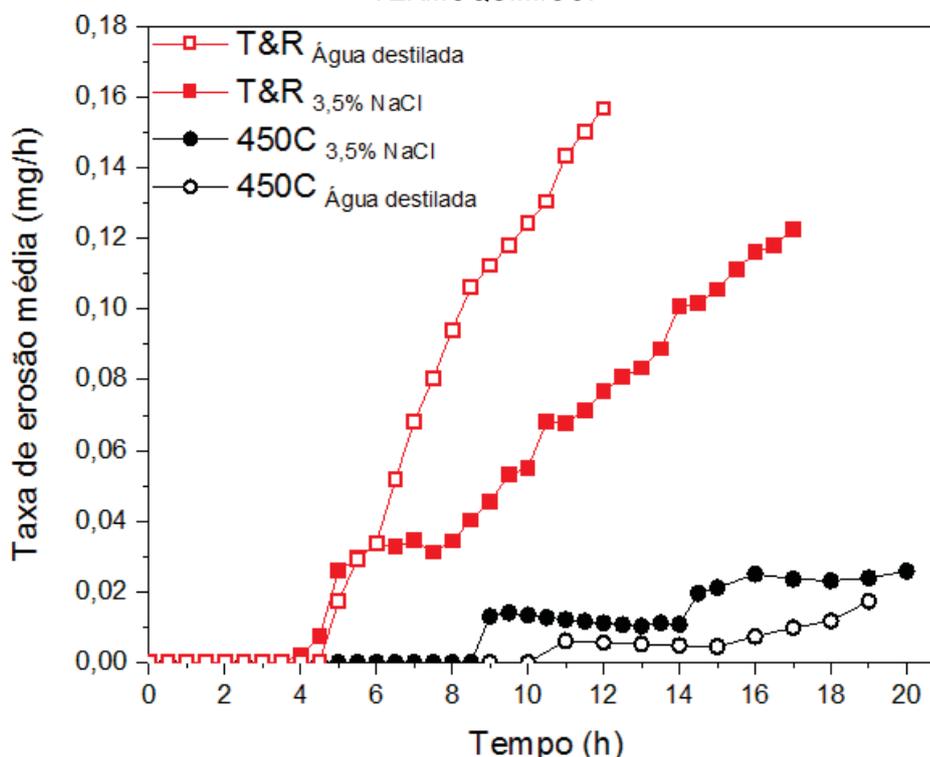
A FIGURA 34 apresenta a taxa de erosão média ao longo do tempo para o ensaio de cavitação em meio salino. Através da mesma, verifica-se os comportamentos distintos apresentados pelas diferentes condições estudadas. De modo oposto ao observado para a condição T&R, na qual a velocidade de perda de massa é acrescida, conforme aumenta o tempo de ensaio, pode-se visualizar que na condição 475C, a taxa de perda de material inicial é elevada e vai reduzindo com o avanço da exposição à cavitação em meio salino. Já para as condições 425C e 450C, a taxa de perda de material é significativamente inferior à do material não tratado termoquimicamente. Após um pequeno aumento na taxa de erosão, esta tende a se manter constante (ao menos durante o intervalo de tempo ensaiado). Na FIGURA 35 (com uma escala menor para os valores de taxa de erosão), pode-se verificar que este comportamento também é observado para a condição de referência, por um intervalo de tempo inferior.

FIGURA 34 – TAXA DE EROSÃO MÉDIA PARA DISTINTAS CONDIÇÕES DE CEMENTAÇÃO EM MEIO SALINO (3,5% NaCl).



FONTE: O autor.

FIGURA 35 –TAXA DE EROSIÃO MÉDIA: EFEITO DOS DISTINTOS MEIOS DE ENSAIO NA TAXA DE EROSIÃO MÉDIA DO AÇO AISI 420 SOB CONDIÇÕES DE TRATAMENTO TÉRMICO E TERMOQUÍMICO.

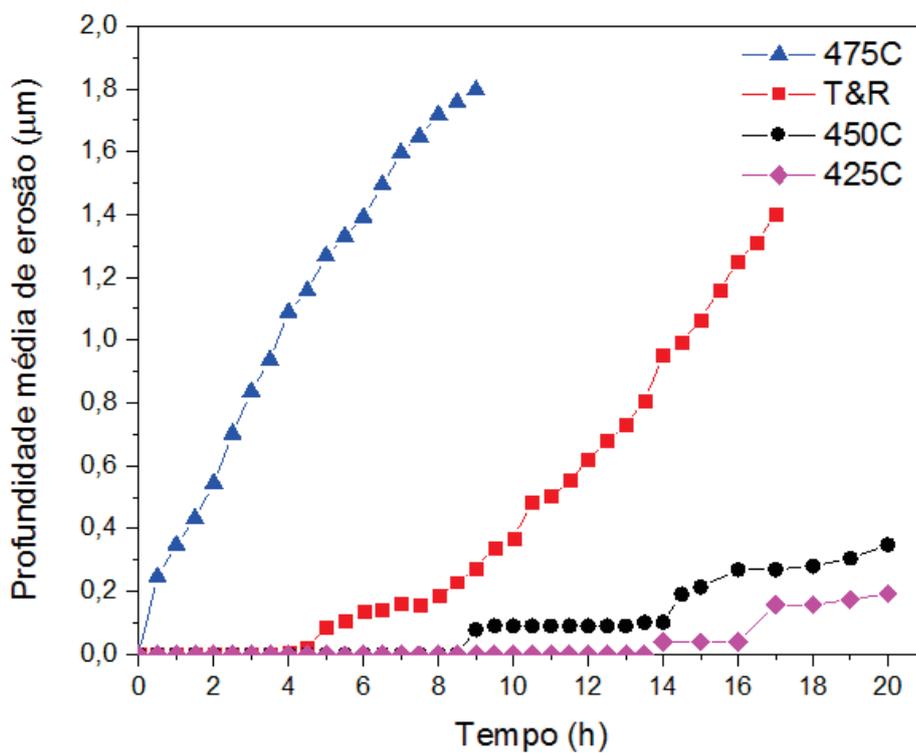


FONTE: O autor.

4.6.3 Profundidade média de erosão

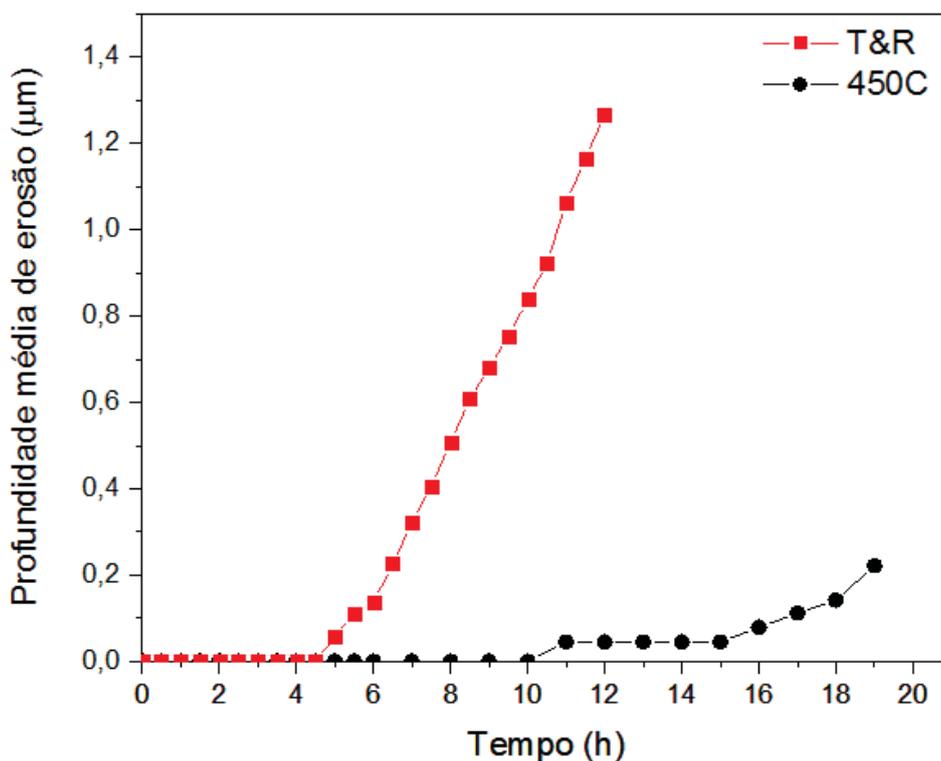
Na FIGURA 36 e na FIGURA 37 são apresentadas as profundidades médias de erosão. Pode-se verificar que os máximos valores de profundidade média foram alcançados para as condições 475C e T&R, os quais foram: 1,4 μm (após 17 h); 0,19 μm (após 20 h); 0,35 μm (após 20 h) e 1,80 μm (após 9 h) para as condições T&R, 425C, 450C e 475C, respectivamente, em meio salino. E 1,27 μm (após 12h) e 0,22 μm (após 19 h) para as condições T&R e 450C em água destilada, respectivamente. A estas profundidades de erosão não houve, para as amostras cementadas, o alcance do substrato. Conforme será mostrado na seção 4.6.6, o conteúdo de carbono ainda é significativamente superior ao da liga estudada.

FIGURA 36 – PROFUNDIDADE MÉDIA DE EROÇÃO PARA DISTINTAS CONDIÇÕES DE CEMENTAÇÃO EM MEIO SALINO (3,5% NaCl).



FONTE: O autor.

FIGURA 37 – PROFUNDIDADE MÉDIA DE EROÇÃO: CONDIÇÃO DE REFERÊNCIA E 450C EM ÁGUA DESTILADA.



FONTE: O autor.

4.6.4 Caracterização das superfícies cavitadas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

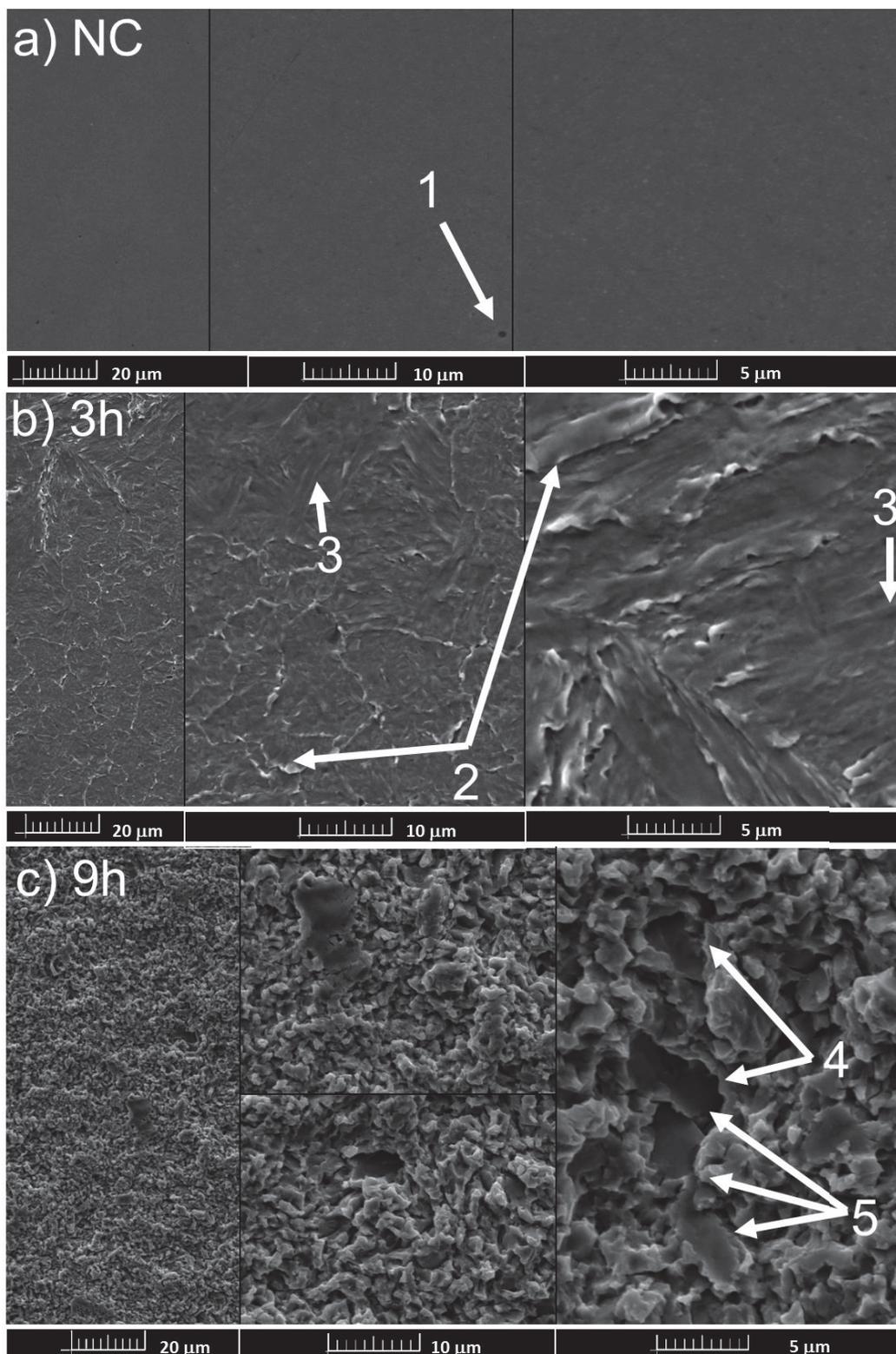
A evolução do dano superficial gerado nas amostras durante a cavitação foi acompanhada por microscopia eletrônica de varredura, sendo demonstrada por meio de sequência de imagens para os distintos tempos de ensaio. Como a magnitude das imperfeições que ocorrem nas amostras não é sempre de mesma dimensão, cada imagem correspondente a um tempo de ensaio é composta pela representação do aspecto superficial em mais de uma escala, assim demonstrando o aspecto geral e também, de forma mais detalhada, os modos pelos quais a erosão ocorre. Para que se possa comparar alterações na superfície entre os distintos tempos de ensaio e entre as distintas condições, é sempre apresentada a ampliação de 5000 X, a qual corresponde à escala representada por 10 μm . Como nesta seção buscou-se demonstrar a evolução do dano na superfície com o tempo de ensaio e, portanto, as imagens tiveram sua dimensão reduzida, para melhor entendimento dos fenômenos que ocorrem na superfície, no APÊNDICE A são demonstradas algumas imagens apresentadas nesta seção, no seu tamanho original. Neste trabalho, maior atenção foi dada à superfície do aço AISI 420 ensaiada em meio salino, uma vez que este se trata da continuação do trabalho realizado por Severo (2017), que estudou os efeitos da cavitação no aço AISI 420 cementado por plasma em meio não agressivo (água destilada). Neste sentido, os ensaios de cavitação em água destilada realizados, intencionam a comparação com o que ocorre em meio salino, principalmente durante o período de incubação.

As superfícies ensaiadas serão apresentadas na sequência:

- T&R em água destilada (FIGURA 38)
- T&R em meio salino (FIGURA 39 e FIGURA 40)
- 450C em água destilada (FIGURA 41)
- 450C em meio salino (FIGURA 42 e FIGURA 43)
- 425C em meio salino (FIGURA 44 a FIGURA 46)
- 475C em meio salino (FIGURA 47 a FIGURA 50)

A superfície da condição de referência é a que mais apresenta deformação plástica em função dos esforços gerados pela cavitação, conforme pode ser visto na FIGURA 38.

FIGURA 38 – EVOLUÇÃO DO DANO SUPERFICIAL NA CONDIÇÃO T&R EM ÁGUA DESTILADA.



NC: superfície não cavitada; 1: defeitos superficiais previamente existentes; 2: indícios de deformação plástica nos contornos de grão, 3: indícios de deformação plástica na superfície dos grãos; 4: cratera; 5: material removido dentro das cavidades.

FONTE: O autor.

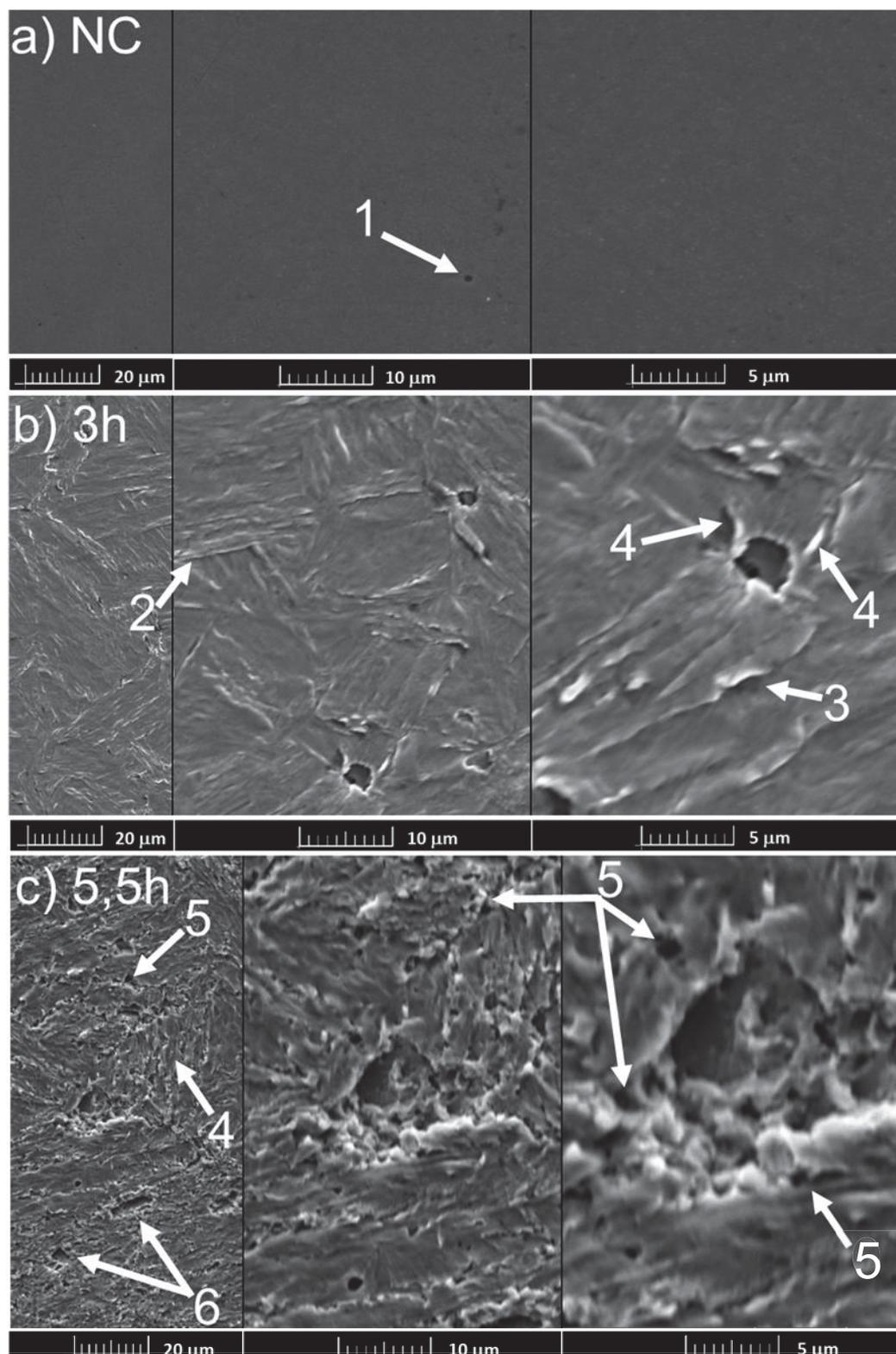
Na FIGURA 38 verificam-se os defeitos do material existentes previamente à cavitação (1). Após 3h horas de ensaio (FIGURA 38b), visualiza-se regiões que se elevam na superfície, formadas pelo acúmulo de material que se movimentou devido à deformação plástica. Estes relevos são mais pronunciados nas regiões de contornos de grão (2), revelando-os. Porém, também estão presentes nas regiões internas ao grão (3). Pode-se verificar que o modo pelo qual o aço AISI 420 de baixo teor de carbono absorve a energia gerada pela cavitação durante o período de incubação é o mesmo que o apresentado pelo AISI 420 de médio teor de carbono: a deformação plástica (SEVERO, 2017).

Conforme relatado por Severo (2017), a partir das regiões esbranquiçadas que se visualiza nas bordas destes relevos, iniciará a remoção do material, aumentando-se a exposição à cavitação. Após 9h de ensaio (FIGURA 38c) a superfície está amplamente erodida, sendo possível visualizar dentro e fora de crateras (4) materiais sendo removidos (5).

Na FIGURA 39, pode-se visualizar que o aspecto plano da superfície antes do ensaio de cavitação já em 3 h de ensaio, torna-se completamente rugoso em razão da deformação plástica. Ao se comparar a superfície da condição T&R ensaiada em meio salino com a superfície ensaiada em destilada, para este mesmo tempo de ensaio, verifica-se que no meio salino, a deformação na superfície é mais expressiva, indicando uma maior facilidade de deformação. Tal fato pode estar correlacionado à menor taxa de erosão apresentada pelo aço temperado e revenido neste meio, observada durante o período de aceleração, conforme foi visto no gráfico de perda de massa acumulada em função do tempo, apresentado na FIGURA 32.

Nas imagens da superfície com 5,5 h de ensaio (FIGURA 39c) com o período de incubação já excedido, pode-se observar a superfície coberta por escoriações, a formação de pequenas cavidades (5) e outras já coalescidas (6).

FIGURA 39 – EVOLUÇÃO DO DANO SUPERFICIAL DA CONDIÇÃO T&R EM MEIO SALINO (0 – 5,5H).

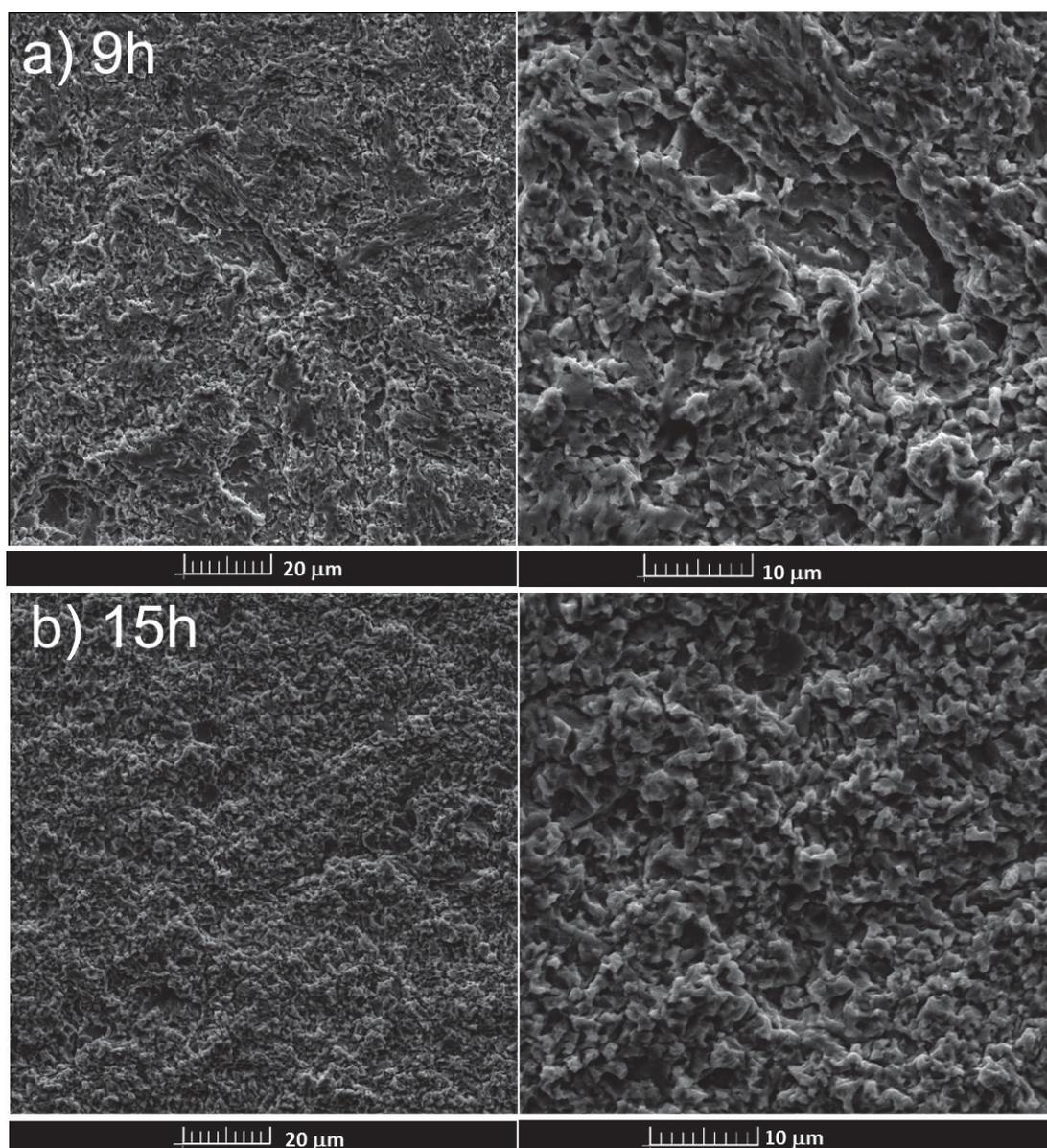


NC: superfície não cavitada; 1: defeito superficial previamente existente (poro); 2: indícios de deformação plástica nos contornos de grão, 3: indícios de deformação plástica na superfície dos grãos; 4: fluxo de material ao radialmente às crateras; 5: cavidades; 6: em contorno de poro.

FONTE: O autor.

Na FIGURA 40, verifica-se a progressão homogênea do dano na superfície sob cavitação. A condição de dano apresentada pela condição T&R em 15h sob cavitação em meio salino é semelhante à que apresentou em 9h em água destilada.

FIGURA 40 – EVOLUÇÃO DO DANO SUPERFICIAL DA CONDIÇÃO T&R EM MEIO SALINO (9 E 15H).



FONTE: O autor.

Considerando-se a etapa onde o material na sua condição temperado e revenido absorve o carregamento gerado pela cavitação na forma de deformação plástica, nos distintos meios de ensaio, pode-se observar que quando o ensaio é realizado em água destilada, a deformação é principalmente concentrada em

contornos de grão, delineando-os. No entanto, quando o ensaio é realizado em solução de 3,5% NaCl, pode-se visualizar uma deformação bastante distribuída por toda a superfície. Comparativamente ao estado inicial, é como se relevos na forma de suaves linhas se estendessem pela superfície.

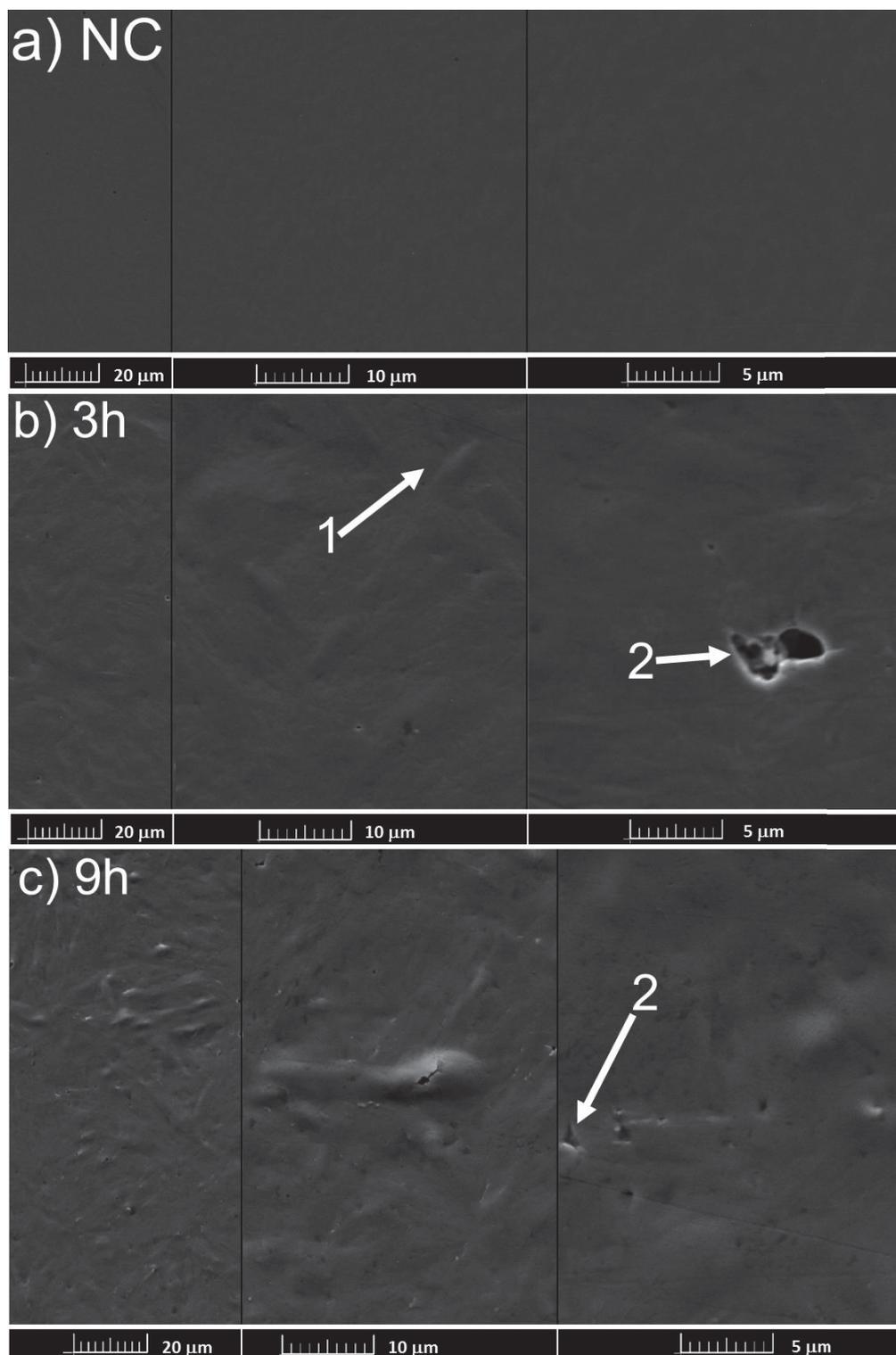
A deformação plástica que se observa neste trabalho para o aço AISI 420 sem tratamento termoquímico é morfologicamente semelhante à apresentada pelos dois aços inoxidáveis martensíticos do tipo 13%Cr-4%Ni (obtidos por operações de fusão e tratamentos térmicos distintos), estudados por Zhao, Hu e Guo (2023). Neste estudo, os autores identificaram tal deformação como bandas de deslizamento. Vodă, Pertuz-Comas e Șerban (2019) correlacionaram a perda de massa por cavitação com o nível de tensão por fadiga do aço inoxidável martensítico G-X5CrNi13. Através da comparação das superfícies cavitadas com as superfícies expostas a ensaios de fadiga, os autores concluíram que o carregamento imposto por cavitação leva à fadiga do material. Segundo estes, durante a cavitação, bandas de deslizamento se desenvolvem conforme o número de ciclos aumenta e formam várias aglomerações, sendo o seu coalescimento e geometria dependente da estrutura do material e das condições de carregamento.

Assim, as imagens indicam que a razão pela qual o material apresentou tal comportamento não é devido às alterações hidrodinâmicas. Segundo Rybkin et al. (2017), soluções salinas de NaCl e KCl podem modificar as propriedades físico-químicas da água e levar a mudanças qualitativas no regime e indução de bolhas de cavitação - o tamanho da bolha gerado, por exemplo). Supõe-se aqui que a redução na taxa de perda de material após a incubação quando testado em solução 3,5% NaCl está na diferença como o material responde ao carregamento imposto pela cavitação ainda durante o período de incubação: uma deformação plástica com maiores ondulações ao longo da superfície, em meio salino versus uma deformação plástica mais favoravelmente concentrada nos contornos de grão, quando em água destilada).

Na FIGURA 41 é possível visualizar a superfície da condição 450C ensaiada em água destilada. A partir da mesma, verifica-se que a superfície com 3 h de ensaio demonstra ainda muito poucos sinais de modificação, com perda de material localizada (2). O aspecto geral da superfície decorrido este tempo de ensaio é o de início de suaves ondulações (1). A 9 h de ensaio, ainda dentro do período de incubação, verifica-se a existência de um acréscimo nas ondulações da superfície (1), indicando deformação plástica. Neste momento já é possível visualizar o aumento de

cavidades pela (2) superfície. Na FIGURA 42, tem-se o dano superficial na superfície das amostras da condição 450C, ensaiadas em meio salino.

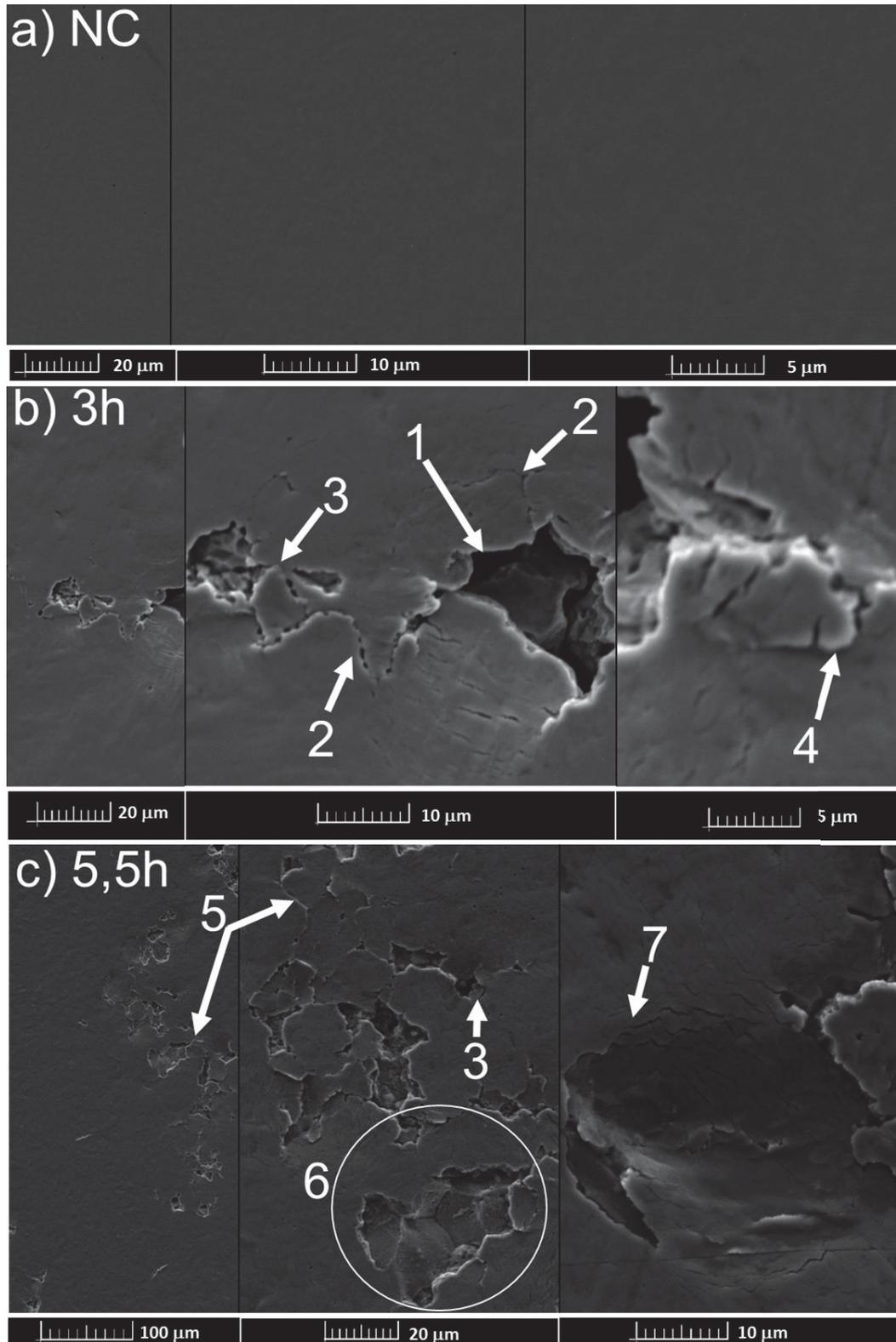
FIGURA 41 – EVOLUÇÃO DO DANO SUPERFICIAL NA CONDIÇÃO 450C EM ÁGUA DESTILADA.



NC: superfície não cavitada; 1: ondulações; 2: cavidades.

FONTE: O autor.

FIGURA 42 – EVOLUÇÃO DO DANO SUPERFICIAL NA CONDIÇÃO 450C EM MEIO SALINO (0 - 5,5 H DE ENSAIO).



NC: superfície não cavitada; 1: Crateras profundas; 2: trincas radiais; 3: desprendimento de partes da superfície; 4: fragmentos; 5: trincamento interconectado; 6: aparente corrosão intergranular; 7: afundamento da superfície

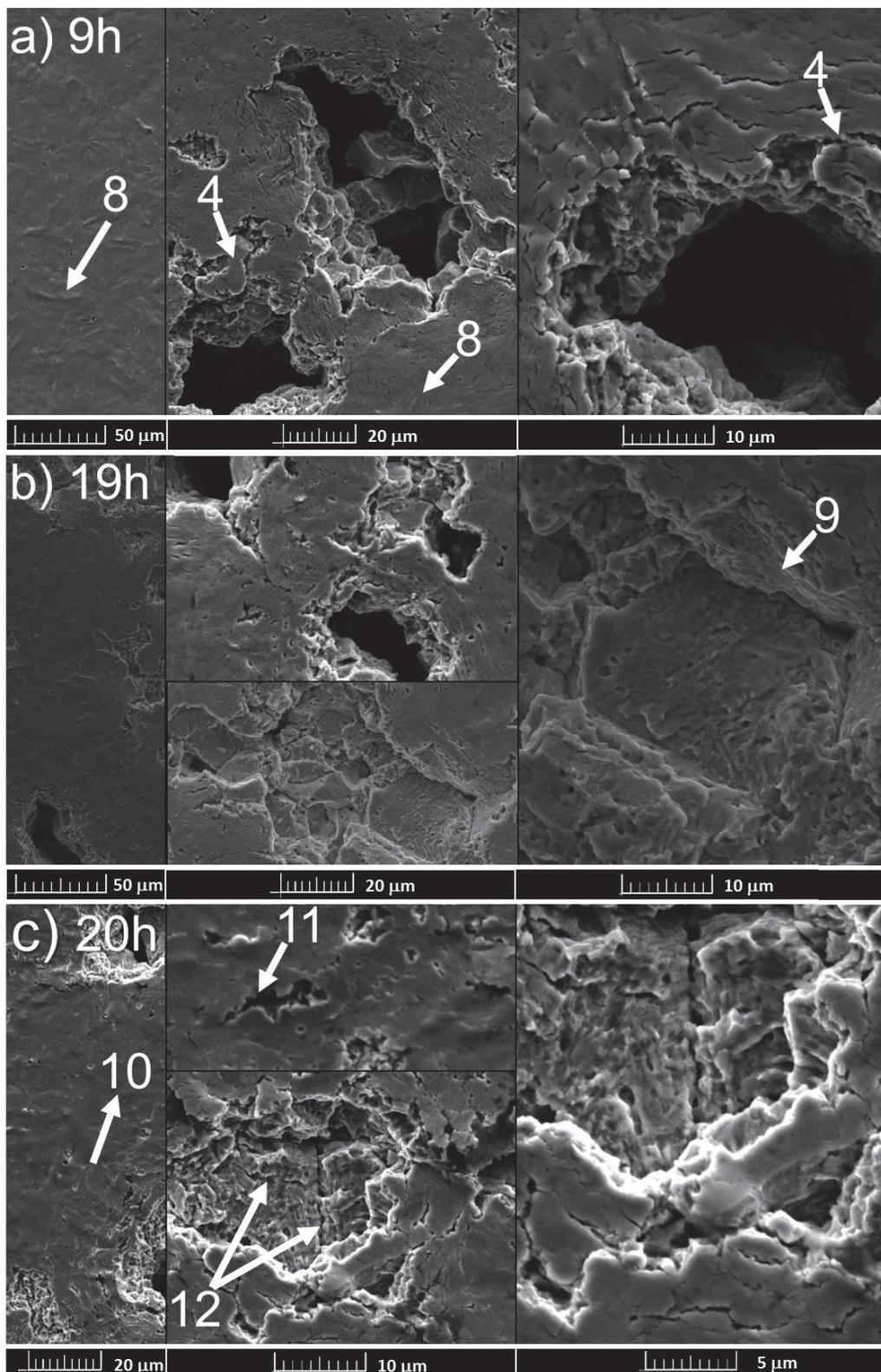
FONTE: O autor.

Na superfície 450C ensaiada em solução 3,5% NaCl verifica-se à 3 h de ensaio (FIGURA 42b) crateras profundas (1), com trincamento ao redor (2), se estendendo pela superfície, sendo que o encontro de trincas provoca o desprendimento de partes da superfície (3) e destacamento de material nas extremidades destes defeitos (4). Após 5,5 h de ensaio (FIGURA 42c), a maior parte da superfície está intacta. Porém, em regiões localizadas, podem ser visualizadas trincas interconectadas (5) e afundamento localizado da superfície (7), os quais em conjunto, promovem a remoção da superfície revelando tridimensionalmente as facetadas de grãos expostos e fornecendo indícios que nesta etapa a remoção de material ocorre por fragilização nos contornos de grão, apresentando uma aparência tal qual se vê na corrosão intergranular (6).

Após 9 h de ensaio (FIGURA 43a), verifica-se uma pequena deformação superficial (8) e o alargamento das crateras a partir da remoção de fragmentos em suas extremidades (4). À 19 h de ensaio (FIGURA 43b), a existência de aberturas facetadas na superfície indica que houve a remoção de um grão por inteiro (9), sendo a maior parte da superfície constituída pela superfície original (10). Ao fim dos ensaios (20 h) (FIGURA 43c), pode ser visualizado o alargamento de trincas na superfície (11) e trincamento dentro crateras (12), Como a maior parte da superfície não teve erosão, supõe-se que a corrosão intergranular (ou o que se assemelhava a ela) vista anteriormente foi principalmente limitada a determinada região da superfície.

Para a condição 425C, a progressão da degradação é demonstrada nas três figuras: (FIGURA 44, FIGURA 45 e FIGURA 46). A FIGURA 44 apresenta os primeiros danos por cavitação em meio salino, para a condição 425C.

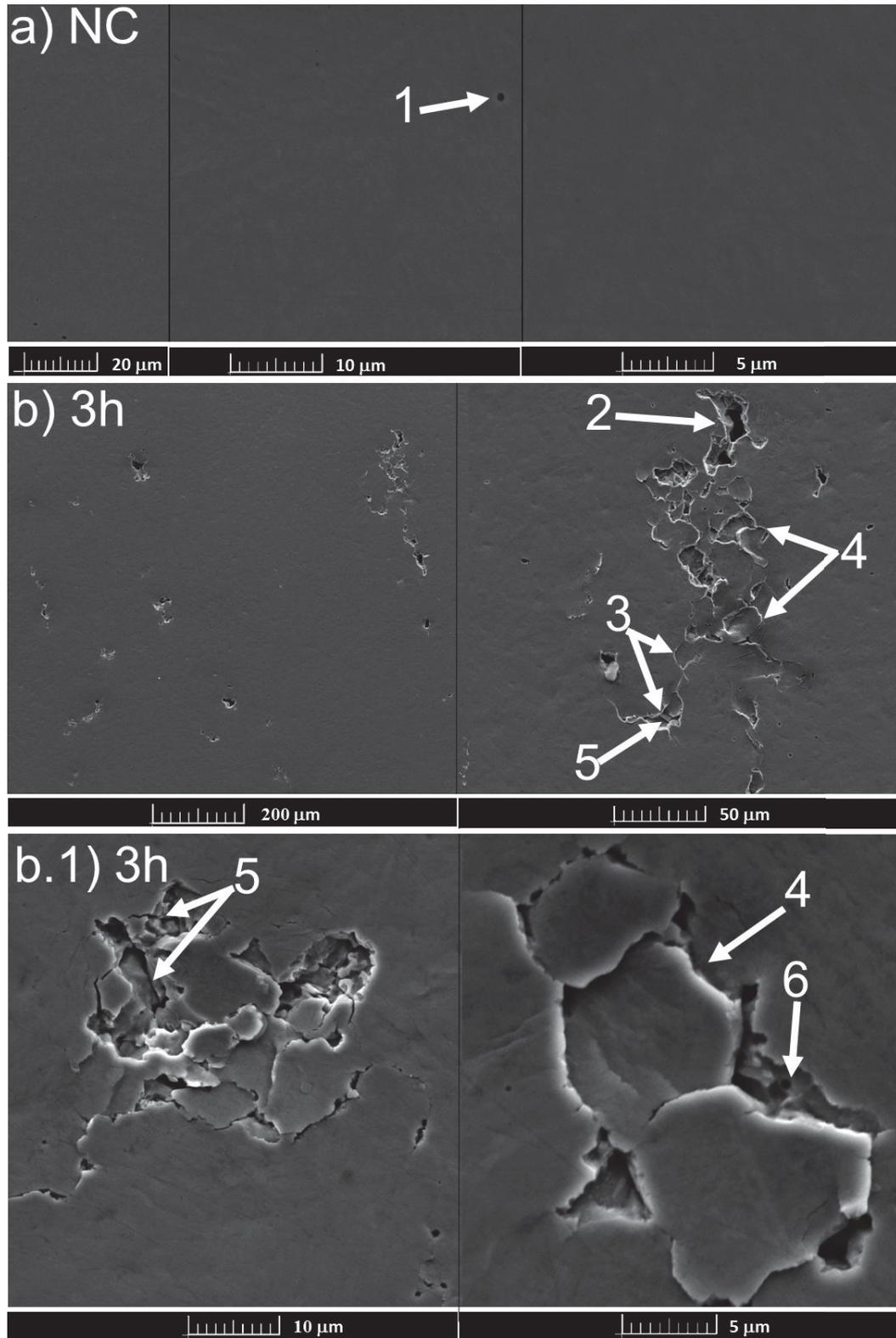
FIGURA 43 – EVOLUÇÃO DO DANO SUPERFICIAL NA CONDIÇÃO 450C EM ÁGUA SALINA (9, 19 e 20H DE ENSAIO).



4: fragmentos; 8: deformação plástica; 9: remoção de grão; 10: superfície original; 11: alargamento de trincas; 12: trincamento dentro de crateras.

FONTE: O autor.

FIGURA 44 – EVOLUÇÃO DO DANO SUPERFICIAL NA CONDIÇÃO 425C EM ÁGUA SALINA (0 - 3H DE ENSAIO).



NC: superfície não cavitada; 1: defeito superficial previamente existente (poro); 2: fragmentos, 3: trincas interconectadas; 4: arrancamento de partes da superfície; 5: trincas aprofundadas se estendendo abaixo da superfície original; 6: cavidades esféricas.

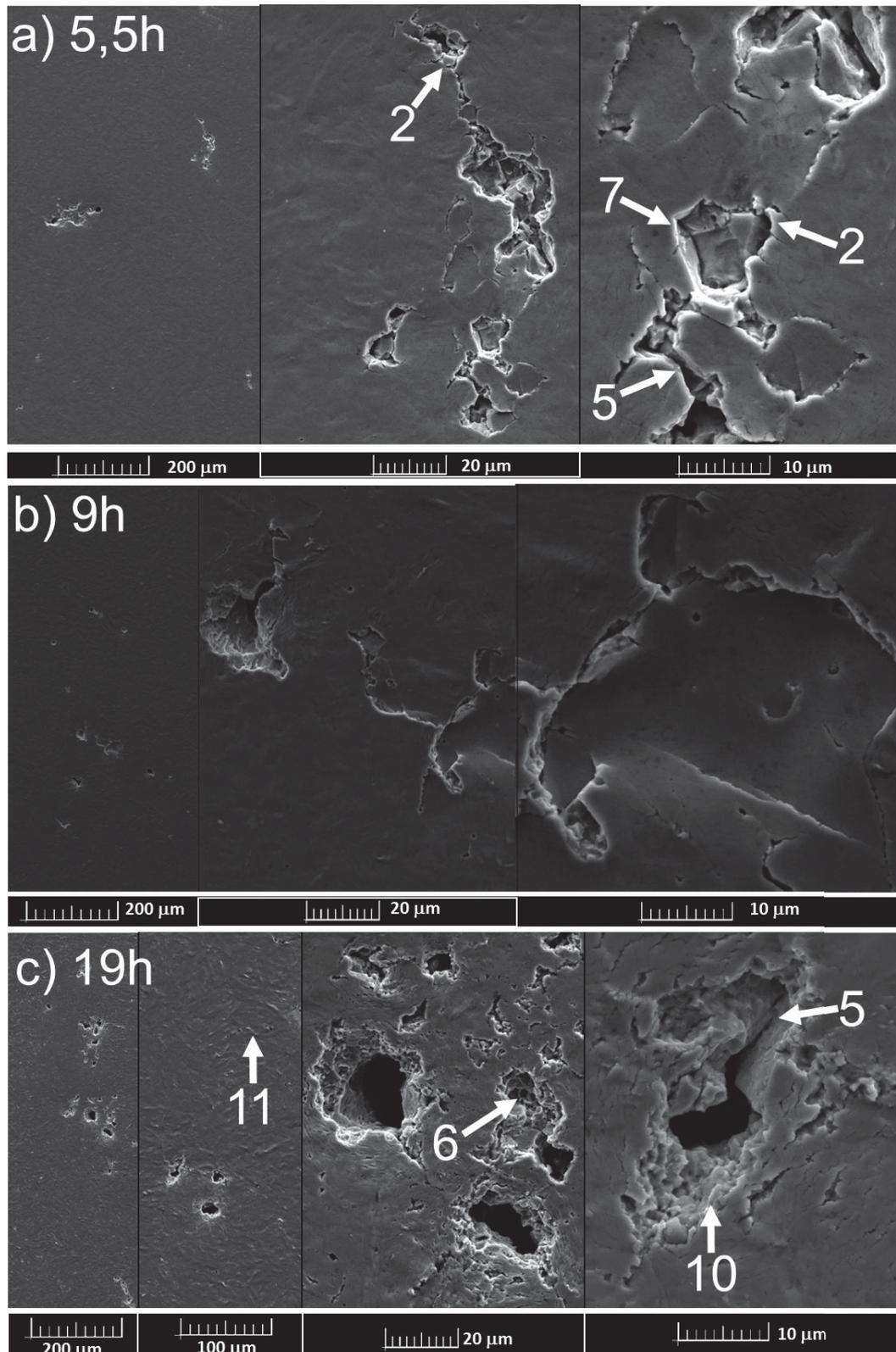
FONTE: O autor.

Os maiores danos gerados na superfície, após 3 h de ensaio podem ser visualizados na FIGURA 44b e na FIGURA 44b.1 , a partir da qual identifica-se que os mecanismos de início de perda de material é através da remoção de fragmentos (2) ao redor de poros previamente existentes (1) (em razão do tamanho e profundidade amplos e destes defeitos prévios já não serem mais perceptíveis na superfície) e de corrosão intergranular (o que, assim como para a condição 450C, não ocorre por toda a superfície, e sim em regiões localizadas), aparentemente em níveis mais externos da superfície. Na FIGURA 44b, a 3 h de ensaio, verifica-se trincamentos que se conectam (3), cujo encontro remove partes da superfície (4), além de trincas aprofundadas (5), que se adentram abaixo do que seria a superfície original e cavidades nas paredes onde se teve remoção de material (6), as quais poderiam ser resultantes de arrancamento de carbonetos, por exemplo.

A 5,5 h de ensaio (FIGURA 45a), é possível identificar que houve um arrancamento inicial de partes da superfície, provavelmente resultante de uma fragilização em contornos de grão (devido ao aprofundamento de trincas e à forma como a superfície é removida nestes locais (7), indicando a ausência de resistência mecânica antes da remoção) e nas extremidades destes locais passa a ocorrer perda de material por formação e arrancamento de fragmentos (2) – quando este tipo de falha ocorre, formam-se nas paredes das crateras um aspecto desgastado ou ondulado (10).

A 9 h de ensaio (FIGURA 45b) não há maiores modificações da superfície. No entanto, a partir de 19 h de ensaio (FIGURA 45c), verifica-se uma reduzida deformação plástica, dando o aspecto ondulado à superfície ensaiada (11) e cavidades esféricas (6) no interior de crateras, de onde pode ter havido desprendimento de precipitados.

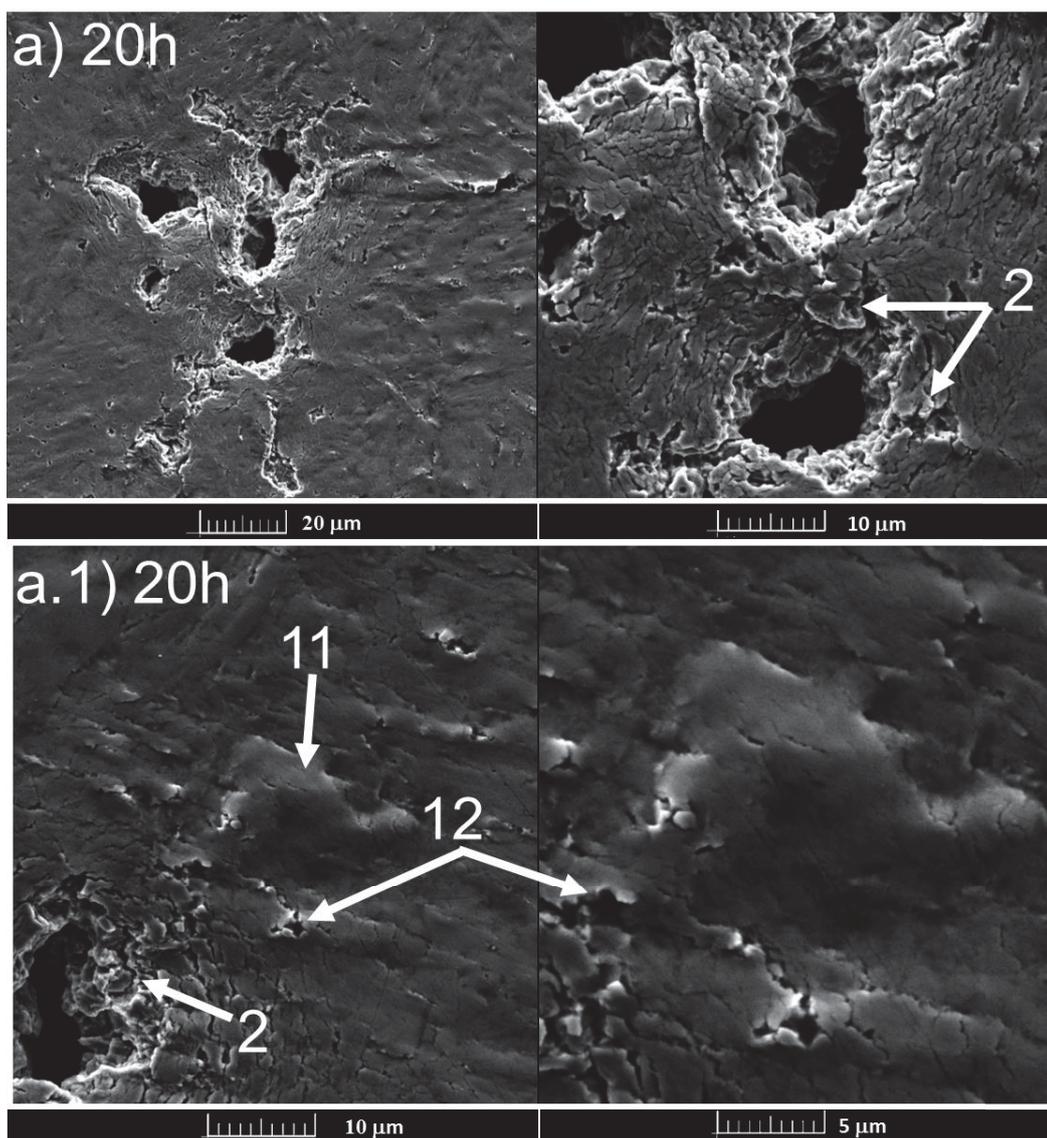
FIGURA 45 – EVOLUÇÃO DO DANO SUPERFICIAL NA CONDIÇÃO 425C EM ÁGUA SALINA (5,5 19H DE ENSAIO).



2: fragmentos; 5: trincas aprofundadas se estendendo abaixo da superfície original; 6: cavidades internas; 7: grão removido; 10: início de desgaste mecânico; 11: deformação plástica.
 FONTE: O autor.

Com 20 h de ensaio (FIGURA 46), inicia-se a perda de material por toda a superfície – não estando mais a degradação confinada às extremidades das falhas que foram geradas durante as três primeiras horas de ensaio (2), havendo então a formação de cavidades (12) nas regiões onde houve deformação plástica (11).

FIGURA 46 – EVOLUÇÃO DO DANO SUPERFICIAL NA CONDIÇÃO 425C EM ÁGUA SALINA (20H DE ENSAIO).



2: fragmentos;11: deformação plástica;12: cavidades.

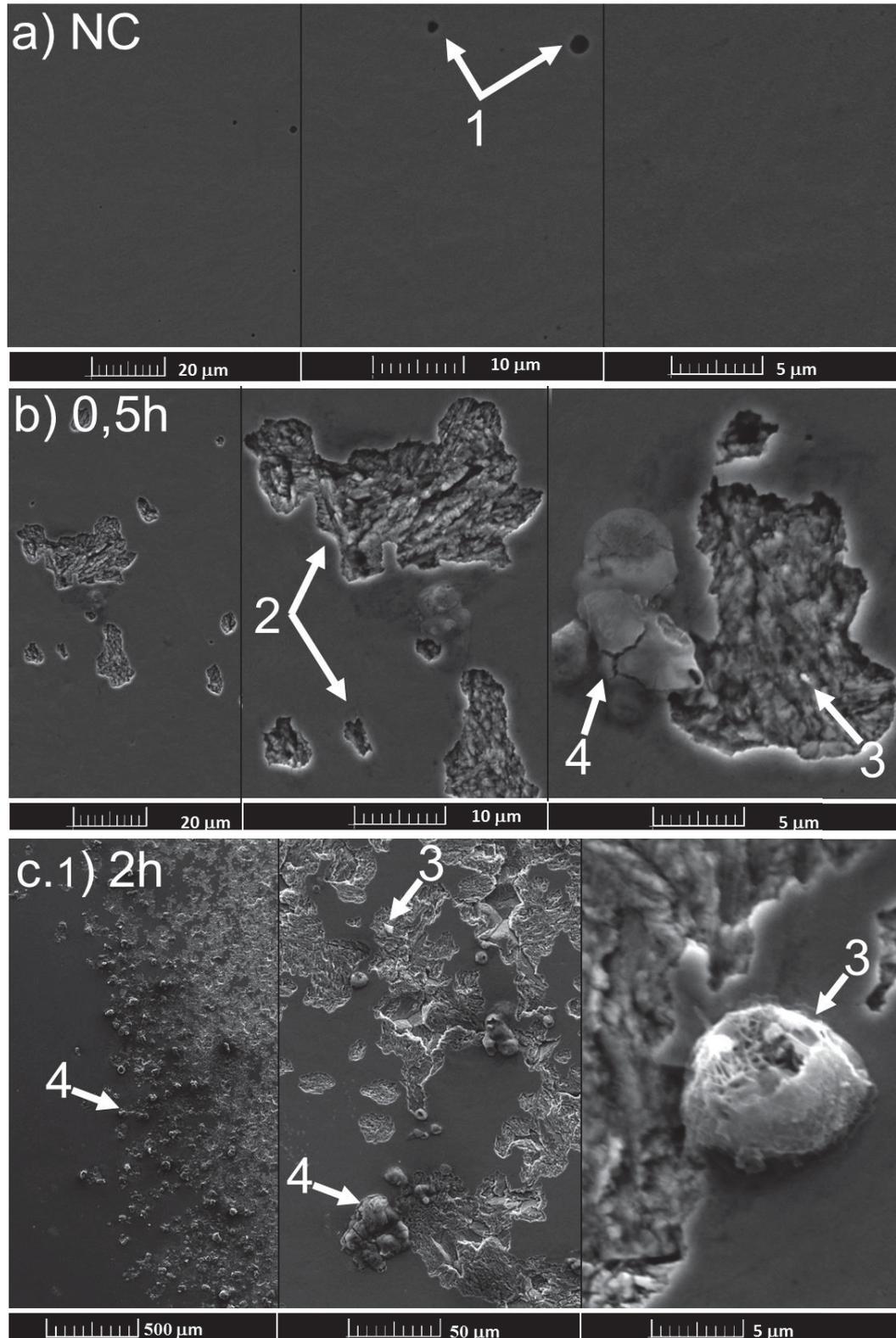
FONTE: O autor.

A evolução do dano superficial para a condição 475C é apresentada da FIGURA 47 à FIGURA 50. Na FIGURA 47a pode-se verificar a existência de poros superficiais (1) antes da cavitação. Nos primeiros 30 minutos de ensaio as amostras cementadas a 475 °C já apresentaram perda de massa detectável pela balança. Com

o avanço da exposição à cavitação (FIGURA 47b,c) é possível verificar a presença de diversas crateras (2) (maiores em extensão que em profundidade) ao longo da superfície, a existência de cristais de NaCl (3) em áreas erodidas e produtos de corrosão (4).

Após duas horas de ensaio (FIGURA 47c.1), pode-se visualizar na região de interface entre área cavitada e não cavitada uma maior intensidade de produtos de corrosão. Nesta região o fluxo do líquido utilizado e também as tensões geradas na cavitação são menores e portanto, estes produtos são menos facilmente arrancados da superfície.

FIGURA 47 – EVOLUÇÃO DO DANO SUPERFICIAL NA CONDIÇÃO 475C EM ÁGUA SALINA (0 2H DE ENSAIO).

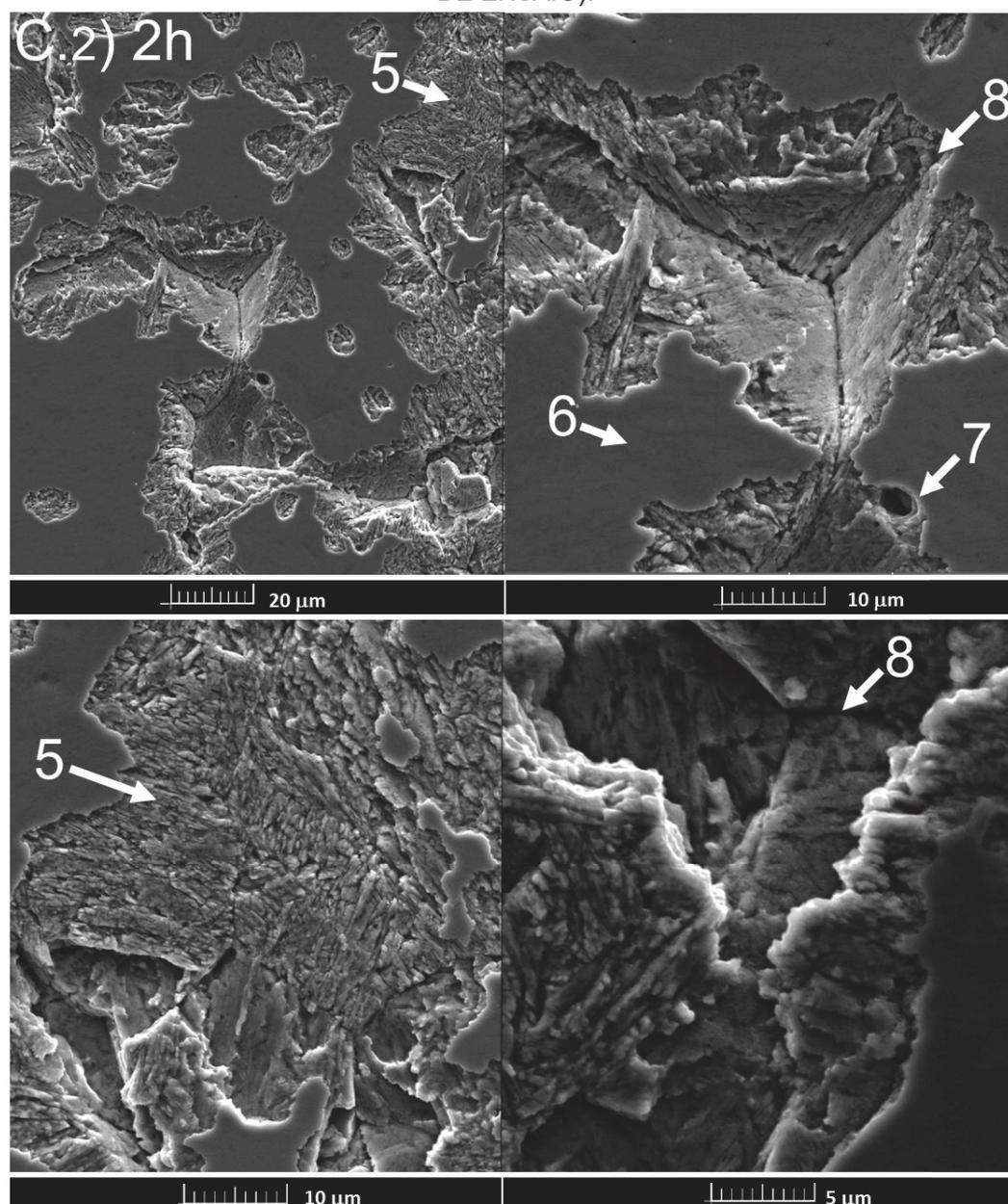


NC: superfície não cavitada; 1: Poro previamente existente; 2: crateras; 3: Cristais de NaCl; 4: produtos de corrosão.

FONTE: O autor

Crateras profundas e arredondadas (7), como observado na FIGURA 48 podem ter origem em imperfeição prévia do material, assim como os poros (1) observados antes dos ensaios de erosão por cavitação, para a maioria das superfícies. Com 2 h de ensaio (FIGURA 48c.2), tem-se os primeiros indícios de arrancamento de grãos por inteiro (8), sem deformação plástica evidente.

FIGURA 48 – EVOLUÇÃO DO DANO SUPERFICIAL NA CONDIÇÃO 475C EM ÁGUA SALINA (2H DE ENSAIO).

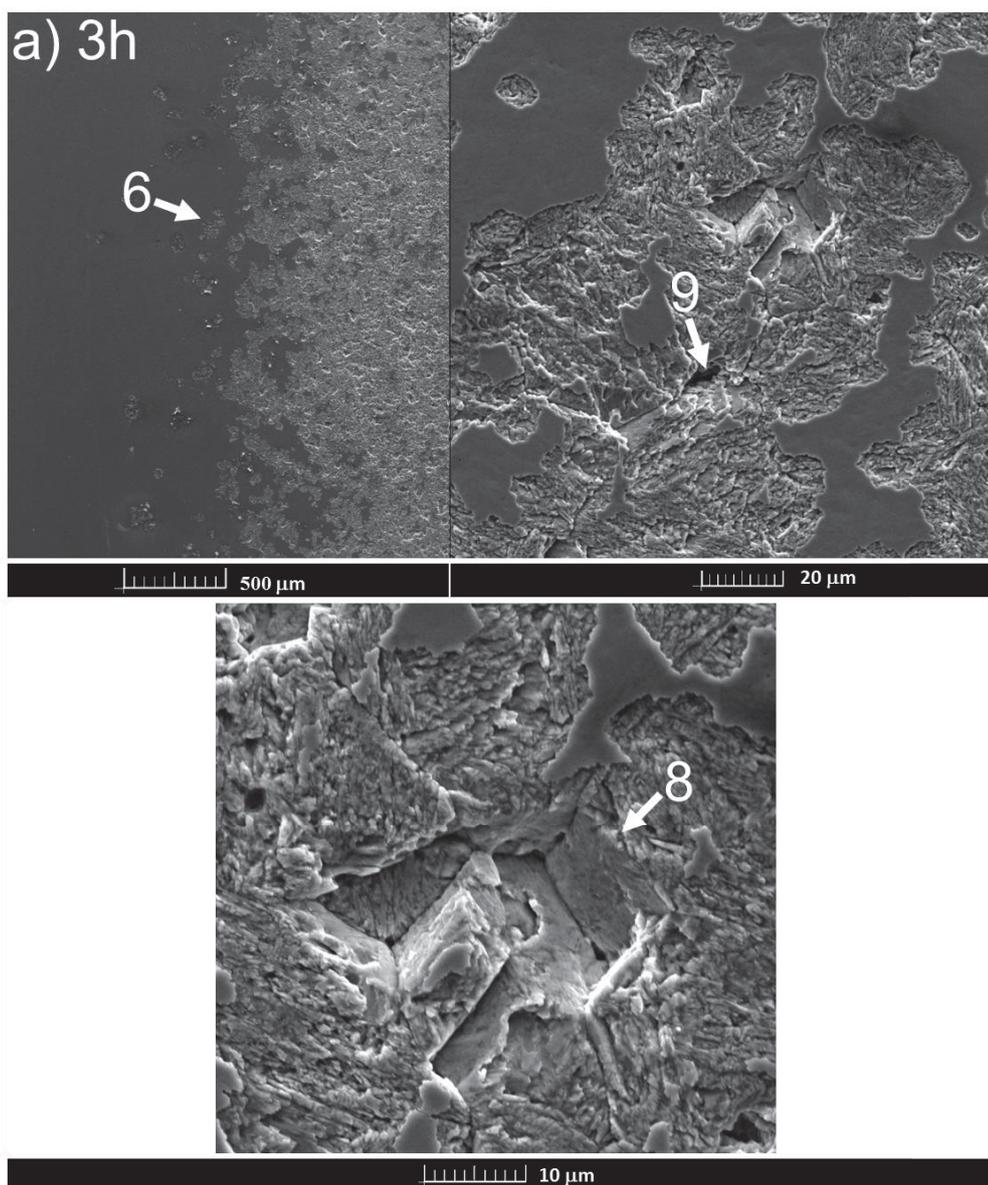


5: exposição de camada inferior; 6: camada original intacta; 7: cratera aprofundada; 8: remoção de grão.

FONTE: O autor

Após 3 h de ensaio em meio salino (FIGURA 49) e 5,5 h (FIGURA 50), juntamente à uma superfície exposta pelo arrancamento de sua camada mais externa, ainda se verificam regiões remanescentes da superfície original do aço cementado à 475 °C (6), são visíveis locais onde grãos foram arrancados (8), além de algumas crateras.

FIGURA 49 – EVOLUÇÃO DO DANO SUPERFICIAL NA CONDIÇÃO 475C EM ÁGUA SALINA (3H DE ENSAIO).

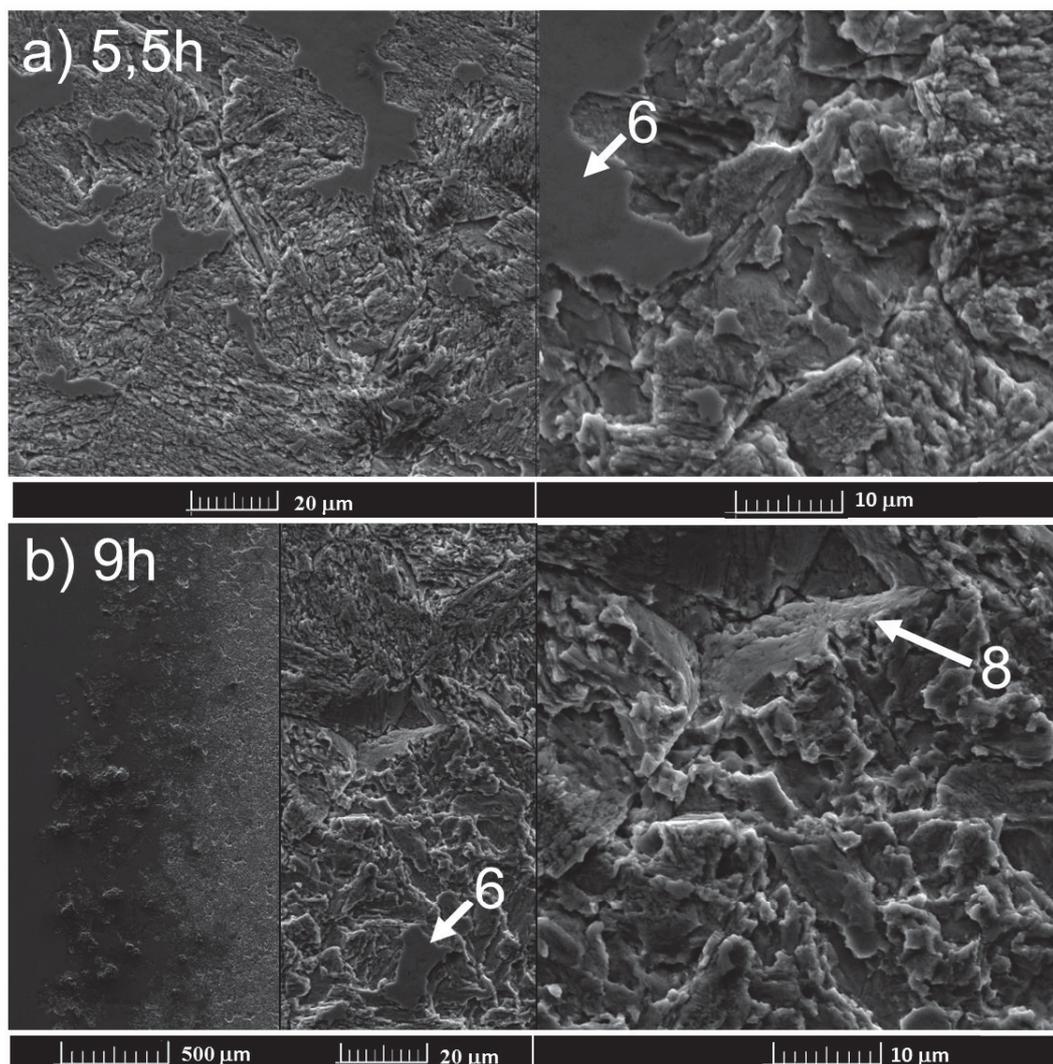


6: regiões da superfície original; 8: Remoção de grão; 9: cratera.

FONTE: O autor

À 9 h de ensaio (FIGURA 50) a remoção da superfície mais externa está quase completa.

FIGURA 50 – EVOLUÇÃO DO DANO SUPERFICIAL NA CONDIÇÃO 475C EM ÁGUA SALINA (5,5 9H DE ENSAIO).



6: Camada original intacta; 8: Remoção de grão.

FONTE: O autor

Apesar de também ter sido observado arrancamento de grão por inteiro sem indício de deformação plástica para as condições 425C e 450C, a perda de material apresentada para esta condição (475C) não é equiparável às primeiras. Para as amostras tratadas às temperaturas inferiores (425 °C e 450 °C), houve perda de material por trincamento interconectado em níveis mais externos da superfície, levando ao arrancamento de grãos por inteiro. No entanto, nestes casos, o dano era restrito à determinados locais da superfície, de modo que as regiões adjacentes não foram danificadas.

Durante os ensaios das amostras tratadas a 475 °C, verifica-se que a superfície mais externa é globalmente atacada e removida ainda antes do

arrancamento do cristal. Conforme acima exposto, as imagens obtidas para esta condição evidenciam a interação significativa entre cavitação e corrosão. A susceptibilidade à corrosão no meio 3,5% NaCl levou à aceleração do desgaste da superfície do material, de modo que para esta condição não se pôde observar um período de incubação.

As imagens obtidas durante o ensaio de cavitação em meio salino da condição 475C evidenciam que a remoção de sua camada mais externa ocorreu a partir da formação e aglomeração de pites elípticos na superfície do aço AISI 420, cujos produtos de corrosão são ainda visíveis, os quais, com baixa aderência à superfície, são facilmente removidos por cavitação. Isso explicaria a razão pela qual não é possível visualizar, nas regiões da superfície sem a presença de produtos de corrosão, a formação de fragmentos ou outro vestígio de falha por meio mecânico. Estes pites também foram observados nos estudos de Zhou e Engelberg (2021), após ensaio de polarização do aço AISI 420.

Considerando-se o acima exposto, algumas observações podem ser feitas a respeito da cavitação em meio salino do aço cementado à 475 °C:

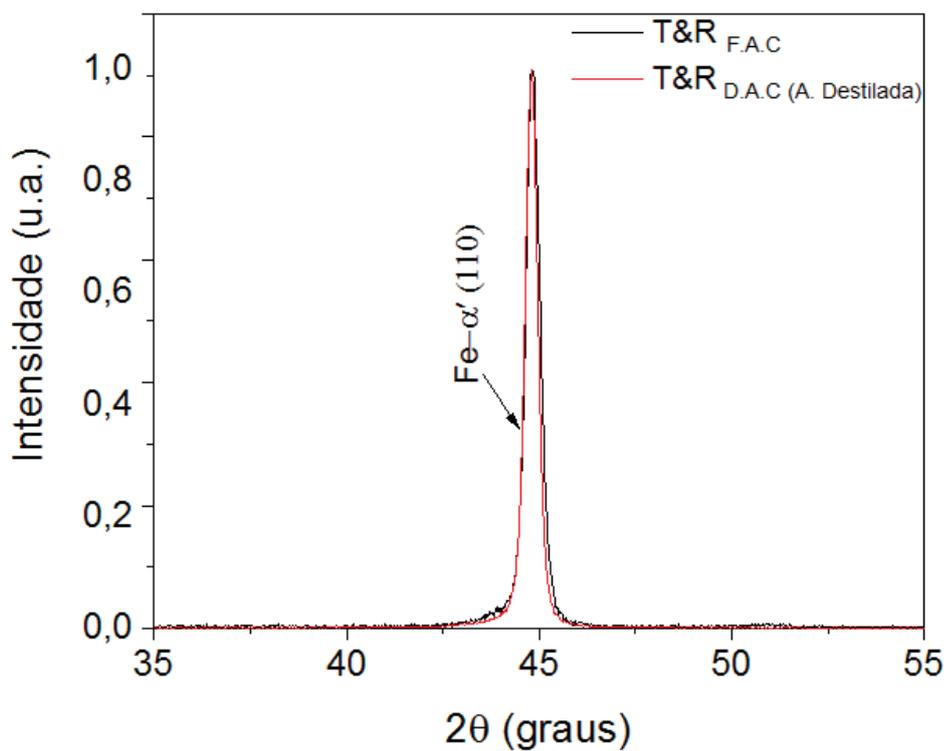
- A degradação superficial se inicia com a corrosão, estando a superfície resultante da cementação previamente fragilizada a este mecanismo.
- A corrosão ocorre com a formação e aglomeração de pites elípticos.
- Após a remoção da região mais externa, para a qual a corrosão por pites desempenhou um papel determinante, a perda de material passa a ser por outro mecanismo: Os sítios vagos, gerados pela remoção de material, apresentam superfícies que se assemelham à regiões de interfaces entre grãos (8), indicando a perda de grãos por inteiro, através de uma fragilização intergranular, que pode ter sido ocasionada tanto devido ao efeito de corrosão, visto que contornos de grãos são regiões com maior energia livre e portanto, maior tendência à formação de carbonetos de cromo, quanto também devido ao esforço mecânico gerado pela cavitação, em consonância ao observado por Espitia et al. (2013), na superfície do aço AISI 410 nitretado durante ensaio de erosão por cavitação. No estudo destes autores, a remoção de grãos inteiros da superfície não teve nenhuma associação com corrosão, tendo os ensaios sido realizados em água destilada.

- A superfície da condição 475C não apresenta deformação ou qualquer tipo de escoriação. Com o acréscimo do tempo de ensaio, ela é removida sem apresentar qualquer indício de resistência, indicando sua fragilidade.

4.6.5 Caracterização da superfície cavitada por difração de raios X

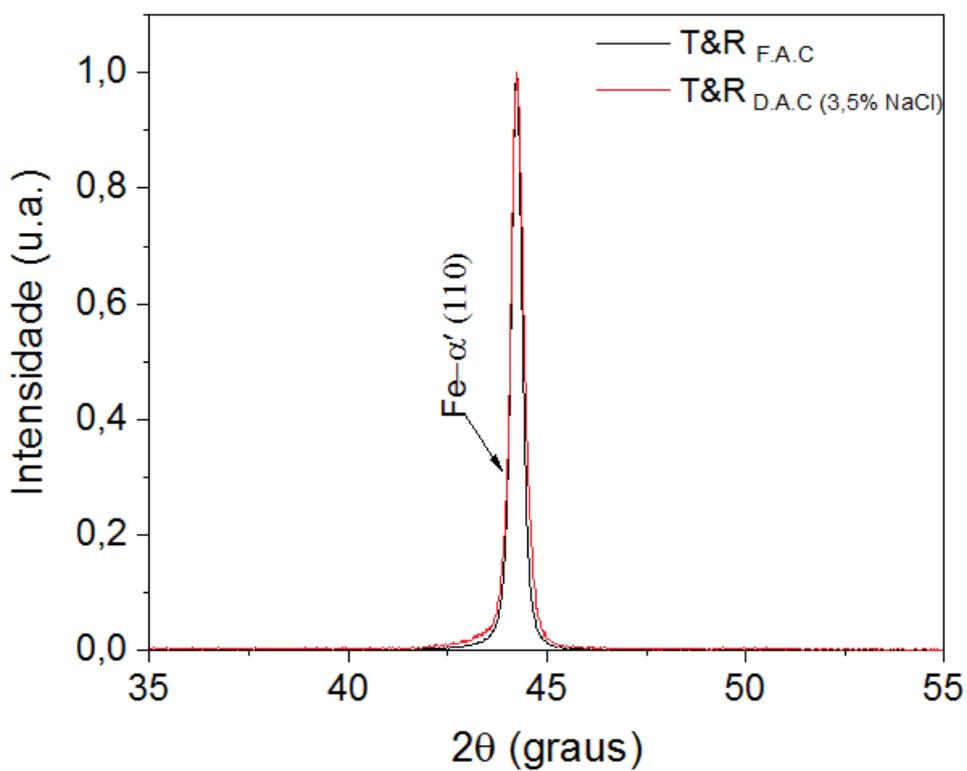
Da FIGURA 51 à FIGURA 56 é possível visualizar as reflexões apresentadas dentro da área cavitada (D.A.C) e fora da área cavitada (F.A.C), após término dos ensaios de cavitação. Através destas, pode-se verificar que tanto em água destilada quando em meio salino, os picos correspondentes às fases precipitadas (para as amostras que apresentavam estes picos) desaparecem ou tem sua intensidade reduzida, indicando que há uma remoção preferencial das fases precipitadas. No caso das amostras tratadas à 425 e 450 °C, não houve evidência através da metalografia, da formação de uma camada cementada contendo duas regiões (camada mais externa e camada de difusão). Também para estas condições, durante os ensaios de cavitação, não se observou uma distribuição homogênea de arrancamento de material por toda a superfície ensaiada, mas sim de perdas localizadas. Assim, supõe-se que para estas condições, a formação de precipitados ocorra nas regiões mais externas da superfície e que, entretanto, ela não se estende uniformemente em toda a superfície da amostra, caracterizando uma região que seja significativamente distinta do que seria a região de difusão.

FIGURA 51 – T&R APÓS CAVITAÇÃO EM ÁGUA DESTILADA.



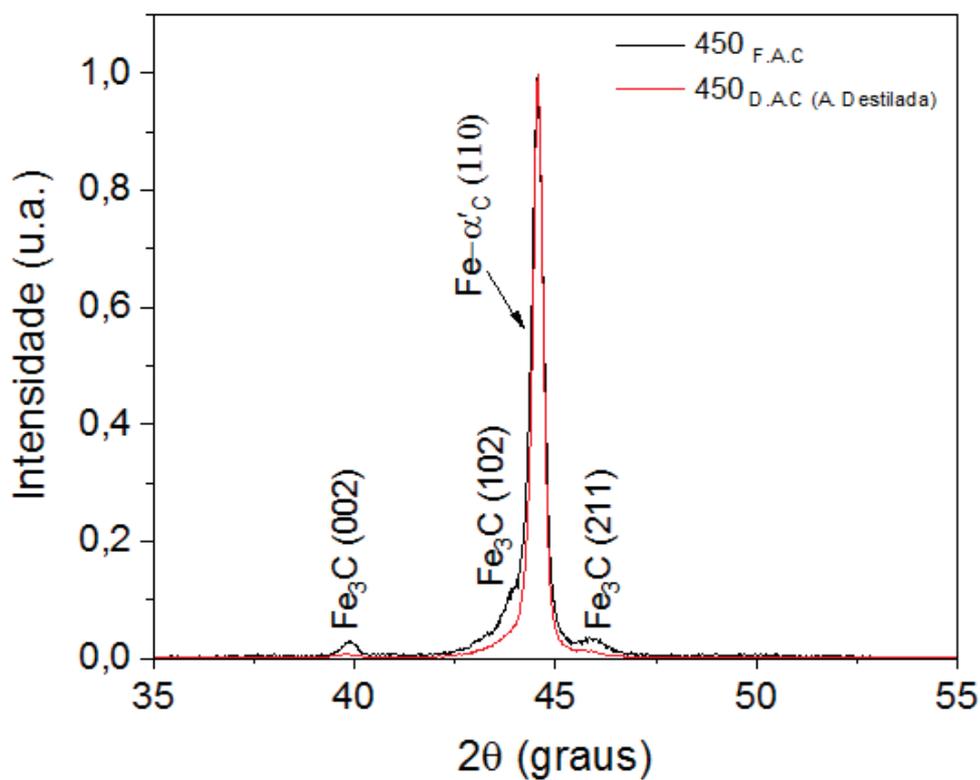
FONTE: O autor.

FIGURA 52 – T&R APÓS CAVITAÇÃO EM 3,5% NaCl.



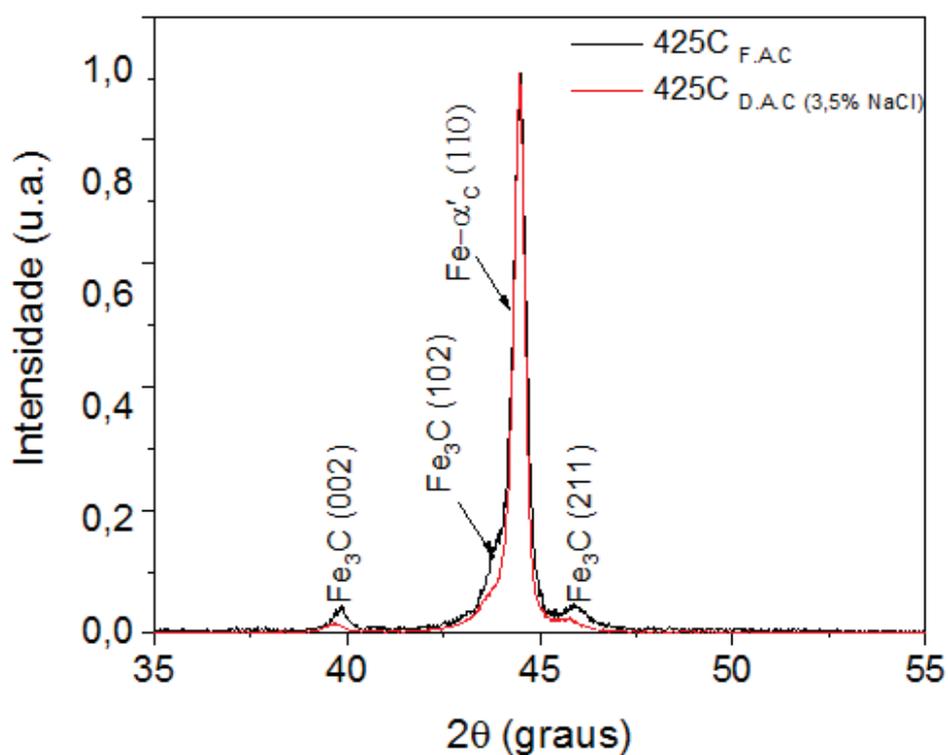
FONTE: O autor.

FIGURA 53 – 450C APÓS CAVITAÇÃO EM ÁGUA DESTILADA.



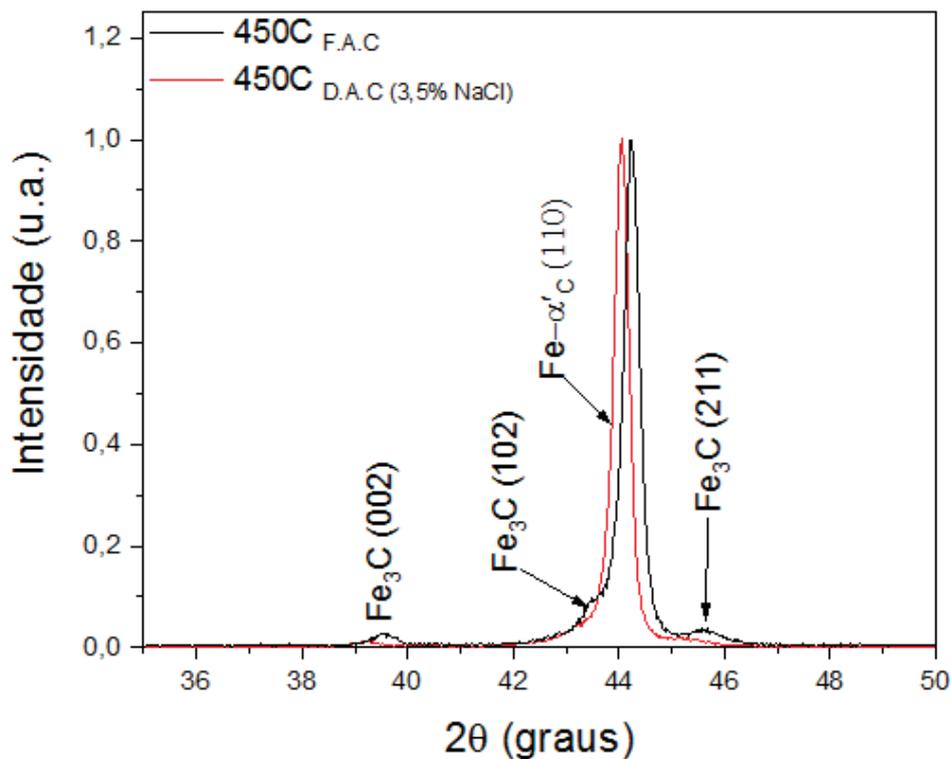
FONTE: O autor.

FIGURA 54 – 425C APÓS CAVITAÇÃO EM 3,5% NaCl.



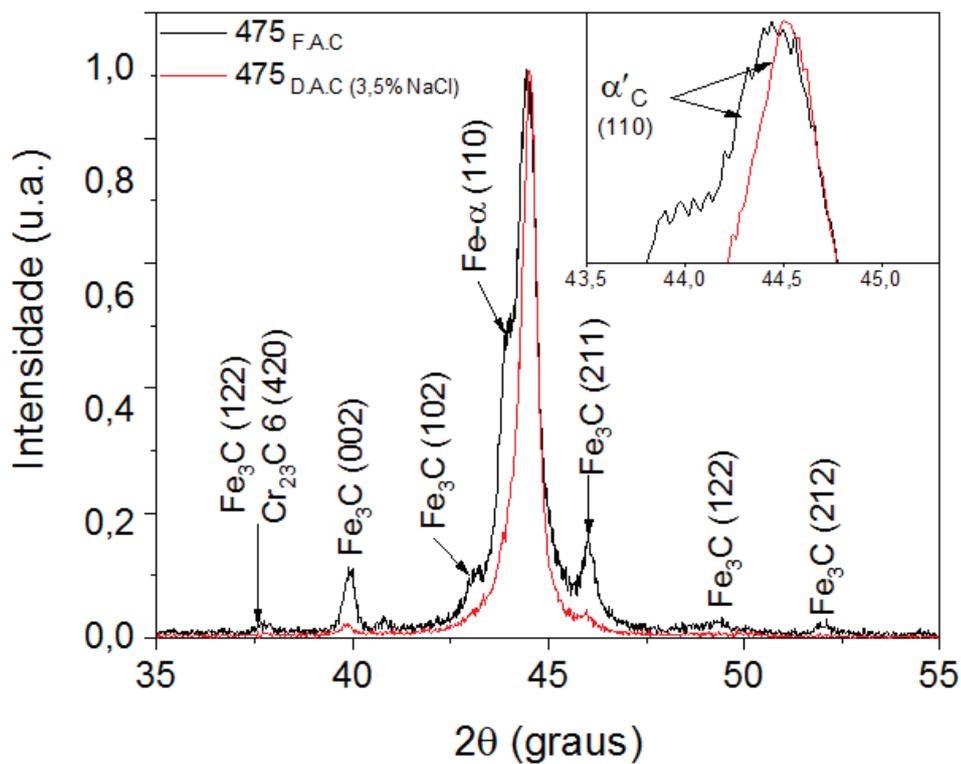
FONTE: O autor.

FIGURA 55 – 450C APÓS CAVITAÇÃO EM 3,5% NaCl.



FONTE: O autor.

FIGURA 56 – 475C APÓS CAVITAÇÃO EM 3,5% NaCl.



FONTE: O autor.

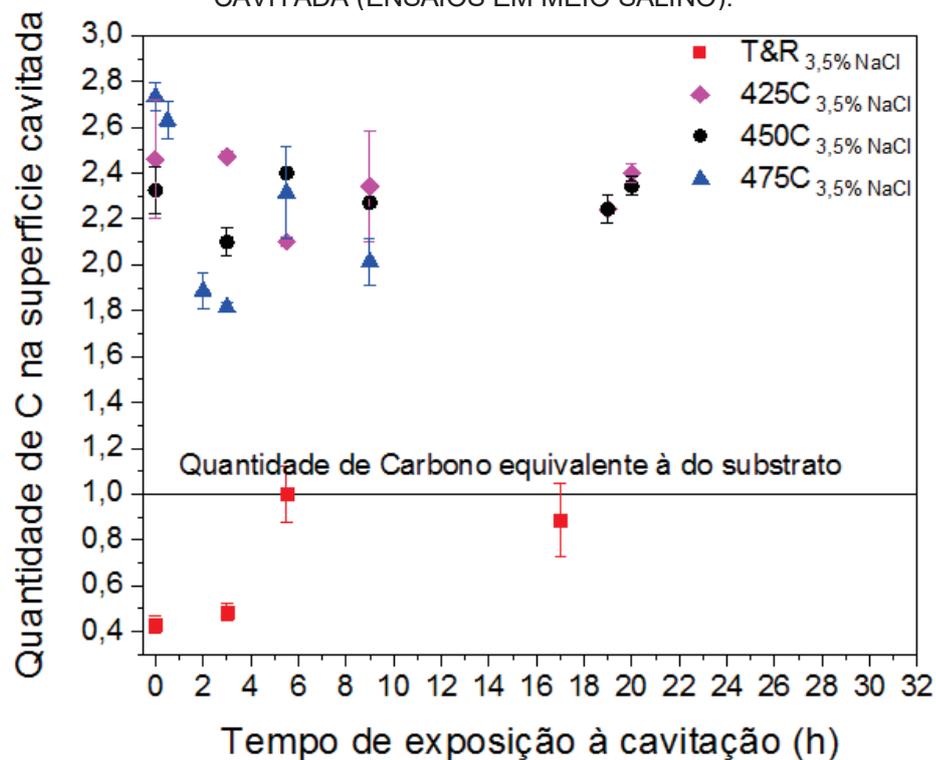
4.6.6 Caracterização das superfícies cavitadas por EDS

Através da técnica Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS), foi possível caracterizar a variação do teor de carbono nas superfícies das amostras testadas durante o ensaio de cavitação. Nos gráficos (FIGURA 57 e FIGURA 58), o valor equivalente ao tempo 0 (zero h) de ensaio corresponde à média das medidas na região da amostra não exposta à cavitação e todos os demais valores apresentados correspondem à medidas obtidas dentro da região da amostra que foi exposta à cavitação. Verificou-se, analisando os ensaios em água destilada e em solução 3,5 % NaCl para a condição T&R, que o conteúdo de carbono na superfície da amostra sofre incremento conforme aumenta o tempo de ensaio de erosão por cavitação e tende a convergir ao fim destes, se aproximando do valor que representa o conteúdo de carbono do substrato (indicado nos gráficos como uma unidade (1,0), conforme explanado na seção 3.2.4. Isto indica que ocorreu durante os tratamentos térmicos uma relativa descarbonetação na superfície, de modo que a superfície após tratamento térmico apresentou um conteúdo de carbono entre 43 e 49% em relação ao que apresentaria se a descarbonetação não tivesse ocorrido (conteúdo de carbono ao fim dos ensaios).

No caso das amostras cementadas, verificou-se que a quantidade de carbono na superfície antes da cavitação (informação coletada a partir da região externa à cavitada) é em torno de 2,3; 2,5 e 2,7 vezes o valor do aço sem o tratamento para as condições 450C, 425C e 475C, respectivamente (FIGURA 57). Apesar de se visualizar uma flutuação nas quantidades detectadas (possivelmente devido à escolha de regiões com maior ou menor quantidade de carbonetos), pode-se verificar, na FIGURA 57, que a quantidade de carbono para as amostras da condição 425C e 450C pouco se altera, considerando-se o início e o fim do ensaio. Já para a condição 475C, ela é evidentemente reduzida (9 h de ensaio).

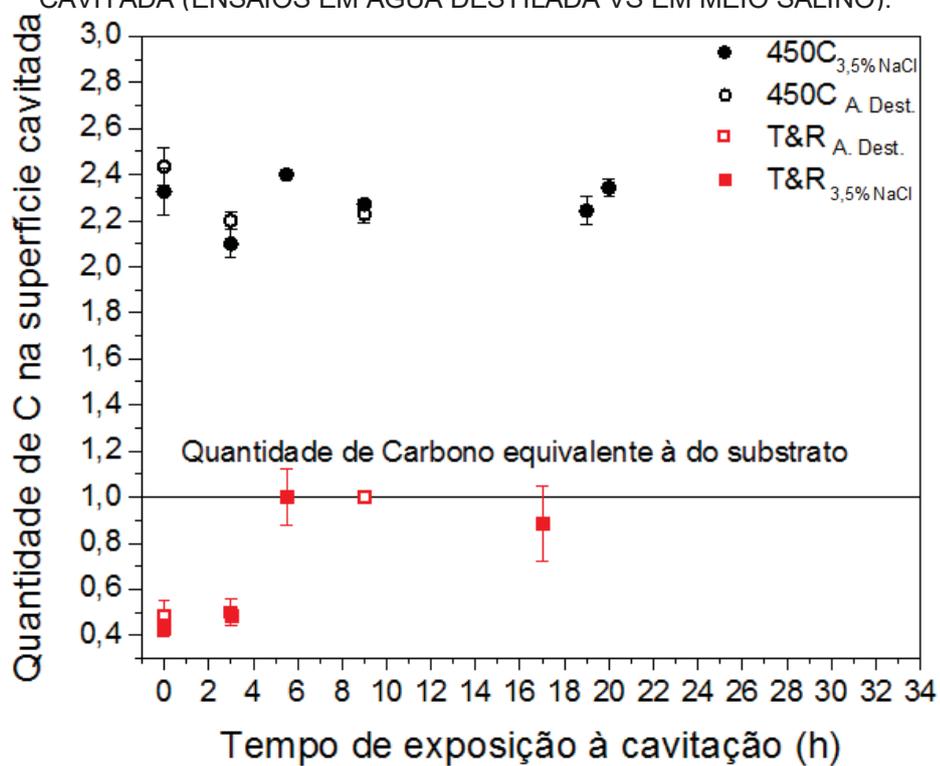
Conforme demonstrado da FIGURA 57 à FIGURA 64, para o caso das amostras cementadas, geralmente é detectada uma maior quantidade de carbono na região externa, em relação à cavitada e para as amostras apenas tratadas termicamente, o oposto é bastante evidente.

FIGURA 57 – DETECÇÃO DO CONTEÚDO DE CARBONO POR EDS DENTRO DA ÁREA CAVITADA (ENSAIOS EM MEIO SALINO).



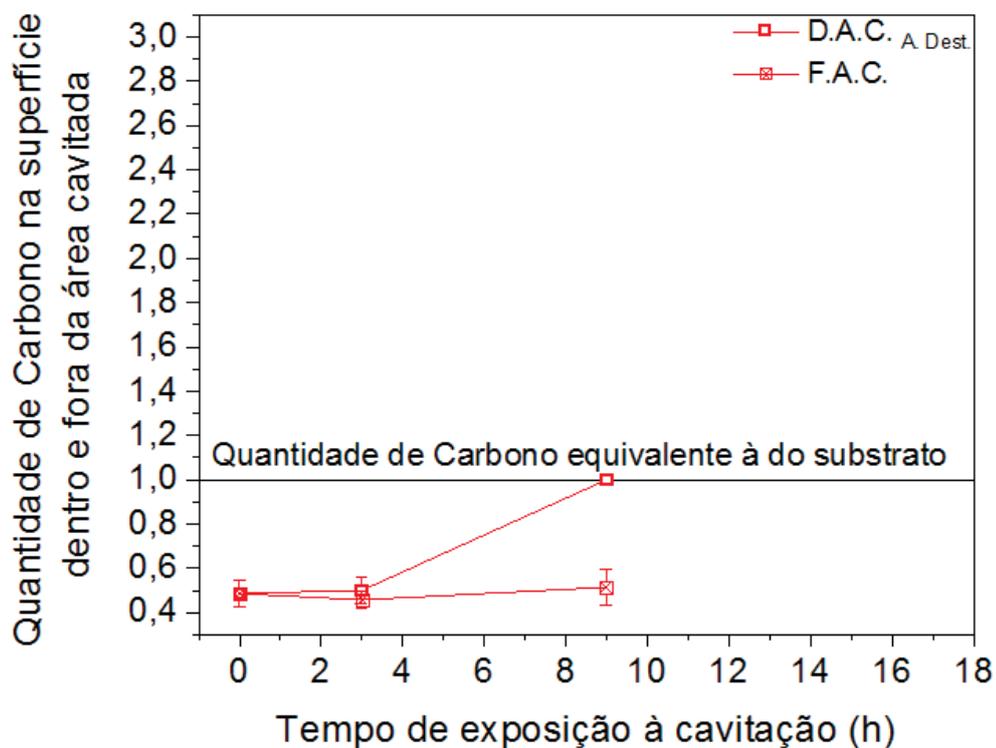
FONTE: O autor.

FIGURA 58 – DETECÇÃO DO CONTEÚDO DE CARBONO POR EDS DENTRO DA ÁREA CAVITADA (ENSAIOS EM ÁGUA DESTILADA VS EM MEIO SALINO).



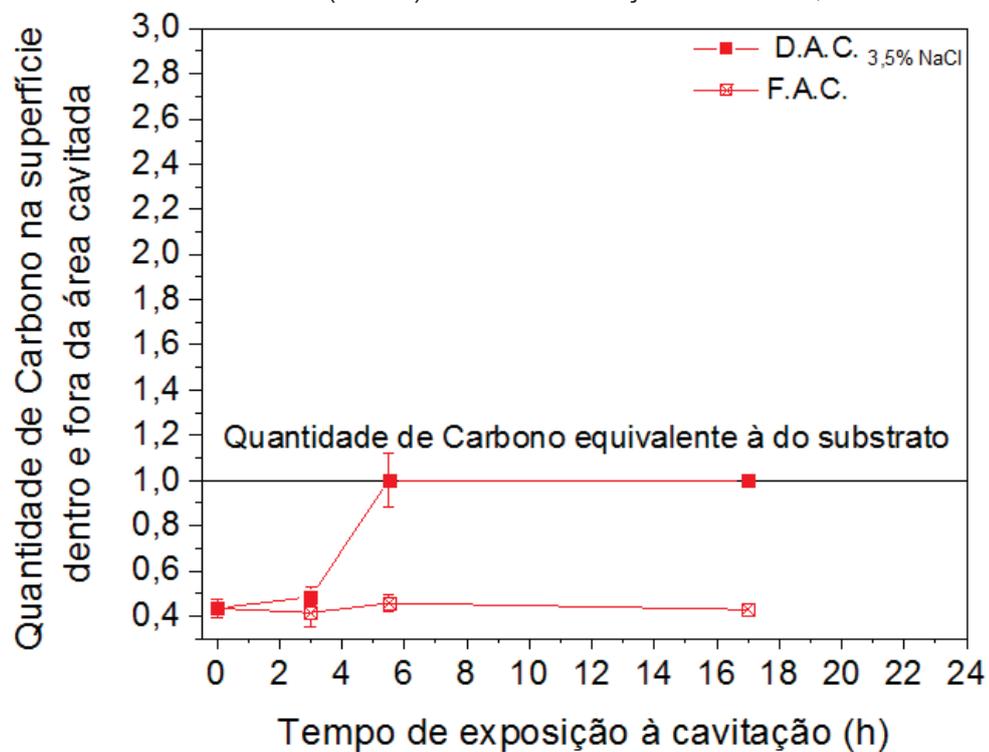
FONTE: O autor.

FIGURA 59 – DETECÇÃO DO CONTEÚDO DE CARBONO POR EDS DENTRO (D.A.C.) E FORA DA ÁREA CAVITADA (F.A.C.) PARA A CONDIÇÃO T&R ÁGUA DESTILADA.



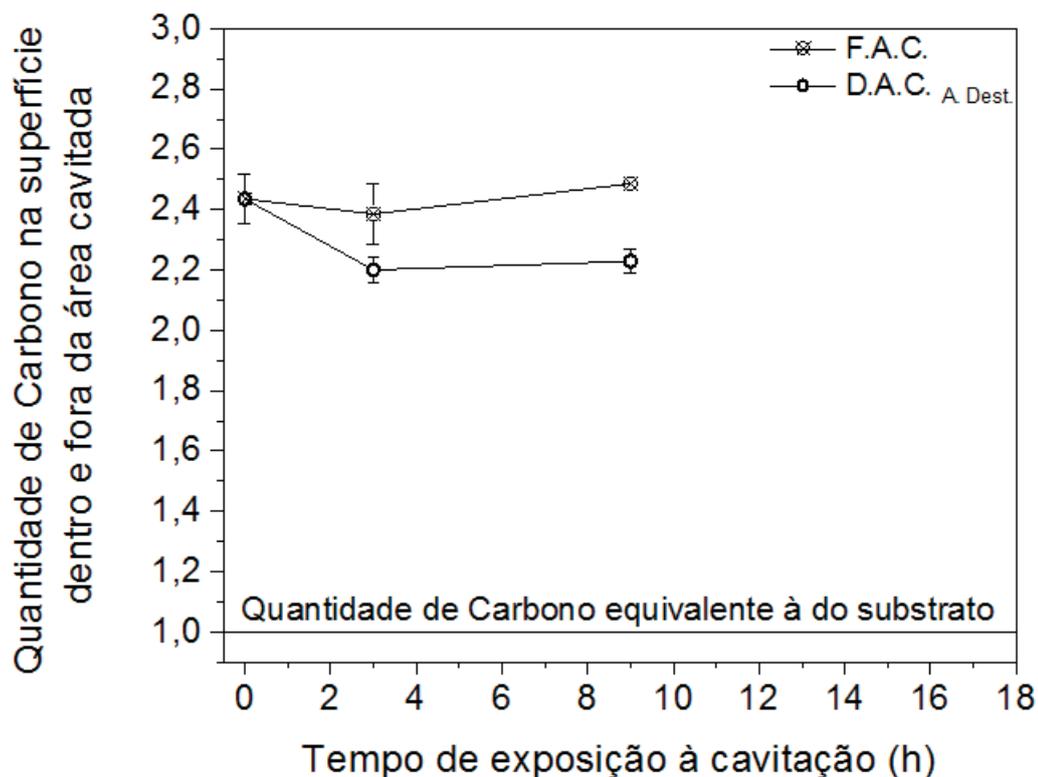
FONTE: O autor.

FIGURA 60 – DETECÇÃO DO CONTEÚDO DE CARBONO POR EDS DENTRO (D.A.C.) E FORA DA ÁREA CAVITADA (F.A.C.) PARA A CONDIÇÃO T&R EM 3,5% NaCl.



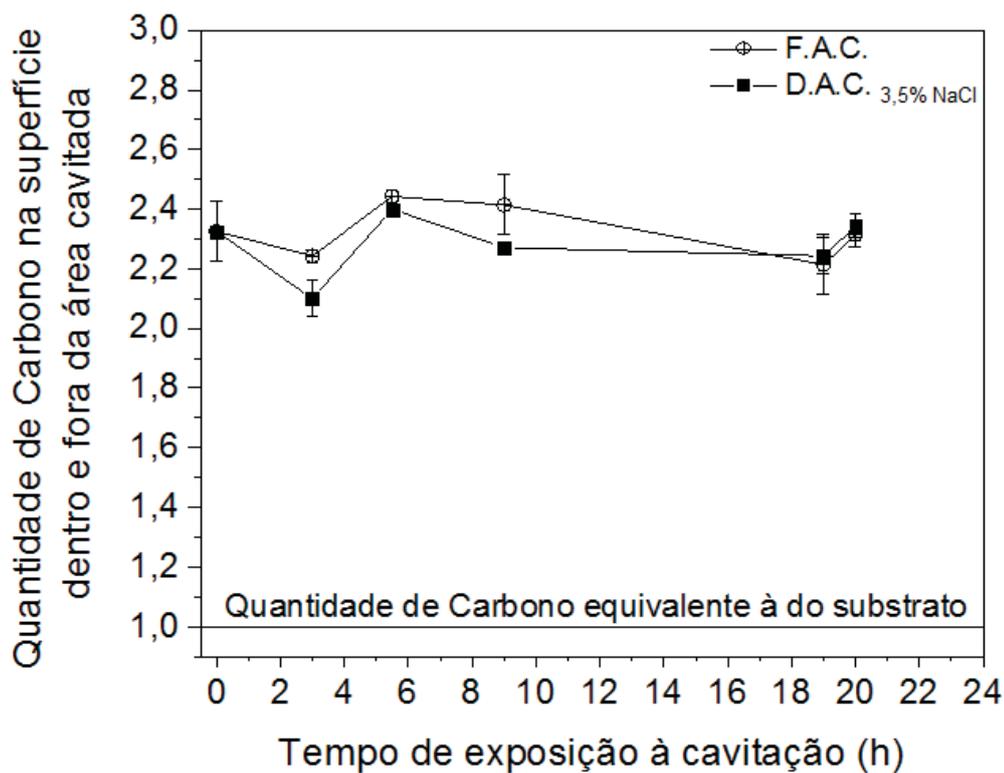
FONTE: O autor.

FIGURA 61 – DETECÇÃO DO CONTEÚDO DE CARBONO POR EDS DENTRO (D.A.C.) E FORA DA ÁREA CAVITADA (F.A.C.) PARA A CONDIÇÃO 450C EM ÁGUA DESTILADA.



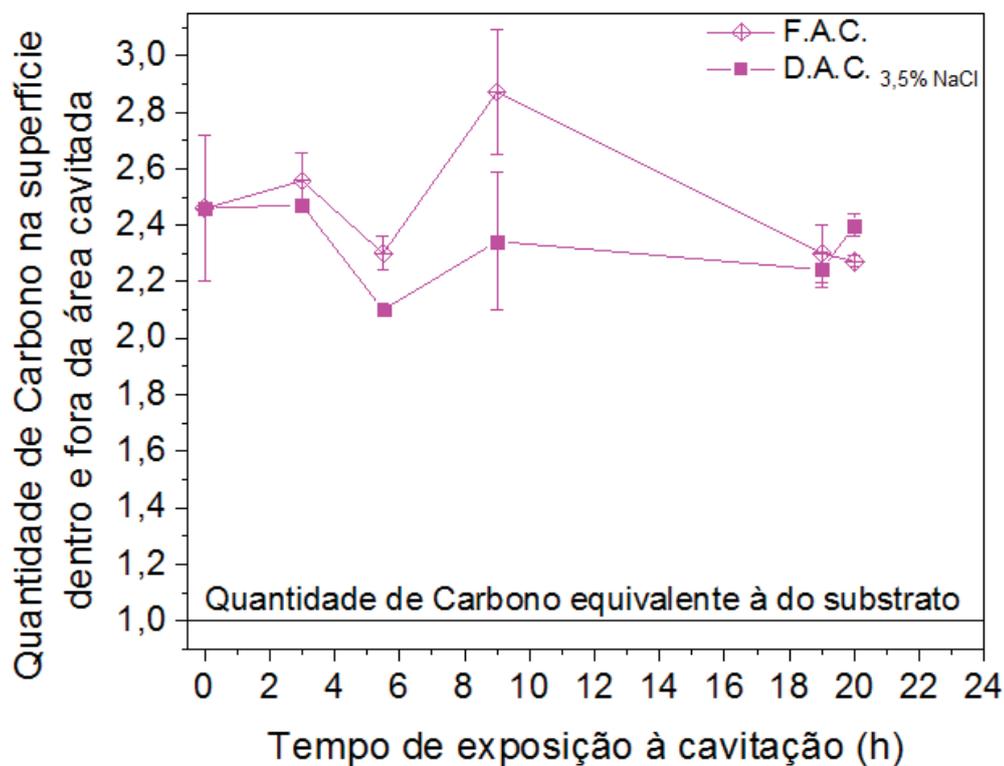
FONTE: O autor.

FIGURA 62 – DETECÇÃO DO CONTEÚDO DE CARBONO POR EDS DENTRO (D.A.C.) E FORA DA ÁREA CAVITADA (F.A.C.) PARA A CONDIÇÃO 450C EM 3,5% NaCl.



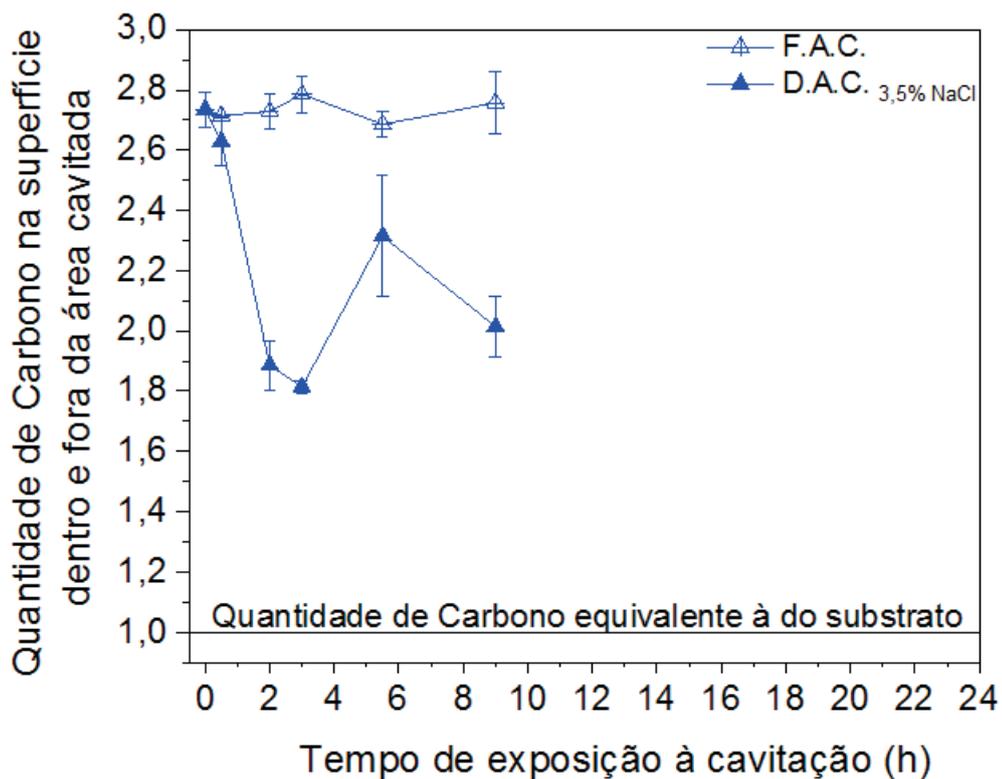
FONTE: O autor.

FIGURA 63 – DETECÇÃO DO CONTEÚDO DE CARBONO POR EDS DENTRO (D.A.C.) E FORA DA ÁREA CAVITADA (F.A.C.) PARA A CONDIÇÃO 425C EM 3,5% NaCl.



FONTE: O autor.

FIGURA 64 – DETECÇÃO DO CONTEÚDO DE CARBONO POR EDS DENTRO (D.A.C.) E FORA DA ÁREA CAVITADA (F.A.C.) PARA A CONDIÇÃO 475C EM 3,5% NaCl.



FONTE: O autor.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÕES

De modo geral, foi verificado que o tratamento de cementação por plasma do aço inoxidável AISI 420 promoveu aumento na sua resistência à erosão por cavitação em meio salino quando as caracterizações da camada formada indicaram as características que resultam do tratamento em paraequilíbrio: a presença da fase expandida (no caso, a martensita expandida por carbono) e a ausência de carbonetos ricos no átomo substitucional, no caso o cromo. Neste sentido, as seguintes conclusões podem ser citadas:

A intensa precipitação de carbonetos (sobretudo, carbonetos ricos em cromo) apresentada pelas amostras tratadas à temperatura mais elevada (475 °C), tornou o aço mais suscetível à corrosão durante os ensaios eletroquímicos, deteriorando também sua resistência à erosão por cavitação.

A modificação da superfície devido à cavitação em meio salino das amostras cementadas à 425 °C e 450 °C (para as quais se considera que a cementação tenha atendido a condição de paraequilíbrio, não prejudicando assim sua resistência à corrosão) evidencia uma menor deformação plástica que a apresentada pela condição de referência, sendo visível após maior tempo de exposição ao ensaio, confirmando que as razões H/E e H^3/E^2 podem também ser úteis como indicativos de resistência ao desgaste em ambiente agressivo.

O aço AISI 420 cementado é mais propenso à perda de resistência à cavitação com a alteração da solução de ensaio água destilada para solução salina que a amostra não cementada.

Em meio não agressivo, o aço AISI 420 com maior teor de carbono inicial apresentou melhor comportamento à cavitação.

Nos ensaios de cavitação e corrosão, as amostras cementadas às temperaturas inferiores a 475 °C apresentaram melhores desempenhos que a condição de referência. Amostras tratadas a 450 °C apresentaram melhor comportamento nos ensaios de corrosão (solução 3,5% NaCl), enquanto as amostras tratadas a 425 °C apresentaram melhor desempenho sob cavitação na mesma solução e amostras tratadas a 475 °C apresentaram o pior desempenho entre todas,

em ambos os ensaios. Tais dados indicam que, no desgaste global, a perda de material por cavitação-corrosão da superfície do aço AISI 420 no meio estudado é mais influenciada pelo fenômeno da corrosão quando o material já está suscetível à ela.

5.1.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar o comportamento de distintos aços inoxidáveis martensíticos submetidos ao mesmo tratamento termoquímico na resistência à cavitação, corrosão e outras formas de desgaste, avaliando-se a possível interação entre estes.

Estudar aços inoxidáveis de distintas microestruturas sob as variadas formas de desgaste e corrosão, identificando os limites que determinam a propriedade mais relevante no sistema formado: resistência ao desgaste ou resistência à corrosão.

Aprofundar a caracterização da superfície do aço AISI 420 cementado à 475 °C, utilizando técnicas como Microscopia eletrônica de Transmissão e Difração de Elétrons e estudar de modo mais detalhado as fases e a cinética de formação da camada cementada para esta condição.

REFERÊNCIAS

- ABBASI-KHAZAEI, B.; MOLLAHMADI, A. **Rapid tempering of martensitic stainless steel AISI 420: microstructure, mechanical and corrosion properties.** Journal of Materials Engineering and Performance, v. 26, p. 1626-1633, 2017.
- ALCÂNTARA, C. M. et al. **Microstructure and Pitting Corrosion Resistance of Quenched, Single Tempered and Double Tempered AISI 420 Martensitic Stainless Steel.** Materials Research, v. 24, 2021.
- ALLENSTEIN, A. N. et al. **Improvement of the cavitation erosion resistance for low-temperature plasma nitrided Ca-6NM martensitic stainless steel.** Wear, v. 309, n. 1-2, p. 159-165, 2014.
- ALLENSTEIN, A. N. et al. **Plasma nitriding using high H₂ content gas mixtures for a cavitation erosion resistant steel.** Applied Surface Science, v. 277, p. 15-24, 2013.
- AMANN, T.; WAIDELE, M.; KAILER, A. **Analysis of mechanical and chemical mechanisms on cavitation erosion-corrosion of steels in salt water using electrochemical methods.** Tribology International, v. 124, p. 238-246, 2018.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G32-16:** Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus. Conshohocken, 2016.
- ANSI/NACE **MR0175/ISO 15156-2015:** Petroleum, petrochemical, and natural gas industries — Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production — Part 1: General principles for selection of cracking-resistant materials. 2015.
- ANGELINI, V. et al. **Dry sliding behavior (block-on-ring tests) of AISI 420 martensitic stainless steel, surface hardened by low temperature plasma-assisted carburizing.** Tribology International, v. 103, p. 555-565, 2016.
- ANJOS, A. D. et al. **Low-temperature plasma nitrocarburizing of the AISI 420 martensitic stainless steel: Microstructure and process kinetics.** Surface and Coatings Technology, v. 275, pp. 51-57, 2015.
- ASTM G32-16.** Standard test method for cavitation erosion using vibratory apparatus. 2016.
- BAKHSHANDEH, H. R. et al. **Evaluation of synergistic effect and failure characterization for Ni-based nanostructured coatings and 17-4PH SS under cavitation exposure in 3.5 wt% NaCl solution.** Wear, v. 466, p. 203532, 2021.
- BAKHSHANDEH, H. R.; ALLAHKARAM, S. R.; ZABIHI, A. H. **An investigation on cavitation-corrosion behavior of Ni/ β -SiC nanocomposite coatings under ultrasonic field.** Ultrasonics sonochemistry, v. 56, p. 229-239, 2019.

BANIASADI, F. et al. **Thermal stability investigation of expanded martensite.** Surface and Coatings Technology, v. 300, p. 87-94, 2016.

BARLOW, L. D.; DU TOIT, M. **Effect of austenitizing heat treatment on the microstructure and hardness of martensitic stainless steel AISI 420.** Journal of materials engineering and performance, v. 21, n. 7, p. 1327-1336, 2012.

BERNARDELLI, E. A. et al. **Role of plasma nitriding temperature and time in the corrosion behaviour and microstructure evolution of 15-5 PH stainless steel.** Kovové Materiály, v. 48, n. 2, p. 105-116, 2010.

BONIARDI, M.; CASAROLI, A. **Stainless Steels.** Italy: Lucefin, 2014.

BORGIOLI, F. **The “Expanded” phases in the low-temperature treated stainless steels: A review.** Metals, v. 12, n. 2, p. 331, 2022.

BRNIC, J. et al. **Martensitic stainless steel AISI 420—mechanical properties, creep and fracture toughness.** Mechanics of time-dependent materials, v. 15, p. 341-352, 2011.

BRUNATTO, S. F. et al. **Cavitation erosion behaviour of niobium.** Wear, v. 274, p. 220-228, 2012.

BRUNATTO, S. F. et al. **Martensite coarsening in low-temperature plasma carburizing.** Surface and Coatings Technology, v. 350, p. 161-171, 2018.

BS EN ISO **11960:2021.** Petroleum and natural gas industries - Steel pipes for use as casing or tubing for wells (ISO 11960:2020). Petroleum and natural gas industries. Steel pipes for use as casing or tubing for wells. Ratificada em 2021.

CALLIARI, I. et al. **Investigation of Microstructure and Properties of a Ni-Mo Martensitic Stainless Steel,** Materials and Design, v. 29(1), p 246-250, 2008.

CARDOSO, R. P.; MAFRA, M.; BRUNATTO, S. F. **Low-temperature Thermochemical Treatments of Stainless Steels—An Introduction.** Plasma Science and Technology-Progress in Physical States and Chemical Reactions, 2016.

CARDOSO, R. P. **Low-temperature thermochemical treatments: metastable phases formation and opportunities for new developments.** Matéria (Rio de Janeiro), v. 24, 2019.

CHAPMAN, B. **Sputtering and plasma etching.** 1980.

CHEN, H. et al. **Microstructure Evolution and Mechanical Properties during Long-term Tempering of a Low Carbon Martensitic Stainless Bearing Steel.** Journal of Materials Research and Technology, 2023.

CHONG, S. O.; KIM, S. J. **Synergistic damage mechanism of corrosion and cavitation-erosion for plasma ion nitrided 18Cr-8Ni-1.1Mn-0.43C stainless steel in seawater.** Japanese Journal of Applied Physics, v. 56, 2017.

CZERWINSKI, F. **Thermochemical treatment of metals. Heat Treatment–Conventional and Novel Applications**, v. 5, p. 73-112, 2012.

DALMAU, A.; RICHARD, C.; IGUAL-MUÑOZ, A. **Degradation mechanisms in martensitic stainless steels: Wear, corrosion and tribocorrosion appraisal**. Tribology International, v. 121, p. 167-179, 2018.

DAVIS, J.R. Alloy Digest Sourcebook: **Stainless Steels**. United States: ASM International; 2000.

DODDS, S.; JONES, A. H.; CATER, S. **Tribological enhancement of AISI 420 martensitic stainless steel through friction-stir processing**. Wear, v. 302, n. 1-2, p. 863-877, 2013.

DU, J. et al. **Cavitation-corrosion behaviors of HVOF sprayed WC-25WB-10Co-5NiCr and MoB-25NiCr coatings**. Ceramics International, v. 46, n. 13, p. 21707-21718, 2020.

EBARA Corporation. **CATÁLOGO TÉCNICO BOMBAS SUBMERSÍVEIS MODELOS DL, DSC4 e DG**. Disponível em: <https://www.ebara.com.br/download/ZG93bmxvYWQvY2F0LXRIY25pY28tZGwtZHNjNC1kZy1jdC0yNDctMTAtMjAucGRm>. Acesso: 20/04/2023.

ESPITIA, L. A. et al. **Cavitation erosion resistance and wear mechanisms of active screen low temperature plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel**. Wear, v. 332, p. 1070-1079, 2015.

ESPITIA, L. A. et al. **Cavitation erosion resistance of low temperature plasma nitrided martensitic stainless steel**. Wear, v. 301, n. 1-2, p. 449-456, 2013.

ESPITIA SANJUAN, L. A. **Comportamento em desgaste por erosão cavitação, erosão - corrosão e em ensaios de microesclerometria linear instrumentada de um aço inoxidável martensítico AISI 410 nitretado a plasma em baixa temperatura, utilizando a tecnologia de tela ativa**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

FARAYIBI, P. K. et al. **Tribological characteristics of sintered martensitic stainless steels by nano-scratch and nanoindentation tests**. Wear, v. 512, p. 204547, 2023.

FIGUEROA, C.A. et al. **Previous heat treatment inducing different plasma nitriding behaviors in martensitic stainless steels**. Journal of Vacuum Science & Technology. 24 (2006) 1795-1801.

FIGUEROA, C.A. et al. **Structural modifications and corrosion behavior of martensitic stainless steel nitrided by plasma immersion ion implantation**. Vacuum Science Technology A. 23 (2005) 693-698.

FOX Indústria de Bombas. Disponível em:
<https://foxbombas.com.br/produtos/bombas-helicoidais/>. Acesso: 20/04/2023.

FLIS, J.; KUCZYNSKA, M. **Effect of low-temperature plasma nitriding on corrosion of 304L stainless steel in sulfate and chloride solutions**. Journal of The Electrochemical Society, v. 151, n. 11, p. B573, 2004.

GARRISON, W. M.; AMUDA, M. O. H. **Stainless Steels: Martensitic, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**. 2017.

GHOSH, G.; OLSON, G. B. **Precipitation of paraequilibrium cementite: Experiments, and thermodynamic and kinetic modeling**. Acta materialia, v. 50, n. 8, p. 2099-2119, 2002.

GHOSH, G.; OLSON, G. B. **Simulation of paraequilibrium growth in multicomponent systems**. Metallurgical and Materials Transactions A, v. 32, p. 455-467, 2001.

GONZALEZ-MORAN, A. K. et al. **Improved mechanical and wear properties of H13 tool steel by nitrogen-expanded martensite using current-controlled plasma nitriding**. Journal of Materials Research and Technology, 2023.

GRIGULL, S.; PARASCANDOLA, S. **Ion-nitriding induced plastic deformation in austenitic stainless steel**. Journal of Applied Physics, v. 88, n. 11, p. 6925-6927, 2000.

HAO, E. et al. **The coupling effect of immersion corrosion and cavitation erosion of NiCoCrAlYTa coatings in artificial seawater**. Corrosion Science, v. 169, p. 108635, 2020.

HEATHCOCK, C. J.; PROTHEROE, B. E.; BALL, A. **Cavitation erosion of stainless steels**. Wear, v. 81, n. 2, p. 311-327, 1982.

HIROMOTO, S. **Corrosion of metallic biomaterials**. In: Metals for biomedical devices. Woodhead publishing, 2019. p. 131-152.

HOU, G. et al. **Cavitation erosion of several oxy-fuel sprayed coatings tested in deionized water and artificial seawater**. Wear, v. 311, n. 1-2, p. 81-92, 2014.

IANNUZZI, M. **Environmentally assisted cracking (EAC) in oil and gas production**. In: **Stress corrosion cracking**. Woodhead Publishing, 2011. p. 570-607.

IMBIL- Indústria e Manutenção de Bombas. Disponível em:
<http://www.imbil.com.br/Imbil/Ingles/Upload/Catalogos/IS.pdf>. Acesso: 20/04/23.

ISFAHANY, A. N.; SAGHAFIAN, H.; BORHANI, G. **The effect of heat treatment on mechanical properties and corrosion behavior of AISI420 martensitic stainless steel**. Journal of alloys and compounds, v. 509, n. 9, p. 3931-3936, 2011.

- KIM, S. K. et al. **Characteristics of martensitic stainless steel nitrided in a low-pressure RF plasma**. Surface and Coatings Technology, v. 163, p. 380-385, 2003.
- KIM, S. J.; LEE, S. J.; CHONG, S.O. **Electrochemical characteristics under cavitation-erosion for STS 316L in seawater**. Materials Research Bulletin, v. 58, p. 244-247, 2014
- KRELLA, A. K. **Degradation and Protection of Materials from Cavitation Erosion: A Review**. Materials, v. 16, n. 5, p. 2058, 2023.
- KUMAR, A. et al. **Comparative study on tempering response of martensitic grade AISI-420 stainless steels with varying carbon content**. In: Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd, p. 489-494, 2012.
- KWOK, C. T.; CHENG, F. T.; MAN, H. C. **Synergistic effect of cavitation erosion and corrosion of various engineering alloys in 3.5% NaCl solution**. Materials Science and Engineering: A, v. 290, n. 1-2, p. 145-154, 2000.
- KWOK, C.T.; MAN, H.C.; CHENG, F.T. **Cavitation erosion and pitting corrosion behaviour of laser surface-melted martensitic stainless steel UNS S42000**. Surface and Coatings Technology, v. 126, p. 238-255, 2000.
- LAI, J.K.L.; SHEK, C.H.; LO, K.H. **Stainless Steels: An Introduction and Their Recent Developments**. Bentham Science Publishers; 2012.
- LANGMUIR, I. **Oscillations in ionized gases**. Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 14, n. 8, p. 627-637, 1928.
- LEBRUN, J. P. **Plasma-assisted processes for surface hardening of stainless steel**. In: Thermochemical surface engineering of steels. Woodhead Publishing, 2015. p. 615-632.
- LENDÁ, O. B. et al. **Structural and mechanical characteristics of AISI 420 stainless steel after annealing**. Strength of Materials, v. 52, p. 71-80, 2020.
- LESLIE, N.; MAUZEROLL, J. **Spatially resolved electrochemical measurements**. 2023.
- LEYLAND, A. et al. **Low temperature plasma diffusion treatment of stainless steels for improved wear resistance**. Surface and Coatings Technology, v. 62, n. 1-3, p. 608-617, 1993.
- LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. **On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour**. Wear, v. 246, n. 1-2, p. 1-11, 2000.
- LI, C.X.; BELL, T. **A comparative study of low temperature plasma nitriding, carburising and nitrocarburising of AISI 410 martensitic stainless steel**. Materials Science and Technology, v. 23, n. 3, p. 355-361, 2007.

LI, Y. et al. **Wear and corrosion properties of AISI 420 martensitic stainless steel treated by active screen plasma nitriding**. Surface and Coatings Technology, v. 329, p. 184-192, 2017.

LI, Z. X. et al. **Deformation-induced martensite in 304 stainless steel during cavitation erosion: Effect on passive film stability and the interaction between cavitation erosion and corrosion**. Tribology International, v. 167, p. 107422, 2022.

LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.

LO, K. H. et al. **Effects of laser treatments on cavitation erosion and corrosion of AISI 440C martensitic stainless steel**. Materials Letters, v. 58, n. 1-2, p. 88-93, 2004.

LO, K. H. et al. **Implications of solution treatment on cavitation erosion and corrosion resistances and synergism of austenitic stainless steel**. Wear, v. 392, p. 159-166, 2017

LOPES, J. F. S. C. et al. **Characterization of Plasma-deposited aC: H: Si: F: N Films**. Materials Research, v. 24, 2021.

MA, J. et al. **Why does seawater corrosion significantly inhibit the cavitation erosion damage of nickel-aluminum bronze?** Corrosion Science, v. 209, p. 110700, 2022a.

MAKSAKOVA, O. V.; POGREBNJAK, O. D.; BERESNEV, V. M. **Features of investigations of multilayer nitride coatings based on Cr and Zr**. Успехи физики металлов, 2018.

MARIANO, N. A. et al. **Avaliação da resistência à corrosão em aço inoxidável martensítico do tipo Cr-Ni em meio marinho sintético simulando atividades em águas profundas**. Rem: Revista Escola de Minas, v. 59, p. 135-139, 2006.

MASFLO Company. Disponível em:
https://masflo.fr/downloads/MASFLO_Norm%20Series%20Pump.pdf. Acesso: 20/04/23.

MENTHE, E. et al. **Improvement of the mechanical properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding**. Surface and Coatings Technology, v. 133, p. 259-263, 2000.

NAIR, R. B. et al. **Exceptionally high cavitation erosion and corrosion resistance of a high entropy alloy**. Ultrasonics sonochemistry, v. 41, p. 252-260, 2018.

PANT, B. K.; ARYA, V.; MANN, B. S. **Cavitation erosion characteristics of nitrocarburized and HPDL-treated martensitic stainless steels**. Journal of materials engineering and performance, v. 21, p. 1051-1055, 2012.

PINEDO, C. E. **Tratamento térmico e superficial do aço inoxidável martensítico AISI 420 destinado a moldes para injeção de polímeros parte I: tratamento térmico**. 2o Encontro da Cadeia de Ferramentas, Moldes e Matrizes-ABM, p. 281-292, 2004.

RAMAN, S. G. S.; JAYAPRAKASH, M. **Influence of plasma nitriding on plain fatigue and fretting fatigue behaviour of AISI 304 austenitic stainless steel**. Surface and Coatings Technology, v. 201, n. 12, p. 5906-5911, 2007.

RYBKIN, K. A. et al. **Experimental study of formation and dynamics of cavitation bubbles and acoustic flows in NaCl, KCl water solutions**. In: Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, p. 012026, 2017.

RYL, J. et al. **Instantaneous impedance monitoring of synergistic effect between cavitation erosion and corrosion processes**. Electrochimica Acta, v. 203, p. 388-395, 2016.

ROVANI, Ane C. et al. **Scratch resistance of low-temperature plasma nitrided and carburized martensitic stainless steel**. Wear, v. 376, p. 70-76, 2017.

SADHASIVAM, M.; JAIN, V. K. S. **Enhanced mechanical and thermal properties of AISI 420/TiB₂ composites fabricated by liquid metallurgy route**. Composites Communications, v. 23, p. 100550, 2021.

SAGAR, H. J.; EL MOCTAR, O. **Dynamics of a cavitation bubble near a solid surface and the induced damage**. Journal of Fluids and Structures, v. 92, p. 102799, 2020.

SALAH, S.; KAZEMIPOUR, M.; NASIRI, A. **Effects of microstructural evolution on the corrosion properties of AISI 420 martensitic stainless steel during cold rolling process**. Materials Chemistry and Physics, v. 258, p. 123916, 2021.

SAMAL, S. Thermal plasma technology: **The prospective future in material processing**. Journal of cleaner production, v. 142, p. 3131-3150, 2017.

SANTOS, L. L.; CARDOSO, R. P.; BRUNATTO, S. F. **Behavior of the reversed austenite in CA-6NM martensitic stainless steel under cavitation**. Wear, v. 454, p. 203322, 2020.

SCHRAMM, Alexander et al. **Effect of bias plasma on active screen nitrocarburising response of AISI 420 martensitic stainless steel**. Vacuum, v. 205, p. 111389, 2022.

SCHEUER, C. J. **Cementação a baixa temperatura do aço inoxidável martensítico AISI 420 assistida por plasma**. Dissertação. PGMEC, UFPR, 2011.

SCHEUER, C. J. **Comportamento tribológico e resistência à corrosão do aço inoxidável martensítico AISI 420 cementado por plasma a baixa temperatura**. 301 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

SCHEUER, C.J.; CARDOSO, R.P.; BRUNATTO, S.F. **Low-temperature Plasma Assisted Thermochemical Treatments of AISI 420 Steel: Comparative Study of Obtained Layers**. *Materials Research*, v. 18, p. 1392-1399, 2015.

SCHEUER, C. J. et al. **AISI 420 martensitic stainless steel corrosion resistance enhancement by low-temperature plasma carburizing**. *Electrochimica Acta*, v. 317, p. 70-82, 2019.

SCHEUER, C.J. et al. **Low-temperature plasma carburizing of AISI 420 martensitic stainless steel: Influence of gas mixture and gas flow rate**. *Surface and Coatings Technology*, v. 206, n. 24, p. 5085-5090, 2012a.

SCHEUER, C. J. et al. **Low temperature plasma carburizing of martensitic stainless steel**. *Materials Science and Engineering: A*, v. 539, p. 369-372, 2012b.

SCHEUER, C. J. et al. **AISI 420 martensitic stainless steel low-temperature plasma assisted carburizing kinetics**. *Surface and Coatings Technology*, v. 214, p. 30-37, 2013.

SCHRAMM, A. et al. **Effect of bias plasma on active screen nitrocarburising response of AISI 420 martensitic stainless steel**. *Vacuum*, v. 205, p. 111389, 2022.

SELVAM, K. et al. **Ultrasonic cavitation erosion-corrosion behavior of friction stir processed stainless steel**. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 44, p. 331-339, 2018.

SELVAM, K. et al. **Exceptional cavitation erosion-corrosion behavior of dual-phase bimodal structure in austenitic stainless steel**. *Tribology International*, v. 134, p. 77-86, 2019.

SEVERO, F. da S. et al. **Cavitation erosion resistance enhancement of martensitic stainless steel via low-temperature plasma carburizing**. *Wear*, v. 428, p. 162-166, 2019.

SEVERO, F. S. **Comportamento à erosão por cavitação do aço inoxidável martensítico AISI 420 cementado por plasma a baixa temperatura**. 131 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

SHEN, H.; WANG, L. **Mechanism and properties of plasma nitriding AISI 420 stainless steel at low temperature and anodic (ground) potential**. *Surface and Coatings Technology*, v. 403, p. 126390, 2020

SI, C. et al. **Cavitation erosion resistance enhancement of the surface modified 2024T351 Al alloy by ultrasonic shot peening**. *Surface and Coatings Technology*, v. 452, p. 129122, 2023.

SINGH, R. **Applied welding engineering: processes, codes, and standards**. Butterworth-Heinemann, 2020.

SOYAMA, Hitoshi et al. **A new calibration method for dynamically loaded transducers and its application to cavitation impact measurement.** 1998.

STEVENSON, P. et al. **The effect of process parameters on the plasma carbon diffusion treatment of stainless steels at low pressure.** Surface and Coatings Technology, v. 63, n. 3, p. 135-143, 1994.

STINVILLE, J. C. et al. **Plasma nitriding of 316L austenitic stainless steel: Experimental investigation of fatigue life and surface evolution.** Surface and Coatings Technology, v. 204, n. 12-13, p. 1947-1951, 2010.

SUN, J. et al. **Properties of rapid arc discharge plasma nitriding of AISI 420 martensitic stainless: effect of nitriding temperatures.** Journal of Materials Research and Technology, v. 19, p. 4804-4814, 2022.

TANZI, M. C.; FARÈ, S.; CANDIANI, G. **Foundations of biomaterials engineering.** Academic Press, 2019.

THIRUMARAN, B.; BABU, S. P. K. **Synergetic effect of cavitation erosion-corrosion on optimized Stir-Squeeze (Combo) cast AA7075 CuCNT/CuGrP reinforced Hybrid metal matrix Composites.** Materials Today: Proceedings, v. 27, p. 2815-2822, 2020.

TIAN, Y. et al. **In-situ SEM investigation on stress-induced microstructure evolution of austenitic stainless steels subjected to cavitation erosion and cavitation erosion-corrosion.** Materials & Design, v. 213, p. 110314, 2022.

VAZDIRVANIDIS, A.; PANTAZOPOULOS, G.; RIKOS, A. **Corrosion investigation of stainless steel water pump components.** Engineering Failure Analysis, v. 82, p. 466-473, 2017.

VODĂ, M.; PERTUZ-COMAS, A.; ȘERBAN, V. A. **Correlation between mass loss on the cavitation erosion and the fatigue stress level for a martensitic stainless steel.** Revista UIS Ingenierías, v. 18, n. 1, p. 11-20, 2019.

WANG, G. et al. **High-entropy carbides designed to resist cavitation erosion-corrosion in an acidic environment: Surface engineering guided by first-principles calculations and experiments.** Vacuum, v. 211, p. 111974, 2023.

WEI, Z. et al. **Ultrasonic cavitation erosion behaviors of high-velocity oxygen-fuel (HVOF) sprayed AlCoCrFeNi high-entropy alloy coating in different solutions.** Surface and Coatings Technology, v. 409, p. 126899, 2021.

Wood, R.J.K. 2.15 - **Tribocorrosion**, Editor(s): Bob Cottis, Michael Graham, Robert Lindsay, Stuart Lyon, Tony Richardson, David Scantlebury, Howard Stott, Shreir's Corrosion, Elsevier, 2010.

ZAKRZEWSKA, D. E.; KRELLA, A. **Cavitation erosion resistance influence of material properties.** Advances in Materials Science, v. 19, p. 18-34, 2019.

ZHANG, Y. et al. **Effect of tempering temperature on the microstructure and properties of ultrahigh-strength stainless steel**. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 35, n. 7, p. 1240-1249, 2019.

ZHAO, T. et al. **Cavitation erosion/corrosion synergy and wear behaviors of nickel-based alloy coatings on 304 stainless steel prepared by cold metal transfer**. *Wear*, v. 510, p. 204510, 2022a.

ZHAO, T. et al. **Modulating heat input to optimize corrosion and synergistic cavitation erosion-corrosion behavior of Ni201 cladding layer by cold metal transfer**. *Surface and Coatings Technology*, v. 443, p. 128595, 2022b.

ZHAO, Lianqing; HU, Hongxiang; GUO, Xuming. **Effect of Toughness and Ductility on the Cavitation Erosion of Martensitic Stainless Steel**. *Metals*, v. 13, n. 1, p. 154, 2023.

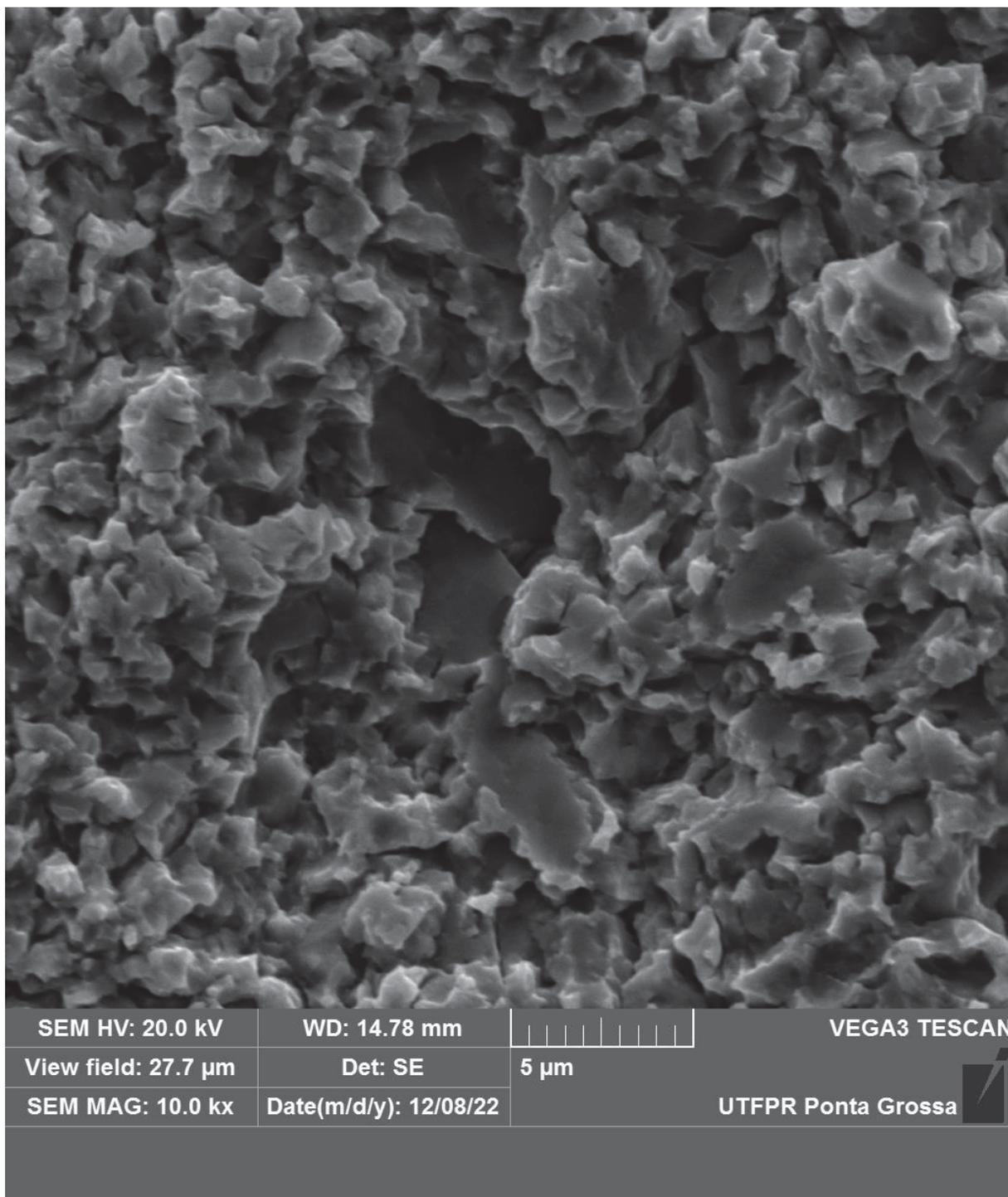
ZHENG, R. et al. **On the cavitation erosion-corrosion of pipeline steel at different locations of Venturi pipe**. *Engineering Failure Analysis*, v. 138, p. 106333, 2022.

ZHENG, Z. B. et al. **Effect of heat treatment on the structure, cavitation erosion and erosion–corrosion behavior of Fe-based amorphous coatings**. *Tribology International*, v. 90, p. 393-403, 2015.

ZHENG, Z. et al. **Cavitation erosion-corrosion behaviour of Fe-10Cr martensitic steel microalloyed with Zr in 3.5% NaCl solution**. *Corrosion Science*, v. 184, p. 109382, 2021.

ZHOU, Y.; ENGELBERG, D. L. **Assessing the full spectrum of corrosion behaviour of tempered type 420 stainless steel**. *Materials and Corrosion*, v. 72, n. 11, p. 1718-1729, 2021.

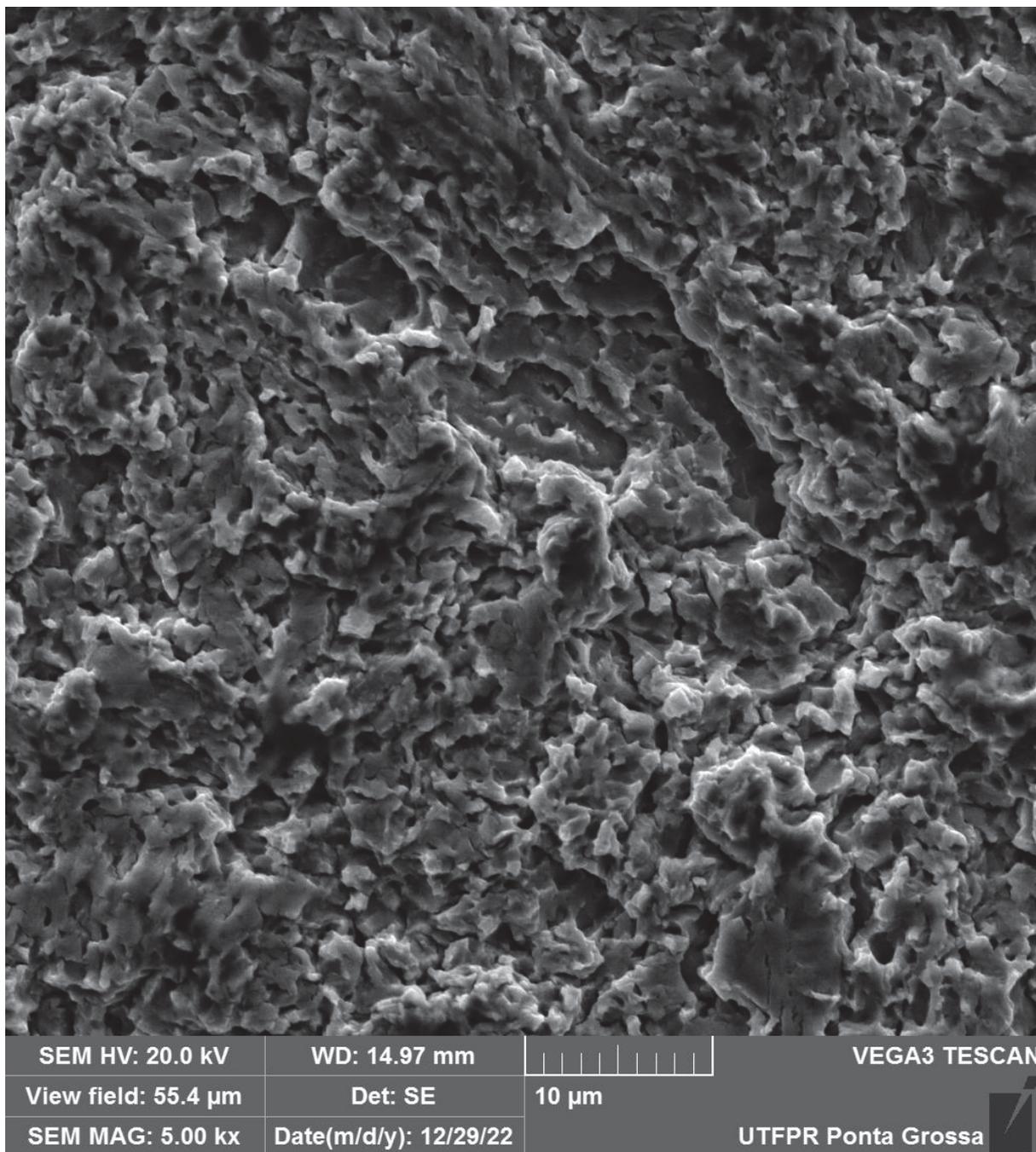
ZHU, L. et al. **Electrochemical Corrosion Characteristics of 316L Stainless Steel in Simulated Coastal Gold Mine Wastewater under Different pH**. *Int. J. Electrochem. Sci*, v. 17, n. 22099, p. 2, 2022.

APÊNDICE A – IMAGENS ADICIONAIS (RESULTADOS)**A1.1 IMAGENS DE AMOSTRAS CAVITADAS: T&R EM ÁGUA DESTILADA.****FIGURA 65 – MORFOLOGIA DA SUPERFÍCIE APÓS COMPLETA EROÇÃO (T&R, 9H DE ENSAIO).**

FONTE: O autor.

A1.2 IMAGENS DE AMOSTRAS CAVITADAS: T&R EM 3,5% NaCl.

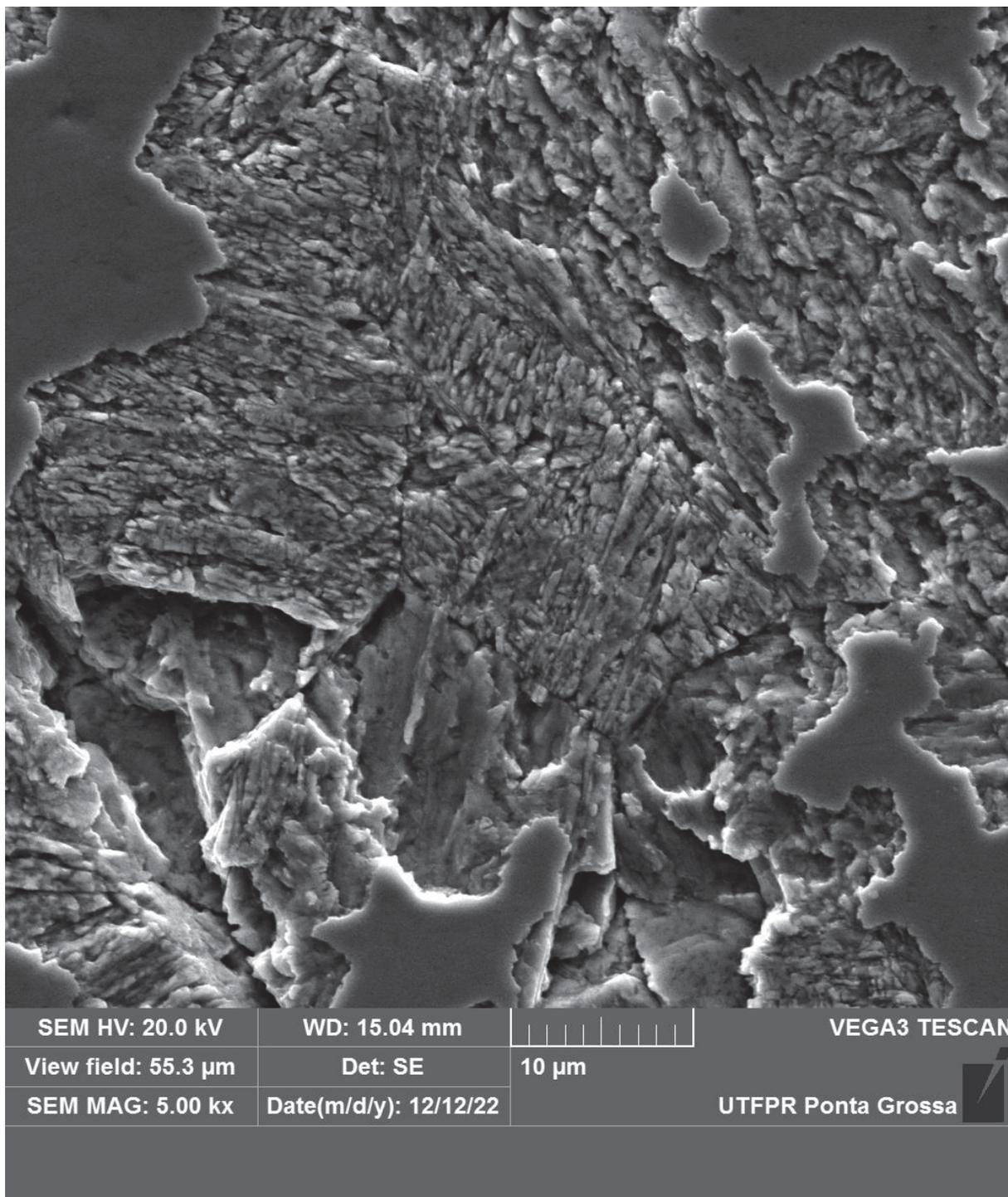
FIGURA 66 – MORFOLOGIA DA EROSÃO SUPERFICIAL EM 3,5% NaCl (T&R, 9H DE ENSAIO).



FONTE: O autor.

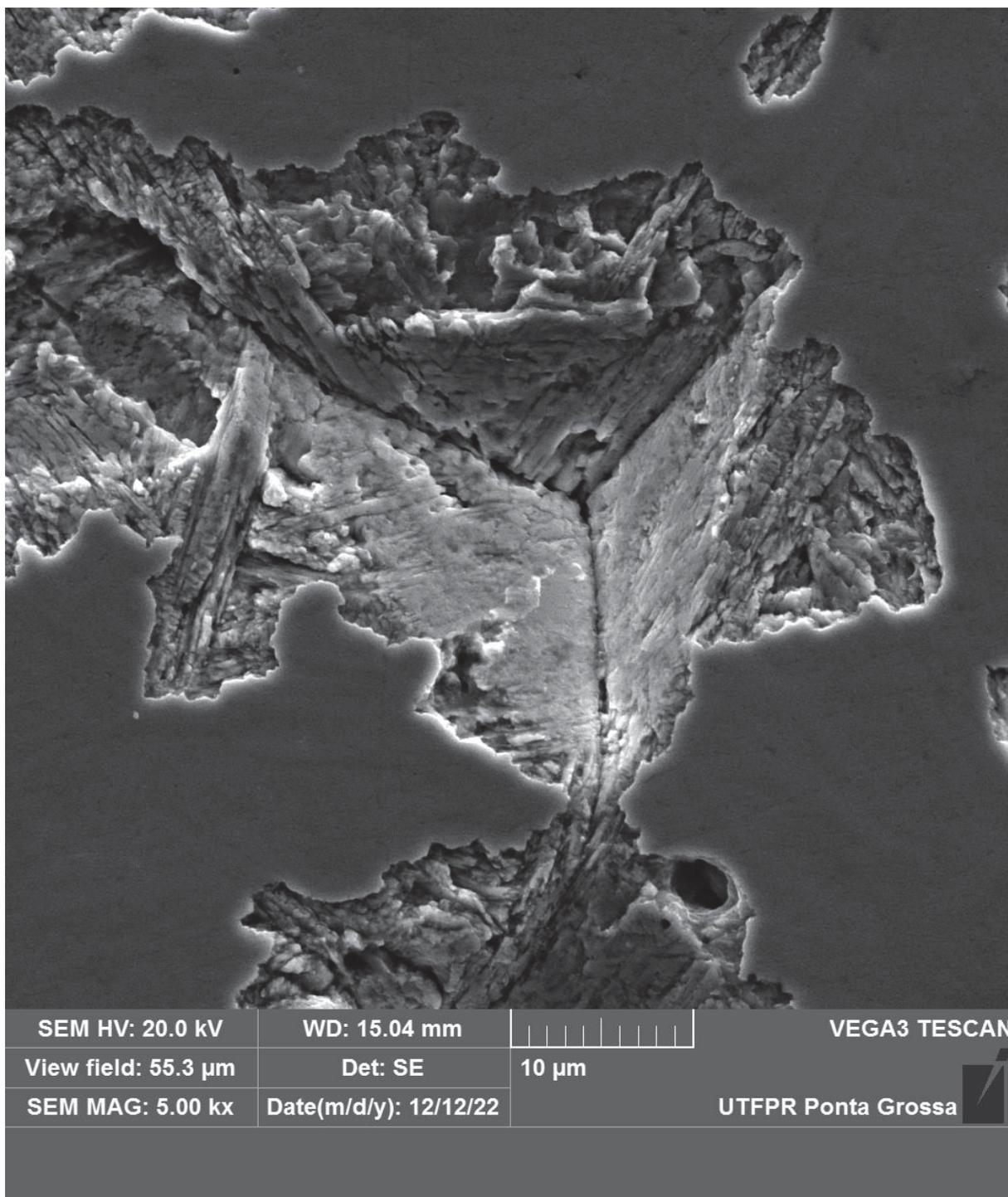
A1.3 IMAGENS DE AMOSTRAS CAVITADAS: 475C EM 3,5% NaCl.

FIGURA 67 – PERDA DA CAMADA MAIS EXTERNA DA SUPERFÍCIE DURANTE CAVITAÇÃO (475C, 2H DE ENSAIO).



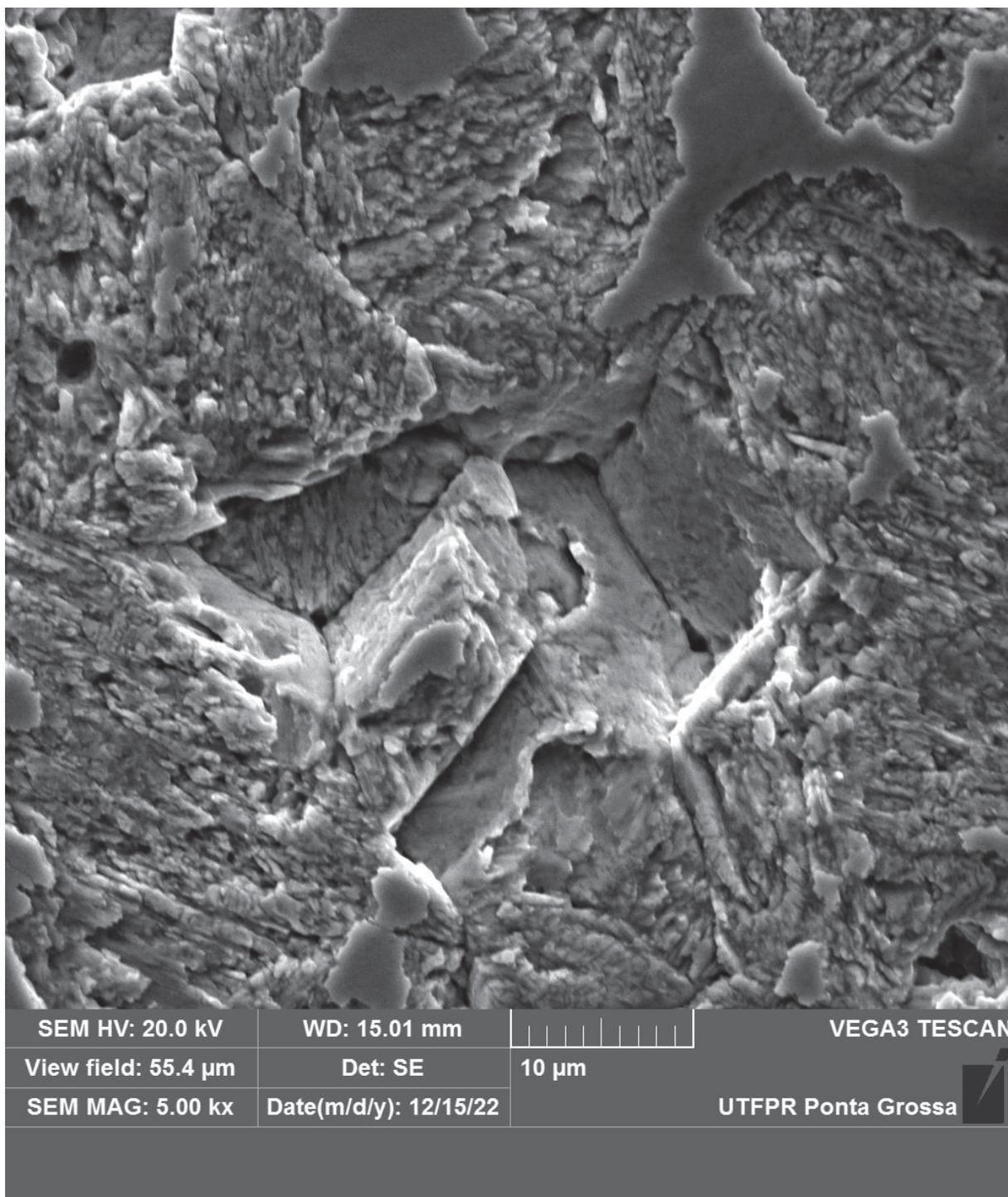
FONTE: O autor.

FIGURA 68 – ARRANCAMENTO DE GRÃO (475C, 2H DE ENSAIO).



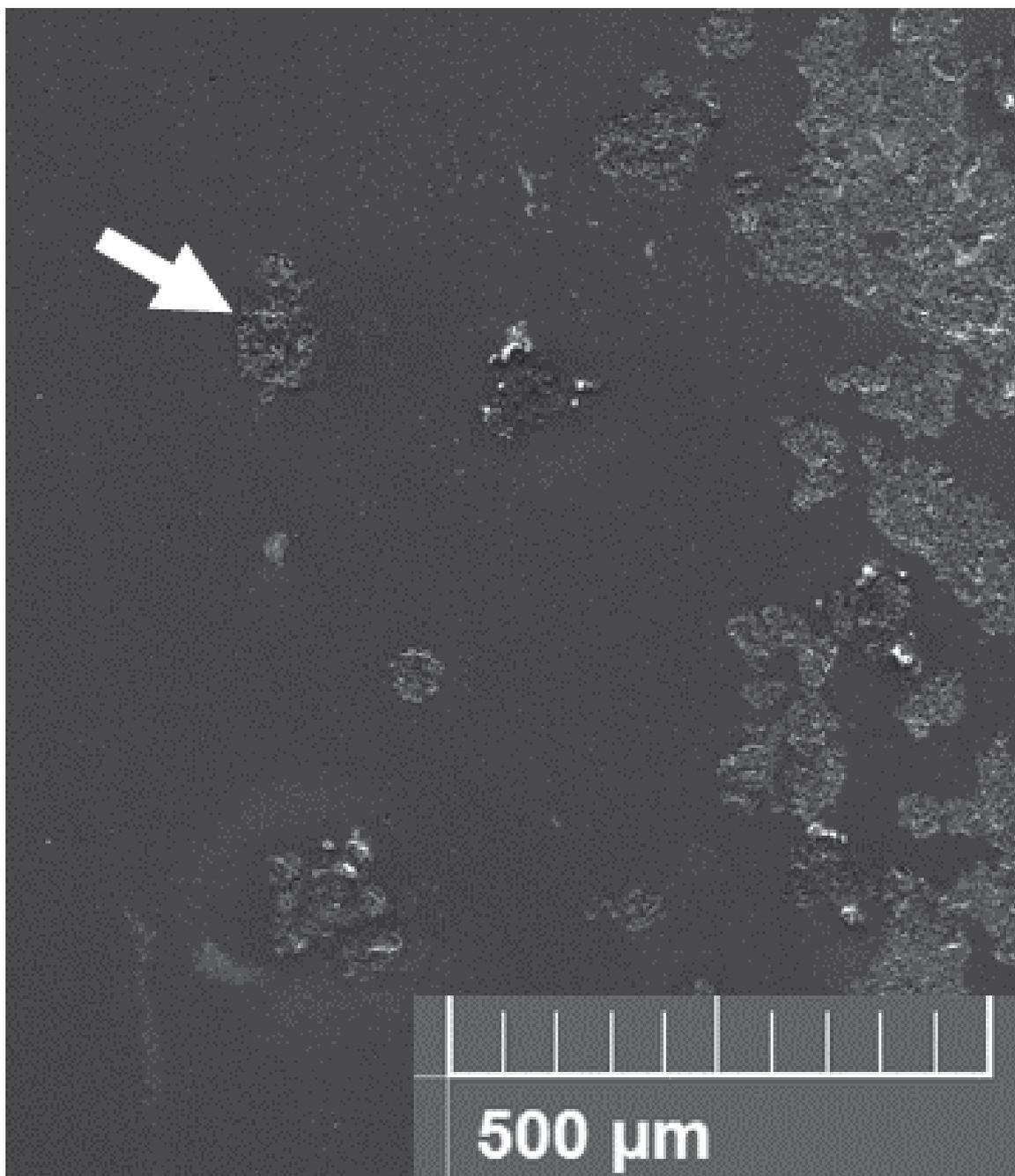
FONTE: O autor.

FIGURA 69 – ARRANCAMENTO DE GRÃOS ADJACENTES (475C, 3H DE ENSAIO).



FONTE: O autor.

FIGURA 70 – REGIÃO DE TRANSIÇÃO: REMOÇÃO DOS PRODUTOS DE CORROSÃO (475C, 3H DE ENSAIO) – IMAGEM AMPLIADA.



FONTE: O autor.