

FLÁVIO JOSÉ DA SILVA

EROSÃO, CORROSÃO,
EROSÃO-CORROSÃO E CAVITAÇÃO
DO AÇO ABNT 8550 NITRETADO A PLASMA



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

2008

FLÁVIO JOSÉ DA SILVA

**EROSÃO, CORROSÃO, EROSÃO-CORROSÃO E CAVITAÇÃO DO
AÇO ABNT 8550 NITRETADO A PLASMA**

Tese apresentada ao Programa de
Pós-graduação em Engenharia Mecânica
da Universidade Federal de Uberlândia, como
parte dos requisitos para a obtenção do título de
DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA.

Área de concentração: Materiais e
Processos de Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Sinésio Domingues Franco

UBERLÂNDIA – MG

2008

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

- S586e Silva, Flávio José da, 1972-
Erosão, corrosão, erosão-corrosão e cavitação do aço ABNT 8550
nitretado a plasma / Flávio José da Silva. - 2008.
252 f. : il.
- Orientador: Sinésio Domingues Franco.
- Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.
Inclui bibliografia.
1. Tribologia - Teses. 2. Desgaste mecânico - Teses. 3. Aço - Teses.
4. Materiais - Erosão - Teses. I. Franco, Sinésio Domingues. II. Univer-
sidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenha-
ria Mecânica. IV. Título.

CDU: 620.178.162



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
Av. João Naves de Ávila, 2121 - 38400-902 Fone: 0XX(34)32394149 Ramal 42
FAX: 0XX(34)32394282 - Campus Santa Mônica - Uberlândia MG



ALUNO: Flávio José da Silva

NÚMERO DE MATRÍCULA: 89954

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Materiais e Processos de Fabricação

PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA: NÍVEL DOUTORADO

TÍTULO DA TESE:

“Erosão, Corrosão, Erosão-Corrosão e Cavitação do Aço ABNT 8550 Nitretado a Plasma”

ORIENTADOR: Prof. Dr. Sinésio Domingues Franco

A Tese foi **APROVADA** em reunião pública, realizada no Anfiteatro do Bloco 2A, Campus Umuarama, em 29 de janeiro de 2008, às 08:30 horas, com a seguinte Banca Examinadora:

NOME		ASSINATURA
Prof. Dr. Sinésio Domingues Franco	UFU	
Prof. Dr. José Daniel Biasoli de Mello	UFU	
Prof. Dr. Márcio Bacci da Silva	UFU	
Prof. Dr. Alexandre da Silva Rocha	UFRGS	
Prof. Dr. Marcelo Camargo S. de Macêdo	UFES	
Engº MSc. Marcelo Schultz	PETROBRAS	

Uberlândia, 29 de janeiro de 2008.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais,
José Daniel da Silva e
Maria de Jesus C. Silva e
a meus irmãos Jesus, Marina,
Guilherme, Rosa, Paulo e Fernando.

AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas, cujos nomes não constam aqui, contribuíram para o desenvolvimento desta tese. Por isso, MUITO OBRIGADO a todas as pessoas que, de alguma forma, participaram desse projeto de vida que me fez aprender e desenvolver-me como pessoa. Um agradecimento especial é destinado à minha família, ao meu pai José Daniel (*in memoriam*), à minha mãe Maria de Jesus e aos meus irmãos Jesus, Nalva, Dadá, Guilherme, Rosa, Paulo e Fernando pelo apoio e carinho que sempre me oferecem. Aos meus queridos tios Zé e Neia e a todos os sobrinhos e primos.

Ao Prof. Sinésio Domingues Franco, um exemplo de pessoa e de profissional, que me proporcionou uma grande e importante experiência de vida, agradeço sua orientação, colaboração, atenção e, principalmente, sua amizade.

Aos muitos amigos, que fiz no Laboratório de Tribologia e Materiais, dentre os quais destaco: Washington, Júlio Milan, Venceslau, Bozzi, Rafael Ariza, Ângela, Henara, Eunice, Raslan, Juliano Oséias, Luciano Arantes, Cintia, Sandrão, Rodrigo Delpiero, Chicão, Thiago Figueredo, João Luiz e Haroldo (*in memoriam*).

À Dona Terezinha pelo carinho e a todos os amigos da pensão pelos bons momentos durante o tempo de convívio.

Muito obrigado aos professores da Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, em especial, ao Cherlio, Marcelo, Temístocles e ao Edson pelo convívio, incentivo, críticas construtivas e pela grande amizade.

Aos alunos de iniciação científica do Laboratório de Tribologia e Materiais, em especial àqueles que me ajudaram diretamente neste trabalho: Robson, Eduardo Boccardo, Samuel Deoterônio, Diogo Santana, Eduardo Alves, Hermes, Bruno, Aurélio, Jorge Brasil, Graciliano, Rodrigo Giannotti e Fernando Lourenço.

À Petrobras, em especial aos engenheiros Marcelo Torres Pizza Paes e Ricardo Reppold Marinho pelo apoio técnico e amizade.

Ao Laboratório de Metalurgia Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela realização dos tratamentos termoquímicos e difração de raios-X e à Oerlikon Balzers Coating pela produção dos revestimentos.

À Capes pela minha bolsa de doutorado e ao CNPq pelos bolsistas de iniciação científica que contribuíram neste trabalho.

Finalmente, aos demais colegas que por acaso não tenha citado aqui, muito obrigado pelas horas de descontração.

SILVA, F.J. **Erosão, Corrosão, Erosão-Corrosão e Cavitação do Aço ABNT 8550 Nitretado a Plasma**. 2008. 252f. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

Resumo

O aço ABNT 8550 é utilizado na construção de rotores de bombas multifásicas para exploração de petróleo em águas oceânicas profundas, o que justifica um estudo visando o aumento da resistência ao desgaste e à corrosão deste material. Neste trabalho, foram analisadas amostras nitretadas do aço ABNT 8550 com ênfase na resistência à erosão, corrosão, erosão associada à corrosão, e cavitação. Adicionalmente, foram avaliadas amostras nitretadas com deposição adicional de revestimentos aplicados por PVD. O procedimento experimental incluiu: a) produção e caracterização de diferentes tipos de amostras, variando-se a microestrutura do material de base (martensita revenida e ferrita-perlita) e os principais parâmetros de nitretação; b) testes de corrosão em água do mar sintética sem escoamento (parada); c) a construção e avaliação de um aparato para simular a erosão e a corrosão, além da ação conjunta destes fenômenos, e d) a realização de testes de cavitação pelo método de vibração ultra-sônica. Os resultados de caracterização das amostras mostraram que um maior tempo de nitretação e maior teor de nitrogênio resultam em maiores espessuras de camadas nitretadas. Com relação à dureza máxima dessas camadas, notou-se um decréscimo desse parâmetro com o aumento do tempo de tratamento das amostras nitretadas com mistura de 5% de N_2 ; em atmosferas com 76% de N_2 , a dureza máxima se manteve constante. A microestrutura do material base não influenciou de forma significativa na espessura da camada nitretada, nem no perfil de dureza das amostras. A combinação de revestimentos PVD com nitretação em amostras sem camada branca resultou num conjugado com boa adesividade e elevada dureza. A nitretação e a aplicação de revestimentos de CrN e AlCrN melhoram significativamente as características eletroquímicas do aço ABNT 8550 em água do mar, reduzindo potencial e corrente de corrosão. A presença de camada branca em amostras nitretadas melhora ligeiramente o desempenho em corrosão, em comparação com o da zona de difusão. A infra-estrutura projetada e construída para a realização dos ensaios de erosão e erosão-corrosão permitiu avaliar os diferentes materiais selecionados neste trabalho. Amostras beneficiadas e recozidas do aço ABNT 8550 apresentam a mesma taxa de erosão e um mecanismo de desgaste do tipo dútil. A taxa de desgaste das amostras nitretadas é sistematicamente menor que a observada em amostras sem nitretação. O aspecto frágil da camada branca foi observado através da maior taxa de desgaste na incidência normal das partículas erosivas. Em ângulos rasos, a camada branca tem maior resistência à erosão que a zona de difusão. A taxa de desgaste (em g/g) dos revestimentos de CrN e AlCrN é significativamente menor que a de amostras nitretadas. Considerando a relação taxa de desgaste/espessura das camadas produzidas, as amostras nitretadas com camada branca possuem um desempenho equivalente aos dos revestimentos. O melhor desempenho é da zona de difusão, de espessura maior. Nas condições de teste empregadas, não houve sinergia nos resultados de erosão-corrosão de todos os materiais testados. A nitretação melhora a resistência à cavitação do aço ABNT 8550, todavia, sugere-se que a camada branca seja evitada devido a sua característica frágil. O revestimento de AlCrN, por sua vez, apresentou o melhor desempenho à cavitação, tanto com relação ao CrN, quanto em relação ao aço nitretado. Em geral, a microestrutura ferrítica-perlítica nitretada apresenta indicativo de melhor desempenho quanto à cavitação, quando comparado com o da martensítica.

Palavras-Chave: Aço ABNT 8550, nitretação, erosão, corrosão, erosão-corrosão, cavitação.

SILVA, F.J. **Erosion, Corrosion, Erosion-Corrosion and Cavitation of ABNT 8550 Plasma-nitrided Steel**. 2008. 252p. Dr. Thesis, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

Abstract

Multiphase pump rotors for deepwater applications are usually made of ABNT 8550. This justifies a study aiming an improvement of its wear and corrosion resistance. The main purpose of this work was to evaluate erosion, corrosion, erosion-corrosion and cavitation behavior of nitrided ABNT8550 steel. Additionally, nitrided surfaces combined with PVD applied coatings were investigated. The experimental procedure included: a) production and characterization of different types of samples, varying the microstructure of base material (quenched and tempered martensite and ferrite-perlite) and the main nitriding parameters; b) corrosion tests in stagnant synthetic seawater; c) construction and evaluation of an erosion, corrosion, and erosion-corrosion simulation apparatus, and d) ultrasonic cavitation tests. The sample characterization showed that a combination of long nitriding period of time with high nitrogen content leads to thicker layers. Considering the maximum layer hardness, it was observed that it decreases with time when nitriding with 5% N₂ and remains constant for samples heat treated in an atmosphere with 76% N₂. The base material microstructure influenced neither the thickness nor the hardness profile of the nitrided samples. The combination of nitriding and PVD coatings lead to a combination of good coating adhesion with high hardness in samples without white layer. Nitriding and application of CrN and AlCrN coatings improved significantly the electrochemical characteristics of ABNT 8550 steel in sea water, reducing its potential and corrosion current. The compound layer in nitrided samples slightly improves the corrosion performance, in comparison to the corrosion behavior of the diffusion zone. The designed and built infrastructure for erosion and erosion-corrosion tests allowed the evaluation of different materials. Quenched and tempered and annealed samples of ABNT 8550 steel showed the same erosion rate and the erosion mechanism was the ductile mode. The wear rate of nitrided samples was systematically smaller than that observed at non-nitrided samples. The brittleness of white layer was observed by its higher wear rate at normal impingement of erosive particles. At small impingement angles, the white layer showed higher erosion resistance than that observed at the diffusion zone. The wear rates (in g/g) of CrN and AlCrN coatings were significantly lower than those observed in nitrided samples. Considering the wear rate/coating thickness ratio of the studied layers, the nitrided samples with white layer showed similar performance in comparison to those observed at the CrN and AlCrN coatings. The best performance was observed at the sample with the thickest diffusion zone. Under the present test conditions, no synergy in the erosion-corrosion results was observed. Nitriding improved the cavitation resistance of ABNT 8550 steel, though, according to the present results, it can be suggested that the brittle white layer should be avoided. The AlCrN coating presented the best performance with respect to cavitation, when compared with both CrN and nitrided steel. In general, the nitrided or coated ferrite-perlite microstructure presents an indication of a better performance in respect to cavitation, when compared to that of quenched and tempered martensite.

Keywords: ABNT 8550 steel, nitriding, erosion, corrosion, erosion-corrosion, cavitation.

Notações

α	- Ângulo de incidência
β_a	- Inclinação anódica de Tafel (mV/dec)
β_c	- Inclinação catódica de Tafel (mV/dec)
ε	- Nitreto de ferro epsilon (Fe_{2-3}N)
γ'	- Nitreto de ferro gama linha (Fe_4N)
2θ	- Ângulo de incidência nos ensaios de difração de raios-x
$\varnothing$	- Diâmetro (mm)
I_{corr}	- Corrente de corrosão (A)
ρ	- Densidade (g/cm^3)
i_{corr}	- Corrente de corrosão ($\mu\text{A/cm}^2$)
R_p	- Resistência linear de polarização ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)
TC	- Taxa de corrosão (mm/ano)
B	- Coeficiente de Stern-Geary (V)
EW	- Peso equivalente da liga (g)
K_{C^E}	- Taxa de corrosão devido ao efeito da erosão
K_C^0	- Taxa de corrosão pura
K_{E^C}	- Taxa de erosão devido ao efeito da corrosão
K_E^0	- Taxa de erosão pura
(F)	- Fator de esfericidade
(ox)	- Atividades de oxidação das espécies
(red)	- Atividades de redução das espécies
(SP)	- Parâmetro linear de ponta
(SPQ)	- Parâmetro quadrático de ponta
(V)	- Volts
ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	- <i>American Society for Testing and Materials</i>
c	- Concentração de partículas erosivas (g/mm^3);
C_k	- Coeficiente de curtose (momento central de 4ª ordem)
C_s	- Coeficiente de assimetria (momento central de 3ª ordem)
d	- Distância entre contra-corpo e amostra de teste (mm)
DIN	- Norma da indústria alemã (<i>Deutsche Industrie Norm</i>)

E	- Potencial de corrosão (V)
E	- Taxa de erosão ($\text{g}/\text{mm}^2 \cdot \text{min}$);
e	- Espessura de camada branca (μm)
E_{corr}	- Potencial de corrosão (V)
E_M	- Taxa de erosão (g/g)
F	- Constante de Faraday ($F = 23,060 \text{ cal/volt equivalente}$)
G	- Energia livre de Gibbs
H	- Dureza do material erodido (Pa);
HV0,05	- Dureza Vickers com carga de 50 gf
HV30	- Dureza Vickers com carga de 30 kgf
K_C	- Total de contribuição da corrosão
K_E	- Total de contribuição da erosão
K_T	- Taxa de desgaste total em erosão-corrosão
MEV	- Microscópio Eletrônico de Varredura
n	- Quantidade de elétrons transferidos na reação (em mol)
pH	- Potencial de Hidrogênio
PVD	- Deposição física de vapor (<i>Physical Vapour Deposition</i>)
R	- Constante dos gases perfeitos ($1,987 \text{ cal/K mol}$)
R_a	- Rugosidade média aritmética (μm)
R_q	- Rugosidade média quadrática (μm)
RE	- Eletrodo de referência (<i>Reference Electrode</i>)
RNCCB	- Amostra recozida nitretada com camada branca
RNSCB	- Amostra recozida nitretada sem camada branca
RSN	- Amostra recozida sem nitretação
S	- Sinergia
SC	- Constante de sinergia
SCE	- Eletrodo de Calomelano saturado (<i>Saturated Calomel Electrode</i>)
SHE	- Eletrodo padrão de Hidrogênio (<i>Standard Hydrogen Electrode</i>)
T	- Temperatura
TNCCB	- Amostra temperada nitretada com camada branca
TNSCB	- Amostra temperada nitretada sem Camada branca
TSN	- Amostra temperada sem nitretação
TTT	- Curva tempo, temperatura, transformação
V	- Velocidade de impacto (m/s);
WE	- Eletrodo de trabalho (<i>Work electrode</i>)

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – Introdução	1
CAPÍTULO 2 – Revisão bibliográfica	5
2.1 <i>Desgaste em bombas multifásicas</i>	5
2.2 <i>Erosão</i>	11
2.2.1 <i>Erosão por partículas sólidas</i>	11
2.2.2 <i>Erosão-corrosão</i>	20
2.2.3 <i>Erosão por cavitação</i>	27
2.3 <i>Corrosão</i>	34
2.3.1 <i>Classificação da corrosão</i>	34
2.3.2 <i>Reações eletroquímicas</i>	35
2.3.3 <i>Potencial eletroquímico</i>	37
2.3.4 <i>Eletrodos de referência</i>	39
2.3.5 <i>Polarização</i>	40
2.3.6 <i>Passivação</i>	42
2.3.7 <i>Diagrama de Pourbaix</i>	44
2.3.8 <i>Medição de taxa de corrosão</i>	45
2.4 <i>Nitretação</i>	50
2.4.1 <i>Nitretação a plasma</i>	52
2.4.2 <i>Estrutura e formação da camada nitretada</i>	54
2.4.3 <i>Parâmetros de controle</i>	56
2.4.4 <i>Propriedades das camadas nitretadas</i>	58
2.4.5 <i>Associação da nitretação com outros tratamentos</i>	68
CAPÍTULO 3 – Procedimentos experimentais	69
3.1 <i>Seleção de materiais e tratamentos</i>	71
3.1.1 <i>Material</i>	71
3.1.2 <i>Tratamentos térmicos</i>	72
3.1.3 <i>Tratamento termoquímico de nitretação</i>	73
3.2 <i>Caracterização física e microestrutural das amostras preliminares</i>	74
3.3 <i>Produção das amostras de teste</i>	75
3.4 <i>Testes de corrosão em água do mar sintética</i>	79

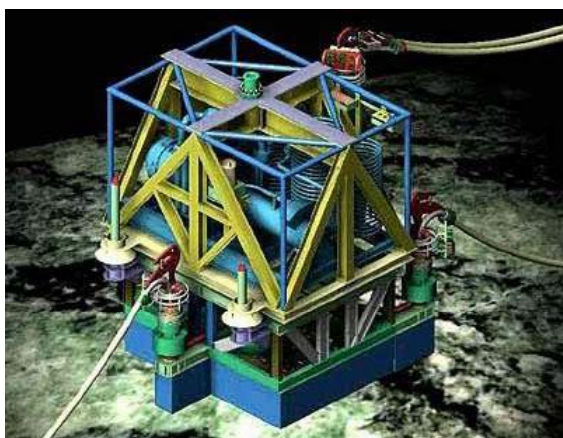
3.5. Testes de erosão por partículas duras.....	80
3.5.1 Características construtivas do erosímetro.....	81
3.5.2 Avaliação do erosímetro e testes preliminares.....	85
3.5.3 Testes puramente erosivos.....	86
3.5.4 Testes de erosão-corrosão.....	87
3.6 Ensaio de erosão cavitacional.....	88
CAPÍTULO 4 – Resultados e discussão.....	91
4.1 Caracterização das amostras preliminares.....	92
4.1.1 Tratamentos térmicos.....	93
4.1.2 Tratamentos termoquímicos.....	95
4.1.3 Conclusões Parciais.....	106
4.2 Caracterização das amostras definitivas.....	107
4.2.1 Amostras para testes de cavitação.....	107
4.2.2 Amostras para ensaios de erosão e erosão-corrosão.....	111
4.2.3 Caracterização dos revestimentos PVD.....	114
4.2.4 Conclusões Parciais.....	119
4.3 Testes de corrosão em água do mar sintética.....	120
4.3.1 Conclusões Parciais.....	128
4.4 Testes de erosão por partículas duras.....	129
4.4.1 Avaliação do erosímetro e testes preliminares.....	129
4.4.2 Ensaio puramente erosivos.....	137
4.4.3 Ensaio erosão-corrosão.....	186
4.4.4 Conclusões Parciais.....	208
4.5 Testes de erosão cavitacional.....	211
4.5.1 Conclusões Parciais.....	234
CAPÍTULO 5 – Conclusões finais.....	237
CAPÍTULO 6 – Sugestões para trabalhos futuros.....	239
CAPÍTULO 7 – Referências bibliográficas.....	241

CAPÍTULO I

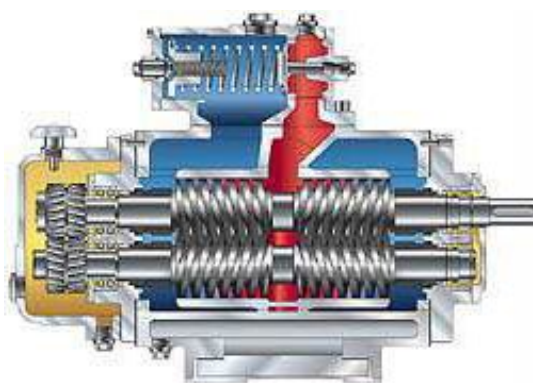
1. INTRODUÇÃO

A exploração de petróleo em águas brasileiras tem aumentado sistematicamente nos últimos anos. A descoberta de novas reservas e o desafio no desenvolvimento de tecnologia para exploração de petróleo *offshore* colocou a Petrobras como a maior produtora de óleo em águas profundas do mundo. Em 2006, cerca de 70% da produção de petróleo é proveniente de águas profundas e ultraprofundas (www.petrobras.com.br). Para alcançar tais resultados, grandes esforços vêm sendo empreendidos, como por exemplo, a capacitação do uso de sistemas de bombeamento submarino multifásico em cenários de águas profundas. O grande desafio é desenvolver sistemas tecnicamente possíveis e economicamente viáveis.

O sistema de bombeamento submarino multifásico (**figura 1.1**) tem como finalidade a transferência direta da produção não tratada (petróleo, gás, água e sólidos ocorrentes), proveniente de cabeças de poços ou *manifolds*, assentados no leito do mar, para unidades de produção estacionárias, localizadas a grandes distâncias, preferencialmente em águas rasas. Este tipo de sistema é considerado economicamente vantajoso na produção em águas profundas. O seu custo de instalação e operação é relativamente barato, quando comparado com o de plataformas-padrão, que é excessivamente alto, ou tecnicamente impraticável. Quando o sistema de bombeamento submarino multifásico estiver plenamente confiável, será possível a antecipação da produção e o aumento das reservas recuperáveis em águas profundas (Oliveira, 2003).



(a)



(b)

Figura 1.1 – Sistema de Bombeamento Multifásico Submarino – SBMS-500 (a) esquemático do sistema e (b) esquemático de uma bomba multifásica do tipo duplo parafuso (Oliveira, 2003).

O grande volume e a agressividade dos fluidos transportados no *sistema multifásico* (petróleo, gás, água e sólidos ocorrentes) é um dos principais problemas relacionados ao desgaste e, conseqüentemente a perda na eficiência hidrodinâmica em bombas multifásicas. A presença de óleo não processado, água do mar, areia, detritos, ácidos fracos, bases e gás natural liquefeito, no transporte de petróleo bruto impõe severas condições triboquímicas aos componentes usados no sistema de exploração de petróleo, especialmente nas unidades de bombeamento. Além disso, a alta pressão de extração e a agressividade dos fluidos podem levar a um acelerado desgaste (Wang *et al.*, 1998). No caso particular das bombas multifásicas o desgaste pode acontecer por erosão, cavitação, corrosão. Estes processos também podem interagir entre si, resultando em um desgaste final muito maior, se comparado com o processo erosivo ou o corrosivo atuando isoladamente (Stack e Badia, 2006).

Desta forma, um aspecto importante que deve ser considerado quando se fala em materiais resistentes à erosão e à corrosão é o efeito sinérgico entre estes. A **figura 1.2** mostra um diagrama ilustrativo das possíveis regiões de interação erosão-corrosão em diferentes regimes de escoamento (Wood, 2006).

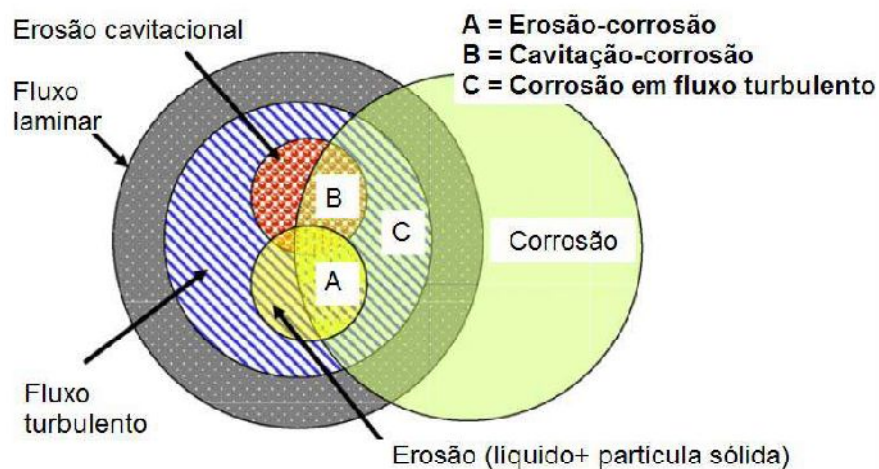


Figura 1.2 – Diagrama ilustrativo das possíveis regiões de interação erosão-corrosão em diferentes regimes de escoamento (Wood, 2006).

O aumento da resistência ao desgaste e à corrosão de bombas para exploração de petróleo é de grande importância e está diretamente relacionado à lucratividade das companhias de exploração de petróleo (Wang *et al.*, 1998). A troca de uma bomba de exploração de petróleo danificada é um processo demorado, complexo e oneroso. Outro aspecto é o tempo de parada de produção que contribui para o aumento dos custos operacionais. Desta forma, a otimização de materiais e/ou revestimentos resistentes à erosão-corrosão para esses componentes representa um elevado potencial de redução de custos no processo produtivo, seja na instalação, operação ou manutenção.

A análise de falha de um protótipo de bombas multifásicas realizada pela Petrobras apontou como uma das possíveis causas da falha o destacamento da camada branca. Entretanto, esta camada pode contribuir para o aumento da resistência ao desgaste e da corrosão, dependendo do meio eletrolítico e das condições de trabalho (Cho e Lee, 1980; Huang *et al.*, 2002). Nesse sentido, a análise das principais variáveis do processo na obtenção de superfícies nitretadas com ênfase na resistência à erosão, cavitação, corrosão, bem como no efeito combinado da erosão-corrosão, que muitas vezes não é considerado, é fundamental para ampliar o conhecimento nesta área de pesquisa.

As características das camadas superficiais são específicas de cada tipo de tratamento e dependem da composição química do material de base e de parâmetros tecnológicos do processo. Além disso, cada condição operacional requer um tipo de camada superficial, com propriedades mecânicas e características químicas e tribológicas específicas.

Desta forma, justifica-se um trabalho que venha gerar conhecimento neste assunto, bem como contribuir com o projeto da Petrobras que visa, além de benefícios ecológicos, reduzir impactos econômicos advindos dos custos de produção de petróleo. Pretende-se com isso selecionar materiais e rotas de produção para rotores de bombas multifásicas, de modo que o desgaste dos mesmos seja minimizado.

Assim, este trabalho tem por objetivo geral estudar o comportamento tribológico do aço ABNT 8550 nitretado a plasma, que é utilizado na construção de rotores de bombas para exploração de petróleo em águas oceânicas profundas. Para os propósitos deste estudo foi projetado e construído um equipamento capaz de simular, em laboratório, algumas das condições de campo em peças sujeitas à ação conjunta da erosão e da corrosão, identificando também os efeitos sinérgicos desses dois tipos de desgaste, pela realização de ensaios puramente erosivos ou corrosivos, através de técnicas eletroquímicas. A resistência à cavitação também será avaliada através de ensaio normatizado em um equipamento de usinagem ultrasônica.

Tendo em vista o papel fundamental da microestrutura na resistência ao desgaste, serão avaliados, neste trabalho, os efeitos da microestrutura original do aço ABNT 8550 na resistência à erosão, corrosão, erosão-corrosão e cavitação.

A combinação de dois ou mais processos de modificação superficial, tratamentos duplex, vem sendo cada vez mais utilizada em aplicações tribológicas. O princípio básico da combinação de processos é que as vantagens dos processos sejam maximizadas e as desvantagens sejam preferencialmente eliminadas ou minimizadas. A combinação de nitretação com processos do tipo PVD apresenta um elevado potencial de aplicação tribológica (Kessler *et al.*, 1998).

A ampla variedade de combinação de elementos difundidos e substratos receptores, bem como o tipo de processo a ser empregado, levam à necessidade de um estudo sistemático da nitretação e da combinação desta com revestimentos no comportamento tribológico, principalmente quando o desgaste está associado à corrosão. Especificamente no caso da cavitação existe uma carência de pesquisas sobre o efeito deste tipo de desgaste na integridade de superfícies nitretadas, bem como de revestimentos associados à nitretação. Assim, pretende-se neste trabalho associar revestimentos PVD com nitretação com o objetivo de melhorar a resistência ao desgaste e à corrosão de componentes nitretados.

Os resultados deste trabalho deverão ampliar o estado atual do conhecimento nos seguintes aspectos: Influência da presença da camada branca na resistência ao desgaste por erosão, erosão/corrosão e cavitação; Efeito sinérgico da erosão e corrosão; Identificação dos mecanismos de desgaste em camadas nitretadas com e sem camada branca; Correlação das propriedades químicas, físicas e mecânicas com a resistência ao desgaste de camadas nitretadas e de camadas revestidas. Ao final deste trabalho pretende-se responder alguns questionamentos:

- Qual o efeito dos parâmetros de nitretação do aço 8550 na camada nitretada?
- Qual o desempenho de camadas nitretadas frente à erosão, corrosão e cavitação?
- Qual a interação entre a erosão e a corrosão em água do mar?
- Qual o desempenho de revestimentos associados com nitretação na erosão, corrosão e cavitação?

Esta tese está estruturada em sete capítulos. No segundo capítulo se realiza uma revisão bibliográfica sobre o tema em estudo, no período de 1972 a 2007, a qual dá suporte teórico ao estudo experimental. O terceiro capítulo apresenta o desenvolvimento, a descrição da metodologia e os recursos laboratoriais utilizados. No quarto capítulo são apresentados os resultados experimentais do estudo e a discussão sobre o mesmo. O quinto capítulo traz as conclusões finais e as contribuições teórico-práticas advinda dos resultados experimentais. No sexto são apresentadas as sugestões para trabalhos futuros e, finalmente, no sétimo capítulo, são apresentadas as referências bibliográficas.

CAPÍTULO II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Desgaste em bombas multifásicas

Neste item será apresentada uma breve revisão sobre o desgaste em bombas multifásicas para exploração de petróleo em águas profundas. Basicamente, existem dois tipos de bombas multifásicas: bombas de deslocamento positivo (tipo duplo parafuso) e rotodinâmicas (tipo hélico-axiais). Estas bombas trabalham com grandes vazões sem a necessidade de separação da mistura gás-líquido. No caso específico das bombas do tipo parafuso, elas operam em condições de alta pressão de sucção com grandes variações no volume de gás bombeado. Uma rotação dos parafusos de 1800 RPM neste tipo de bomba pode resultar em velocidades periféricas de até 24 m/s ou 31 m/s, dependendo das características de projeto da bomba ⁽¹⁾. A **figura 2.1** apresenta um rotor e carcaça de bomba multifásica de duplo parafuso fabricado pela empresa alemã Leistritz (Olson, 2007).

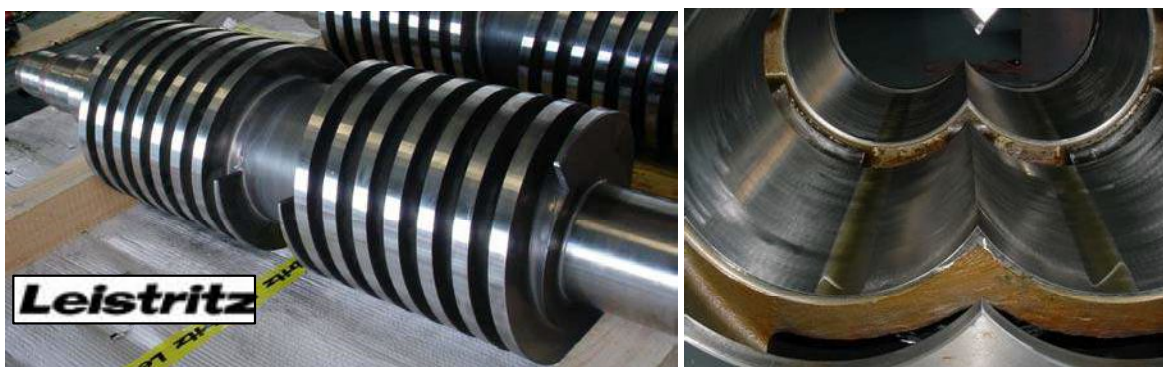


Figura 2.1 - Rotor e carcaça de bomba multifásica de duplo parafuso – Leistritz (Olson, 2007).

Além do petróleo, gás e água, a presença de sólidos ocorrentes (areia), durante a exploração de petróleo, traz sérios problemas de desgaste às bombas multifásicas. Em um estudo realizado pela Petrobras sobre as características da areia produzida no campo de Moréia, foi medida uma quantidade de areia produzida de 40 gramas por metro cúbico de óleo. Considerando a densidade da areia igual a do quartzo ($2,65 \text{ g/cm}^3$), tem-se uma concentração equivalente a 15 ppm. Apesar do relativo pequeno percentual, o dano pelas partículas pode levar a sérias conseqüências devido ao desgaste. A **tabela 2.1** apresenta a distribuição granulométrica da areia do campo de Moréia⁽²⁾. Cerca de 87% das partículas possuem tamanho entre 150 e 425 μm .

¹Fonte: LEISTRITZ - Fabricante da bomba, Setembro de 2002.

²Fonte: Relatório interno PETROBRAS, Maio de 2001.

Tabela 2.1 - Distribuição granulométrica da areia produzida na plataforma P-22, campo de Moréia (Fonte: Relatório interno Petrobras).

Granulometria (mm)	Frequência (%)	Frequência acumulada (%)
0,425	9,17	9,17
0,297	17,08	26,25
0,250	14,90	41,15
0,210	8,73	49,88
0,177	22,77	72,65
0,149	14,16	86,81
0,125	6,63	93,44
0,088	4,05	97,49
0,075	0,71	98,20
0,062	0,22	98,42
> 0,062	1,58	100,0

A presença de areia resulta em desgaste em regiões preferenciais da bomba (**figura 2.2**). O desgaste pode acontecer nas regiões de folga na bomba, ou seja, folga periférica (entre rotor e carcaça), folga de flanco (entre os filetes de dois parafusos) e folga radial (entre os filetes de um parafuso e a raiz dos filetes do outro parafuso).

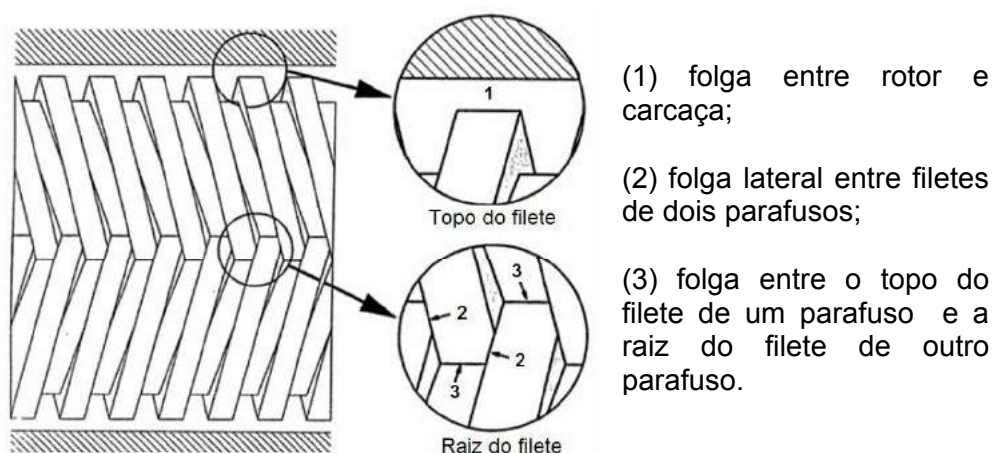


Figura 2.2 – Regiões de folga em bombas multifásicas do tipo parafuso (Olson, 2007).

A presença das pequenas folgas (0,1 mm entre rotor e carcaça) entre os componentes fixos e rotativos na bomba do tipo parafuso (**figura 2.2**), aliadas ao gradiente de pressão entre as câmaras, faz com que parte do fluido bombeado retorne por estas aberturas. Neste caso, a eficiência volumétrica da bomba é a razão entre a vazão real e teórica. Quanto maior for este refluxo, menor será a eficiência da bomba. Além disso, o refluxo intensifica a ação erosiva no topo do filete, causando desgaste, arredondamento do filete e aumento da folga entre rotor e carcaça, reduzindo de forma progressiva a eficiência do bombeamento (**figura 2.3**).

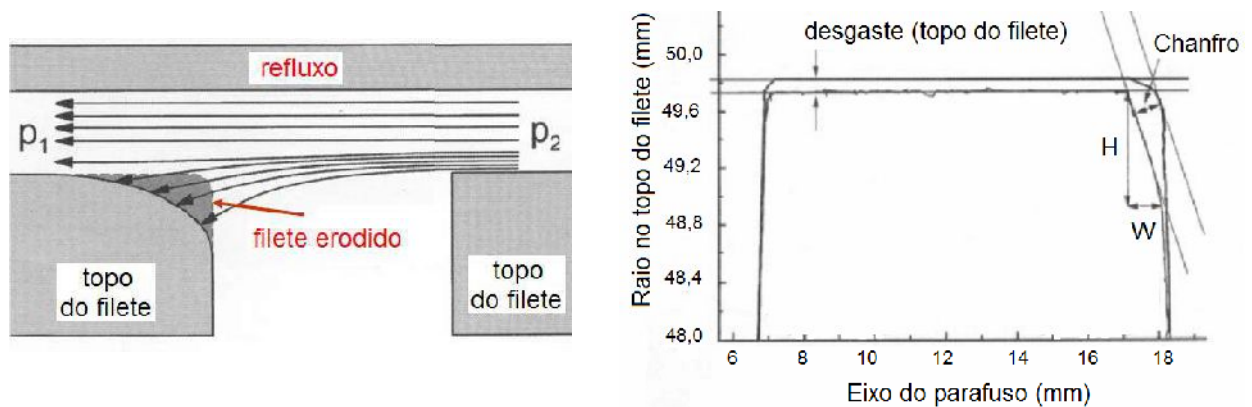


Figura 2.3 – Representação esquemática do desgaste no topo do filete de parafuso da bomba (Olson, 2007).

As partículas atuam em diferentes ângulos de incidência, variando de rasos a oblíquos. Três diferentes tipos de interação podem ocorrer entre partículas e folga entre rotor e carcaça da bomba (**figura 2.4**). Se as partículas são menores que a folga, pode ocorrer abrasão e erosão, com movimento das partículas quase paralelo às superfícies. Se maior, as partículas não passam entre a folga e causam erosão, resultando no arredondamento da quina da ponta do filete (**figura 2.3**).

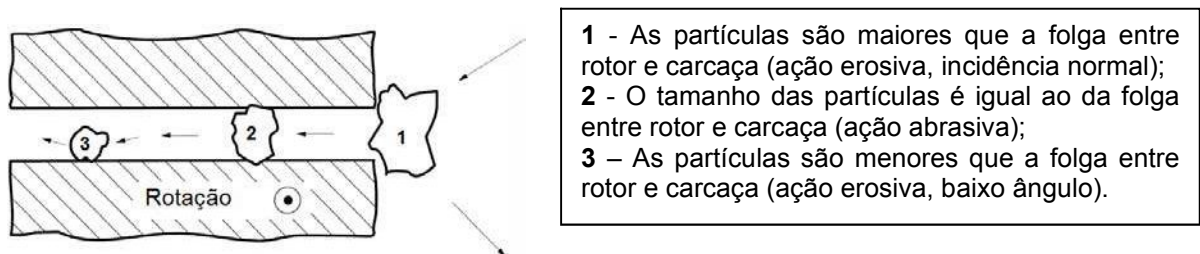


Figura 2.4 - Diferentes tipos de interação entre partículas sólidas e a folga periférica entre rotor e carcaça de bombas do tipo parafuso (Höppel *et al.*, 1999).

A **figura 2.5** apresenta o aspecto típico de desgaste de um rotor e de uma carcaça de uma bomba multifásica. Notam-se marcas de riscos característicos de erosão e abrasão nas regiões descritas anteriormente. Devido ao desgaste, a bomba perde sua eficiência hidrodinâmica. Assim, o uso de materiais ou tratamentos superficiais adequados é essencial para o aumento da vida útil destas bombas.

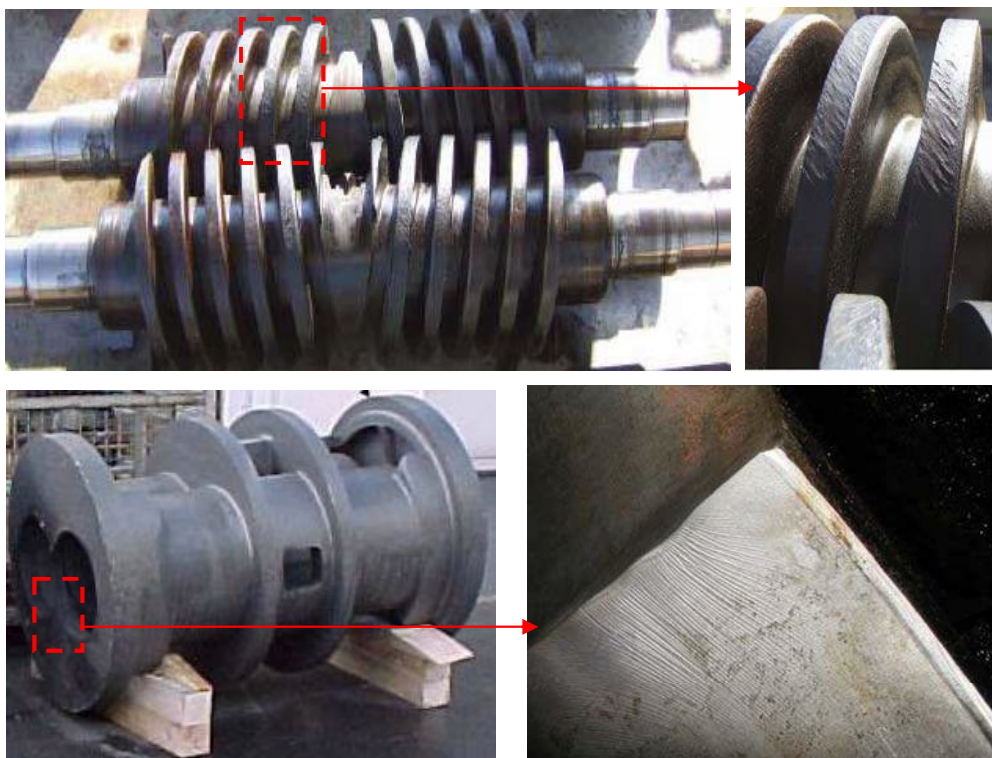


Figura 2.5 - Desgaste por ação erosiva e abrasiva em rotor (topo filete) e carcaça (região de sucção) de bomba multifásica (Olson, 2007).

Teoricamente, os filetes do parafuso de bombas multifásicas não se tocam e nem entram em contato com a carcaça da bomba, evitando assim, o desgaste por deslizamento e conseqüentemente a falha prematura da bomba.

Em 2001, testes realizados pela Petrobras (sítio de Atalaia em Aracajú-SE) em um protótipo de bomba multifásica, indicaram como falha principal o contato entre rotores e carcaça. Estes testes foram realizados para verificar o desempenho do conjunto moto-bomba quando operando com escoamentos multifásicos (óleo, água e gás).

Na **figura 2.6**, observam-se sinais de intenso aquecimento e marcas de desgaste na direção do movimento de rotação, indicando o atrito entre rotor e carcaça⁽³⁾. O desgaste é visivelmente diferente daquele observado quando não há contato (**figura 2.5**). Para tentar entender o motivo que levou o contato e, conseqüentemente, o travamento dos rotores, um estudo metalúrgico das superfícies do rotor e carcaça foi realizado. O objetivo foi verificar algum tipo de problema relacionado com a camada nitretada.

³Fonte: Relatório interno PETROBRAS, Abril de 2001.



Figura 2.6 - Aspecto geral do desgaste em rotor e carcaça de bomba multifásica após 200 horas de trabalho, (a) marcas de desgaste e destacamento de camada no filete do parafuso, (b) superfícies internas da carcaça mostrando sinais de contato e aquecimento (Fonte: PETROBRAS, Abril de 2001).

A **figura 2.7** apresenta parte do filete de uma bomba multifásica que teve o contato mecânico entre rotor e a carcaça. Na parte de contato, no topo do filete, observa-se uma região afetada termicamente com uma profundidade de aproximadamente dois milímetros (perfil A). Nesta região, a dureza é significativamente superior à do material base (aço ABNT 8550 beneficiado). A região lateral do filete, que não sofreu o contato (perfil B), é composta basicamente por uma camada nitretada de dureza máxima de 950 HV_{0,05}. A profundidade de nitretação é de aproximadamente 300 μm , quando a dureza cai para 300 HV_{0,05}, dureza do material de base.

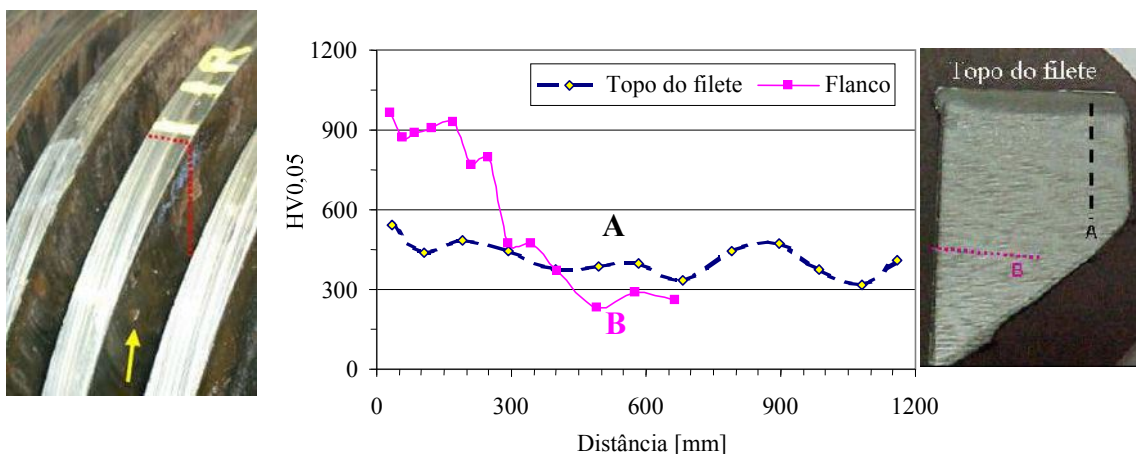


Figura 2.7 - Perfis de microdureza HV_{0,05} em uma seção transversal de filetes de bomba multifásica, regiões de flanco e topo do filete feito de aço ABNT 8550 beneficiado e nitretado.

No flanco do filete observou-se o destacamento de parte da camada nitretada (**figura 2.8**). A **figura 2.8c** mostra claramente a presença da camada branca com uma espessura de aproximadamente 20 μm . Observam-se também, abaixo desta camada, a presença de trincas subsuperficiais e trincas intergranulares. A espessura da camada destacada foi de aproximadamente 100 μm , suficiente para gerar fragmentos e obstruir a folga entre rotor e carcaça. Uma das hipóteses para falha da bomba foi o destacamento da camada nitretada do rotor. Todavia, a causa que levou o destacamento da camada não foi totalmente entendida.

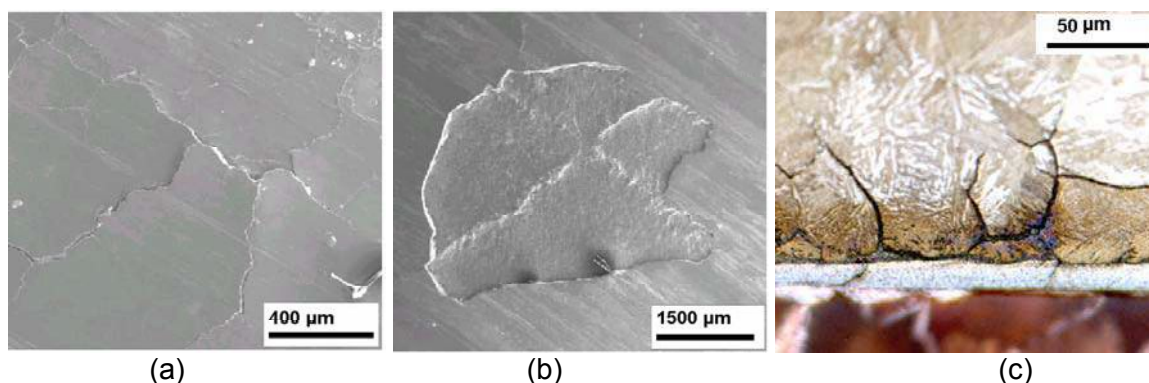


Figura 2.8 – Destacamento da camada nitretada no flanco do filete, (a) e (b) fotos de MEV, (c) corte transversal do filete visto em Microscopia óptica (Fonte: Relatório interno PETROBRAS, Abril de 2001).

Imagens de áreas do rotor onde, com certeza, não havia danos por deslizamento foram observados alguns pontos de falha, possivelmente pites de corrosão (**figura 2.9**). Cavitação e corrosão são outros dois tipos possíveis de degradação da superfície do rotor.

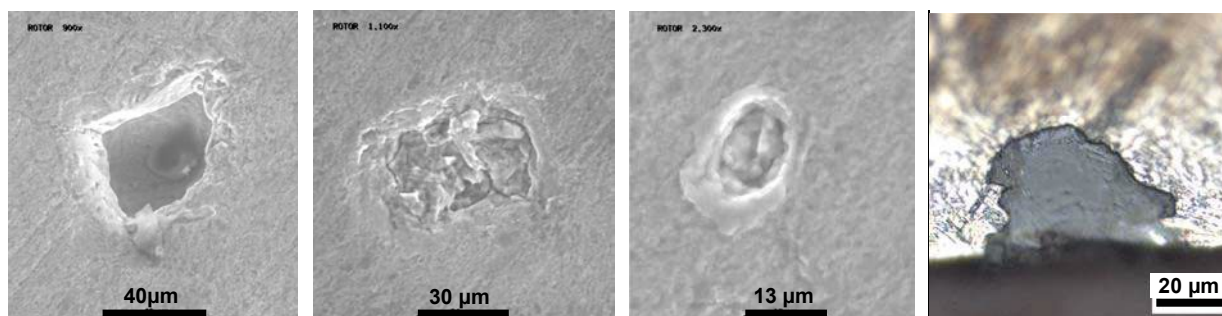


Figura 2.9 – Regiões com desgaste e pites com corrosão na superfície nitretada do rotor da bomba multifásica (Fonte: Relatório interno PETROBRAS, Abril de 2001).

2.2 Erosão

Erosão é um tipo de desgaste causado pelo impacto repetitivo de partículas sólidas ou líquidas ou a implosão de bolhas formadas no fluido contra a superfície de um corpo sólido (Bhushan, 1999; Hutchings, 1992; Zum Gahr, 1987; Finnie, 1960). A erosão é frequentemente observada em uma grande variedade de condições ambientais, principalmente naquelas que envolve transporte de fluidos (líquidos ou gases), com ou sem a presença de particulados. Como exemplos de equipamentos e componentes que estão sujeitos a este tipo de desgaste, citam-se: transportadores pneumáticos, turbinas, tubulações, bombas, válvulas, conexões, entre outros.

Zum Gahr (1987) destaca 6 diferentes tipos de erosão: (a) erosão por partículas sólidas em meio gasoso; (b) erosão por partículas sólidas em meio líquido; (c) erosão devido à ação de líquidos; (d) erosão-corrosão, (e) erosão por cavitação e (f) erosão térmica. A norma ASTM G40-99 apresenta todas as terminologias relacionadas a estes tipos de erosão.

Cada tipo de erosão tem seu mecanismo particular e depende de condições específicas. A erosão por partículas sólidas e a erosão-corrosão são influenciadas principalmente pela velocidade de impacto, pela quantidade e massa individual das partículas erosivas, pelo ângulo de incidência e pelo tipo de meio envolvido, dentre outros.

Na presença de meios quimicamente agressivos, a erosão pode atuar junto com a corrosão resultando em efeitos mecânicos e eletroquímicos que levam a uma perda de massa do material maior que erosão e corrosão atuando separadamente.

No caso da erosão por partículas líquidas, a velocidade de impacto é a variável mais influente e deve ser suficientemente elevada. Um exemplo clássico é quando aviões passam através de nuvens carregadas. A erosão por cavitação ocorre quando condições de velocidade, pressão, e fluxo de um fluido são capazes de nuclear bolhas de gás ou vapor de água, as quais entram em colapso na superfície de corpos sólidos, causando perda de massa ou deformação plástica. Finalmente, a erosão térmica é resultante da ação mecânica, térmica, elétrica ou magnética, causando a perda de material por fusão e/ou evaporação (Zum Gahr, 1987).

Nesta revisão serão abordadas de forma específica a erosão por partículas sólidas em meio líquido, a erosão-corrosão e a erosão por cavitação. Estes três tipos de erosão são comuns na indústria petrolífera, principalmente nas áreas de produção e transporte.

2.2.1 Erosão por partículas sólidas

O processo de desgaste conhecido como erosão por partículas sólidas ou partículas duras é o resultado da ação de impactos ou deslizamentos de partículas, arrastadas em

líquidos ou gases, contra superfícies. Nestes casos, a energia cinética das partículas erosivas convertida em energia de impacto é a grande responsável pelas tensões de contato nas superfícies erodidas. As diversas variáveis que podem influenciar na energia de impacto e, conseqüentemente, na taxa de erosão, foram classificados por Finnie (1995) em três grandes grupos, a saber:

- (1) variáveis relativas ao impacto;
- (2) variáveis afeitas à partícula erosiva;
- (3) variáveis relativas ao material.

As variáveis afeitas ao impacto descrevem o escoamento das partículas e são constituídas da velocidade da partícula (V), do ângulo de incidência (α) e do fluxo (concentração de partículas e escoamento do fluido). O ângulo de incidência é definido com relação à superfície do material erodido e à trajetória da partícula erosiva (**figura 2.10**). Na prática, o impacto se dá por várias partículas e estas podem incidir normalmente à superfície ($\alpha=90^\circ$), obliquamente (ângulos próximos de zero) ou atuar simultaneamente em diversos ângulos.

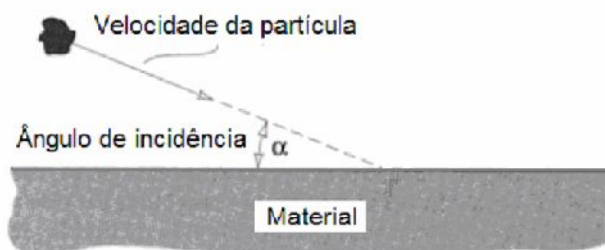


Figura 2.10 – Representação esquemática da ação erosiva de uma partícula sólida contra a superfície de uma peça ou componente.

São consideradas como variáveis de partícula: a forma, o tamanho, a dureza e a tenacidade à fratura. Quanto às variáveis de material, devem ser consideradas todas as propriedades e características do material, tais como: microestrutura, dureza e tenacidade.

O grande número de variáveis influenciando a erosão faz deste tipo de desgaste um fenômeno muitas vezes complexo e difícil de ser quantificado. Por isso, um grande esforço tem sido feito ao longo dos anos na formulação de modelos e identificação dos mecanismos de remoção de material, bem como dos efeitos das principais variáveis. A norma ASTM G76-95 descreve um método padrão de realização de testes de erosão por partículas sólidas usando

gás. Este método é usado na classificação de matérias resistentes à erosão sob condições específicas de teste.

A taxa de erosão depende da forma com que o material é removido, ou seja, depende dos mecanismos de erosão. Existem alguns modelos teóricos para os mecanismos de erosão que levam em consideração as diferentes variáveis do sistema. Na sequência são apresentados os principais mecanismos.

Mecanismos de erosão

As variáveis envolvidas na erosão influenciam no tipo de mecanismo de remoção de material e, conseqüentemente, na taxa de desgaste. Históricos dos modelos teóricos e mecanismos propostos para a remoção de material por erosão foram apresentados por Stack *et al.* (1999) e Carvalho (2004). Uma observação é que os modelos e mecanismos descritos na literatura consideram o impacto de apenas uma partícula em ângulos de impactos específicos, o que na prática não acontece.

Os primeiros modelos de erosão envolviam equações de movimento da partícula erosiva interagindo com a superfície de materiais dúteis, e não eram aplicáveis para ângulos de impacto de 90°. O mecanismo de remoção de material era baseado basicamente no corte da superfície por partículas duras (Finnie, 1960 e 1972). Posteriormente, os modelos passaram a considerar condições de impacto normal em metais dúteis e que a remoção de material envolvia dois mecanismos ocorrendo simultaneamente. Um deles era causado pela deformação do material devido aos impactos repetitivos, e o outro mecanismo causado pelo corte decorrente da ação do livre movimento das partículas (Bitter, 1963). O mecanismo causado pela deformação do material, denominado “desgaste por deformação”, envolve o encruamento e a formação de trincas, com conseqüente fratura frágil. Misra e Finnie (1981) apresentaram um modelo mais adequado para a incidência normal tendo como uma das hipóteses a fragmentação das partículas erosivas. Foi considerado nesse caso, que os fragmentos das partículas, após o choque, poderiam cortar o material pelo movimento tangencial à superfície. Paralelamente, Hutchings (1981), propõe um mecanismo denominado de “deformação crítica por fadiga” para a erosão em ângulos de incidência próximos a 90°. O impacto repetitivo de partículas erosivas foi comparado com o fenômeno de fadiga de baixo ciclo, com material sendo removido na forma de finas lamelas, mediante pouca deformação plástica. Um outro modelo, baseado na energia absorvida durante as condições de impacto e na “deformação crítica”, era aplicado a todos os ângulos de impacto e a qualquer forma de partícula erosiva. Duas expressões distintas foram formuladas neste modelo, uma para

impactos normais, baseada na deformação plástica localizada, e outra para impactos oblíquos, baseada na energia absorvida no cisalhamento (Sundararajan, 1991).

Resumindo, os mecanismos de erosão conhecidos atualmente são compostos basicamente pelo corte, sulcamento, deformação plástica e fratura frágil. Os mecanismos de corte e sulcamento são semelhantes àqueles observados na abrasão (Hutchings, 1992). O microsulcamento é definido como sendo o deslocamento de material para o lado ou para frente da partícula.

O efeito do ângulo de incidência sobre a taxa de erosão é função do mecanismo de remoção de material. A **figura 2.11** apresenta o efeito do ângulo de impacto na taxa de desgaste de materiais dúteis e frágeis.

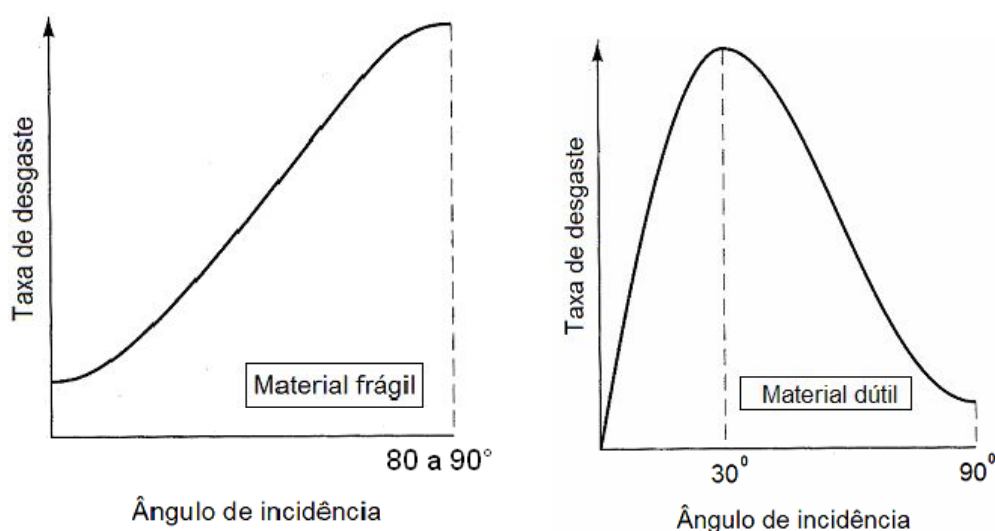


Figura 2.11 - Representação esquemática do efeito do ângulo de impacto na taxa de desgaste de materiais dúteis e frágeis (Zum Gahr, 1987).

Em sistemas onde prevalecem o corte e o sulcamento, as maiores taxas de desgaste são verificadas para ângulos e incidência baixos, tipicamente entre 20° e 30°, caindo para metade a um terço em ângulos de incidência normal. Esse comportamento caracteriza um comportamento dútil do material erodido.

Em condições em que a deformação plástica e a fratura frágil atuam, as maiores taxas de remoção de material são obtidas para incidência normal das partículas, caracterizando um comportamento frágil. Como por exemplo, materiais frágeis, tais como, vidro ou cerâmica fraturam com pouca ou nenhuma deformação e a taxa de desgaste máxima acontece a 90° por fragmentação decorrente da formação e propagação de trincas subsuperficiais no ponto de impacto (Wang *et al.*, 1995).

A **figura 2.12** apresenta de forma esquemática os mecanismos básicos da erosão por partículas sólidas.

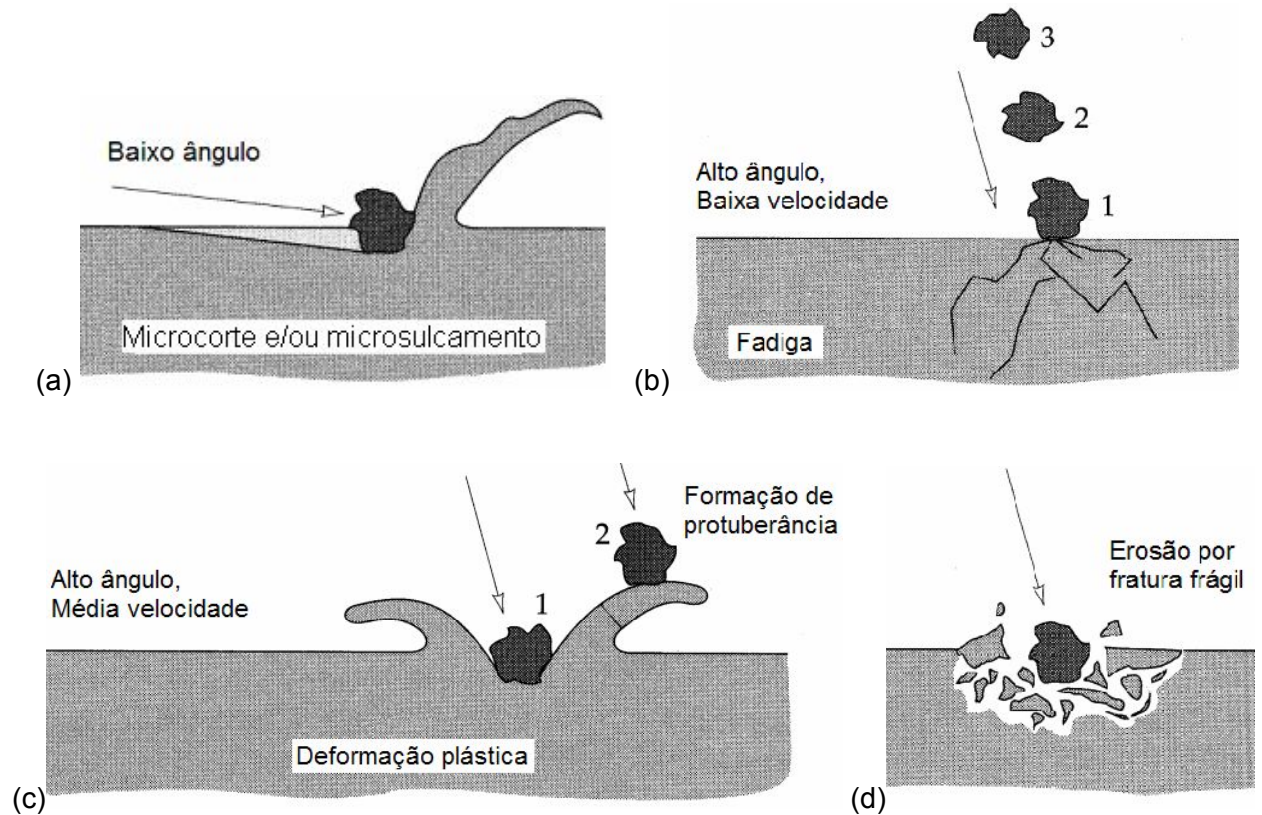


Figura 2.12 – Representação esquemática dos mecanismos de erosão por partículas sólidas: Comportamento dútil, (a) microcorte e/ou microsulcamento - baixos ângulos de incidência, Comportamento frágil, (b) fadiga – altos ângulos e baixa velocidade, (c) deformação plástica – alto ângulo e média velocidade e (d) fratura frágil (Stachowiak e Batchelor, 2001).

A taxa de erosão (E) é geralmente definida em função da perda de massa do material erodido por unidade de área e por unidade de tempo. Outra forma muito utilizada é a taxa de erosão adimensional (E_M), obtida pela relação da perda de massa de material removido, em gramas, pela massa de partículas erosivas que atingem a superfície, também em gramas, para o mesmo período de tempo. A **equação 2.1** relaciona estas duas formas de apresentar a taxa de erosão (Stachowiak e Batchelor, 2001).

$$E = cVE_M \quad (2.1)$$

E = taxa de erosão ($\text{g/mm}^2 \cdot \text{min}$);

c = concentração de partículas erosivas (g/mm^3);

V = velocidade de impacto (m/s);

E_M = taxa de erosão (g/g)

A taxa de erosão é medida através de testes de erosão ou calculada utilizando-se os modelos matemáticos propostos na literatura. Em um dos modelos genéricos propostos por Hutchings (1992), a taxa de erosão é calculada em função da densidade do material erodido, da velocidade de impacto e da dureza do material (**equação 2.2**).

$$E = \frac{K\rho V^2}{2H} \quad (2.2)$$

E = taxa de erosão (g/g);

K = constante;

V = velocidade de impacto (m/s);

H = dureza do material erodido (Pa);

ρ = densidade do material erodido (kg/m³).

Este modelo simplificado não leva em consideração o efeito de variáveis tais como: ângulo de incidência, tamanho e forma da partícula erosiva, dentre outras. Por isso, a constante K da **equação 2.2** é controlada por estas variáveis e tem valores típicos entre 10^{-5} a 10^{-1} (Bhushan, 2002). Apesar das limitações e simplificações dos modelos matemáticos propostos para erosão, eles podem fornecer estimativas de desgaste em projetos, bem como auxiliar no entendimento de problemas práticos envolvendo erosão.

Variáveis relativas ao impacto (velocidade, ângulo de incidência e fluxo)

Experimentalmente, um aumento moderado na velocidade de impacto resulta em um grande aumento na taxa de erosão, independentemente do ângulo de incidência e da concentração de partículas erosivas (Bhushan, 1999; Hutchings, 1992; Zum Gahr, 1987; Finnie, 1960; Divakar *et al.*, 2005). Isto está correlacionado com o efeito da energia cinética das partículas erosivas, dada por $MV^2/2$, onde, (M) é a massa das partículas abrasivas e (V) a velocidade de impacto. No caso de metais puros a taxa de erosão é proporcional a velocidade (V^n) e depende da dureza do material erodido. O índice " n " pode variar entre 2,3 e 3, dependendo se o material é dútil ou frágil (Zum Gahr, 1987).

A dependência da taxa de erosão com o ângulo de incidência foi apresentada na **figura 2.11**. O ângulo de incidência influencia basicamente no tipo de mecanismo de remoção de material. O comportamento dos materiais a estes mecanismos pode ser dútil ou frágil. O comportamento frágil é caracterizado basicamente quando a máxima taxa de erosão acontece

em ângulos de incidência próximos à incidência normal. Já no comportamento dútil, a máxima taxa de erosão acontece quando a incidência das partículas erosivas é oblíqua (Finnie, 1995).

A taxa de erosão aumenta linearmente com a carga de partículas sólidas. Esta relação é novamente atribuída ao efeito da energia cinética das partículas, que aumenta com a carga sólida. Casos onde a não linearidade acontece é um indicativo de interferência entre as partículas (Clark, 1991). O aumento da concentração de partículas erosivas aumenta a possibilidade de choque entre as partículas e, conseqüentemente, a diminuição da energia cinética. Outro motivo de não linearidade é a incrustação de partículas na superfície do material erodido. Este fenômeno é chamado de período de incubação e acontece principalmente em materiais macios e em altos ângulos de incidência (Hutchings, 1992). Experimentalmente este fenômeno é desprezível para a maioria dos metais dúteis e tipos de partículas erosivas.

O escoamento do fluido, uma variável relativa ao impacto, também pode alterar a taxa de erosão. O impacto de partículas erosivas é bem mais freqüente em escoamentos turbulentos, quando comparados com escoamento laminar, resultando, assim, em uma maior taxa de desgaste (**figura 2.13**). No fluxo laminar, as partículas se movem paralelamente à superfície diminuindo consideravelmente o impacto. Uma exceção é quando o fluxo laminar incide normalmente à superfície, gerando um desgaste em forma de cratera e um possível aumento na taxa de desgaste.

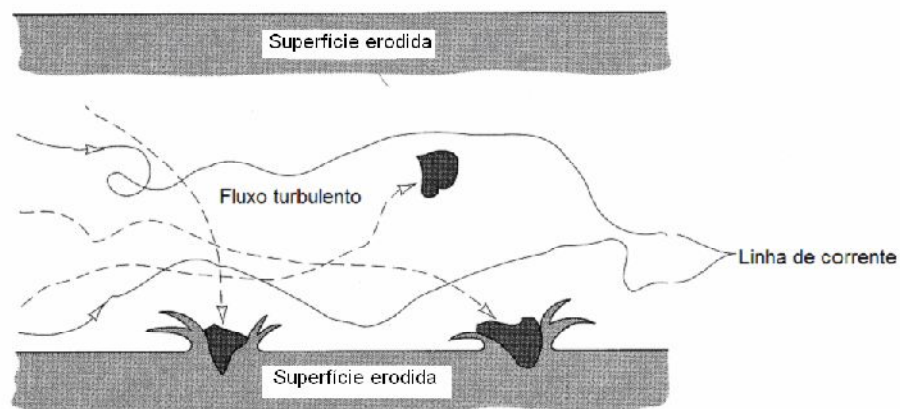


Figura 2.13 – Representação esquemática do escoamento turbulento de um fluido contendo partículas sólidas (Stachowiak e Batchelor, 2001).

Estas condições de escoamento e seu efeito no impacto das partículas erosivas em equipamentos tais como bombas, tubulações, válvulas, entre outros, dependem das geometrias envolvidas, características de projeto e viscosidade dos fluidos. A **figura 2.14** mostra um exemplo da trajetória das partículas em turbinas a gás. Além da incidência direta das partículas, observa-se também o efeito do rebatimento, os quais devem ser levados em

consideração na estimativa da taxa de erosão em casos reais. A viscosidade do fluido também tem influência nestas trajetórias, na velocidade de impacto e no ângulo de incidência, alterando consideravelmente a eficiência de colisão, isto é, a relação entre a quantidade total de partículas e a quantidade de partículas que efetivamente impactam contra a superfície erodia da (Clark e Wong, 1993). Na prática, a eficiência de colisão deve ser levada em consideração, principalmente na transposição de resultados experimentais, visando à estimativa de vida de componentes sujeitos à erosão.

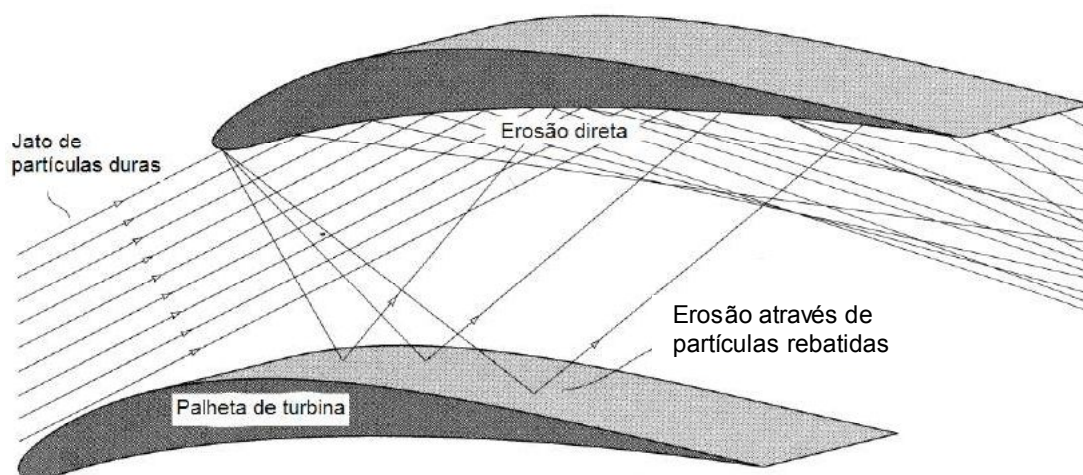


Figura 2.14 - Exemplo da trajetória de partículas erosivas em turbinas a gás (Stachowiak e Batchelor, 2001).

Variáveis relativas à partícula erosiva

O tamanho das partículas é um fator de considerável relevância nos problemas de erosão. Na maioria dos casos, os tamanhos podem variar de 5 a 500 μm (Stachowiak e Batchelor, 2001). Em geral, aumentando-se o tamanho das partículas, tem-se um aumento na taxa de erosão. Além da maior energia de impacto, o tamanho do evento causado pela partícula também tende a ser maior, levando a um maior desgaste. Mudanças no tamanho das partículas podem alterar também as condições de fluxo e impacto durante a erosão, podendo resultar em mudanças no mecanismo e taxa de desgaste (Clark e Hartwich, 2001).

O tamanho da partícula erosiva também é responsável pela transição frágil-dútil de determinados materiais. Um exemplo clássico é o comportamento dútil apresentado pelo vidro quando erodido com pequenas partículas de 9 μm (Finnie, 1995). Acredita-se, que esta mudança esteja relacionada com a menor área, menor energia de impacto e a presença de defeitos no material erodido (Wensink e Elwenspoek, 2002).

Com relação ao formato das partículas, uma maior taxa de desgaste é observada em sistemas contendo partículas mais angulosas, onde a severidade nestes casos pode ser de até

uma ordem de grandeza maior (Clark, 1991). Segundo Finnie (1995), a forma da partícula erosiva influencia principalmente nas deformações sofridas pela superfície erodida. Partículas mais arredondadas levam a menos deformação localizada, sendo necessário uma maior quantidade de impactos para que ocorra a remoção de material (Bhushan, 2002). A formação e propagação das trincas em materiais frágeis são favorecidas pela incidência de partículas angulosas. A identificação e quantificação do formato das partículas não é uma tarefa tão fácil principalmente devido às complexas formas tridimensionais. Hutchings (1992) propôs uma metodologia para a medição da forma das partículas utilizando um parâmetro (F), denominado “fator de esfericidade”. Este é definido pela relação entre a área de projeção bidimensional das partículas e a área de um círculo com perímetro igual ao da projeção. Outra metodologia proposta para se avaliar a influência da forma da partícula na taxa de desgaste é baseada nos parâmetros de ponta da partícula “*Spike parameter*”. Um destes parâmetros, proposto por Hamblin e Stachowiak (1995), é o parâmetro linear de ponta (SP) e o outro o parâmetro quadrático de ponta (SPQ), proposto por Stachowiak (2000). Estes dois parâmetros de angulosidade de partícula apresentaram uma relação linear com a taxa de erosão e de abrasão.

Outra variável afeita à partícula, que pode ser um fator controlador da taxa de desgaste, é a dureza ou a relação de dureza entre a partícula erosiva e a superfície erodida (Divakar *et al.*, 2005). Partículas com dureza menor que a da superfície causam menos desgaste, quando comparado com o desgaste causado por partículas mais duras. A maioria dos aços possui dureza menor que muitas partículas comumente encontradas na natureza, tais como a sílica, que possui dureza da ordem de 800 HV. Este valor de dureza é atingido apenas por aços matensíticos, não revenidos, com alto teor de carbono. O uso de materiais com dureza maior, tais como ferros fundidos brancos de alto cromo e revestimentos duros, pode resultar em uma maior resistência ao desgaste por partículas duras em componentes mecânicos. Nestes casos, a dureza no material erodido deve ser 1,2 vezes maior que a dureza da partícula erosiva. Esta relação tem sido estabelecida experimentalmente e, na prática, representa um valor limite para se considerar o efeito da partícula erosiva como um fator determinante no desgaste (Hutchings, 1992 e Finnie, 1995).

Variáveis do material

Como citado anteriormente, a resistência à erosão depende da relação entre a dureza do material alvo e a dureza da partícula erosiva. Na maioria dos modelos de remoção de material propostos para a erosão por partículas sólidas, a dureza do material é considerada como uma das principais variáveis. Contudo, outras características e propriedades devem ser

consideradas, tais como a microestrutura e a tenacidade à fratura. Dependendo do mecanismo de desgaste atuante, uma propriedade pode prevalecer sobre a outra. Quando os mecanismos de desgaste são o microcorte e o microsulcamento, a propriedade de maior significância na taxa de desgaste é a dureza. Assim, um aumento na dureza do material resulta numa maior resistência à penetração das partículas erosivas, e conseqüentemente, maior resistência à erosão (Hawthorn *et al.*, 1999). Entretanto, um aumento deliberado da dureza deve ser acompanhado também de um aumento da tenacidade. Caso contrário, o impacto das partículas erosivas pode causar fraturas (Divakar *et al.*, 2005). Metais puros mostram uma boa correlação entre dureza e resistência ao desgaste, com exceção do molibdênio e tungstênio. Melhores correlações entre a erosão e a dureza são obtidas com base na dureza do material após a erosão. No caso de aços temperados, um aumento na dureza não produz um aumento correspondente na taxa de desgaste (Finnie, 1995).

Quando o mecanismo atuante é a deformação plástica ou fratura frágil, em ângulos de incidência normal, a tenacidade também tem uma parcela importante na resistência à erosão. O desgaste erosivo de materiais frágeis, como por exemplo, cerâmicos, ocorrem basicamente pela formação e propagação de trincas. Um aumento na tenacidade destes materiais pode resultar em uma maior resistência à erosão (Finnie, 1995).

Assim, as variáveis de material devem ser sempre avaliadas com base nos mecanismos de erosão predominantes. Mudanças nestes mecanismos devido às condições de erosão (velocidade de impacto, ângulo de incidência, tipo de fluido, fluxo de partículas...) podem alterar completamente qualquer classificação dos materiais com base na taxa de erosão. Um exemplo típico é a mudança na taxa de desgaste de erosão por partículas sólidas em meio corrosivo (erosão-corrosão) devido à interação dos mecanismos envolvidos.

2.2.2 Erosão-corrosão

Nas duas últimas décadas, o número de trabalhos envolvendo a interação entre sistemas tribológicos e corrosão (tribo-corrosão) tem aumentado significativamente devido à grande importância prática do assunto (Watson *et al.*, 1995). Em muitas aplicações, a presença de meios quimicamente agressivos, atuando junto com a abrasão, erosão ou deslizamento, pode resultar em um desgaste bem mais acelerado. Isso pode resultar numa falha prematura dos componentes envolvidos no tribossistema. Este aumento na taxa de desgaste devido a esta interação é denominando de sinergia, isto é, o efeito resultante da ação simultânea de certos fatores é superior ao valor da soma dos mesmos fenômenos quando ocorrem individualmente.

A sinergia pode ser caracterizada em sistemas envolvendo erosão e corrosão, onde a perda de massa total pode ser muitas vezes maior que a soma separada da erosão e da corrosão isoladas. Um exemplo clássico acontece nos aços inoxidáveis que possuem uma elevada capacidade de passivação e, portanto, uma boa resistência à corrosão. Entretanto, a destruição da camada de óxidos pela erosão pode levar a uma alta contribuição do desgaste erosivo no aumento da taxa de corrosão e, conseqüentemente, taxa de desgaste total (Neville *et al.*, 1995).

Em vários casos reportados na literatura, materiais sujeitos à erosão e à corrosão são testados geralmente através de ensaios puramente erosivos ou ensaios puramente corrosivos. Não levar em consideração a sinergia pode resultar em uma classificação de materiais completamente diferente daquela observada na prática, e justificar falhas inesperadas em equipamentos sob ação da erosão-corrosão.

O entendimento dos mecanismos envolvidos e a quantificação da interação entre ambos os processos podem ajudar na minimização dos efeitos sinérgicos, bem como na seleção correta de materiais. Esforços têm sido feitos neste sentido, verificando-se, também, os efeitos das variáveis que interferem nestes processos (Watson *et al.*, 1995).

Um dos primeiros estudos sistemáticos sobre a interação entre erosão-corrosão foi realizado por Lui e Hoey (1973). Neste estudo, os fatores considerados no aumento da corrosão devido à erosão foram a remoção total ou parcial do filme passivo, gerando um potencial anódico em relação à superfície. Outros trabalhos realizados envolveram, além da erosão, diferentes tipos de desgaste, como por exemplo, a adesão-corrosão e a abrasão-erosão. Batchelor e Stachowiak (1988) em seus estudos sugerem que a taxa de corrosão pura deve ser maior que a metade da taxa de abrasão pura para que a contribuição da sinergia seja significativa. Esta relação é umas das primeiras tentativas de se estabelecer regimes de interação entre desgaste e corrosão, nos quais eles podem agir independentemente ou interagir mutuamente, inibindo ou acentuando o efeito de cada processo na taxa de desgaste total.

Regimes de interação entre a erosão e a corrosão

Um considerável avanço nos estudos sobre a interação erosão-corrosão se deve à utilização de técnicas eletroquímicas, tais como: medição de potencial de circuito aberto, polarização e impedância, associadas a testes de desgaste (Ponthiaux, *et al.*, 2004). Watson *et al.* (1995) apresenta uma revisão bibliográfica sobre os vários métodos de medição da sinergia entre desgaste e corrosão e propôs uma metodologia baseada na taxa de redução de espessura no material por unidade de tempo. A grande dificuldade desta quantificação é o

número de variáveis envolvidas e a inexistência de testes padronizados. A norma ASTM G119-03 (2003) apresenta um guia para o cálculo da sinergia entre desgaste e corrosão. Esta norma é baseada em conceitos utilizados nas principais publicações encontradas na literatura sobre erosão-corrosão.

Nestes trabalhos, a taxa de desgaste total (K_T) em erosão-corrosão é definida como a soma correspondente à taxa de erosão pura (K_E^0), à taxa de corrosão pura (K_C^0) e à sinergia (S), como mostra a **equação 2.3** (Neville *et al.*, 1995).

$$K_T = K_E^0 + K_C^0 + S \quad (2.3)$$

A sinergia total (S) é atribuída a dois regimes de interação entre erosão-corrosão (**equação 2.4**). No regime onde a taxa de erosão é aumentada pela corrosão, ΔK_{E^C} , o termo “efeito sinérgico” é normalmente utilizado pela literatura para definir este efeito. O outro termo utilizado é denominado de “efeito aditivo” e está relacionado ao aumento da taxa de corrosão devido ao efeito da erosão, ΔK_{C^E} (Stack *et al.*, 1999; ASTM G119-03; Stack e Badia, 2006). A erosão pode aumentar a taxa de corrosão pela remoção de um filme passivo (Batchelor e Stachowiak, 1988) ou pela mudança na rugosidade, gerando regiões com diferentes potenciais eletroquímicos. A corrosão por sua vez pode aumentar a taxa de erosão pela dissolução preferencial da matriz de um compósito (Neville e Hodgkiess, 1999).

$$S = \Delta K_{E^C} + \Delta K_{C^E} \quad (2.4)$$

Assim, a taxa total de desgaste (K_T) também pode ser definida de forma genérica através da **equação 2.5** ou ainda, de uma forma simplificada, pela **equação 2.8**.

$$K_T = K_E^0 + \Delta K_{E^C} + K_C^0 + \Delta K_{C^E} \quad (2.5)$$

$$K_E = K_E^0 + \Delta K_{E^C} \quad (2.6)$$

$$K_C = K_C^0 + \Delta K_{C^E} \quad (2.7)$$

$$K_T = K_E + K_C \quad (2.8)$$

Onde (K_E) corresponde à total contribuição da erosão e (K_C) a total contribuição da corrosão em casos envolvendo a erosão-corrosão (**equações 2.6 e 2.7**).

É importante ressaltar, que a sinergia pode não existir e, em alguns casos de grande interesse prático, a sinergia pode até ser negativa, como por exemplo, quando a corrosão resulta na diminuição da taxa de erosão (Stack e Pungwiwat, 2004). Isto pode acontecer pela formação contínua de um filme de óxido ou produto da corrosão, duro, dútil e protetor (Tan *et al.*, 2005). Nestes casos, onde o efeito da corrosão é diminuir a taxa de erosão (sinergia negativa), o regime de interação é normalmente definido como “efeito antagônico”.

Os regimes de interação dependem fortemente do material, das condições erosivas e da agressividade do meio. É importante definir em quais condições os regimes acontecem e quando ocorre a transição da sinergia positiva para a negativa. Dentre os critérios existentes para definir os regimes de interação entre erosão-corrosão, em condições aquosas, utiliza-se a razão entre a taxa total de corrosão e a taxa total de erosão (**equações 2.6 e 2.7**). Neste caso, os regimes variam de erosão à corrosão dominante e regimes intermediários, onde a erosão e a corrosão atuam em conjunto. A corrosão pode acontecer por dissolução, passivação, transpassivação ou por “pitting”. Estes termos podem ser utilizados nas definições abaixo para caracterizar o processo de corrosão.

$$\frac{K_C}{K_E} < 0,1 \quad \text{Erosão dominante} \quad (2.9)$$

$$0,1 \leq \frac{K_C}{K_E} < 1 \quad \text{Erosão-corrosão dominante} \quad (2.10)$$

$$1 \leq \frac{K_C}{K_E} < 10 \quad \text{Corrosão-erosão dominante} \quad (2.11)$$

$$\frac{K_C}{K_E} \geq 10 \quad \text{Corrosão dominante} \quad (2.12)$$

As definições acima também podem ser utilizadas para definir regimes de comportamento aditivo, sinérgico e antagônico (Stack e Pungwiwat, 2004). A razão entre o aumento da taxa de corrosão (devido ao efeito da erosão) e a taxa de corrosão pura é utilizada como critério para definir a transição entre os diferentes níveis de regime com comportamento aditivo.

$$\frac{\Delta K_{C^E}}{K_C^0} < 1 \quad \text{Baixo efeito "aditivo"} \quad (2.13)$$

$$1 \leq \frac{\Delta K_{C^E}}{K_C^0} < 10 \quad \text{Médio efeito "aditivo"} \quad (2.14)$$

$$\frac{\Delta K_{C^E}}{K_C^0} \geq 10 \quad \text{Alto efeito "aditivo"} \quad (2.15)$$

Da mesma forma, a razão entre o aumento da taxa de erosão (devido ao efeito da corrosão) e a taxa de erosão pura é utilizada para definir os diferentes níveis de regime com comportamento sinérgico.

$$\frac{\Delta K_{E^C}}{K_E^0} < 1 \quad \text{Baixo efeito "sinérgico"} \quad (2.16)$$

$$1 \leq \frac{\Delta K_{E^C}}{K_E^0} < 10 \quad \text{Médio efeito "sinérgico"} \quad (2.17)$$

$$\frac{\Delta K_{E^C}}{K_E^0} \geq 10 \quad \text{Alto efeito "sinérgico"} \quad (2.18)$$

No caso de sinergia negativa, os níveis de efeito antagônico são definidos pela razão entre aumento da taxa de erosão (devido ao efeito da corrosão) e a taxa de erosão pura.

$$\frac{\Delta K_{E^C}}{K_E^0} > -1 \quad \text{Baixo efeito "antagônico"} \quad (2.19)$$

$$-1 \geq \frac{\Delta K_{E^C}}{K_E^0} > -10 \quad \text{Médio efeito "antagônico"} \quad (2.20)$$

$$\frac{\Delta K_{E^C}}{K_E^0} \leq -10 \quad \text{Alto efeito "antagônico"} \quad (2.21)$$

Com base nestes critérios, mapas de desgaste podem ser construídos com o objetivo de identificar diferentes regimes de interação. Os mapas de erosão-corrosão são utilizados

geralmente para mostrar visualmente uma representação das interações e dos efeitos isolados da erosão e da corrosão em função dos principais parâmetros de testes ou operacionais (Stack *et al.*, 1999a).

Mapas de erosão-corrosão

O interesse na construção de mapas envolvendo os mecanismos de desgaste e as principais variáveis do tribossistema têm aumentado bastante em pesquisas recentes. Estes mapas de desgaste são ferramentas que podem ajudar na identificação das formas de desgaste, bem como as condições operacionais em que elas podem ser minimizadas. A contribuição destes mapas no estudo da sinergia em erosão-corrosão é de extrema importância.

Muitos mapas são construídos com base em modelos matemáticos para erosão, combinados com mapas de corrosão como os de Pourbaix (**ver seção 2.2**). Métodos teóricos para construção de mapas de erosão-corrosão em condições aquosas são apresentados por Stack *et al.* (1999a). Nestes mapas são considerados os efeitos de velocidade de impacto, concentração de erosivos, ângulo de incidência, dentre outras variáveis, nos diferentes regimes de interação entre erosão-corrosão.

No trabalho realizado por Stack e Jana (2004) foram construídos mapas de erosão-corrosão para os metais puros Ni, Al, Cu e Fe com base em modelos matemáticos (**figura 2.15**). Os resultados foram comparados com o diagrama de Pourbaix dos respectivos metais. Nestes mapas são identificados os regimes de interação, dependendo da contribuição relativa da erosão e da corrosão, da natureza da corrosão (dissolução ou passivação). A grande limitação no uso destes mapas de desgaste é que a maioria é baseada em modelos teóricos de erosão (Stack *et al.* (1999a), Stack *et al.* (1999b) e Stack e Jana (2004). Além disso, o comportamento de metais puros pode ser bem diferente do apresentado por ligas.

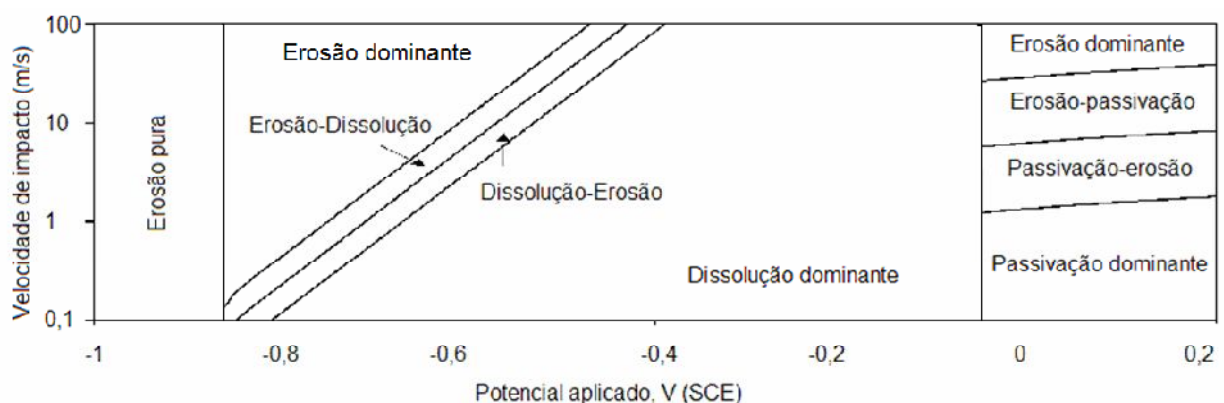


Figura 2.15 - Mapa de regimes de erosão-corrosão para o Fe puro (pH 5) em função da velocidade de impacto e do potencial aplicado (Stack e Jana, 2004).

Devido ao elevado número de variáveis que podem influenciar nos limites dos regimes dos mapas de desgaste e a crescente evolução tecnológica em busca de novos materiais, apenas um pequeno número de materiais já foi mapeado.

Recentemente foram construídos mapas experimentais para um aço-carbono e para revestimentos à base WC/Co-Cr sobre aço-carbono em condições de erosão e corrosão em meio aquoso (Stack e Pungwiwat, 2004 e Stack e Badia, 2006). Foram identificados os diferentes regimes nos mapas de desgaste em função da velocidade de impacto e concentração de partículas, tal como o apresentado na **figura 2.16**. Os regimes de interação foram determinados com base nas relações apresentadas nas **equações de 2.9 a 2.12**.

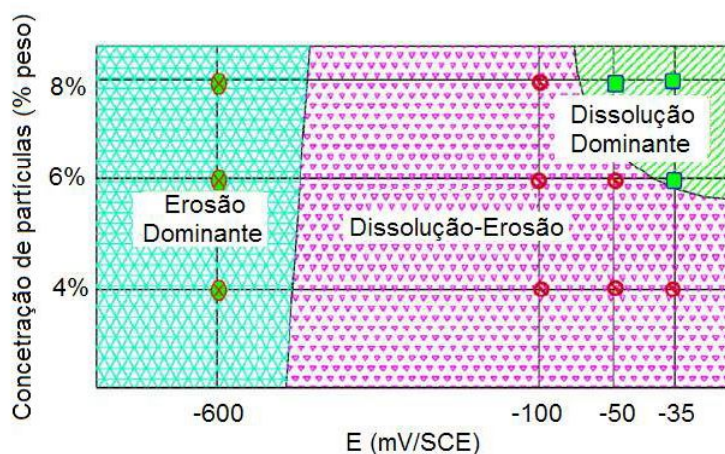


Figura 2.16 - Mapa de erosão-corrosão para o aço-carbono (Stack e Badia, 2006).

Para verificar o efeito das condições de teste na transição da sinergia positiva para negativa, Tan *et al.* (2005) reuniram uma série de dados da literatura envolvendo estudos de erosão, cavitação e abrasão a dois corpos. Os estudos cobriram uma grande faixa de condições experimentais, tais como: velocidade (3 a $29,3 \text{ ms}^{-1}$), tamanho de partícula ($63 \mu\text{m}$ a $6,4 \text{ mm}$), concentração ($0,03$ a $5,0\%$) e meios corrosivos (água potável, água do mar sintética e natural, NaCl, entre outros). Os resultados foram plotados em função da sinergia sobre a taxa total (S/K_T) e em função da taxa de desgaste puro sobre a taxa total (K_E^0/K_T), como mostrado na **figura 2.17**. Foi verificado que, independentemente das condições de teste, material e técnica experimental, a transição entre sinergia negativa e positiva obedece a uma função linear. Uma constante de sinergia (SC) com valor de $0,8$ para relação (K_E^0/K_T) foi determinada para indicar o zero de sinergia. Valores com constante de sinergia maior que $0,80$ indicam a formação de um filme ou produtos da corrosão que reduzem a taxa de erosão, isto é, indicam uma sinergia negativa, ou um “efeito antagônico”. Valores menores que $0,80$ indicam um valor de sinergia positivo pela interação entre desgaste e corrosão.

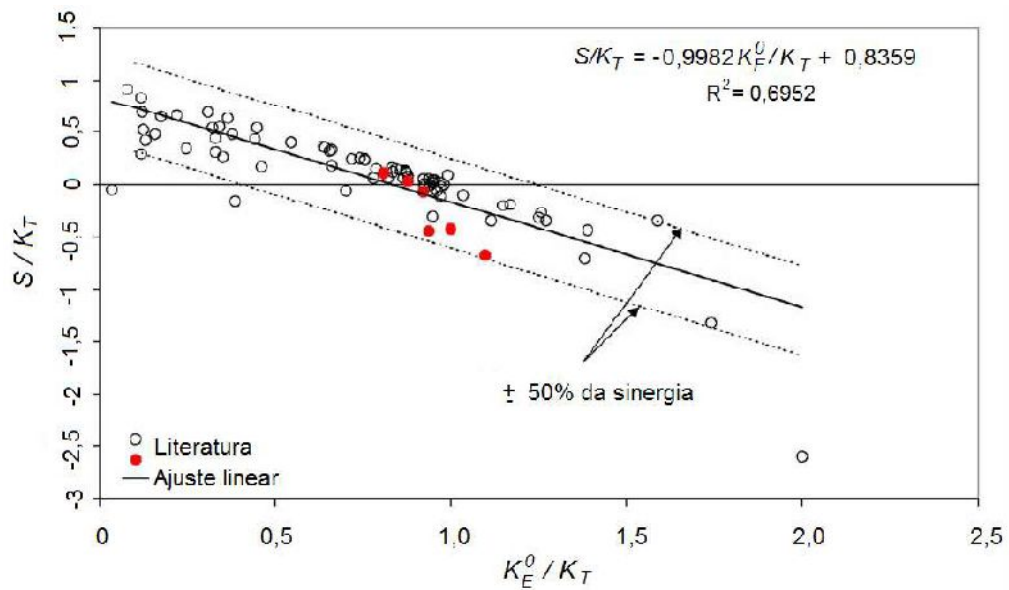


Figura 2.17 – Comparação entre as relações S/K_T e K_E^0/K_T em condições de abrasão-corrosão, erosão-corrosão e cavitação-corrosão (Tan *et al.*, 2005).

2.2.3 Erosão por cavitação

O termo cavitação, muitas vezes usado de forma inadequada para denotar desgaste, vem da palavra em latim “cavus” que significa cavidade. A norma ASTM G32-98 define cavitação como sendo um fenômeno que consiste na formação e subsequente colapso de bolhas ou “cavidades” contendo vapor e/ou gás, dentro de fases líquidas. Este fenômeno resulta de uma redução localizada da pressão hidrostática, produzida pela movimentação de líquido (escoamento) ou de uma superfície sólida (vibração) e acontece geralmente em máquinas hidráulicas, tais como: bombas e turbinas e em componentes mecânicos: válvulas, hélices de navio e passagens internas de fluxo, contendo restrições. Quando a cavitação acontece próximo de superfícies, ocorrem golpes hidráulicos, que resultam principalmente em vibração, ruído, perdas significativas de matéria, diminuição de eficiência e até sucateamento de componentes. Este desgaste resultante do fenômeno da cavitação é denominado de erosão por cavitação ou erosão cavitacional.

Os mecanismos exatos pelos quais o desgaste acontece ainda não são totalmente entendidos. Apesar de existir uma vasta literatura sobre a dinâmica de formação e colapso de uma bolha, o desgaste é efetivamente provocado por um agregado de bolhas, também chamado de nuvem (Cuppari, 2002). As implosões correm muito rapidamente, atingindo uma grande velocidade, em um curtíssimo intervalo de tempo, gerando assim diferentes interações líquido/sólido e uma alta concentração de energia nas imediações do colapso.

Atualmente, dois mecanismos são aceitos para explicar a perda de material de superfícies sujeitas a cavitação (**figura 2.18**). Um deles é a formação de **ondas de choque** e o outro é a formação de **microjatos** (Marques et al., 2001). O efeito mecânico da ação conjunta destes dois mecanismos pode resultar em modificações nas propriedades, e conseqüentemente, perda de material das superfícies cavitadas. A formação de ondas de choque é provocada pelas perturbações do fluido durante sua movimentação. Pulsos de alta amplitude são gerados com a descontinuidade do escoamento e como conseqüência à superfície é submetida a impactos repetidos (Cuppari, 2002).

Os modelos propostos para a formação dos microjatos de líquidos são baseados na instabilidade da simetria esférica da bolha quando se aproximam da superfície (Kornfeld e Suvorov, citado por Cuppari 2002). Simulações numéricas deste fenômeno estimam jatos de líquidos com velocidades de 130 m/s, resultando em pressões de impacto próximas de 2040 kgf/cm² (Plesset e Chapman, citado por Cuppari, 2002).

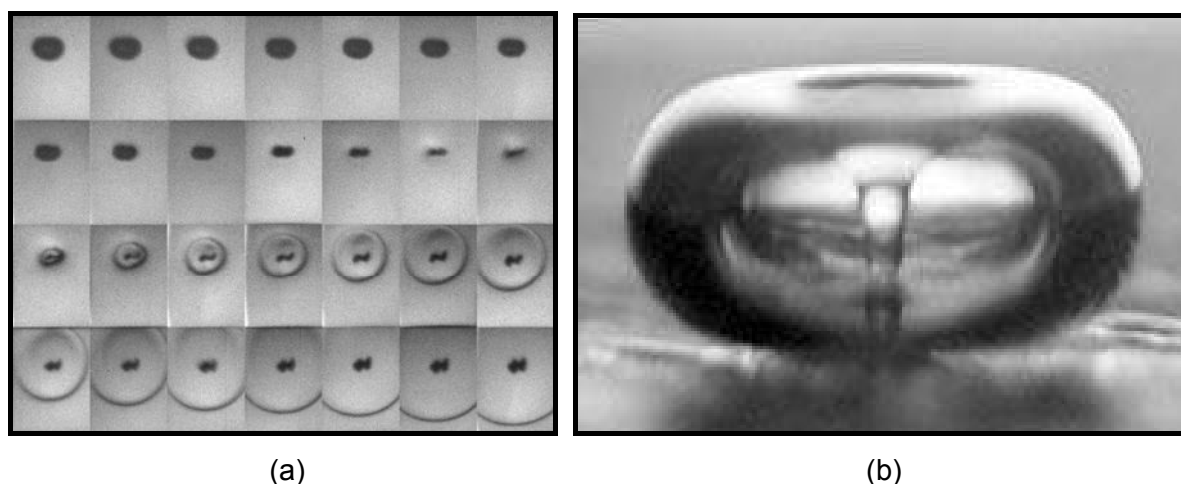


Figura 2.18 – Efeito do colapso de bolhas próximas a uma superfície sólida, (a) formação de ondas de choque e (b) formação de microjatos (Universität Rostock, FB Chemie, Germany, http://www.fb-chemie.uni-rostock.de/ess/sonochem_image.htm - capturado em 28 Mai. 2003).

Testes de cavitação

Dentre os procedimentos de engenharia empregados na redução do desgaste por cavitação, citam-se: projetar máquinas hidráulicas evitando zonas de baixa pressão, impedindo a nucleação das bolhas, e utilizar na construção destas máquinas materiais e/ou modificações superficiais com bom desempenho ante ao ataque cavitacional. No segundo caso, são utilizados revestimentos aplicados por solda a arco-elétrico, revestimentos aspergidos termicamente, refusão a laser, evaporação térmica e tratamentos termoquímicos. Na seleção

de materiais devem ser utilizados ensaios que permitam avaliá-los comparativamente de forma rápida e confiável.

Na literatura são citados ensaios de erosão por cavitação baseados no fluxo de líquido, tal como o descrito na norma ASTM G134-95. Outro método, baseado na vibração ultra-sônica, também chamado de cavitação vibratória, é descrito pela norma ASTM G32-98. Largamente utilizado na seleção de materiais resistentes à cavitação, este método consiste na imersão de uma amostra vibrando, em uma alta frequência, dentro de um líquido. Esta vibração induz uma flutuação de pressão próxima à superfície sólida da amostra imersa no líquido e, conseqüentemente, a cavitação (**figura 2.19**). A norma descreve condições, tais como: diâmetro, amplitude e frequência de vibração da amostra, temperatura e tipo do líquido de teste, bem como procedimentos e cuidados a serem tomados durante o ensaio. Embora o mecanismo de geração da cavitação neste teste seja diferente daquele que ocorre em sistemas de fluxo, a natureza do mecanismo de desgaste é basicamente a mesma (ASTM G32-98).

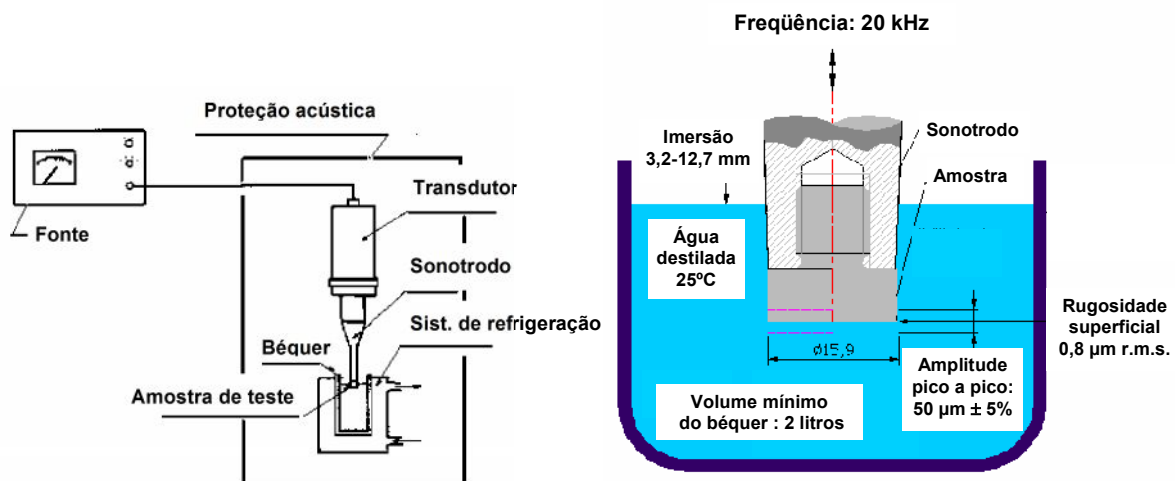


Figura 2.19 – Esquema do equipamento vibratório para ensaio de erosão por cavitação (norma ASTM G32-89).

Uma variação do método citado na norma G32-89, chamado de método indireto ou método da amostra estacionária (**figura 2.20**), é usada em muitos trabalhos (Iwai e Li, 2003, Tam *et al.*, 2002 e Cuppari *et al.*, 2002). No método indireto, a amostra de teste é posicionada dentro do líquido, logo abaixo da amostra e fixa ao sonotrodo (contra-corpo). As bolhas geradas pelo contra-corpo agem sobre a amostra de teste, resultando em uma erosão de 40 a 60 % menor que a aquela do método padrão (Boccanera *et al.*, 1998). Não existe uma padronização da distância entre o corpo e contra-corpo, o que pode resultar em diferentes intensidades de taxa desgaste. A máxima intensidade é obtida quando a distância é de 0,5 mm (Cuppari, 2002). A principal vantagem do uso do método indireto é quando o material da

amostra de teste tem baixa usinabilidade. A dureza ou a fragilidade do material de teste pode dificultar a usinagem na geometria especificada pela norma ASTM G32-89 (Mann *et al.*, 2002).

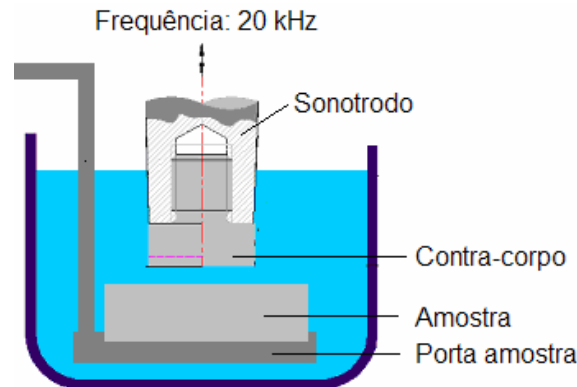


Figura 2.20 – Esquema do equipamento vibratório de ensaio de erosão por cavitação, método indireto.

Avaliação dos resultados dos testes de cavitação

O processo erosivo por cavitação pode ser composto por diferentes períodos, tais como: incubação, aceleração, taxa máxima, atenuação e período terminal ou catastrófico (**figura 2.21a**). Difícil de ser medido, o período de incubação é caracterizado por apresentar pouca ou nenhuma perda de massa, sendo necessário uma resolução mínima de 0,1 mg para sua identificação.

A condição superficial inicial da amostra, principalmente a tensão residual e a textura superficial deixada pelo processo de acabamento, estão correlacionados com o tempo de incubação (Meged, 2002).

Graficamente, o tempo de incubação pode ser definido como o intercepto do prolongamento da reta de taxa máxima de erosão por cavitação com o eixo do tempo de exposição (figura 2.21b). A desvantagem de usar o tempo de incubação nominal (B) é que este é arbitrariamente definido. Ele não possui nenhum significado físico e pode ser bem maior que o tempo de incubação real (Meged, 2002). O segundo período, denominado de aceleração, é caracterizado pelo início de perda de material previamente deformado.

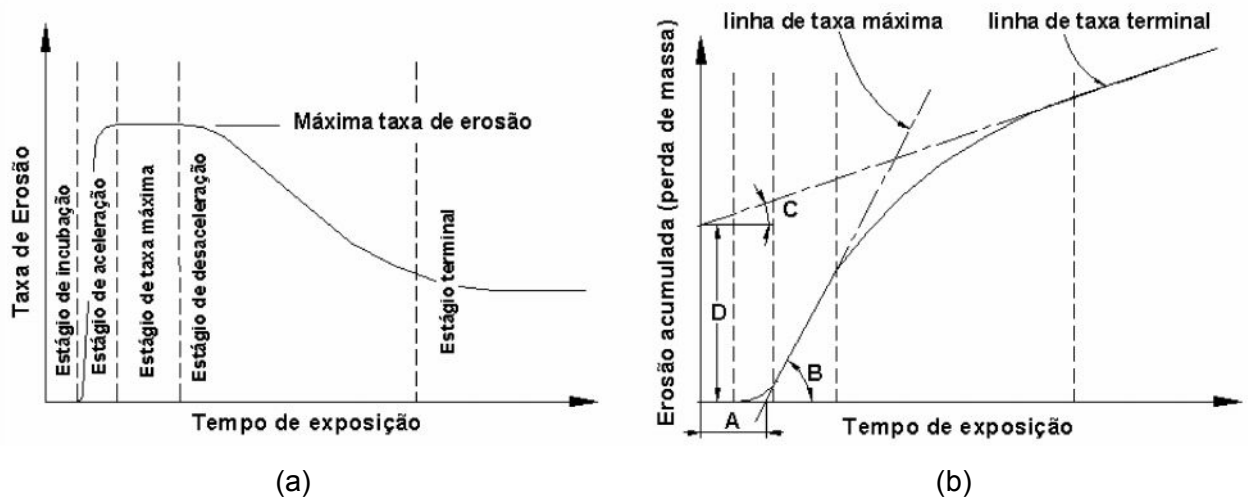


Figura 2.21 – Representação das curvas de erosão por cavitação, (a) Características dos estágios da taxa de erosão cavitacional com o tempo, (b) Parâmetros da curva de erosão por cavitação acumulada com o tempo, A= tempo nominal de incubação, tangente B = taxa máxima de erosão, tangente C= taxa terminal de erosão, D= intercepto da linha terminal (ASTM G32-98).

O período estacionário está relacionado ao ataque de uma superfície homogeneamente encruada. A taxa de erosão neste período é máxima, podendo manter-se constante por curtos ou longos períodos. Após este estágio, observa-se uma atenuação da taxa de erosão por cavitação, que está associada a dois fenômenos: um deles é a redução da pressão de colapso das bolhas na vizinhança de uma superfície rugosa e outro, o efeito do amortecimento pelo líquido retido nas reentrâncias da superfície cavitada ou pelo ar ou vapor contido no líquido na zona de cavitação (Marques et al., 2001).

O gráfico da perda de massa acumulada com o tempo (**figura 2.21b**) é indicado para a determinação de alguns parâmetros que caracterizam a resistência à erosão por cavitação, tais como: tempo nominal de incubação, taxa máxima e taxa terminal de erosão por cavitação.

As taxas de perda de massa com o tempo podem variar durante um ensaio, e de um ensaio para o outro. Já nas curvas de perda de massa acumulada com o tempo, esta variação é bem menos pronunciada. Estas diferenças são creditadas às variações das condições de ensaio e por pequenas diferenças de propriedade do material em diferentes corpos de prova. Segundo a norma ASTM G32-98, variações de até 20% nos resultados de testes realizados em mesmas condições são aceitas como normais.

Quando materiais de diferentes densidades são comparados, sugere-se que os dados de perda de massa sejam convertidos em perda de volume, e apresentados na forma de profundidade média de erosão por cavitação, que corresponde à espessura média de material removido. Esta é calculada dividindo-se a perda de massa pela densidade do material,

obtendo-se o volume de material perdido, o qual é dividido pela área cavitada. Este valor dividido pelo tempo em horas fornece a taxa de redução de espessura do material devido à cavitação.

Propriedades mecânicas na resistência à erosão cavitacional.

Muitos pesquisadores procuram correlacionar propriedades mecânicas dos materiais com a resistência à erosão cavitacional. As propriedades mecânicas podem apresentar, para um mesmo grupo de materiais ou ligas, boas correlações com a taxa de erosão cavitacional. Dentre as propriedades, a dureza é tida como um dos principais parâmetros, porém, nem sempre ela apresenta uma boa correlação. A dureza tem uma boa correlação com a resistência à erosão por cavitação apenas quando se compara materiais da mesma família (Boccanera *et al.*, 1998). Da mesma forma, a energia de deformação (área sob a curva de tensão *versus* deformação até o ponto de fratura) e a resiliência (capacidade de recuperação de uma deformação elástica) nem sempre podem ser usadas como indicadores de resistência à erosão cavitacional (Nakao e Hattori, 2002). A energia de deformação parece ser adequada como indicador de resistência apenas para materiais muito dúteis, e a resiliência para materiais frágeis (Marques *et al.*, 2001). Segundo Richman e McNaughton, citados por Marques *et al.* (2001), a erosão por cavitação é mais bem descrita como um processo de fadiga, sendo desta forma, a resistência determinada predominantemente pelo coeficiente de resistência à fadiga, que depende fortemente do encruamento cíclico.

Segundo Cuppari (2002) e (Nakao e Hattori, 2002), um dos motivos da falta de correlação entre propriedades mecânicas e resistência à erosão cavitacional é que as propriedades são medidas em condições quase estáticas, diferentemente do que acontece no fenômeno de cavitação, que impõe altas taxas de deformação, ou fraturas dinâmicas.

Cuppari (2002) cita que a erosão cavitacional não é controlada apenas por propriedades mecânicas, pois ela depende também do meio e das características microestruturais do material, tais como: estrutura cristalina, capacidade de encruamento, capacidade de transformação de fase e presença de uma segunda fase. Em seu trabalho, Cupari avaliou a resistência à cavitação de ligas fundidas de Fe-Cr-Ni-C e verificou que esta depende fundamentalmente da microestrutura, em especial da morfologia dos carbonetos, que está diretamente ligada aos mecanismos de desgaste.

A **tabela 2.2** apresenta taxas de erosão cavitacional obtidas em ensaios de cavitação para alguns tipos de materiais, incluído metais monofásicos, com diferentes estruturas, e polifásicos. Para aços com diferentes frações de austenita e ferrita, a taxa aumenta com o aumento da fase ferrítica (Heathcock *et al.*, citado por Cuppari, 2002).

Tabela 2.2 -Taxas de erosão por cavitação obtidas em ensaios de cavitação pelo método indireto, distância corpo-contracorpo de 1 mm, amplitude de 40 μm , frequência de 20 kHz, temperatura de 20 °C (Cuppari, 2002).

Material	Estrutura	Taxa de erosão por cavitação (mg/min)
Alumínio	monofásico – CFC	0,500
Cobre	monofásico – CFC	0,670
Níquel	monofásico – CFC	0,290
Zinco	monofásico – HC	1,670
Cobalto *	monofásico – HC	0,002
AISI 304	austenita	0,030
SAE 1045	ferrita+ perlita	0,060
AISI 347 (12% ferrita)	austenita + ferrita	0,040
Aço Duplex	austenita + ferrita	0,030-0,190
Ligas fundidas de Fe-Cr-Ni-C	austenita + carbonetos	0,010-0,050

(*) Preece *et al.*, (1979)

2.3 CORROSÃO

A corrosão pode ser definida como uma reação química ou eletroquímica, entre um material e um meio, que produz a deterioração do material e de suas propriedades (ASTM G5-02). Para metais puros e suas ligas, esta reação é decorrente da tendência natural ou espontânea que estes materiais possuem em retornar para a forma de minerais termodinamicamente mais estáveis. Assim, o processo de corrosão pode ser compreendido como sendo o inverso da metalurgia extrativa, isto é, uma reação em que o metal retorna para o estado combinado de um composto químico similar ou bem parecido com o minério do qual ele foi extraído (Jones, 1996).

Os fenômenos de corrosão são conhecidos principalmente pela sua importância técnica e econômica. Quando não controlados, eles podem resultar na destruição de equipamentos e instalações, causando prejuízos imensos devido a custos de reposição, de manutenção, operacional e de perda de produção. A corrosão também pode causar acidentes e sérias consequências ao meio ambiente. Os setores mais afetados pela corrosão são os da mineração, metalurgia, indústria petrolífera (extração, transporte, refino e distribuição), química, automobilística, construção civil, construção naval, alimentação e bebidas (Gentil, 1996).

Conhecer os fundamentos básicos da corrosão é de extrema importância no controle e prevenção de processos corrosivos. Estes fundamentos incluem os diferentes mecanismos de corrosão, princípios termodinâmicos e cinéticos da corrosão, bem como o efeito das principais variáveis que afetam na taxa de corrosão. Assim, nesta seção, serão abordados resumidamente os seguintes tópicos: classificação da corrosão, reações eletroquímicas, conceitos de potencial eletroquímico, polarização e passivação, e, finalmente, os métodos de determinação de taxa de corrosão.

2.3.1 Classificação da corrosão

A corrosão pode, de modo geral, ser classificada como seca ou aquosa. A corrosão seca, também chamada de corrosão química, acontece na presença de meios não iônicos tais como: gases, líquidos anidros e metais fundidos (Gentil, 1996). A corrosão aquosa, quase sempre de natureza eletroquímica, envolve materiais condutores de corrente elétrica (eletrodo) em um meio iônico (eletrólito). Este tipo de corrosão, também conhecido como corrosão eletroquímica ou úmida, é caracterizado pela presença de reações anódicas e catódicas e existência de uma diferença de potencial na interface eletrodo/eletrólito. Esta diferença de potencial é causada principalmente pelas diferenças microscópicas na estrutura metalúrgica do metal (composição, impurezas, tratamentos térmicos e mecânicos, condições de superfície) ou

pelas características do meio corrosivo, tais como: composição química, diferenças em concentração, aeração, temperatura, velocidade, pH, teor de oxigênio, condição de imersão e movimento relativo entre o material metálico e o meio (Gentil, 1996).

Além destas duas classificações de corrosão, existem outras que se baseiam nas características visuais da localização e morfologia do ataque, nos mecanismos de corrosão e no meio corrosivo envolvido (Gentil, 2006), como resumido a seguir:

- Morfologia – uniforme, por placas, alveolar, puntiforme ou por pite, intergranular, intragranular, filiforme, por esfoliação, grafítica, dezincificação, em torno do cordão de solda e empolamento pelo hidrogênio;
- Mecanismos – por aeração diferencial, eletrolítica ou por correntes de fuga, galvânica, associada à sollicitação mecânica (corrosão sob tensão), seletiva (grafítica ou dezincificação), em torno do cordão de solda e empolamento pelo hidrogênio;
- Fatores mecânicos – Sob tensão, sob fadiga, por atrito, associada à erosão;
- Meio corrosivo – atmosférica, pelo solo, induzida por microorganismos, pela água do mar, por sais fundidos, etc;
- Localização do ataque – por pite, uniforme, intergranular, transgranular, etc.

A corrosão do tipo uniforme é a mais comum de todas e é caracterizada por se manifestar igualmente em toda superfície da peça em contato com o meio corrosivo. Quando a corrosão ocorre de forma localizada, o ataque pode levar a falhas prematuras da estrutura, pela rápida penetração com pouca perda de massa. Este tipo de corrosão é o mais perigoso, difícil de medir, prever e controlar. A corrosão galvânica acontece quando dois materiais dissimilares são colocados em contato dentro de um meio condutor. A diferença de potencial entre estes dois materiais é um indicativo da taxa de corrosão, isto é, quando maior a diferença de potencial entre eles, maior a taxa de corrosão em serviço.

2.3.2 Reações eletroquímicas

Uma das principais características da corrosão eletroquímica é o aparecimento de uma diferença de potencial na interface eletrodo/eletrólito, denominada de dupla camada elétrica. Esta diferença de potencial é caracterizada principalmente por uma passagem de corrente elétrica entre o eletrodo e o eletrólito decorrente de uma série de reações de natureza elétrica e química nesta interface. Estas reações envolvem separação de cargas entre elétrons do metal e íons da solução, interação entre íons da solução e moléculas de água, adsorção de íons no eletrodo e processos difusionais das espécies envolvidas (Jones, 1996). As reações

eletroquímicas são geralmente analisadas em termos de troca da valência (oxidação e redução) que ocorre entre os elementos reagentes. Oxidação é definida como sendo a perda de elétrons de um constituinte de uma reação química, resultando no aumento da valência, e a redução o ganho de elétrons, resultando na diminuição de valência. Estas reações de oxidação-redução acontecem juntas e são interdependentes, podendo ser representadas em termos de células eletroquímicas compostas de eletrodos (**figura 2.22**).

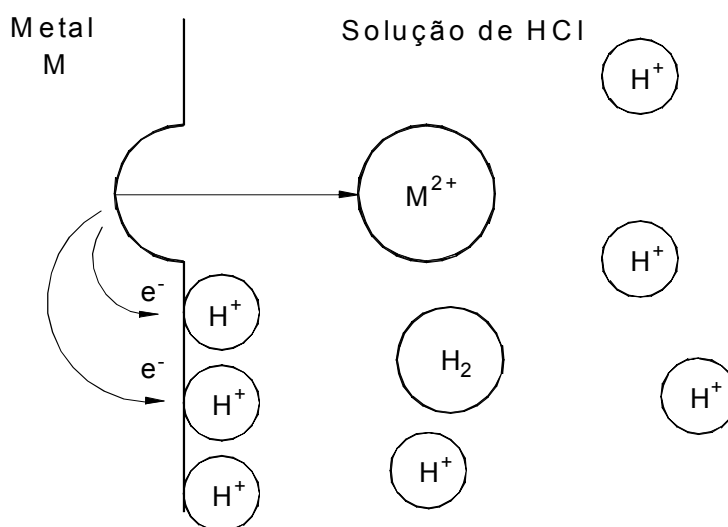
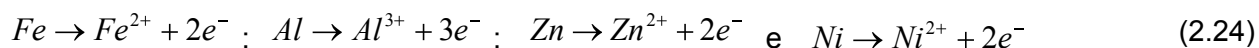


Figura 2.22 – Diagrama esquemático da dissolução do metal M liberando para solução um íon metálico M^{2+} e para o metal elétrons, e^- , que são consumidos pela redução do H^+ para H_2 (Jones, 1996).

Reações catódicas são aquelas que resultam em redução dos elementos reagentes (**equação 2.22**). A dissolução de um metal resultante da sua oxidação é definida como uma reação anódica (**equação 2.23**). Exemplos de reações anódicas são apresentados na **equação 2.24**.



2.3.3 Potencial eletroquímico

A diferença de potencial entre as fases sólida e líquida é um dos importantes parâmetros na termodinâmica e na cinética das reações de corrosão. Quando as taxas com que ocorrem as reações anódicas e catódicas passam a ser iguais e constantes (equilíbrio reversível) este potencial é dito potencial de equilíbrio. Nesta condição, o potencial pode ser determinado experimentalmente através de células eletroquímicas composta de um eletrodo padrão, chamado de referência, como por exemplo, o de hidrogênio (**tabela 2.3**). Estes potenciais são medidos em condições bem específicas de temperatura, pressão e concentração.

Tabela 2.3 - Valores de potenciais de eletrodos medidos em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio a 25°C (77°F), concentração de íons 1 molar, e a 1 atm (ASM-vol13).

Reação do eletrodo	Potencial de eletrodo padrão (E°) (volts)	Reação do eletrodo	Potencial de eletrodo padrão (E°) (volts)
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,500	$\text{Ga}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ga}$	-0,530
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pd}$	+0,987	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,740
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,854	$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,910
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,800	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,763
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+0,789	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,180
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,337	$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1,630
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,000	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,660
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,126	$\text{Hf}^{4+} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hf}$	-1,700
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,250	$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Be}$	-1,850
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,440	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,050

Existem algumas limitações no uso destes potenciais na avaliação das características cinéticas da reação, como por exemplo, a velocidade. Estes potenciais são medidos em condições controladas (estado padrão) e não podem ser aplicados em condições práticas, onde atuam diferentes meios, em diferentes condições de concentração, temperatura e pressão. A equação de Nernst (**equação 2.25**) em particular prevê estas mudanças de potencial do eletrodo em função destas variáveis (Gentil, 1996).

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{ox})}{(\text{red})} \quad (2.25)$$

Onde E é o potencial do eletrodo, E° o potencial padrão do eletrodo, R constante dos gases perfeitos (1,987 cal/K mol), T a temperatura (em Kelvin), n a quantidade (em mol) de elétrons transferidos na reação, F a constante de Faraday ($F = 23,060$ cal/volt equivalente), (ox) e (red) são as atividades de oxidação e redução das espécies, respectivamente. Atividade de um íon numa solução é a disponibilidade efetiva de íons na solução.

Termodinamicamente, o potencial de oxidação (E) de um eletrodo, funcionando reversivelmente, está relacionado com a variação de energia livre de Gibbs (ΔG) do sistema de acordo com a **equação 2.26**.

$$\Delta G = -nFE \quad (2.26)$$

Onde:

n = número de elétrons envolvidos na reação do eletrodo; F = constante de Faraday (96.500 Coulomb); E = potencial do eletrodo(V)

Quando em condições padrão (25 °C e 1 atm), tem-se a **equação 2.27**.

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (2.27)$$

Onde:

$E^\circ < 0 \rightarrow \Delta G^\circ > 0$: reação não-espontânea

$E^\circ > 0 \rightarrow \Delta G^\circ < 0$: reação espontânea

Com esta relação é possível prever apenas a possibilidade de ocorrência de determinadas reações em condições de equilíbrio reversível. A velocidade de corrosão, nestes casos, vai depender das condições de polarização e passivação do metal, que alteram a cinética do processo de corrosão mudando às vezes o comportamento previsto. Informações sobre a cinética do eletrodo devem levar em consideração os mecanismos da reação e qual a velocidade com que esta atinge o equilíbrio. Um valor muito negativo de energia livre pode ou não ser acompanhado de uma elevada velocidade de corrosão. Um exemplo clássico é o alumínio, que tem uma grande tendência a se oxidar. Entretanto, a formação de uma camada protetora de óxido de alumínio leva à interrupção do processo de oxidação.

Na prática surge a necessidade de se determinar os valores de potenciais chamados de potenciais de eletrodos irreversíveis, potenciais estes, diferentes daqueles obtidos pela equação de Nernst. Uma série destes potenciais relativos, chamada de série galvânica ou série de nobreza em água do mar é apresentada na **figura 2.23**.

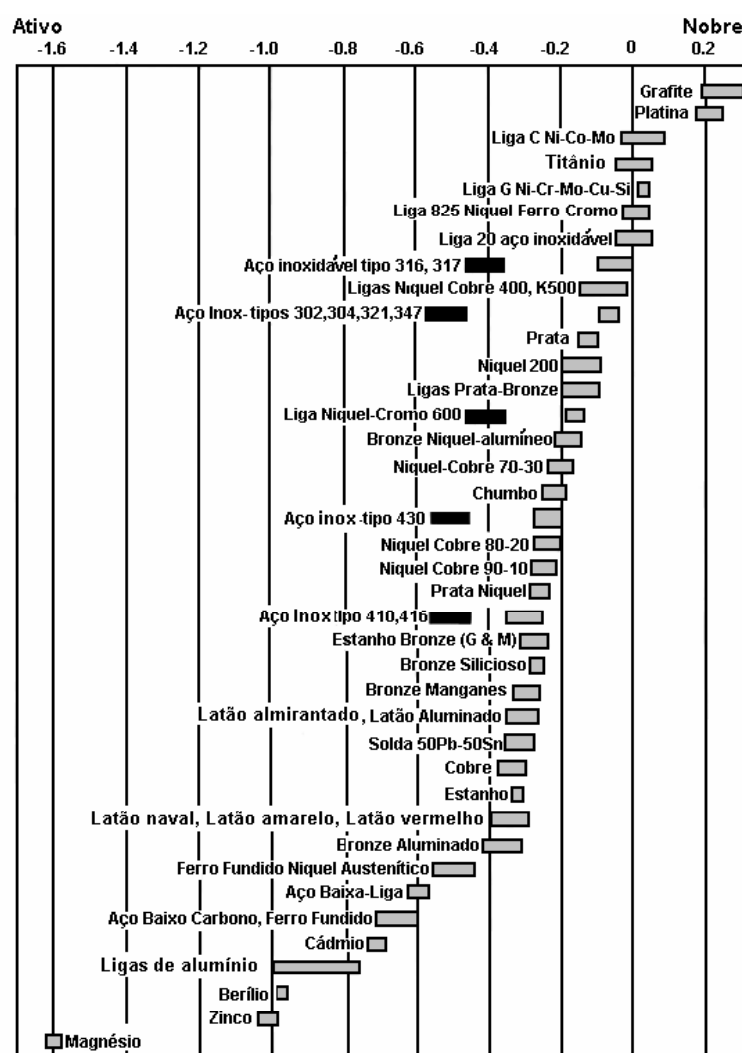


Figura 2.23 - Série galvânica para água do mar, eletrodo de referência de calomelano saturado e potencial em (V). As caixas pretas indicam ligas com comportamento ativo-passivo (ASM volume 13).

2.3.4 Eletrodos de referência

Além do eletrodo padrão de hidrogênio, outros tipos de eletrodos são utilizados nas medições de potenciais eletroquímicos. A **tabela 2.4** mostra a reação de equilíbrio e os potenciais de alguns destes eletrodos. Outros exemplos de eletrodos de referência e fatores de conversão são listados na ASTM G3-89.

Tabela 2.4 - Potenciais de eletrodos de referência em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (Gentil, 1996).

Eletrodo	Reação de equilíbrio	Representação	Potencial (V)
Calomelano (SCE)	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	$\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{KCl (0,1M)}$	+0,3337
		$\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{KCl (1M)}$	+0,2800
		$\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{KCl (saturado)}$	+0,2415
Prata-cloreto de prata	$\text{AgCl}(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{Cl}^-$	$\text{Ag, Ag}_2\text{Cl} \mid \text{KCl (0,1M)}$	+0,2881
		$\text{Ag, Ag}_2\text{Cl} \mid \text{KCl (1M)}$	+0,2350
Cobre-sulfato de cobre	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	$\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4, \text{Cu}^{2+}$	+0,3180
Hidrogênio (SHE)	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	$\text{H}_2 \mid \text{H}^+$	+0,0000

Os eletrodos de referência de calomelano e de prata-cloreto de prata são considerados como de segunda espécie, isto é, constituídos por um metal em contato com sal pouco solúvel desse metal. O de calomelano consiste em mercúrio em contato com cloreto mercurioso, Hg_2Cl_2 , em uma solução de KCl. O de prata-cloreto de prata é construído de um fio de platina revestido de prata, que é, por sua vez, convertido parcialmente em AgCl imerso em solução de ácido clorídrico diluído. O eletrodo de cobre-sulfato de cobre, embora não seja tão preciso quanto os anteriores, é muito usado devido a sua maior resistência a choques. Além disso, ele está menos sujeito a erros devido à polarização. Ele consiste de cobre metálico imerso em solução saturada de sulfato de cobre.

A seguir serão abordadas, de forma resumida, considerações sobre a polarização e passivação na velocidade de corrosão.

2.3.5 Polarização

A polarização é a mudança do potencial de corrosão devido à passagem de uma corrente elétrica (ASTM G15). Nesta situação, o eletrodo sai da sua condição de equilíbrio, tornando-se mais anódico ou mais catódico. A polarização pode ocorrer pela diferença de concentração iônica, diferença de temperatura, diferença de aeração, presença de um meio oxidante ou pela ação de uma fonte externa. No caso de dois diferentes eletrodos imersos em um eletrólito, ocorre uma diminuição na diferença entre os potenciais devido à passagem de corrente em circuito fechado (**figura 2.24**). O aumento do potencial do anodo é chamado de polarização anódica e a redução do potencial do catodo de polarização catódica.

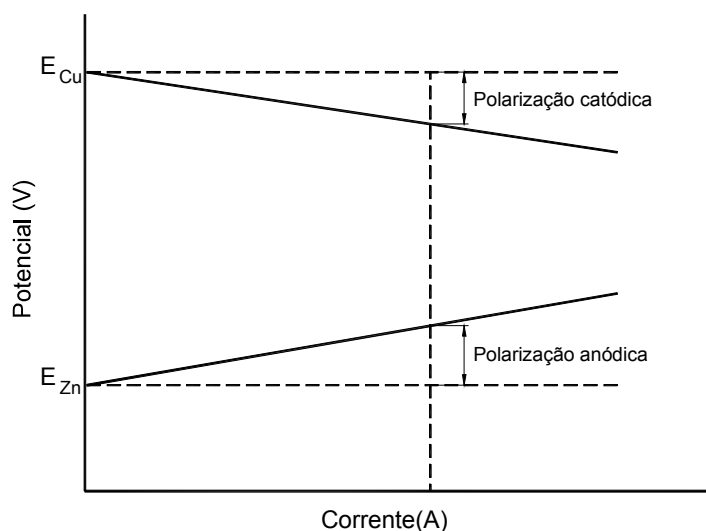


Figura 2.24 - Polarização dos eletrodos de Cu e Zn pela passagem de uma corrente elétrica.

A polarização por concentração é causada pela variação de concentração entre o eletrólito em contato com o eletrodo (interface metal-solução) e o resto da solução. Este gradiente de concentração é atribuído à dificuldade de transporte de massa nesta região, limitando a difusão de íons nas vizinhanças dos eletrodos. Este tipo de polarização decresce com a agitação do eletrólito.

A polarização por ativação ocorre freqüentemente em casos que envolvem eletrodos com redução de íons H^+ ou desprendimento de oxigênio no anodo. Ao mergulhar um metal qualquer situado acima do hidrogênio na série eletromotriz em uma solução aquosa, deveria acontecer desprendimento de hidrogênio, o que geralmente não acontece. Isto por que, na maioria das superfícies metálicas, o hidrogênio tem uma considerável resistência a se desprender como gás. Ao ser produzido pela reação entre o metal e o meio, o gás é fortemente adsorvido pela superfície, acumulando-se aí, como hidrogênio atômico. Apenas quando pequenas quantidades de hidrogênio monoatômico, adsorvidos na superfície metálica, reagirem para formar hidrogênio molecular, haverá desprendimento de gás. A diferença entre o valor de potencial de eletrodo em que se observa realmente o desprendimento do gás e o valor teórico deste potencial é chamado de sobrevoltagem do hidrogênio. Esta grandeza depende da natureza e condições da superfície metálica (quanto mais áspera menor a sobrevoltagem), da temperatura, pressão, natureza e agitação do meio corrosivo (Silva, 1981).

A polarização ôhmica resulta do aumento da resistência entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho. Mudanças na resistividade do eletrólito ou formação de camadas são os responsáveis por este comportamento. A polarização acontece nas regiões anódicas e catódicas, pela ação isolada ou simultânea das causas já citadas, limitando sensivelmente a

intensidade de corrente e retardando o processo de corrosão. Se apenas o anodo sofre polarização, o grau de polarização sofrido por este controla a velocidade de corrosão e, neste caso, diz-se que o sistema está sob controle anódico. Se apenas o catodo se polariza, diz-se que o processo está sob controle catódico. No caso em que, tanto o anodo quanto o catodo sofrem polarização, diz-se que o controle é misto (**figura 2.25**). Outro fator importante na determinação da velocidade de corrosão é a relação entre as áreas do anodo e catodo.

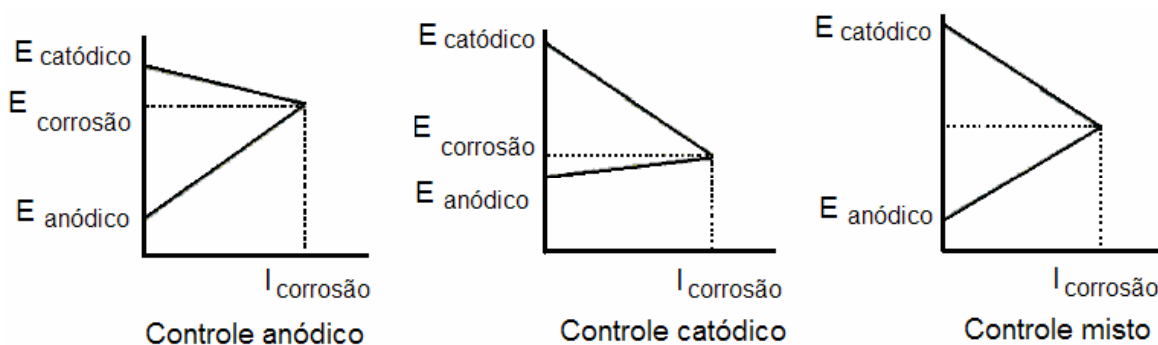


Figura 2.25 - Diagramas de Evans com os tipos de controle em função do processo determinante de polarização (Gentil, 1996).

2.3.6 Passivação

A passivação é um fenômeno no qual um metal exibe um comportamento eletroquímico mais nobre, isto é, menos ativo do que o normalmente previsto. Nestas condições diz-se que o material está no estado apassivado, isto é, o metal resiste satisfatoriamente à corrosão em meio onde, termodinamicamente, ele teria uma grande tendência a sofrer corrosão. Esta redução na velocidade de reação anódica pode ser causada pela formação de camadas de produtos da corrosão ou pela adsorção de oxigênio, íons ou moléculas na superfície do metal (Gentil, 1996). Independente da causa, sabe-se que a passivação produz um filme protetor que impede o contato do metal com o meio corrosivo, reduzindo a corrente de dissolução a valores desprezíveis.

O processo de passivação depende do material e do meio em que ele se encontra. Alguns metais e ligas, como por exemplo, o cromo, níquel, molibdênio, titânio, zircônio, alumínio e os aços inoxidáveis se passivam ao ar. Outros sofrem passivação em meios específicos, tais como: chumbo em ácido sulfúrico, magnésio em água e ferro em ácido nítrico concentrado (Gentil, 1996). O tipo de camada formada terá grande influência no comportamento do material quanto à passivação. O valor protetor significativo da camada dependerá de suas propriedades no que se refere ao recobrimento do suporte metálico, à porosidade, à aderência, e à coerência com o material de base (Silva, 1981). No caso do ferro

puro, a camada que se forma é porosa e facilmente destruída. Já para ligas com cromo acima de 12%, a passivação é aderida de forma bem estável. O alumínio exposto ao ar forma imediatamente uma camada de óxido metálico, Al_2O_3 , que é dura, aderente, protetora, cristalina e transparente. O filme de óxido formado pode ser destruído facilmente por efeito mecânico, eletroquímico ou químico. Em ligas de cromo, aço inoxidável e alumínio, passiváveis ao ar, a passividade pode ser destruída pelo contato com íons de cloreto. Mecanicamente, a perda de passividade se dá pelo dobramento, riscos, impactos ou tração do substrato metálico. Uma vez destruída, a capacidade de reestruturação da camada ditará o comportamento do material quanto à corrosão.

Uma ferramenta muito importante na identificação de sistemas metal/meios passiváveis é a curva de polarização anódica. Curvas clássicas encontradas em sistemas de interesse para corrosão têm o aspecto como a mostrada na **figura 2.26**. Um parâmetro importante nesta curva é a corrente crítica, isto é, corrente atingida durante a polarização quando o material inicia o processo de passivação. Outras regiões são: a região transpassiva, acima da faixa de potencial passiva, na qual existe um significativo aumento na densidade de corrente (aumento na taxa de dissolução), quando o potencial aumenta tornando-se mais positivo (nobre). A transição ativa-passiva se dá no potencial correspondente à máxima densidade de corrente de um eletrodo. Em vários sistemas metal-solução (ferro, níquel, cromo, titânio e cobalto), a velocidade das reações eletroquímicas aumenta com o aumento do potencial até um valor crítico E_{pp} , onde, acima deste a velocidade de corrosão diminui para valores muito baixos, denominado de densidade de corrente passiva. O potencial é chamado de potencial de passivação e a corrente é chamada de densidade de corrente crítica.

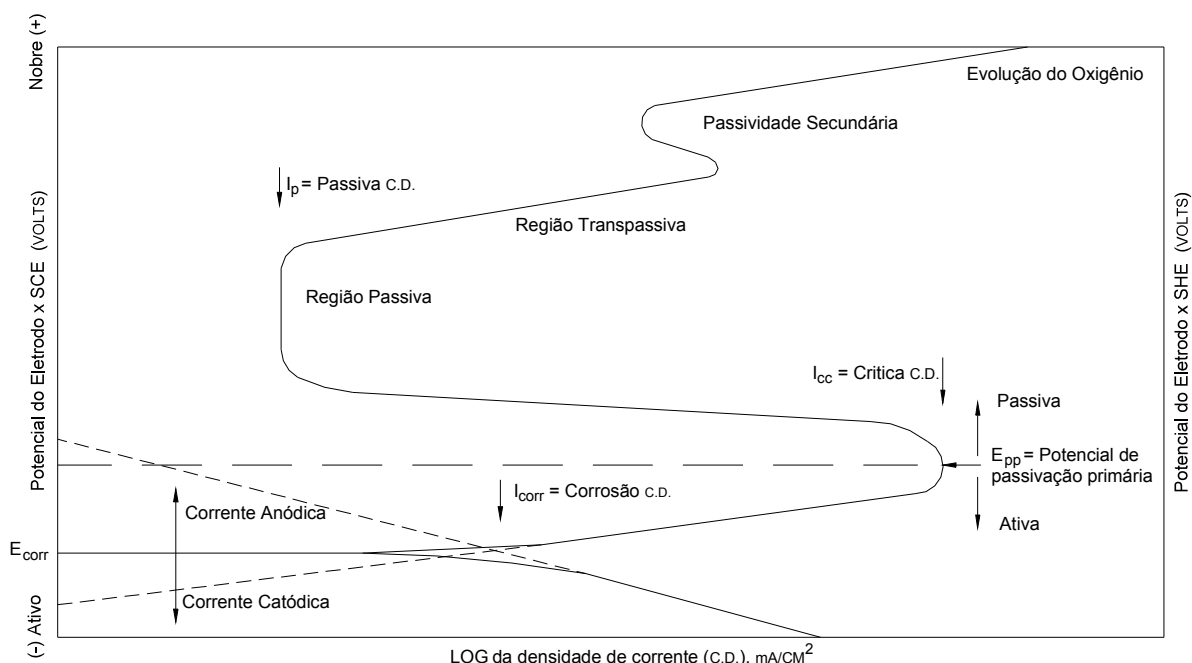


Figura 2.26 - Curva de polarização potenciostática completa (ASTM G3-89).

Estas curvas são determinadas utilizando-se equipamentos eletrônicos (potenciostatos/galvanostatos), que consistem basicamente de uma fonte de tensão ou de corrente estabilizada, onde são acoplados um amperímetro e um voltímetro de alta impedância. Uma montagem típica, chamada de célula de três eletrodos, consiste de um eletrodo de trabalho (material a ser testado), um eletrodo de referência e um eletrodo auxiliar (**figura 2.27**). Este tipo de ligação é largamente usado em medições de potencial em laboratório e em campo. O eletrodo auxiliar deve ser feito de material inerte ao eletrólito, mesmo sob forte polarização anódica. Em geral usa-se platina, entretanto, devido seu alto custo, uma opção é o uso de grafite. É comum o uso de uma ponte salina entre o eletrodo de referência e os demais, com a finalidade de diminuir a difusão entre os eletrólitos, evitando assim, que o meio em que se está realizando o ensaio seja contaminado. As medições devem ser feitas o mais próximo da superfície do eletrodo de trabalho, com o objetivo de eliminar a contribuição ôhmica da solução. As normas ASTM G5 e G59 apresentam a metodologia para as medições eletroquímicas e obtenção das curvas de polarização.

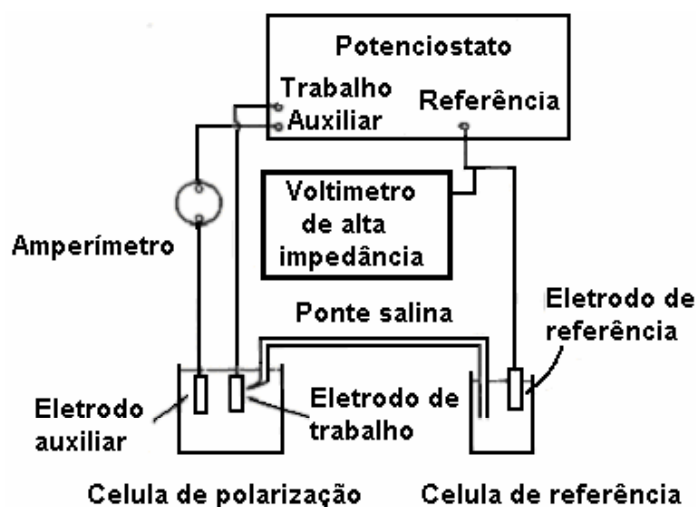


Figura 2.27 – Diagrama esquemático de uma montagem típica de célula de polarização.

2.3.7 Diagramas de Pourbaix

Diagramas de Pourbaix são representações gráficas que mostram regiões de estabilidade termodinâmica em sistemas contendo metal em eletrólito aquoso a 25° sob 1 atm. Nestes são identificados os diferentes tipos de produtos da corrosão formados (óxidos) e estabelecidas as condições de passividade, imunidade ou atividade para valores usuais de pH e diferentes valores de potencial eletroquímico (E). Entretanto, por representarem condições de equilíbrio, estes diagramas não podem ser utilizados para prever a velocidade de reação de corrosão, sendo necessária uma análise da cinética das reações e dos produtos de corrosão e

observações na superfície corroída. A **figura 2.28** representa de forma simplificada o diagrama potencial-pH para o sistema ferro-água. Para valores de pH menores que 8 a elevação do potencial será insuficiente para provocar a passivação do ferro. Acima destes valores, o oxigênio reage com o ferro formando um filme de óxido protetor, garantindo assim, a passivação do metal.

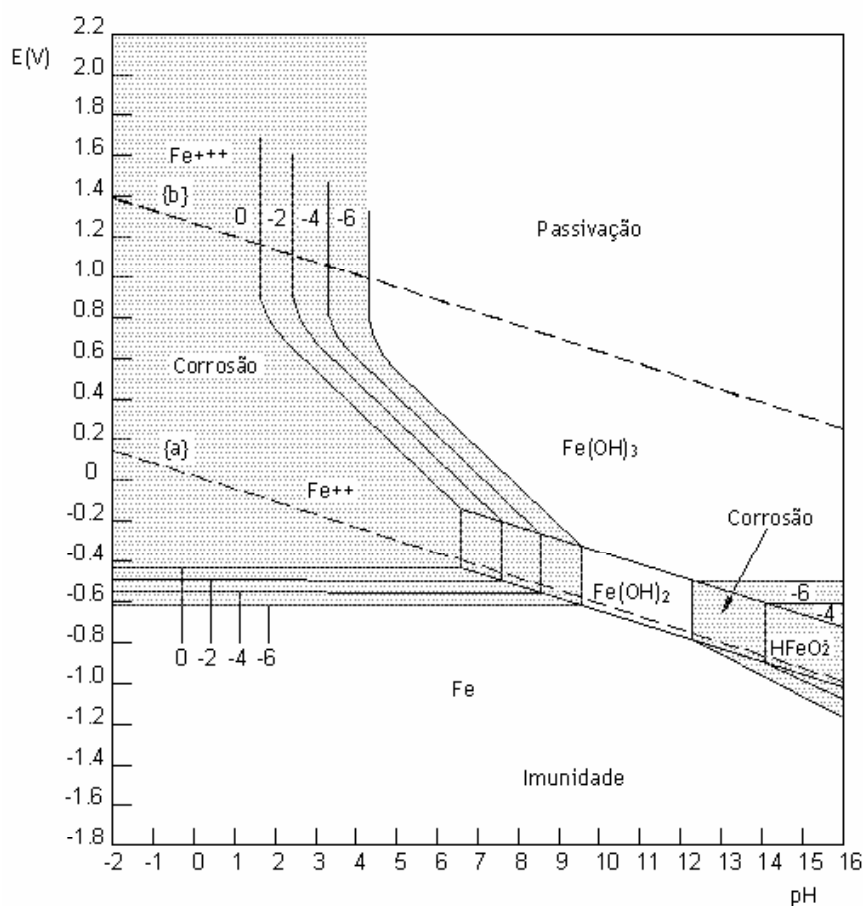


Figura 2.28 – Diagrama de Pourbaix simplificado para o sistema ferro-água, mostrando as zonas de corrosão, passivação e imunidade (Jones, 1996).

2.3.8 Medição de taxa de corrosão

A determinação da taxa de corrosão dos materiais permite que a vida de componentes submetidos a processos corrosivos possa ser estimada. Dois métodos são utilizados freqüentemente para a avaliação da corrosão, especificamente para a corrosão uniforme. Um deles é o método gravimétrico e o outro é o método eletroquímico. Basicamente, o material a ser avaliado é exposto a um meio de corrosão por um determinado período de tempo, limpo e pesado para a determinação de perda de massa. Este método é o mais preciso, mas inconveniente em aplicações industriais devido ao tempo demorado dos ensaios, podendo levar dias ou meses, bem como o grande cuidado que se deve ter na remoção dos produtos de

corrosão durante a limpeza. Por isso, a norma ASTM-G31 descreve os procedimentos de preparação de amostra, instrumentos, condições de teste, métodos de limpeza e avaliação dos resultados de testes de corrosão por imersão baseados na perda de massa. Este método também é utilizado na determinação da taxa de corrosão em ataques localizados, porém, a geometria da amostra de teste e o método de avaliação são bem diferentes.

O método eletroquímico por sua vez permite determinar a taxa de corrosão em poucos minutos através da quantificação da corrente de corrosão anódica que circula no metal no potencial de corrosão (E_{corr}). Esta corrente não pode ser medida diretamente porque, no potencial de corrosão, também circula pelo metal uma corrente catódica de igual valor e de sentido oposto ao da corrente anódica. Assim, a avaliação dos parâmetros cinéticos da corrosão é realizada de forma indireta, utilizando-se como ferramenta a extrapolação da curva de Tafel (**figura 2.29**). Este diagrama é obtido medindo-se a corrente característica durante a polarização catódica ou anódica em células eletroquímicas semelhantes à da **figura 2.27**. Durante a polarização, os fenômenos catódicos e anódicos tornam-se independentes e aproximam-se das retas de Tafel (Jones, 1996). As inclinações de Tafel, porção de linha reta de uma curva de polarização que ocorre usualmente a mais de 50 mV do potencial de circuito aberto, podem ser determinadas e, por extrapolação das retas, a corrente de corrosão calculada pela **equação 2.28** (ASTM G102-89).

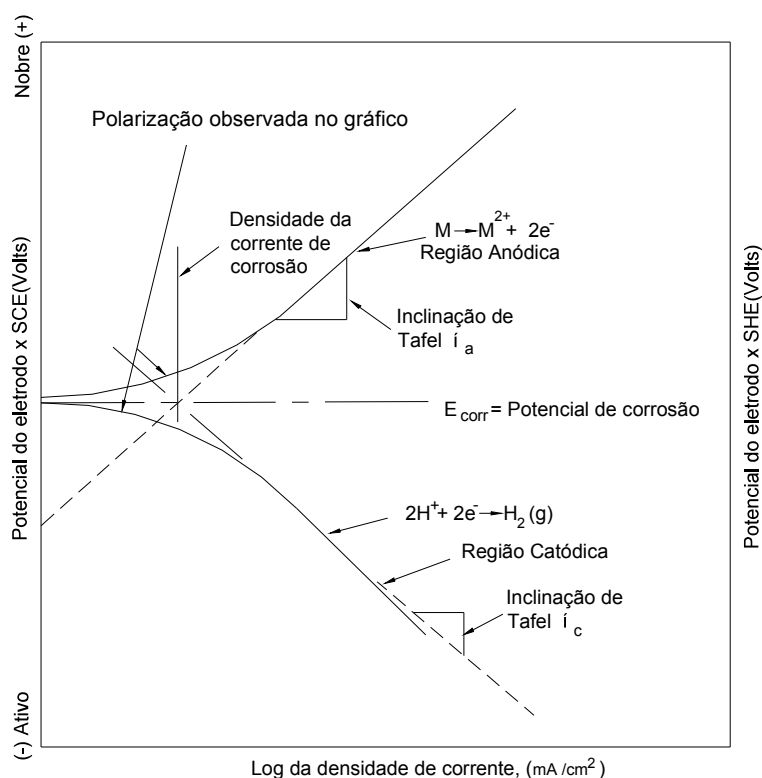


Figura 2.29 – Diagrama de Tafel (ASTM G3-89).

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{\Delta i}{\Delta E} \quad (2.28)$$

onde:

i_{corr} = corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

β_a = inclinação anódica de Tafel;

β_c = inclinação catódica de Tafel;

ΔE = diferença de potencial $E - E_{corr}$, onde E é o potencial da amostras e E_{corr} o potencial de corrosão

Δi = variação da densidade de corrente lida para cada variação de tensão.

$\frac{\Delta i}{\Delta E} = \frac{1}{R_p}$, onde R_p é a resistência linear de polarização dada em $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

A resistência linear de polarização (R_p) é definida como sendo a resistência em que um dado material, exposto a um determinado meio, oferece à oxidação durante a aplicação de um potencial externo. Esta resistência, inversamente proporcional a taxa de corrosão, é obtida pela inclinação da reta do gráfico do potencial-densidade de corrente próxima ao potencial de corrosão (**figura 2.30**).

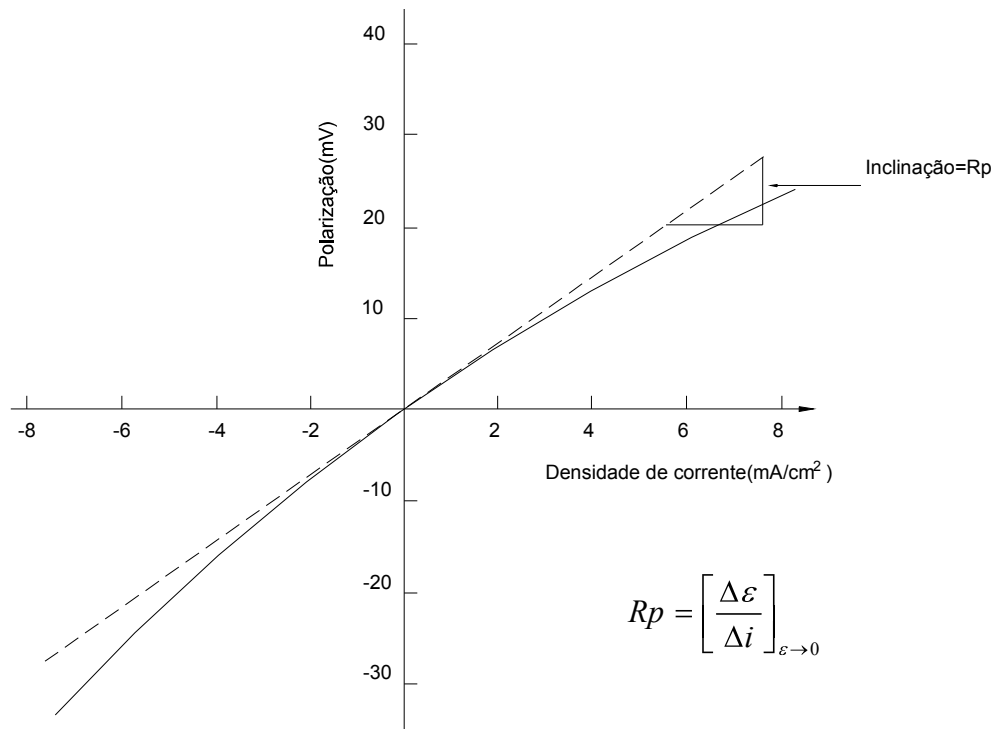


Figura 2.30 – Representação esquemática de um gráfico de polarização linear, potencial-densidade de corrente (ASTM G3-89).

A corrente de corrosão é determinada pela relação inversamente proporcional com o R_p (**equação 2.29**).

$$i_{corr} = 10^6 \frac{B}{R_p} \quad (2.29)$$

Onde:

B = coeficiente de Stern-Geary (V);

i_{corr} = corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$);

R_p = resistência linear de polarização ($\Omega \cdot \text{cm}^2$).

Sendo a constante de proporcionalidade (B) dada pela **equação 2.30**.

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \quad (2.30)$$

Medições mais acuradas das constantes de *Tafel* e do R_p reduzem consideravelmente as incertezas no cálculo das taxas de corrosão utilizando-se parâmetros eletroquímicos. Os valores de densidade de corrente e resistência à polarização podem ser convertidos em taxa de corrosão como especificado pela norma ASTM G-102-89. A taxa de corrosão pode ser expressa pela perda de massa por unidade de área por unidade de tempo ($\text{g}/\text{mm}^2 \cdot \text{min}$) ou ainda pela perda de espessura por unidade de tempo (mm/ano), como é descrito pela norma ASTM-G15. A segunda forma, (taxa de penetração) é muito mais relevante em problemas de engenharia, pois permite estimar a vida útil de equipamentos com base na sua resistência estrutural.

A taxa de corrosão é calcula segundo a **equação 2.31** (ASTM G-102-89). Os valores obtidos só são válidos para corrosão uniforme, não se aplicando para casos de corrosão localizada.

$$TC = 3,27 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{i_{corr} EW}{\rho} \quad (2.31)$$

Onde:

TC = taxa de corrosão (mm/ano).

EW = peso equivalente da liga (g).

ρ = densidade (g/cm^3).

$3,27 \times 10^{-3}$ = constante.

Os valores determinados por este método apresentam uma ótima concordância com os obtidos por métodos não eletroquímicos tais como medição da perda massa, medição da concentração de íons de ferro dissolvidos na solução e quantidade de hidrogênio produzindo na reação de corrosão. Um dos requisitos para utilização deste método é que existam regiões de Tafel bem definidas, ou seja, regiões onde o logaritmo da corrente varie linearmente com o potencial do eletrodo, em pelo menos uma década de corrente (Mccafferty, 2005).

Testes eletroquímicos devem ser realizados, na medida do possível, nas mesmas condições encontradas na prática controlando-se todas as variáveis que possam influenciar significativamente o processo, tais como: agitação do meio corrosivo, temperatura, pressão, gases dissolvidos, pH, entre outros.

Em geral, um aumento na temperatura e/ou na velocidade de circulação do fluido resulta no aumento da taxa de corrosão. A velocidade pode atuar na remoção de camadas de produtos da corrosão aderidas ao material e que poderiam estar retardando o processo corrosivo (Gentil, 1996). Um aumento na velocidade pode também arrastar uma maior quantidade de oxigênio para a área catódica funcionando como um despolarizante e conseqüentemente, acelerando o processo corrosivo. Em alguns casos, o movimento do eletrólito pode ser benéfico pela homogeneização do meio impedindo a formação de pilhas de concentração. O aumento da temperatura pode acelerar a corrosão pela diminuição da polarização e da sobretensão, pelo aumento da condutividade do eletrólito e da velocidade de difusão de íons. Em alguns casos pode-se diminuir a solubilidade de oxigênio na água retardando o processo corrosivo.

Quanto menor o pH e maior a concentração de oxigênio mais intensa será a corrosão. Entretanto, dependendo da situação, o oxigênio pode tanto acelerar o processo químico da corrosão, quanto proteger a superfície do metal pela formação de camadas de óxidos, como por exemplo, Cr_2O_3 , Al_2O_3 e TiO_2 , ou, pela formação de uma película de oxigênio adsorvido sobre o material metálico, tornando o metal passivo (Gentil, 1996).

2.4 NITRETAÇÃO

Nitretação é um processo termoquímico, aplicado a substratos metálicos (geralmente ferrosos), em que o nitrogênio é introduzido na superfície até certa profundidade formando nitretos de alta dureza, que alteram as propriedades de dureza superficial, resistência à fadiga, desgaste e corrosão do material. O processo é governado basicamente pela difusão, e consiste da formação de finos nitretos dos elementos de liga com alta afinidade pelo nitrogênio, tais como: ferro, cromo, alumínio, molibdênio, vanádio, titânio e tungstênio (Sun e Bell, 1991).

Normalmente, a camada nitretada (**figura 2.31**) é composta de duas regiões, uma superficial denominada de camada de compostos ou camada branca, e a outra logo abaixo desta, de zona de difusão ou precipitação. A camada de compostos é formada essencialmente por nitretos de ferro (γ' -Fe₄N e/ou ϵ -Fe₂₋₃N) e sua presença ou não depende dos parâmetros de tratamento, principalmente da concentração de nitrogênio. A zona de difusão pode ser descrita como a microestrutura original do núcleo do metal, onde o nitrogênio pode ser encontrado intersticialmente dissolvido dentro da ferrita ou sob a forma de precipitados de nitretos de ferro ou de outros elementos de liga presentes no aço tratado. As distorções introduzidas pelo nitrogênio no reticulado aumentam sensivelmente a dureza da peça (Sun e Bell, 1997).

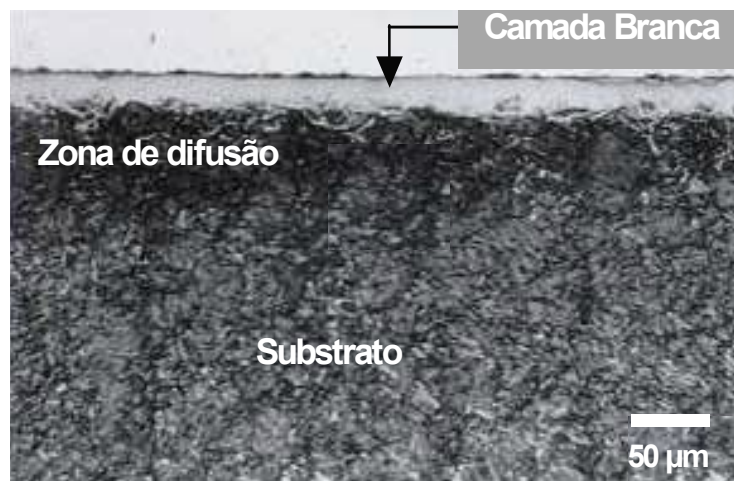


Figura 2.31 – Regiões da camada nitretada do aço 34 CrAlNi 7, beneficiado e nitretado a plasma com 76% de N₂, 550 °C, 3 horas, microscopia óptica.

O processo de nitretação é indicado principalmente quando se deseja melhorar as propriedades superficiais de ferramentas e componentes mecânicos, através da obtenção simultânea de maior dureza, resistência ao desgaste, resistência à fadiga e resistência à corrosão (Alsaran, 2003). Os principais ramos de aplicação deste processo na indústria são: mecânica, automotiva, hidráulica, siderúrgica, bélica, biomédica e de alimentação. Ferramentas e componentes mecânicos tais como: fresas, machos, punções de matrizes, moldes de injeção e extrusão, válvulas, engrenagens, virabrequins, pistões, camisas de cilindro, interior de canos de armas, implantes cirúrgicos, entre outros, são alguns exemplos de aplicações onde a nitretação pode melhorar a eficiência e a vida útil (Pessin, 1999).

Dependendo do meio nitretante, a nitretação pode ser realizada por diferentes processos, tais como líquida ou banho de sais, a gás e a plasma, também conhecida como nitretação iônica (Alsaran, 2003).

A nitretação gasosa, também chamada de processo convencional de nitretação, consiste em submeter às peças a serem tratadas a uma atmosfera controlada rica em nitrogênio produzida pela dissociação da amônia (NH_3) que ocorre próxima à temperatura de 500 °C. Com a saturação de nitrogênio em contato com a superfície quente do material, este é difundido para o interior do substrato, devido ao gradiente de concentração química, formando nitretos. A difusão do nitrogênio é muito lenta e o processo pode durar dezenas de horas (Rocha, 2000).

A nitretação líquida, um processo mais recente que o de nitretação a gás, é feita em banhos de sais fundidos de cianetos, constituído de uma mistura comercial de sais de sódio, 60 a 70%, e de potássio com 30 a 40% em peso da mistura total. Uma característica negativa deste tipo de processo é o caráter poluente. De um modo geral, a nitretação líquida é mais eficiente que a gasosa por obter, em tempos menores, camadas de espessuras semelhantes. Em geral, o tempo de nitretação líquida não excede 180 minutos (Chiaverini, 1990). Na nitretação a gás e em banhos de sais, a quantidade de nitrogênio fornecido pelo meio depende da temperatura, o que limita o uso de baixas temperaturas nestes tipos de processo.

A nitretação iônica ou a plasma é um processo termo-físico-químico, que usa como meio para fornecimento de nitrogênio as características de um plasma gasoso, isto é, de um gás ionizado, composto de uma mistura de nitrogênio e hidrogênio. Neste tratamento, devido às reações físico-químicas, íons são acelerados pelo campo elétrico gerado e bombardeiam a peça (cátodo) com considerável energia cinética, elevando a temperatura até valores da ordem de 500 °C, favoráveis à difusão de nitrogênio. A faixa de temperatura empregada nos processos de nitretação líquida e gasosa é de 500 a 590 °C. Já para a nitretação a plasma, esta faixa é expandida para 350 a 650 °C (Rocha, 2000).

A nitretação a plasma, quando comparada com os outros métodos tradicionais de nitretação, já citados, tem a vantagem de gerar menor distorção dimensional dos componentes, por ser realizada em vácuo e em um menor tempo e temperatura. Além disso, tem-se um melhor controle dos parâmetros do processo, permitindo um melhor controle da espessura e da microestrutura da camada formada (Pessin, 1999). Neste processo tem-se a possibilidade de promover uma camada uniforme, mesmo em peças de formato complexo, permitir a utilização de máscaras mecânicas para seleção das áreas onde não se deseja nitretar, selecionar a formação de nitretos γ' -Fe₄N e ϵ -Fe₂₋₃N para uma camada monofásica, ou até a prevenção da formação da camada branca (zona de compostos).

Recentemente, a técnica tomou um novo impulso com o avanço das técnicas e equipamentos, principalmente os que usam fontes de tensão pulsada. A necessidade de aprimorar o processo a plasma e solucionar os problemas com arcos elétricos na nitretação de peças com geometria complexa levou à aplicação de fontes de potência pulsada, possibilitando um melhor controle das variáveis do processo (Pessin, 1999 e Podgornik e Vizintin, 2000). Com a nitretação à plasma pulsado é possível obter a mesma profundidade de nitretação em tempos menores, quando comparado com a nitretação à plasma contínuo (Podgornik *et al.*, 1998). Problemas de não uniformidade no processo de nitretação à plasma de peças com geometria complexa, ou quando amostras de diferentes geometrias e tamanhos são tratadas simultaneamente, também podem ser melhor controlados ou minimizados com o uso do plasma pulsado (Ataýde *et al.*, 2003). Outra característica e vantagem da nitretação à plasma é que se trata de um processo limpo, que não produz contaminação ambiental, por usar baixa quantidade de gases neutros.

2.4.1 Nitretação à plasma

O processo de nitretação à plasma é realizado em um reator constituído de uma câmara, na qual o ar atmosférico é substituído pela mistura gasosa nitretante (N₂ e H₂), à baixa pressão, isto é, entre 0,002 a 0,014 kgf/cm² (**figura 2.32**). A mistura é ionizada por meio da aplicação de uma diferença de potencial elétrico (400 a 1000 V) entre a peça a ser tratada (cátodo) e a câmara do reator, geralmente usada como ânodo (Pessin, 1999).

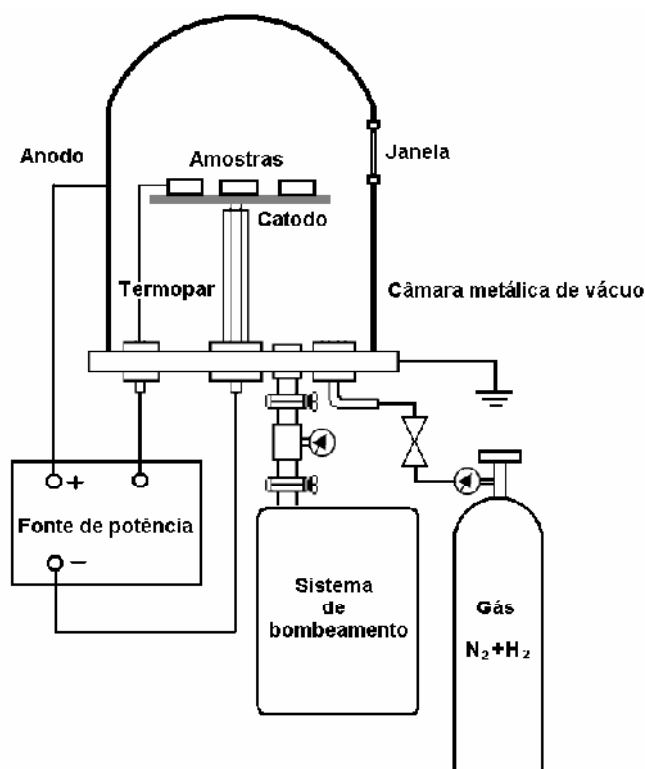


Figura 2.32 – Representação esquemática de um sistema de nitretação iônica.

Na interface plasma-metal ocorrem fenômenos responsáveis pela difusão do nitrogênio para o interior do substrato (**figura 2.33**). Os íons formados a partir da ionização do gás são acelerados na direção da peça (cátodo), produzindo além do aquecimento da peça, a pulverização da superfície do componente, adsorção gasosa e difusão de nitrogênio no substrato (Rocha, 2000).

No modelo descrito por Köbel, citado por Pessin (1999), a pulverização consiste do arrancamento de átomos metálicos (Fe, Cr, Mo, Al, W) e não metálicos (N, C, O) da superfície da amostra, pelos íons de nitrogênio. Na sequência, os átomos de ferro arrancados combinam-se com o nitrogênio ativo do plasma (N e N_2^+) próximo à superfície da amostra formando FeN. O nitreto de ferro (FeN) formado no plasma se condensa na superfície da peça entre 400 e 600 °C e, por ser instável, decompõe-se nos nitretos de ferro, com menor teor de nitrogênio, nas formas Fe_2N , Fe_3N , Fe_4N , também metaestáveis (Chatterjee-Fischer *et al.*, 1995). Parte do excesso do nitrogênio liberado desta decomposição é difundido na estrutura do material e parte retorna ao plasma.

A pulverização e a deposição dependem fortemente da mistura dos gases, da voltagem, da pressão e do ciclo de voltagem pulsada usada na nitretação. Estes parâmetros definem as características e tipo de estrutura formada na camada nitretada (Pessin, 1999).

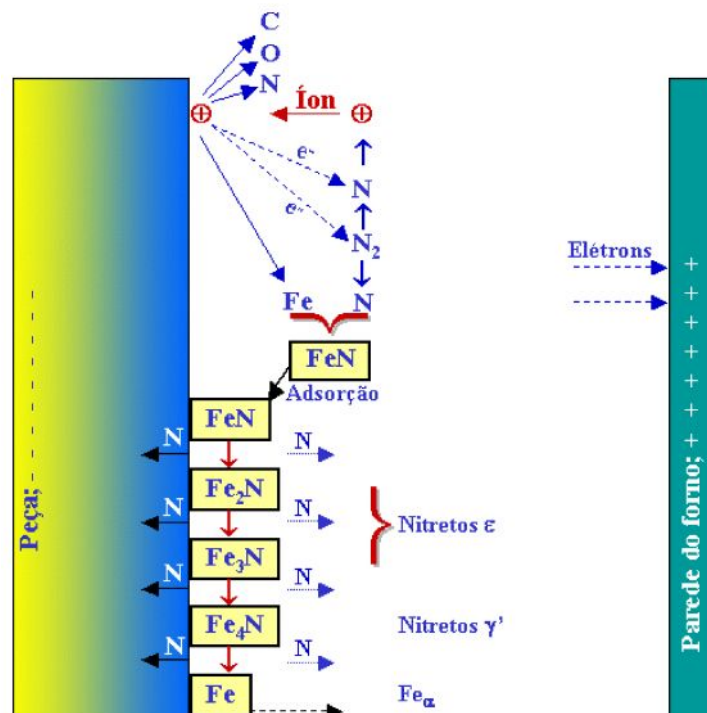


Figura 2.33 – Possíveis reações físico-químicas na superfície do substrato a ser nitretado (Chatterjee-Fischer *et al.*, 1995).

2.4.2. Estrutura e formação da camada nitretada

A **figura 2.34** apresenta o diagrama de fase Fe-N, o qual é considerado metaestável na temperatura ambiente. Neste sistema pode-se observar que há três fases intermediárias: Fe_4N (γ'), Fe_{2-3}N (ϵ) e $\text{Fe}_2\text{N}(\xi)$. Na faixa de temperatura normalmente usada na nitretação, o nitrogênio se dissolve no ferro até concentrações de 0,1% em peso, enquanto que à temperatura ambiente ela é aproximadamente $10^{-4}\%$ em peso. Acima deste valor são formados nitretos γ' (Fe_4N) e estrutura cúbica de face centrada. Para concentrações de nitrogênio maior que 6%, forma-se o nitreto ϵ , de composição estequiométrica Fe_xN ($2 < x < 3,2$) e estrutura hexagonal compacta. Abaixo de 500 °C, nitretos ξ começam a se formar. O conteúdo de nitrogênio desta fase está em torno de 11% e sua fórmula química é Fe_2N , com célula unitária ortorrômbica (Rocha, 1996).

Assim como no sistema Fe-C, as fases correspondentes à ferrita, austenita e martensita, no sistema Fe-N se dividem em α (nitroferrita), γ (nitroaustenita) e α' (nitromartensita) (Bermudez, 1999). Um nitreto de transição metaestável Fe_8N (α'') se forma em baixas temperaturas (Raghavan, citado por Bermudez, 1999).

A nitroferrita é constituída de uma solução sólida de nitrogênio no ferro α (ccc) com limite de solubilidade de 0,1% em peso a 590 °C. A nitroaustenita é uma solução sólida de nitrogênio no Ferro γ (cfc) com solubilidade máxima de nitrogênio de 2,8% em peso a 650 °C.

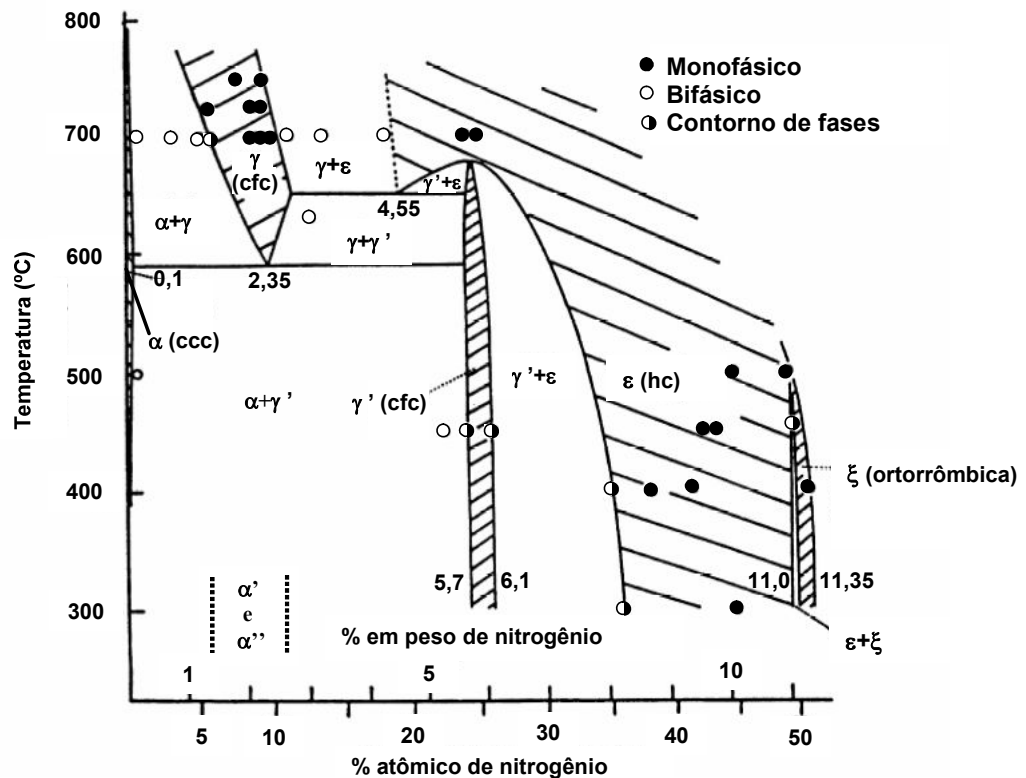


Figura 2.34 – Diagrama de fase do sistema binário Fe-N, em percentagem atômica e percentagem em peso de nitrogênio (Leineweber *et al.*, 2000).

Zona de compostos é o termo utilizado para denominar a camada mais externa gerada pela nitretação. Esta consiste de uma combinação intermetálica de ferro e nitrogênio, na forma de nitreto γ' (Fe_4N) e/ou de nitreto ε (Fe_{2-3}N). Também é denominada de camada branca por apresentar-se com coloração branca quando submetida ao exame por microscopia óptica, por não reagir ao ataque químico (geralmente nital 5%) usado na preparação metalográfica (**figura 2.31**). A camada branca se desenvolve na superfície quando a taxa de deposição de nitrogênio nesta é maior que a sua adsorção e difusão para o interior da peça. O crescimento da zona de compostos se dá pelo avanço da interface dentro da zona de difusão e este fenômeno é governado pela difusão do nitrogênio na zona de compostos (Rocha, 2002). A formação desta camada pode ser totalmente suprimida na nitretação à plasma, dependendo dos parâmetros de ajuste do tratamento, principalmente pela redução da razão entre nitrogênio e hidrogênio na mistura durante a nitretação.

Um controle preciso da mistura gasosa permite que a composição e formação da camada de compostos (camada branca) sejam controladas. Um nitreto monofásico γ' (Fe_4N) será produzido somente se o potencial de nitretação for suficientemente baixo ou a temperatura alta. Uma camada formada somente por nitreto γ' (Fe_4N) é mais indicada para

aplicações em componentes submetidos a carregamentos severos (Podgornik, 1994). Aumentado-se o potencial de nitretação ou o tempo de nitretação, a fase ε (Fe_{2-3}N) será formada na camada (Antônio, 1999), sendo esta indicada para o aumento da resistência ao desgaste e fadiga em aplicações que são livres de choques mecânicos e de altas tensões.

A camada branca com nitretos γ' (Fe_4N) e ε (Fe_{2-3}N) também pode ser formada dependendo do potencial de nitrogênio ou atividade do plasma. Esta camada pode apresentar maior resistência à abrasão, porém está sujeita a lascamentos e fissurações durante serviços sob alta intensidade de carga (Bermudez, 1999). Quando estas duas fases coexistem devido à fraca adesão entre elas e à diferença de coeficiente de expansão térmica nas duas fases, a camada branca é susceptível à fratura (O'Brein, citado por Rocha, 1996).

Abaixo da zona de compostos encontra-se a zona de difusão, que atinge, dependendo dos parâmetros de tratamento, uma profundidade de até 1 mm. Esta camada responde principalmente pela melhoria das propriedades de dureza e fadiga de alto ciclo (Menthe *et al.*, 2000). A camada é formada por nitrogênio dissolvido na matriz ferrítica e finos nitretos de ferro e de outros elementos de liga com muita afinidade com o nitrogênio, tais como: Al, Cr, Mo e Ni. Quando o limite de solubilidade do nitrogênio no ferro é excedido, são formados precipitados que distorcem a rede, produzindo camadas nitretadas com maior resistência à fadiga (Podgornik e Vizintin, 2001). A elevação na dureza dentro da zona de difusão é, então, atribuída à geração e nucleação de discordâncias e o bloqueio destas pelos precipitados.

Em resumo, a camada nitretada à plasma é formada por uma zona de difusão, com ou sem zona de compostos. A constituição da camada formada depende dos parâmetros de processo empregados.

2.4.3 Parâmetros de controle

Dependendo dos parâmetros de processo usados na nitretação, diferentes estruturas podem ser obtidas, resultando em diferentes comportamentos tribológicos (Marianne, 1987). Por ser um processo difusivo, os principais fatores que determinam a estrutura, e conseqüentemente, a dureza e a profundidade da camada nitretada, são: tempo, temperatura, pressão, atividade do nitrogênio e composição do aço. Estes parâmetros não são independentes entre si e podem ter diferentes interações.

Através da variação destes parâmetros é possível obter uma condição de tratamento em que a camada endurecida apresente uma resistência mecânica ideal para uma determinada aplicação. Como por exemplo, parâmetros que evitem a formação da camada branca, que pode, dependendo das condições impostas, falhar em serviço. Com relação à reprodutibilidade do tratamento, é importante controlar alguns parâmetros, tais como:

distribuição de temperatura na câmara de tratamento, tempo de tratamento, a mistura e o fluxo de gás dentro da câmara, a voltagem e a densidade de corrente aplicada.

Na nitretação à plasma, as condições geradas proporcionam um suprimento de nitrogênio mais ativo que na nitretação convencional. Dependendo do material e da estrutura desejada, são usados como gases de tratamento amônia e misturas de gases metano, nitrogênio e hidrogênio. Comparando-se amostras de aço rápido AISI M2 submetida a nitretação líquida em banhos de sais por 20 minutos, a uma temperatura de 500 °C, com outra do mesmo aço tratada por nitretação à plasma 5%N₂ à mesma temperatura e tempo, a camada branca obtida com a nitretação líquida apresentou uma espessura de 5 µm, enquanto que na nitretação a plasma a espessura foi de 24 µm, ou seja 4,8 vezes maior (Rocha, 1996). Com relação à formação e crescimento da camada branca, existe um potencial crítico de nitrogênio (N₂), no qual, abaixo dele, a camada branca não se forma (Sun e Bell, 1991). Baixo tempo e percentual de nitrogênio garantem a não formação da camada branca. Segundo Pizzolatti, citado por Rocha (1996), na nitretação iônica, o hidrogênio tem o efeito de agente redutor e pulverizador da camada branca. Quando a mistura de gás está acima do valor crítico, uma camada formada por nitretos γ' (Fe₄N) e/ou ϵ (Fe₂₋₃N) é formada na superfície do aço (Alsaran e Çelik, 2001).

O crescimento da camada nitretada depende do tempo e da temperatura. Quanto maior o tempo e/ou a temperatura, maior a espessura da zona de compostos e profundidade da camada nitretada (Alsaran e Çelik, 2001 e Karamis, 1991). O tempo do tratamento vai de 10 minutos até 50 horas e depende do material, da microestrutura e da profundidade desejada para a camada endurecida. A temperatura de tratamento é selecionada numa faixa de 400 até 600°C, dependendo do material da peça, de tratamentos térmicos anteriores e da microestrutura desejada na camada endurecida (Rocha, 1996). Segundo Alsaran e Çelik (2001), a dureza superficial também depende fortemente da temperatura. Períodos de tempo de tratamento muito longos e o uso de maiores temperaturas resultam em menor dureza superficial em consequência do crescimento dos precipitados e revenimento da matriz. Longos tempos de tratamento também produzem camadas de maior espessura, porém menos efetivas para prevenir o desgaste (Karamis, 1991). Neste caso, existe uma combinação específica de dureza e espessura da camada nitretada que garante um mínimo de perda de massa.

Em peças de geometria complexa, a cobertura de todas as peças pelo plasma e um cuidadoso controle da temperatura e da densidade de corrente é essencial para garantir a reprodutibilidade do processo. Nos casos em que o processo é realizado com a aplicação de uma fonte pulsada, a frequência bem como a duração dos tempos de pulso e pausa, relacionados pelo fator de trabalho, também configuram parâmetros de controle do processo (Pessin, 1999).

2.4.4 Propriedades das camadas nitretadas

O processo de nitretação tem sido amplamente usado para melhorar as propriedades de superfície de uma extensa variedade de materiais. Dentre as propriedades conferidas aos aços nitretados são citadas o aumento da dureza superficial, da resistência ao desgaste, da resistência à fadiga e da resistência à corrosão (Menthe *et al.*, 2000).

Atribui-se à região da camada branca o aumento das características tribológicas e anticorrosão, dependendo do tipo de nitreto de ferro formado (Chyou e Shih, 1990). O aumento da resistência à fadiga é atribuída à formação de uma tensão de compressão interna na zona de difusão (Podgornik e Vizintin, 2001). Esta leva a uma redução na tensão de tração efetiva responsável pela formação e propagação de trincas (Menthe *et al.*, 2000).

Em geral, é desejável a obtenção de uma camada nitretada sem camada branca, isto porque apesar de muito dura, esta estrutura também é frágil (Podgornik *et al.*, 1998). Entretanto, isso vai depender do tipo de nitreto formado. O nitreto do tipo ϵ (Fe_{2-3}N , Fe_3N) é mais duro, poroso, frágil e apresenta boa resistência à corrosão (Huchel & Dressler, citado por Bermudez, 1999). Já o nitreto γ' (Fe_4N) apresenta uma estrutura mais densa e tenaz (Karamis e Gerçekcioglu, 2000) e, quando comparado com o nitreto do tipo ϵ (Fe_{2-3}N , Fe_3N), em geral é aquele desejável no aumento da resistência ao desgaste adesivo (Karamis, 1991).

A seguir são apresentadas características importantes da camada nitretada, que influenciam o comportamento de peças na execução de trabalhos na indústria, sendo estas sumarizadas na **tabela 2.5**.

Tabela 2.5 – Relação entre as propriedades da camada nitretada e o comportamento em serviço (Huchel & Dressler citado por Bermudez, 1999).

Camada nitretada	Propriedades	Comportamento em trabalho
Camada branca Fe_4N (γ')	Mais tenaz/dútil	Resistência ao desgaste adesivo
	Características antiaderentes	
	Alta dureza	
Camada branca Fe_{2-3}N (ϵ)	Elevada dureza	Resistência ao desgaste abrasivo e resistência à corrosão
	Baixo coeficiente de atrito	
	Passível a oxidação	
Zona de difusão	Elevada resistência	Melhor resistência à fadiga de contato e torção/flexão, estabilidade dimensional e resistência à fadiga térmica.
	Tensão residual de compressão	
	Resistência a quente	

Dureza

Com relação à alta dureza superficial obtida após a nitretação, esta é relacionada com a formação de nitretos na superfície do substrato e de precipitados finamente dispersos na matriz que distorcem o reticulado. Segundo Pessin (1999), todos os aços são capazes de formar nitretos de ferro na presença de nitrogênio. O nível de dureza e profundidade atingida pela camada nitretada depende dos elementos de liga formadores de nitreto e da dureza original do material nitretado. Segundo Karamis (1991), aços de alta liga produzem camadas mais duras e mais finas em relação aos aços de baixa liga. Sugere-se, que a formação de grandes quantidades de fases ricas em nitretos dificulta a difusão de átomos de nitrogênio intersticiais no substrato. Comparando-se o aço ANBT 1020 com o ABNT 8620 nitretado à plasma com mistura rica em nitrogênio, o segundo apresenta maior dureza superficial devido à presença de elementos de liga, em especial o cromo, que tem tendência a formar nitretos de cromo (Antônio, 1999). Quanto maior o tempo ou temperatura de nitretação, maior a profundidade de endurecimento, todavia, a máxima dureza atingida na superfície pode diminuir (Karamis, 1991).

A camada branca formada de nitretos γ' -Fe₄N e/ou ϵ -Fe₂₋₃N apresenta uma dureza relativamente alta (900-1200HV), todavia, ela pode ser fragmentada em serviço. A estrutura mista (γ' -Fe₄N + ϵ -Fe₂₋₃N) possui uma alta tensão interna que, particularmente em condições tribológicas envolvendo carregamento por impacto, pode ser fragmentada, causando aumento no desgaste (Bell *et al.*, 2000).

Segundo Zum Gahr (1987), o aumento da dureza pode influenciar na adesão, na abrasão e na resistência à fadiga, diminuindo o desgaste. Porém, o efeito da dureza no desgaste é relativamente complexo pelo fato de que diferentes mecanismos podem prevalecer, dependendo das condições operacionais do componente tratado. Além disso, diferentes combinações de materiais, do corpo e contra-corpo, podem resultar em diferentes tendências à adesão e/ou diferentes mecanismos de desgaste, ficando o efeito da dureza mascarado por outras variáveis.

Segundo Karamis (1991), a dureza superficial é mais importante que a profundidade da camada obtida, porém, uma espessura mínima é necessária para garantir a capacidade de suporte da camada dura. Longos tempos de tratamento produzem menor dureza superficial e camadas de maior espessura, porém menos efetiva para prevenir o desgaste (Karamis, 1991). Existe uma combinação específica de dureza e espessura de camada nitretada que garante um mínimo de perda de massa.

Resistência à fadiga

O aumento da resistência à fadiga com a nitretação é um fenômeno bem conhecido para diferentes tipos de aços e é atribuída à formação de uma tensão de compressão interna durante o tratamento (Menthe *et al.*, 2000). A saturação de átomos de nitrogênio no reticulado de ferro e a formação de precipitados na zona de difusão introduzem tensões residuais compressivas na superfície, e tensões residuais trativas no núcleo, que diminuem a tensão efetiva gerada na peça durante o serviço (Li *et al.*, 2000). A resposta do aço ao tratamento depende principalmente da sua composição. Podgornik e Vizintin (2001) ao comparar aços com e sem alumínio, A355 (34 CrAlMo 5) e AISI 4140 (42 CrMo 4), verificaram que a presença desse elemento resulta em maior dureza superficial e maior tensão residual. Foram verificadas tensões residuais compressivas entre 200 e 250 MPa, não havendo diferenças significativas entre tensões residuais entre amostras tratadas com plasma pulsado e plasma contínuo (**figura 2.35**).

A tensão residual aumenta com o tempo até um limite máximo e se mantém constante (Cho e Lee, 1980). Materiais contendo alumínio também desenvolvem maior dureza e camadas com maior profundidade, indicando melhor nitretabilidade (Karamis, 1991).

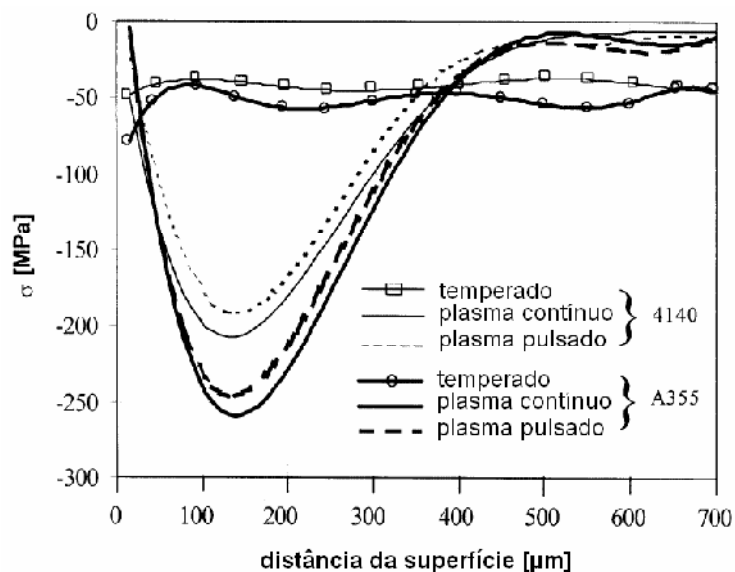


Figura 2.35 - Distribuição da tensão residual para diferentes materiais e tratamentos superficiais, AISI 4140 e AISI A355, temperado e nitretado à plasma contínuo e plasma pulsado em mistura de 0,6% N₂-99,4% H₂ a 540 °C (Podgornik e Vizintin, 2001).

Resistência ao desgaste

Em geral, é atribuída à camada nitretada o aumento da resistência ao desgaste (Su e Lin, 1993 e Budinski, 1993) em consequência das modificações superficiais promovidas pela nitretação. Como resultado da nitretação, diferentes estruturas podem ser obtidas, e assim, diferentes comportamentos tribológicos podem ser observados. Praticamente todas as pesquisas envolvendo o comportamento tribológico de camadas nitretadas avaliam apenas o comportamento em relação ao desgaste por deslizamento e alguns trabalhos sobre abrasão, onde o comportamento frágil da camada branca (Alsaran, 2003) e a delaminação da zona de difusão (Podgornik e Vizintin, 2001) são abordados. Poucos trabalhos avaliam a resistência à erosão (Mann e Arya, 2001), bem como são escassos os estudos sobre o comportamento de diferentes estruturas obtidas na nitretação quando submetidos à cavitação (Huang *et al.* 2002). Além disso, existe uma aparente falta de consenso em relação aos efeitos dos tipos de nitretos formados, e presença ou não da camada branca na resistência ao desgaste. Como a resposta ao desgaste depende principalmente do tipo de desgaste e do mecanismo atuante, é importante avaliar e entender qual o efeito da nitretação em cada caso. A seguir, é feita uma breve revisão abordando o comportamento de camadas nitretadas em diferentes tipos de desgaste.

(a) Deslizamento

O desgaste por deslizamento pode ser caracterizado como um movimento relativo entre duas superfícies lisas em contato sob carregamento, onde a superfície desgastada não é riscada pela penetração de asperidades ou por partículas duras (Zum Gahr, 1987). No contato por deslizamento, o desgaste pode ocorrer por adesão, fadiga superficial, reações triboquímicas e/ou abrasão. A formação de partículas de desgaste pode resultar em abrasão, porém, pelo conceito de desgaste por deslizamento, a abrasão não deve ser o mecanismo dominante. O desgaste por deslizamento entre metais tem sido caracterizado por dois tipos de regimes: suave e severo, onde mudanças na carga ou na velocidade de deslizamento podem causar mudanças na taxa de desgaste e a transição entre estes dois regimes (Kato *et al.*, 1994). A classificação suave e severa não especifica a faixa de taxa de desgaste para cada regime. Sob certas condições é possível ter a mesma taxa de desgaste para os regimes suave e severo para a mesma combinação de materiais (Quinn, 1983). O desgaste suave é caracterizado pela formação de superfícies lisas com finas partículas de desgaste oxidadas. Já no desgaste severo, o intenso contato intermetálico resulta em uma superfície bastante rugosa com um coeficiente de atrito relativamente alto. O desgaste severo envolve eventos, tais como:

adesão, deformação plástica, formação de junções e transferência de material entre as superfícies (Zum Gahr, 1987).

Nesta classificação, a nitretação amplia a faixa de desgaste suave para maiores cargas e velocidades, chegando em alguns casos, dependendo da carga, a não exibir a transição de desgaste suave para severo (Kato *et al.*, 1994). Para aços não nitretados com deslizamento sem lubrificação, em geral são identificados três regimes básicos de desgaste, quais sejam: suave (oxidativo), severo (metálico) e extremamente severo (adesão muito severa). Já para aços nitretados verifica-se apenas o regime suave (Sun *et al.*, 1994), e no caso de condições extremas, o suave (oxidativo) e o severo (metálico) (Kato *et al.*, 1994).

Trincas pré-existentes, vazios, ou ainda, novas trincas formadas, são propagadas pela ação de cargas repetidas, que aumentam a deformação subsuperficial, resultando em partículas de desgaste em forma de lâminas (Zum Gahr, 1987). A taxa de propagação de trincas é controlada pelo campo de tensões trativas, onde uma preexistência de uma tensão de compressão pode levar a uma menor tensão efetiva e, conseqüentemente, à inibição da delaminação.

A combinação de alta tensão residual e alta dureza da camada nitretada, neste caso, parece inibir a propagação ou nucleação de trincas até que as cargas atinjam um valor suficientemente alto para que isto aconteça. Com o aumento da espessura da camada branca, observou-se também um aumento da carga crítica na qual ocorre a transição entre desgaste abrasivo e delaminação (Cho e Lee, 1980).

Podgornik e Vizintin (2001) verificaram que quando as condições de teste são mais severas, a vantagem da superfície nitretada em comparação com a temperada se torna mais evidente. Neste caso, o mecanismo de desgaste encontrado foi fadiga subsuperficial, confirmada pela existência de micro trincas a poucos micrômetros abaixo da superfície (**figura 2.36**).

Observa-se que na maioria dos trabalhos a taxa inicial de desgaste de amostras nitretadas é relativamente alta. Isto se deve à destruição da frágil camada branca (zona de compostos) como mostrado por Kato *et al.* (1994) e de Podgornik e Vizintin (2001). Se a camada branca não for capaz de suportar as cargas aplicadas, a sua destruição pode resultar em aumento da taxa de desgaste. Nestes casos recomenda-se que a camada branca seja eliminada.

Kato *et al.*, (1994) produziram mapas de desgaste para aços nitretados baseados na variação de cargas e velocidades de deslizamento. A nitretação foi realizada à gás em atmosfera com amônia por 80 horas, resultando em uma camada branca de 30 μm formada por nitretos do tipo ϵ (Fe_{2-3}N). O desempenho das amostras nitretadas foi bem superior ao das

amostras não tratadas. Entretanto, a camada branca foi rapidamente destruída, ficando o desgaste controlado pela zona de difusão.

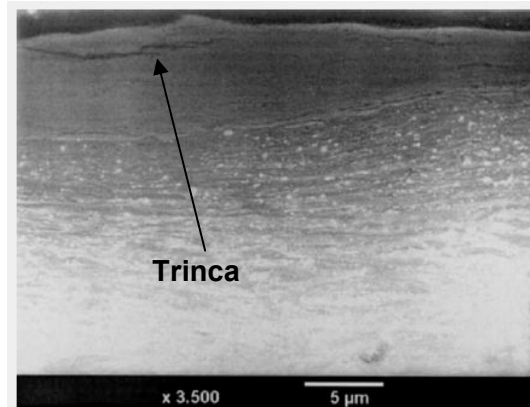


Figura 2.36 - Seção transversal de uma amostra nitretada do aço AISI 4140 após ensaio de desgaste por deslizamento a seco, carga de 100 N e velocidade de 1 m/s (Podgornik e Vizintin, 2001).

Podgornik (1998) realizou testes de deslizamento a seco e à temperatura ambiente em amostras nitretadas do aço AISI 4140 (42 CrMo 4) contra o aço AISI O2 (90 MnCrV 8), e verificou um aumento do desgaste com a presença da camada branca. Foram observados dois regimes de desgaste: um suave nos estágios iniciais, seguido de um regime severo. Em todas as amostras nitretadas, o principal mecanismo de desgaste observado foi a adesão. Porém, a presença de partículas duras produzidas com a quebra da camada branca resultou em um aparente desgaste abrasivo. Este resultado foi encontrado também por Karamis (1991), que investigou o efeito do tempo de nitretação à plasma na espessura da camada branca produzida. Maiores temperaturas e tempos de nitretação resultaram em maior espessura da camada branca. Neste caso, a camada produzida era constituída de nitretos ϵ (Fe_{2-3}N) e γ' (Fe_4N). Segundo Podgornik (1998), uma zona de compostos (camada branca) heterogênea formada pelos nitretos (γ' - Fe_4N e ϵ - Fe_{2-3}N) pode falhar por lascamento quando submetida a uma alta intensidade de carga devido a uma alta tensão interna na região de transição entre as estruturas cristalinas. Além disso, acredita-se que a camada branca, frágil e porosa, possa ser fragmentada, vindo atuar como uma partícula abrasiva, contribuindo assim, para um acentuado desgaste abrasivo (Podgornik *et al.*, 1998 e Karamis, 1991). Entretanto, uma camada branca formada apenas pelo nitreto γ' (mais compacto, isento de porosidades e com maior tenacidade) é considerada benéfica no aumento da resistência ao desgaste, principalmente em aplicações sob condições de baixas cargas (Karamis, 1991). Segundo Edenhofer, citado por Pessin (1999), é desejável uma camada branca monofásica de espessura mínima necessária para

aumentar a resistência ao desgaste. Porém, em situações envolvendo cargas relativamente altas, esta camada branca, pode também ser fragmentada, reduzindo o efeito do aumento da resistência do desgaste (Karamis, 1991).

Assim, em geral, sugere-se nestes casos que a camada branca seja eliminada mecanicamente por retifica da superfície nitretada antes da aplicação do componente, ou pelo uso de uma atmosfera pobre em nitrogênio no tratamento de nitretação.

Entretanto, apesar desta característica de fragilidade da camada branca, no trabalho desenvolvido por Krishnaraj *et al.* (1997), foi verificado que a camada branca formada por nitretos ϵ (Fe_{2-3}N) apresentou uma boa resistência ao desgaste em superfícies em deslizamento. O autor verificou que, quanto mais espessa for a camada, tanto maior será a resistência ao desgaste devido à deformação plástica e à adesão no contato por deslizamento (scuffing). Este tipo de nitreto, devido sua estrutura hexagonal compacta, apresenta um baixo coeficiente de atrito (Krishnaraj *et al.*, 1997).

(b) Abrasão

No desgaste abrasivo existem 4 micromecanismos, que são classificados de acordo com a interação física entre as partículas abrasivas e as superfícies dos materiais: microcorte, microsulcamento, microfadiga e microtrincamento (Zum Gahr, 1987). Microcorte e microsulcamento ocorrem em regiões dúteis, onde a resistência ao desgaste pode ser melhorada pelo aumento da dureza. O microcorte puro resulta na perda de material igual ao volume do sulco de desgaste produzido pela partícula. Já no microsulcamento a superfície do material é apenas deformada plasticamente, formando sulcos. O sulcamento repetido leva à remoção de material pela interação entre os sulcos e/ou por quebra devido a um ciclo de microfadiga de baixa frequência. Por comodidade, esses dois mecanismos têm sido englobados em microsulcamento, como mostrado por Franco (1989).

Em geral, a nitretação aumenta a resistência ao desgaste abrasivo. A alta dureza da camada branca e a resistência à fadiga da zona de difusão são fatores que contribuem para isto (Costa *et al.*, 2001). Entretanto, deve-se considerar que uma microestrutura muito frágil, como da camada branca, pode levar ao aumento do desgaste por microlascamento, quando as partículas provocam tensões altamente concentradas levando à formação e propagação de trincas, e, conseqüentemente, à remoção de grandes fragmentos de detritos da superfície. Assim, como verificado no desgaste por deslizamento, na abrasão a camada branca pode ser prejudicial.

Bermudez (1999) ao avaliar a resistência à abrasão (ensaio do tipo do pino disco com lixa abrasiva de SiC 500 *mesh*) de amostras do aço DIN 1.8550 nitretadas à plasma em uma

mistura de 20%N₂-80%H₂, verificou que o tratamento de nitretação é efetivo na redução da taxa de desgaste abrasivo. Antônio (1999) verificou que o desgaste abrasivo de amostras de aço ABNT 1020 e 8620 sem nitretação é maior que das amostras nitretadas a plasma com mistura rica em nitrogênio (76% N₂ e 24%H₂). O desgaste das amostras do aço ABNT 1020 sem nitretação é quase o dobro do verificado nas amostras nitretadas. Em todas as amostras nitretadas foi verificada a formação de uma camada de compostos (nitretos ϵ e γ'). Segundo Bermudez (1999), a camada branca, constituída somente de nitreto ϵ (Fe₂₋₃N), apresentou melhor resistência ao desgaste abrasivo quando comparada com uma amostra com camada branca formada pelas fases ϵ (Fe₂₋₃N) e γ' (Fe₄N). O autor sugere que a coexistência das duas fases na camada branca pode ter contribuído para a fragilização da mesma, em função do aumento de tensões internas na interface das fases. Segundo Podgornik (1998), esta camada heterogênea, apesar de ser muito dura (950 a 1200 HV), possui uma tensão interna que a torna quebradiça e frágil e que, em serviço, pode levar ao lascamento.

Em sistemas lubrificados, a presença da camada branca porosa pode proporcionar uma melhor lubrificação e diminuição do atrito, contribuindo para o aumento da resistência ao desgaste (Karamis, 2000). Porém, a remoção da camada branca proporcionou uma menor taxa de desgaste abrasivo em aços AISI H13 e 722M24 nitretados.

(c) Erosão

Poucos trabalhos são encontrados na literatura abordando o desempenho de amostras nitretadas com relação a este tipo de desgaste. Rocha (1996) realizou testes de erosão em aço rápido AISI M2 nitretado a plasma. Uma de suas condições de nitretação (mistura de gás com 76%N₂) produziu camada branca e zona de difusão, e outra condição (mistura de gás com 5% N₂) produziu somente zona de difusão. As amostras com camada branca (76%N₂) apresentaram maior perda de massa, quando comparadas com as amostras contendo somente zona de difusão. Segundo Rocha (1996), a camada branca de alta dureza e frágil teria sido arrancada pelo impacto das partículas abrasivas de carboneto de silício. Segundo Mann e Arya (2002), a dureza e a capacidade de absorver impacto da zona de difusão favorece um bom desempenho de amostras nitretadas na erosão.

Mann e Arya (2001) compararam a resistência à erosão entre revestimentos de carboneto de tungstênio depositados por aspersão térmica e os aços nitretados: 12Cr (composição: 0,2% C; 13,2% Cr; 0,55% Ni, 0,55% Mn e 0,30% Si) e 13Cr-4Ni (composição: 0,058% C; 12,06% Cr; 1% Mn; 1% Si; 0,5% Mo e 3,85% Ni). A maior dureza do revestimento (1090-1226HV) proporcionou uma maior resistência ao desgaste deste quando comparado com as amostras nitretadas. Foi observado no revestimento um mecanismo de fratura frágil. Já

nas amostras nitretadas ocorreu um comportamento dútil, com a remoção da camada nitretada sem a presença de trincas.

Relativamente pouco pode ser encontrado na literatura sobre o comportamento de diferentes camadas nitretadas em aços quanto à cavitação. Resultados mais recentes mostram, que a nitretação pode aumentar significativamente a resistência à cavitação de aços de baixa liga (Huang *et al.*, 1989). Esse comportamento foi atribuído à elevada resistência a danos de origem mecânica das zonas de difusão e de compostos (camada branca). Entretanto, a presença da frágil camada branca pode levar a um menor desempenho na resistência à cavitação. Nos casos onde a nitretação foi efetiva no aumento da resistência à cavitação, observou-se a fragmentação da fina camada branca, resultando em uma maior taxa de desgaste nos primeiros instantes do ensaio. Mesmo assim, Huang e Chen (2002) sugerem que a alta dureza da camada branca e o endurecimento por solução sólida da zona de difusão são os responsáveis pela resistência à ação mecânica da cavitação.

Huang e Chen (2002) avaliaram a resistência à cavitação do aço S48C nitretado (composição: 0,48% C; < 0,90% Mn; < 0,20% Si; < 0,45% Cr e < 0,13% Mo). Constituída de uma zona de compostos (6 μm de espessura) formada pelos nitretos ϵ -Fe₃N e γ' -Fe₄N e por uma zona de difusão (20 μm de espessura), a camada nitretada foi testada primeiramente em água destilada e em uma solução de NaCl (3,5% em peso). A taxa de desgaste da amostra nitretada foi menor quando comparada com a amostra beneficiada, sendo que, em solução de NaCl o efeito da nitretação sobre o desgaste foi menos efetivo. Isto ocorre por que o efeito sinérgico entre o ataque mecânico e a corrosão eletroquímica pode intensificar o dano causado pela cavitação. Quando o ensaio de cavitação foi realizado em solução de HCl (3,5% em peso), o desempenho da camada nitretada foi pior que o da amostra apenas beneficiada. Isto por que neste meio a capacidade protetora contra a corrosão da amostra nitretada foi pior que daquela sem tratamento, resultando em um efeito sinérgico entre a corrosão e a cavitação.

Resistência à corrosão

Dependendo do tipo de metal e do meio, a nitretação pode aumentar ou diminuir a resistência à corrosão (Chyou e Shih, 1990). No caso de aços não ligados ou de baixa liga, em geral, o comportamento contra corrosão é melhorado significativamente com a nitretação. Já com relação aos aços inoxidáveis, nem sempre isto é possível. Com a nitretação a plasma é possível manter, ou até mesmo melhorar a resistência à corrosão, mas dependendo dos parâmetros de nitretação e, principalmente, do meio eletrolítico, a resistência à corrosão pode ser reduzida. Segundo Menthe *et al.*, (2000), a nitretação a plasma de aços inoxidáveis austeníticos não altera significativamente a resistência à corrosão. Porém, a diminuição da

resistência à corrosão do material de base pode acontecer devido à transformação de óxido de cromo em precipitados de nitretos de cromo (CrN) ou carbonitretos na superfície (Richter *et al.*, 2000). Isto pode ser evitado ou minimizado pelo uso de baixas temperaturas de processamento (Teichmann *et al.*, 2003).

Uma das explicações para o aumento da resistência à corrosão é que a fina camada de nitretos de ferro formada na superfície do aço nitretado (camada de compostos) pode agir como barreira protetora contra a ação de meios oxidantes e corrosivos (Copola *et al.*, 2002, Rocha, 2000). Um modelo proposto por Chyou e Shih (1990) para explicar este efeito benéfico da nitretação é que o nitrogênio e o cromo agem sinergicamente na formação de uma densa camada protetora responsável pela resistência à corrosão. As curvas de polarização em meio aquoso de HNO_3 e Na_2SO_4 de aços baixa liga obtidas por eles revelam que o tratamento de nitretação aumenta a capacidade de passivação nestas soluções pela formação de um filme que se mantém até um alto potencial anódico. A formação do filme na amostra nitretada foi relacionada com a baixa densidade de corrente passiva observada nestas amostras. Se o efeito protetor da camada nitretada não for efetivo (defeitos ou quebra da camada) ou se o potencial de corrosão desta camada for mais anódico, o desempenho da camada nitretada pode não ser satisfatório (Huang e Chen, 2002). Estes autores avaliaram a resistência à corrosão do aço S48C nitretado (6 μm de zona de compostos formada pelos nitretos $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ e $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$) em água destilada, em uma solução de NaCl (3,5% em peso) e em solução de HCl (3,5% em peso). A maior resistência à corrosão em água destilada e em solução de NaCl (3,5% em peso) das amostras nitretadas é atribuída ao efeito protetor da nitretação contra a corrosão nestas soluções. Já nos ensaios realizados em solução de HCl, o potencial de corrosão e a densidade de corrente de corrosão nas amostras nitretadas foram bem maiores, mostrando que comportamento da camada nitretada é característico de cada eletrólito.

Além do tipo de eletrólito, a resistência à corrosão vai depender da formação de precipitados de diferentes fases ou de uma camada protetora homogênea, ou até mesmo da presença de poros, característica esta peculiar das fases de Fe-N (Weber *et al.*, 1995). Segundo Chatterjee, citado por Pessin (1999), a formação do nitreto de ferro ϵ (Fe_{2-3}N) na camada de compostos resulta em maior resistência à corrosão, quando comparado com o nitreto γ' . Este resultado não corrobora com os de Weber *et al.*, (1995), que verificou um melhor desempenho para o nitreto γ' (Fe_4N). Apesar do nitreto γ' (Fe_4N) ser termodinamicamente instável, à temperatura ambiente, quando comparado com o nitreto ϵ (Fe_{2-3}N), Weber acredita que o primeiro tem um efeito mais protetor que o segundo devido a sua estrutura contínua e livre de poros. Segundo ele, uma camada mais densa de nitretos apresenta um melhor resultado com relação à corrosão, enquanto que a diferença entre os tipos de nitretos formados parece ser de menor importância.

2.4.5 Associação da nitretação com outros tratamentos

Na Engenharia de Superfície a combinação de nitretação a plasma com a aplicação de outros revestimentos é caracterizada como um processo denominado “*duplex*”. Esta associação de processos com a nitretação pode levar a um aumento na resistência ao desgaste, à fadiga e à corrosão, bem como a capacidade de suportar maiores carregamentos por parte dos substratos (Klimek *et al.*, 2003).

Camadas nitretadas podem ser utilizadas como substrato para a deposição de outros tipos de revestimentos/filmes de alto desempenho como exemplo. Segundo Kessler *et al.*, (1998), o uso de PVD (Physical Vapor Deposition) associado a nitretação tem um grande potencial técnico e econômico. O uso de processos PVD associados a nitretação possibilita a realização destes em uma mesma linha de produção, devido aos mesmos parâmetros de tratamento (temperatura e pressão) do processo, o que permite a otimização e redução de custos na produção (Rie e Broszeit, 1995).

Dois aspectos fundamentais para garantir um bom desempenho dos componentes revestidos devem ser avaliados: a adesividade dos revestimentos e a capacidade de suporte deste revestimento pelo substrato (Podgornik *et al.*, 2001). Para a deposição de revestimentos típicos, tais como: CrN e TiN, é requerido que, o substrato no qual será aplicado, tenha uma boa capacidade de suporte, evitando a quebra da camada dura. A adesividade entre o revestimento e o material de base também representa uma variável importante (Richter *et al.*, 2000). Devido ao aumento da dureza do substrato, a nitretação melhora a capacidade de suporte do revestimento. Revestimentos de CrN têm uma boa adesividade quando depositado sobre superfícies nitretadas (Beer *et al.*, 2003). Entretanto, sugere-se que antes da deposição a camada branca seja eliminada (Spies *et al.*, 1995).

Revestimentos associados a camadas nitretadas também podem melhorar significativamente a resistência à corrosão (Dingremont *et al.*, 1995). Os filmes gerados pelo processo PVD possuem uma resistência à corrosão intrínseca excelente, entretanto, revestimentos de nitretos podem apresentar defeitos resultantes do processo de obtenção (poros, estruturas colunares e descontinuidades), que podem alterar o desempenho à corrosão (Sanches *et al.*, 2003). Dentre os revestimentos (CrN e Cr₂N), o CrN possui uma densa estrutura orientada com um mínimo de porosidade, podendo proporcionar uma excelente proteção contra a corrosão de aços revestidos em meio salino (Ahn *et al.*, 2002).

CAPÍTULO III

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

O presente trabalho foi desenvolvido conforme seqüência de atividades apresentadas no diagrama de blocos esquematizado na **figura 3.1**.

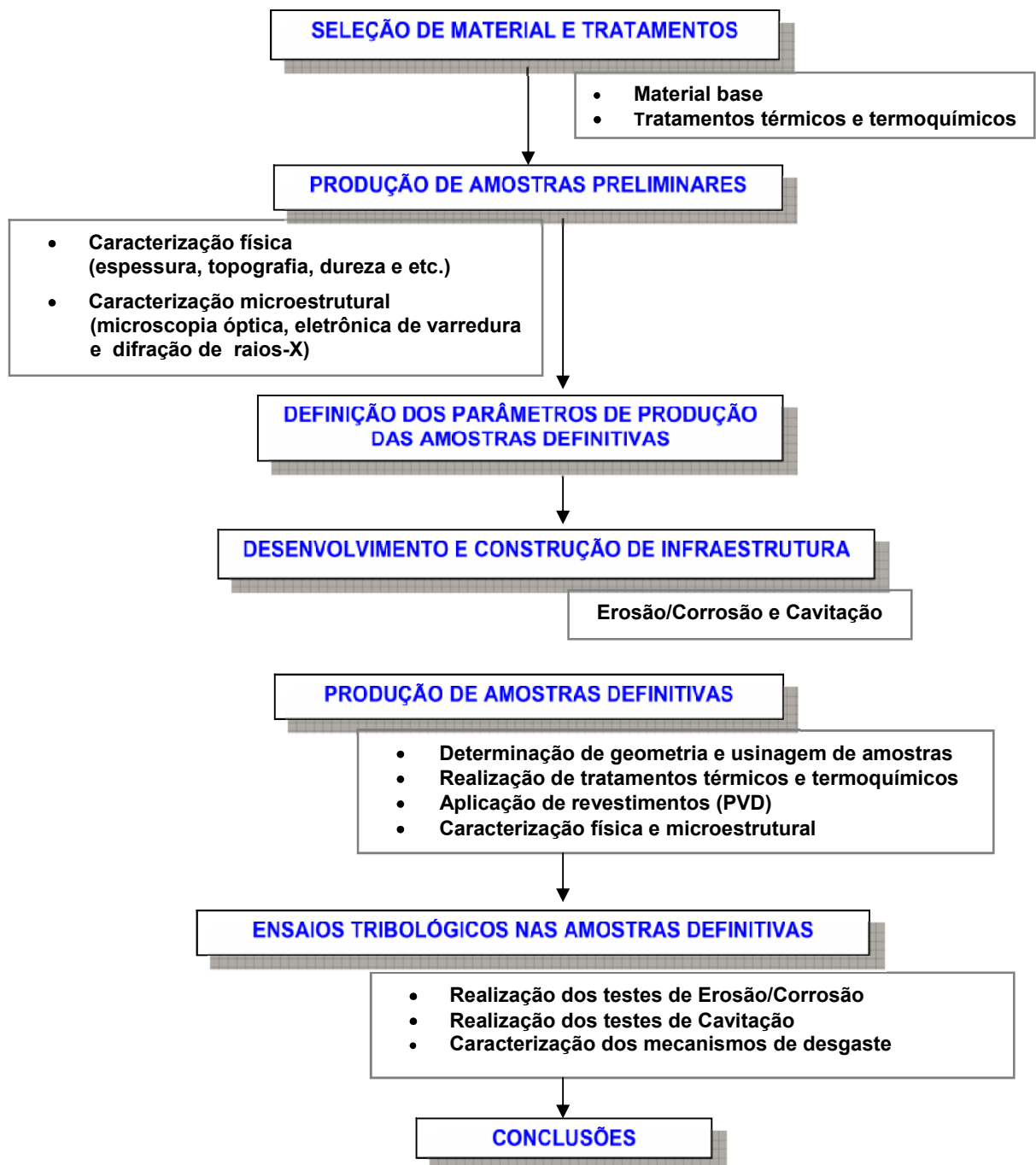


Figura 3.1 – Resumo das etapas adotadas no desenvolvimento do trabalho.

A metodologia adotada incluiu, em uma primeira etapa, o levantamento geral sobre o assunto objetivando-se uma maior compreensão dos fenômenos, bem como verificar quais são os principais tipos de desgaste atuantes no sistema em questão.

Com as informações referentes ao assunto, a etapa seguinte foi a determinação dos materiais, tratamentos térmicos, termoquímicos e revestimentos. Nesta etapa foram confeccionados corpos de prova do mesmo material do rotor da bomba multifásica nos estados beneficiado e normalizado, os quais foram nitretados a plasma em diferentes condições, de forma a obter diferentes constituições na camada tratada. Como rota alternativa ao processo produtivo também foram aplicados sobre amostras nitretadas revestimentos por PVD (*Physical Vapour Deposition*).

Estas amostras preliminares foram caracterizadas física e microestruturalmente e, com base nestes resultados, foram selecionados os parâmetros definitivos de produção dos materiais a serem avaliados nos testes de corrosão, erosão, erosão-corrosão e cavitação.

A produção das amostras definitivas (amostras de testes) incluiu a realização de tratamentos térmicos, usinagem na geometria requerida para os ensaios, realização de tratamentos termoquímicos e aplicação de revestimentos. Após a produção destas amostras foram realizadas novamente medidas de espessuras, dureza e determinação da topografia de superfície das camadas produzidas.

A etapa de caracterização tribológica consistiu da realização de ensaios de desgaste que melhor reproduz os mecanismos de desgaste observados no sistema tribológico. Em uma primeira análise, com base nas características do tribosistema (grande volume e a agressividade dos fluidos presentes: petróleo, gás, água e sólidos ocorrentes) foram selecionados os ensaios de corrosão, erosão por impacto de partículas sólidas, erosão-corrosão e erosão por cavitação.

Os testes de corrosão eletroquímica foram realizados em uma célula convencional com três eletrodos montados em um potenciostato/galvanostato segundo a norma ASTM G5-94. A solução eletrolítica utilizada foi água do mar sintética preparada segundo a norma ASTM D1141-98.

Para a realização dos ensaios de erosão e erosão-corrosão foi construída uma infraestrutura própria composta de um erosímetro, do tipo jato, instrumentado com um potenciostato capaz de monitorar em tempo real o potencial e corrente de corrosão durante os testes. O equipamento em questão foi avaliado com base nos principais parâmetros de teste, quais sejam: velocidade de impacto, ângulo de incidência e concentração de partículas erosivas.

Para a realização dos testes de cavitação utilizou-se de uma infra-estrutura existente no Laboratório de Tribologia e Materiais da Universidade Federal de Uberlândia destinada à

usinagem por ultra-som, a qual foi adaptada para que fosse possível reproduzir os mecanismos da cavitação.

Em todas as etapas deste trabalho, a topografia de superfície e a microscopia eletrônica de varredura foram intensamente utilizadas, principalmente na caracterização dos micromecanismos de desgaste atuantes.

A seguir, apresenta-se detalhadamente a metodologia adotada em cada uma das etapas realizadas neste trabalho.

3.1 – Seleção de materiais e tratamentos

3.1.1 Material

O material utilizado, neste trabalho foi um aço ABNT 8550 (34 CrAlNi 7) da classe “Nitr alloy”, usado na construção de rotores de bombas multifásicas (**figura 2.7**). A seleção de um aço para a nitretação depende da presença de elementos formadores de nitretos, tais como: alumínio, cromo, vanádio, molibdênio e tungstênio. Por isso, os principais aços para nitretação são desta classe de aços, e que combinam aproximadamente 1% de Al com 1 a 1,5% em peso de Cr (Bermudez, 1999). A composição química do aço ABNT 8550 é apresentada na **tabela 3.1**.

Tabela 3.1 – Composição do material (% em peso) usado no rotor ABNT 8550 (34 CrAlNi 7).

C	S	P	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Al
0,300 a 0,370	< 0,035	< 0,025	0,400 a 0,700	< 0,400	1,500 a 1,800	0,850 a 1,150	0,150 a 0,250	0,800 a 1,200

Considerando-se que a microestrutura do substrato pode desempenhar um papel muito importante nas propriedades tribológicas das peças e componentes, foram selecionados dois tratamentos térmicos para o aço ABNT 8550. Um que resultasse em uma microestrutura ferrítica-perlítica, e outro em uma estrutura martensítica. Em seguida, estas estruturas foram nitretadas a plasma, por ser um processo amplamente usado para melhorar as propriedades superficiais de uma grande variedade de materiais e, principalmente, por ser um processo onde se tem o controle sobre a metalurgia da camada nitretada.

Além disso, a ausência de estudos específicos sobre a influência das variáveis de processo de nitretação a plasma nas propriedades mecânicas e tribológicas do aço ABNT 8550 motivou a produção de amostras deste aço em diferentes condições de nitretação. Assim,

foram variados os seguintes parâmetros: composição da mistura gasosa e tempo de nitretação. O ciclo de processamento adotado foi na seguinte ordem: Tratamentos térmicos (têmpera/revenimento e recozimento), Usinagem, Retífica, Lixamento, Polimento, Nitretação a plasma e a Caracterização física e microestrutural. A seguir apresentam-se os detalhes de cada uma dessas etapas.

3.1.2 Tratamentos térmicos

Barras cilíndricas de 30 mm de diâmetro e 300 mm de comprimento do aço ABNT 8550 foram tratadas termicamente em um forno mufla com controle digital, da marca Brasimet, em atmosfera controlada com argônio. Os valores de temperatura e tempo de tratamentos foram selecionados com base no diagrama TTT (tempo-temperatura-transformação) do material, objetivando obter as estruturas martensítica e ferrítica-perlítica (**figura 3.2**). A têmpera foi realizada mediante austenitização a 890 °C por 1 hora, seguida de resfriamento em óleo. A seguir, as amostras foram revenidas em uma temperatura de 640 °C por 1 hora. O revenimento foi realizado cerca de 90 °C acima da temperatura prevista para a nitretação, sendo o valor mínimo recomendado de 30 °C. O recozimento foi realizado a 890 °C por 1 hora e o resfriamento deu-se dentro do forno durante 12 horas, até a temperatura de 530 °C.

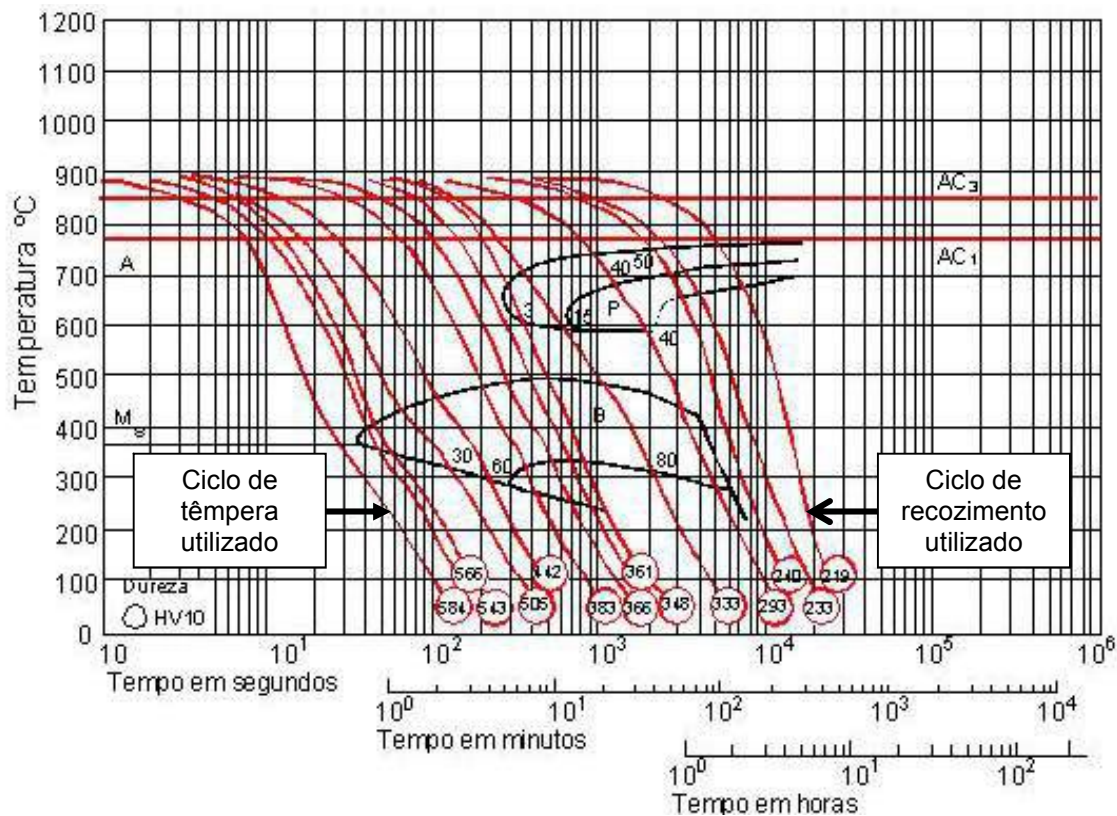


Figura 3.2 – Curva Tempo-Temperatura-Transformação para o aço ABNT 8550 (catálogo da Thyssen Aços Especiais, fornecedor do aço).

Devido à grande quantidade de material a ser tratado, foram realizados diferentes lotes de tratamento, tomando-se o devido cuidado para garantir o mesmo procedimento em todos eles. No total, foram produzidos 6 lotes de amostras temperadas/revenidas, denominadas neste trabalho como beneficiadas, e 2 lotes de amostras recozidas. Após o tratamento térmico, retirou-se uma amostra de cada lote para a análise da microestrutura e da dureza finais.

3.1.3 Tratamento termoquímico de nitretação

Para verificar o efeito do tempo, da temperatura e da composição do gás de nitretação em amostras do aço ABNT 8550 no estado temperado/revenido e recozido foram selecionadas 6 condições de processo de nitretação a plasma. Assim, vários experimentos foram produzidos com o objetivo de gerar uma camada nitretada com características similares às verificadas em um filete do rotor de uma bomba multifásica construído neste mesmo aço nitretado. Segundo o fabricante do rotor (Leistritz AG, Nürnberg, Alemanha), a nitretação é realizada a plasma.

Neste estudo preliminar os corpos de prova usados na nitretação foram retirados de barras já tratadas termicamente. Estes foram usinados em forma de discos com uma espessura de 10 mm e diâmetro de 25 mm. Na seqüência, a face de interesse das amostras foi retificada, lixada com papel abrasivo de SiC (de 220 até 1000 *mesh*) e, finalmente, polida com pasta de diamante com granulometria média de 6, 3 e 1 μm . O polimento das amostras é justificado pela necessidade de análise da camada nitretada. Na maioria das aplicações práticas, exige-se um nível médio de acabamento de superfícies, como por exemplo, retificado. A nitretação foi realizada no Laboratório de Metalurgia Física da Escola de Engenharia na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LAMEF). O equipamento é constituído de uma câmara metálica, cilindros de gases, bomba de vácuo, fonte de potência e instrumentos de medição e controle da tensão. A disposição das amostras de teste na câmara de nitretação é mostrada na **figura 3.3**. A medida da temperatura de nitretação foi realizada com um termopar tipo K (cromel/alumel) inserido em umas das amostras. Foram variados dois parâmetros de nitretação iônica a saber; a mistura gasosa e tempo de processo, como indicado a seguir:

Mistura gasosa : 5% N_2 – 95% H_2 (% em volume) e 76% N_2 – 24% H_2 (% em volume)

Tempo de tratamento: 3, 6 e 9 horas

Temperatura : 550 °C

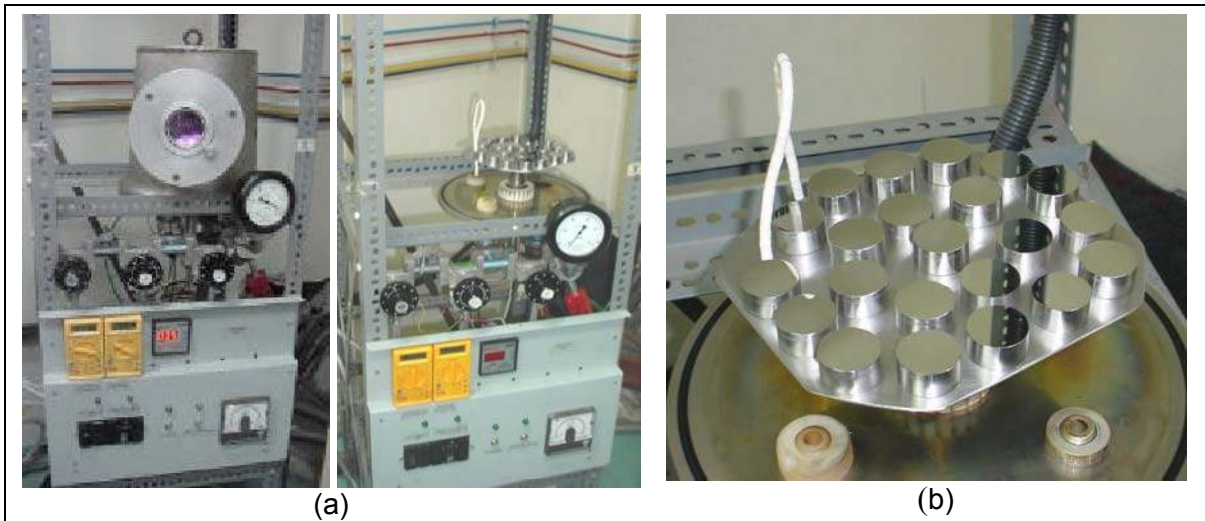


Figura 3.3 – Equipamento de nitretação empregado na preparação das amostras, (a) vista geral e (b) detalhe do suporte das amostras (cátodo).

Antes da nitretação, as amostras foram submetidas a uma limpeza por descarga elétrica em hidrogênio a baixa pressão (1 mbar), com o objetivo de retirar os óxidos e eliminação de impurezas, bem como, pré-aquecer as amostras. Na seqüência, a mistura gasosa foi fornecida à câmara e iniciou-se uma aplicação gradual de tensão elétrica. O aquecimento das amostras foi mantido até a temperatura de tratamento selecionada, 550 °C. Como padrão, o tempo de nitretação iônica só começou a ser contado quando se atingiu a temperatura de tratamento prevista.

3.2 – Caracterização física e microestrutural das amostras preliminares

Depois de tratadas, as amostras preliminares destinadas à caracterização física e microestrutural foram embutidas e seccionadas na metade do volume perpendicular a face nitretada. Sobre essas seções foram efetuadas análises metalográficas (microscopia óptica e eletrônica de varredura), medições de dureza e perfis de microdureza e espessuras de camadas. Para isso, foram realizados procedimentos padrões de preparação metalográfica de lixamento e polimento, com polimento final em pasta de diamante de 1 μm de granulometria.

Para revelar a microestrutura utilizou-se como reagente o Nital 4%. No embutimento das amostras utilizou-se um encosto de alumínio contra a face nitretada, de modo a evitar o abaulamento e fragmentação da camada nitretada (região de interesse).

A identificação das fases das camadas foi feita com técnicas de difração de raios-X, utilizando radiações $\text{CuK}\alpha$, cujo comprimento de onda é de 1,542 Å. A varredura de 2θ foi

realizada na faixa de 20 a 120°, com passo angular de 0,05 e tempo de exposição de 2 segundos. Os ensaios foram executados no LAMEF em um difratômetro Philips Expert.

A dureza das amostras foi determinada em um durômetro universal Wolpert, com carga de 30 kgf e os perfis de microdureza Vickers em um microdurômetro Wolpert com carga de 50 gf. A espessura das camadas nitretadas (camada branca e zona de difusão) foi medida utilizando-se um microscópio ótico Carl Zeiss Jena, acoplado a um sistema computadorizado de análise de imagens. Foram realizadas 10 medições de espessura para cada amostra. Também foram feitas medições de espessura segundo a norma DIN 50.190

3.3 – Produção das amostras de teste

A condição de nitretação selecionada para todas estas amostras teve como base os resultados preliminares de nitretação. Neste caso, optou-se pela condição de tratamento de nitretação que resultou em maior espessura de camada endurecida e de camada de compostos, isto é, uma mistura mais rica de nitrogênio (76% N₂ – 24% H₂, % em volume), maior tempo (de 9 horas) e temperatura de 550 °C.

Foram produzidas duas geometrias de corpo de prova (**figura 3.4**), as quais tiveram a face de interesse retificada, lixada (de lixas com granulometria de 220 até 1000 *mesh*) e polida com pastas de diamante com 6, 3 e 1 µm.

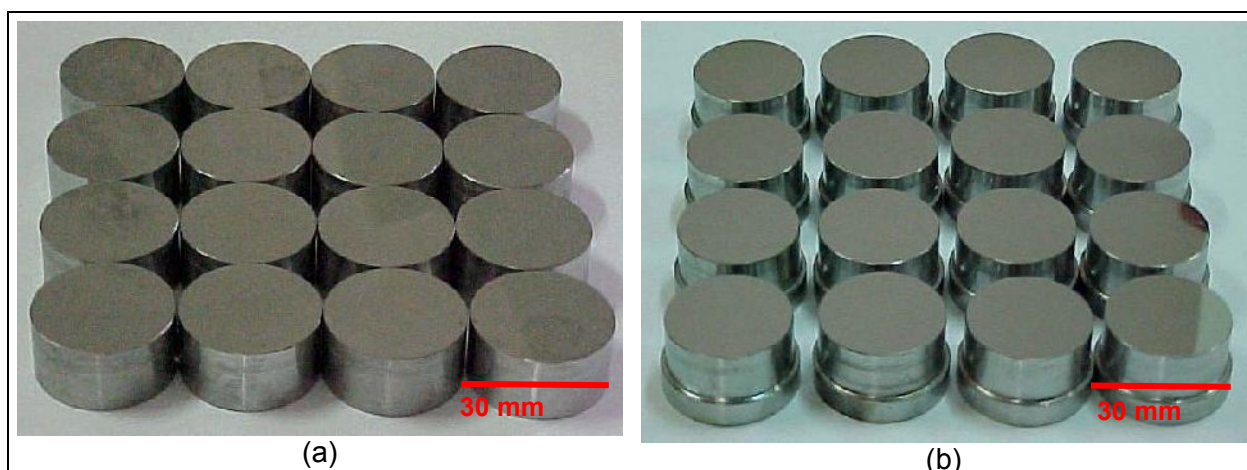


Figura 3.4 – Geometria das amostras produzidas, (a) amostras para ensaios de cavitação e (b) amostras para testes de erosão-corrosão e corrosão.

Em parte destas amostras, a camada de compostos foi removida mecanicamente por lapidação. Foram obtidas amostras com e sem camada de compostos, com o objetivo de verificar o seu efeito na erosão, na cavitação e na corrosão.

A **figura 3.5** apresenta detalhes do processo de remoção da camada branca. O controle da espessura removida foi feito com um relógio comparador com 1 μm de resolução. Para isso, as amostras tiveram suas bases retificadas e devidamente coladas em discos de vidro. A lapidação foi realizada em duas etapas, uma de desbaste e outra de acabamento. A etapa de desbaste foi realizada com abrasivos de SiC com granulometria média de 15 μm . Nesta etapa, a camada branca foi praticamente toda removida. O acabamento foi realizado com abrasivos de Al_2O_3 com granulometria média de 9 μm . A espessura de material removido nesta etapa foi de aproximadamente 10 μm , para garantir a remoção total da camada branca. Assim, foram obtidas camadas constituídas basicamente de zona de difusão e outras de camada branca e zona de difusão.

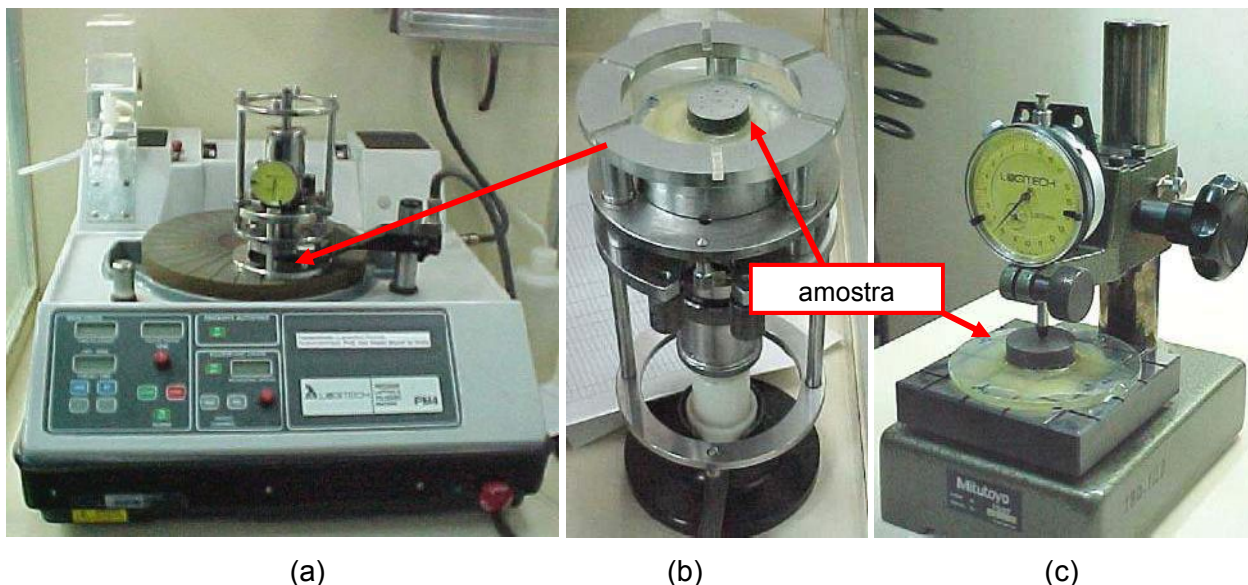


Figura 3.5 - Processo de lapidação para retirada mecânica da camada branca, (a) lapidadora de precisão LapMaster, (b) detalhe da fixação da amostra e (c) dispositivo de controle da retirada da camada branca.

Também foram produzidas amostras revestidas com filmes comercialmente disponíveis de CrN e de AlCrN. Estes revestimentos são utilizados em aplicações de engenharia por apresentarem um bom nível de dureza, tenacidade, resistência ao desgaste por deslizamento e resistência à oxidação (Reiter *et al.*, 2005; Ding e Zeng, 2005; Spain, 2005; Fuentes *et al.*, 2005; Tu *et al.*, 2000). Especificamente o revestimento ternário AlCrN possui um grande potencial de aplicação por ter características significativamente superiores a todos os demais revestimentos industriais existentes (Spain, 2005; Endrino e Derflinger, 2005), justificando assim, a sua escolha. Além disto, não é de conhecimento do autor deste trabalho a existência de estudos específicos destes revestimentos, em particular o de AlCrN, associados a um

substrato modificado por nitretação do aço ABNT 8550 em aplicações envolvendo erosão, erosão-corrosão e cavitação.

Os revestimentos de CrN e AlCrN utilizados neste trabalho foram depositados pela Balzers segundo os parâmetros comerciais da técnica de PVD, que envolve a atomização ou a vaporização de um material a partir de uma fonte sólida e a sua deposição em um substrato. Estes revestimentos apresentam geralmente um tipo de estrutura cúbica que resulta em valores máximos de dureza, de resistência ao desgaste, de resistência à oxidação e de tensão de compressão (Reiter *et al.*, 2005; Endrino e Derflinger, 2005; Ding e Zeng, 2005; Kimura *et al.*, 2003; Tu *et al.*, 2000). As espessuras típicas destes revestimentos, que podem ser reproduzidas em linhas de produção em massa, variam entre 0,5 μm e 4 μm . Algumas das propriedades especificadas pelo fabricante são apresentadas na **tabela 3.2**.

Tabela 3.2- Propriedades dos revestimentos CrN e AlCrN (www.balzers.com.br).

	CrN (Balinit® D)	AlCrN (Balinit® Alcrona)
Microdureza (HV 0,05)	1750	3200
Temperatura máxima de serviço (°C)	700	1100
Tensão interna da camada (GPa)	-1,5 / -2	-3

Os revestimentos foram aplicados sobre o aço 8550 nitretado com remoção prévia da camada branca, de forma a evitar a formação de uma camada de ferro alfa (*black layer*) durante o processo de deposição PVD (Sun e Bel, 1991). Esta camada é um produto da decomposição da camada branca, isto é, transformação de nitretos (Fe_4N e Fe_{2-3}N) em ferrita ($\alpha\text{-Fe}$), devido ao bombardeamento iônico e à temperatura de deposição. A formação desta camada de ferrita ($\alpha\text{-Fe}$) tem sido apontada como a principal causa da falta de adesividade de recobrimentos a substratos (Sun e Bel, 1991). Assim, em sistemas dúplex, envolvendo nitretação e revestimentos PVD, a camada branca deve ser evitada, seja no processo de nitretação, ou após, por meio de remoção mecânica.

A determinação da espessura dos revestimentos produzidos foi feita pelo método da cratera. Neste, o deslizamento de uma esfera, submetida ao gotejamento de suspensão de diamante (1 μm), produz uma pequena cratera sobre o revestimento. A espessura é calculada pela relação geométrica entre as dimensões da cratera e o diâmetro da esfera (**figura 3.6**). Para cada revestimento, foram realizadas medições em pelo menos três calotas.

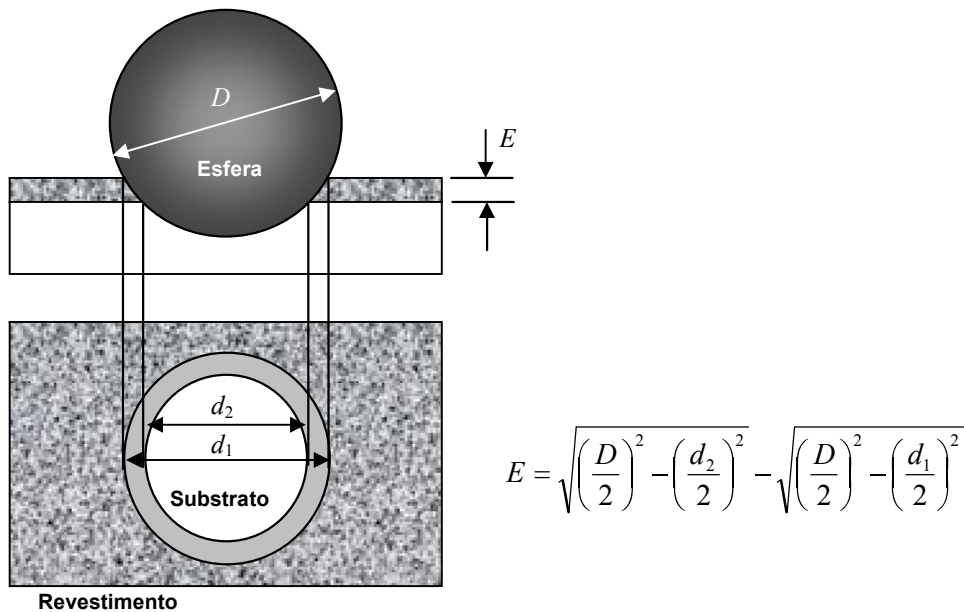


Figura 3.6 – Representação esquemática de amostra revestida, (E) espessura de revestimento, (d_1) diâmetro externo da cratera, (d_2) diâmetro interno da cratera e (D) diâmetro da esfera.

Ensaio estático de dureza “Rockwell C” foram utilizados para avaliar qualitativamente a adesividade e o modo de falha dos revestimentos (Heinke *et al.*, 1995). A aplicação de uma carga máxima de 1471 N (150 kgf) causa danos no revestimento que são analisados em microscopia óptica com ampliação de 100:1, verificando-se a presença de trincas ou delaminação. Os danos foram comparados com os padrões de qualidade indicados na **figura 3.7**. Os padrões de HF1 a HF4 indicam revestimentos de boa adesividade e os padrões HF5 e HF6 indicam adesividade insuficiente pela presença de delaminação do filme. Para cada revestimento foram realizadas três indentações.

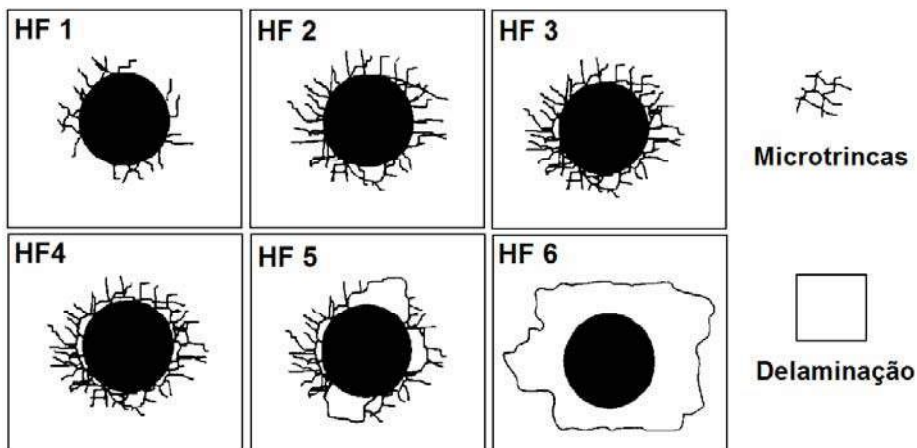


Figura 3.7 - Padrões para avaliação qualitativa da adesividade (Heinke *et al.*, 1995).

Ao todo, foram produzidos 10 tipos de amostras para o desenvolvimento deste trabalho, tendo-se como base o aço ABNT 8550, como indicado abaixo:

- Beneficiado (temperado e revenido);
- Recozido;
- Beneficiado, nitretado com camada branca;
- Recozido, nitretado com camada branca;
- Beneficiado, nitretado sem camada branca;
- Recozido, nitretado sem camada branca;
- Beneficiado, nitretado sem camada branca, recoberto com Cr-N;
- Recozido, nitretado sem camada branca, recoberto com Cr-N;
- Beneficiado, nitretado sem camada branca, recoberto com Al-Cr-N;
- Recozido, nitretado sem camada branca, recoberto com Al-Cr-N.

Considerando os parâmetros de tratamento térmico, termoquímico, revestimentos e condições de testes previstas, foi produzido um total de 200 amostras para teste de corrosão e erosão-corrosão e 36 amostras para testes de cavitação. A esses valores somam-se 24 amostras para caracterização física e microestrutural.

Para fins comparativos, também foram avaliadas amostras de aço inoxidável martensítico ABNT 420. Estas amostras foram produzidas segundo um processo especial de adição de nitrogênio desenvolvido por Berns (1995) e Berns e Siebert (1996). Neste processo, o aço é submetido a uma atmosfera de nitrogênio gasoso sob temperaturas acima de 1050 °C e pressões de até 3 bar. O resultado é uma camada modificada termoquimicamente com melhores propriedades tribológicas e resistência à corrosão (Berns *et al.*, 2000, Berns e Kühl, 2004). Detalhes deste tratamento e das condições de produção destas amostras serão apresentados junto com os resultados de erosão-corrosão.

3.4 Testes de corrosão em água do mar sintética

Os ensaios de corrosão eletroquímica foram realizados em uma célula eletroquímica convencional com três eletrodos conectados a um potenciostato/galvanostato, com as seguintes características: corrente máxima de ± 1 A, tensão máxima de ± 30 V, conversor A/D/A para 4 canais com 16 bits de resolução, acoplado a um micro computador (**figura 3.8**).

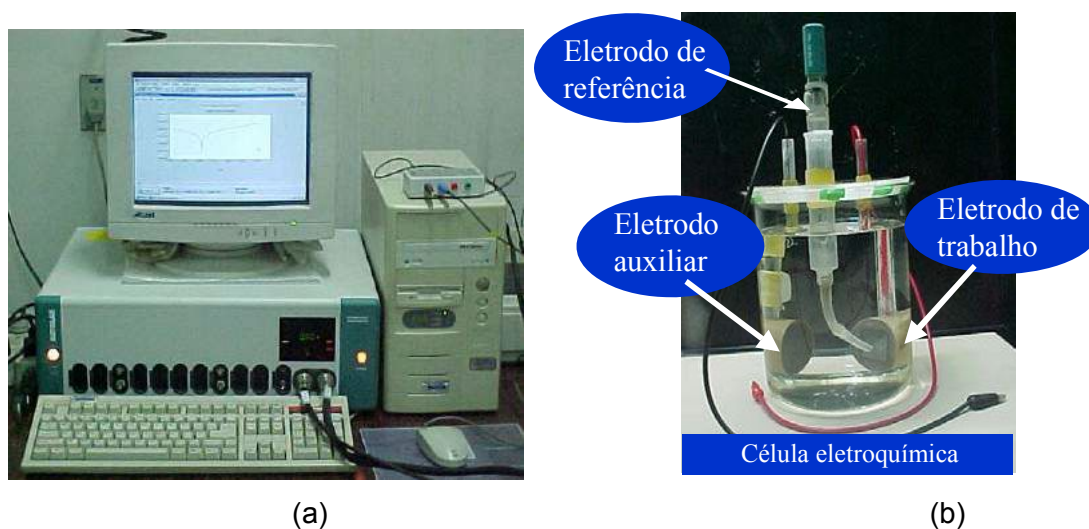


Figura 3.8 – Bancada experimental dos testes de corrosão eletroquímica, (a) potenciostato/galvanostato e (b) célula eletroquímica usada nos experimentos.

Os eletrodos foram montados em um becker de 1 L de maneira que o eletrodo de trabalho ficasse à frente do eletrodo padrão a uma distância de aproximadamente 2 mm. O eletrodo de trabalho (amostra de teste) teve uma área de exposição com 1 cm^2 . O eletrodo auxiliar utilizado foi de grafite e o eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado, montados segundo a norma ASTM G5-94. A solução eletrolítica utilizada foi água do mar sintética (900 ml), preparada segundo a norma ASTM D1141-98.

Para o acabamento de cada superfície utilizada como eletrodo de trabalho, realizou-se um leve polimento com pasta de diamante de $1 \mu\text{m}$. Antes da imersão da amostra no eletrólito, borbulhou-se nitrogênio durante 30 minutos para a retirada de oxigênio da solução. Na sequência, a amostra foi imersa e mantida nesta condição por uma hora para a estabilização do potencial de equilíbrio, antes da realização da varredura. O potencial do eletrodo foi variado de um valor de 100 mV mais negativo que o potencial de equilíbrio (potencial de corrosão), até o potencial de +1500 mV. Caso a densidade de corrente ultrapassasse o valor de 100 mA/cm^2 , antes de atingir o potencial de +1500 mV, o teste era concluído. A velocidade de varredura foi de $0,167 \text{ mV/s}$. Durante todo ensaio, o borbulhamento de nitrogênio foi mantido. A partir das curvas de polarização foram obtidos o potencial de corrosão (E_{corr}) e a densidade de corrente de corrosão (I_{corr}).

3.5 Testes de erosão por partículas duras

Para a realização dos testes de erosão e erosão-corrosão foi desenvolvida, projetada, construída e validada uma infra-estrutura específica para esse fim. O equipamento construído tem uma configuração do tipo jato e foi baseado em equipamentos semelhantes utilizados em

trabalhos publicados por Zu, Hutchings e Burstein (1990), Burstein e Sasaki (2000) e por Stack e Badia (2006). Após as avaliações do equipamento e modificações no projeto, foram realizados ensaios puramente erosivos e ensaios de erosão-corrosão em água do mar sintética (ASTM D1141). A seguir, apresentam-se as características construtivas deste equipamento.

3.5.1 Características construtivas do erosímetro

O equipamento construído consiste de um bico de projeção, que impele uma mistura erosiva (fluido + partículas erosivas) sobre uma amostra. O fluido é circulado através de uma bomba que o impulsiona de um tanque para um bico ejetor. No corpo deste bico ocorre a mistura do fluido com a partícula erosiva, resultando em um jato erosivo homogêneo sobre a superfície da amostra. A **figura 3.9** apresenta, de forma esquemática, a configuração deste equipamento.

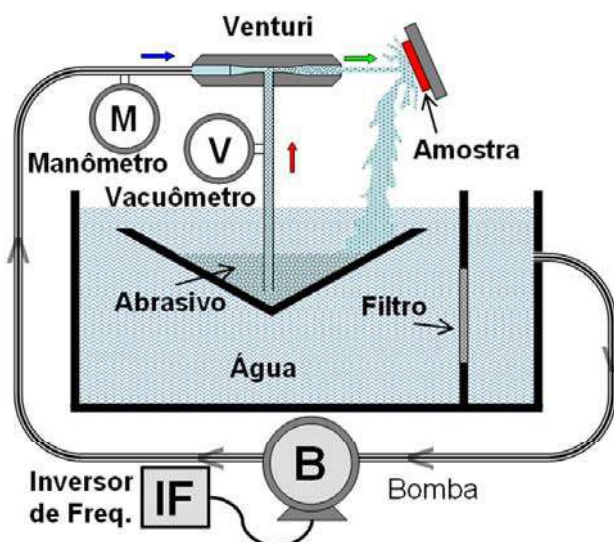


Figura 3.9 – Representação esquemática do equipamento de erosão, método do jato.

A amostra e porta-amostra são mantidos dentro de uma caixa de acrílico permitindo o acompanhamento visual do processo e o confinamento do jato. Após a incidência do fluxo erosivo sobre a amostra, as partículas erosivas e a água são separadas por decantação e filtragem e, então, recirculadas. O bico de projeção é composto de um sistema que resulta em uma região de baixa pressão, gerando um vácuo suficiente para succionar a mistura erosiva para dentro do bico (**figura 3.10**). A concentração de partículas erosivas é ajustada pela combinação de diferentes diâmetros de bicos de entrada (d) e de saída (D), e/ou pela adoção de diferentes posicionamentos do bico injetor em relação ao bico de sucção de erosivo (distância x). Quanto maior a razão entre os diâmetros e quanto mais próximo o bico injetor estiver da sucção, maior a quantidade de partículas erosivas succionadas (Zu, Hutchings e Burstein, 1990).

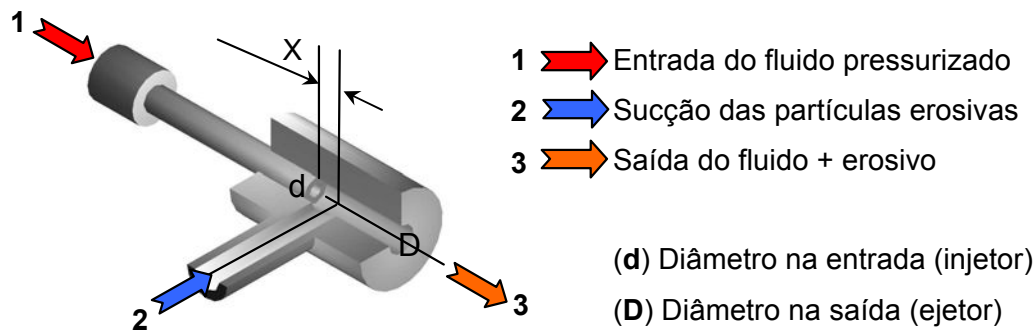


Figura 3.10 – Representação esquemática do bico de projeção (tubo venturi).

O erosímetro construído é mostrado na **figura 3.11**. Os principais componentes deste equipamento são: bico, porta-amostra, potenciostato, cuba, sistema de bombeamento, sistema de refrigeração e controladores de temperatura, vazão e pressão. A seguir serão comentados alguns destes componentes.

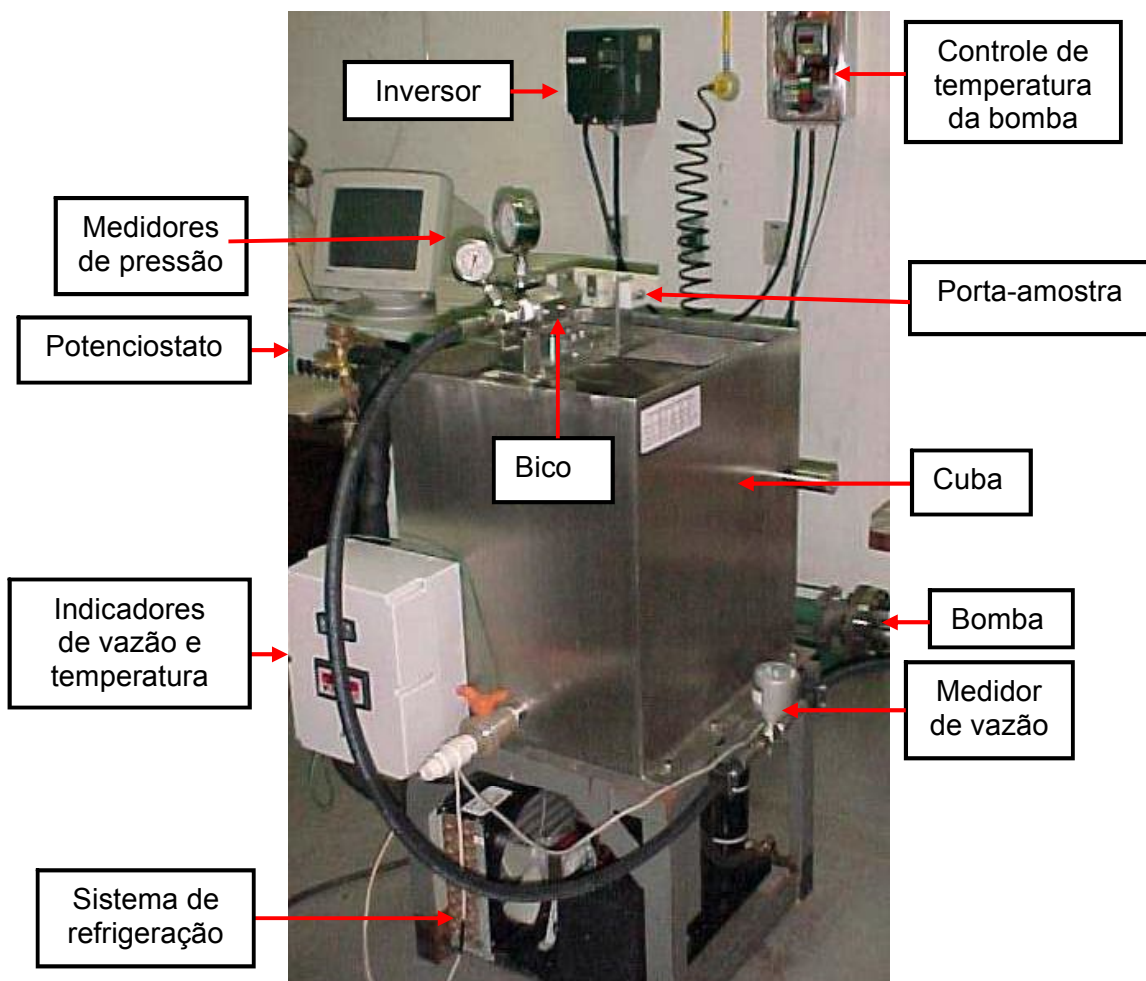


Figura 3.11 – Equipamento de erosão-corrosão construído, mostrando os principais componentes.

(a) Bico

Foram fabricadas diferentes combinações de diâmetro de bicos. Os valores de diâmetro do injetor (**d**) foram de 2; 2,5 e 3 mm e do bico ejetor (**D**) de 4; 4,5; 5; 5,5 e 6 mm. O material de fabricação dos bicos foi o aço inoxidável ABNT 304, todavia, nos testes preliminares, em condições de alta velocidade e baixa de partículas erosivas, observou-se um desgaste acentuado dos bicos com pouco tempo de teste. Os bicos foram adaptados internamente com insertos de metal duro, garantindo assim uma maior vida útil para os mesmos.

(b) Porta-amostra

O porta-amostra foi projetado de forma que o mesmo possa ser girado em relação ao eixo horizontal, em ângulos entre 0° a 90° (**figura 3.12**). Ressalta-se aqui, que o eixo de rotação passa pelo centro da amostra. Considerando que a área de incidência deve ser maior que o diâmetro do jato, para garantir uma área mínima de ataque, o ângulo mínimo de rotação do porta-amostra é limitado a 20°. A regulagem do ângulo de incidência é feita com um nível angular graduado, com resolução de 0,5°.

A amostra é fixada em uma peça construída de material polimérico e fica isolada eletricamente do resto do conjunto. Esta configuração permite a tomada de medições eletroquímicas durante os testes de erosão. Neste caso, a célula também é composta de três eletrodos conectados a um potenciostato. A amostra é ligada eletricamente ao eletrodo de trabalho do potenciostato através de fios de cobre, que garantem um bom contato elétrico. De forma semelhante é feita a ligação do eletrodo auxiliar de grafite (**figura 3.12**). Nesta montagem, uma ponte salina conecta o eletrodo de referência de Ag/AgCl à solução ou fluido de teste. O potenciostato é ligado a um microcomputador para aquisição e tratamento dos dados.

(c) Cuba

O tanque de armazenamento do equipamento foi projetado para comportar cerca de 120 litros de fluido corrosivo. Tendo em vista a realização de corrosão em água do mar neste equipamento, o material empregado na construção do tanque foi o aço inoxidável ABNT 304 com espessura de ¼ de polegada. Esse tanque foi ainda posicionado sobre coxins, com o objetivo de isolar eletricamente o tanque do resto do sistema.

A coleta da areia após o impacto na amostra é feita em um reservatório na forma de um cone, também em aço inoxidável ABNT 304, posicionado dentro da cuba. A sucção de

partículas erosivas é realizada no ponto inferior deste cone, garantindo que todas as partículas erosivas sejam recirculadas.

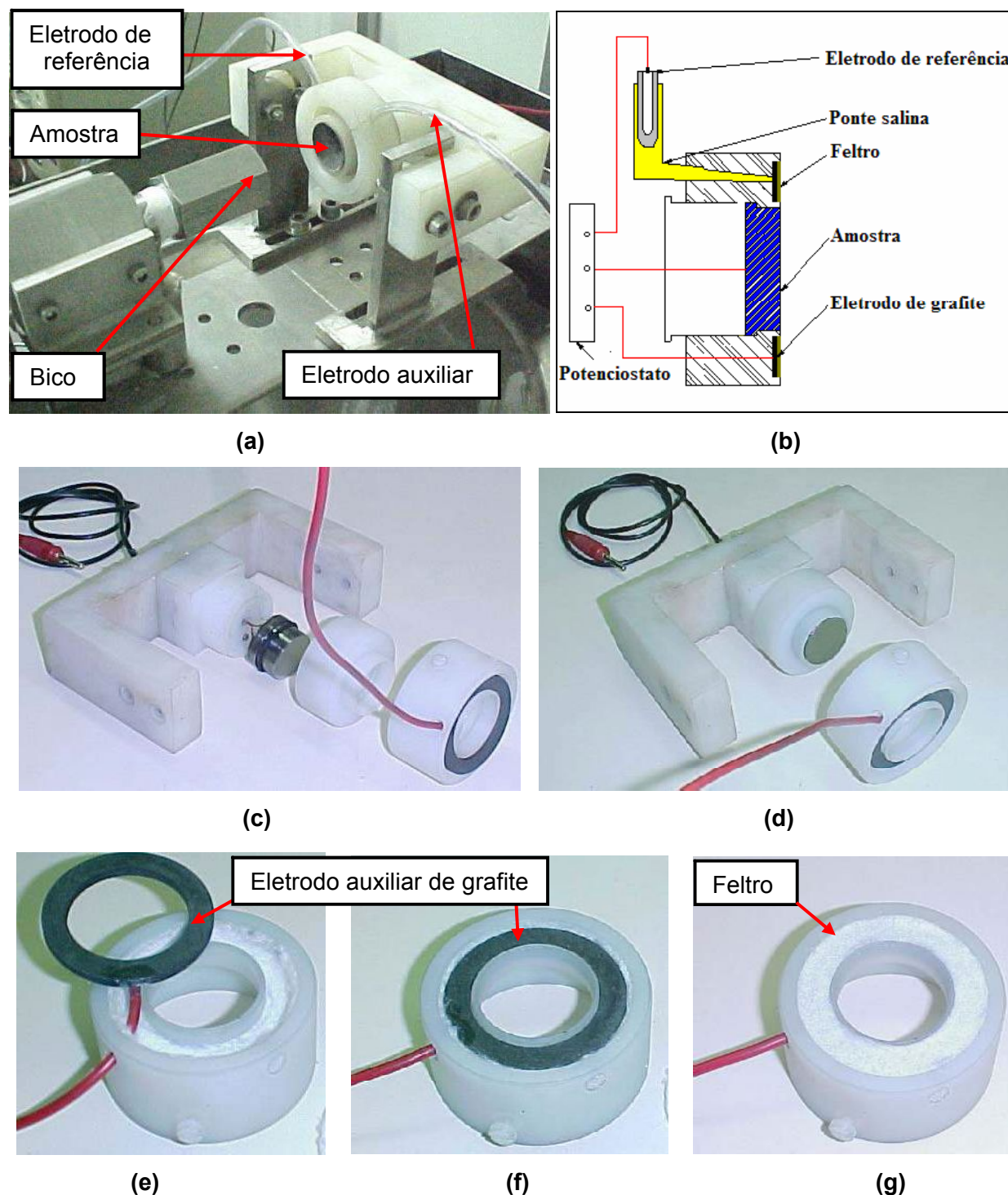


Figura 3.12 – Detalhes construtivos do porta amostra, (a) vista geral, (b) circuito para medições eletroquímicas, (c), (d), (e), (f) e (g) montagem dos eletrodos auxiliar e de trabalho.

(d) Sistemas de bombeamento e refrigeração

O sistema de bombeamento é composto pela bomba, medidores de vazão, de pressão e vácuo. Na primeira versão do equipamento, utilizou-se uma bomba centrífuga em polipropileno com selagem hidrodinâmica. Entretanto, devido à grande perda de carga na saída no bico, as pressões máximas atingidas, e, conseqüentemente, as máximas velocidades de impacto foram inferiores a 10 m/s. Por isso, optou-se por utilizar uma bomba de deslocamento positivo, garantindo assim, a ampliação da velocidade máxima para até 20 m/s. O equipamento também é instrumentado com medidores de pressão, vazão de entrada do fluido e pressão no bico injetor. Para isso foram utilizados indicadores analógicos e um medidor de vazão digital operando na faixa de 3,6 a 36 l/min, com precisão de $\pm 0,5\%$. O medidor de vazão tem um cabeçote em alumínio, corpo e conexões em aço inoxidável AISI 304, rotor em aço inoxidável AISI 420 e mancal de metal duro. A leitura da vazão é feita por um indicador/totalizador remoto de 6 dígitos.

O controle da temperatura de trabalho do fluido é realizada através de uma unidade de refrigeração montada na parte inferior do equipamento. Uma serpentina de cobre foi montada dentro da cuba e isolada do resto da máquina, permitindo, inclusive, a realização de ensaios a temperaturas inferiores à temperatura ambiente.

3.5.2 Avaliação do erosímetro e testes preliminares

O equipamento em questão foi avaliado para verificar a faixa de trabalho da velocidade de impacto, bem como a concentração de partículas erosivas. A velocidade de impacto foi variada com o uso de diferentes diâmetros de saída do bico do ejetor. Nestes testes, a rotação do motor da bomba centrífuga foi mantida fixa em 3600 rpm. A velocidade foi calculada usando a área do bico de saída e o volume de mistura que o deixa em um determinado intervalo de tempo (vazão). Para isso, foi coletado um mínimo de três volumes para cada condição de teste. A concentração de partículas abrasivas foi variada utilizando-se diferentes combinações de diâmetros na entrada (bico injetor, d) e na saída (bico ejetor, D). A concentração foi determinada através da pesagem da quantidade de areia molhada e sua relação com o volume conhecido da mistura. A relação entre peso de areia molhada e areia seca foi determinada previamente a estes testes. A quantidade de areia seca foi determinada pela pesagem da areia úmida. Para esta granulometria, a relação entre o peso de areia seca e areia úmida foi de $0,76 \pm 0,01$, representando um aumento de 31% com a umidade.

Foram realizados pré-testes de erosão em amostras de alumínio comercialmente puro. O fluido erosivo usado foi água de torneira, com areia de granulometria na faixa de 150 a 300

μm , concentração de 19% em peso. O ângulo de incidência foi de 90° . Foram utilizados bicos com diâmetros, (d) de 2,5 mm e (D) de 5 mm, resultando em uma pressão na entrada de $2,25 \text{ kgf/cm}^2$ e uma velocidade de impacto de 7,8 m/s. O teste foi interrompido em intervalos de tempo pré-determinados, e a amostra limpa e pesada para determinação da perda de massa.

A velocidade de impacto máxima conseguida com a bomba centrífuga foi baixa quando comparada com as velocidades verificadas em sistemas de bombeamento multifásico. Por isso a bomba foi trocada por uma de deslocamento positivo com o objetivo de aumentar a máxima velocidade de impacto. Com a nova bomba foram feitas novas avaliações e pré-testes em amostras do aço ABNT 8550 beneficiado e recozido. Foram utilizados bicos com diâmetros, (d) de 3 mm e (D) de 4 mm, resultando em uma pressão na entrada de 13 kgf/cm^2 e uma velocidade de impacto de 20 m/s. Estes testes foram feitos com água e areia de granulometria na faixa de 300 a $600 \mu\text{m}$, concentração de 2% em peso e ângulo de incidência foi de 90° .

3.5.3 Testes puramente erosivos

Inicialmente, uma amostra de referência do aço ABNT 8550 foi testada com areia e água deionizada, com aplicação de proteção catódica para simular uma condição puramente erosiva. Os resultados foram comparados com testes sem proteção catódica e com o uso de água de torneira. Sistemáticamente os valores de taxa de erosão foram iguais nos dois casos. Por isso, optou-se em realizar todos os testes puramente erosivos com água de torneira e sem proteção catódica. A escolha foi em função da grande demanda de água deionizada necessária para a realização dos testes e a problemas que podem surgir com a aplicação de proteção catódica. Segundo Tan *et al.*, (2005), a proteção catódica pode resultar em depósitos calcáreos afetando a medição da perda de massa e cálculo da sinergia. Além disso, pode ocorrer também a fragilização pelo hidrogênio formado com a proteção catódica. A temperatura média do fluido foi mantida em 25°C para todos os testes.

Foi utilizada como partícula erosiva a Areia Normal Brasileira do IPT (Instituto de Pesquisa Tecnológica), segundo a NBR-7214, com granulometria na faixa de 0,3 a 0,6 mm (50 *mesh*). Essa escolha foi baseada nas curvas de distribuição da granulometria dos sólidos ocorrentes no campo de Moréia (**tabela 2.1**). Foram testadas duas concentrações (% em peso de SiO_2) de areia, uma de 3% e outra de 6%. Nas condições testadas não foi possível obter menores concentrações. A angulosidade da areia foi caracterizada qualitativamente através de microscopia eletrônica de varredura. A distribuição granulométrica foi medida em um interferômetro laser.

Foram testadas duas condições de velocidade de impacto, sendo, uma menor de 6 m/s e outra maior de 15 m/s. As velocidades periféricas em sistemas de bombeamento multifásico

podem ser maiores que 24 m/s. Entretanto, devido às limitações do erosímetro e pelo desgaste elevado que o bico teria em velocidades muito elevadas, optou-se por velocidades de até 15 m/s.

Em bombas multifásicas o desgaste acontece principalmente na folga entre o rotor e a carcaça. Neste caso, as partículas erosivas são impingidas em ângulos rasantes contra o topo do rotor, justificando assim o emprego de baixos ângulos nos ensaios laboratoriais. Entretanto, pelas características do erosímetro utilizado, não foi possível realizar testes com ângulos muito rasos. Assim, foram selecionados os ângulos de 30° e 90° graus para a realização dos testes.

Para cada condição de teste foram realizadas três repetições, e, a cada teste, a areia foi trocada para evitar o efeito da degradação da partícula erosiva. Na determinação da taxa de desgaste, o ensaio foi interrompido em intervalos regulares de tempo e as amostras limpas em ultra-som. A perda de massa foi determinada por meio de balança analítica com resolução de 0,1 mg. A taxa de desgaste (gramas de material removido/gramas de abrasivo) foi determinada dividindo-se a perda de massa pelo fluxo de partículas erosivas. Nestas interrupções, a evolução das superfícies de desgaste foi analisada através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e por interferometria a laser.

Durante a execução dos testes, a velocidade de impacto e a concentração de partículas erosivas foram periodicamente monitoradas. Por esta razão, diariamente eram coletados volumes de fluido erosivo e calculadas as velocidades e concentrações. Paralelamente, uma amostra padrão, com taxa de erosão conhecida, era diariamente testada para verificar a reprodutibilidade dos resultados.

3.5.4 Testes de erosão-corrosão

Os testes de erosão-corrosão foram realizados com metodologia semelhante ao de erosão pura. Neste caso, o fluido utilizado foi a água do mar sintética, segundo a norma ASTM D1141-98. Durante os testes, o pH foi controlado e mantido entre 8,15 e 8,25.

O erosímetro foi instrumentado com um potenciostato para a monitoração do potencial e corrente de corrosão, bem como, para levantar curvas de polarização durante os testes de erosão. Em todos os testes, o potencial de corrosão das amostras foi monitorado e ao final de alguns testes, foram levantadas curvas de polarização com uma velocidade de varredura com 1,6 mV/s. A partir de constantes derivadas destas curvas, foram calculadas a corrente e a taxa de corrosão das amostras em testes de erosão-corrosão. A taxa total de desgaste foi estimada pela soma da contribuição da corrosão (medida eletroquimicamente) com a contribuição da erosão (na ausência de corrosão). Este valor é comparado com a taxa de desgaste total

medida por perda de massa em testes de erosão na presença de corrosão. Desta forma, pôde-se verificar o efeito da sinergia entre a erosão e a corrosão nas amostras testadas.

3.6 Ensaios de erosão cavitacional

Devido à carência de pesquisas sobre o efeito da cavitação na integridade de superfícies nitretadas, bem como dos revestimentos selecionados, foram realizados ensaios de cavitação em amostras nitretadas e nitretadas/revestidas. Para comparação, também foram feitos testes em amostras sem nitretação. Os ensaios foram realizados pelo método de vibração ultra-sônica em equipamento Sonic Mills, segundo a norma da ASTM G32-98, modificado para o método indireto, ou método da amostra estacionária. Neste método, as bolhas geradas pelo contra-corpo agem sobre a amostra de teste provocando um dano cavitacional de 40 a 60% menor que o verificado no método direto (Boccanera *et al.*, 1998). A distância entre a amostra e o contra-corpo influi diretamente no desgaste, sendo o valor de 0,5 mm a distância onde a intensidade é máxima (Preece, citado por Cuppari, 2002). A bancada experimental e a representação esquemática do ensaio são mostradas na **figura 3.13**.

A amostra de teste é fixada em um porta-amostra dentro do líquido (água destilada) e posicionada a uma distância de 0,5 mm de um contra-corpo de aço inoxidável AISI 316 montado no sonotrodo. A regulação da distância entre a amostra e o contracorpo é feita através de um dispositivo pneumático com um sensor de fim de curso e um micrômetro com resolução de 0,01 mm. A frequência de vibração do sonotrodo foi de $19,3 \pm 0,1$ kHz e a amplitude de oscilação foi mantida em 45 μ m, pico a pico. A temperatura de ensaio foi mantida em 25 ± 2 °C através de um sistema de refrigeração. A profundidade de imersão da amostra no líquido de teste foi de aproximadamente 5 mm.

Na determinação do desgaste, o ensaio era interrompido em intervalos de tempo regulares e as amostras limpas em ultra-som. A perda de massa foi determinada por meio de balança analítica com resolução de 0,1 mg. Nestas interrupções, a evolução das superfícies de desgaste foi analisada através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e por interferometria a laser. Os tempos totais de erosão cavitacional variaram de 12 a 14 horas, objetivando a determinação da taxa máxima de erosão em regime permanente.

A determinação das características topográficas foi feita em um interferômetro laser da marca UBM, modelo Expert IV, com resolução de 0,5 μ m no deslocamento horizontal. A cada parada de teste, analisou-se uma área de 1 mm², com uma densidade 100.000 pontos na região central do desgaste. Foram feitos perfis de topografia em toda extensão do desgaste com um comprimento total de 25 mm e uma densidade de 1000 pontos por mm. Os parâmetros

de rugosidade foram calculados e imagens tridimensionais das superfícies foram geradas. Os perfis gerados permitiram avaliar a profundidade de desgaste dos ensaios.

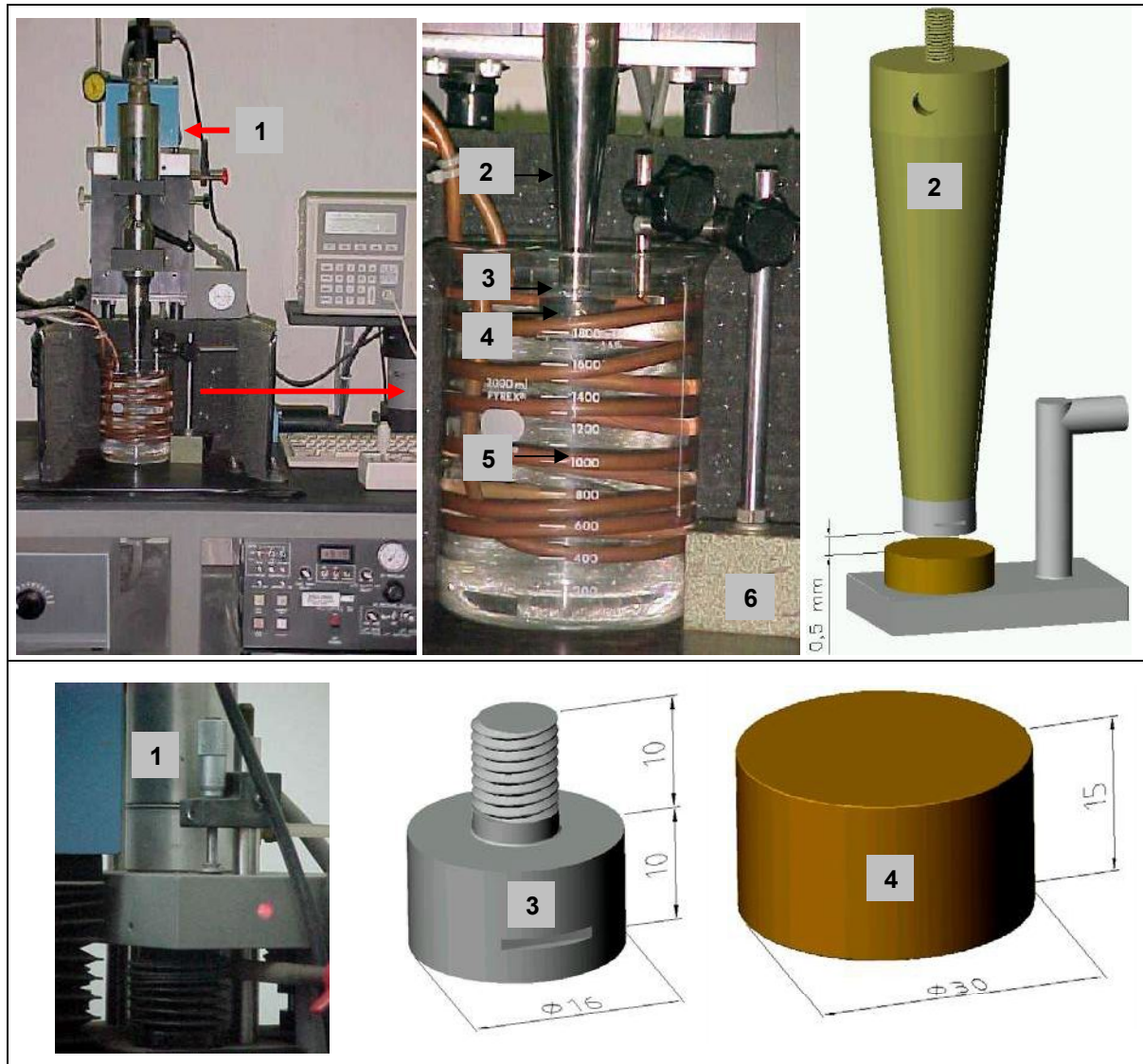


Figura 3.13 - Bancada experimental e detalhe da montagem, 1 – sistema de regulação da altura da amostra por meio de micrômetro, 2 – sonotrodo, 3 – contracorpo em aço inoxidável (AISI 316), 4 – amostra, 5 – sistema de refrigeração, 6 – suporte de fixação da amostra.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados, na seguinte ordem:

- **Caracterização física, mecânica e microestrutural das amostras preliminares**

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados obtidos na produção de amostras preliminares. Procurou-se, aqui, determinar os tratamentos térmicos e termoquímicos mais apropriados ao aço ABNT 8550, tendo em vista a produção de rotores de bombas multifásicas. Os resultados incluem: difração de raios-X, metalografia via microscopia ótica e eletrônica de varredura, medição das espessuras das camadas nitretadas, bem como, resultados de macro e microdureza.

- **Caracterização física, mecânica e microestrutural das amostras definitivas**

Após a seleção dos parâmetros de produção das amostras definitivas foram confeccionados corpos de prova para diferentes tipos de ensaios, quais sejam: corrosão, erosão, erosão-corrosão e cavitação. A seguir, essas amostras foram nitretadas com os parâmetros selecionados na seção anterior. Sobre algumas amostras nitretadas foram depositados revestimentos através de deposição física de vapor (PVD). Nesta seção apresentam-se os resultados obtidos na caracterização das amostras definitivas. Esses resultados incluem os obtidos em testes de: medida de espessura de camadas nitretadas e de revestimentos, caracterização da adesividade dos revestimentos, metalografia via microscopia ótica e eletrônica de varredura, macro e microdureza, bem como, caracterização topográfica das superfícies das amostras.

- **Testes de corrosão em água do mar sintética**

São apresentados nessa seção os resultados de testes eletroquímicos realizados em uma célula convencional com três eletrodos montados segundo a norma ASTM G5-94. Os testes foram feitos em água do mar sintética preparada segundo a norma ASTM D1141-98. Foi verificado o efeito da nitretação e da aplicação de revestimentos PVD na resistência à corrosão do aço ABNT 8550. Também foram avaliados os efeitos da presença da camada branca e da microestrutura original deste aço.

• Testes de erosão por partículas duras

Neste tópico são apresentados os resultados da avaliação operacional do erosímetro construído para realização de ensaios de erosão e erosão-corrosão. Foram avaliadas a faixa de trabalho da velocidade de impacto e da concentração de partículas erosivas. São apresentados também resultados de pré-testes utilizados para verificar a reprodutibilidade do equipamento. Na sequência, são apresentados e discutidos os resultados de ensaios puramente erosivos e de erosão-corrosão das amostras de teste produzidas neste trabalho. Para isso, foram realizados ensaios puramente erosivos e ensaios de erosão-corrosão em água do mar sintética.

• Testes de erosão cavitacional

Neste tópico são apresentados e discutidos os resultados dos testes de cavitação com base na relação entre a resistência ao desgaste e microestrutura/propriedades das amostras testadas. É avaliada ainda a evolução da topografia da região de desgaste em função do tempo de exposição à cavitação.

4.1 Caracterização das amostras preliminares

A composição química do material é apresentada na **tabela 4.1**, tendo sido feita pela SYNESIS Tecnologia de Qualidade Ltda., através de análise por espectrometria de emissão óptica por centelhamento. Os valores desta análise química estão próximos aos do certificado de qualidade fornecido pelo fabricante do aço (THYSSEN) e dentro da especificação para este aço (tabela 3.1). A análise química também detectou a presença de Cobre.

Tabela 4.1 - Composição química do aço ABNT 8550 (34 CrAlNi 7) empregado na confecção das amostras (% em peso), obtida por espectroscopia de emissão ótica.

Elemento	C	S	P	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Al	Cu	Nb	V
Análise	0,32	0,031	0,011	0,280	0,740	1,710	0,940	0,170	1,060	0,230	0,010	0,020

A seguir são apresentadas as microestruturas e dureza final obtidas com os tratamentos térmicos do aço ABNT 8550. Na sequência são apresentadas também as caracterizações realizadas em amostras beneficiadas e recozidas, nitretadas à plasma em diferentes condições de tratamento.

4.1.1 Tratamentos térmicos

As microestruturas obtidas nos tratamentos térmicos de têmpera/revenimento (beneficiamento) e recozimento são apresentadas na **figura 4.1**. Foram analisadas amostras de diferentes lotes para um mesmo tratamento e todas apresentaram a mesma microestrutura, verificando assim, a reprodutibilidade do tratamento térmico. A microestrutura é composta de martensita revenida para os lotes de barras submetidas ao tratamento de beneficiamento e uma estrutura ferrítica-perlítica para os lotes de barras recozidas.

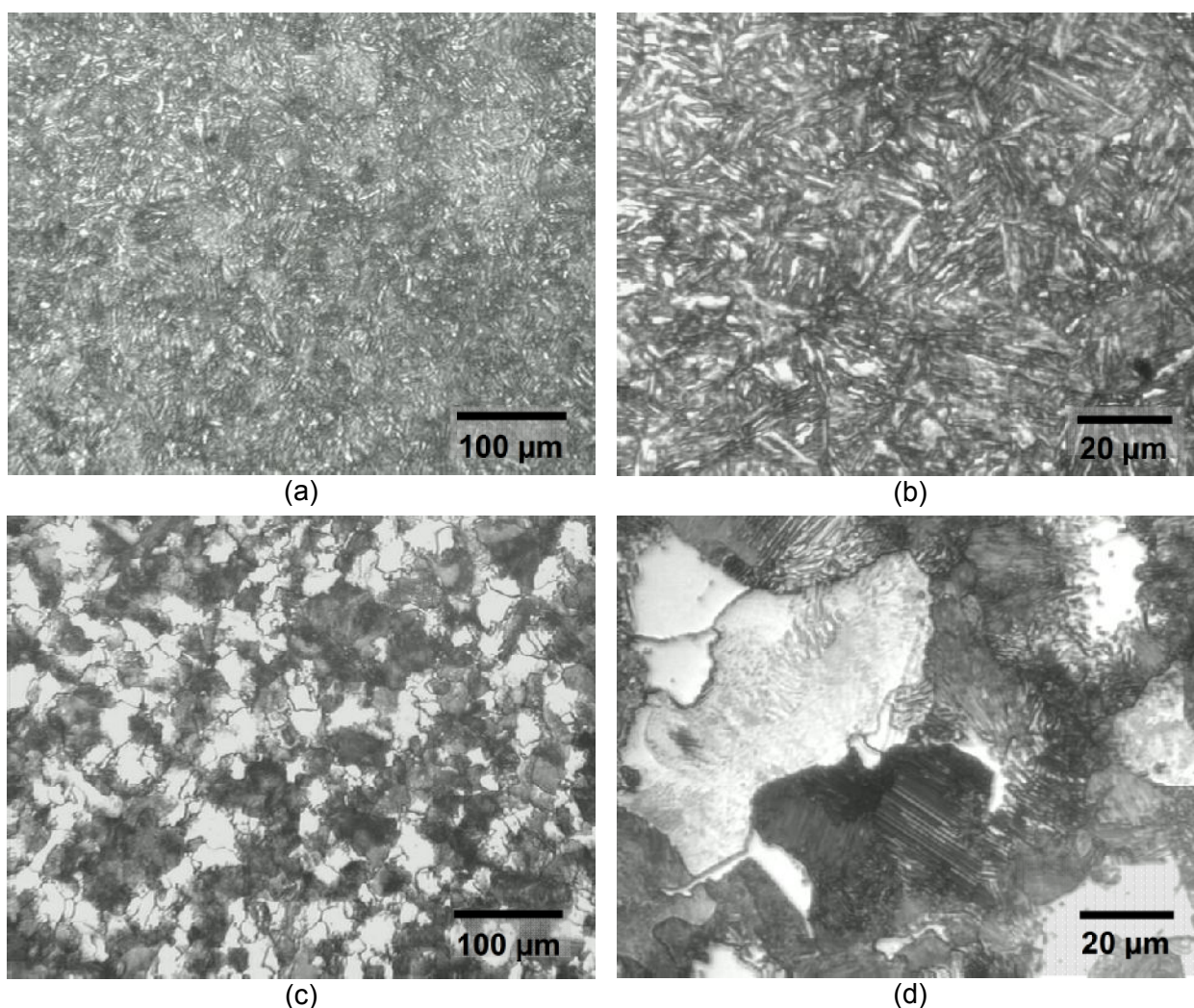


Figura 4.1 – Fotomicrografias do aço ABNT 8550, (a) e (b) beneficiado, (c) e (d) recozido; ataque, Nital 2%.

A **figura 4.2** apresenta o valor médio de dureza para cada lote de barra tratada, onde é possível verificar que não houve variação considerável entres as durezas dos lotes para um mesmo tratamento.

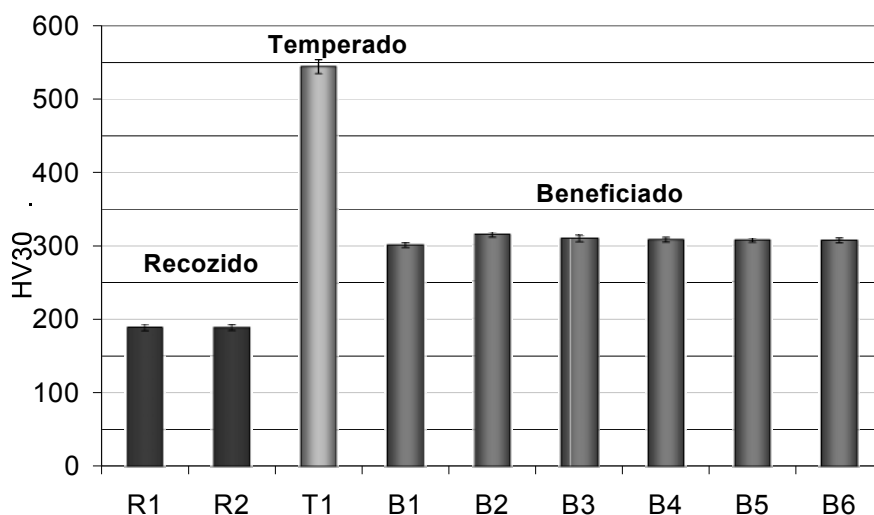


Figura 4.2 - Dureza média de cada lote de amostras tratadas do aço ABNT 8550.

A **figura 4.3** apresenta o perfil de dureza da seção transversal das amostras. Observa-se que a dureza manteve-se a mesma em todo volume do material, cuja média foi de 544 HV30 para amostras somente temperadas, e 308 HV30 para as beneficiadas. Para as amostras recozidas, esse valor foi de 188 HV30.

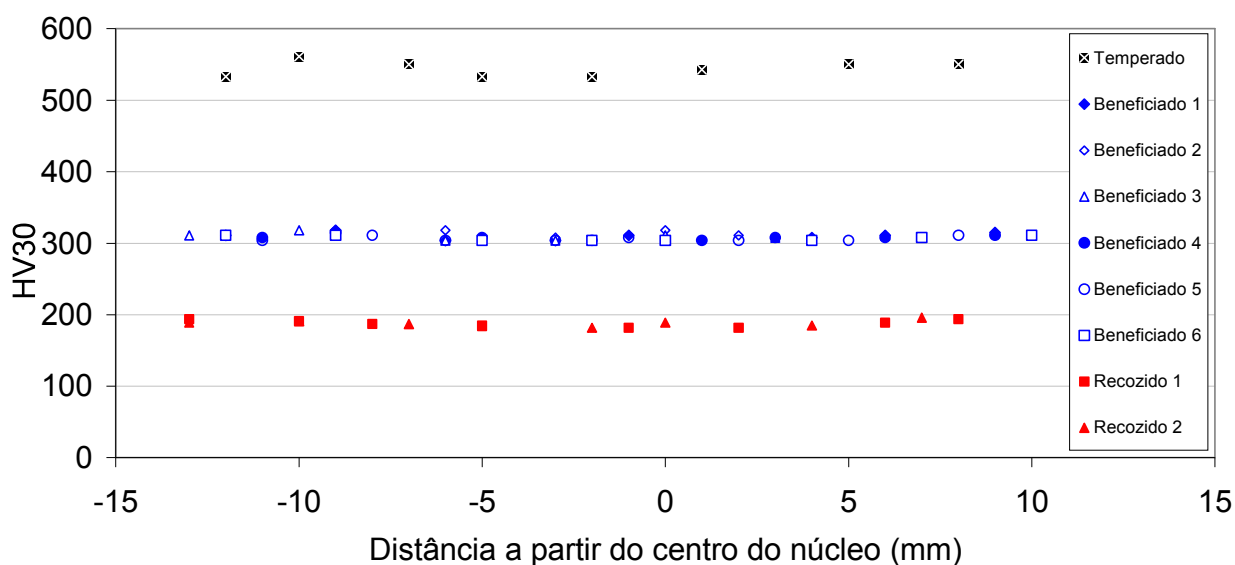


Figura 4.3 - Perfis de dureza para diferentes lotes de tratamentos térmicos.

Os valores de dureza observados nas amostras beneficiadas estão compatíveis com os encontrados por Blawert *et al.* (1998) para esse material. A dureza foi a mesma do rotor de bombas multifásicas (**figura 2.7**). A dureza obtida por Bermudez (1999) para este aço beneficiado foi de 498 HV. Todavia, ele usou diferentes tempos e temperaturas de austenitização (910 °C/3horas) e revenimento (500 °C/2horas), quando comparados com as usadas neste trabalho. O maior valor de dureza obtido por ele se deve menor temperatura de revenimento.

4.1.2 Tratamentos termoquímicos

São apresentados, a seguir, os resultados de caracterização do aço ABNT 8550 nitretado a plasma nas seguintes condições de tratamento: mistura gasosa de 5% N₂ – 95 H₂ (% em volume) e 76% N₂ – 24 H₂ (% em volume), tempos de 3, 6 e 9 horas e temperatura única de 550 °C, em substratos beneficiado e recozido, totalizando a geração de doze diferentes tipos de amostras. As camadas nitretadas foram analisadas através de exame metalográfico (microscopia ótica e eletrônica de varredura). Também foram avaliadas as constituições das camadas por difração de raios-X, suas espessuras, durezas superficiais e perfis de microdureza.

(a) Amostras nitretadas (Microscopias ótica e eletrônica de varredura)

Na revelação da camada nitretada, o melhor resultado foi obtido com nital 4%. Foi identificada uma camada branca ou zona de composto na superfície e, logo abaixo desta, uma zona de difusão. Nas **figuras 4.4 e 4.5**, a zona de difusão é identificada pela região mais escura e a zona de compostos ou “camada branca” pela região clara, que é menos atacada pelo Nital.

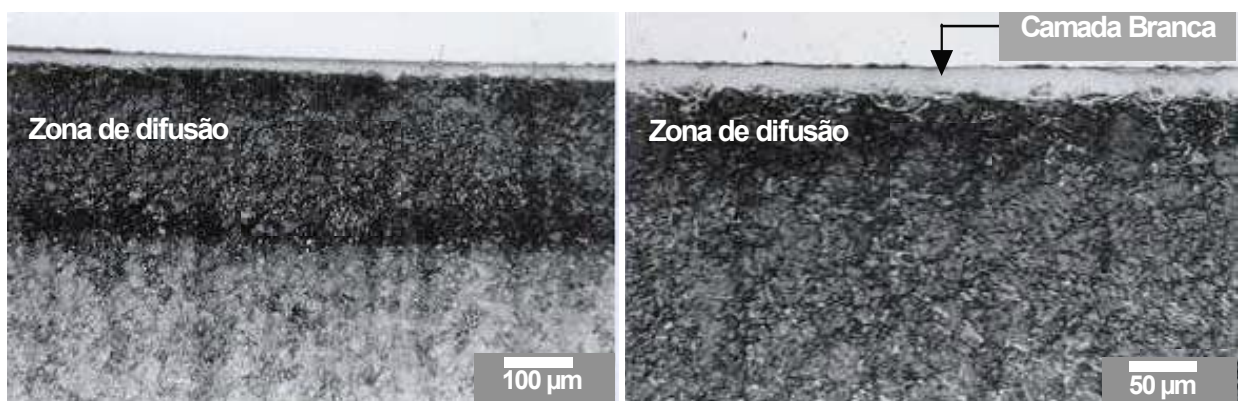


Figura 4.4 – Amostra beneficiada, nitretada em mistura gasosa com 76% N₂ a 550 °C por 3 horas.

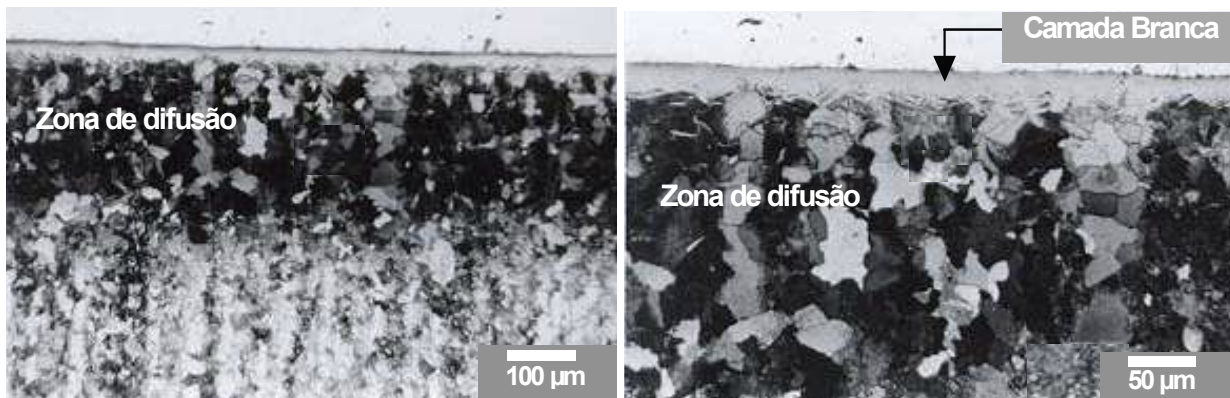


Figura 4.5 - Amostra recozida, nitretada em mistura gasosa com 76% N₂ a 550 °C por 9 horas.

Em todas as condições de nitretação foi possível verificar a formação da zona de difusão. Nas amostras beneficiadas, esta camada se mostra de forma mais delimitada do que nas amostras recozidas.

Para melhor identificação da camada branca, foram realizadas fotografias usando microscopia eletrônica de varredura (MEV). As **figuras 4.6 e 4.7** apresentam esses resultados, onde é possível, com uma maior ampliação, verificar detalhes da camada branca. Todavia, a zona de difusão não é notada com facilidade.

A **figura 4.6** apresenta o aspecto microestrutural das amostras nitretadas com 5%N₂. Nesta condição de baixa concentração de nitrogênio a zona de compostos é muito pequena, geralmente menor que 1 µm. Todavia, com tempo de 6 horas foi observada a formação de uma camada branca com aproximadamente 3 µm na amostra beneficiada e de 5 µm na amostra recozida.

A **figura 4.7** apresenta o aspecto microestrutural típico das amostras nitretadas com misturas mais ricas em nitrogênio (76% N₂). Nota-se a formação da camada branca em todas as amostras analisadas (3, 6 e 9 horas).

Como citado por Blawert (1998), ao analisar amostras deste mesmo aço, nitretadas à plasma pulsado (70% de N₂, 500 °C, 3 horas), a camada branca parece crescer a partir de precipitados aciculares, que se unem para formar uma densa camada de nitretos. Nas amostras recozidas, os nitretos em forma de agulha aparecem mais nitidamente (**figura 4.7b**). Logo abaixo desta camada, observa-se uma rede grosseira de precipitados do tipo agulha, indicando o início da zona de difusão.

Nota-se ainda na **figura 4.7**, mais especificamente na amostra beneficiada e nitretada com 76%N₂ por 3 horas, microindentações realizadas para obtenção dos perfis de microdureza. Os correspondentes resultados são apresentados nas seções seguintes.

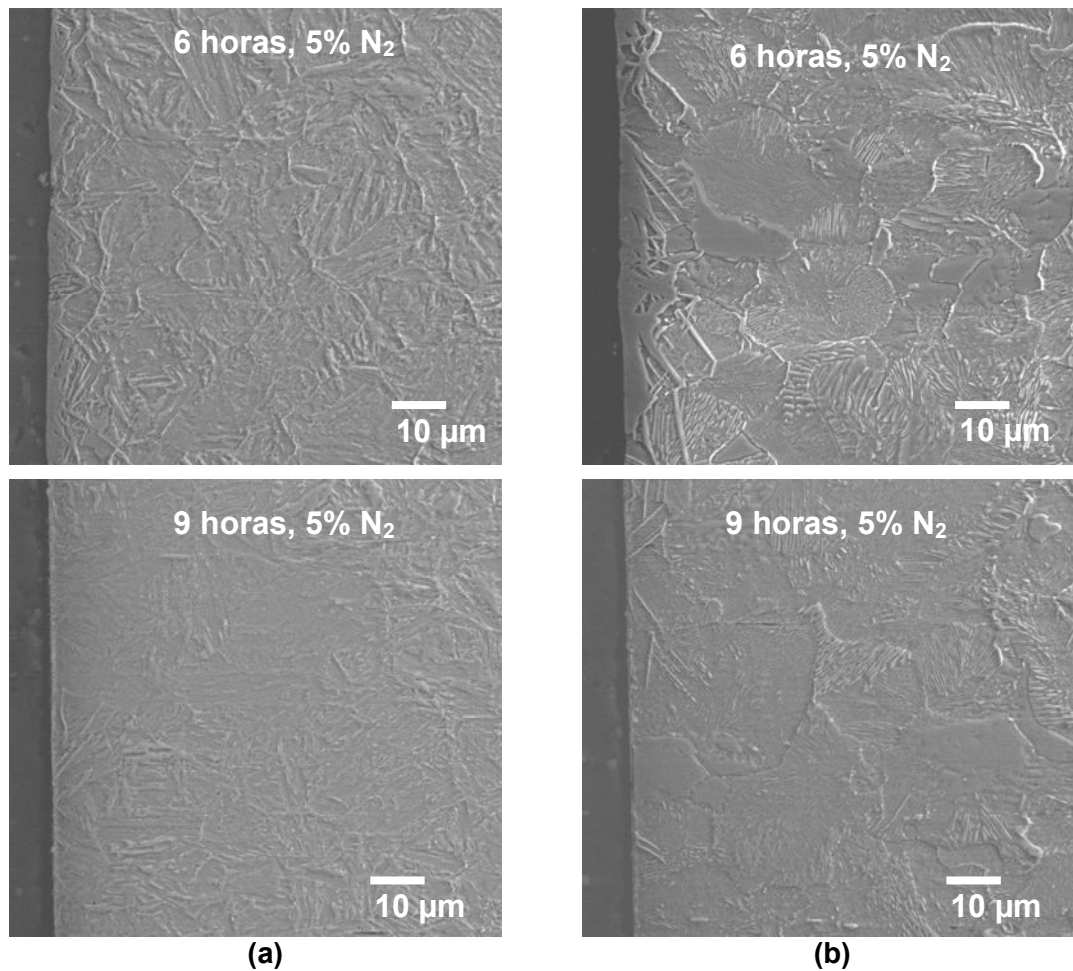


Figura 4.6 - Fotografias das camadas nitretadas, MEV, (5% N₂, 550 °C, 6 e 9 horas), (a) beneficiada e (b) recozida.

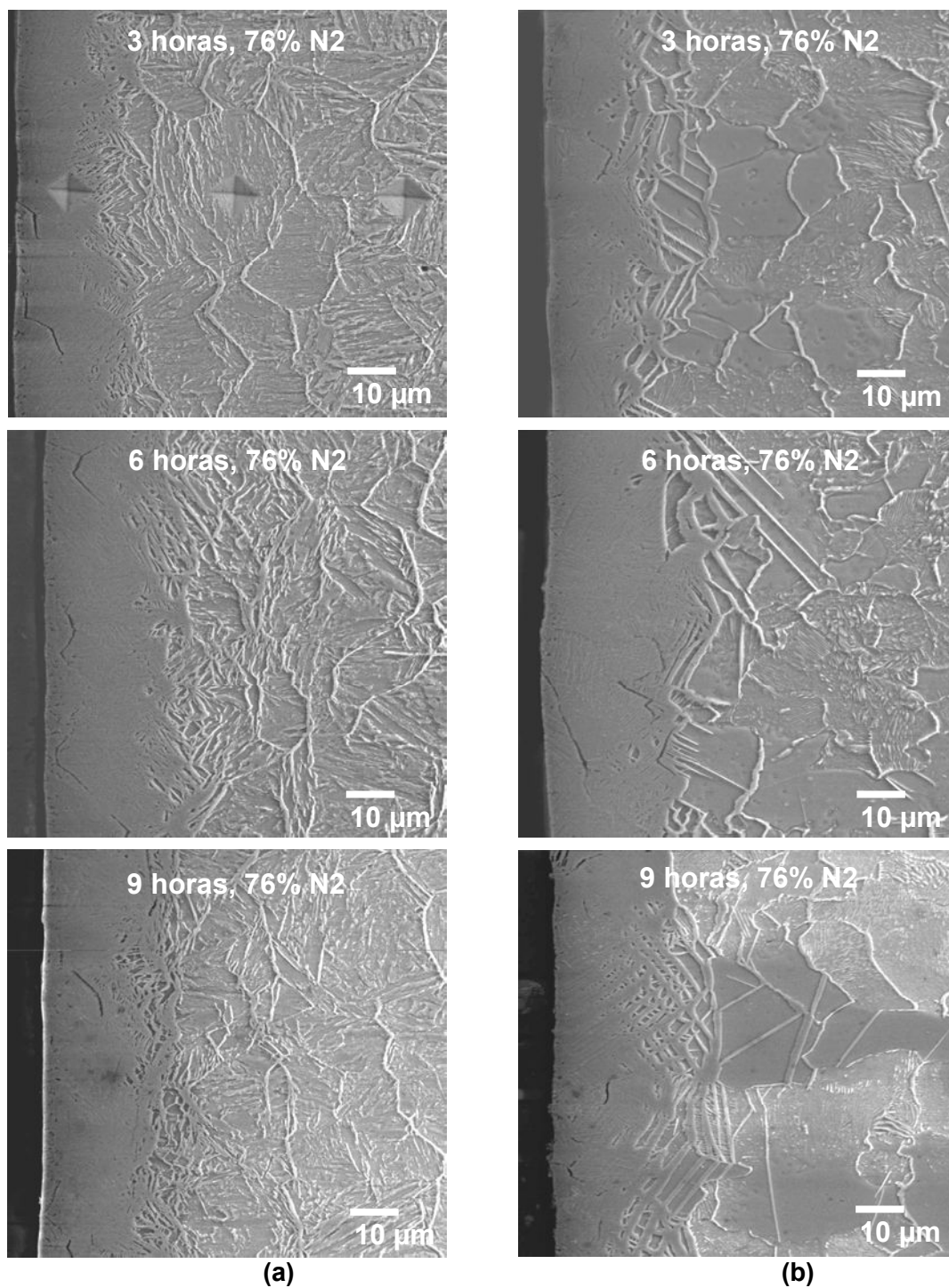


Figura 4.7 - Fotografias das camadas nitretadas em mistura gasosa com 76% N₂, (550 °C, 3, 6 e 9 horas), MEV, (a) beneficiada e (b) recozida.

(b) Difração de raios-X

A constituição das camadas nitretadas é apresentada nos difratogramas da **figura 4.8**, onde se observa basicamente a formação de nitretos de ferro do tipo ϵ (Fe_{2-3}N) e γ' (Fe_4N).

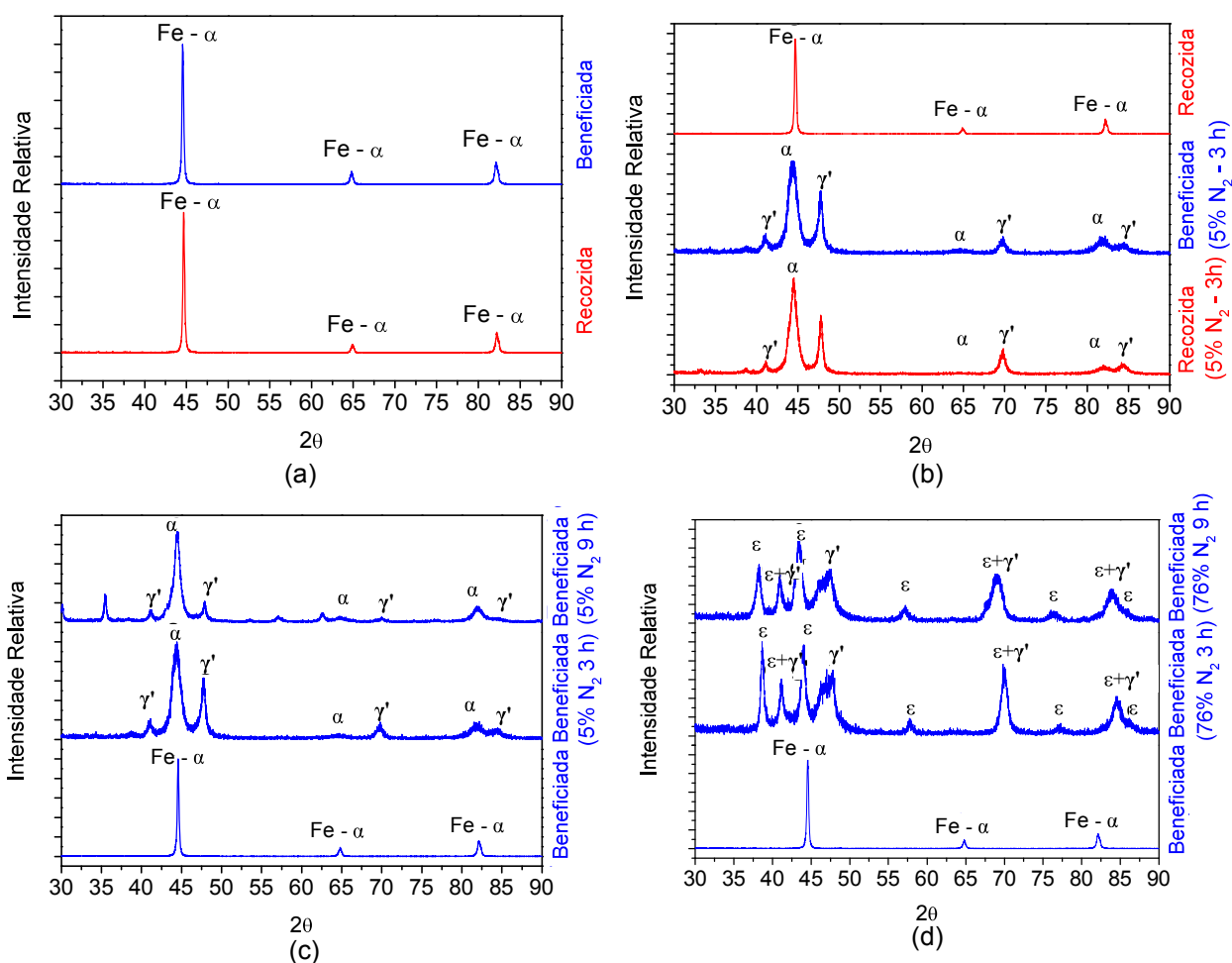


Figura 4.8 - Espectros de difração de raios-X, (a) amostras recozidas e beneficiadas, sem nitretação, (b) amostras beneficiadas e recozidas, nitretação com 5% de N_2 por 3 horas, (c) amostras beneficiadas, nitretação com 5% de N_2 por 3 e 9 horas e (d) amostras beneficiadas, nitretação com 76% de N_2 por 3 e 9 horas, 550 °C.

Observa-se no difratograma da **figura 4.8a** os resultados de amostras nos estados beneficiado (temperado/revenido) e recozido, sem nitretação, onde se verifica somente a presença de picos referente ao ferro alfa, um de maior intensidade e dois de baixa intensidade.

Nas condições de nitretação com mistura mais pobre em nitrogênio, 5% de N_2 e 95% de H_2 , **figuras 4.8b e 4.8c**, ainda se verifica a presença de picos referentes ao ferro alfa e a presença de picos de nitretos de ferro γ' (Fe_4N) de menor intensidade. Observa-se nos

diagramas de equilíbrio Fe-N da literatura (Raghavan, citado por Bermudez, 1999, Liapina, 2003 e Schaaf, 2002), que menores teores de nitrogênio levam à formação de ferro $\alpha + \gamma'$ (Fe_4N), **figura 4.9**, confirmando o encontrado. Segundo Haruman, citado por Bermudez (1999), a radiação $\text{CuK}\alpha$, tem uma penetração pouco profunda, de aproximadamente 4 μm para nitretos e carbonitretos de ferro. Assim, picos intensos de ferro alfa, indicam a presença de uma camada muito fina ou inexistente de nitretos (camada branca), como o observado na **figura 4.6** para amostras nitretadas com 5% de N_2 e 95% de H_2 .

Na condição de nitretação mais rica em nitrogênio (76%), **figura 4.8d**, observa-se a presença de uma camada polifásica formada por nitretos ε e γ' , que correspondem ao esperado para esse aço (Chatterjee-Fischer *et al.*, 1995). Os difratogramas indicam cinco picos que se referem à fase ε (Fe_{2-3}N), sendo um muito intenso e outros de média a menor intensidade. Verificou-se também a formação de um pico de média intensidade da fase γ' (Fe_4N) e três picos de intensidade média coincidentes para as fases $\varepsilon + \gamma'$. Segundo Liapina *et al.*, (2003), o resfriamento após a nitretação induz a transformações de fase na camada branca, que são fortemente dependentes da temperatura e da composição. No diagrama de fases Fe-N, observa-se uma faixa de composição na qual a fase ε se decompõe em $\varepsilon + \gamma'$ (**figura 4.9**).

Na **figura 4.8b**, para uma mesma condição de nitretação, 5% de N_2 , 550 °C, 3 horas, os substratos beneficiado e recozido apresentaram as mesmas fases.

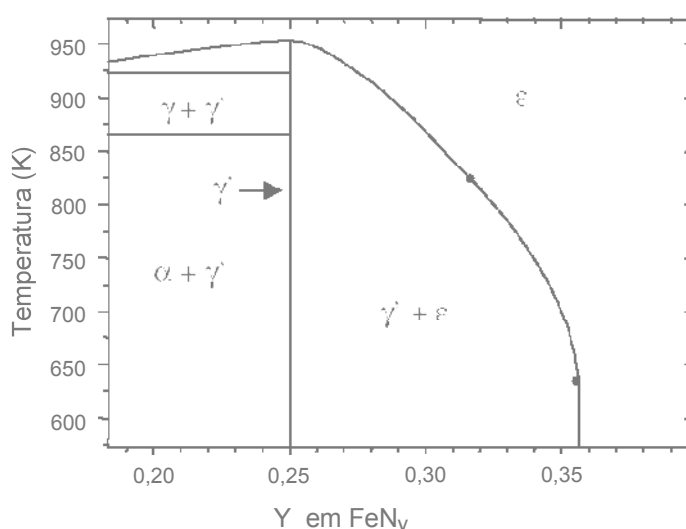


Figura 4.9 – Parte do diagrama de fases do sistema binário, onde Fe-N corresponde à fase γ' e Fe_4N à fase ε (Fe_{2-3}N); (Liapina *et al.*, 2003).

(c) Perfis de microdureza e dureza superficial

A seguir são apresentados os valores de microdureza, medidos na superfície das amostras beneficiadas e recozidas, nitretadas em diferentes condições de nitretação (**figura 4.10**).

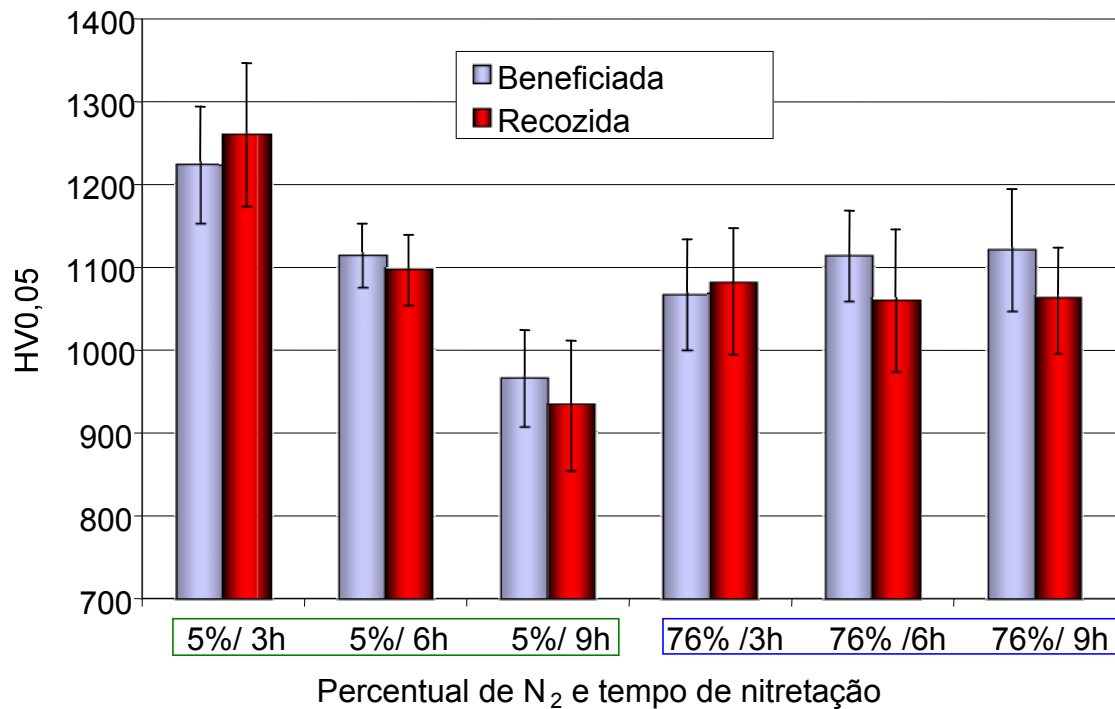


Figura 4.10 – Valores de microdureza na superfície das amostras nitretadas com 5% e 76% de N_2 (3, 6 e 9 horas).

Os valores obtidos representam uma média de 6 indentações em cada amostra. O valor máximo de dureza superficial obtida foi de 1260 ± 86 HV0,05 para a condição de menor tempo e concentração de nitrogênio. Já o menor valor obtido foi de 932 ± 90 HV0,05 para a condição de 5% N_2 e tempo 9 horas. As demais condições, 76% de N_2 (3, 6 e 9 horas) e 5% de N_2 (6 horas), que apresentaram a formação de uma zona de compostos, apresentaram valores praticamente iguais e próximos de 1100 HV0,05, como pode ser visto na **figura 4.10**.

Para as amostras nitretadas com 5% de N_2 , com o aumento do tempo de tratamento, a dureza superficial diminuiu. Nesta condição, a dureza superficial corresponde à dureza da zona de precipitados (zona de difusão), uma vez que essas praticamente não apresentam camada branca. Com o aumento do tempo e da temperatura de nitretação, a quantidade e tamanho dos precipitados aumentam até um valor crítico, elevando o valor da dureza superficial. Excedendo este tempo de tratamento, a dureza diminui devido ao aumento do tamanho dos nitretos

precipitados (Tier, 1998). Isto pode explicar a queda de dureza das amostras nitretadas com 5% de N_2 com o aumento do tempo de tratamento.

Segundo Karamis (1993), para um mesmo tempo de nitretação, menores temperaturas de tratamento resultam em maior dureza devido à precipitação de finos nitretos dentro da zona de difusão. Da mesma forma, para uma mesma temperatura, menores tempos de tratamento, também resultam em maior dureza. O mesmo foi verificado por Bemudez (1999), que aumentando o tempo de nitretação, verificou uma redução no valor de dureza e um aumento na espessura da camada branca e na espessura total da camada nitretada.

Para as amostras nitretadas com uma mistura mais rica em nitrogênio, 76% de N_2 , os valores de microdureza foram os mesmos, independente do tempo de tratamento. Neste caso, a dureza medida corresponde à dureza da camada branca formada em todas as amostras nitretadas nesta condição.

Os valores obtidos estão coerentes com os da literatura para este mesmo aço, ABNT 8550, nitretado em diferentes condições. Bermudez (1999) obteve valores de dureza máxima da camada branca, com nitretação à plasma (20% de N_2 , 500 °C) por 3 e 6 horas, de 960 HV e 919 HV, respectivamente. Porém, estes valores não foram medidos na superfície e sim na seção transversal a 25 μm da superfície. Medeiros *et al.* (2000) obtiveram uma dureza superficial de 1072 HV1 em amostras tratadas com nitretação gasosa, 525 °C por 76 horas.

Blawert (1998) nitretou o mesmo aço a plasma pulsado em condições muito próximas às deste trabalho. Ele utilizou uma mistura gasosa de 70% de N_2 e 30% de H_2 por um tempo de 3 horas a 500 °C, e obteve dureza superficial de 1100 HV0,05, praticamente a mesma verificada na **figura 4.10** para a nitretação com 76% de N_2 , 550 °C por 3, 6 e 9 horas.

Os perfis de microdureza são apresentados nas **figuras 4.11, 4.12 e 4.13**. Observa-se nestes gráficos uma redução na dureza da superfície para o centro da amostra. Esta redução é menos acentuada nas amostras com maior percentual de nitrogênio na mistura gasosa (76% de N_2).

Observa-se na condição de tratamento com 5% de N_2 , para todos os tempos de nitretação e substratos (beneficiado e recozido), que o perfil de microdureza apresenta uma maior queda, da superfície para o interior do substrato, quando comparado com a condição de nitretação realizado com 76% de N_2 . Quando são comparados os perfis de microdureza com relação à profundidade de nitretação, para todos os substratos e tempos de tratamento, observa-se que as amostras nitretadas com 5% de N_2 . Possuem uma menor profundidade de penetração, quando comparadas com as amostras nitretadas com 76% de N_2 . Comparando-se substratos beneficiados com recozidos, nas mesmas condições de nitretação, os perfis são muito semelhantes, diferindo apenas nos valores de dureza da região não nitretada.

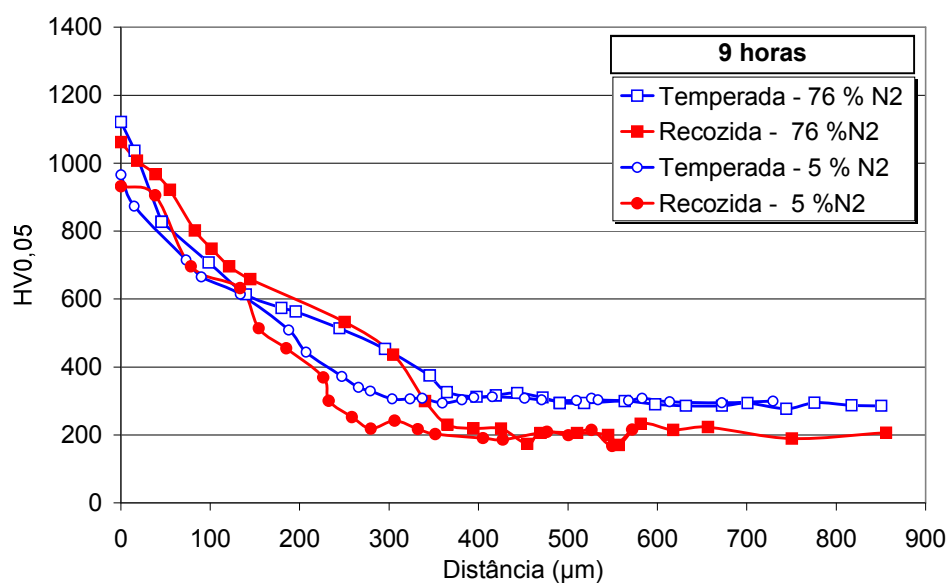


Figura 4.11 - Perfis de microdureza para as amostras beneficiadas e recozidas mediante nitretação com 76% de N₂ e 5% de N₂, 550 °C por 9 horas.

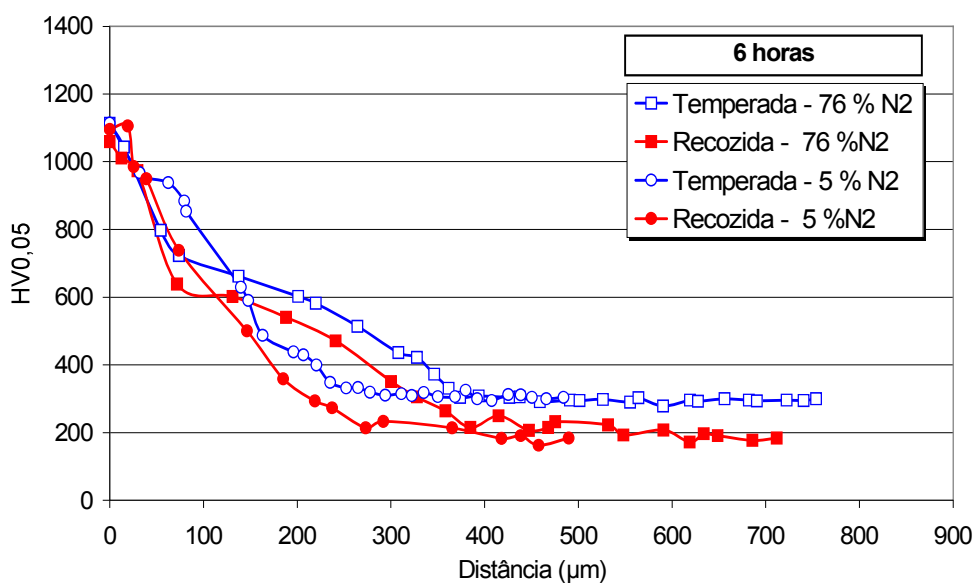


Figura 4.12 - Perfis de microdureza para as amostras beneficiadas e recozidas mediante nitretação com 76% de N₂ e 5% de N₂, 550 °C por 6 horas.

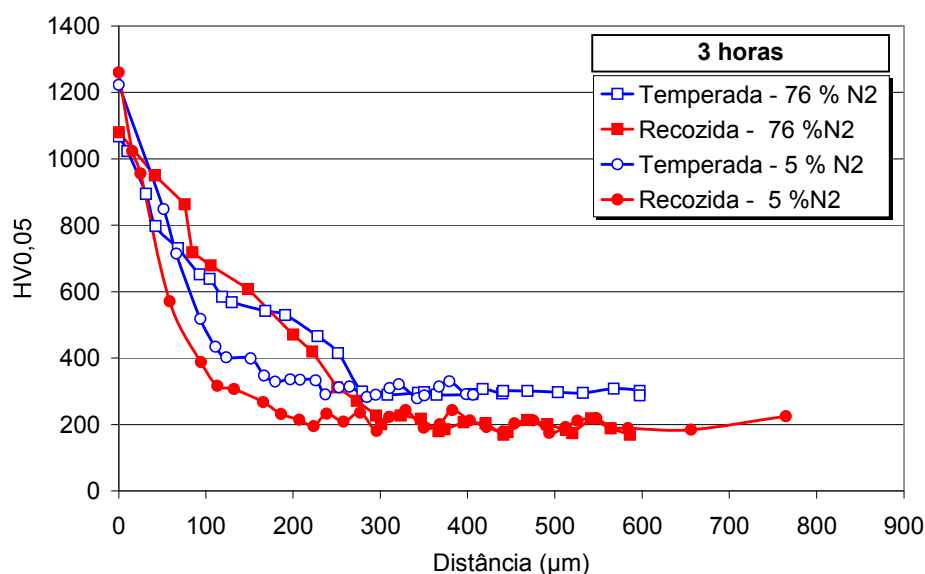


Figura 4.13 - Perfis de microdureza para as amostras beneficiadas e recozidas mediante nitretação com 76% de N_2 e 5% de N_2 , 550 °C por 3 horas.

(d) Espessura de camada branca e da zona de difusão

A **figura 4.14** apresenta os valores médios de espessura de camadas de compostos (camada branca) medidas em microscópio ótico. O resultado é proveniente de 15 medições em cada amostra. Estes valores são equivalentes aos da espessura da camada branca em bombas multifásicas (**figura 2.8**).

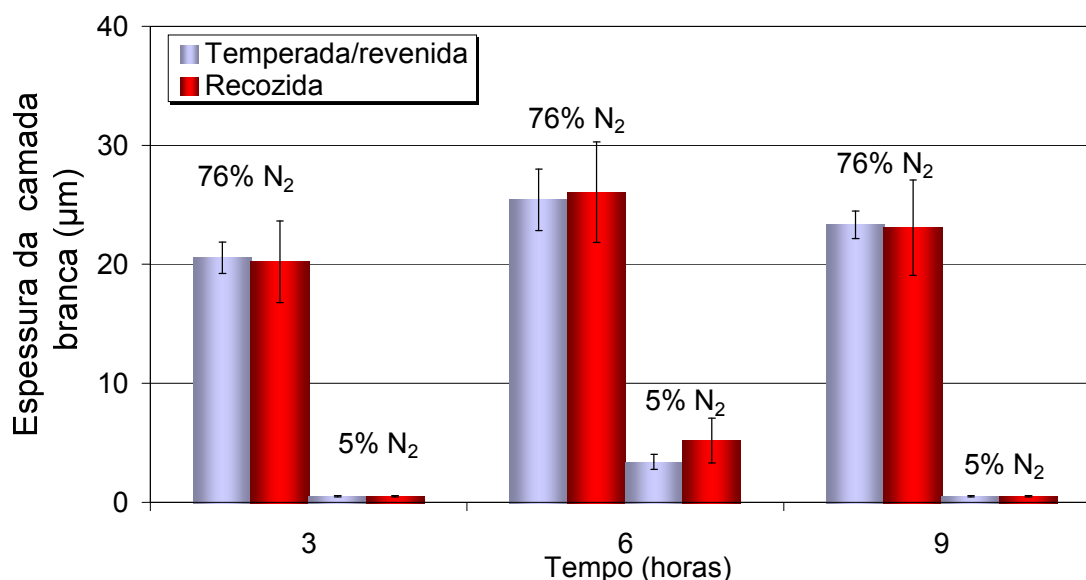


Figura 4.14 - Espessura da camada de compostos em função do tempo de tratamento, da concentração de nitrogênio e do tratamento térmico do substrato.

Observa-se, que não existe diferença significativa de profundidade de camada branca entre amostras beneficiadas e recozidas, como observado também nas **figuras 4.6 e 4.7**. Na condição de nitretação com 5% de N_2 , por 6 horas, observou-se a formação de uma pequena camada branca, como já discutido anteriormente. Para os tempos de 3 e 9 horas a espessura da camada de compostos é insignificante e menor que $0,5 \mu m$.

A determinação da profundidade da camada nitretada (camada branca + zona de difusão) foi realizada através de medições das regiões atacadas metalograficamente e pela avaliação do perfil de microdureza, segundo a norma DIN 50.190, que descreve a metodologia para determinação da espessura de camadas endurecidas, via perfil de microdureza. A determinação da profundidade é feita considerando um valor de dureza limite, como referência, que corresponde à profundidade de endurecimento. O valor da dureza limite é determinado por: $GH = (Dureza \text{ do Núcleo} + 50) HV$.

Os valores de profundidade de camada endurecida foram determinados a partir dos perfis de microdureza, que, em geral, concordaram com aqueles medidos opticamente. Algumas diferenças de valores entre os dois métodos se devem à variação de ataque das amostras, que dificulta a visualização da interface entre a zona de difusão e o substrato.

Os valores obtidos são apresentados na **figura 4.15**. As maiores espessuras foram observadas nas amostras nitretadas com 76% de N_2 , onde foi medido um valor máximo de $365 \mu m$. Praticamente não se observam diferenças entre a espessura de camada nitretada de amostras beneficiadas e recozidas, independentemente de tempo ou mistura gasosa. Para as amostras com menor teor de nitrogênio, 5% de N_2 , a espessura máxima da camada endurecida máxima foi de $260 \mu m$.

Segundo Hoffmann & Mayr, citados por Bermudez (1999), a taxa de crescimento da camada é controlada pelo volume de difusão em função do tempo e temperatura de nitretação. Isto foi confirmado quando comparados os valores de espessura de camada endurecida para os tratamentos realizados em 3, 6 e 9 horas. Todavia, de 6 para 9 horas, a taxa de crescimento foi menor, tanto para as amostras beneficiadas, quanto para as recozidas. Os valores de espessura de camada branca, obtidos por Bermudez (1999), para o mesmo aço nitretado com uma mistura de 20% N_2 , $500^\circ C$ para tempos de 3 e 6 horas, foram de $2,5 \mu m$ e $25 \mu m$, respectivamente. O valor de camada total (zona de difusão mais camada branca) foi de $140 \mu m$ e $210 \mu m$, próximos aos medidos neste trabalho. Blawert (1998) realizou nitretação à plasma pulsado com mistura de 70% N_2 - 30% H_2 por um tempo de 3 horas, nas temperaturas de $400^\circ C$ e $500^\circ C$. Ao aumentar a temperatura, ele verificou um aumento da camada branca e da zona de difusão de $5 \mu m$ para $70 \mu m$. Medeiros *et al.* (2000) nitretaram esse mesmo aço de forma gasosa (amônia) durante 86 horas, e obtiveram camadas brancas de $40 \mu m$ e $500 \mu m$ de zona de difusão.

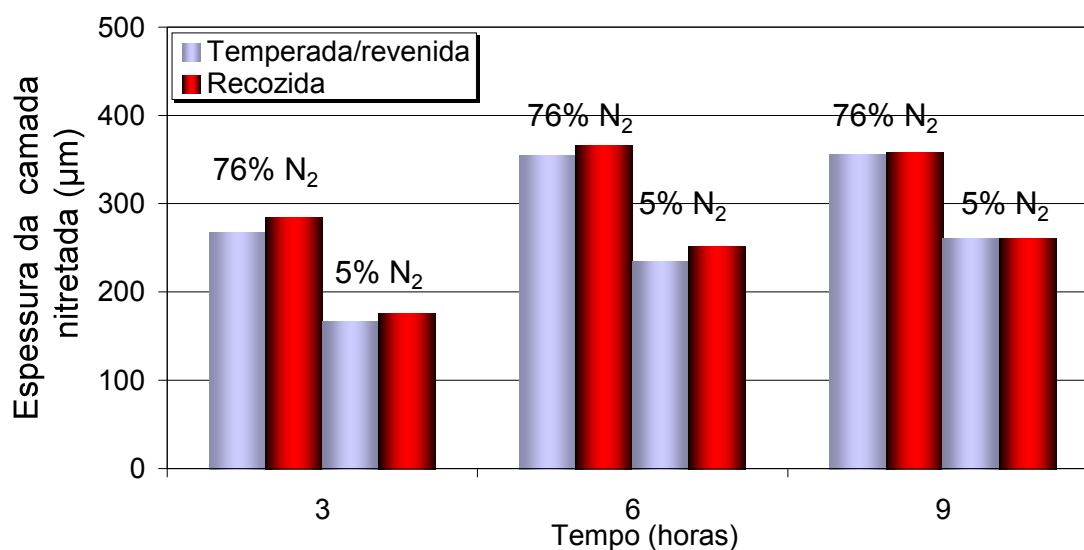


Figura 4.15 - Espessura da camada endurecida em função do tempo de tratamento, concentração de nitrogênio e tratamento térmico do substrato. Medidas realizadas com base nos perfis de microdureza.

4.1.3 Conclusões parciais

- Nas condições de nitretação com a mistura de 5% de N₂ e 95% de H₂, a camada nitretada é formada basicamente pela zona de difusão. Neste caso, quanto maior o tempo de nitretação menor é a dureza superficial.
- Na condição de nitretação com 76% de N₂ e 24% de H₂, observou-se a formação de uma camada branca composta de nitretos do tipo ϵ e γ' , com dureza de aproximadamente 1100 HV0,05.
- Não existe diferença significativa entre espessura de camada branca ou zona de difusão entre amostras temperadas e recozidas.
- Substratos beneficiados e substratos recozidos apresentam perfis de dureza muito semelhantes com a nitretação, diferindo apenas na região não nitretada

4.2 Caracterização das amostras definitivas

Tomado como referência o perfil de microdureza de um filete do rotor de uma bomba multifásica, construída com o aço ABNT 8550 beneficiado e nitretado (figura 2.7), foi selecionada a condição de nitretação que mais apresentou características similares às verificadas no perfil de referência. Pelos resultados apresentados na seção 4.1, o melhor resultado, com relação ao perfil de dureza, espessura de camada branca e zona de difusão, foi encontrado na nitretação com 76% de N₂ por 9 horas, tanto para os substratos recozidos, quanto para os beneficiados.

Desta forma, foram produzidas e nitretadas 260 amostras na condição de nitretação com 76% de N₂ por 9 horas, entre amostras para teste de erosão-corrosão, testes de cavitação e amostras para caracterização metalográfica. Devido à grande quantidade de amostras, os tratamentos foram realizados em diferentes lotes e equipamentos. As amostras para o teste de cavitação foram nitretadas em uma câmara de nitretação **pequena** em 4 lotes de 11 amostras, e as amostras para os testes de erosão-corrosão em uma câmara de nitretação **grande** em dois lotes de 100 amostras. A seguir, são apresentados os resultados de caracterização destas amostras.

4.2.1 Amostras para testes de cavitação

As amostras para os ensaios de cavitação foram nitretadas em uma câmara pequena em 4 lotes de 11 amostras, sendo 9 amostras testes e 2 de caracterização. No total, foram nitretadas 44 amostras, sendo 50% de amostras beneficiadas e 50% de amostras recozidas. Foram caracterizadas, para cada lote, a microestrutura, a espessura de camada branca e a topografia.

A microestrutura observada nas amostras foi semelhante às apresentadas nas **figuras 4.4 e 4.5**. Os valores de espessura de camada branca, medidas em microscópio óptico, bem como seus respectivos desvios-padrões, são apresentados na **tabela 4.2**. Os valores de espessura variaram entre 28 e 34 µm nos diferentes lotes.

Tabela 4.2 – Espessura de camada branca nas amostras beneficiadas e recozidas, nitretação, 76% N₂, 9 horas, 550 °C (câmara pequena).

Espessura de camada branca (µm)				
Lote	1	2	3	4
Amostra	Beneficiada	Beneficiada	Recozida	Recozida
Média	27,9	29,9	33,8	31,5
Desvio-padrão	1,1	0,7	1,1	0,8

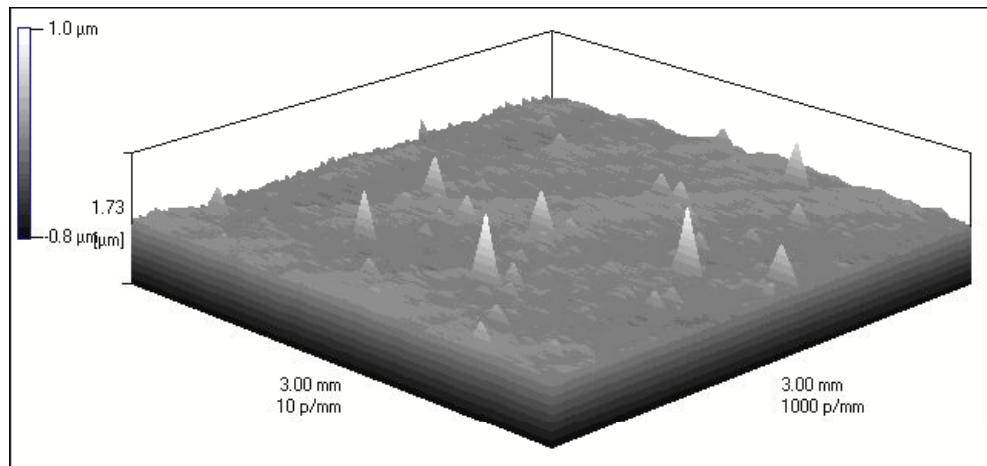
Estes valores de espessura são maiores que aqueles obtidos nas amostras preliminares, que foram nitretadas nas mesmas condições (76% N₂ por 9 horas).

Para avaliar o efeito da camada branca na resistência ao desgaste por cavitação em amostras beneficiadas e recozidas, amostras foram submetidas à retirada mecânica da camada branca por lapidação. Como as amostras do lote 2 e 4 apresentaram praticamente a mesma espessura de camada branca (ver **tabela 4.2**), estas foram mantidas. Dos lotes que apresentaram maior e menor valor de camada branca, lotes 1 e 3, foram selecionadas amostras para lapidação com o objetivo de gerar amostras somente com zona de difusão. Assim, foi possível avaliar o desgaste em amostras com e sem camada branca em substratos beneficiados e recozidos em ensaios de cavitação.

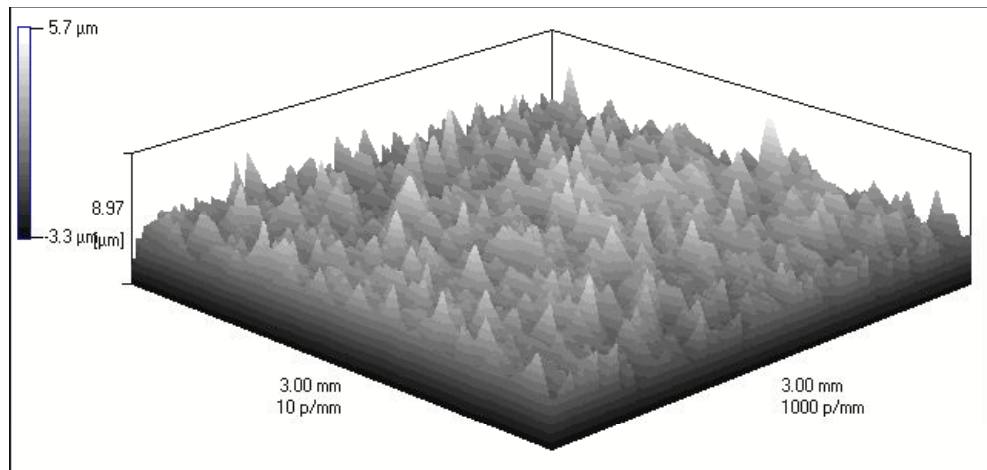
A topografia das amostras foi analisada por interferometria laser antes e depois da nitretação. O parâmetro de rugosidade Sa foi calculado e imagens da topografia foram geradas (**figuras 4.16 e 4.17**). Além disto, amostras nitretadas, cujas camadas brancas foram removidas mecanicamente, através de lapidação, também tiveram suas superfícies analisadas via interferometria laser.

As **figuras 4.16 e 4.17** apresentam as imagens de amostras recozidas e beneficiadas, respectivamente, antes e depois da nitretação, bem como após a lapidação. O valor médio de rugosidade Sa das amostras sem nitretação, polidas com pasta de diamante até 3 µm, foi de 0,03 µm, tanto para as amostras recozidas, quanto para as beneficiadas. Depois da nitretação, este valor aumentou em média uma ordem de grandeza. Isto se deve ao fato de que, durante a nitretação, a peça é bombardeada por íons de nitrogênio, que colidem e penetram nas camadas mais externas da superfície da amostra. A topografia de superfícies nitretadas é caracterizada pela formação de projeções cônicas, observadas também por Podgornik e Vizintin (2001), realizando nitretação à plasma do aço AISI 4140 com baixa concentração de nitrogênio (0,06N₂-99,4%H₂). Eles observaram que o aumento do tempo de nitretação resultou em menor quantidade de asperidades cônicas, porém, em tamanhos maiores. Com a nitretação, a rugosidade (Ra) passou de 0,35 µm (condição polida) para 0,61µm, não havendo diferenças na rugosidade de amostras tratadas a plasma contínuo e pulsado. Todavia, mesmo com o aumento da rugosidade, as amostras nitretadas apresentam um bom acabamento.

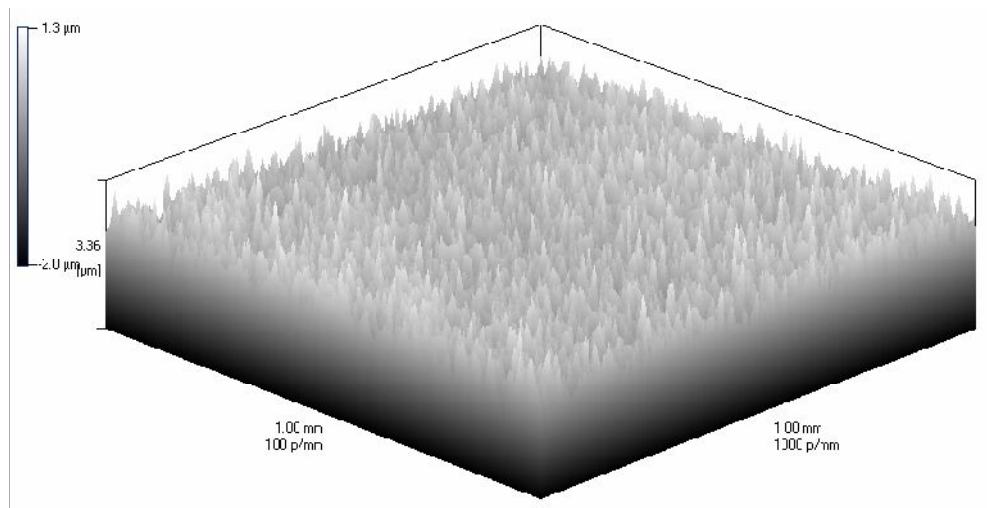
Em geral, depois da nitretação, as amostras recozidas (Sa = 0,74 µm) apresentam o dobro da rugosidade observada nas amostras beneficiadas (Sa = 0,31 µm). Talvez o tipo de estrutura presente nestes substratos possa explicar isto. Depois da lapidação, como esperado, as amostras recozidas e beneficiadas apresentam o mesmo valor de rugosidade, Sa igual a 0,27 e 0,26 µm, respectivamente.



(a) Apenas recozido, polido com pasta de diamante 3 μm , $S_a = 0,03 \mu\text{m}$

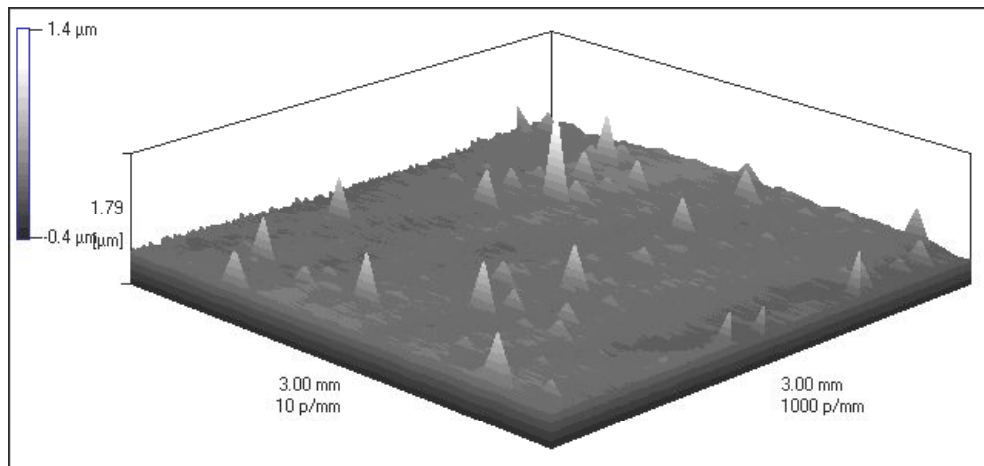


(b) Recozido e nitretado, 76% N_2 , 550 $^{\circ}\text{C}$, 9 horas, $S_a = 0,74 \mu\text{m}$

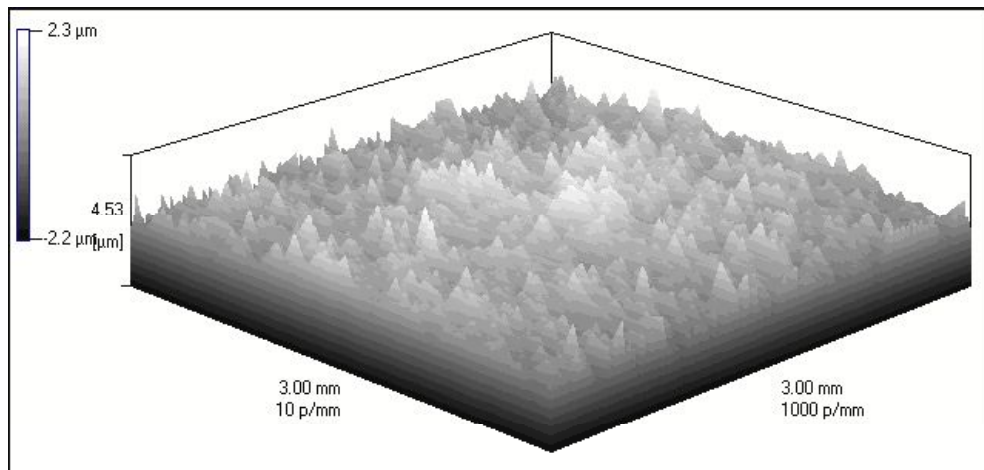


(c) Recozido e nitretado, lapidado com Al_2O_3 , 9 μm , $S_a = 0,27 \mu\text{m}$

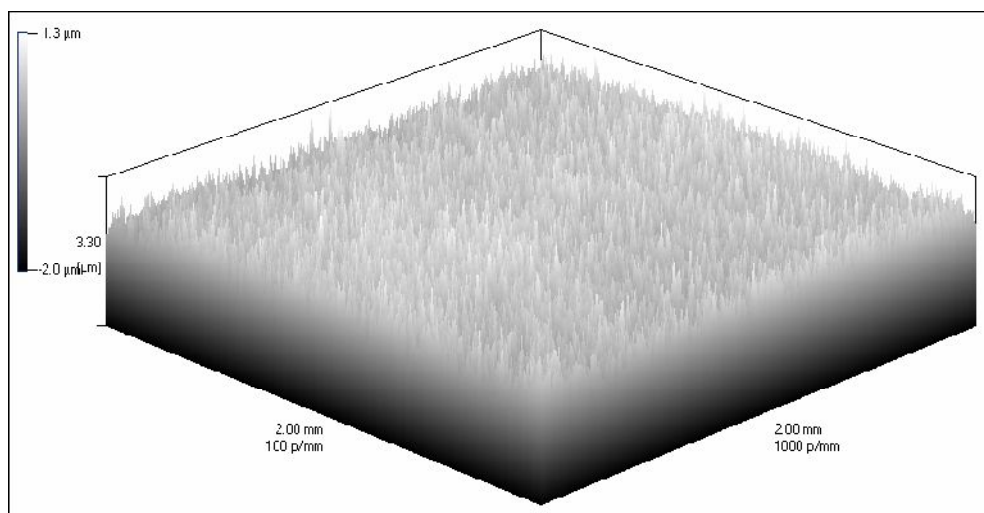
Figura 4.16 - Imagem da topografia de amostras do aço ABNT 8550, (a) recozido, (b) nitretado 76% N_2 , 550 $^{\circ}\text{C}$, 9 horas e (c) nitretado e lapidado.



(a) Apenas beneficiado, polido com pasta de diamante 3 μm , $S_a = 0,03 \mu\text{m}$



(b) Beneficiado e nitretado, 76% N_2 , 9 horas, $S_a = 0,31 \mu\text{m}$



(c) Beneficiado e nitretado, lapidado com Al_2O_3 , 9 μm , $S_a = 0,26 \mu\text{m}$

Figura 4.17 - Imagem da topografia de amostras do aço ABNT 8550, (a) beneficiado (b) nitretado 76% N_2 , 550 $^{\circ}\text{C}$, 9 horas e (c) nitretado e lapidado.

4.2.2 Amostras para ensaios de erosão e erosão-corrosão

As amostras para os ensaios de erosão-corrosão foram tratadas em uma câmara de nitretação grande, em dois lotes de 108 amostras (50% de beneficiadas e 50% de recozidas). Foram produzidas um total de 216 amostras, sendo 200 amostras de teste e 16 de caracterização microestrutural, espessura de camada branca e perfil de microdureza de cada lote (**figura 4.18**).

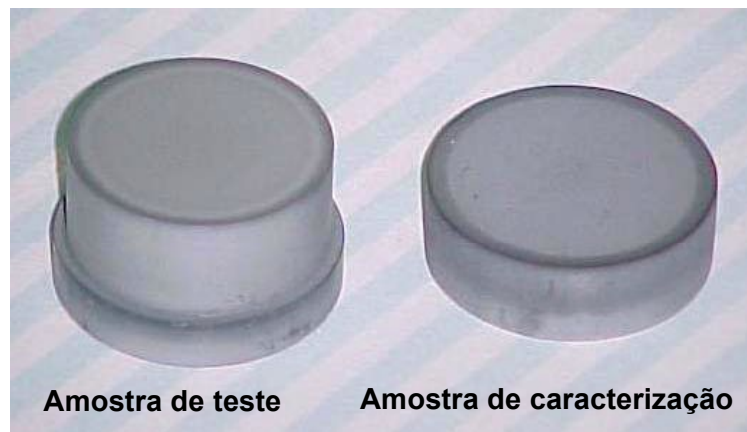


Figura 4.18 - Geometria das amostras tratadas na câmara de nitretação maior.

A **figura 4.19** apresenta as fotografias das microestruturas das amostras de caracterização, nitretadas com 76% N_2 , 550 °C, 9 horas. Identificam-se nestas fotografias, um encosto de cobre e um de zinco, usados como proteção das amostras durante a preparação metalográfica. Na seqüência, tem-se a camada branca, uma camada cinza e a zona de difusão.

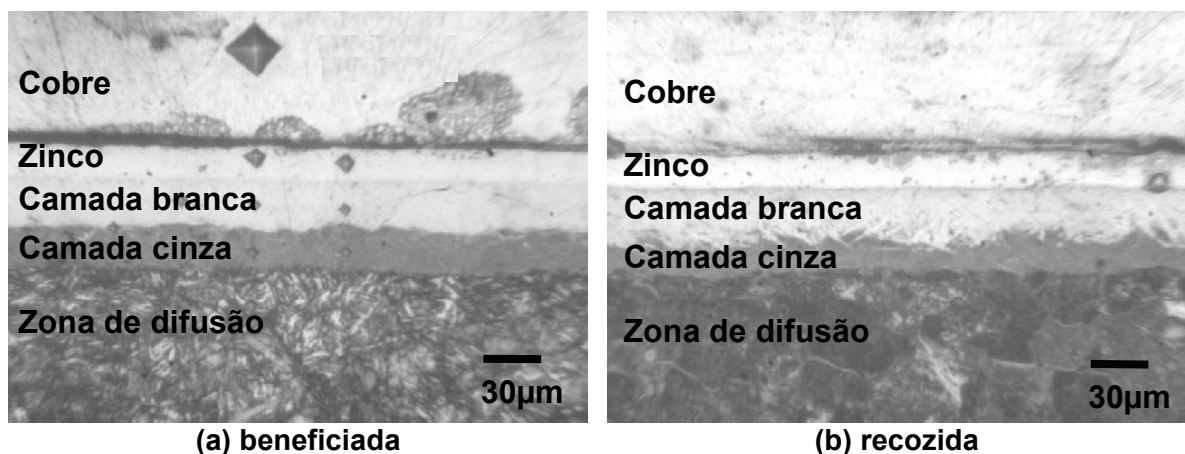


Figura 4.19 - Amostra de caracterização, lote 2, 76% N_2 , 500 °C e 9 horas, (a) beneficiada e (b) recozida.

A presença de uma camada cinza entre a camada branca e a zona de difusão não era esperada nestas amostras. Em amostras nitretadas anteriormente, na mesma condição, não foi verificada a formação de duas camadas tão distintas, antes da zona de difusão. Acredita-se, que esta dupla camada possa ser formada por nitretos ϵ (Fe_{2-3}N) e γ' (Fe_4N). Na **figura 4.20** observa-se uma estrutura muito semelhante, obtida por Liapina *et al.* (2003) na nitretação gasosa de ferro puro. Segundo Liapina, as condições de resfriamento e a menor concentração de nitrogênio, logo abaixo da camada nitretada, podem levar à formação de nitretos γ' (Fe_4N).

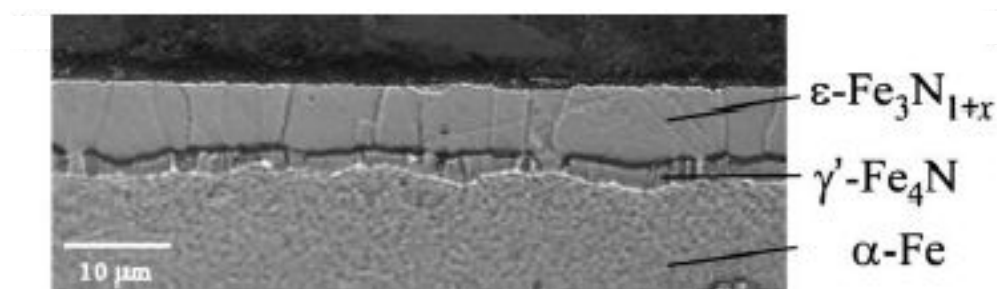


Figura 4.20 – Ferro puro, nitretado a gás, 60% NH_3 -40% H_2 (% em volume), 550 °C, 5 horas, (Liapina *et al.*, 2003).

Ao analisar-se outras amostras deste mesmo lote, foi verificado que as amostras definitivas (**figura 4.18**) não apresentavam a formação da camada cinza. A **figura 4.21** foi feita em uma amostra de ensaio, nitretada junto com as amostras da **figura 4.19**. Verificou-se que esta não apresentou a formação da camada cinza, observando-se somente a presença de uma camada branca de aproximadamente 32 μm e a zona de difusão de 445 μm (**tabela 4.3**).

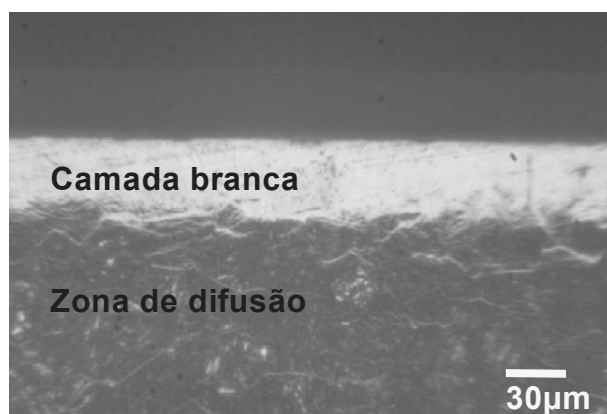


Figura 4.21 - Amostra de ensaio, lote 2,76% N_2 , 500 °C e 9 horas, beneficiada.

Uma explicação para a formação da camada cinza somente em amostras de caracterização, e não nas amostras de ensaio, pode ser a diferença de geometria entre estas (**figura 4.18**), principalmente na altura. Durante a nitretação, o aquecimento das amostras (catodo) é feito pelo bombardeamento de íons e átomos neutros. Quando os íons colidem e penetram na camada atômica da superfície da peça de trabalho, a energia iônica restante é convertida em calor, que aquece a peça (Bermudez, 1999). Segundo Ruset (1994), citado por Bermudez (1999), a temperatura da peça é determinada pelo equilíbrio entre a potência cedida ao componente (catodo), através da ação dos íons, e a potência dissipada por condução, convecção e radiação. A temperatura de equilíbrio pode ser maior ou menor, dependendo da geometria dos componentes, sua disposição em relação à câmara, pressão de operação, etc. (Ruset, 1990 citado por Bermudez, 1999).

Na nitretação, o controle de temperatura foi realizado com um termopar fixado em uma das amostras de ensaio (maiores dimensões). Assim, sugere-se que diferenças de temperatura de nitretação podem ter contribuído para a formação da camada cinza somente nas amostras de caracterização (menores dimensões).

Os valores de espessura de camada branca, camada cinza e zona de difusão das amostras são apresentados na **tabela 4.3**. As amostras de ensaio dos lotes 1 e 2 apresentaram o mesmo valor de camada branca, porém diferentes valores de zona de difusão.

Tabela 4.3 - Espessura de camada branca nas amostras beneficiadas e recozidas, nitretação, 76% N₂, 9 horas, 550 °C (câmara maior).

Lote	Tipo de Amostra	Tratamento Térmico	Camada Branca (µm)	Camada cinza (µm)	Zona de difusão (µm) *
1	Ensaio	Beneficiada	30	0	368
2	Ensaio	Beneficiada	32	0	445
2	Caracterização	Beneficiada	22	20	437
2	Caracterização	Recozida	27	13	466

* medida pelo perfil de microdureza

Os perfis de microdureza são apresentados na **Figura 4.22**. As amostras de ensaio beneficiadas dos lotes 1 e 2 apresentaram um perfil muito semelhante, porém, como observado na tabela 4.3, espessuras de zona de difusão diferentes. Comparando-se os perfis de microdureza das amostras de caracterização (lote 2) com as de amostras de ensaio (lotes 1 e 2), observa-se, que as amostras de caracterização apresentam um perfil de dureza um pouco abaixo daqueles verificados nas de ensaio. Este comportamento também pode ter sido causado por uma possível diferença na temperatura de nitretação em função das diferentes dimensões.

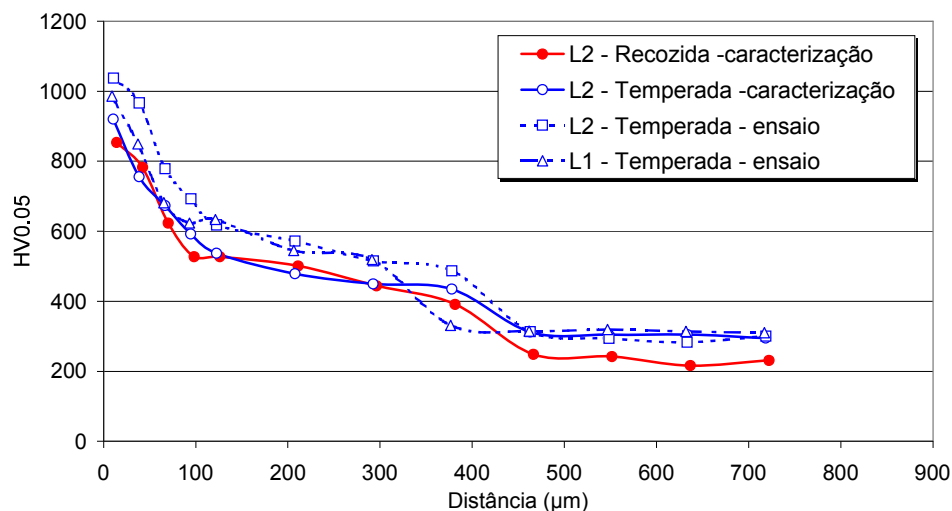


Figura 4.22 - Perfis de microdureza, amostras de ensaio e caracterização, beneficiada (temperada/revenida) e recozida, nitretação 76% de N_2 e 5% de N_2 , 550 °C 9 horas, câmara grande.

4.2.3 Caracterização dos revestimentos PVD

A seguir, são apresentados os resultados de caracterização (topografia, espessura, adesividade e microdureza) dos revestimentos depositados sobre a zona de difusão do aço ABNT 8550 nitretado.

O aspecto típico das superfícies dos revestimentos de nitreto de cromo (CrN) e de nitreto de cromo alumínio (AlCrN) é mostrado nas **figuras 4.23** e **4.24**, respectivamente.

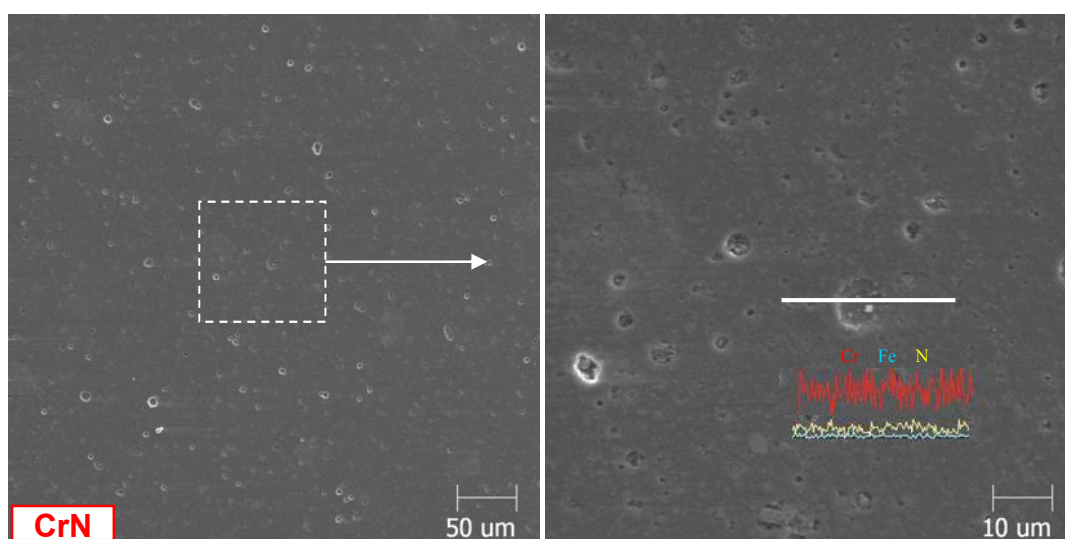


Figura 4.23 – Aspecto típico da superfície de uma amostra aço ABNT 8550 revestida com nitreto de cromo (CrN).

É importante notar nas fotos feitas em microscopia eletrônica de varredura, que os dois revestimentos apresentam uma quantidade significativa de microporosidades. Estas porosidades podem influenciar na resistência ao desgaste, por ser um concentrador de tensões, ocasionando a nucleação de trincas, e também, na corrosão, principalmente quando a porosidade aberta expõe o substrato ao eletrólito. Estes defeitos, inerentes a revestimentos depositados por PVD, também foram identificados por Barshilia *et al*, (2006), ao estudar esses dois revestimentos, onde o de AlCrN apresentou uma estrutura mais compacta que o de CrN. O controle do processo de deposição pode minimizar o efeito nocivo da porosidade em revestimentos. Especificamente, o controle da pressão de nitrogênio pode alterar o tamanho do grão e a quantidade de poros, influenciando significativamente na microestrutura e nas propriedades dos revestimentos (Wuhrer e Yeung, 2004).

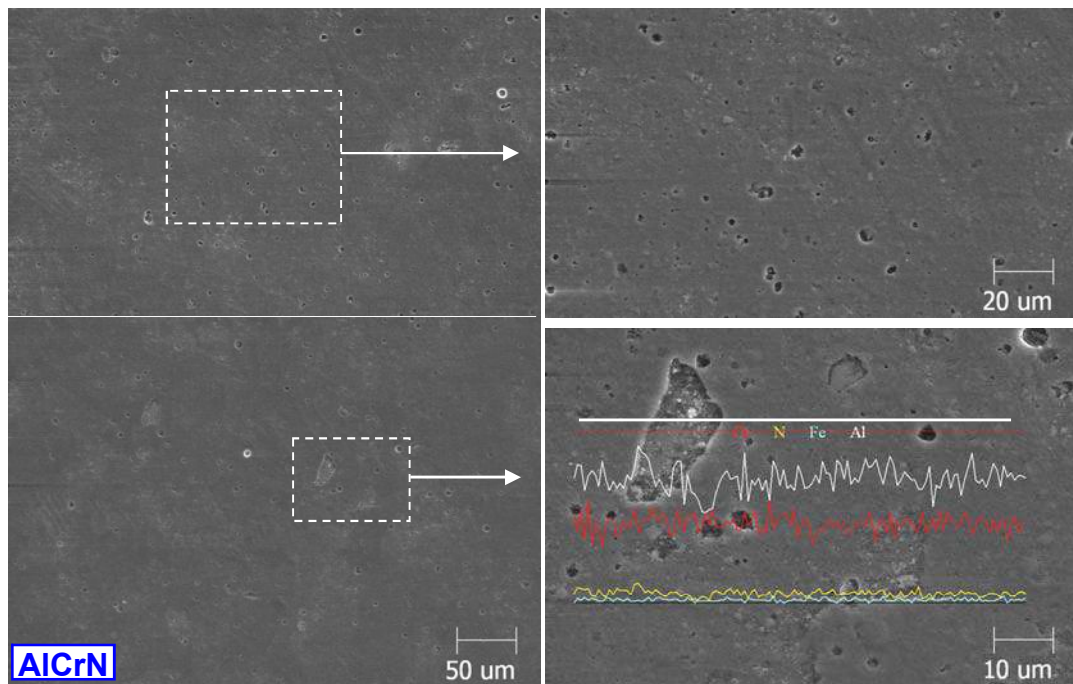
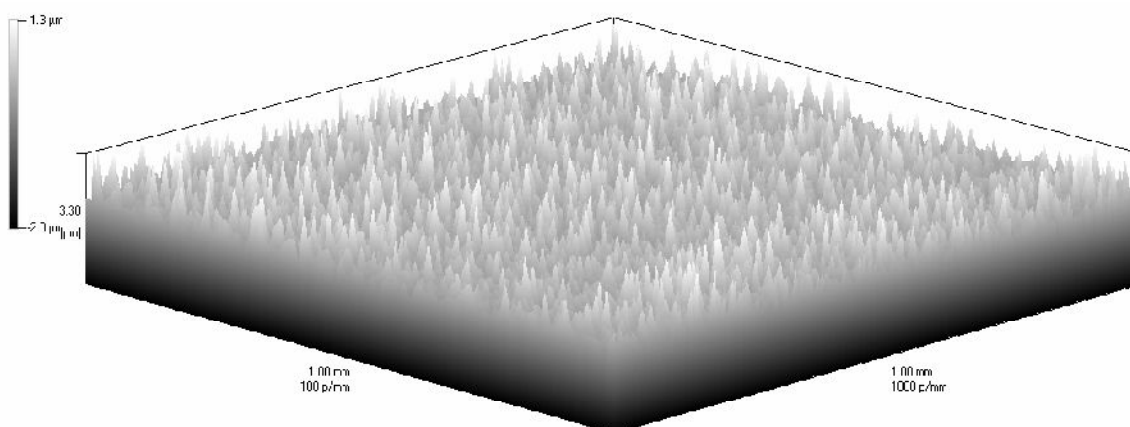


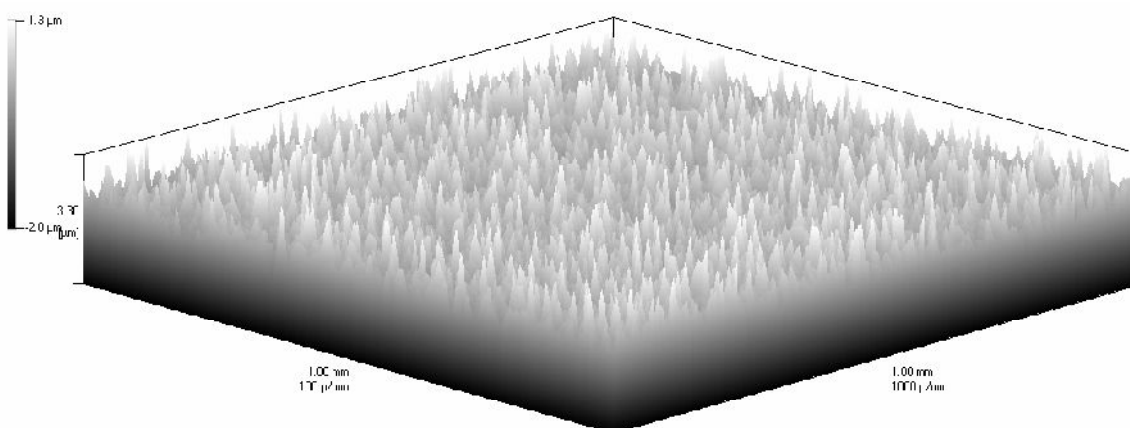
Figura 4.24 – Aspecto típico da superfície de uma amostra aço ABNT 8550 revestida com nitreto de cromo e alumínio (AlCrN).

O parâmetro de rugosidade S_a dos revestimentos foi calculado e imagens da topografia foram geradas por interferometria laser (**figura 4.25**). Com a deposição, o valor médio de rugosidade S_a passou de $0,27 \mu\text{m}$ para $0,16 \pm 0,06 \mu\text{m}$ e $0,17 \pm 0,04 \mu\text{m}$, para os revestimentos de CrN e AlCrN, respectivamente.

A densidade de pontos por milímetro utilizada na leitura das imagens de topografia resultou em um espaçamento maior que o diâmetro médio das porosidades. Por isso, nas imagens de topografia, não foi possível visualizar a porosidade identificada na microscopia eletrônica de varredura.



(a) Revestimento de CrN, $S_a = 0,16 \pm 0,06 \mu\text{m}$



(b) Revestimento de AlCrN, $S_a = 0,17 \pm 0,04 \mu\text{m}$

Figura 4.25 - Imagem da topografia de amostras revestidas, (a) CrN e (b) AlCrN.

A **figura 4.26** apresenta o aspecto típico das calotas produzidas, por microabrasão, nos revestimento de CrN e AlCrN e suas respectivas medidas de espessura. Para cada tipo de revestimento foi realizado um mínimo de três calotas e a espessura foi determinada pela relação entre o diâmetro da esfera e o diâmetro de calota gerada por ela. Estatisticamente, os dois revestimentos apresentaram a mesma espessura, o que facilita uma comparação entre resistência ao desgaste dos mesmos. Todavia, a pequena espessura apresentada ($4 \mu\text{m}$) dificulta a determinação da dureza dos revestimentos sem a influência do substrato. A espessura do revestimento deve ser pelo menos 15 vezes maior que a profundidade de penetração na indentação para que o valor medido expresse a dureza da camada e não um misto da camada-substrato (Rocha, 2000).

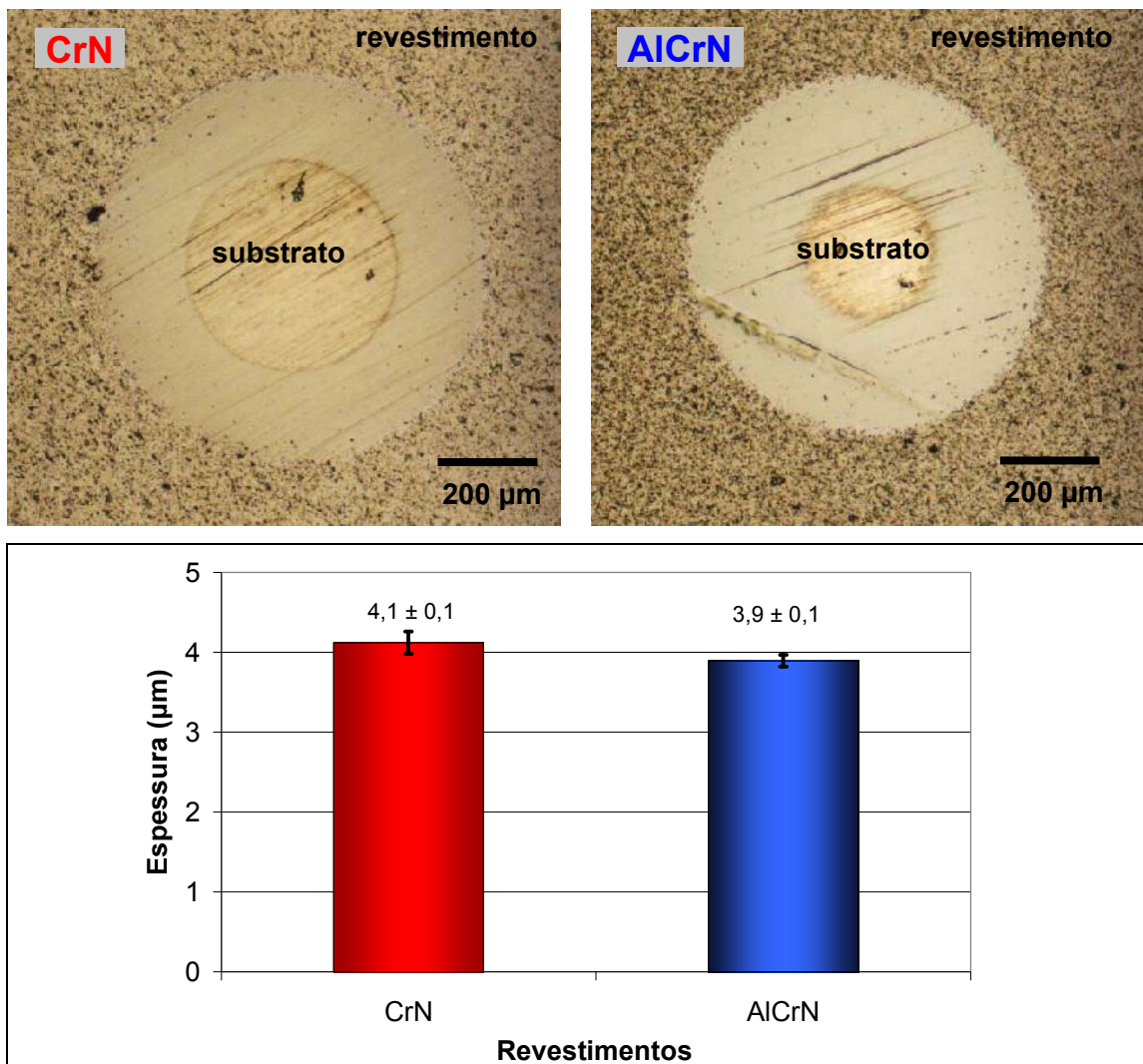


Figura 4.26 – Aspecto típico das calotas geradas nos revestimentos de CrN e AlCrN e suas respectivas espessuras.

A **figura 4.27** apresenta uma comparação entre os valores de microdureza do aço ABNT 8550, apenas tratado termicamente (beneficiado e recozido), nitretado em diferentes concentrações de nitrogênio (5% e 76%) e do conjugado revestimento/camada nitretada. Neste último caso, o valor incorpora simultaneamente a dureza do filme e a do substrato nitretado. Em comparação ao aço ABNT 8550 apenas tratado termicamente, todos os outros sistemas apresentaram um forte aumento de dureza, sendo que a deposição do revestimento sobre o aço nitretado levou a um maior valor. Apesar da pequena diferença de dureza observada entre os dois conjugados (revestimento/substrato), os valores de dureza citados na literatura para o revestimento de AlCrN são significativamente maiores que o de CrN (Spain *et al.*, 2005, Reiter *et al.*, 2005). Um estudo comparativo entre as propriedades destes dois revestimentos feita por Barshilia *et al.* (2006) indica valores de 18 GPa (1835 HV) e de 33 GPa (3365 HV) para a dureza dos revestimentos de CrN e AlCrN, respectivamente. Eles verificaram também que os

dois revestimentos possuíam uma estrutura cúbica do tipo *B1 NaCl* e que o revestimento de AlCrN apresentou uma maior dureza a quente e resistência à oxidação que o revestimento de CrN. Os valores de dureza encontrados pelos autores estão como o especificado pelo fabricante do revestimento (**tabela 3.2**). O superior desempenho do revestimento de AlCrN em aplicações industriais é atribuído principalmente a estes fatores e ao elevado valor da razão (H/E'), relação entre a dureza e módulo de elasticidade (Fox-Rabinovich *et al.*, 2006; Spain, 2005; Endrino e Derflinger, 2005).

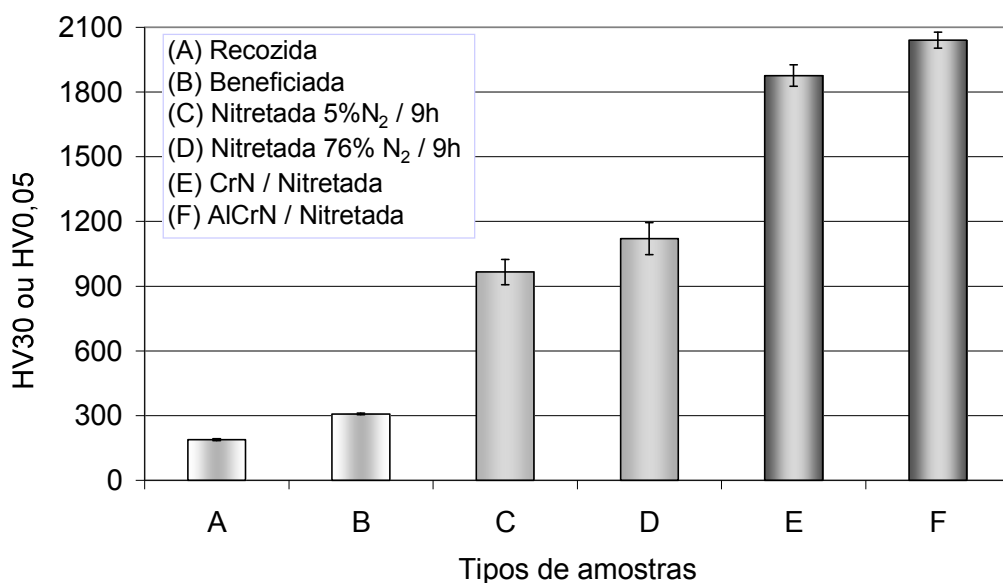


Figura 4.27 – Dureza Vickers de amostras do aço ABNT 8550 – Recozido e Beneficiado (HV30), Nitretado e Revestido (HV0,05). A camada branca das amostras E e F foi removida antes da deposição dos revestimentos.

A caracterização da adesividade dos revestimentos foi realizada utilizando-se o teste proposto por Heinke *et al.* (1995). Na ampliação de 100X, proposta nesta metodologia, nenhuma trinca circular (trincas de Hertz) e nem delaminação foram observadas nos revestimentos (**figura 4.28**). Em ampliações maiores são observadas apenas trincas circulares muito pequenas ao longo do perímetro da indentação. Apesar disso, a superfície do filme mantém-se intacta, sem lascamento. Observa-se, que o revestimento de AlCrN apresentou uma quantidade e tamanho de trincas circulares inferior às observadas nos revestimento de CrN, sugerindo uma possível melhor adesividade no primeiro. De acordo com os padrões de qualidade indicados na metodologia proposta por Heinke *et al.* (1995), conclui-se que os dois revestimentos apresentam uma elevada adesividade. A dureza obtida com a pré-nitretação atuou como um suporte duro aos revestimentos de CrN e AlCrN, contribuindo, assim, para estes resultados (Sun e Bell, 1991).

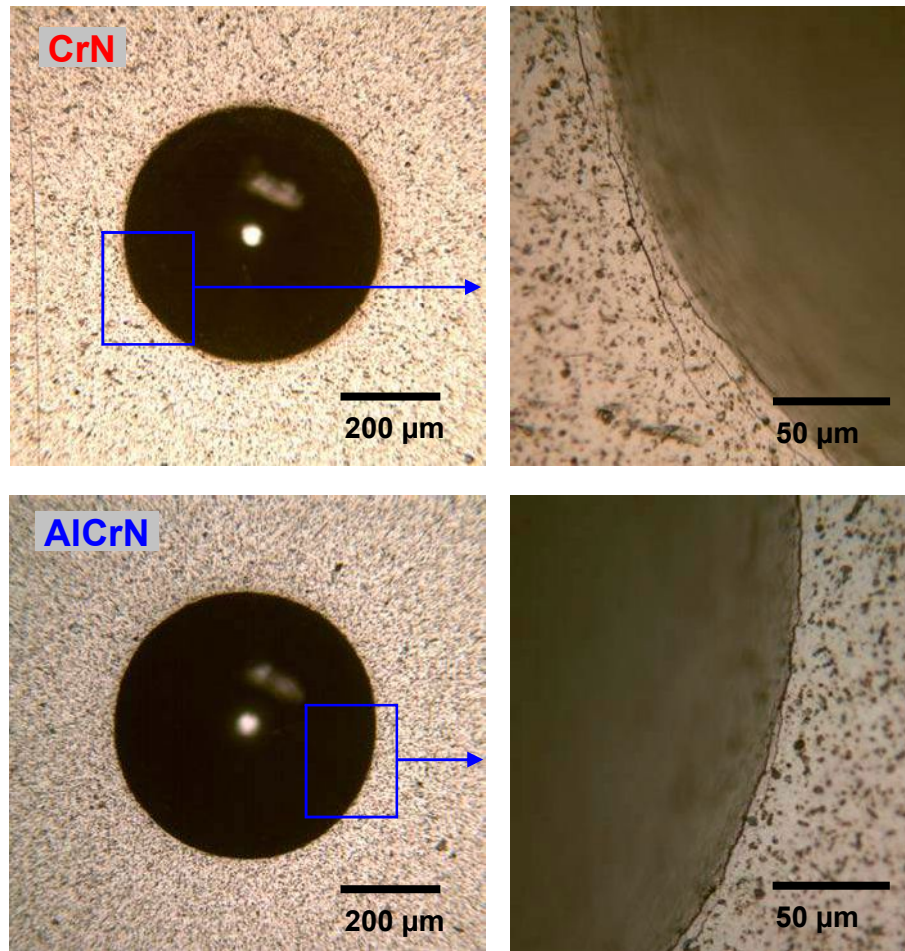


Figura 4.28 - Fotografias das impressões formadas nos testes de adesividade Rockwell C (carga 150 kgf) para os revestimentos de CrN e AlCrN.

4.2.4 Conclusões Parciais

- Em comparação ao aço ABNT 8550, não nitretado, todos os outros sistemas estudados apresentaram um forte aumento de dureza, sendo que a deposição de revestimentos de CrN e AlCrN sobre o aço nitretado foi o que apresentou o maior valor.
- De acordo com os padrões de qualidade indicados na metodologia proposta por Heinke *et al.* (1995), conclui-se que os revestimentos produzindo apresentaram uma elevada adesividade.

4.3 Testes de corrosão em água do mar sintética (corrosão estática)

A seguir, serão apresentados os resultados da avaliação do efeito da nitretação nas propriedades eletroquímicas do aço ABNT 8550 em água do mar sintética. Também foram avaliados os resultados de corrosão para os revestimentos CrN e AlCrN.

A **figura 4.29** apresenta as curvas de polarização potenciodinâmicas para amostras do aço ABNT 8550 apenas tratado termicamente, ou seja, amostras beneficiadas e amostras recozidas. Foram levantadas no mínimo três curvas para cada tipo de tratamento térmico.

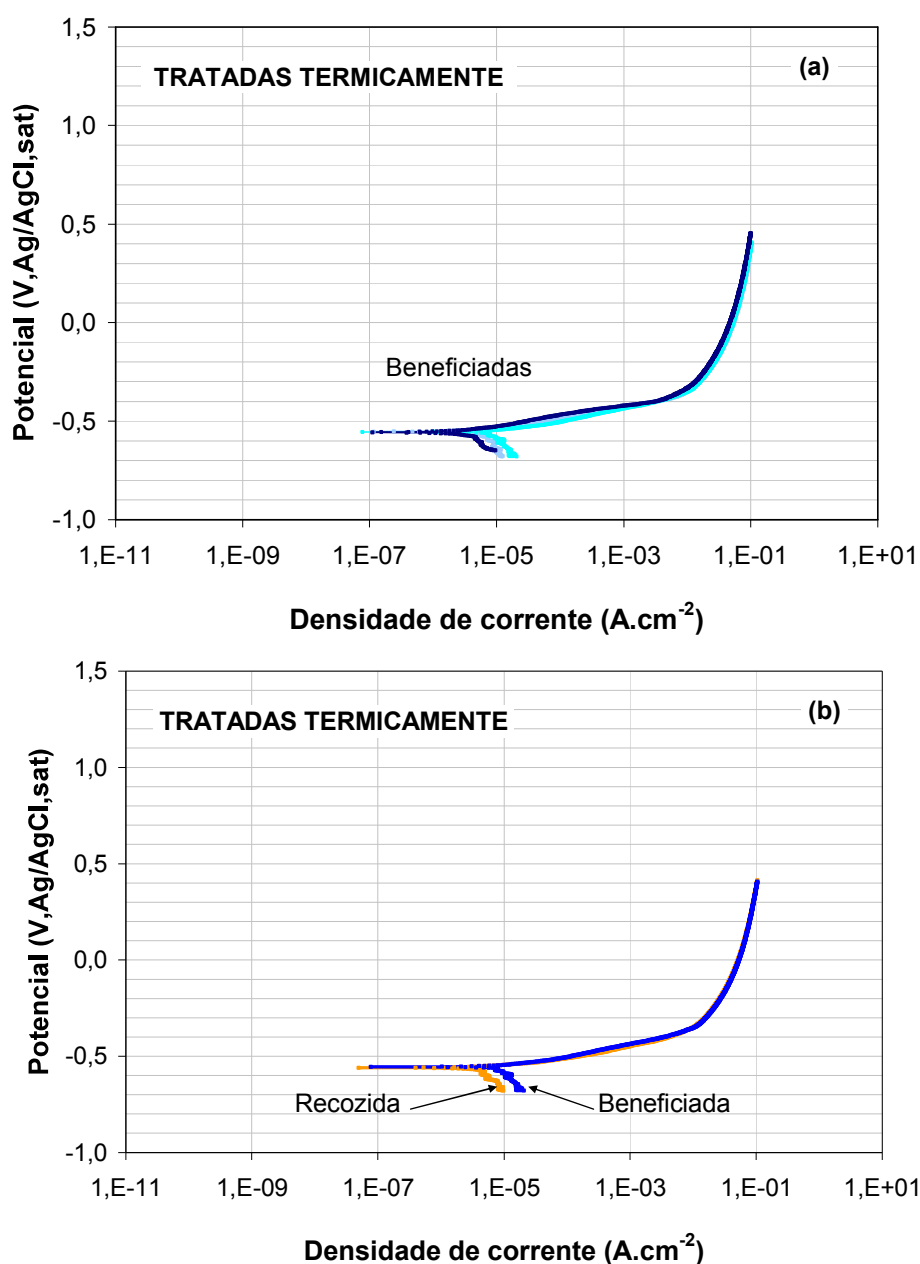


Figura 4.29 – Curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas em água do mar sintética para amostras do aço ABNT 8550 tratadas termicamente, (a) beneficiadas e (b) comparativo entre amostra beneficiada e amostra recozida.

No gráfico da figura **4.29 (a)** foram plotados os resultados para as amostras beneficiadas. Nota-se a sobreposição das curvas de polarização, indicando uma boa repetibilidade do teste. Nos resultados, a contínua dissolução anódica indica que nenhum tipo de passivação ocorreu. No processo de corrosão do aço ABNT 8550 em água do mar sintética desaerada acontecem, basicamente, reações de oxidação do metal no ramo anódico, $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$, e de redução da água no ramo catódico, $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$. O processo é representado de forma simplificada pelo diagrama de Tafel da **figura 2.20** (Sefaja e Malina, 1985). Na ausência de oxigênio, as reações são controladas principalmente pela polarização por ativação. Quando o oxigênio está presente na solução a cinética do processo passa a ser controlado pela polarização por ativação e pela polarização por concentração. A densidade de corrente de corrosão do aço ABNT 1010 em água do mar sintética desaerada é aproximadamente metade quando na presença de oxigênio, ou seja, $42 \mu A/cm^2$ e $98 \mu A/cm^2$, respectivamente (Sefaja e Malina, 1985). No caso do aço ABNT 8550 em água do mar sintética desaerada, os valores de corrente de corrosão obtidos a partir das curvas de polarização, foram de $29,1 \pm 20 \mu A/cm^2$ (aço beneficiado) e $34,4 \pm 10 \mu A/cm^2$ (aço recozido). Um aspecto que deve ser levado em consideração no estudo da corrosão em água do mar é a diminuição da taxa de corrosão com o tempo (Andijani e Turgoose, 1999). Em testes de longa duração, a formação de depósitos de hidróxido de ferro ($Fe^{2+} + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+$), na superfície do metal, restringe o acesso de H_2O na superfície do metal, impedindo a reação de redução da água e, conseqüentemente, a taxa de corrosão.

O tipo de microestrutura não influenciou nas propriedades eletroquímicas do aço ABNT 8550 em água do mar, como observado nas curvas de polarização da **figura 4.29 (b)**. As amostras beneficiadas e as recozidas apresentaram a mesma corrente e potencial de corrosão. O tratamento térmico pode alterar a reação anódica do ferro e conseqüentemente influenciar na cinética e na termodinâmica da corrosão. No trabalho de Xie *et al.* (2005), o tratamento térmico afetou significativamente as características de corrosão do aço AISI 52100. Entretanto, trata-se de um aço com composição química distinta e, além disso, os testes foram realizados em um eletrólito diferente de água do mar.

A taxa de corrosão do aço ABNT 8550 em água do mar desaerada foi de $0,34 \pm 0,24$ mm/ano, para a microestrutura martensítica, e de $0,40 \pm 0,23$ mm/ano para a ferrítica-perlítica, taxas estatisticamente iguais. Segundo Schumacher (1979), a taxa de corrosão do aço carbono em água do mar pode variar de 0,6 a 8,0 mm/ano. Estes valores foram obtidos a partir de uma série de experimentos eletroquímicos e de perda massa. Assim, os valores de taxa de corrosão obtidos para o aço ABNT 8550 estão na mesma ordem de grandeza do menor valor apresentado na literatura. Os resultados dos testes de corrosão em água do mar para as

amostras nitretadas são mostrados na **figura 4.30**. A nitretação a plasma do aço ABNT 8550 resultou em menores potenciais de corrosão e densidades de corrente, indicativo de um ganho na resistência à corrosão. Este efeito benéfico da nitretação foi observado, tanto nas amostras sem camada branca, isto é, constituídas apenas de zona de difusão, quanto nas amostras com camada branca. Nos dois casos, nenhuma diferença significativa entre o comportamento de amostras beneficiadas e amostras recozidas foi observada. Nas amostras com camada branca em aproximadamente + 0,650 V observa-se um indicativo de formação de pits de corrosão.

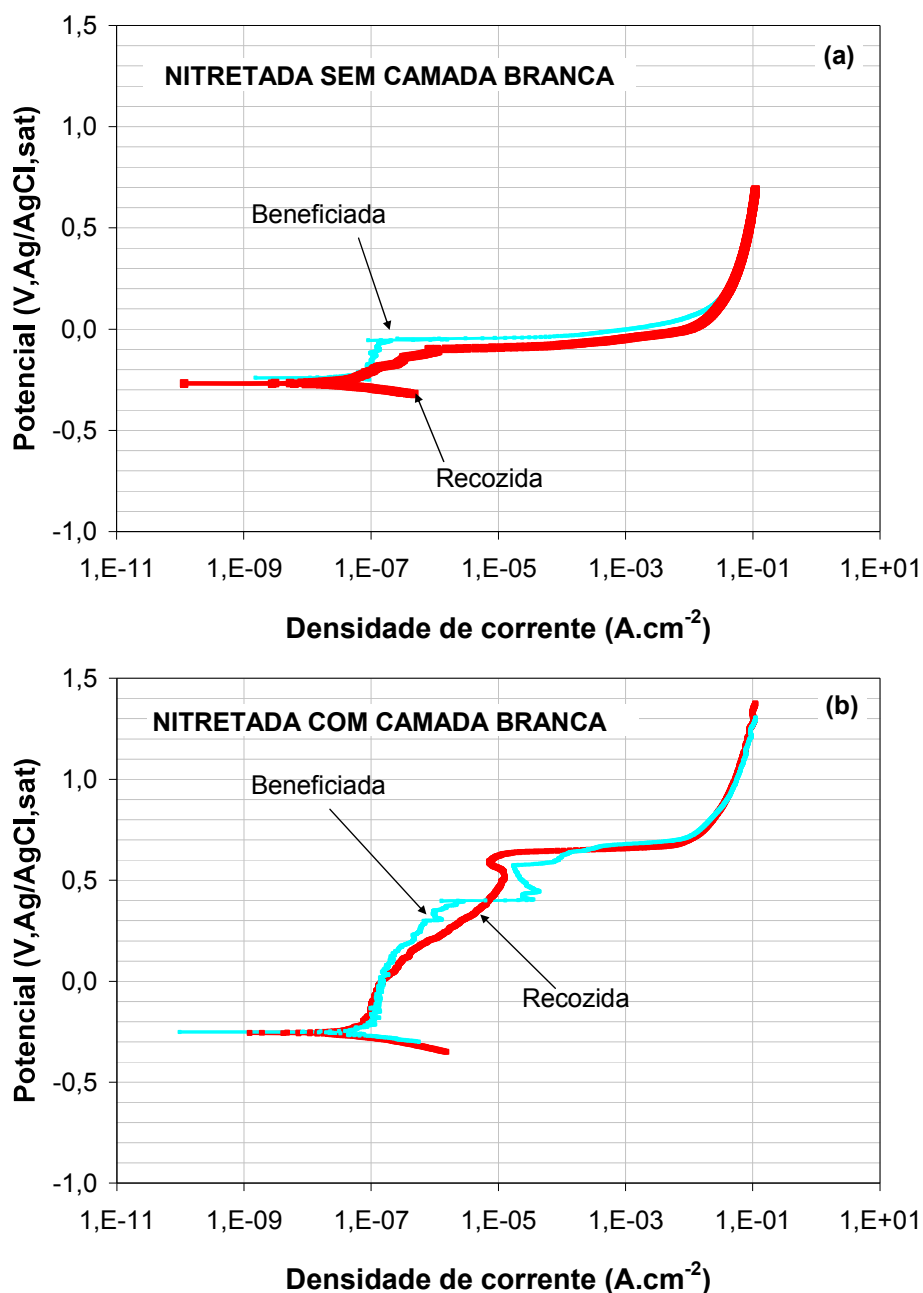


Figura 4.30 – Curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas em água do mar sintética para amostras do aço ABNT 8550 nitretado a plasma (a) amostras nitretadas, sem camada branca e (b) amostras nitretadas com camada branca.

Na **figura 4.31** são apresentados os gráficos comparativos do comportamento eletroquímico de amostras nitretadas e amostras sem nitretação.

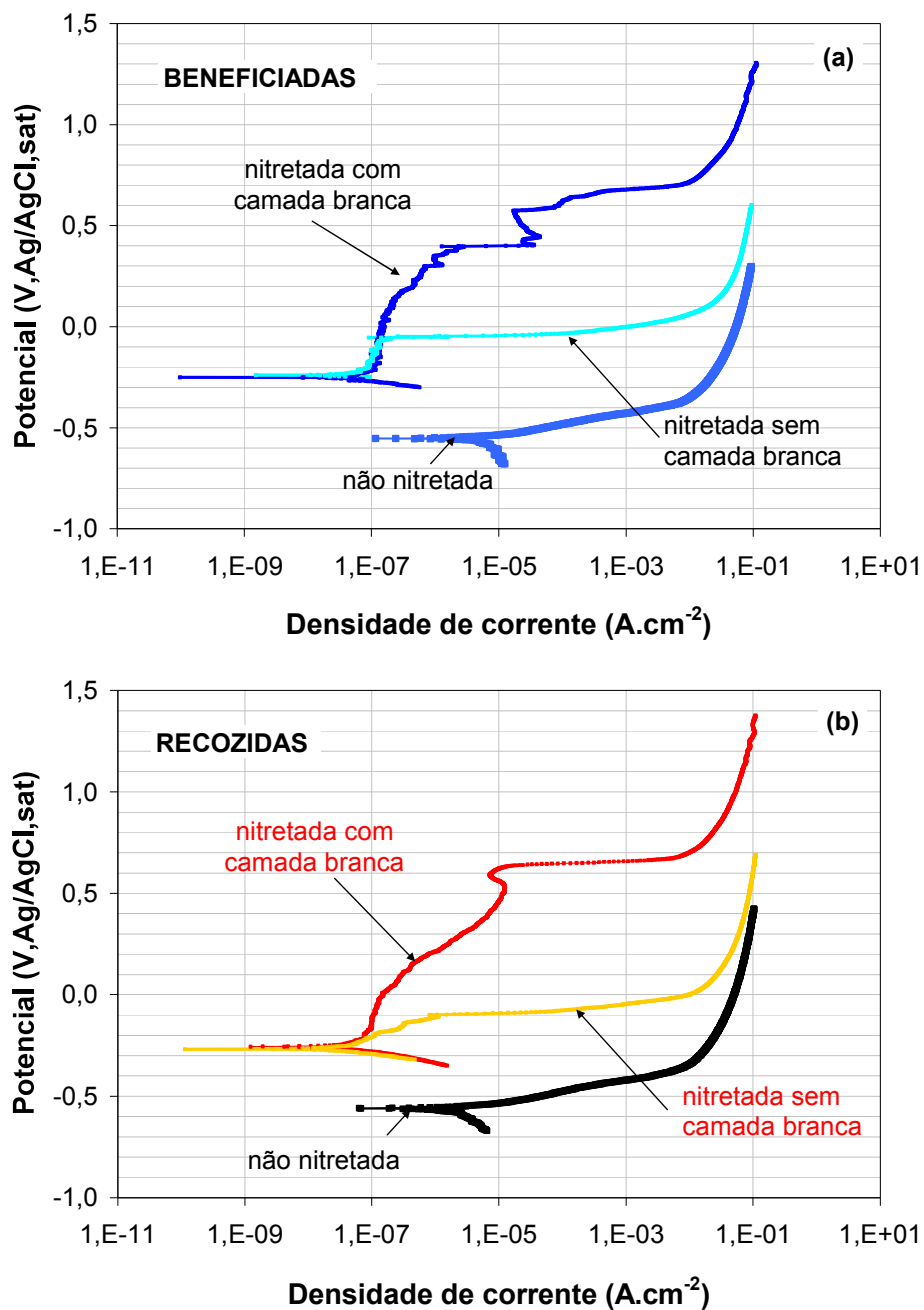


Figura 4.31 – Comparativo entre curvas de polarização potenciodinâmicas, obtidas em água do mar sintética, de amostras nitretadas e amostras apenas tratadas termicamente do aço ABNT 8550 (a) amostras beneficiadas, (b) amostras recozidas.

Analisando-se primeiramente as amostras nitretadas, nota-se que os valores de potencial de corrosão e densidade de corrente em amostras com e sem camada branca são praticamente os mesmos. Todavia, nas amostras com camada branca, observa-se um melhor

desempenho quanto à corrosão devido às menores densidades de corrente no ramo anódico da curva de polarização. Quimicamente estáveis e eletroquimicamente nobres, os nitretos dos metais de transição tendem a ter uma elevada resistência à corrosão. Neste caso, a presença de uma densa camada branca formada por nitretos de ferro (**figura 4.7**), resultou em uma baixa taxa de dissolução, impondo um caráter protetor à superfície, mesmo em elevados potenciais de corrosão. A ausência de falhas ou porosidades na camada branca que exponham o substrato à solução eletrolítica foi de extrema importância para estes resultados.

Nas amostras sem camada branca e nas amostras não nitretadas, uma pequena polarização resulta em aumento significativo na taxa de dissolução anódica das amostras. Em aplicações envolvendo corrosão galvânica, contato de materiais dissimilares em um meio eletrolítico (ASTM G82-98), este comportamento pode resultar em uma elevada taxa de corrosão. Assim, uma pequena diferença entre os potenciais de corrosão dos materiais que formam o par galvânico pode polarizar o material menos nobre, o que leva a uma significativa corrente de corrosão.

Analisando-se o efeito da nitretação, percebe-se, nitidamente, que há uma sensível mudança no comportamento de amostras nitretadas com relação às não nitretadas. Independentemente do tipo de microestrutura, ferrítica/perlítica ou martensítica, as amostras sem nitretação apresentaram os mais eletronegativos potenciais de corrosão e as maiores densidades de corrente anódica.

As curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas para os revestimentos de CrN e AlCrN são mostradas na **figura 4.32**. Os testes foram realizados em duplicata para verificar a repetibilidade dos resultados. De um modo geral, o revestimento de CrN apresentou potenciais de corrosão mais nobres e menores densidade de corrente de corrosão que o revestimento de AlCrN.

No ramo anódico das curvas de polarização dos revestimentos são observadas regiões com diferentes tipos de comportamento (**figura 4.32a**). O revestimento de CrN apresenta um processo de corrosão por dissolução anódica na região onde o potencial varia de -0,250 V, potencial de corrosão, a zero volt. A partir daí, observa-se uma região de passivação que vai até aproximadamente + 0,400 V. Em seguida, a corrente de corrosão deixa de ser constante e volta a aumentar continuamente. Regiões de dissolução e passivação também foram encontradas por Dong, Sun e Bell (1997) no estudo da corrosão do revestimento de CrN sobre um substrato nitretado. As mesmas regiões são observadas no revestimento de AlCrN, porém em diferentes faixas de corrente e potencial.

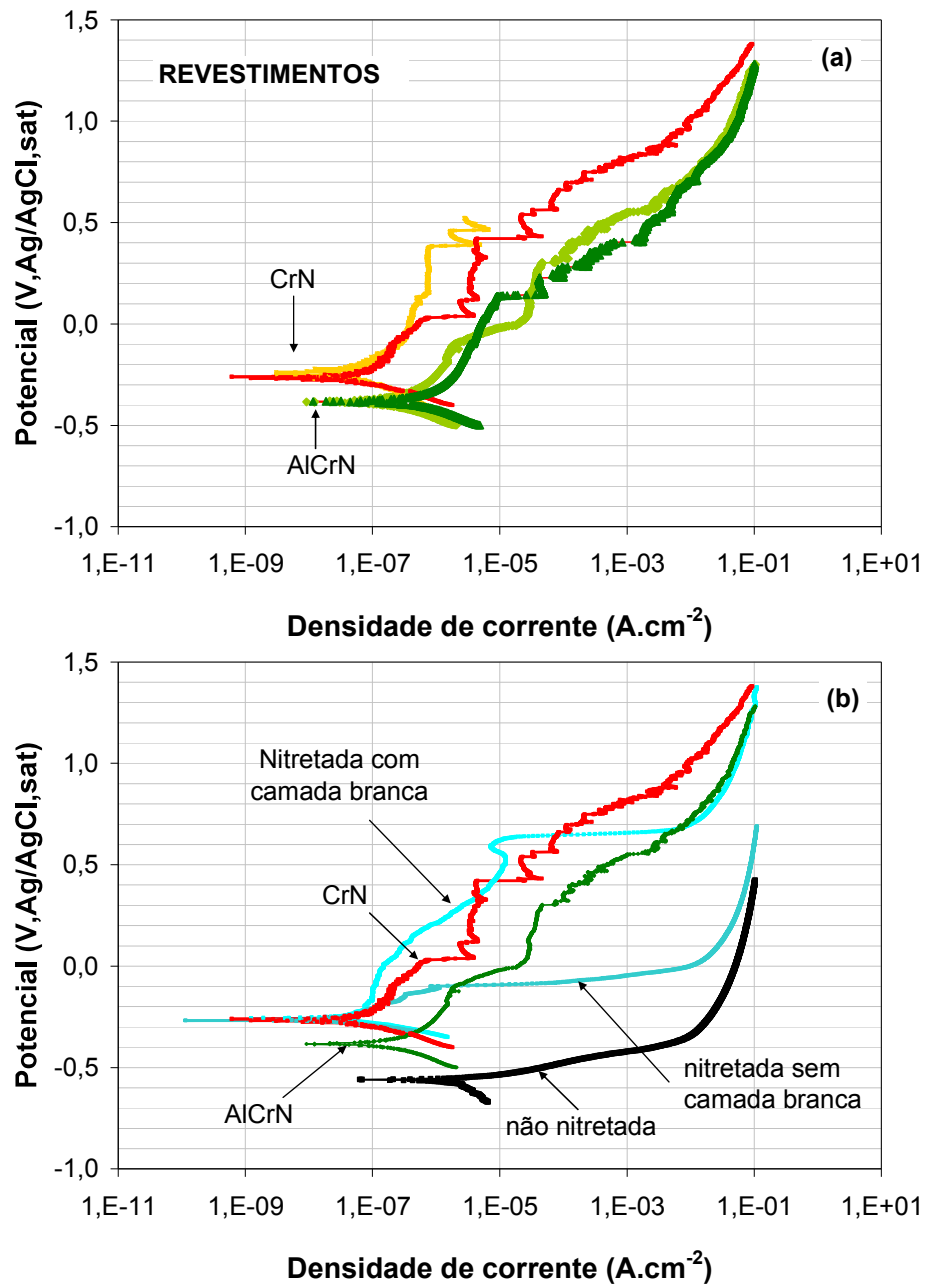


Figura 4.32 – Curvas de polarização potenciodinâmicas, obtidas em água do mar sintética, de amostras revestidas, (a) revestimentos de CrN e AlCrN e (b) Comparativo entre curvas de amostras nitretadas, revestidas e amostras sem nitretação do aço ABNT 8550.

A resistência à oxidação do revestimento de AlCrN é maior que a do revestimento de CrN. (Spain *et al.*, 2005). Entretanto, na corrosão em água do mar, o CrN mostrou-se bem mais eficiente. Os revestimentos baseados em nitreto de cromo possuem, em geral, uma melhor resistência à corrosão em meios contendo cloretos que os revestimentos de nitreto de titânio alumínio (Da Cunha, 2000 e Han *et al.*, 2000). No caso do revestimento de AlCrN, o alumínio pode formar uma camada passivadora de Al_2O_3 e impedir contato da superfície do revestimento

com eletrólito. A ausência de oxigênio pode ter influenciado no efeito protetor do alumínio na corrosão em água do mar.

Os revestimentos apresentaram um melhor desempenho com relação à corrosão que o aço ABNT 8550 (**figura 4.32b**). Apesar da boa resistência à corrosão dos revestimentos, um aspecto que deve ser levado em consideração é a presença de poros ou trincas, que podem surgir, durante ou após o processo de deposição. Estes defeitos estruturais, comuns em revestimentos PVD, podem afetar negativamente a resistência à corrosão pela formação de uma célula de corrosão galvânica. Duas situações podem ocorrer (**figura 4.33**), uma quando o revestimento é mais nobre que o substrato, e este sofre uma elevada corrosão localizada. Neste caso, a grande diferença de área anódica e catódica contribui para uma elevada dissolução do substrato, causando danos graves num intervalo de tempo muito curto. A outra situação é quando o revestimento é menos nobre que o substrato. Neste caso, o revestimento atua como um anodo de sacrifício, protegendo o substrato contra a corrosão. Na presença de porosidade ou quando o revestimento sofre alguma falha por ação mecânica, esta segunda situação é a mais desejada.

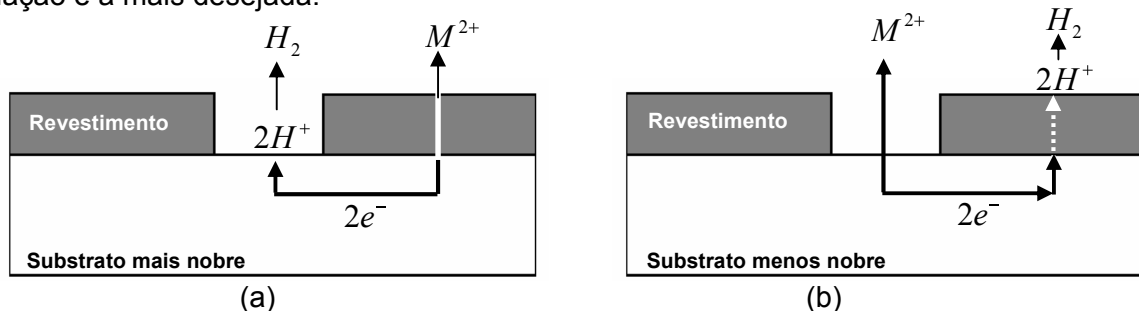


Figura 4.33. Representação esquemática da corrosão em sistemas revestimento/substrato, (a) revestimento menos nobre que o substrato e (b) revestimento mais nobre que o substrato (Da Cunha, 2000).

A presença de microporosidades nos revestimentos testados neste trabalho (**figuras 4.23 e 4.24**) implica na necessidade de uma análise comparativa entre o potencial de corrosão dos revestimentos e do substrato nitretado. A partir das curvas de polarização foram obtidos o potencial de corrosão (E_{corr}) e a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) para os diferentes tipos de amostras testadas. Na **figura 4.34** observa-se que o revestimento AlCrN depositado sobre a superfície nitretada se enquadra na segunda situação, ou seja, ele é menos nobre que o substrato. O revestimento de CrN apresentou praticamente igual potencial e corrente de corrosão quando comparado com as camadas nitretadas.

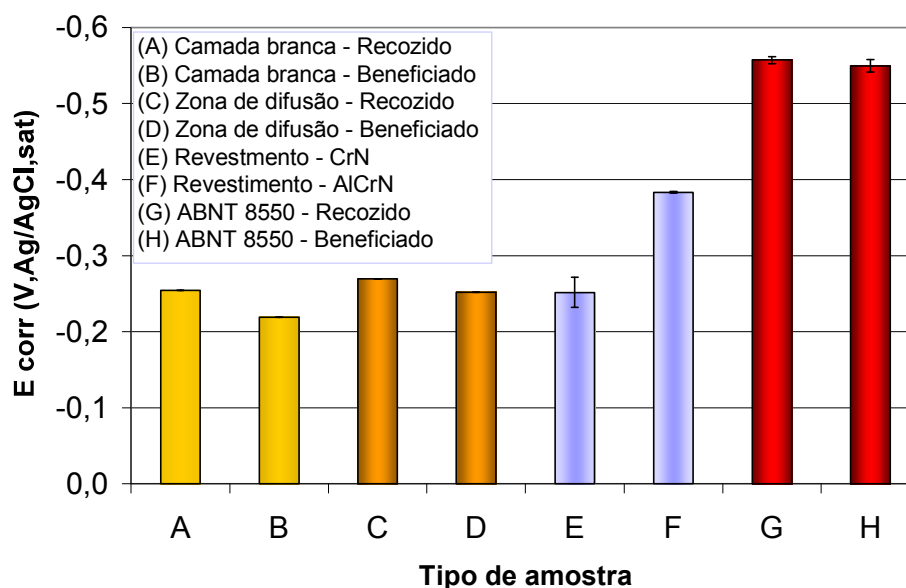


Figura 4.34 – Potencial de corrosão obtido a partir de curvas de polarização de amostras em água do mar sintética.

Apesar da relação favorável do potencial de corrosão, entre revestimento e substrato, é importante a realização de um estudo mais detalhado sobre o efeito da porosidade na resistência à corrosão destes revestimentos. Algumas técnicas eletroquímicas têm sido desenvolvidas para a caracterização de porosidade em revestimentos sobre superfícies metálicas (Maul, 2001). Em geral, são utilizadas as medidas de potencial de corrosão e de resistência linear de polarização (R_p). Dentre as metodologias desenvolvidas, o índice percentual da porosidade é determinado pela relação entre a resistência linear de polarização (R_p) do substrato e do conjugado revestimento/substrato (Chen *et al.*, 2002 e Ahn *et al.*, 2002). Valores típicos citados na literatura para os revestimentos de CrN e TiN são menores que 0,1%. A obtenção de tais níveis de porosidade exige que o substrato tenha uma resistência linear de polarização de no mínimo três ordens de grandeza menor que a do revestimento. No caso do aço ABNT 8550 nitretado e nitretado/revestido, os valores de R_p em água do mar sintética estão na mesma ordem de grandeza, resultando em um nível de porosidade dos revestimentos bastante elevada. Os valores de porosidade obtidos para o CrN e AlCrN foram de 60% e 70%, respectivamente. Estes valores não correspondem ao observado nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (**figuras 4.23 e 4.24**), que indicam níveis de porosidade bem inferiores. Devido à semelhança entre as propriedades eletroquímicas dos revestimentos e substrato nitretado, a técnica eletroquímica aplicada neste caso não foi adequada na quantificação da porosidade. Sugere-se a utilização de outros métodos convencionais, ou então, um estudo mais detalhado sobre a aplicação das técnicas eletroquímicas para medidas de porosidade dos revestimentos sobre camadas nitretadas.

A **figura 4.35** apresenta um resumo geral em termos de densidade de corrente de corrosão para os materiais avaliados. As amostras nitretadas e o revestimento de CrN apresentaram valores de densidades de corrente de corrosão inferiores a $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, ou seja, duas ordens de grandeza menores que os valores obtidos pelo substrato de aço ABNT 8550. O revestimento de AlCrN apresentou um desempenho intermediário com um valor médio de densidade de corrente de $1,15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. A nitretação à plasma e a deposição de revestimentos sobre o substrato nitretado melhorou consideravelmente a resistência à corrosão do aço ABNT 8550 em água do mar sintética.

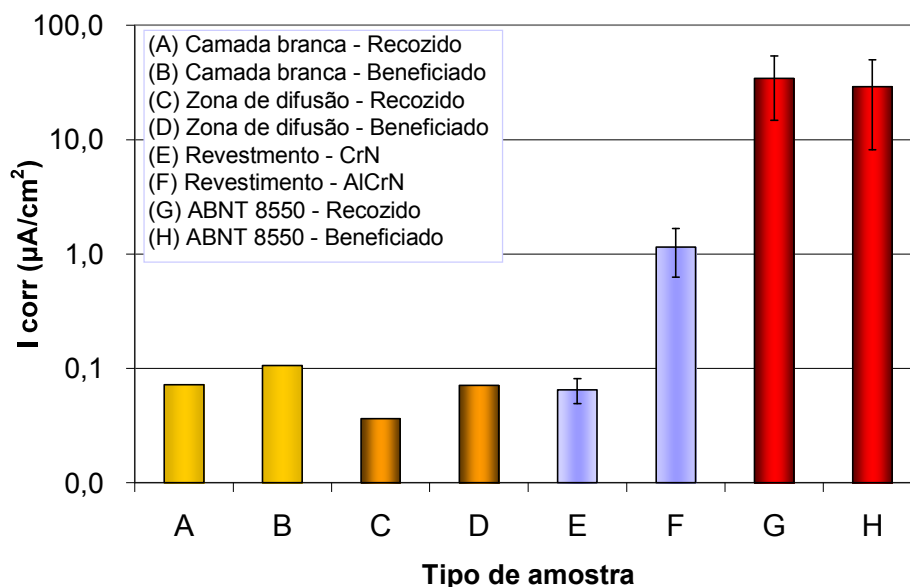


Figura 4.35 – Densidade de corrente de corrosão obtida a partir de curvas de polarização de amostras em água do mar sintética em condição estática.

4.3.1 Conclusões Parciais

- A microestrutura inicial não influencia nas propriedades eletroquímicas do aço ABNT 8550 em água do mar
- A nitretação a plasma melhora consideravelmente a resistência à corrosão do aço ABNT 8550 em água do mar.
- Os valores de potencial de corrosão e densidade de corrente em amostras com e sem camada branca são praticamente os mesmos, contudo a amostras com camada branca indicam um melhor desempenho.
- O revestimento de CrN apresenta desempenho a corrosão equivalente ao das amostras nitretadas e superior ao do revestimento de AlCrN.

4.4 Testes de erosão por partículas duras

Neste tópico serão apresentados e discutidos os principais resultados da avaliação operacional do erosímetro construído, bem como os resultados de testes puramente erosivos e de testes de erosão-corrosão realizados neste equipamento.

4.4.1 Avaliação do erosímetro e testes preliminares

Nesta etapa foi avaliada a faixa operacional do equipamento em relação à velocidade de impacto e a concentração de partículas erosivas. As **figuras 4.36, 4.37 e 4.38** apresentam a variação da velocidade de impacto em função da pressão na entrada do bico injetor, com diferentes combinações de diâmetros de bicos de entrada d e saída D . Desse conjunto, nota-se que a velocidade de impacto varia na faixa de 4 a 10 m/s. Quanto maior o d e menor o D maior é a velocidade de impacto. Esses resultados são muito próximos dos encontrados por Hutchings (1990) em equipamento similar. Além disso, em todas as combinações de d e D testadas, tem-se uma correlação do tipo linear e diretamente proporcional entre velocidade e pressão na entrada do sistema.

Das combinações testadas, destaca-se ainda a possibilidade de grandes variações na concentração do abrasivo (**figura 4.39**). Essa variação pode chegar a 35% em peso, para as maiores diferenças entre os diâmetros d e D . Notório também é a relativamente baixa variação da concentração com o aumento da velocidade de impacto. Essa variação é ainda menor em outras combinações de d e D , que não são mostrados neste conjunto de resultados. Esse comportamento facilita a identificação dos efeitos da velocidade de impacto sobre a taxa de corrosão-erosão, uma vez que a concentração permanece praticamente constante.

A **figura 4.40** apresenta a variação da concentração de partículas erosivas com o posicionamento horizontal do injetor em relação ao bico de sucção. As maiores concentrações são obtidas para menores distâncias, tendo seu valor máximo quando $X = 0$. Entretanto, recomenda-se utilizar distâncias maiores que 3 mm para evitar o desgaste do bico injetor durante a sucção das partículas erosivas. Nesta combinação de bicos, o maior valor de concentração obtido foi de 5%, caindo pela metade a uma distância de 10 mm e mantendo-se praticamente constante a partir deste ponto.

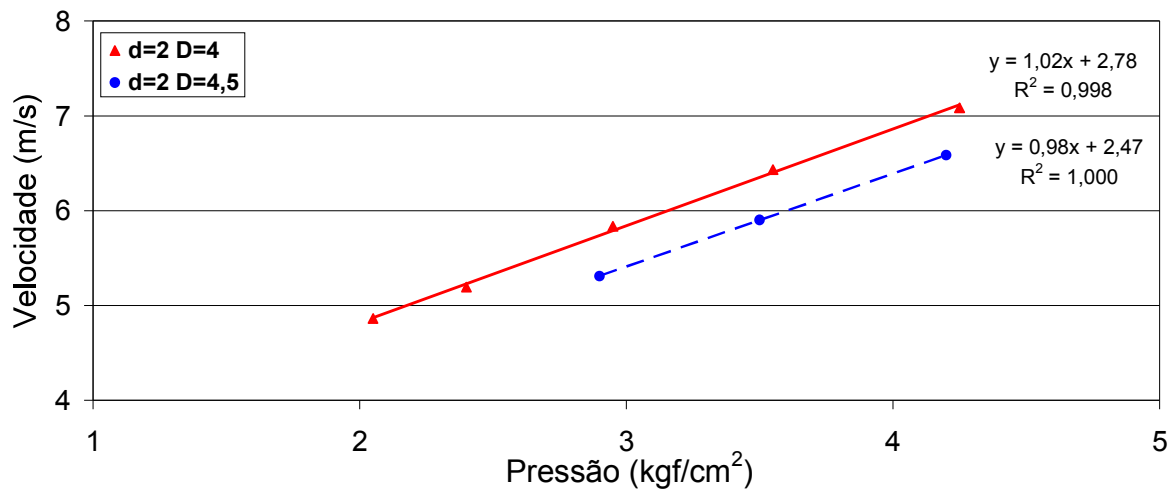


Figura 4.36 - Variação da velocidade de impacto em função da pressão de entrada de água no bico injetor com diâmetros: $d = 2,0$ mm e $D = 4$ e $4,5$ mm.

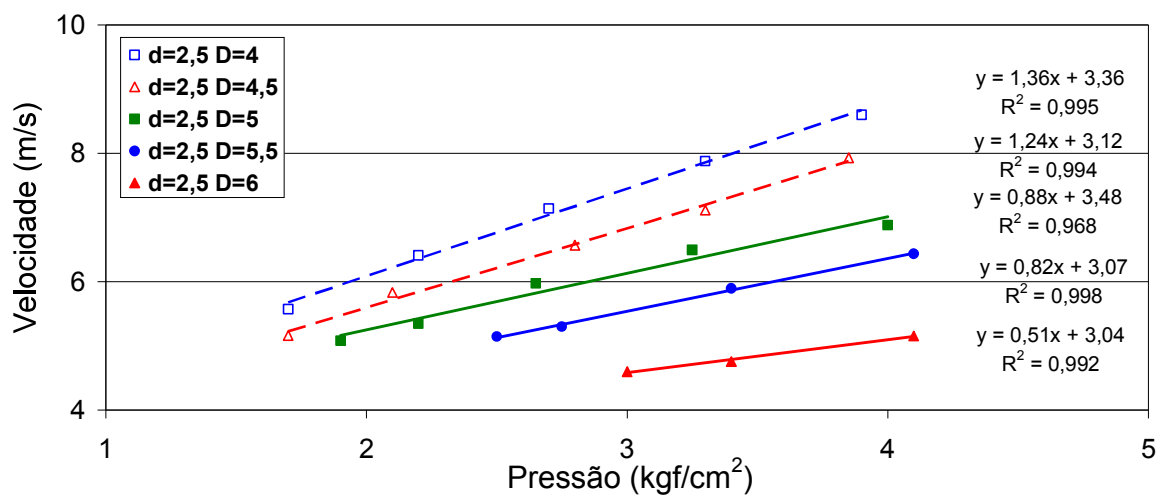


Figura 4.37 – Variação da velocidade de impacto em função da pressão de entrada de água no bico injetor com diâmetros: $d = 2,5$ mm e $D = 4$; $4,5$; 5 ; $5,5$ e 6 mm.

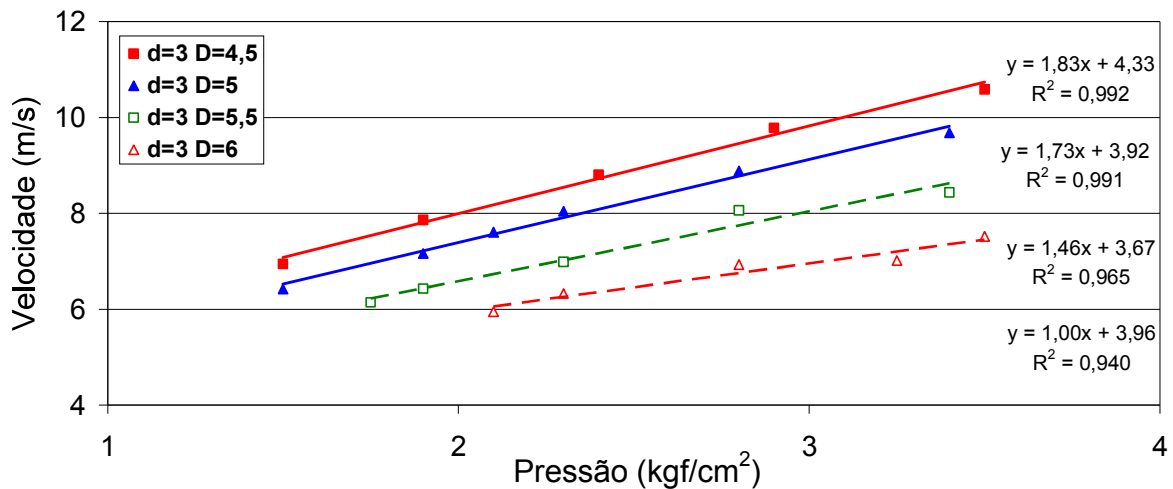


Figura 4.38 – Variação da velocidade de impacto em função da pressão de entrada de água no bico injetor com diâmetros: $d = 3$ mm e $D = 4,5$; 5 ; $5,5$ e 6 mm.

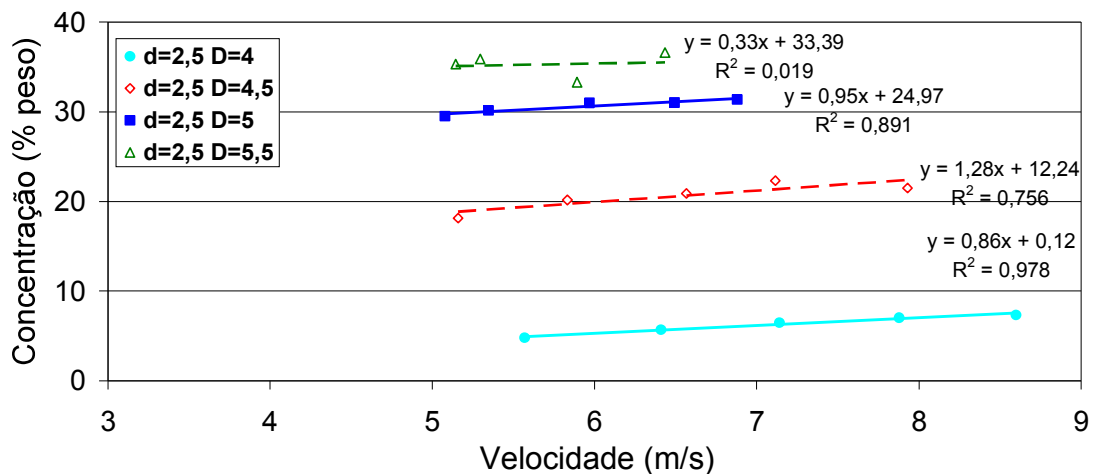


Figura 4.39 – Variação da concentração de partículas erosivas em função da velocidade de saída do jato erosivo para diferentes combinações de diâmetros de bicos, d e D , areia normal brasileira com granulometria entre 150 e $300 \mu\text{m}$.

Na fase de avaliação do equipamento foram realizados ensaios de erosão em alumínio comercialmente puro utilizando areia com tamanho de grão variando entre $150 \mu\text{m}$ a $300 \mu\text{m}$ e ângulo de incidência igual a 90° . A **figura 4.41** apresenta estes resultados, onde foi observado um comportamento perfeitamente linear da perda de massa com o tempo, indicado também pelo coeficiente de correlação próximo a 1. A morfologia da cratera de desgaste segue um padrão típico observado em condições de incidência normal (Neville *et al.*, 1995). A cratera de desgaste apresenta uma forma simétrica com uma menor perda de espessura na região

central. Nesta região, devido à característica hidrodinâmica do fluxo do jato, ocorre um ponto de estagnação que resulta em um menor desgaste. Na região periférica o maior desgaste é consequência de uma maior força de cisalhamento do jato decorrente de um fluxo radial.

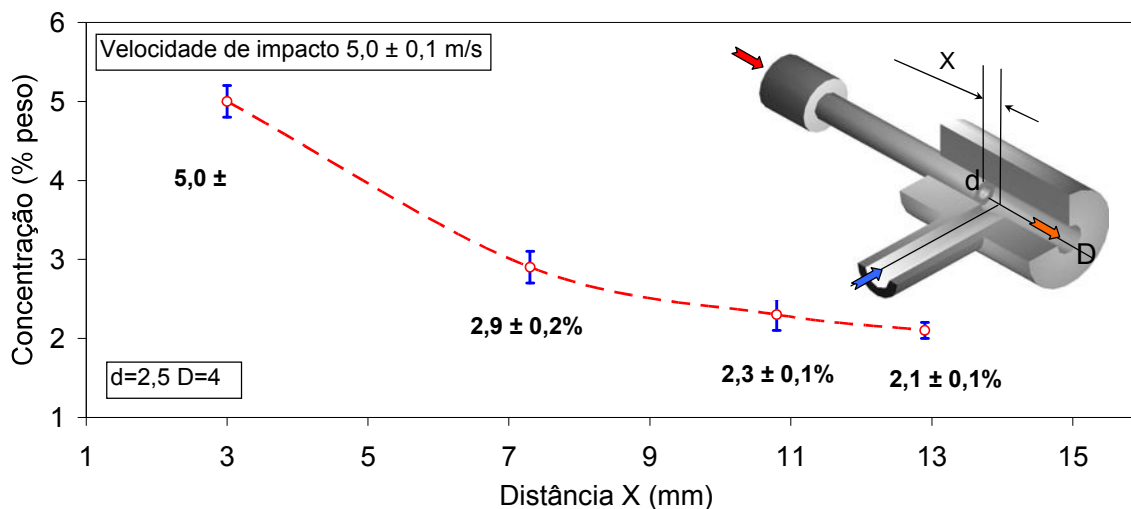


Figura 4.40 – Variação da concentração de partículas erosivas em função da distância entre o bico injetor e o bico de sucção, combinações de diâmetros, $d = 2,5$ mm e $D = 4$ mm, velocidade de impacto de 5 m/s, areia normal brasileira com granulometria entre 150 e 300 μ m.

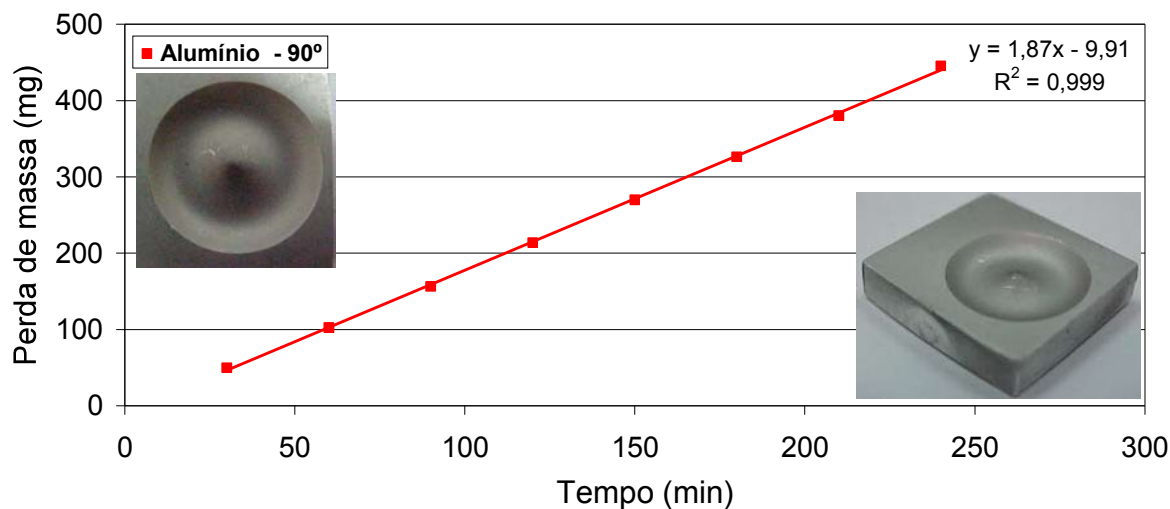


Figura 4.41 – Evolução da perda de massa em função do tempo de ensaio de erosão em amostra de alumínio comercialmente puro, ângulo de incidência de 90°, $d = 2,5$ mm, $D = 5$ mm e pressão na entrada de 2,25 kgf/cm², velocidade de 7,8 m/s e concentração de 19% de SiO₂ com granulometria entre 150 e 300 μ m.

Com base nestes resultados preliminares foram feitos alguns ajustes e modificações no equipamento. Uma delas foi a troca da bomba centrífuga utilizada nestes pré-testes. A velocidade de impacto requerida para os testes de erosão e erosão-corrosão é maior que as máximas obtidas com este tipo de bomba. Por isso, para ampliar a faixa de velocidade de impacto, optou-se em utilizar uma bomba do tipo deslocamento positivo. Outra modificação foi a montagem de um sistema de refrigeração para evitar o aquecimento do fluido e manter a temperatura de trabalho constante. Foi observada, durante os testes, uma taxa de aquecimento do fluido de 12 °C por hora decorrente da perda de carga na bomba centrífuga e no bico injetor.

A seguir são apresentados os resultados obtidos após modificações no equipamento. A **figura 4.42** apresenta a variação da velocidade de impacto em função da pressão na entrada do bico injetor para a bomba de deslocamento positivo. Observa-se, novamente, uma relação linear e diretamente proporcional entre velocidade e pressão na entrada do sistema. Neste conjunto de bicos testados, $d=3$ mm e $D=4$ mm, nota-se que a faixa de pressão foi ampliada, obtendo-se velocidades de impacto de até 21 m/s.

A **figura 4.43** apresenta a variação da concentração de partículas erosivas (granulometria de 300 a 600 μm) com o posicionamento horizontal do injetor em relação ao bico de sucção para a velocidade de impacto de 20 m/s. Novamente, observa-se uma queda da concentração com o aumento da distância entre o bico injetor e a região de sucção das partículas erosivas. Nesta combinação de bicos, a concentração máxima foi de 7,0% e a mínima de 0,5%. Todavia, em concentrações abaixo de 2%, observaram-se instabilidades na sucção de abrasivos, o que pode levar a erros nos resultados de testes de erosão.

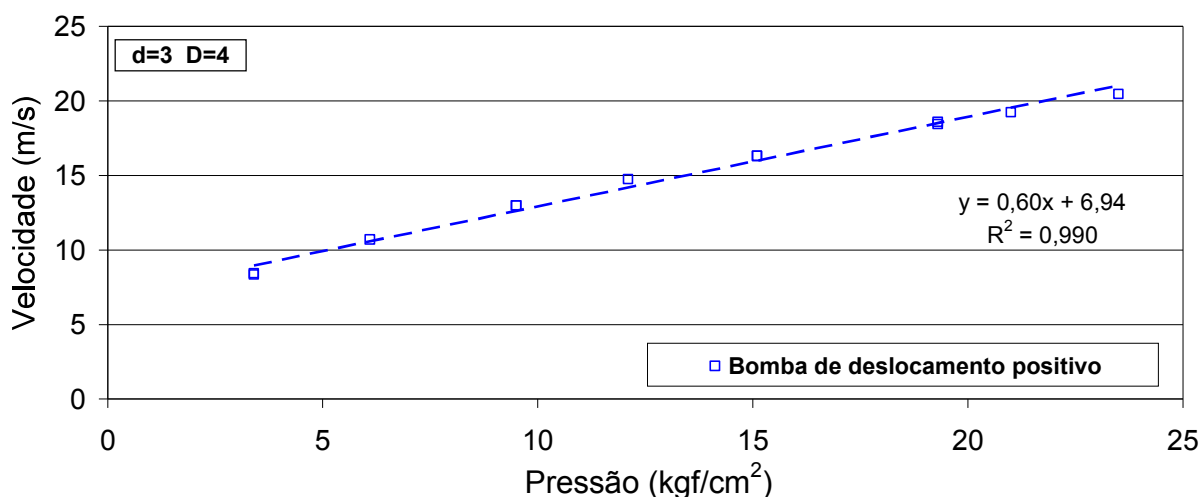


Figura 4.42 – Variação da velocidade de impacto em função da pressão de entrada de água no bico injetor com diâmetros, $d = 3$ mm e $D = 4$ mm, bomba de deslocamento positivo.

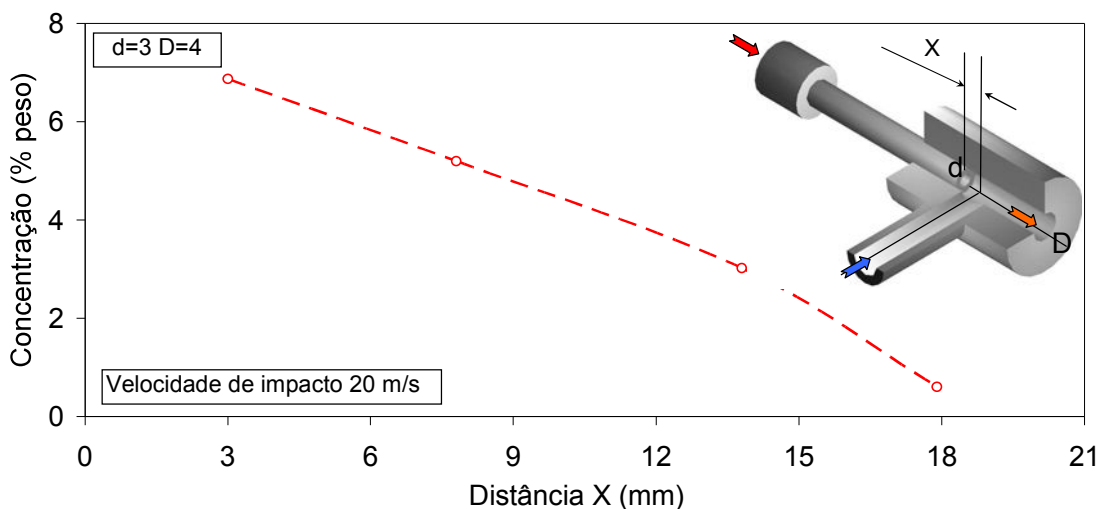


Figura 4.43 – Variação da concentração de partículas erosivas em função da distância entre o bico injetor e o bico de sucção, combinações de diâmetros, $d = 3$ mm e $D = 4$ mm, velocidade de impacto de 20 m/s, areia normal brasileira com granulometria entre 300 e 600 μm .

Foram realizados testes em amostras do aço ABNT 8550 beneficiado e recozido com velocidade de impacto de 20 m/s, concentração de 2% e ângulo de incidência de 90°. Os testes foram feitos com água e areia de granulometria na faixa de 300 a 600 μm . Foram avaliados a reprodutibilidade do equipamento e o desgaste da areia com o tempo de teste. A **figura 4.44** apresenta a taxa de desgaste de amostras beneficiadas e recozidas.

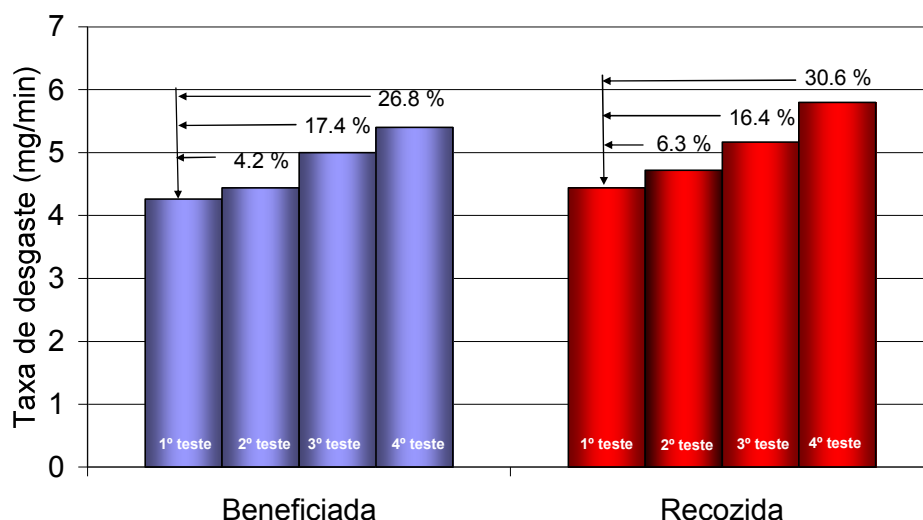


Figura 4.44 – Taxa de desgaste em amostras do aço ABNT 8550, beneficiado e recozido, erosão com velocidade de impacto de 20 m/s, concentração de 2% de SiO_2 granulometria entre 300 e 600 μm e ângulo de incidência de 90°.

Observa-se para os dois tipos de amostras testadas um aumento progressivo da taxa de desgaste com a repetição do teste de erosão, com uma diferença de até 30% entre o primeiro e o quarto teste. Isto aconteceu devido a um desgaste excessivo do bico de saída, resultando em um aumento no diâmetro D . Este aumento, apesar de reduzir a velocidade de impacto, aumenta a relação entre os diâmetros de bicos de entrada d e saída D e, conseqüentemente, a concentração de partículas erosivas, resultando no aumento da taxa de desgaste.

O problema do desgaste dos bicos foi resolvido adaptando-se insertos de metal duro internamente ao bico de aço inoxidável ABNT 304 e limitando-se a máxima velocidade de impacto nos testes de erosão a 15 m/s. Utilizando-se uma condição menos severa e um material de bico mais resistente, nenhum desgaste considerável foi observado nos bicos em testes subseqüentes.

Durante os testes de erosão, a recirculação da mistura erosiva por um tempo prolongado pode causar uma diminuição no tamanho e o arredondamento das partículas erosivas e, conseqüentemente, uma menor na taxa de erosão (Hutchings, 1992 e Mascia, 2003).

Para verificar o efeito desta degradação com o tempo de teste, foram realizadas análises da morfologia e da distribuição granulométrica da areia antes e após os testes de erosão.

Os testes foram realizados com Areia Normal Brasileira do IPT (Instituto de Pesquisa Tecnológica) de 50 mesh. A erosão foi feita no aço ABNT 8550 beneficiados, com incidência normal, velocidade de 15 m/s e concentração de areia de 6%, durante um tempo máximo de 6 horas. A morfologia da areia nova e após a erosão com 1, 4 e 6 horas é mostrada na **figura 4.45**. A areia nova apresenta uma forma angulosa que, com o uso, torna-se levemente arredondada e menor.

A distribuição granulométrica, mostrada na **figura 4.46**, indica uma faixa de tamanho variando entre de 0,3 e 0,6 mm, e no caso da areia nova, um tamanho médio de 0,5 mm. A diferença entre o tamanho médio da areia nova e a usada com 2 horas não é significativa, todavia, para tempos maiores este tamanho é reduzido.

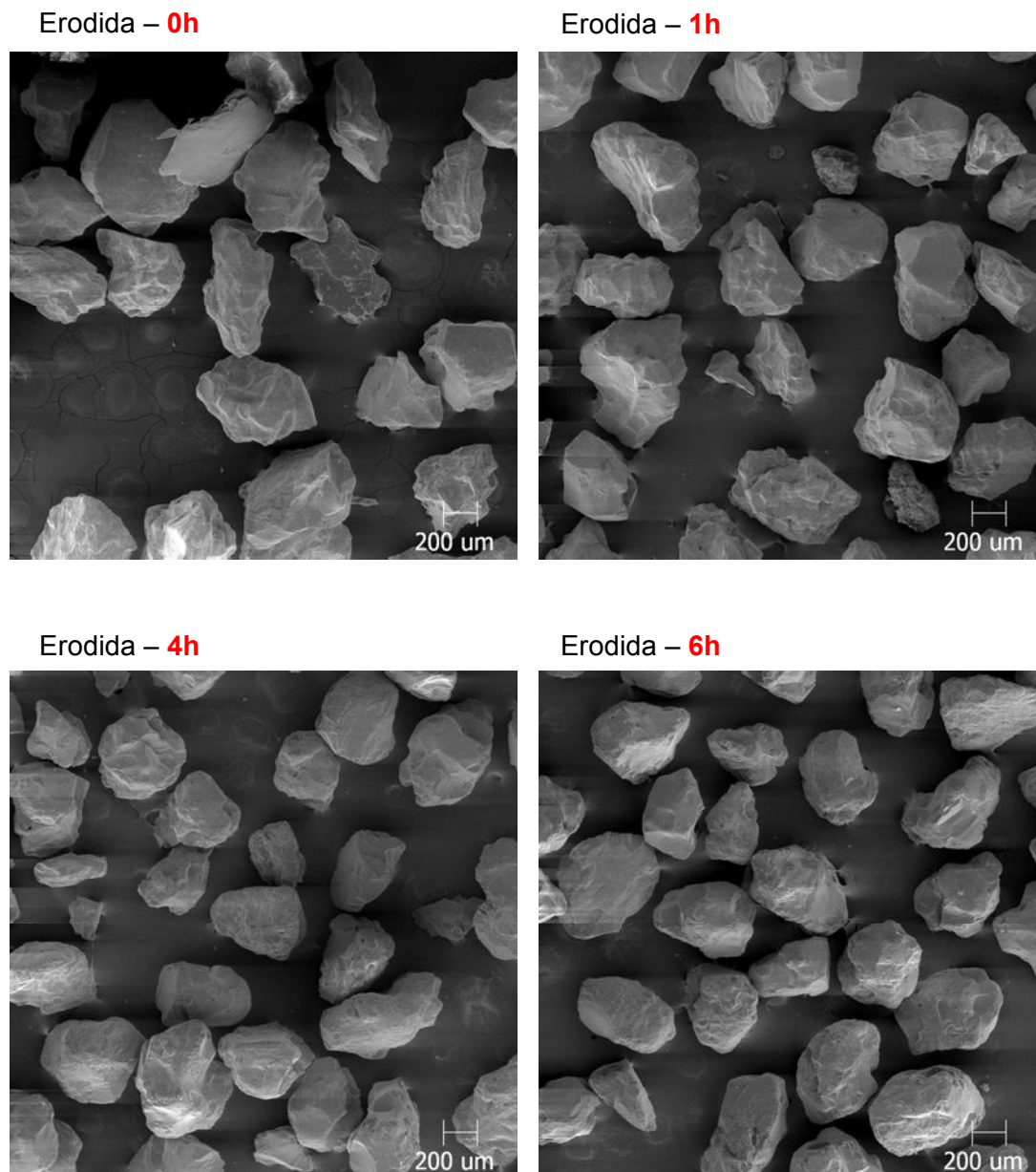


Figura 4.45 – Morfologia da areia (nova e erodida com tempos de 1, 4 e 6 horas) utilizada nos testes de erosão com velocidade de 15m/s, concentração de 6%, ângulo de incidência normal, amostras do aço ABNT 8550, beneficiadas.

Com base nestes resultados, a areia foi trocada com um tempo máximo de 2 horas de erosão em todos os testes deste trabalho, garantindo assim, uma isenção do efeito da degradação da partícula erosiva na taxa de erosão. Na sequência, os resultados dos testes puramente erosivos e testes de erosão-corrosão nas amostras produzidas são apresentados.

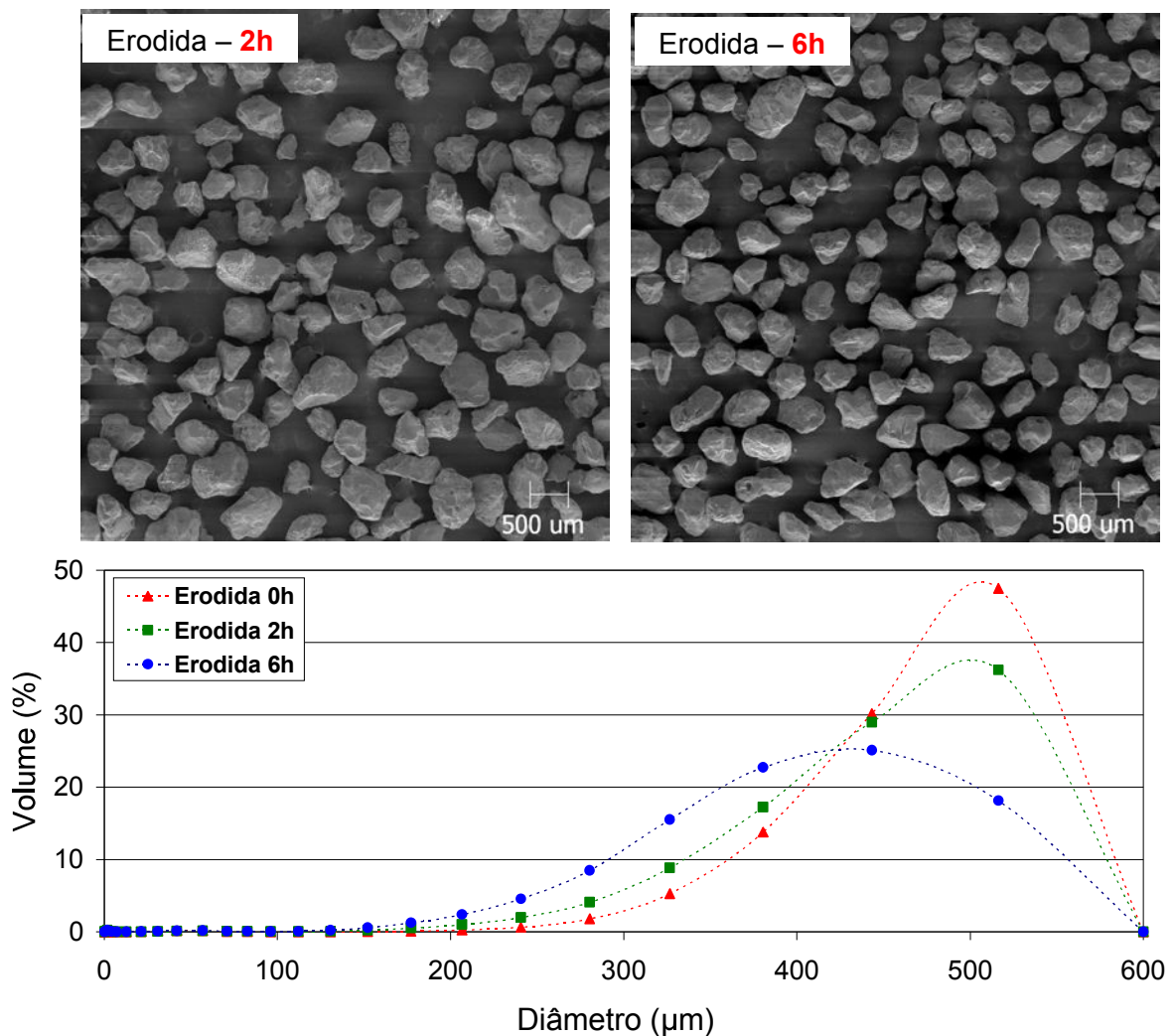


Figura 4.46 – Curva de distribuição granulométrica, areia Normal Brasileira do IPT (50 mesh).

4.4.2 Ensaios puramente erosivos

(a) Amostras sem nitretação

Foram conduzidos alguns testes de erosão em água destilada e proteção catódica com o objetivo de verificar algum efeito corrosivo do uso da água de torneira (poço artesiano de Uberlândia-MG) nas amostras testadas. A **figura 4.47** apresenta a evolução da perda de massa acumulada (miligramas) com o tempo de teste (minutos) de uma amostra do aço ABNT 8550 beneficiado. Estes resultados foram obtidos para a condição de teste menos severa, isto é, velocidade e impacto das partículas erosivas de 6 m/s e concentração de 6%. Observa-se um comportamento perfeitamente linear com índices de correlação R^2 superiores a 0,999. Além disso, a taxa de desgaste obtida em água destilada e mediante proteção catódica é estatisticamente igual à obtida com uso de água de torneira, sem proteção catódica. Isto permite dizer que testes realizados com o uso de água de torneira garantem uma condição

puramente erosiva, principalmente em condições mais severas, quando a erosão torna-se dominante.

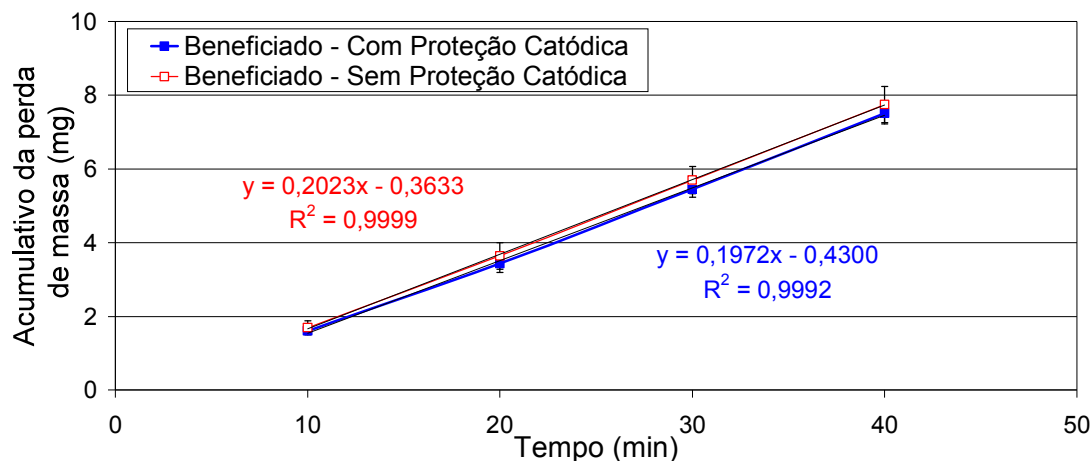


Figura 4.47 – Evolução da perda de massa acumulada em amostras do aço ABNT 8550 beneficiado, teste de erosão com velocidade média de impacto de 6 m/s, concentração média de areia 6% (peso) e ângulo de incidência de 30°.

A **figura 4.48** apresenta a evolução da taxa de desgaste (g/g) com o tempo, determinada pela divisão da perda de massa da amostra pela quantidade de partículas que a erodiram em um mesmo intervalo de tempo. Novamente, observa-se que a proteção catódica não teve nenhuma influência na taxa de erosão das amostras beneficiadas. Observa-se, também, que a taxa de desgaste instantânea aumenta com o tempo em função da mudança de geometria da cratera gerada no impacto a 30°. Todavia, a taxa média de desgaste apresenta baixa dispersão como mostrado na **figura 4.49**. A taxa média de desgaste foi calculada pela inclinação das retas de perda de massa acumulada com o tempo. Observa-se que o efeito da proteção catódica na resistência à erosão de amostras recozidas também foi desprezível. Além disso, estatisticamente, não existem diferenças na taxa média de desgaste entre a microestrutura ferrítica-perlítica, obtida pelo recozimento, e a microestrutura martensítica obtida por têmpera e revenimento (beneficiamento). Os modelos de erosão prevêm taxas de desgaste inversamente proporcionais à dureza do material, como observado na maioria dos metais puros. Entretanto, segundo Hutchings (1992), o endurecimento por tratamento térmico ou por deformação mecânica em aços nem sempre resulta em mudanças significativas na resistência à erosão, principalmente, quando a incidência é normal à superfície erodida. Uma das explicações para isso é que o impacto localizado das partículas encrua o material, alterando significativamente a sua dureza. Além disso, a taxa de deformação plástica sofrida pelo material com incidência normal de partículas erosivas é extremamente elevada, na ordem de 10^6s^{-1} (Hutchings, 1992). Qualquer diferença de dureza, previamente existente, não tem

efeito frente a estas condições. Ou seja, mecanismos metalúrgicos de aumento da resistência mecânica tais como: endurecimento por precipitação, por solução sólida e por redução do tamanho do grão resultam em pouca influência na taxa de erosão. Isto é muito mais evidente na erosão com impacto das partículas erosivas em ângulos normais que em ângulos rasos, quando prevalecem os mecanismos de remoção de material por corte ou sulcamento (Wang, 1986). A **figura 4.50** apresenta o aspecto típico das superfícies erodidas com velocidade média de impacto de 6 m/s, concentração média de areia de 6% e ângulo de incidência de 30°. O mecanismo de desgaste é caracterizado pelo deslocamento de material na direção do fluxo, ou seja, na direção de impacto, onde sinais de deformação plástica são observados. A remoção de material acontece basicamente por microsulcamento e microcorte.

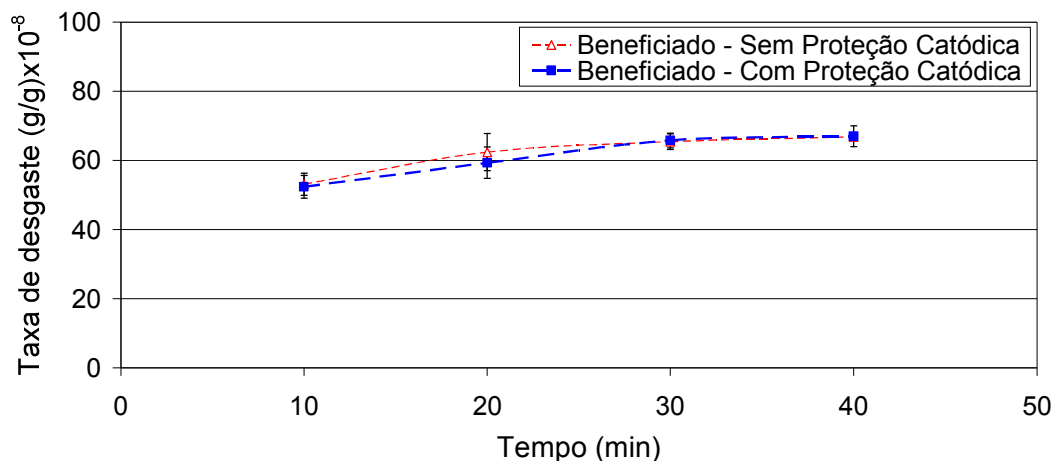


Figura 4.48 – Evolução da taxa de desgaste em amostras do aço ABNT 8550 beneficiado, teste de erosão com velocidade média de impacto de 6 m/s, concentração média de areia 6% (peso) e ângulo de incidência de 30°.

A seguir são apresentados os resultados dos testes realizados com velocidade média de impacto das partículas de 15 m/s, concentração média de areia de 3,5% e ângulos de incidência de 30°, 60° e 90°. Analisando-se estes resultados, observa-se, novamente, um comportamento perfeitamente linear da perda de massa com o tempo das amostras testadas. Nas **figuras 4.51** e **4.52** é possível verificar, também, o efeito do ângulo de incidência e da microestrutura na resistência à erosão do aço ABNT 8550.

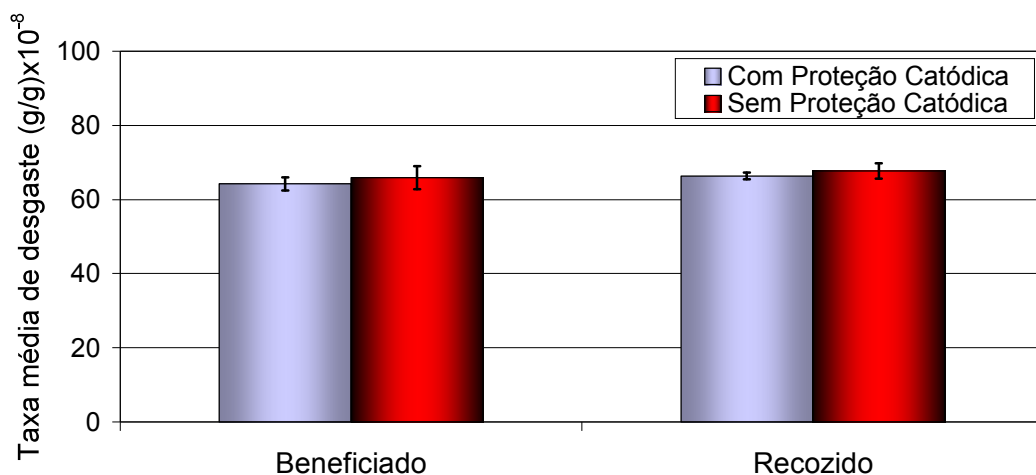


Figura 4.49 – Taxa média de desgaste em amostras do aço ABNT 8550 beneficiado e recozido, teste de erosão com velocidade média de impacto de 6 m/s, concentração média de areia 6% (peso) e ângulo de incidência de 30° (teste de 40 minutos).

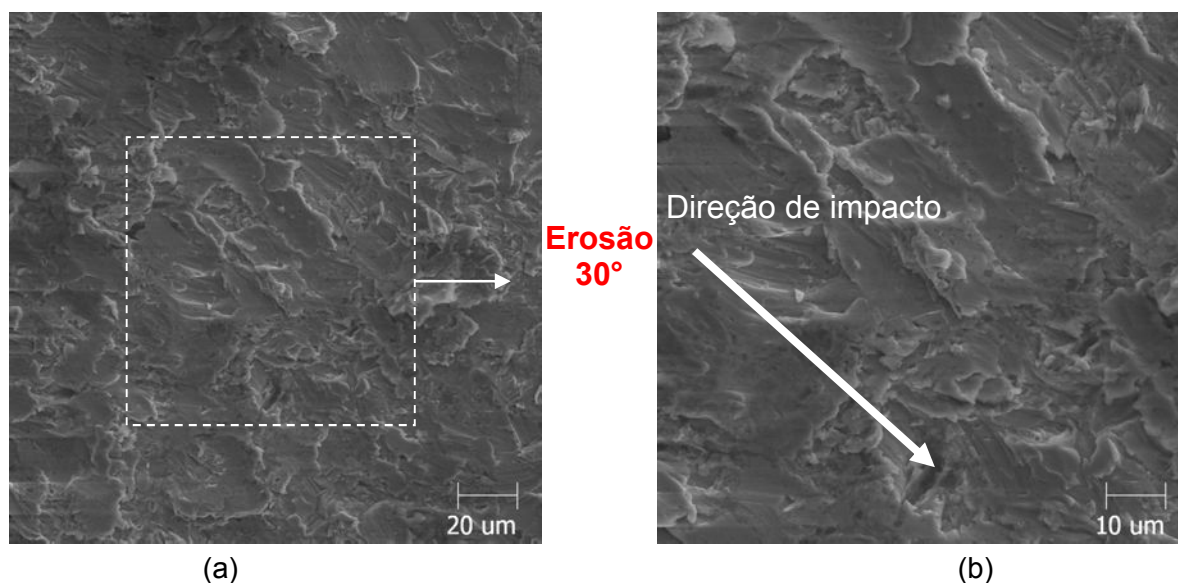


Figura 4.50 – Aspecto topográfico típico após a erosão de amostras do aço ABNT 8550 beneficiado, ângulo de incidência de 30°, velocidade média de impacto de 6 m/s e concentração média de areia 6% (peso), granulometria 300-600 μm, (a) região central da cratera de desgaste e (b) ampliação desta região.

As maiores taxas de desgaste foram medidas nos ensaios com ângulo de incidência de 30° e as menores para o ângulo de 90°, indicando o comportamento dútil do material. A erosão de materiais dúteis depende fortemente do ângulo de impacto e tipicamente apresenta as maiores taxas de erosão entre 20° e 30° (Finnie, 1995). Nestes casos, os mecanismos de

perda de massa são basicamente corte, sulcamento e deformação plástica (Hutchings, 1992), como mostrado nas figuras 4.50 e 4.54.

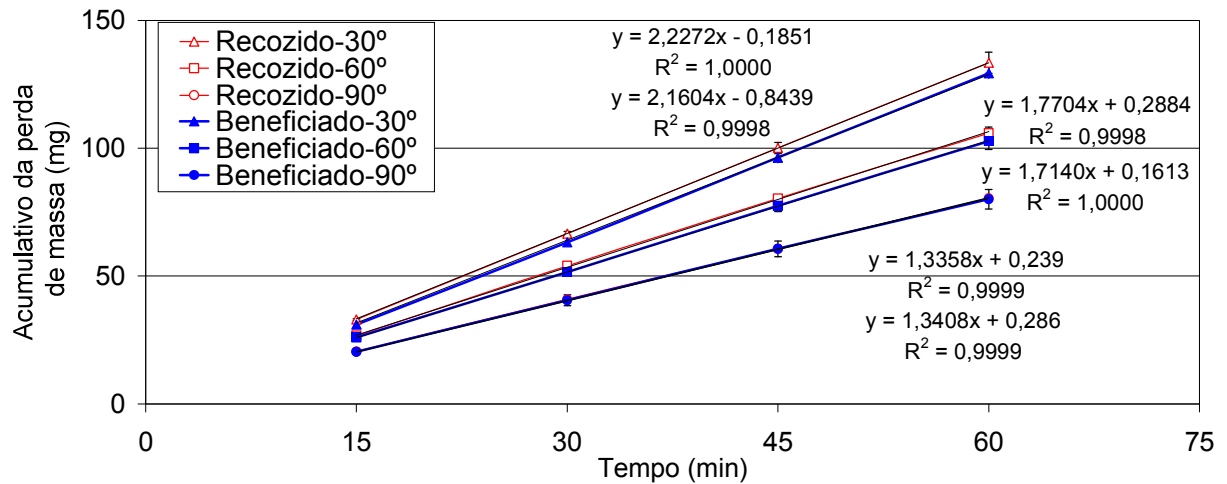


Figura 4.51 – Evolução da perda de massa acumulada em amostras do aço ABNT 8550 beneficiado e recozido, teste de erosão com ângulo de incidência de 30°, 60° e 90°, concentração média de areia 3,5% (peso) e velocidade média de impacto de 15 m/s.

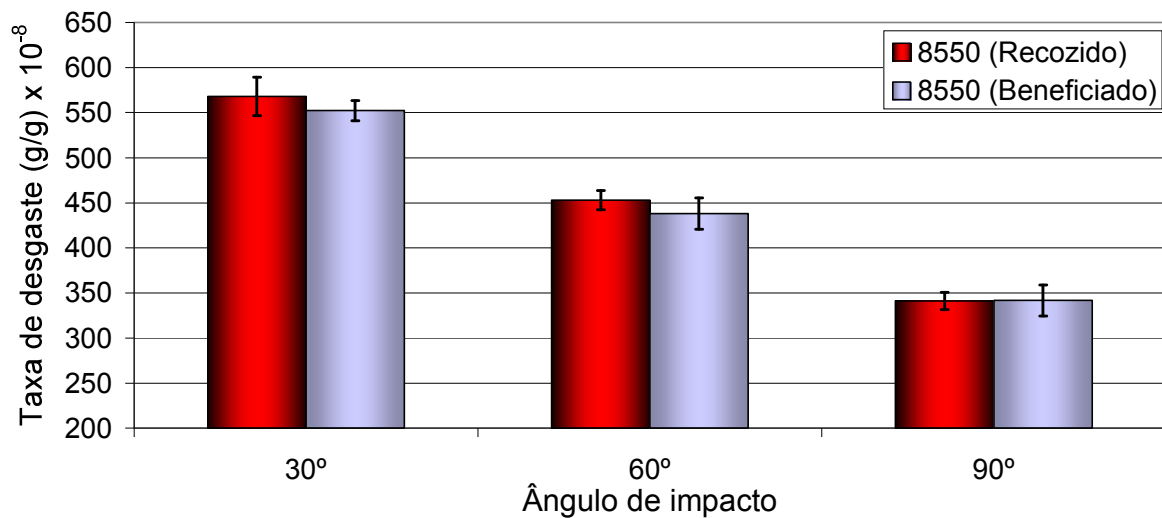


Figura 4.52 – Taxa média de desgaste em teste de erosão do aço ABNT 8550 beneficiado e recozido (teste de 60 minutos), velocidade média de impacto de 15 m/s, ângulo de incidência de 30°, 60° e 90° e concentração média de areia 3,5% (peso).

Apesar de não existirem diferenças estatísticas entre a taxa de desgaste de amostras recozidas (menor dureza) e amostras beneficiadas (maior dureza), principalmente em incidência oblíqua (90°), é possível verificar que, a 30°, a média da taxa de desgaste é ligeiramente maior para as amostras recozidas (**figura 4.53**). Isto está relacionado com a menor resistência ao corte da microestrutura ferrítica-perlítica. Este comportamento é

observado principalmente nos instantes iniciais de teste. Todavia, depois de 45 minutos de teste, a taxa de desgaste das diferentes microestruturas é praticamente a mesma. Na incidência em ângulos rasos, o encruamento pelo impacto é bem menor, pois as partículas atuam basicamente riscando ou sulcando a superfície. Neste caso, um aumento de dureza pode levar a uma maior resistência à erosão.

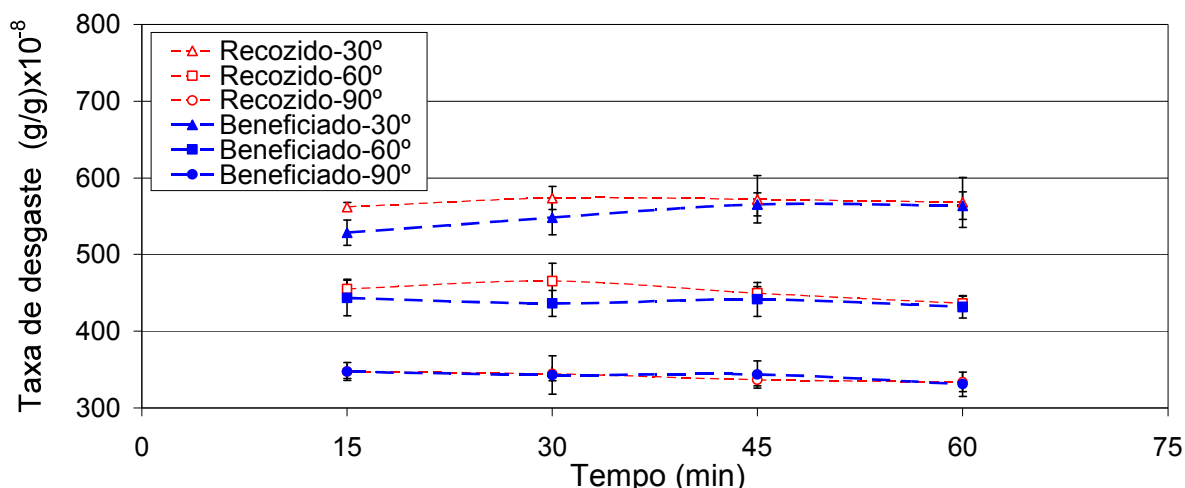


Figura 4.53 – Evolução da taxa de desgaste em amostras do aço ABNT 8550 beneficiado e recozido, teste de erosão com ângulos de incidência de 30°, 60° e 90°, concentração média de areia 3,5% (peso) e velocidade média de impacto de 15 m/s.

O mecanismo de desgaste observado na incidência normal (90°) é caracterizado por uma superfície altamente deformada e encruada, formada por crateras, decorrentes dos sucessivos impactos das partículas erosivas (**figura 4.54**). Nota-se, que o tamanho dos eventos gerados não varia significativamente com o tempo de erosão.

As **figuras 4.55, 4.56 e 4.57** apresentam os resultados dos testes realizados com velocidade de impacto das partículas de 15 m/s, porém, com concentração média de areia de 6%. Nota-se na erosão a 30°, que a taxa de desgaste da amostra recozida é estatisticamente maior que a da beneficiada, porém, esta diferença não é relevante. Neste caso, uma maior dureza da amostra beneficiada garantiu uma maior resistência ao corte e ao sulcamento, mecanismos de desgaste dominantes nestas condições.

Analisando-se a taxa de desgaste com o tempo (**figura 4.57**), observa-se uma pequena tendência de aumento desta em ângulos rasos e uma diminuição em incidência normal. Acredita-se que este comportamento seja devido à mudança da geometria e do tamanho da cratera de desgaste com o tempo de teste. Estas mudanças acabam alterando as condições de fluxo e podem influenciar na taxa de desgaste.

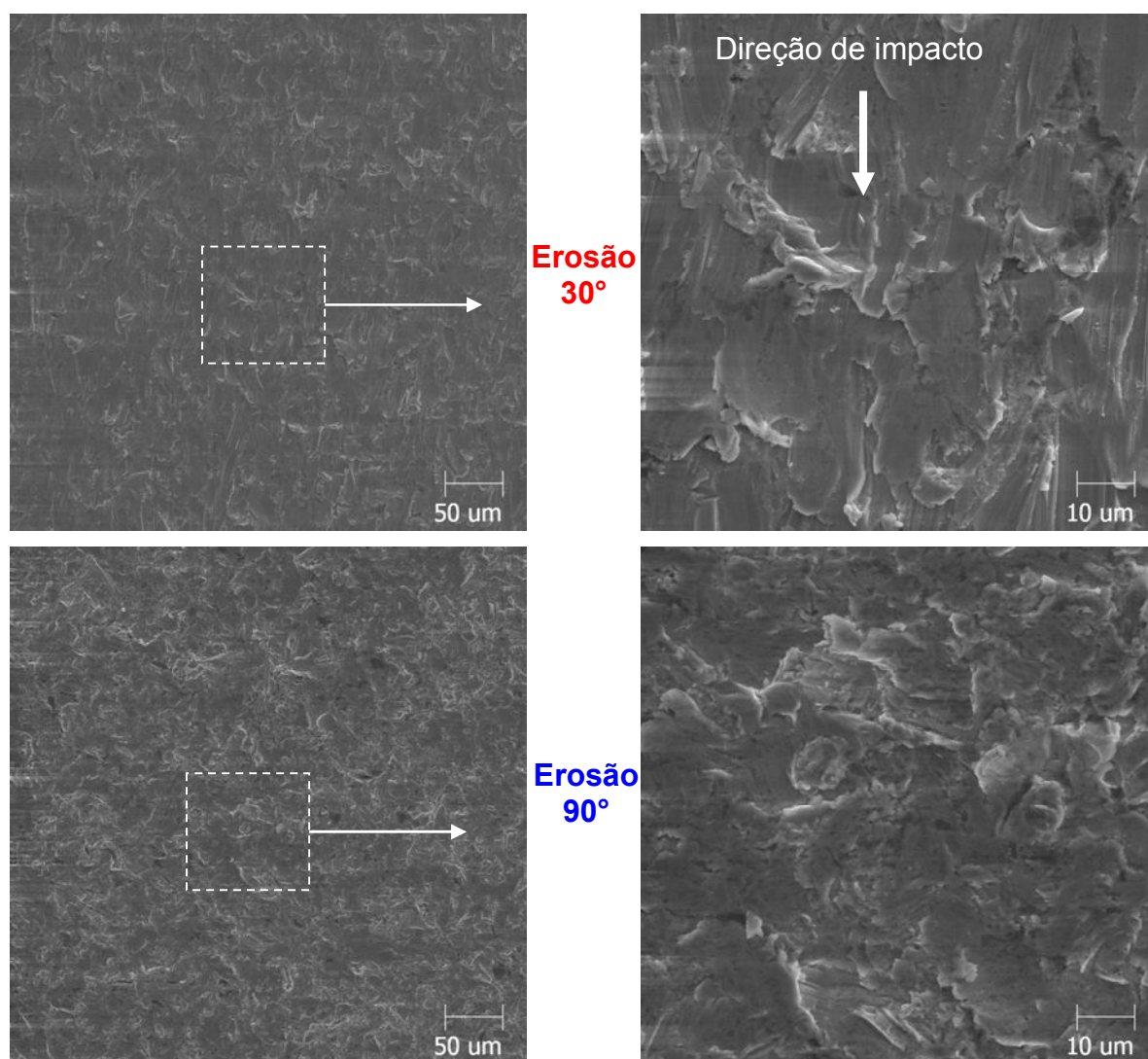


Figura 4.54 – Aspecto topográfico típico de amostras do aço ABNT 8550 beneficiado, erosão com ângulos de incidência de 30° e 90°, velocidade média de impacto de 15 m/s e concentração média de areia 3,5% (peso), granulometria 300-600 μm.

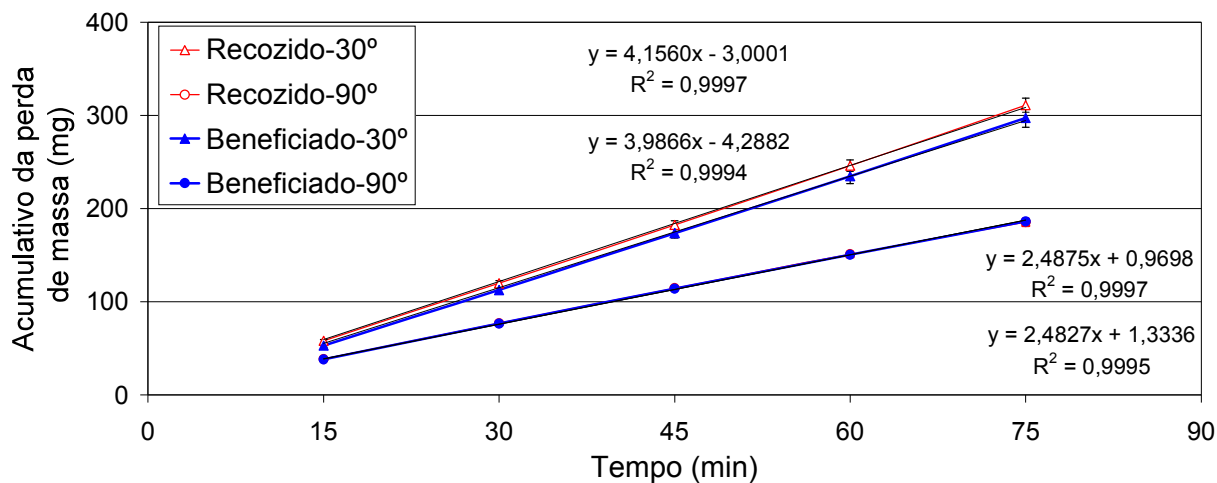


Figura 4.55 – Evolução da perda de massa acumulada em amostras do aço ABNT 8550 beneficiado e recozido, teste de erosão com ângulo de incidência de 30° e 90°, concentração média de areia 6% (peso) e velocidade média de impacto de 15 m/s.

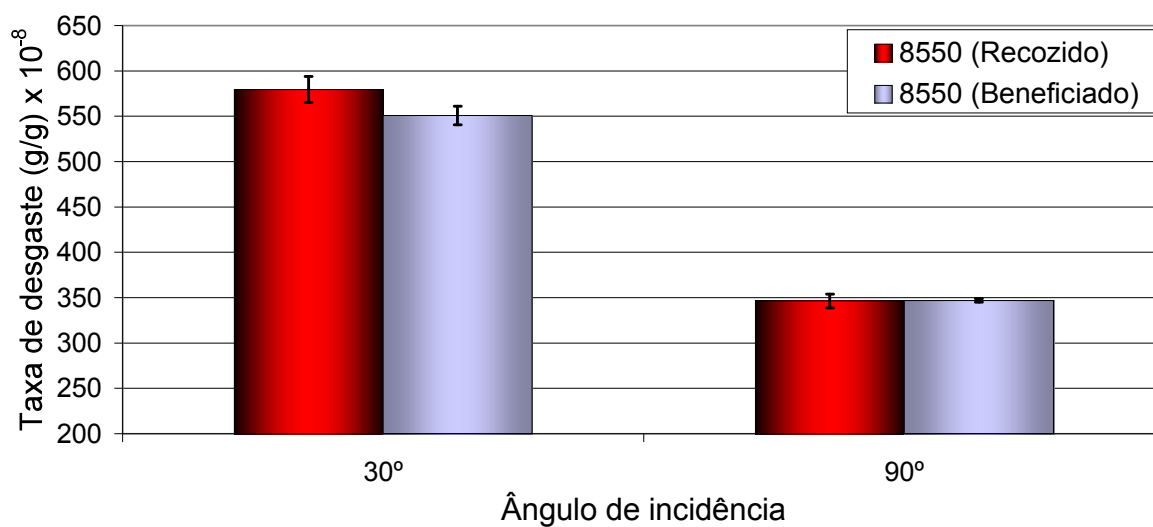


Figura 4.56 – Taxa média de desgaste erosivo em amostras do aço ABNT 8550 beneficiado e recozido, ângulo de incidência de 30° e 90°, concentração média de areia 6% (peso) e velocidade média de impacto de 15 m/s (testes de 75 minutos).

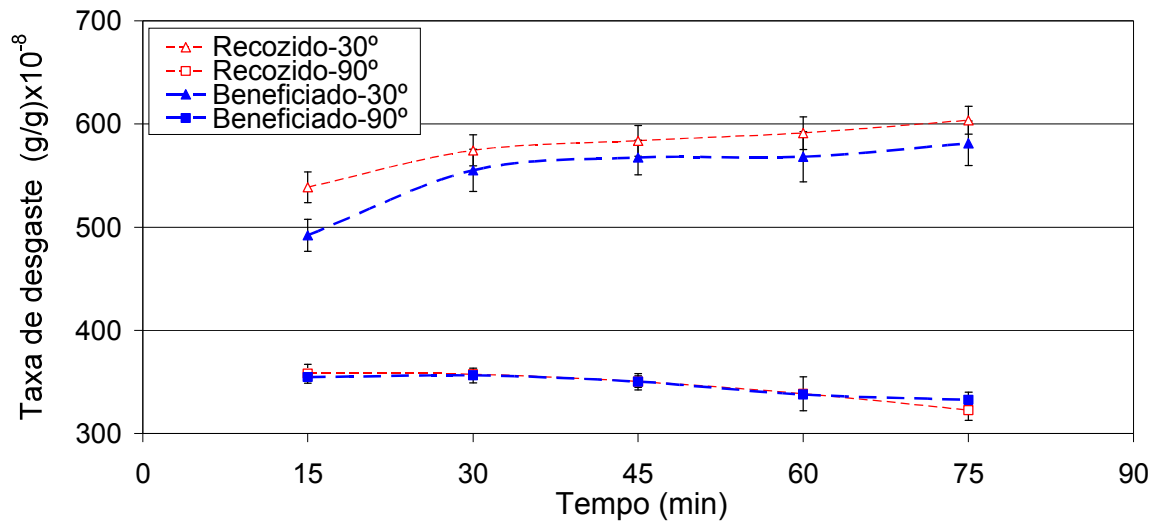


Figura 4.57 – Evolução da taxa de desgaste erosivo em amostras do aço ABNT 8550 beneficiado e recozido, ângulo de incidência de 30° e 90°, concentração média de areia 6% (peso) e velocidade média de impacto de 15 m/s.

A avaliação do efeito da concentração de partículas na taxa de erosão foi realizada comparando-se os resultados de testes realizados com teor médio de areia de 3,5% e 6%. Nota-se que um aumento na concentração de partículas erosivas resulta num aumento proporcional na perda de massa. Desta forma, a taxa de desgaste expressa em (g/g) tem praticamente o mesmo valor em diferentes concentrações de partículas erosivas, como o observado nas **figuras 4.58 e 4.59**.

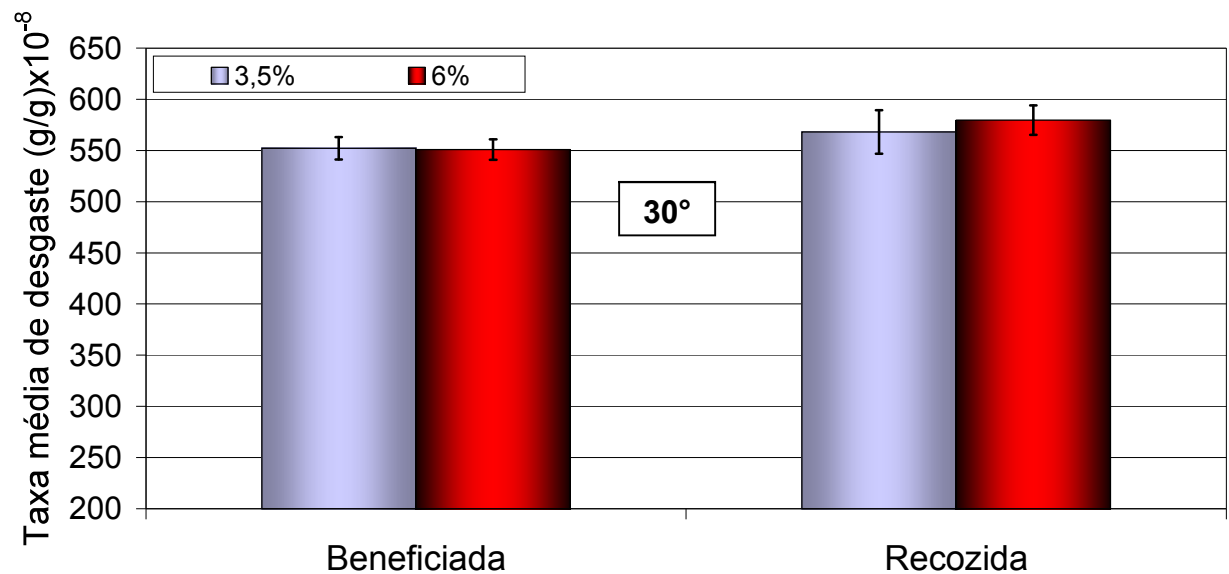


Figura 4.58 – Taxa média de desgaste em amostras do aço ABNT 8550 beneficiado e recozido, teste de erosão (75 minutos) com velocidade média de impacto de 15 m/s, ângulo de incidência de 30° e concentrações médias de areia 3,5% e 6% (peso).

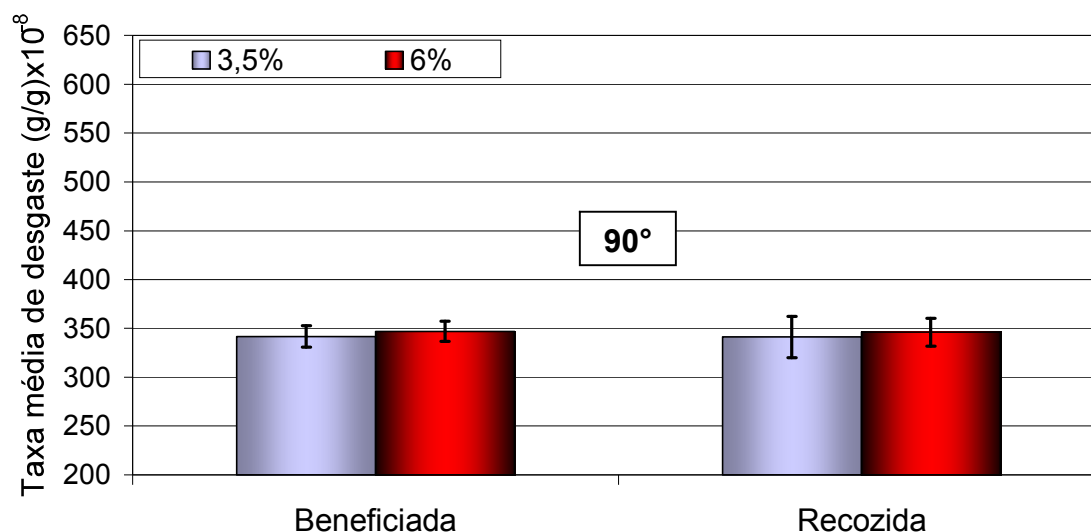


Figura 4.59 – Taxa média de desgaste em amostras do aço ABNT 8550 beneficiado e recozido, teste de erosão (75 minutos) com velocidade média de impacto de 15 m/s, ângulo de incidência de **90°** e concentrações médias de areia 3,5% e 6% (peso).

O efeito da velocidade de impacto do fluxo erosivo na taxa de desgaste do aço ABNT 8550 foi avaliado com base nos resultados apresentados na **figura 4.60**. Foi possível determinar o valor do expoente “*n*” da velocidade de impacto e, a partir deste, o valor do coeficiente adimensional de desgaste “*K*” (**equação 2.2**).

A constante “*n*” depende principalmente do tipo de material e do ângulo de incidência. Todavia, as microestruturas ferrítica-perlítica e martensítica do aço ANT 8850 apresentaram o mesmo valor. A taxa de desgaste foi praticamente a mesma para estas duas microestruturas, justificando, assim, este resultado. Os valores de “*n*” encontrados para os ângulos de 30° e 90° foram de **2,34 ± 0,03** e de **2,16 ± 0,03**, respectivamente. Nota-se um efeito maior da velocidade de impacto na incidência oblíqua, decorrente do comportamento dútil deste material. Acredita-se, que na incidência normal, o aumento da velocidade tem uma menor influência no tipo de mecanismo de remoção de material. Os valores encontrados estão dentro da faixa especificada na literatura. No caso de materiais com comportamento dútil, o expoente da velocidade pode variar entre 2 a 2,5, dependendo do ângulo de incidência (Stachowiak e Batchelor, 2001). Para materiais com comportamento frágil este valor pode chegar até 3.

O coeficiente adimensional de desgaste, “*K*” é uma constante que engloba os efeitos de algumas variáveis, tais como: densidade do material, forma das partículas erosivas e ângulo de incidência. O valor de “*K*” leva em consideração a taxa de desgaste (g/g), a densidade e a dureza do material e representa, basicamente, a eficiência do processo de remoção de material. Seus valores típicos podem variar de 10⁻⁵ a 10⁻¹ e, quanto menor for este coeficiente, maior será a resistência ao desgaste (Bhushan, 2002). Os valores de “*K*” encontrados para os

aços ABNT 8550 beneficiado e recozido foram, respectivamente, $0,77 \pm 0,04 \times 10^{-4}$ e $0,47 \pm 0,02 \times 10^{-4}$, dentro da faixa especificada na literatura. Nota-se ainda, que a amostra recozida apresenta uma maior eficiência em relação ao desgaste. Apesar da sua menor dureza, a taxa de desgaste (g/g) é a mesma da microestrutura martensítica, de maior dureza.

Considerando os valores de “*K*” e “*n*” calculados, uma velocidade de impacto de 66 m/s e um ângulo de incidência 30°, a taxa de desgaste (g/g) do aço ABNT 8550 beneficiado foi estimada, utilizando-se o modelo de erosão da **equação 2.2**. O valor calculado foi $0,18 \times 10^{-3}$ (g/g), muito próximo de $0,19 \times 10^{-3}$ (g/g), citado por Hutchings (1992), para a erosão de aços com teor de carbono entre 0,06%C a 1,4%C, em uma velocidade de impacto de 66m/s, areia com granulometria entre 350 e 500 µm e ângulo de incidência 45°. A concordância entre estes valores permite estimar a taxa de erosão para diferentes valores de velocidade.

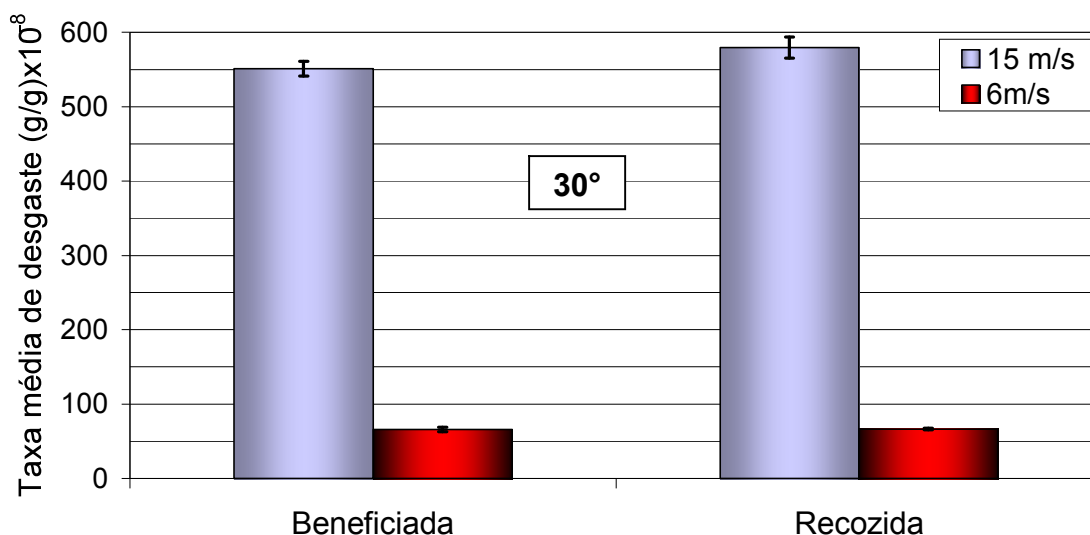


Figura 4.60 – Taxa média de desgaste em amostras do aço ABNT 8550 beneficiado e recozido, teste de erosão com velocidades médias de impacto de 6m/s e 15 m/s, ângulo de incidência de 30° e concentração média de 6% (peso).

Durante os testes de erosão, a geometria da cratera de desgaste foi avaliada através de interferometria laser. Foram gerados perfis longitudinais e perfis transversais e suas respectivas áreas foram medidas. Também foram determinados os valores de profundidade máxima e profundidade média, comprimento e largura das crateras de desgaste (**figura 4.61**). O perfil longitudinal passa exatamente pelo centro da cratera, já, o perfil transversal passa pelo ponto de maior profundidade do perfil longitudinal.

O gráfico da **figura 4.62** apresenta o valor médio do comprimento e da largura da cratera para um teste de 60 minutos em diferentes ângulos de incidência. Observa-se, que uma redução no ângulo de incidência de 90° para 30° resulta no aumento, quase em dobro, do comprimento da cratera. A largura da cratera, por sua vez, praticamente não varia com o

ângulo de incidência. Todavia, verifica-se que existe uma pequena tendência de redução com a diminuição do ângulo. Acredita-se, que isto acontece devido a uma menor restrição do fluxo de jato em ângulos rasos. A pequena dispersão na média é um indicativo de que as dimensões de comprimento e de largura da cratera não variam significativamente com o tempo.

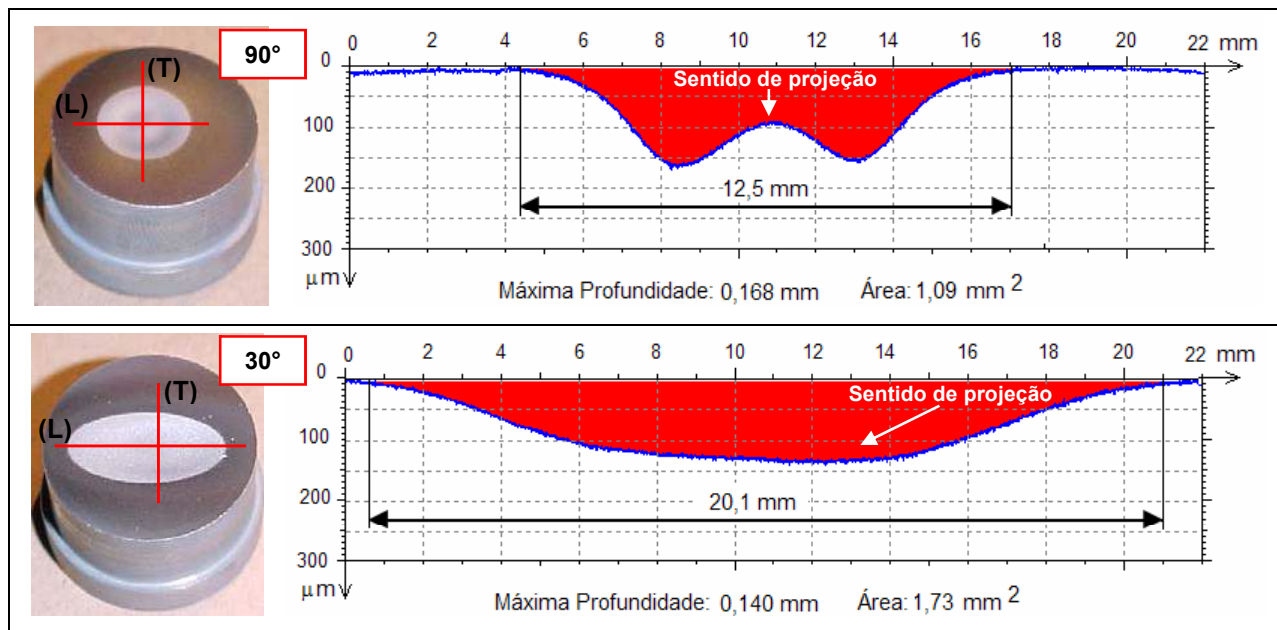


Figura 4.61 - Perfis característicos da cratera de desgaste, erosão com ângulos de incidência de 30° e 90°, perfis longitudinal (L) e transversal (T).

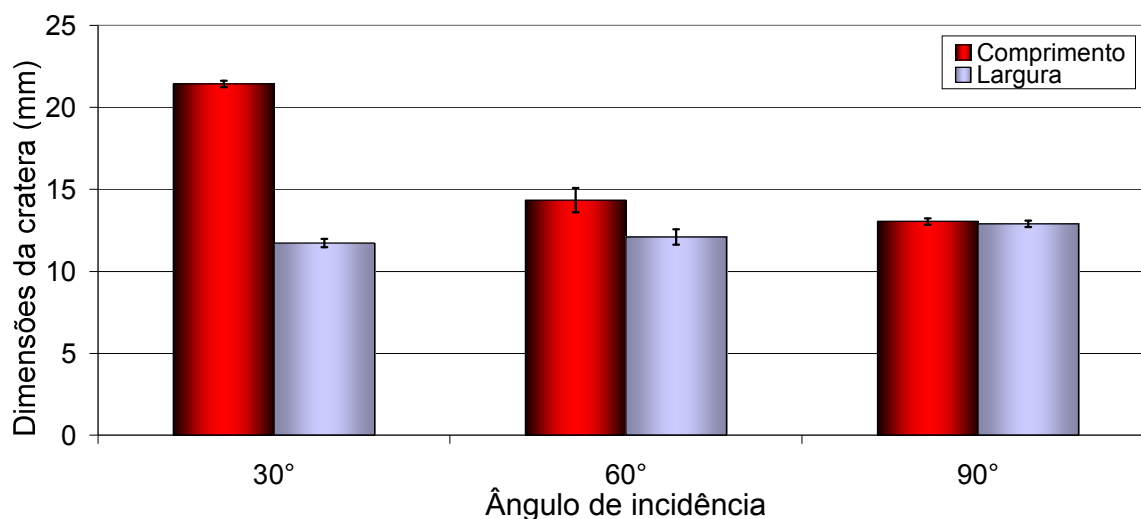


Figura 4.62 - Comprimento médio e largura média da cratera de desgaste, teste de erosão no aço ABNT 8550 recozido, ângulos de incidência de 30°, 60° e 90°, concentração média de areia 3,5% (peso) e velocidade média de impacto de 15 m/s (60 minutos de teste).

Analisando-se a evolução das áreas dos perfis e da profundidade média de erosão, observa-se um comportamento perfeitamente linear com o tempo de teste (**figuras 4.63, 4.64 e 4.65**).

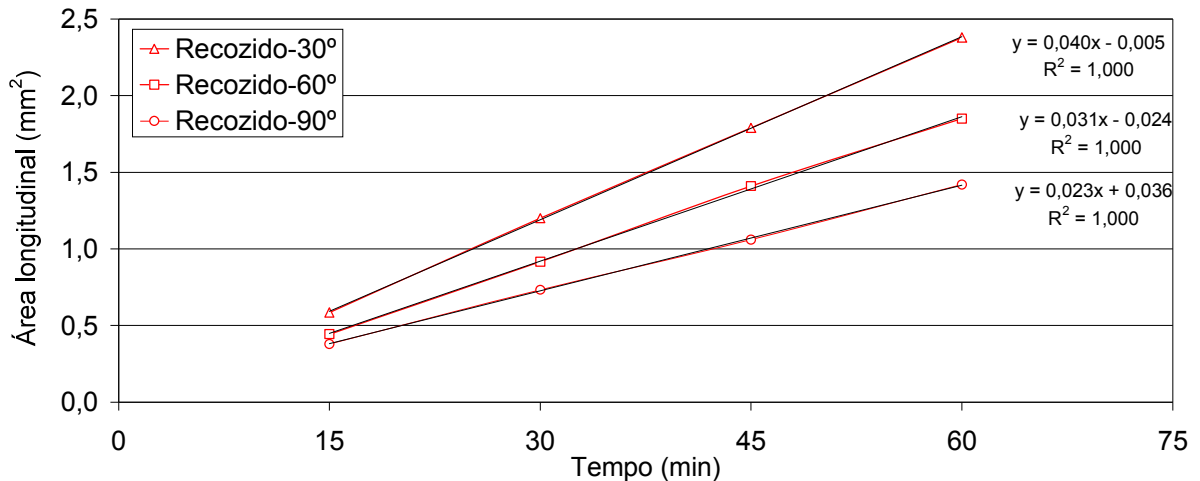


Figura 4.63 – Evolução da área do **perfil longitudinal** da cratera de desgaste, teste de erosão no aço ABNT 8550 recozido, ângulos de incidência de 30°, 60° e 90°, concentração média de areia de 3,5% (peso) e velocidade média de impacto de 15 m/s.

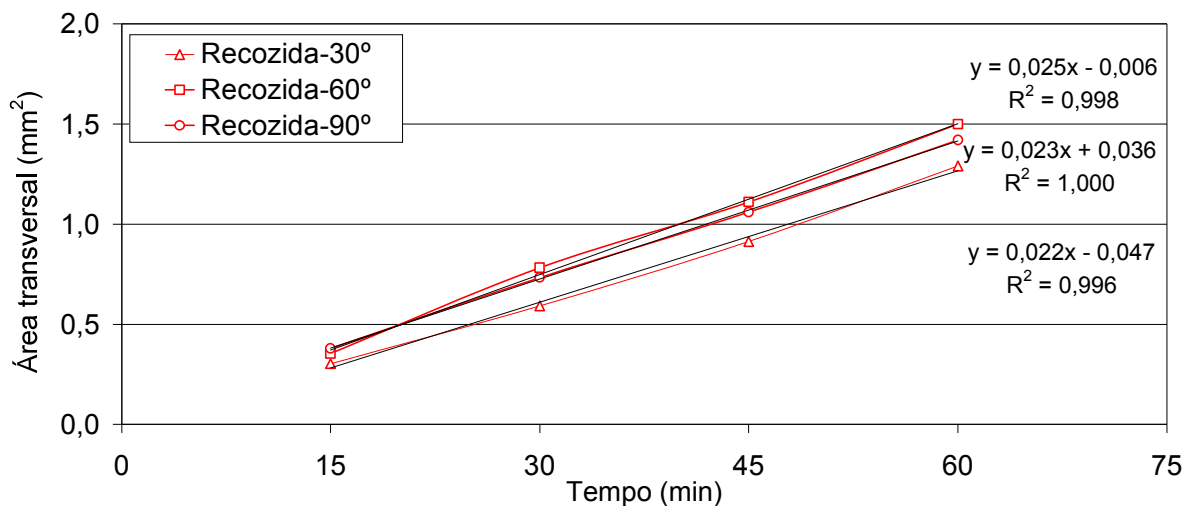


Figura 4.64 – Evolução da área do **perfil transversal** da cratera de desgaste, teste de erosão no aço ABNT 8550 recozido, ângulos de incidência de 30°, 60° e 90°, concentração média de areia de 3,5% (peso) e velocidade média de impacto de 15 m/s.

Verifica-se que a taxa de aumento da área do perfil longitudinal é menor na incidência normal. Esse comportamento é semelhante ao observado com o comprimento da cratera e com a taxa de desgaste (g/g). A taxa de aumento da área do perfil transversal e da profundidade média de desgaste independe do ângulo de incidência, ou seja, os valores são praticamente os mesmos para diferentes ângulos.

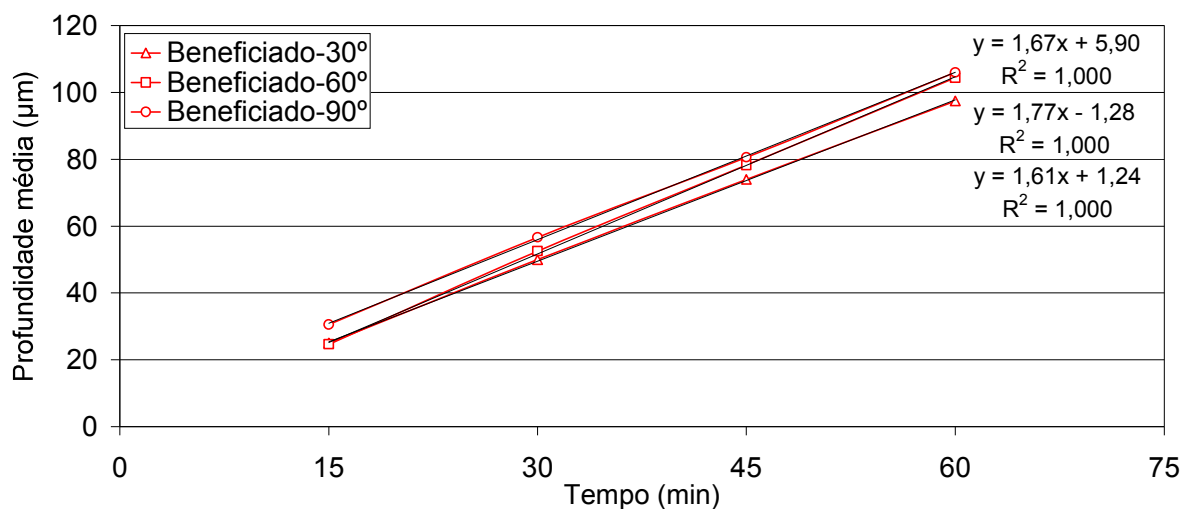


Figura 4.65 – Evolução da **profundidade média** de desgaste, teste de erosão no aço ABNT 8550 recozido, ângulos de incidência de 30°, 60° e 90°, concentração média de areia 3,5% (peso) e velocidade média de impacto de 15 m/s.

A maior taxa de desgaste (g/g) em ângulos rasos está diretamente relacionada com o aumento do comprimento e da área do perfil longitudinal da cratera. Observa-se na **figura 4.66** que a taxa de desgaste medida pelo método gravimétrico apresenta a mesma tendência que a taxa de aumento de área do perfil longitudinal medida por interferometria laser, indicando que a taxa de erosão pode ser estimada pela área do perfil longitudinal da cratera.

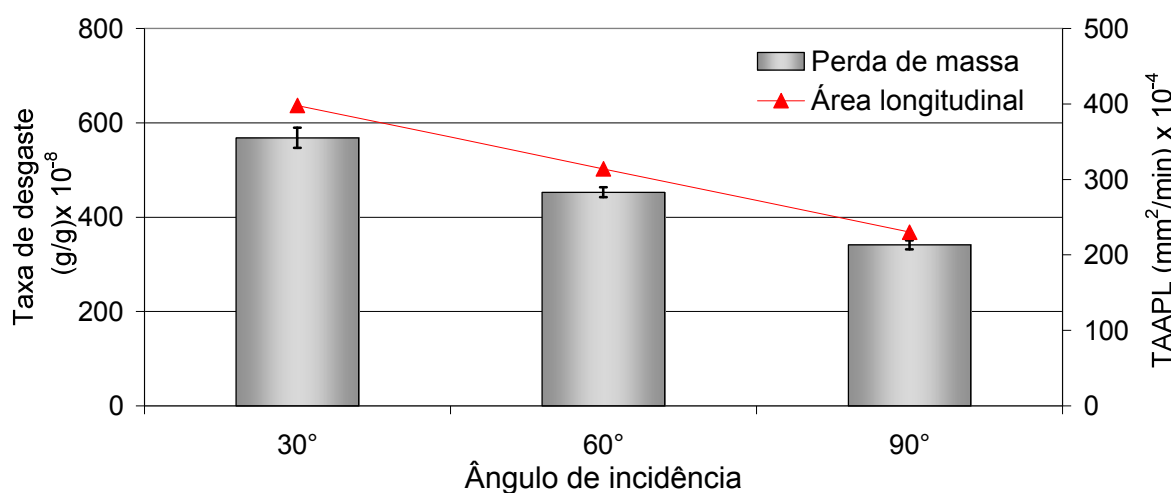


Figura 4.66 – Comparação entre a taxa de desgaste (g/g) e a taxa de aumento da área do perfil longitudinal TAAPL (mm²/min), teste de erosão no aço ABNT 8550 recozido, ângulos de incidência de 30°, 60° e 90°, concentração média de areia 3,5% (peso) e velocidade média de impacto de 15 m/s.

(b) Amostras nitretadas

Efeito da nitretação na erosão

Resultados de erosão em amostras nitretadas com camada branca (NCCB) são mostrados na **figura 4.67**. Estes resultados são de testes realizados com velocidade de impacto de 15 m/s e concentração média de areia de 3,5% em peso. Primeiramente, nota-se que a taxa de desgaste é sistematicamente menor que aquela observada em amostras sem nitretação (comparar com **figura 4.53**). Este resultado está associado aos efeitos benéficos do nitrogênio no aumento da dureza e da resistência à fadiga dos materiais.

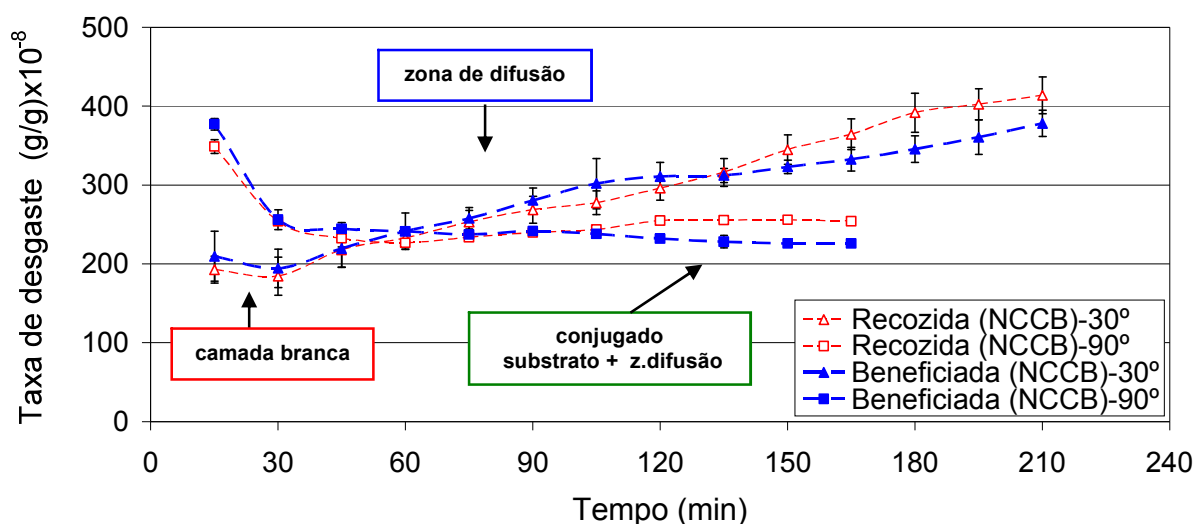


Figura 4.67 – Evolução da taxa de desgaste em amostras nitretadas, com a presença de camada branca, do aço ABNT 8550 recozido e beneficiado – Teste de erosão com ângulos de incidência de 30° e 90°, concentração média de areia **3,5%** (peso) e velocidade média de impacto de 15 m/s.

Diferentemente dos resultados de erosão em amostras sem nitretação, onde a taxa de erosão é praticamente constante, a taxa de erosão das amostras nitretadas varia significativamente com o tempo. As diferentes propriedades do material ao longo da camada nitretada fazem com que a taxa de desgaste seja diferente a cada instante. Inicialmente, a erosão atua basicamente na região formada pela camada branca. Na sequência, com a remoção desta camada, a região solicitada é composta basicamente pela zona de difusão e substrato. Nota-se, que a camada branca apresenta um comportamento característico de material frágil (maiores taxas de desgaste a 90°) e a zona de difusão de material dútil.

Observa-se também, que, na região nitretada, não existem diferenças significativas entre a taxa de desgaste de amostras beneficiadas e amostras recozidas, principalmente na erosão a 90°. Este resultado corrobora com os de perfil de dureza apresentados na **figura 4.11**, que são praticamente os mesmos para as duas microestruturas.

Na erosão a 30°, durante os primeiros 30 minutos de teste, a taxa de desgaste é praticamente constante e depois aumenta gradativamente. Neste período de tempo inicial, a profundidade máxima e média de desgaste atingida foi de $40,9 \pm 3,1 \mu\text{m}$ e $21,4 \pm 2,5 \mu\text{m}$, respectivamente. Isto indica que a erosão atuou basicamente na camada branca, composta de uma região de aproximadamente 32 μm de espessura. Pode-se concluir com estes resultados que, na incidência oblíqua, a camada branca apresenta uma maior resistência à erosão que a zona de difusão.

Nota-se em uma determinada região da zona de difusão, que a microestrutura ferrítica-perlítica apresenta uma maior resistência ao desgaste que a martensítica, todavia esta diferença não é significativa. Após 135 minutos de teste, quando supostamente a camada nitretada foi toda removida, a microestrutura martensítica, de maior dureza, apresenta uma maior resistência ao desgaste que a microestrutura ferrítica-perlítica (amostra recozida). Neste caso, acredita-se que erosão esteja atuando basicamente numa região composta pelo substrato do aço ABNT 8550. Todavia, a zona de difusão ainda pode ter influência sobre estes resultados.

Analisando-se agora a curva de erosão a 90°, observa-se uma queda significativa na taxa de desgaste depois de 15 minutos de teste. Este comportamento é atribuído, novamente, à remoção da frágil camada branca. Na região de atuação da zona de difusão, a taxa de desgaste cai e se mantém praticamente constante com o tempo de erosão. Com 105 minutos de teste, ao atingir uma profundidade máxima de erosão de $261,7 \pm 4,1 \mu\text{m}$ e uma profundidade média de erosão de $116,6 \pm 4,3 \mu\text{m}$, ocorre uma diferenciação entre a taxa de desgaste de amostras beneficiadas e amostras recozidas, como o observado na erosão a 30°.

A **figura 4.68** apresenta o aspecto típico de uma superfície nitretada do aço ABNT 8550 recozido. Observa-se em maiores ampliações a presença de microporos e algumas microtrincas decorrentes do processo de nitretação. Estes pequenos defeitos podem atuar como pontos para nucleação e propagação de trincas, contribuindo assim, para a quebra da camada branca com o impacto de partículas erosivas.

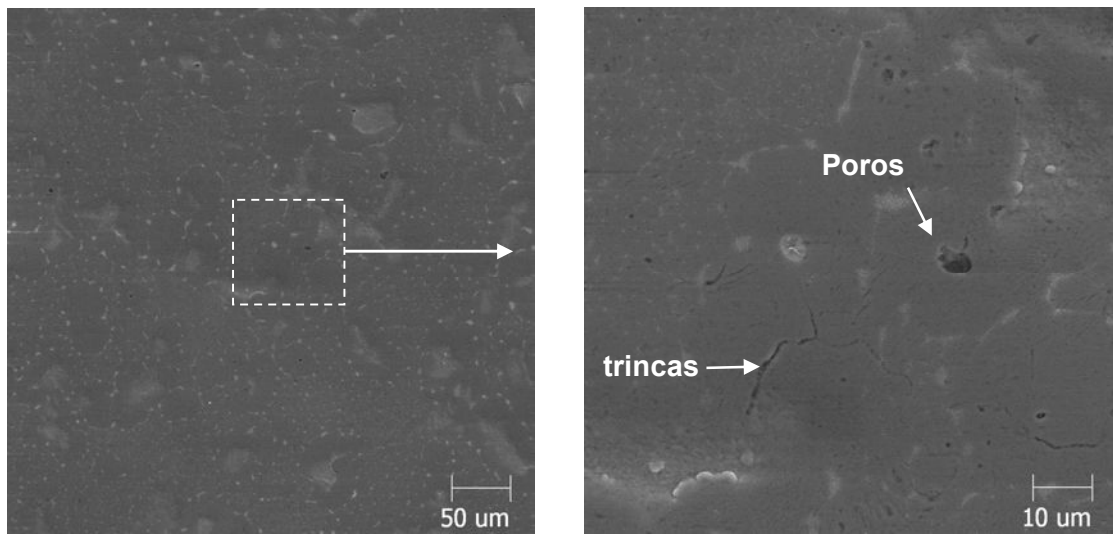


Figura 4.68 – Aspecto típico de uma superfície nitretada do aço ABNT 8550 recozido, antes da realização dos ensaios de erosão.

Os mecanismos de desgaste observados na erosão de amostras do aço ABNT 8550 nitretado são mostrados na **figura 4.69 e 4.70**. Na erosão a 30°, basicamente são observados microcorte e microsulcamento na direção de impacto. Tanto na região central da cratera, onde incidem as partículas erosivas, quanto na borda, onde as partículas são rebatidas, não são observados nenhum tipo de fragmentação da camada branca. Todavia, na erosão a 90°, foram identificados indícios de fragmentos da camada branca em uma região próxima à borda da cratera (**figura 4.70**). Na região central nota-se uma superfície altamente deformada pelos sucessivos impactos das partículas, poucas marcas de corte e eventos sem orientação preferencial. Os mecanismos de desgaste observados são bem semelhantes àqueles identificados na erosão de amostras não nitretadas, todavia, os tamanhos dos eventos são aparentemente menores. Nenhuma alteração aparente foi observada no mecanismo de desgaste com o tempo de erosão.

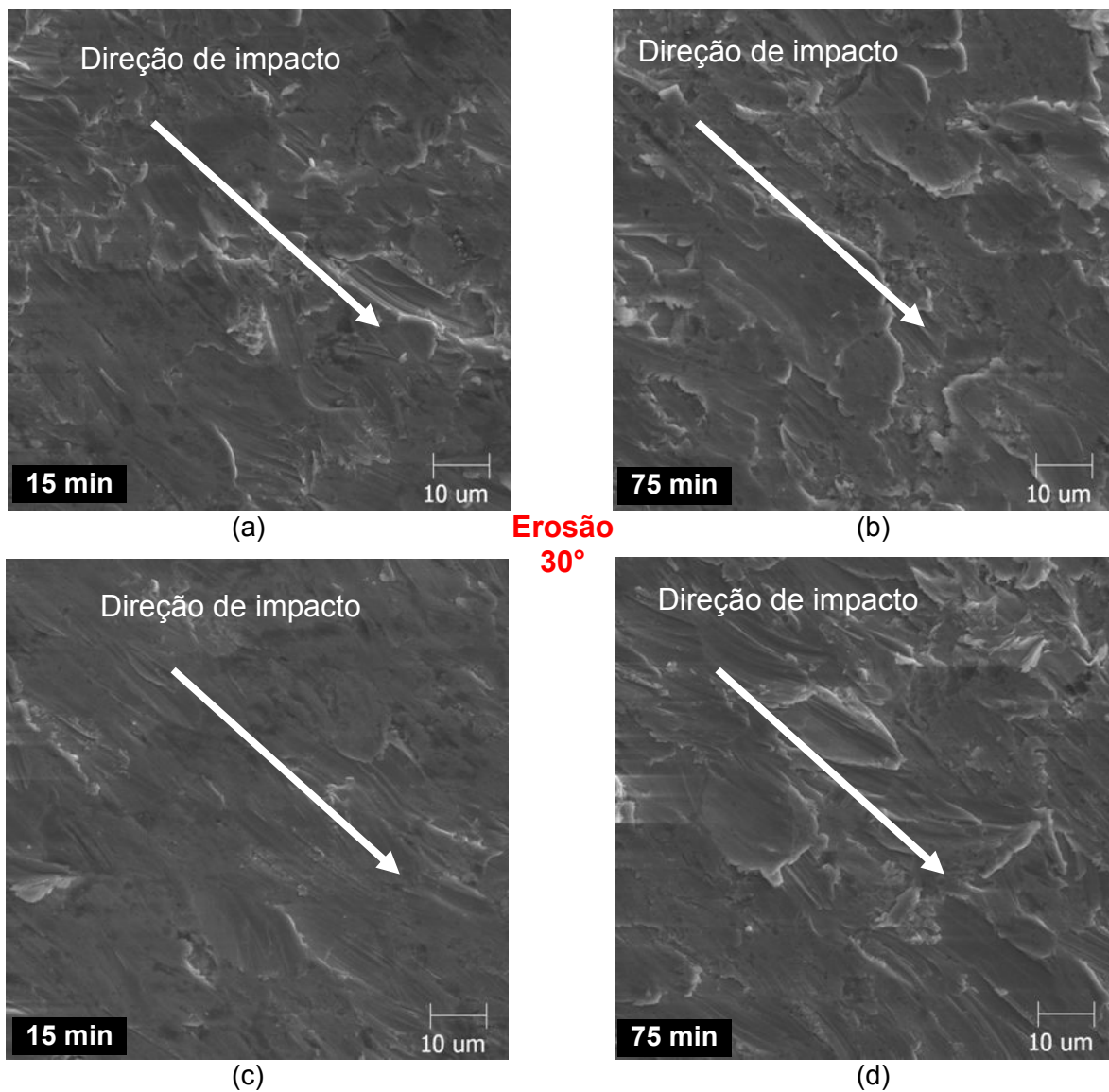


Figura 4.69 – Evolução da topografia de amostras do aço ABNT 8550 nitretado, (a) e (b) região central da cratera de desgaste, (c) e (d) região próxima à borda inferior, erosão com incidência a 30° , velocidade de 15 m/s e concentração média de areia 3,5% (peso), granulometria 300-600 µm.

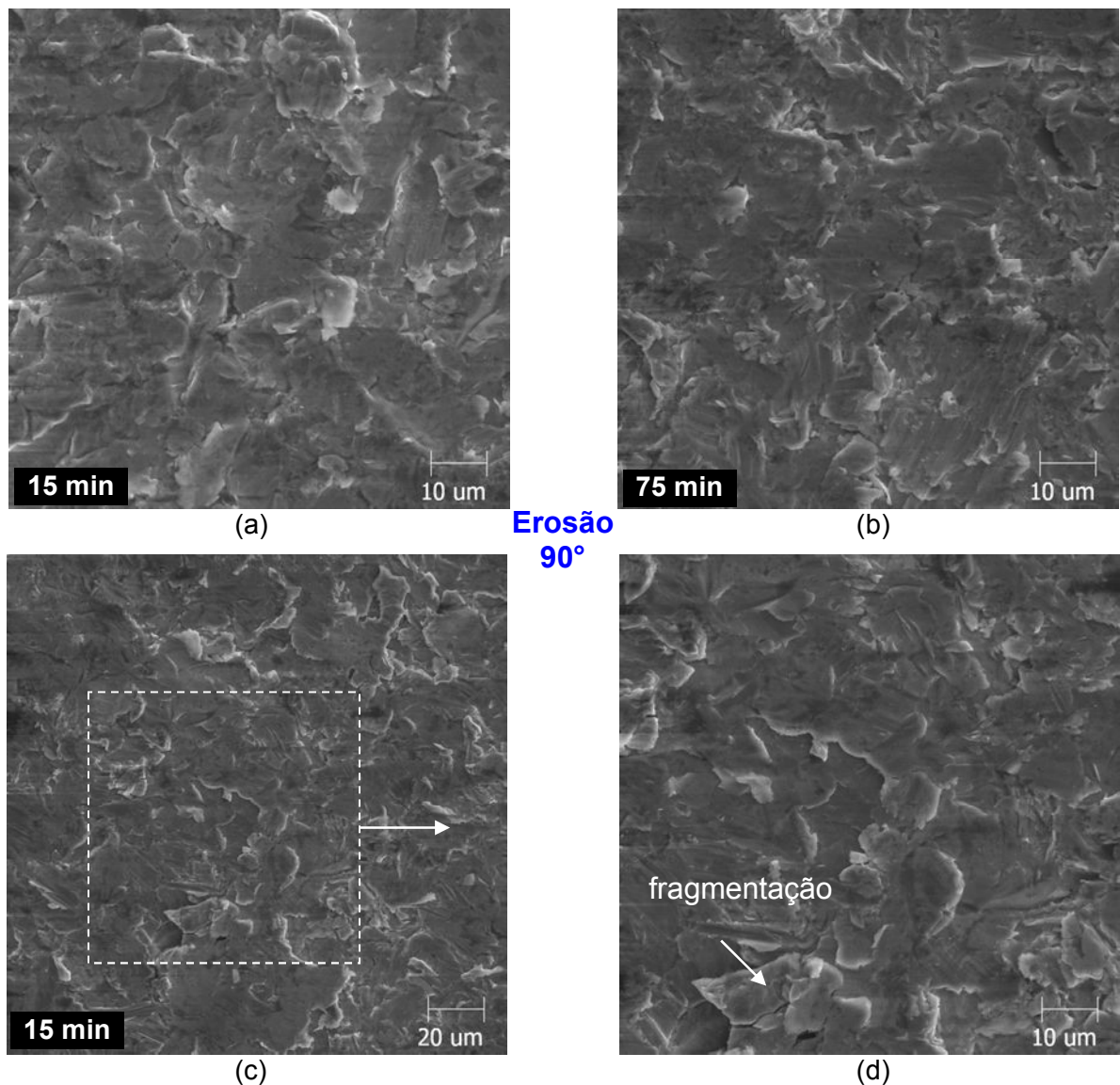


Figura 4.70 – Aspecto topográfico típico após a erosão de amostras do aço ABNT 8550 nitretado, (a) e (b) região central da cratera de desgaste, (c) e (d) região próxima à borda da cratera, erosão com ângulo de incidência de 90° , velocidade média de impacto de 15 m/s e concentração média de areia 3,5% (peso), granulometria 300-600 µm.

Efeito da camada branca na erosão

O efeito da camada branca na taxa de erosão também foi avaliado através de testes em amostras sem esta camada. A **figura 4.71**, apresenta os resultados de testes de erosão em amostras nitretadas sem camada branca, realizados com concentração de areia 6% (peso) e velocidade média de impacto de 15 m/s. Comparando-se estes resultados com os da **figura 4.74**, verifica-se a semelhança entre eles, principalmente na região de atuação da zona de difusão.

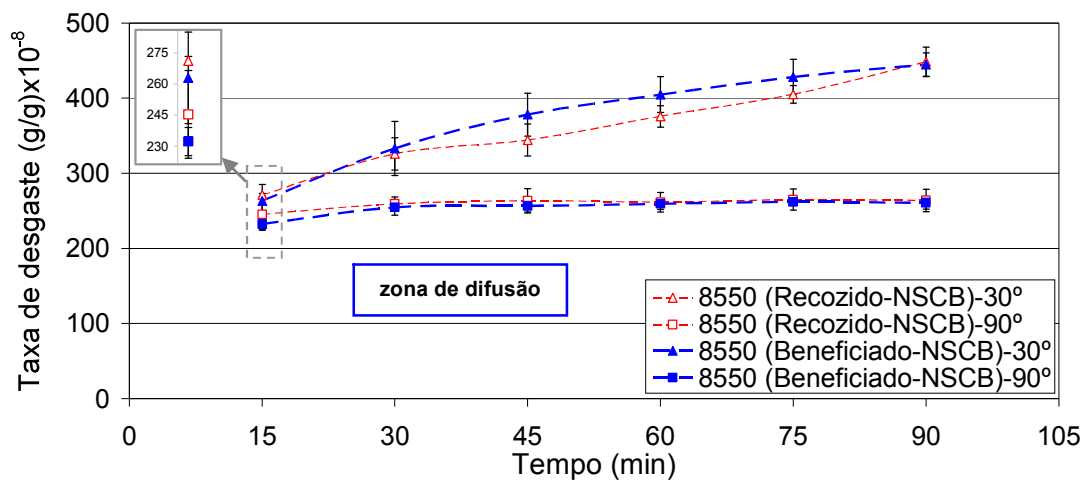


Figura 4.71 – Evolução da taxa de desgaste em amostras nitretadas sem camada branca, aço ABNT 8550 recozido e beneficiado, erosão com incidência a 30° e 90°, concentração de areia 6% (peso) e velocidade média de impacto de 15 m/s.

Na região da zona de difusão observa-se um comportamento dútil do material, mesmo com taxas de desgaste muito próximas nos primeiros 15 minutos de teste, para os ângulos de 30 e 90°. Com a remoção da camada branca das amostras nitretadas, a dureza final foi superfície foi de 947 ± 28 HV0,05. Apesar de extremamente dura, a tenacidade da superfície foi suficiente para resistir aos impactos e apresentar um comportamento dútil frente à erosão. Verificam-se as menores taxas de desgaste em incidência normal, onde as amostras beneficiadas e recozidas apresentam basicamente o mesmo desempenho.

Na erosão a 30°, verifica-se uma tendência das amostras recozidas apresentarem, em geral, uma menor taxa de desgaste, como o observado nos resultados das **figuras 4.67 e 4.74**. Uma possível explicação para isto é que, apesar das amostras apresentarem um mesmo nível de dureza, alguma diferença na tenacidade à fratura das microestruturas possa ter contribuído para estes resultados. Em geral, a tenacidade é influenciada pelo tipo de microestrutura e pelo tamanho de grão. Quanto menor a propagação de trincas na estrutura, maior a tenacidade, neste, caso a microestrutura ferrítica-perlítica possua uma maior tenacidade que a estrutura martensítica. Mesmo não tendo sido quantificada, sugere-se que a tenacidade das microestruturas não tenha sido influenciada significativamente pela nitretação.

A taxa média de desgaste para as amostras sem camada branca, durante os 90 minutos de teste, é estatisticamente a mesma para as duas microestruturas (**figura 4.72**). Esta taxa foi calculada com os pontos da taxa de desgaste da **figura 4.71**. A maior dispersão nos resultados a 30° se deve ao gradiente de propriedades na região da zona de difusão que resulta numa maior variação da taxa de desgaste.

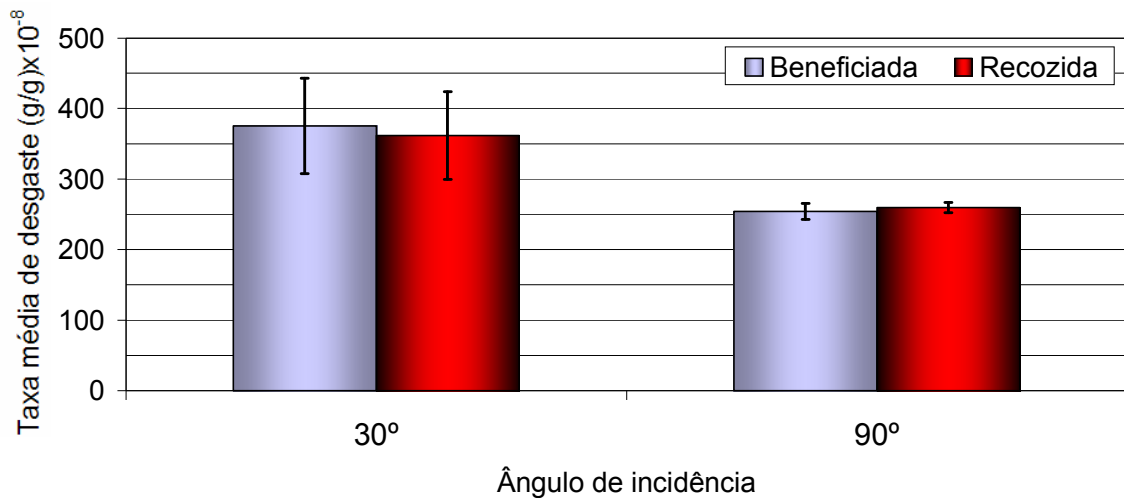


Figura 4.72 – Taxa média de desgaste em amostras nitretadas, sem a presença de camada branca, do aço ABNT 8550 recozido e beneficiado, teste de erosão com ângulos de incidência de 30° e 90°, concentração média de areia 6% (peso), velocidade média de impacto de 15 m/s e tempo total de 90 minutos.

A **figura 4.73** apresenta o aspecto topográfico típico após a erosão de amostras nitretadas sem a camada branca. O mecanismo de desgaste da zona de difusão é basicamente o mesmo observado em amostras sem nitretação. Na tentativa de justificar a maior resistência ao desgaste das amostras recozidas, a 45 minutos de teste (**figura 4.71**), as superfícies das amostras foram analisadas. Todavia, não foi possível verificar nítidas diferenças entre os mecanismos de desgaste das duas microestruturas.

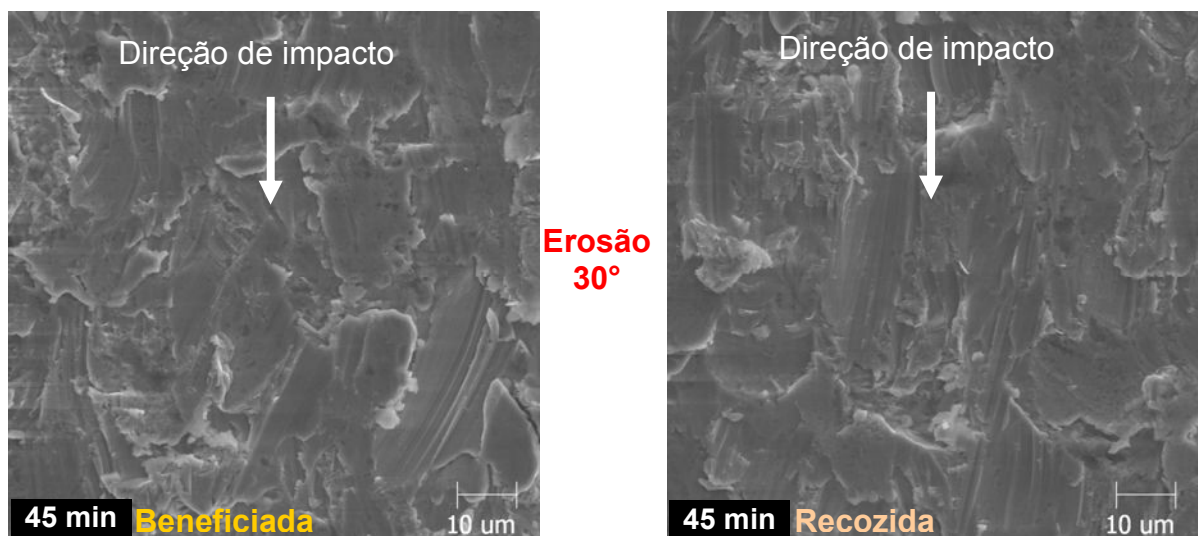


Figura 4.73a – Aspecto topográfico após a erosão em amostras nitretadas **sem** camada branca, erosão à 30°, velocidade de 15 m/s e concentração média de areia 6% (peso).

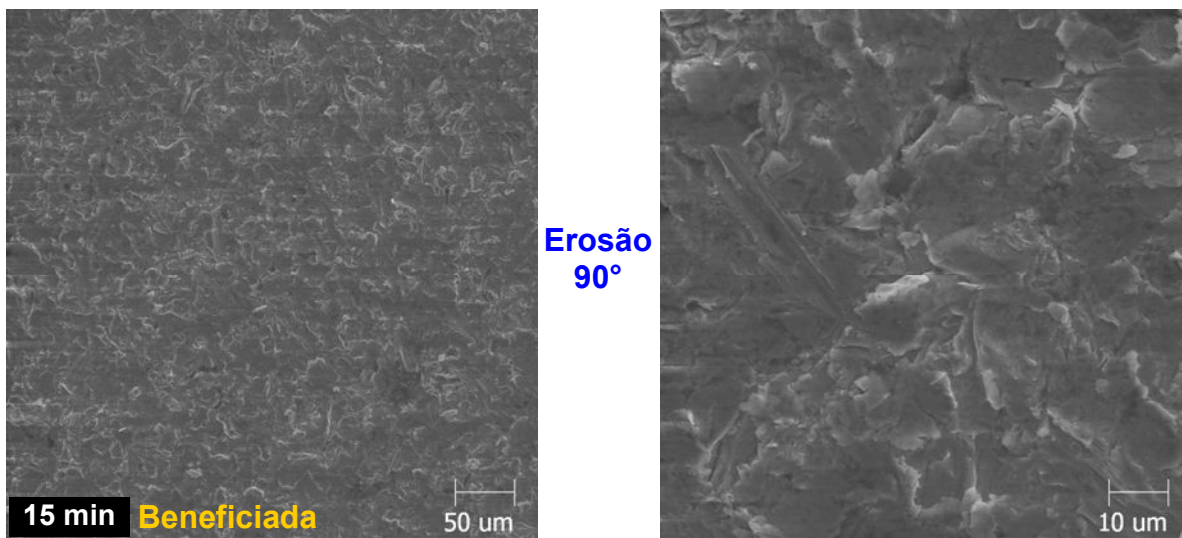


Figura 4.73b – Aspecto topográfico após a erosão em amostras nitretadas **sem** camada branca, erosão a 90° , velocidade de 15 m/s e concentração média de areia 6% (peso).

Efeito da concentração de partículas na erosão

O gráfico da **figura 4.74** apresenta os resultados de teste de erosão a 15 m/s, porém, com concentração média de areia de 6% em peso. O comportamento frente à erosão é o mesmo quando usada uma concentração de 3,5% (**figura 4.67**), entretanto, o desgaste das camadas ocorre de uma forma bem mais acelerada.

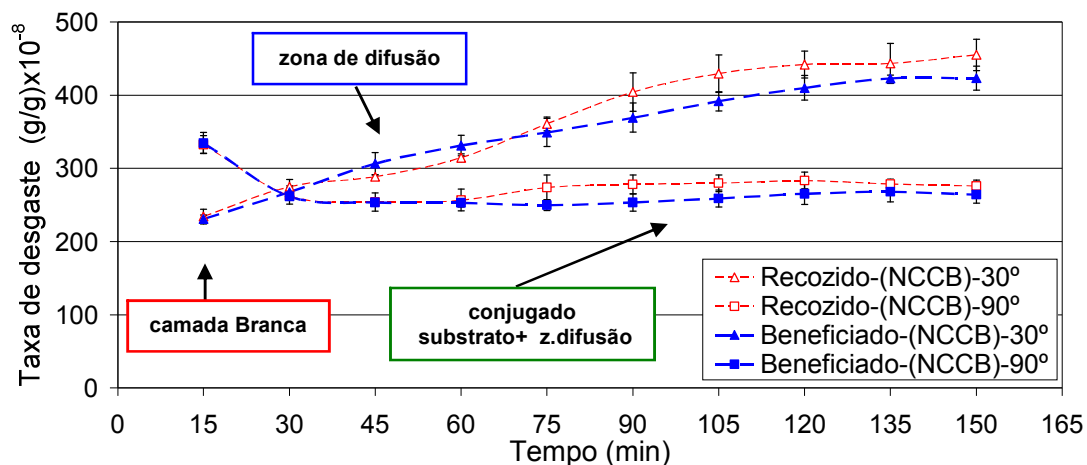


Figura 4.74 – Evolução da taxa de desgaste em amostras nitretadas com camada branca, aço ABNT 8550 recozido e beneficiado, erosão com incidência a 30° e 90° , concentração de areia 6% (peso) e velocidade média de impacto de 15 m/s.

Após 15 minutos de teste a profundidade máxima de erosão foi de $63,6 \pm 0,9 \mu\text{m}$ e a média de $32,9 \pm 1,2 \mu\text{m}$, resultando numa remoção quase total da camada branca (em geral, a profundidade média é metade da profundidade máxima). A **figura 4.75** apresenta os perfis

topográficos das superfícies após 15 minutos de erosão de amostras nitretadas e não nitretadas do aço ABNT 8550. As maiores profundidades de desgaste são verificadas nas amostras não nitretadas.

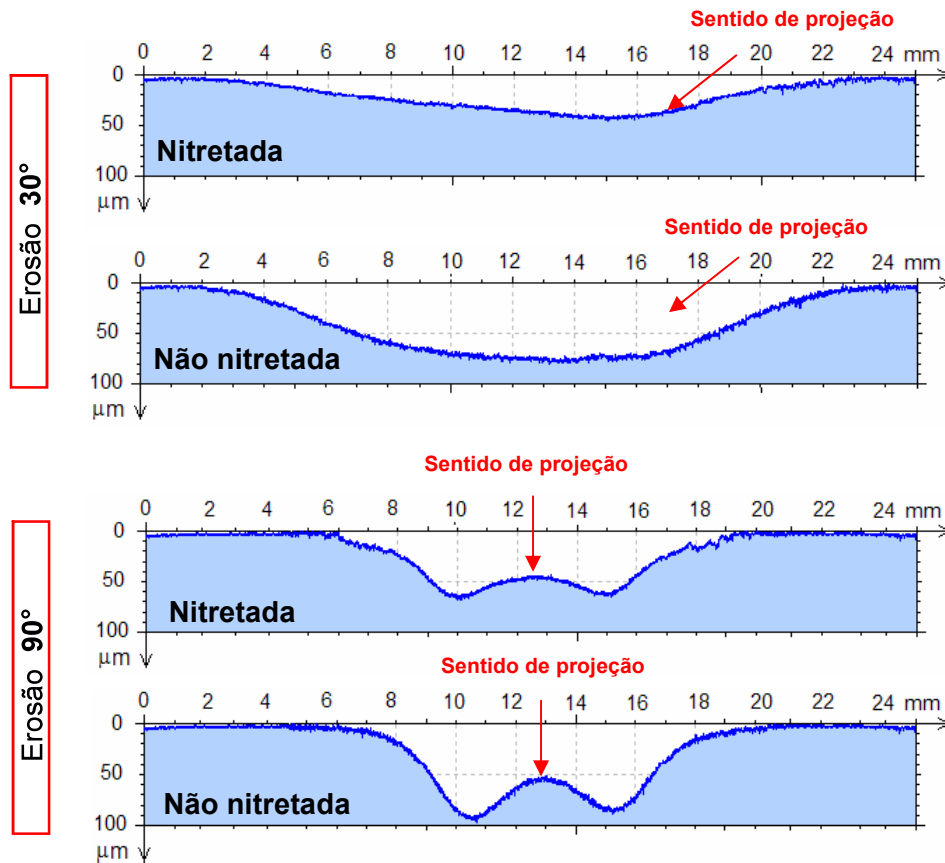


Figura 4.75 - Perfis topográficos longitudinais de superfícies após 15 minutos de erosão, amostras nitretadas e não nitretadas do aço ABNT 8550, erosão com incidência a 30° e 90° , concentração de areia 6% (peso) e velocidade média de impacto de 15 m/s.

A partir de 75 minutos de teste, boa parte da camada nitretada foi removida. A taxa de desgaste é atribuída a um conjugado de zona de difusão e substrato sem nitretação, sendo os valores de taxa de desgaste, nesta região, bem abaixo daqueles obtidos para as amostras sem nitretação (**figuras 4.53 e 4.57**). As profundidades médias atingidas no final do teste para os ângulos de incidência de 30° e 90° foram de $277,1 \pm 4,4 \mu\text{m}$ e $326,6 \pm 20 \mu\text{m}$, respectivamente, valores bem abaixo dos 438 μm de camada nitretada total das amostras de teste produzidas.

Analisando-se o efeito da concentração de partículas erosivas na taxa de desgaste de camadas nitretadas é possível verificar a existência de proporcionalidade entre a quantidade de perda de massa e a quantidade de partículas que impactam a superfície (**figuras 4.76 e 4.77**).

A taxa média de desgaste (g/g) de diferentes regiões da camada nitretada é praticamente a mesma quando erodidas com 3,5% e 6% de areia. O cálculo da taxa média para cada região da camada foi obtida com base nos pontos dos gráficos das **figuras 4.67, 4.71 e 4.74**. Fica evidente que, em ângulos rasos, a taxa de desgaste da camada branca é sistematicamente menor do que a da zona de difusão e a do substrato. A 90°, o comportamento inverte, e a zona de difusão passa a ser a região que apresenta uma maior resistência à erosão.

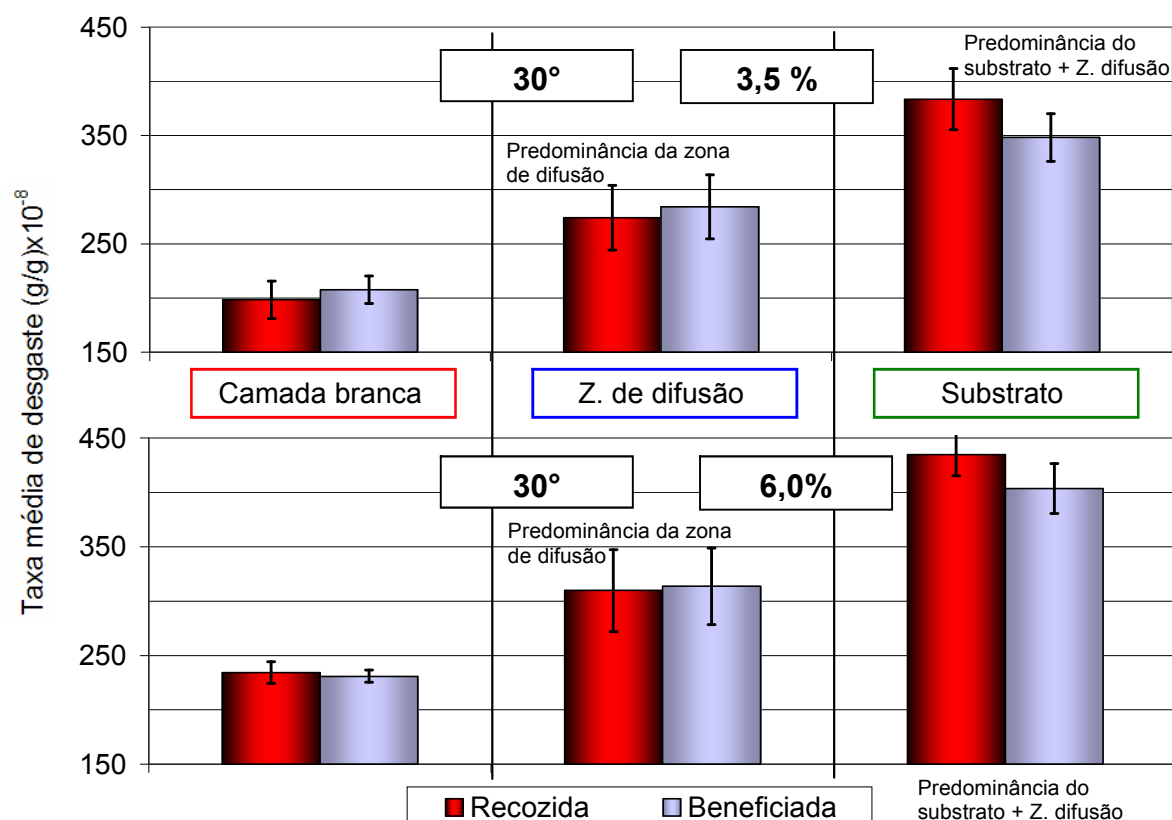


Figura 4.76 – Taxa média de desgaste de diferentes regiões da camada nitretada do aço ABNT 8550, teste de erosão com velocidade média de impacto de 15 m/s, ângulo de incidência de 30°, concentrações médias de areia de 3,5% e 6% (peso) e tempo total de 150 minutos.

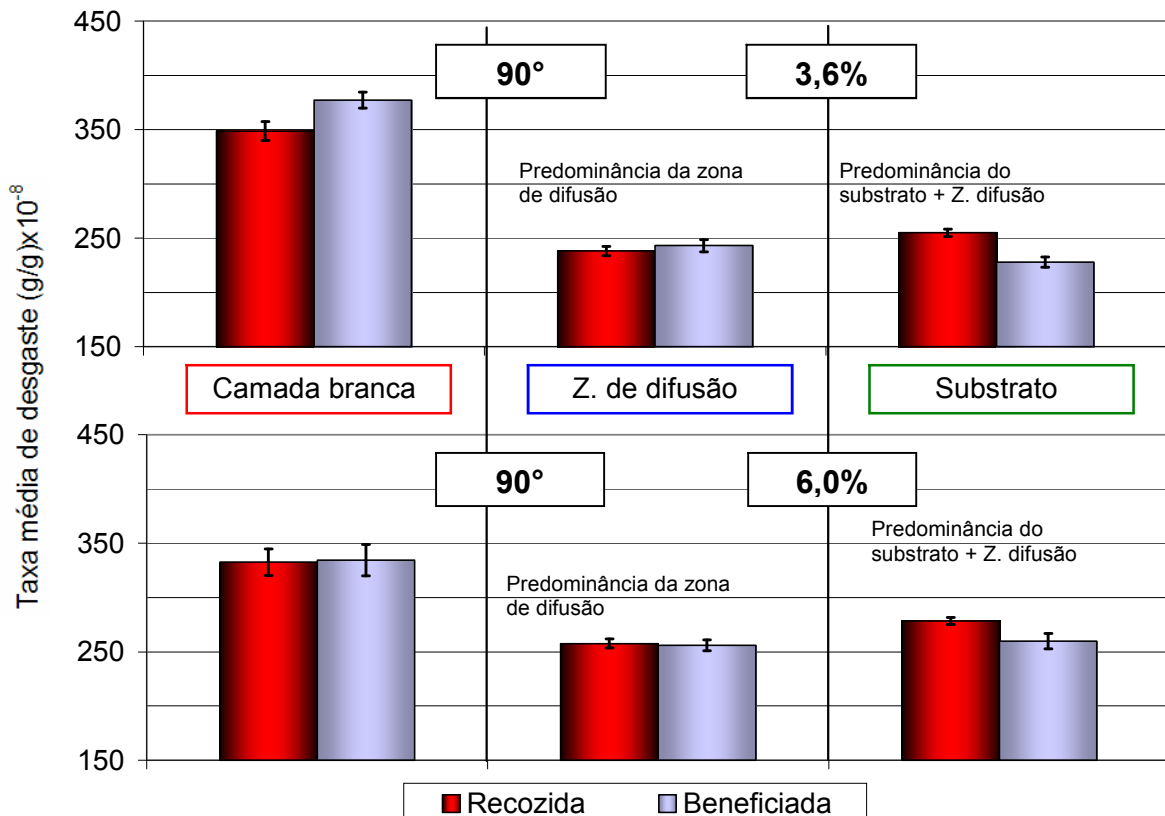


Figura 4.77 – Taxa média de desgaste de diferentes regiões da camada nitretada do aço ABNT 8550, teste de erosão com velocidade média de impacto de 15 m/s, ângulo de incidência de 90°, concentrações médias de areia de 3,5% e 6% (peso) e tempo total de 150 minutos.

Comparação entre camada branca e a zona de difusão

As **figuras 4.78, 4.79 e 4.80** apresentam os resultados dos testes de erosão a 6 m/s, incidência 30° e concentração média de areia 6% (peso), realizados em amostras nitretadas com e sem camada branca. Observa-se um comportamento perfeitamente linear da perda de massa acumulada (miligramas) com o tempo de teste (minutos) para os dois tipos de amostras testadas. A menor velocidade de impacto proporcionou avaliar apenas a taxa de desgaste da camada branca, sem influência da zona de difusão. A taxa de desgaste da zona de difusão também foi avaliada sem a influência do substrato. Nota-se uma taxa de desgaste constante com o tempo e que a camada branca, mais dura, apresentou um desempenho melhor frente à erosão. Em resultados anteriores, a camada branca teve uma taxa de desgaste menor do que a obtida na zona de difusão. Estatisticamente, a taxa média de desgaste da zona de difusão é 33% maior que a taxa média de desgaste da camada branca.

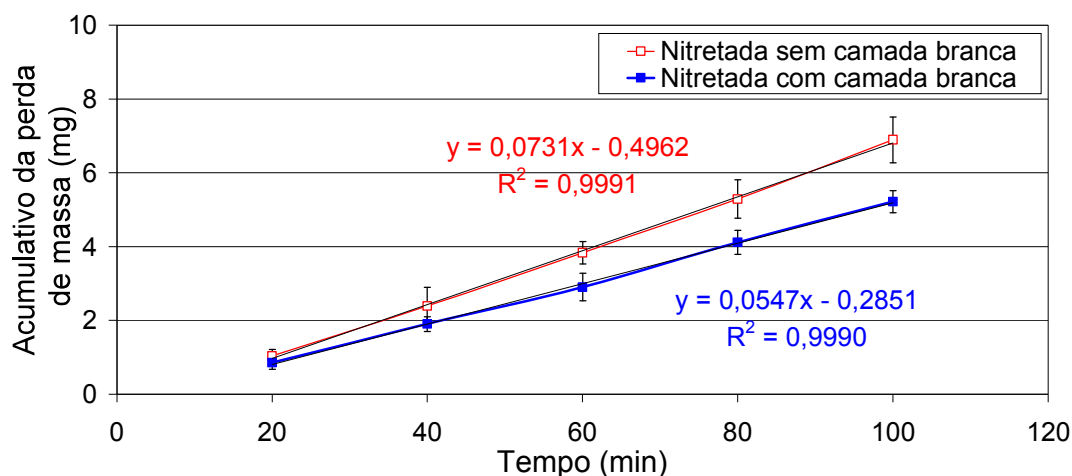


Figura 4.78 – Evolução da perda de massa acumulada em amostras nitretadas, com e sem a presença de camada branca, do aço ABNT 8550 recozido, teste de erosão com ângulo de incidência de 30° , concentração média de areia 6% (peso) e velocidade média de impacto de 6 m/s.

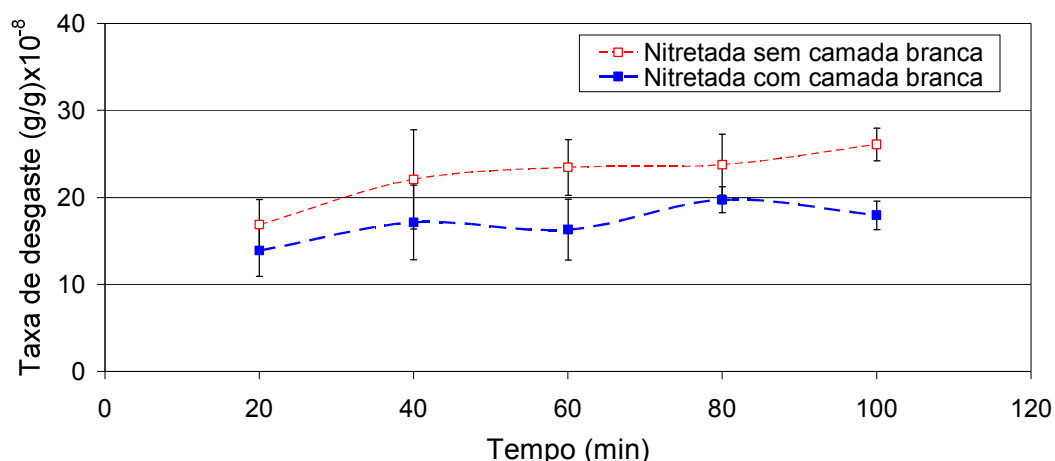


Figura 4.79 – Evolução da taxa de desgaste em amostras nitretadas, com e sem a presença de camada branca, do aço ABNT 8550 recozido, teste de erosão com ângulo de incidência de 30° , concentração média de areia 6% (peso) e velocidade média de impacto de 6 m/s.

As crateras de desgaste das amostras com e sem camada branca foram analisadas por interferometria laser e microscopia eletrônica de varredura. Foram feitas medições do comprimento, largura e profundidade média de cada cratera e os resultados foram comparados entre com os de taxa de desgaste. Os mecanismos de desgaste também foram caracterizados e analisados, para um melhor entendimento dos resultados da erosão em amostras nitretadas.

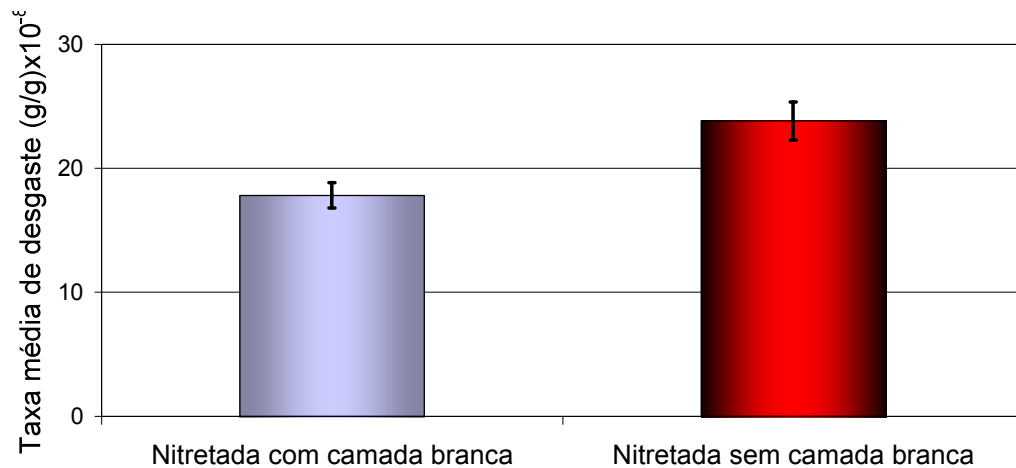


Figura 4.80 – Taxa média de desgaste em amostras nitretadas, **com** e **sem** a presença de **camada branca**, do aço ABNT 8550 recozido, erosão com ângulo de incidência de **30°**, concentração média de areia **6%** (peso) e velocidade média de impacto de **6 m/s** (testes de 100 minutos).

As **figuras 4.82 e 4.83** apresentam os perfis longitudinais e transversais das crateras (**figura 4.61**) de desgaste das amostras nitretadas.

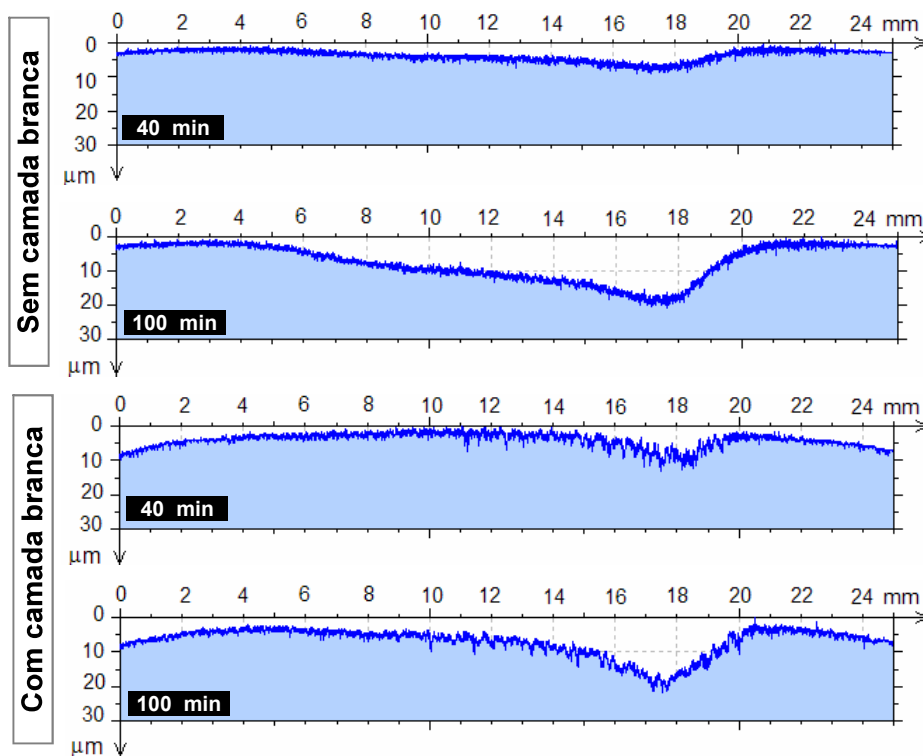


Figura 4.82 - Perfis topográficos longitudinais de superfícies após 40 e 100 minutos de erosão, amostras nitretadas com camada branca e amostras sem camada branca, erosão com incidência a **30°**, concentração de areia 6% e velocidade média de impacto de 6 m/s.

O perfil da cratera de amostras com camada branca é bem diferente daquele de amostras que possuem apenas zona de difusão. Em termos de tamanho, nota-se, que o perfil longitudinal de amostras com camada branca é significativamente menor quando sem sua presença. Todavia, nos perfis transversais os tamanhos são praticamente os mesmos. Em ângulos rasos, onde o mecanismo de desgaste acontece por microcorte e microsulcamento, a dura camada branca pode atuar como uma barreira, impedindo o crescimento da cratera, justificando assim, as diferenças no comprimento do perfil longitudinal. Todavia, dentro da cratera, as amostras com camada branca apresentam uma topografia bem irregular, indícios da quebra desta camada, como resultado da ação dos sucessivos impactos das partículas erosivas.

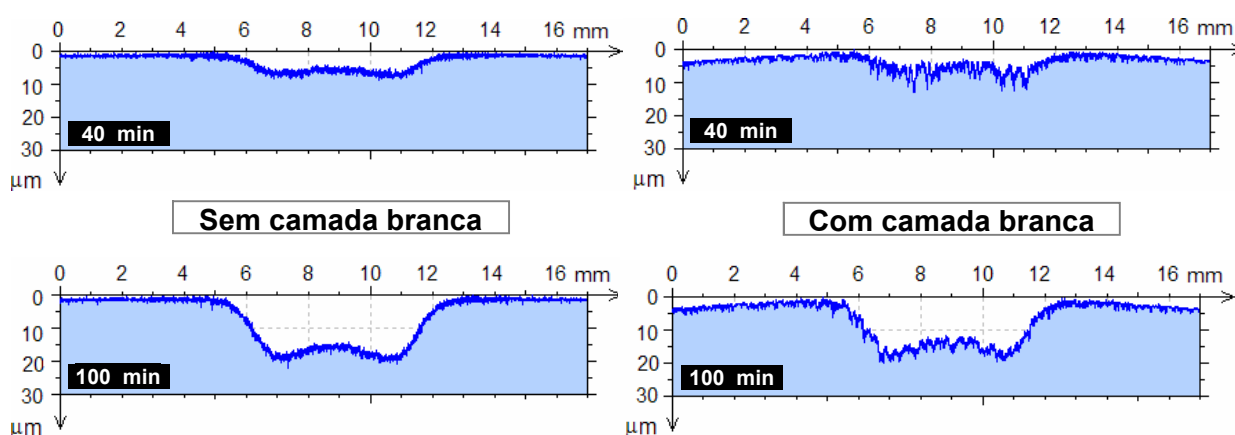


Figura 4.83 - Perfis topográficos transversais de superfícies após 40 e 100 minutos de erosão, amostras nitretadas com camada branca e amostras sem camada branca do aço ABNT 8550, erosão com incidência a 30° , concentração de areia 6% (peso) e velocidade média de impacto de 6 m/s.

A **figura 4.84** apresenta o aspecto topográfico típico das amostras com e sem camada branca, após 40 minutos de erosão. Fica evidente o aspecto frágil da camada branca, que, apesar de ter uma maior resistência à ação de corte, não resiste aos impactos e sofre desgaste por fratura. Na camada branca, são identificadas a presença de trincas e, também, algumas marcas de riscos, todavia, estas em uma menor intensidade quando comparada com as marcas na zona de difusão. Os mecanismos de desgaste nas amostras sem camada branca (zona de difusão) são basicamente microcorte e microsulcamento (**figura 4.84**), semelhantes àqueles observados em amostras sem nitretação (**figura 4.49**), todavia com eventos bem menores.

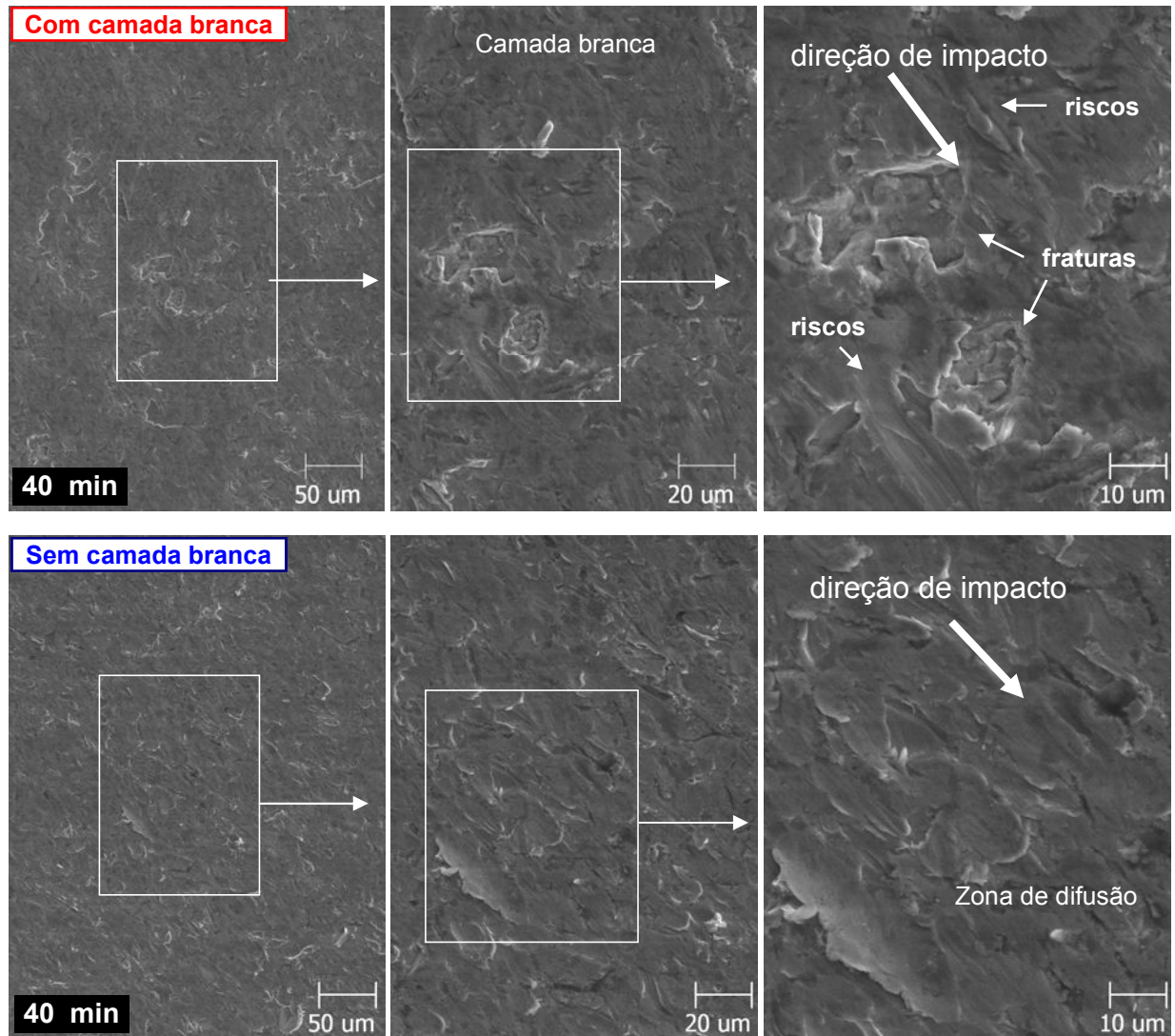


Figura 4.84 – Aspecto topográfico típico após a erosão de amostras do aço ABNT 8550 nitretado, amostras **com e sem camada** branca, erosão com ângulos de incidência de 30° , velocidade média de impacto de **6 m/s** e concentração média de areia **6%** (peso), granulometria 300-600 μm .

A **figura 4.85** apresenta a evolução da profundidade máxima e profundidade média de desgaste das amostras nitretadas. Nota-se, no início do teste, que a profundidade máxima de desgaste nas amostras com camada branca é estatisticamente maior, em decorrência da quebra localizada desta camada. Entretanto, devido à maior taxa de aumento na profundidade de desgaste das amostras sem a camada branca, após 100 minutos a profundidade máxima das amostras nitretadas são iguais, com valores de $19,8 \pm 2,6 \mu\text{m}$ e $20,0 \pm 1,7 \mu\text{m}$, para as amostras com e sem camada branca, respectivamente. Observa-se que a profundidade máxima é praticamente o dobro da profundidade média da cratera, para um mesmo intervalo

de tempo. Após 100 minutos, o valor da profundidade média nas amostras com e sem camada branca foi de $8,9 \pm 1,6 \mu\text{m}$ e $10,5 \pm 1,1 \mu\text{m}$, respectivamente. Estes valores estão bem abaixo dos valores de espessura de camada branca e de zona de difusão das amostras, o que permite afirmar que a taxa de desgaste da **figura 4.80** é especificamente destas regiões.

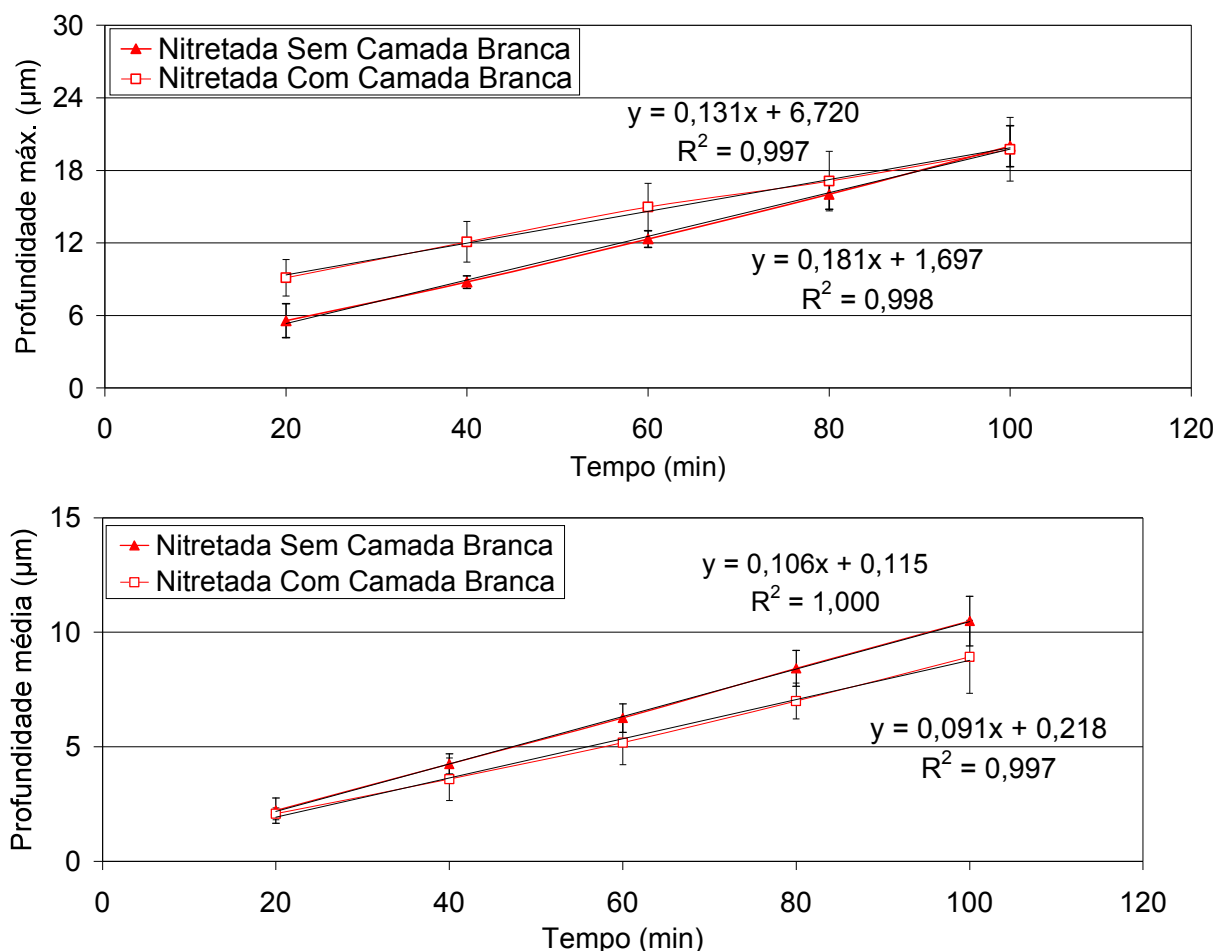


Figura 4.85 – Evolução da profundidade máxima e profundidade média de desgaste, aço ABNT 8550 nitretado com e sem camada branca, teste com incidência a 30° , concentração média de areia 6% (peso) e velocidade média de impacto de 6 m/s.

Efeito da velocidade na erosão

O efeito da velocidade de impacto na taxa de desgaste da camada branca e da zona de difusão foi avaliado comparando-se os resultados de testes realizados a 6 e 15m/s (**figuras 4.86 e 4.87**). Com base nestes resultados, o expoente “n” da velocidade e o coeficiente de desgaste adimensional “K” (**equação 2.2**) foram calculados e apresentados na **tabela 4.4**.

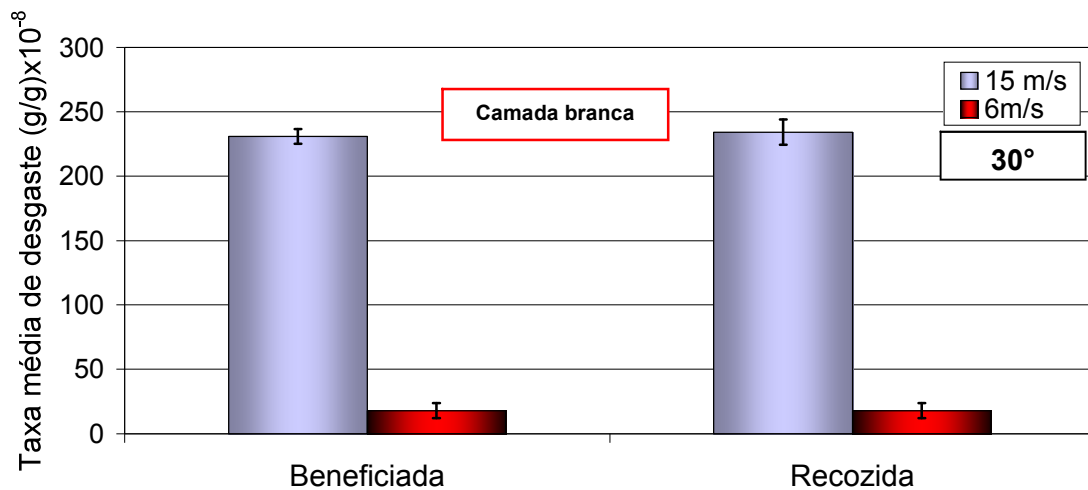


Figura 4.86 – Efeito da velocidade de impacto na taxa média de desgaste da **camada branca** em amostras do aço ABNT 8550 nitretado, teste de erosão com velocidades médias de impacto de 6 m/s e 15 m/s, ângulo de incidência de **30°** e concentração média de 6% (peso).

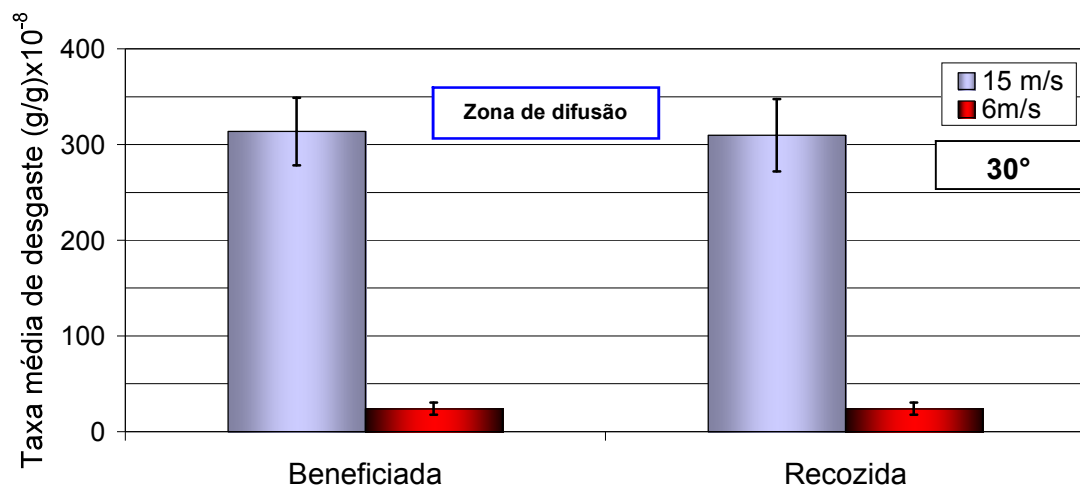


Figura 4.87 – Efeito da velocidade de impacto na taxa média de desgaste da **zona de difusão** em amostras do aço ABNT 8550 nitretado, teste de erosão com velocidades médias de impacto de 6 m/s e 15 m/s, ângulo de incidência de **30°** e concentração média de 6% (peso).

Na **tabela 4.4**, observa-se que os valores de expoente (**n**) estão dentro da faixa especificada na literatura para materiais frágeis. No caso da amostra com camada branca, isto realmente é confirmado. O efeito da velocidade de impacto na camada branca é bem mais pronunciado na incidência normal que na incidência oblíqua, resultado do comportamento frágil desta camada. No caso da zona de difusão, que apresentou um comportamento dútil, o efeito da velocidade é bem maior em ângulos rasos que em incidência oblíqua, onde são observadas as menores taxas de desgaste.

Tabela 4.4 – Coeficiente adimensional de desgaste (**K**) e expoente (**n**) da velocidade de impacto em erosão (**equação 2.2**), para a camada branca e para a zona de difusão de amostras nitretadas.

Expoente (n)	30°	90°
Camada Branca	2,73 ± 0,1	2,90 ± 0,1
Zona de difusão	2,83 ± 0,1	2,75 ± 0,1
Coeficiente (K) x 10⁻⁴		
Zona de difusão	0,263 ± 0,032	
Camada Branca	0,415 ± 0,036	

O coeficiente adimensional de desgaste da camada branca em amostras recozidas/nitretadas e em amostras beneficiadas/nitretadas é estaticamente o mesmo. Isso também é observado para o coeficiente adimensional de desgaste da zona de difusão. No caso da camada branca, a microestrutura martensítica apresentou um valor de “*K*” de $0,42 \pm 0,04 \times 10^{-4}$ e a estrutura ferrítica-perlítica de $0,41 \pm 0,04 \times 10^{-4}$. Isto, de certa forma já era esperado, visto que, a taxa de desgaste da camada branca também mostrou ser independente do substrato.

O coeficiente adimensional de desgaste da camada branca foi 58% maior que o da camada formada pela zona de difusão, indicando um melhor desempenho da zona de difusão frente à erosão. Este resultado se deve principalmente ao aspecto frágil da camada branca, e a pequena diferença de dureza em relação à zona de difusão.

(c) Amostras revestidas

A seguir são apresentados os resultados dos testes de erosão em revestimentos depositados sobre substratos nitretados sem camada branca. Os testes foram realizados com velocidades 6 e 15 m/s em uma concentração média de areia de 6% em peso. Os gráficos da **figura 4.88** apresentam os resultados de taxa de desgaste (g/g), para os revestimentos de CrN e AlCrN, na erosão a 15 m/s e incidência a 30 e 90°. Observa-se, de modo geral, que a taxa de desgaste (g/g) dos revestimentos duplex é fortemente reduzida nos instantes iniciais, principalmente na incidência oblíqua. Devido à elevada dureza dos revestimentos na incidência em ângulos rasos, a taxa de desgaste das amostras duplex chega a ser uma ordem de grandeza menor que as taxas medidas em amostras nitretadas. Em incidência normal, a relativamente baixa tenacidade dos revestimentos resulta em uma maior taxa de desgaste, que é todavia, de 2 a 3 vezes menor que a taxa de desgaste de amostras nitretadas. Nestes resultados fica evidente o comportamento frágil dos revestimentos.

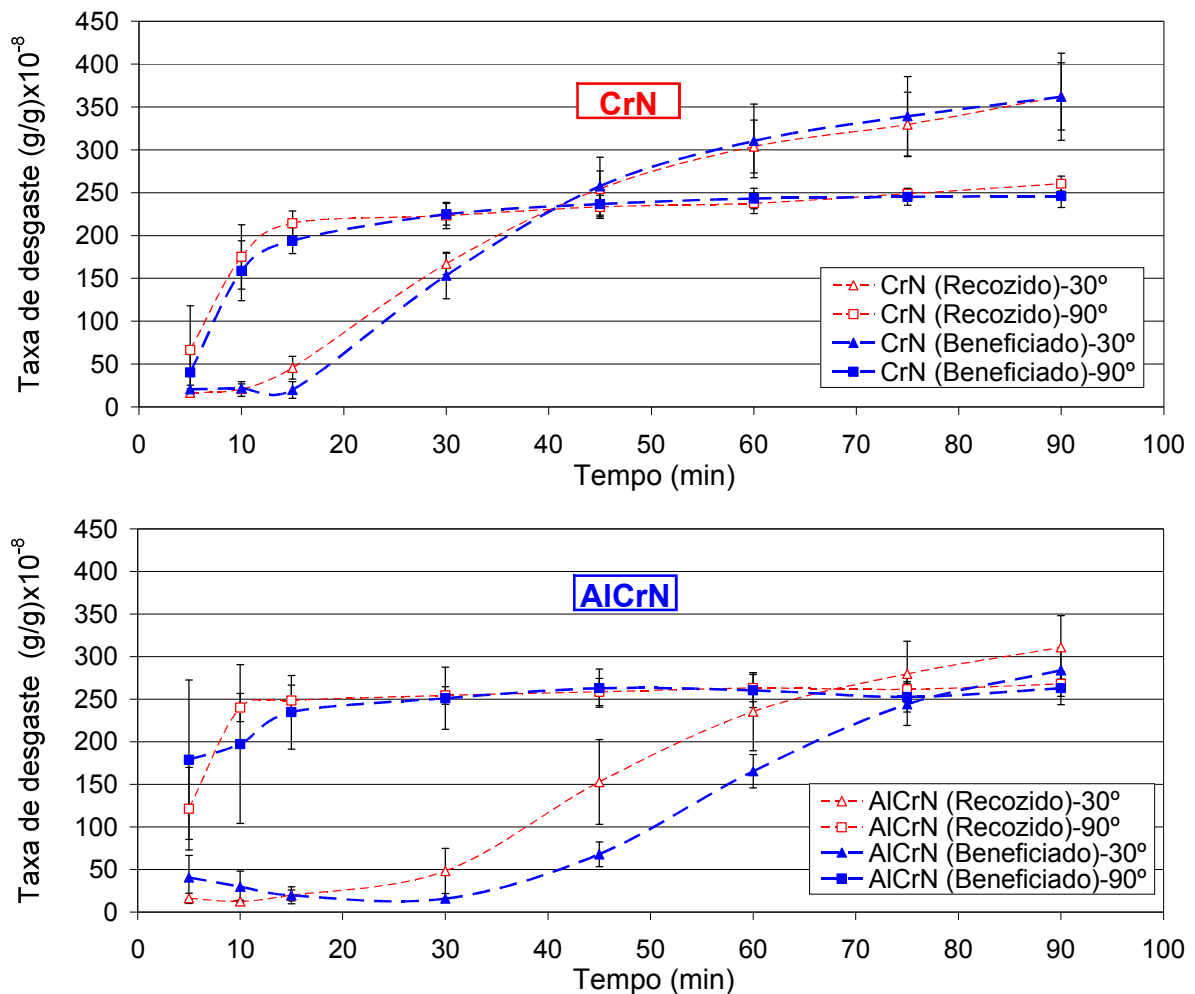


Figura 4.88 – Evolução da taxa de desgaste em revestimentos de nitreto de cromo (**CrN**) e de nitreto de cromo alumínio (**AlCrN**) aplicados sobre o aço ABNT 8550 beneficiado/nitretado e recozido/nitretado, erosão com ângulos de incidência de **30°** e **90°**, concentração média de areia **6%** (peso) e velocidade média de impacto de **15 m/s**.

Analisando-se os resultados da **figura 4.88**, para a incidência a **30°**, sugere-se que a vida dos revestimentos de CrN e AlCrN é de aproximadamente 15 e 30 minutos, respectivamente. A partir deste tempo de teste, observa-se um aumento gradual na taxa de desgaste, até valores próximos ao da taxa de desgaste da zona de difusão (**figura 4.87**). Com a remoção quase total dos revestimentos, a erosão passa a atuar basicamente na zona de difusão, de comportamento dútil. Isto pode ser também visualizado na **figura 4.89**, que mostra a profundidade média de desgaste com o tempo para os revestimentos. Em incidência a **30°**, com 15 minutos de teste, a espessura média de desgaste é menor que a espessura dos revestimentos que é de **4 μm**. Observa-se que após a remoção dos revestimentos, na região da zona de difusão, a taxa de aumento da profundidade é maior. Praticamente não existem diferenças entre amostras beneficiadas e amostras recozidas, principalmente na região do

revestimento. Na incidência normal os revestimentos são rapidamente desgastados, sendo boa parte removida com apenas cinco minutos de teste.

As **figuras 4.90 e 4.91** apresentam a evolução do aspecto geral das amostras revestidas após determinado tempo de erosão. O revestimento de nitreto de cromo alumínio (AlCrN) parece ter uma melhor adesividade que o nitreto de cromo (CrN). Isto pode ser observado na **figura 4.90**, onde partes do revestimento de (AlCrN) se mantêm intactos por mais tempo na região de erosão resultando em uma menor área removida.

Na **figura 4.91**, para incidência normal, o aspecto da região na borda da cratera também é bem diferente entre os revestimentos. O de revestimento de CrN apresenta uma borda de cratera bem definida, indicando um desgaste mais uniforme. O revestimento de AlCrN apresenta um aspecto de material frágil, com quebra do revestimento em diversos pontos na borda.

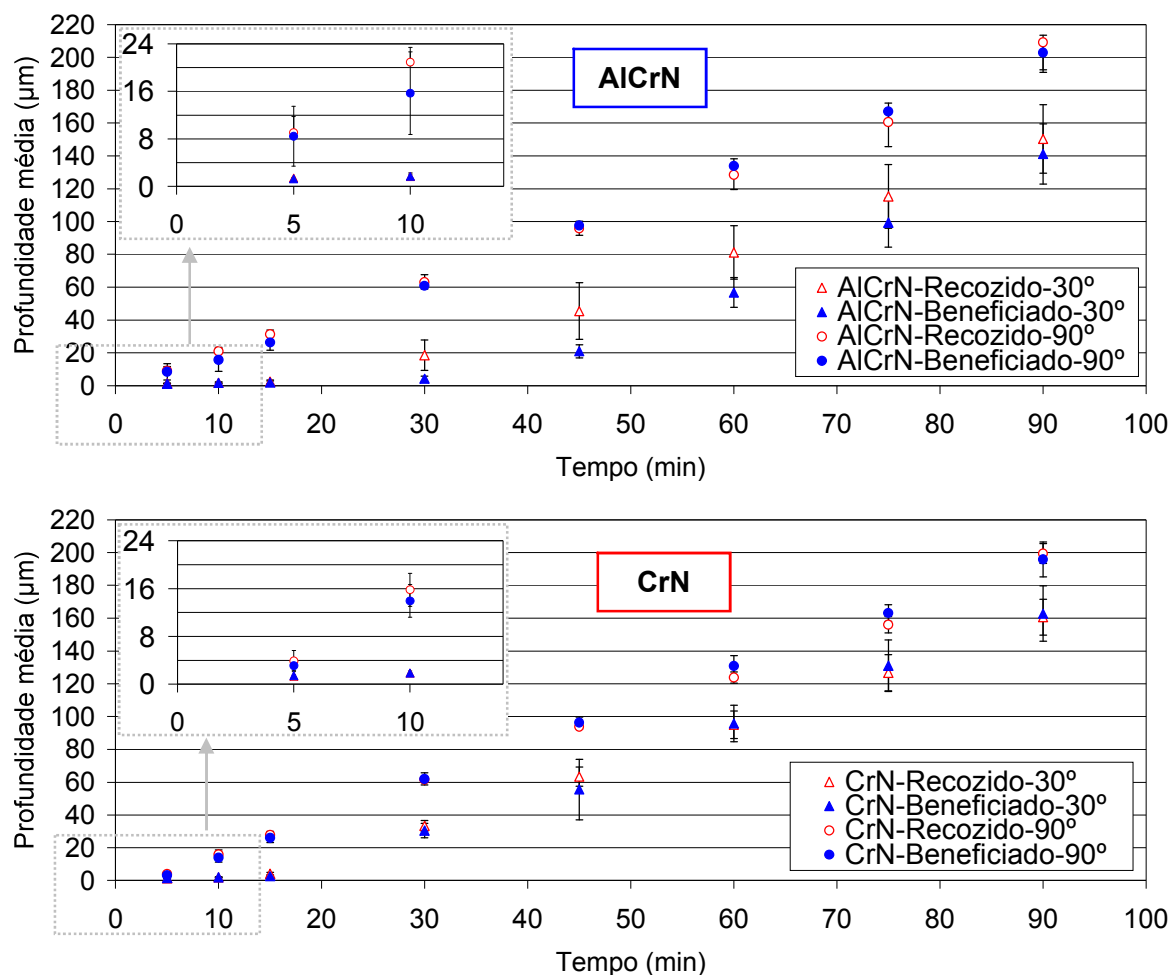


Figura 4.89 – Evolução da profundidade média de desgaste em revestimentos de nitreto de cromo (CrN) e de nitreto de cromo alumínio (AlCrN) aplicados sobre o aço ABNT 8550 beneficiado/nitretado e recozido/nitretado, erosão com incidência a 30° e 90°, concentração média de areia 6% (peso) e velocidade média de impacto de 15 m/s.

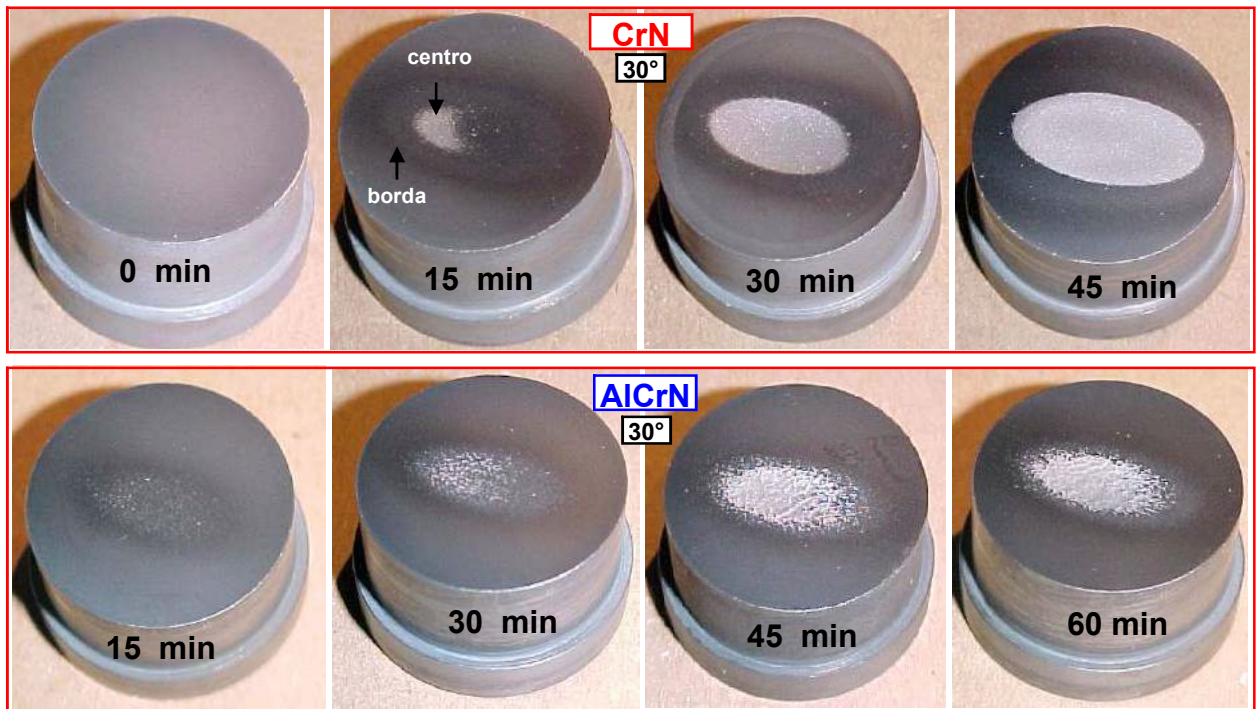


Figura 4.90 – Aspecto geral após 15, 30, 45 e 60 minutos de erosão do aço ABNT 8550 nitretado e revestido com nitreto de cromo (**CrN**) e nitreto de cromo alumínio (**AlCrN**), erosão com incidência a 30° , velocidade 15 m/s e concentração média de areia 6% (peso).

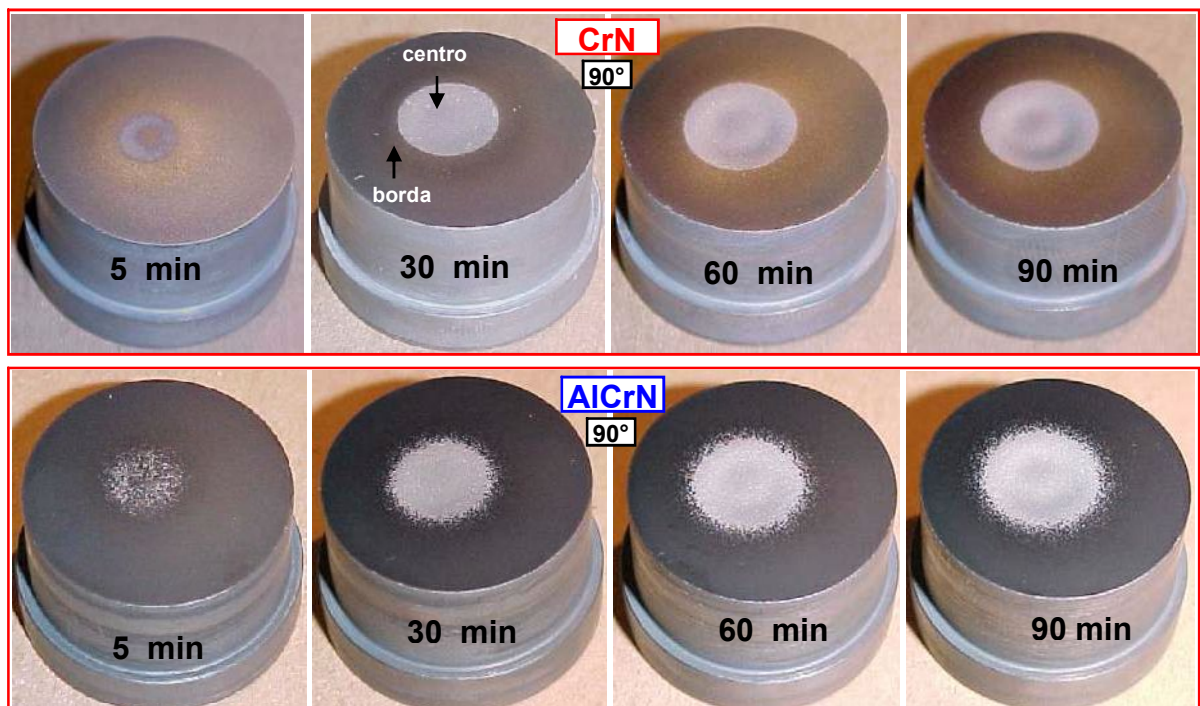


Figura 4.91 – Aspecto geral após 15, 30, 45 e 60 minutos de erosão do aço ABNT 8550 nitretado e revestido com nitreto de cromo (**CrN**) e nitreto de cromo alumínio (**AlCrN**), erosão com incidência a 90° , velocidade 15 m/s e concentração média de areia 6% (peso).

A **figura 4.92** apresenta perfis topográficos longitudinais das superfícies dos revestimentos, após erosão com 10, 30, 45 e 75 minutos com incidência a 30° . No revestimento de AlCrN são observadas falhas pontuais e profundas ao longo do área de incidência, que indicam o rompimento da camada nestes pontos. No caso do CrN, o rompimento da camada remove facilmente, levando a uma rápida exposição do substrato e uma maior profundidade de desgaste.

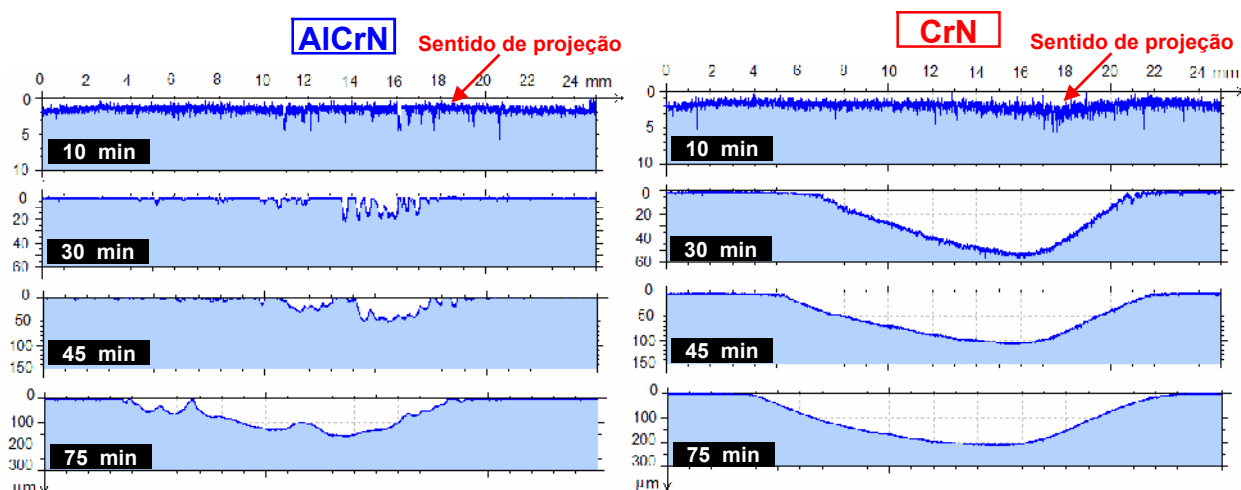


Figura 4.92 - Perfis topográficos longitudinais de superfícies de revestimentos (AlCrN e CrN) após 10, 30, 45 e 75 minutos de erosão, incidência a 30° , concentração de areia 6% (peso) e velocidade média de impacto de 15 m/s.

A **figura 4.93** apresenta a taxa média de desgaste das amostras revestidas, calculada com base nos 10 primeiros minutos de erosão. Neste intervalo de tempo, a erosão atua basicamente nos revestimentos, sendo possível comparar a resistência à erosão entre eles, bem como, o efeito da microestrutura. Destes resultados, conclui-se que, estatisticamente, não existem diferenças entre o desempenho do revestimento de AlCrN e CrN. Além disso, a taxa de desgaste dos revestimentos depositados sobre as microestruturas beneficiada/nitretada e recozida/nitretada é praticamente a mesma. O mesmo nível de dureza das microestruturas obtido com a nitretação, garantindo igual capacidade de suporte aos revestimentos, pode justificar esta igualdade de desempenho. Este resultado também foi observado na incidência normal (**figura 4.94**), onde a microestrutura não teve efeito na taxa de desgaste dos revestimentos.

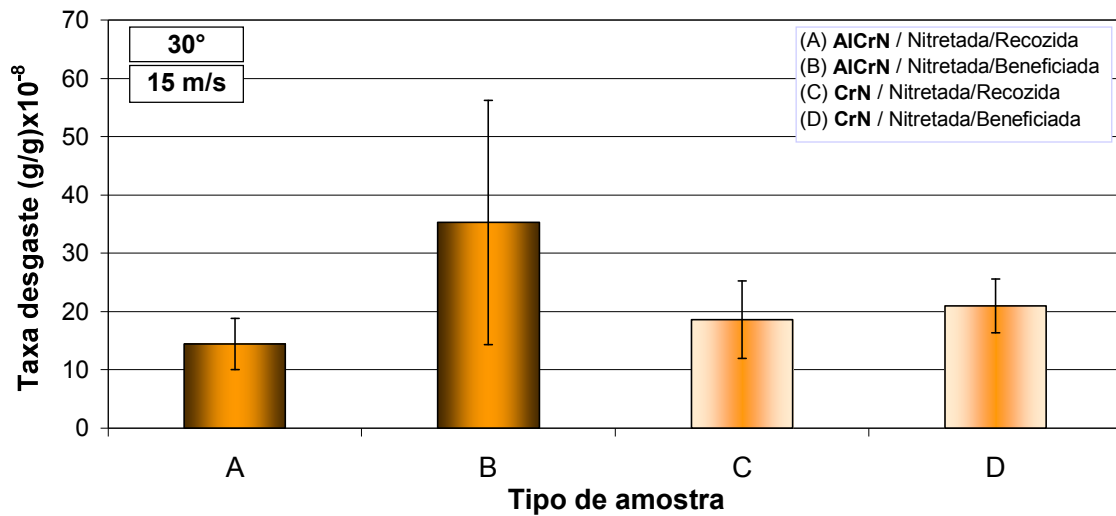


Figura 4.93 – Taxa média de desgaste em revestimentos de nitreto de cromo (CrN) e nitreto de cromo alumínio (AlCrN), teste de erosão com velocidade média de impacto de **15 m/s**, ângulo de incidência de **30°**, concentração média de areia de **6%** (peso), tempo de **10 minutos**.

Na incidência normal (**figura 4.94**) existe uma tendência da taxa média de desgaste do revestimento de AlCrN ser maior que a do CrN, mesmo estatisticamente elas sendo muito próximas. Devido maior dureza do revestimento de AlCrN, a resistência ao impacto deste revestimento pode ser menor quando comparada com a do CrN (**tabela 3.2**).

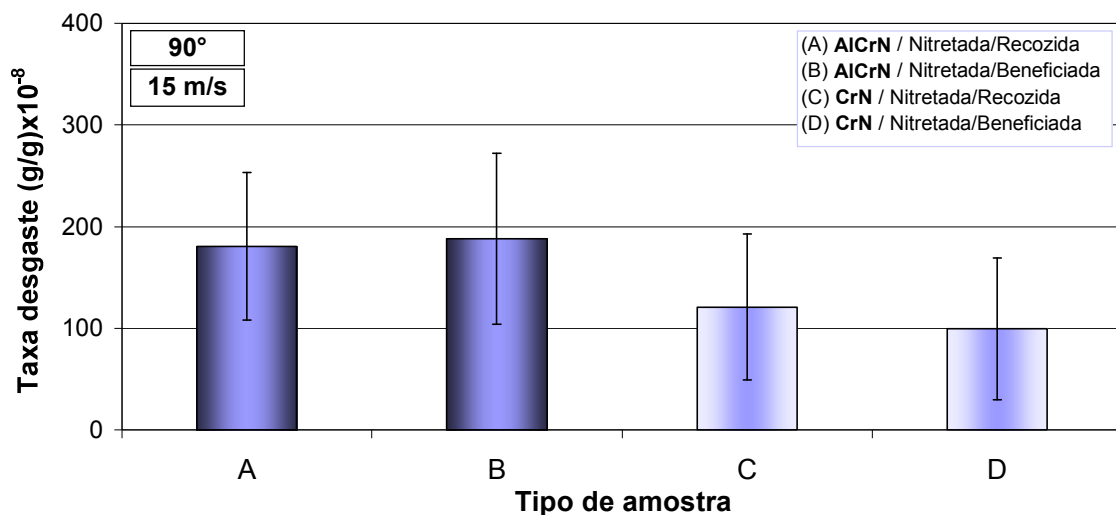


Figura 4.94 – Taxa média de desgaste em revestimentos de nitreto de cromo (CrN) e nitreto de cromo alumínio (AlCrN), teste de erosão com velocidade média de impacto de **15 m/s**, ângulo de incidência de **90°**, concentração média de areia de **6%** (peso), tempo de **10 minutos**.

Resumidamente, antes do rompimento da camada, os dois revestimentos apresentam o mesmo desempenho frente à erosão. Isto pode ser observado na taxa de desgaste e na profundidade média de desgaste dos revestimentos. Todavia, quando a erosão atinge o

substrato, o revestimento de AlCrN se mostra muito mais resistente, evitando o aumento da cratera de desgaste, principalmente na profundidade média de desgaste.

A seguir, são apresentados e discutidos os mecanismos de desgaste dos revestimentos nos testes de erosão dos revestimentos duplex. A **figura 4.95** apresenta a superfície do revestimento de CrN erodido por 10 e 15 minutos em incidência a 30°.

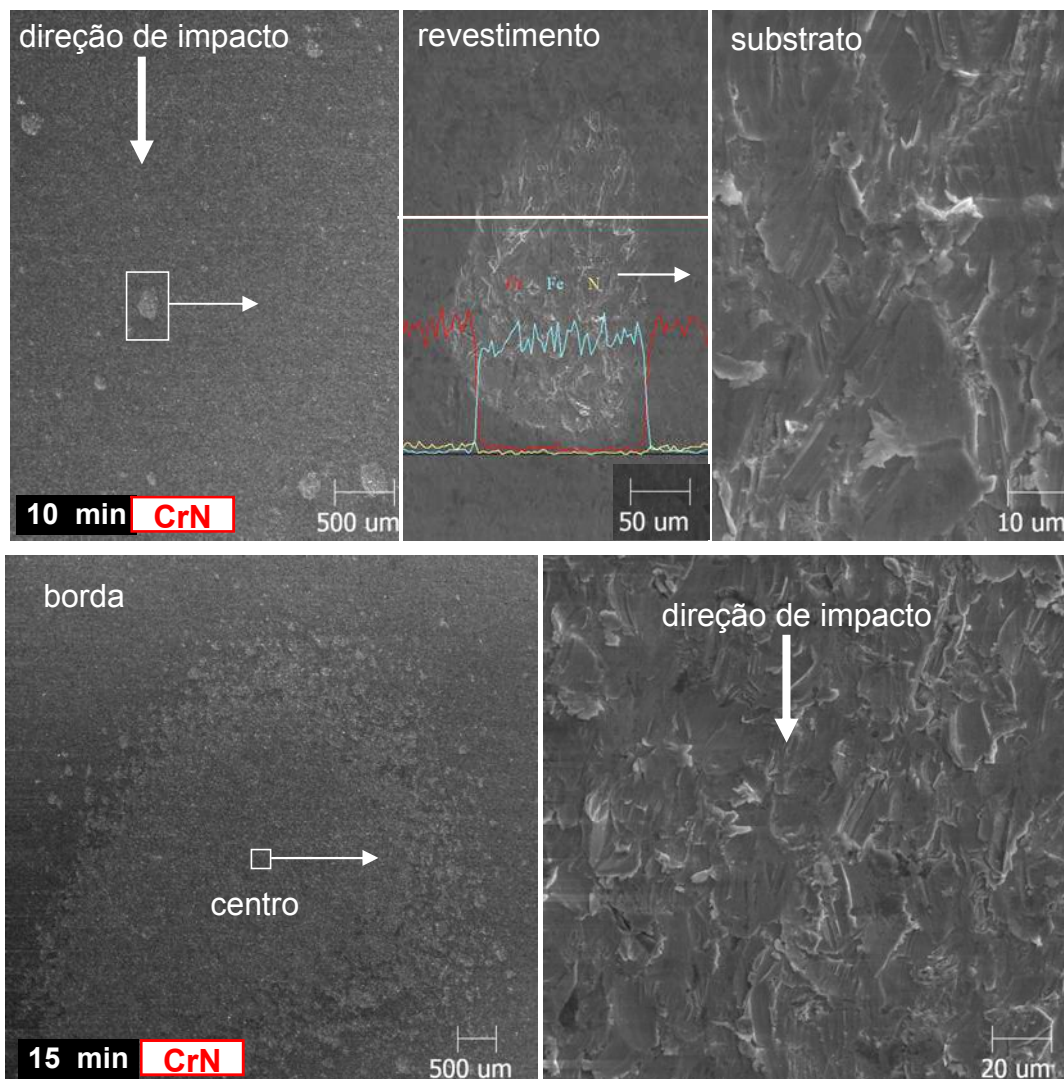


Figura 4.95 – Aspecto topográfico típico após **10 e 15 minutos** de erosão em amostras do aço ABNT 8550 nitretado e revestido com nitreto de cromo (**CrN**), erosão com ângulo de incidência de **30°**, velocidade média de impacto de 15 m/s e concentração média de areia 6% (peso), granulometria 300-600 μm.

O mecanismo de desgaste presente é regido pela fratura frágil, resultando na quebra do revestimento e na exposição do substrato em pontos bem específicos. Nos modelos de erosão para fratura frágil, a propriedade de maior efeito na taxa de desgaste é a tenacidade à fratura, sendo a dureza a menos significativa (Hutchings, 1992). Uma análise dentro destes pontos,

onde o revestimento foi removido, mostra que o mecanismo de desgaste é típico de materiais dúcteis, isto é, marcas de deformação plástica e riscos na direção de impacto, indicando a ação da erosão na zona de difusão. Neste caso, a dureza pode ter uma maior influência na taxa de desgaste. Após 15 minutos de teste, praticamente todo revestimento foi removido, expondo totalmente a zona de difusão, onde os micromecanismos de desgaste são o corte e o sulcamento.

A **figura 4.96** apresenta o aspecto do revestimento de AlCrN após erosão a 30° e velocidade de 15 m/s. Diferentemente do revestimento de CrN (**figura 4.95**), que apresentou grandes marcas de desgaste em pontos isolados, o revestimento de AlCrN apresentou, durante os primeiros 10 minutos de erosão, uma região de desgaste uniforme, com pequenas marcas de desgaste ao longo da região erodida. Uma análise destas marcas mostra que, em algumas regiões, o substrato ainda não foi atingido. Com 15 minutos de erosão a 30°, as marcas de desgaste no revestimento de AlCrN ainda são bem menores que aquelas observadas na erosão do revestimento de CrN com 10 minutos. Como mostrado também nas **figuras 4.90 e 4.92**, o revestimento de AlCrN, com 30 minutos de erosão, ainda resiste à remoção pela erosão, indicativo de uma boa adesividade deste revestimento.

As **figuras 4.97 e 4.98** apresentam o aspecto topográfico típico dos revestimentos após 10 minutos de erosão a 90°. Nota-se que o substrato foi totalmente exposto com a erosão. Com a remoção dos revestimentos na erosão a 90°, o mecanismo de desgaste é semelhante ao observado em amostras nitretadas sem camada branca. Observa-se uma região deformada plasticamente, formada por indentações, sem indícios de riscos com direção preferencial.

Na região da borda da cratera, partes do revestimento de AlCrN se mantêm visivelmente ancorados ao substrato, impedindo o crescimento da cratera de desgaste (**figura 4.98**). Como observado também na **figura 4.91**, o revestimento de AlCrN apresenta uma transição entre a borda e o centro da cratera menos definida que a do CrN. Acredita-se, que a diferença de adesividade e tenacidade dos revestimentos sejam os responsáveis por este comportamento.

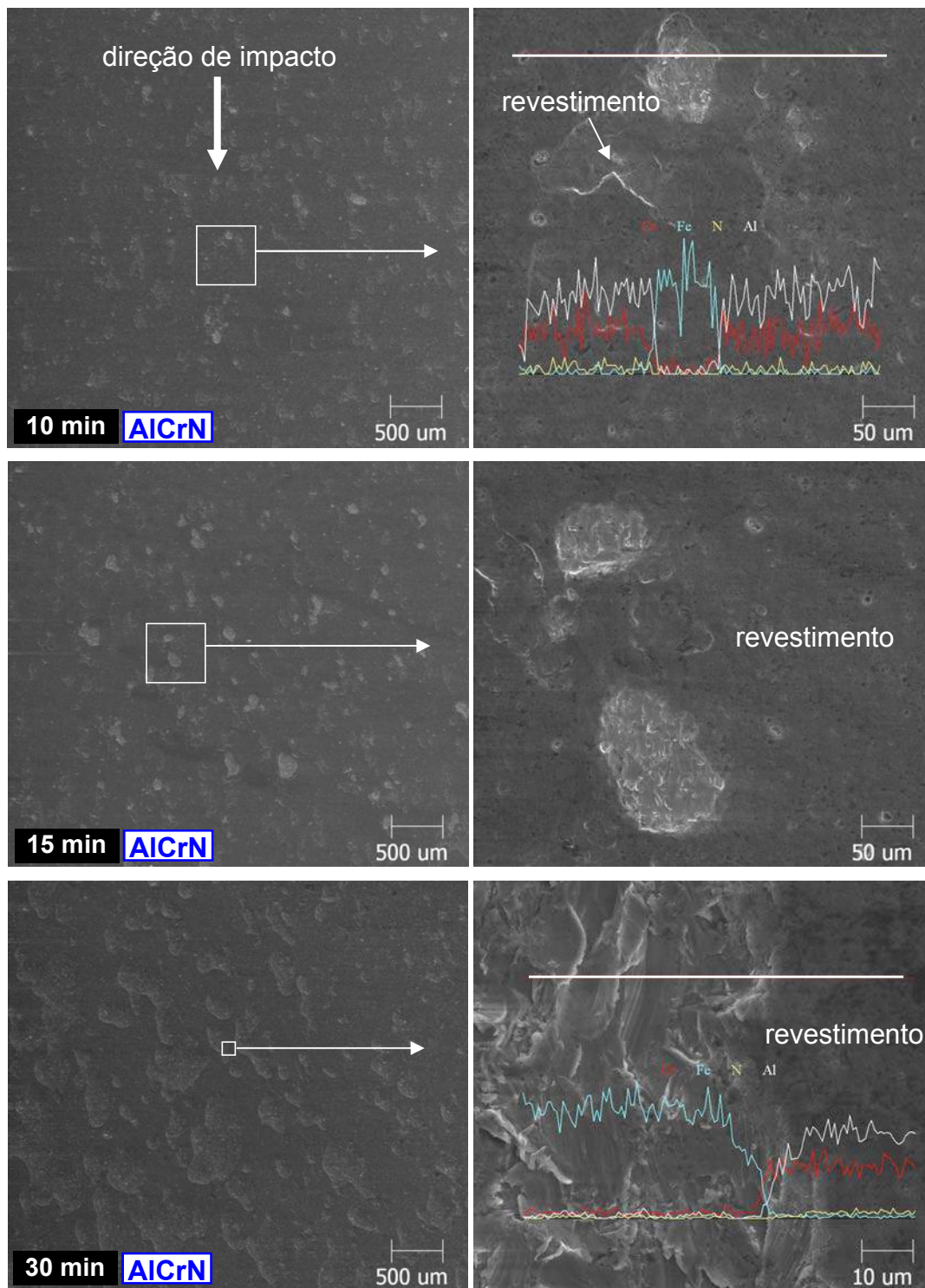


Figura 4.96 – Aspecto topográfico típico após **10, 15 e 30 minutos** de erosão em amostras do aço ABNT 8550 nitretado e revestido com nitreto de cromo alumínio (**AICrN**), erosão com ângulo de incidência de **30°**, velocidade média de impacto de 15 m/s e concentração média de areia 6% (peso), granulometria 300-600 µm.

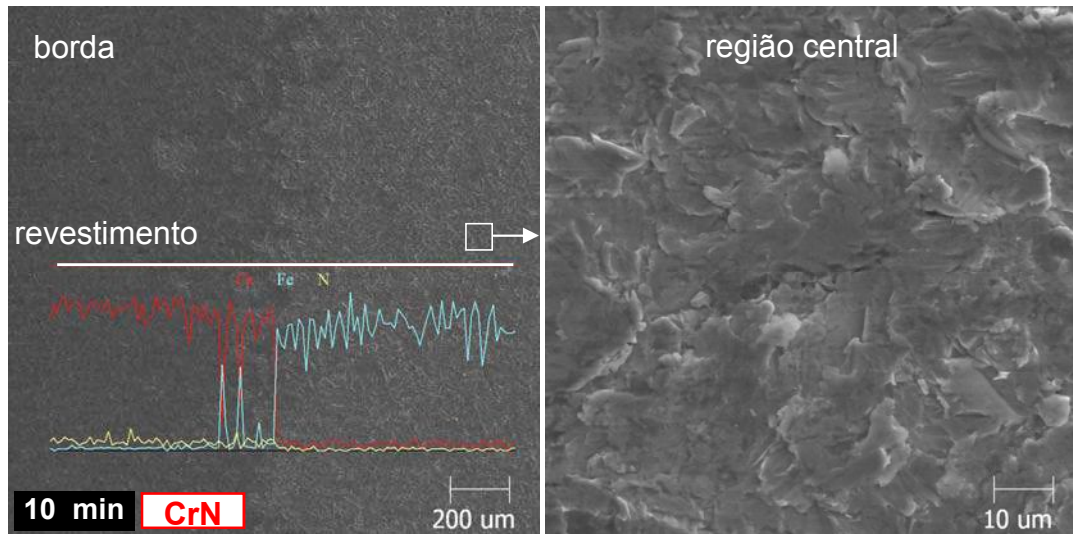


Figura 4.97 – Aspecto topográfico típico após **10 minutos** de erosão em amostras do aço ABNT 8550 nitretado e revestido com nitreto de cromo (**CrN**), erosão com incidência a **90°**, velocidade de 15 m/s e concentração média de areia 6% (peso).

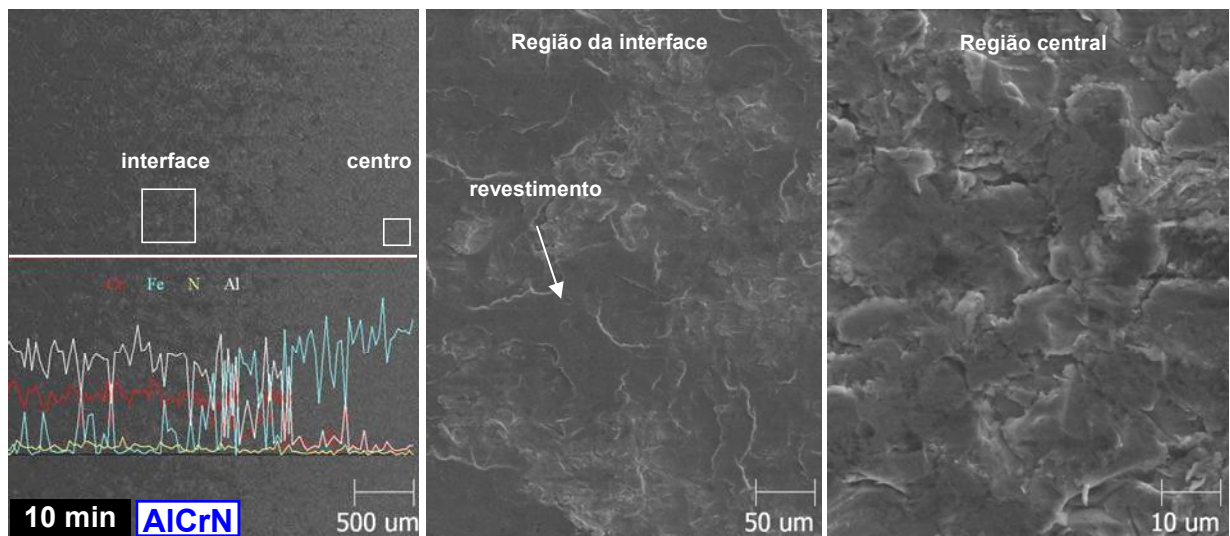


Figura 4.98 – Aspecto topográfico típico após **10 minutos** de erosão em amostras do aço ABNT 8550 nitretado e revestido com nitreto de cromo alumínio (**AlCrN**), erosão com incidência a **90°**, velocidade de 15 m/s e concentração média de areia 6% (peso).

Efeito da velocidade na erosão

Os revestimentos também foram submetidos a ensaios de erosão com uma menor velocidade de impacto na tentativa de uma análise mais detalhada dos mecanismos de desgaste. Os resultados de taxa de desgaste (g/g) realizados com velocidade de impacto de 6 m/s são mostrados na **figura 4.99**. Observam-se taxas de desgaste muito pequenas com uma

grande dispersão em torno da média. Esta variação se deve ao tipo de mecanismo de desgaste, constituído, basicamente, pela quebra do revestimento em pontos específicos. Nota-se uma tendência de aumento da taxa de desgaste com o tempo, resultado do aumento do número e do tamanho destes pontos de quebra. Estatisticamente, não existem diferenças entre as taxas de desgaste dos revestimentos.

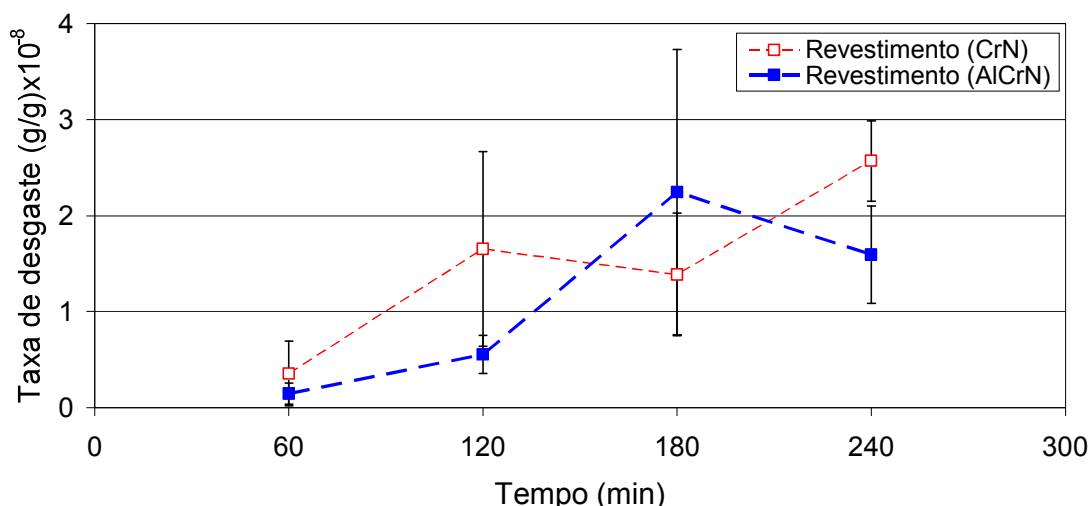


Figura 4.99 – Evolução da taxa de desgaste em revestimentos de CrN e AlCrN aplicados sobre o aço ABNT 8550 recozido/nitretado – Teste de erosão com ângulo de incidência de 30°, concentração média de areia 6% (peso) e velocidade média de impacto de 6 m/s.

A **figura 4.100** apresenta a taxa média de desgaste (g/g) calculada para o tempo total de teste de 4 horas, onde fica evidente que os dois revestimentos apresentam igual taxa de desgaste. A vida dos revestimentos teve um aumento considerável com a redução da velocidade de 15 para 6 m/s (**figura 4.101**).

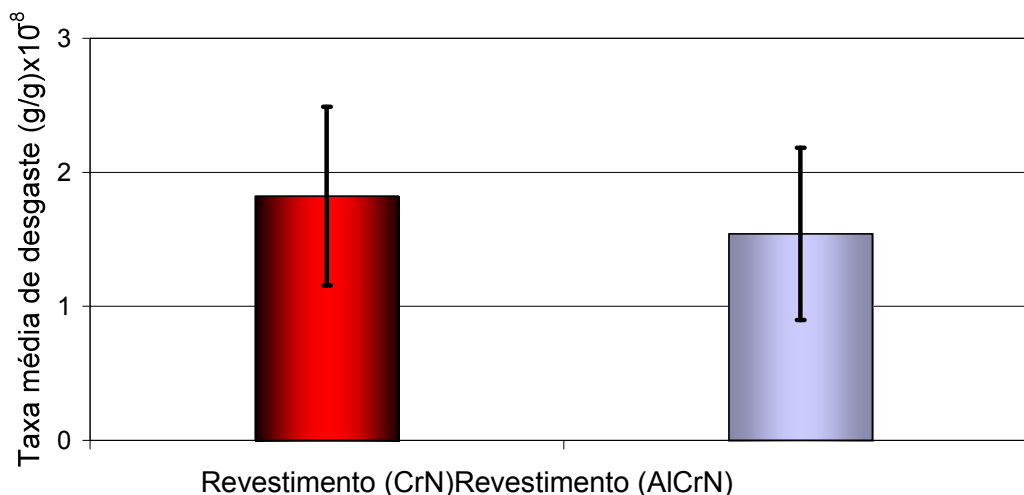


Figura 4.100 – Taxa média de desgaste em revestimentos de CrN e AlCrN aplicados sobre o aço ABNT 8550 recozido/nitretado, ângulo de incidência de 30°, concentração média de areia 6% (peso) e velocidade média de impacto de 6 m/s (testes de 240 minutos).

O efeito da velocidade na taxa de erosão nos revestimentos pode ser avaliado com base nos valores do expoente da velocidade (n) apresentados na **tabela 4.5**. Foram calculados, também, os coeficientes de desgaste adimensional (k) para os dois revestimentos.

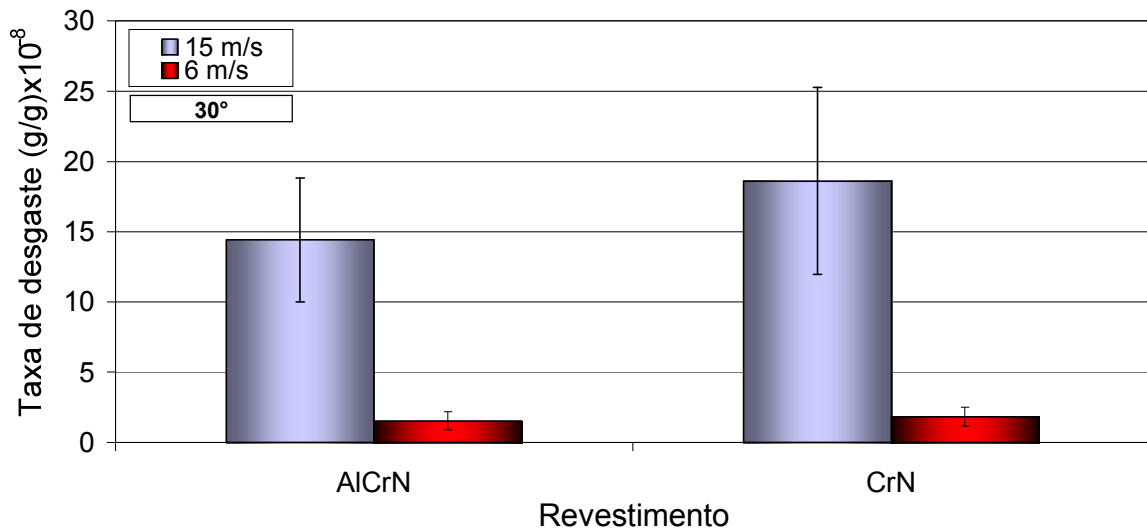


Figura 4.101 – Efeito da velocidade de impacto na taxa média de desgaste dos revestimentos de nitreto de cromo (CrN) e nitreto de cromo alumínio (AlCrN), velocidades de impacto de 6m/s (240 minutos de teste) e 15 m/s (10 minutos de teste), incidência a 30° e concentração média de areia de 6% (peso).

O efeito da velocidade na taxa de desgaste dos revestimentos é maior em incidência normal e menor em incidência oblíqua, indicativo de um comportamento frágil do material. Os valores de expoente (n) estão dentro da faixa indicada na literatura. No caso de desgaste por fratura frágil, valores de (n) iguais até 4 podem ser encontrados (Hutchings, 1992). Comparando-se os expoentes dos revestimentos nos diferentes ângulos de incidência, verifica-se que a 90° a velocidade de impacto tem um efeito maior no revestimento de AlCrN. O contrário acontece na incidência oblíqua, onde a maior dureza do AlCrN resulta em um menor efeito da velocidade de impacto.

Apesar da taxa de desgaste média dos revestimentos ser a mesma (**figura 4.100**), o coeficiente adimensional de desgaste do revestimento de CrN é significativamente menor. Isto acontece por que no cálculo deste coeficiente, a dureza é levada em consideração. Como a dureza do CrN é consideravelmente menor, para uma mesma taxa de desgaste, seu desempenho torna-se significativamente superior.

Tabela 4.5 – Coeficiente adimensional de desgaste (**K**) e expoente (**n**) da velocidade de impacto em erosão (**equação 2.2**), para os revestimentos de CrN e AlCrN.

Expoente (n)	30°	90°
CrN	2,60 ± 0,1	3,20 ± 0,1
AlCrN	2,44 ± 0,1	3,38 ± 0,1
Coeficiente (K) x 10 ⁻⁴		
CrN	0,100 ± 0,036	
AlCrN	0,230 ± 0,103	

A **figura 4.102** apresenta os perfis topográficos longitudinais e transversais (**figura 4.61**) de superfícies dos revestimentos após 4 horas de erosão. O revestimento de AlCrN tem um perfil de desgaste totalmente plano, com indícios de quebra dos revestimentos em pontos localizados na região de impacto das partículas erosivas. O mesmo acontece com o CrN, todavia, seu perfil de desgaste apresenta uma remoção de material na região erodida.

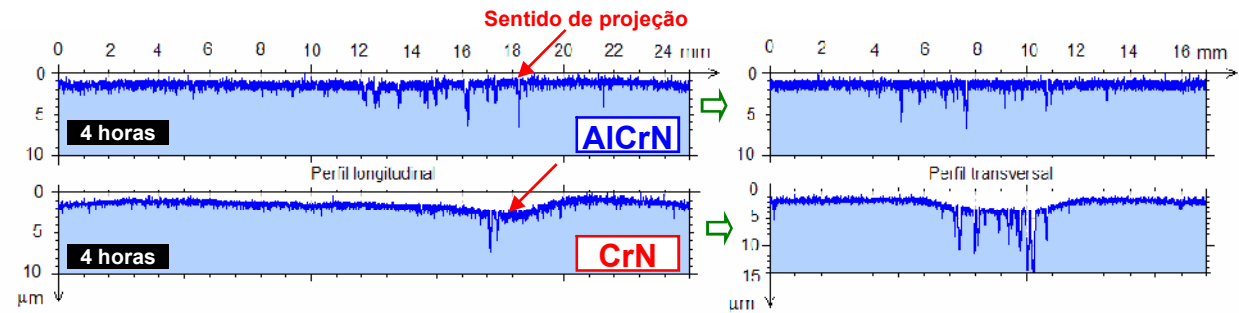


Figura 4.102 - Perfis topográficos longitudinais e transversais em revestimentos de AlCrN e de CrN após 4 horas de erosão, incidência a 30°, concentração de areia 6% (peso) e velocidade média de impacto de 6 m/s.

A **figura 4.103** apresenta o aspecto topográfico das superfícies erodidas por 4 horas. Nota-se que os pontos de desgaste no revestimento de CrN são maiores e em maior quantidade. Analisando-se estas superfícies em maiores ampliações, são visíveis marcas de desgaste, no sentido de projeção, sobre o revestimento de CrN, que indica um mecanismo de desgaste por microcorte (reduzida deformação plástica destes revestimentos). No revestimento de AlCrN, estas marcas não são observadas. Para os dois revestimentos, o mecanismo de desgaste dominante é a fratura frágil. Acredita-se, que os poros, inerentes a estes revestimentos, são os principais pontos de nucleação das trincas.

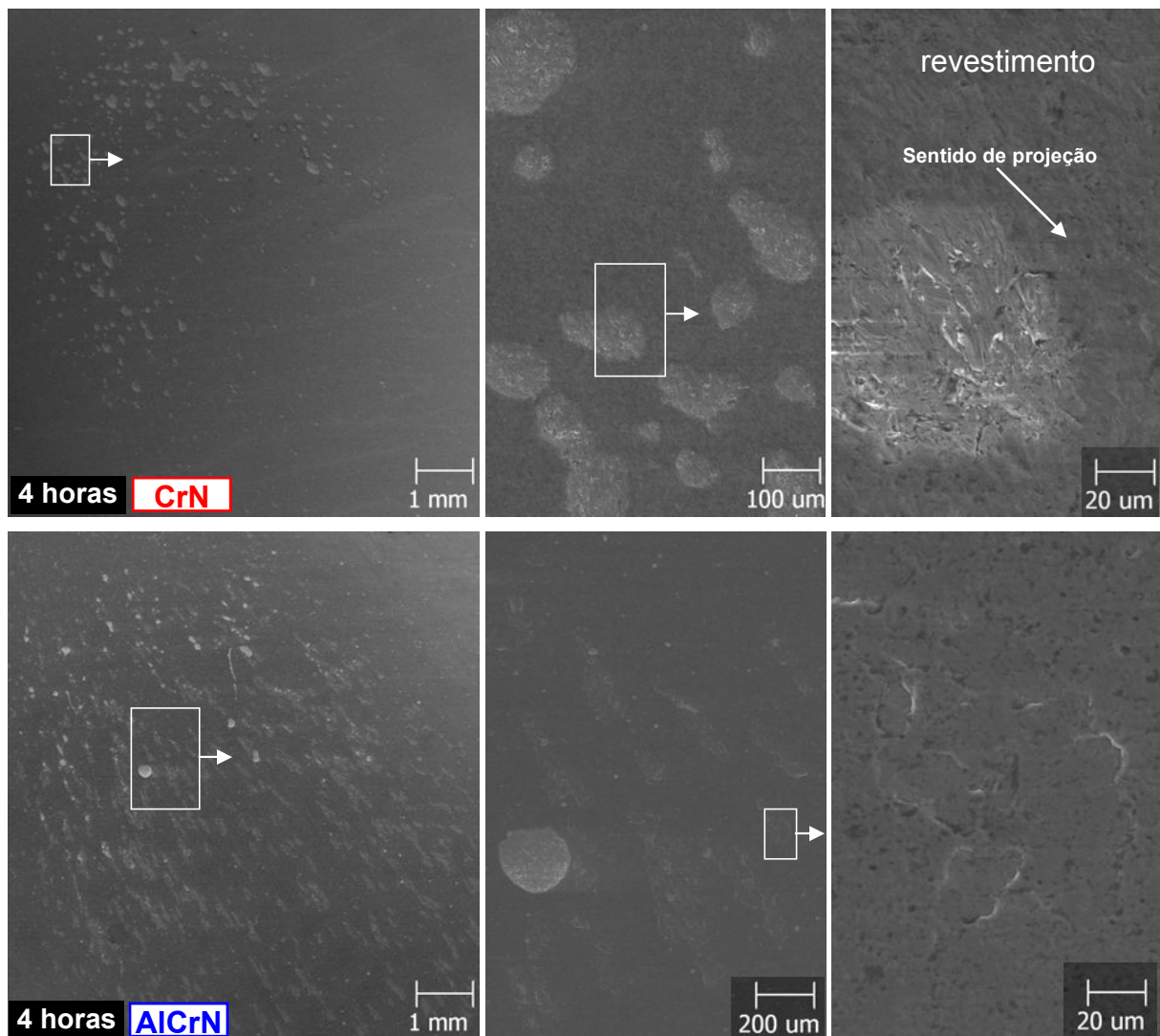


Figura 4.103 – Aspecto topográfico típico após 4 horas de erosão em amostras do aço ABNT 8550 nitretado e revestido com nitreto de cromo (**CrN**) e nitreto de cromo alumínio (**AlCrN**), ângulo de incidência de 30° , velocidade média de impacto de 6 m/s e concentração média de areia 6% (peso), granulometria 300-600 μm .

(d) Comparativo entre os materiais

A seguir são feitas análises comparativas do desempenho dos materiais avaliados neste trabalho. A **figura 4.104** apresenta o coeficiente de desgaste, de 6 diferentes tipos de amostras, com relação à erosão por partículas duras. O coeficiente de desgaste (**K**) varia de 0,5 a 8×10^{-5} . As amostras revestidas foram as que apresentaram os menores coeficientes de desgaste, ou seja, maior resistência à erosão. Na sequência, estão as amostras nitretadas e, por último, as amostras do aço ABNT 8550, tratado termicamente. O fato do coeficiente de desgaste levar em conta a dureza das amostras faz com que a microestrutura ferrítica-perlítica,

de menor dureza, tenha um desempenho relativamente melhor que a microestrutura martensítica. Isto acontece por que estas duas microestruturas possuem a mesma taxa de desgaste (g/g), principalmente em incidência normal (**figura 4.105**). Nota-se também, que a zona de difusão apresenta um coeficiente de desgaste equivalente ao do revestimento AlCrN.

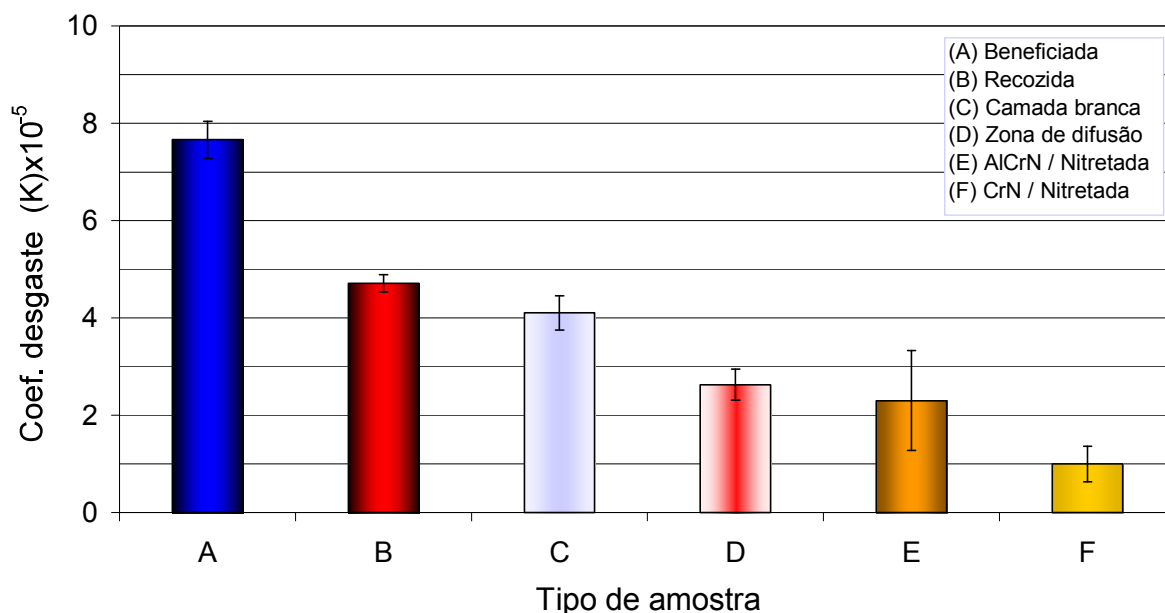


Figura 4.104 – Coeficiente de desgaste adimensional em testes de erosão por partículas sólidas, velocidades de 6 e 15 m/s, ângulo de incidência de **30°** e **90°** e concentrações de 3,5 e 6% de areia em peso (peso), granulometria 300-600 μm .

A **figura 4.105** traz um resumo dos resultados em termos de taxa de desgaste (g/g) dos materiais analisados onde é possível fazer uma classificação dos materiais para diferentes condições de incidência. Em ângulos rasos, a diferença na taxa de desgaste entre a amostra de maior resistência e a de menor é de 25 vezes. Na incidência normal, esta diferença cai para aproximadamente 3 vezes.

Considerando a relação taxa desgaste/espessura das camadas produzidas, as camadas brancas das amostras nitretadas possuem um desempenho equivalente aos dos revestimentos de CrN e AlCrN. Já a zona de difusão, de espessura 100 vezes maior que a dos revestimentos, é significativamente superior a todas as camadas.

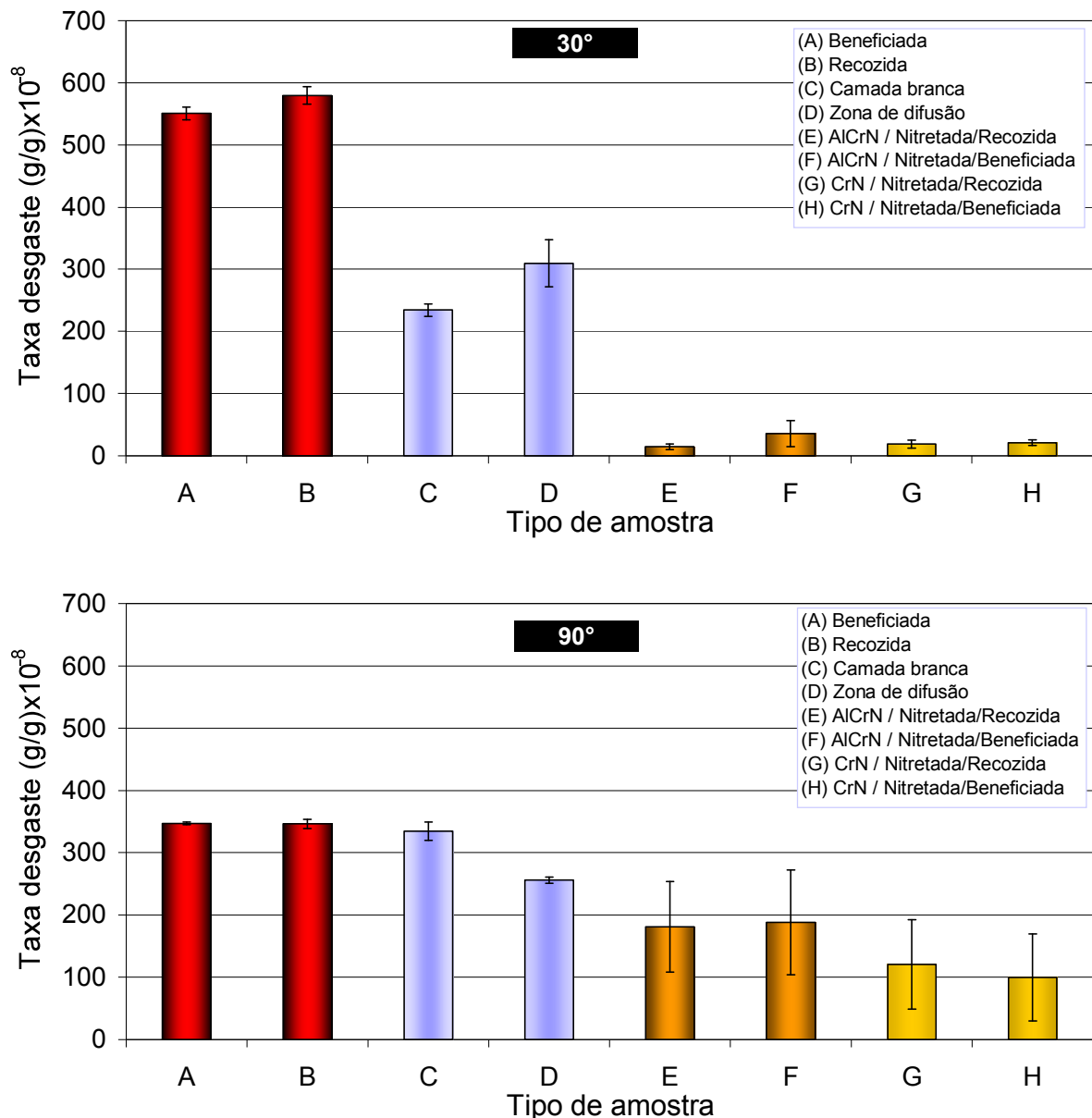
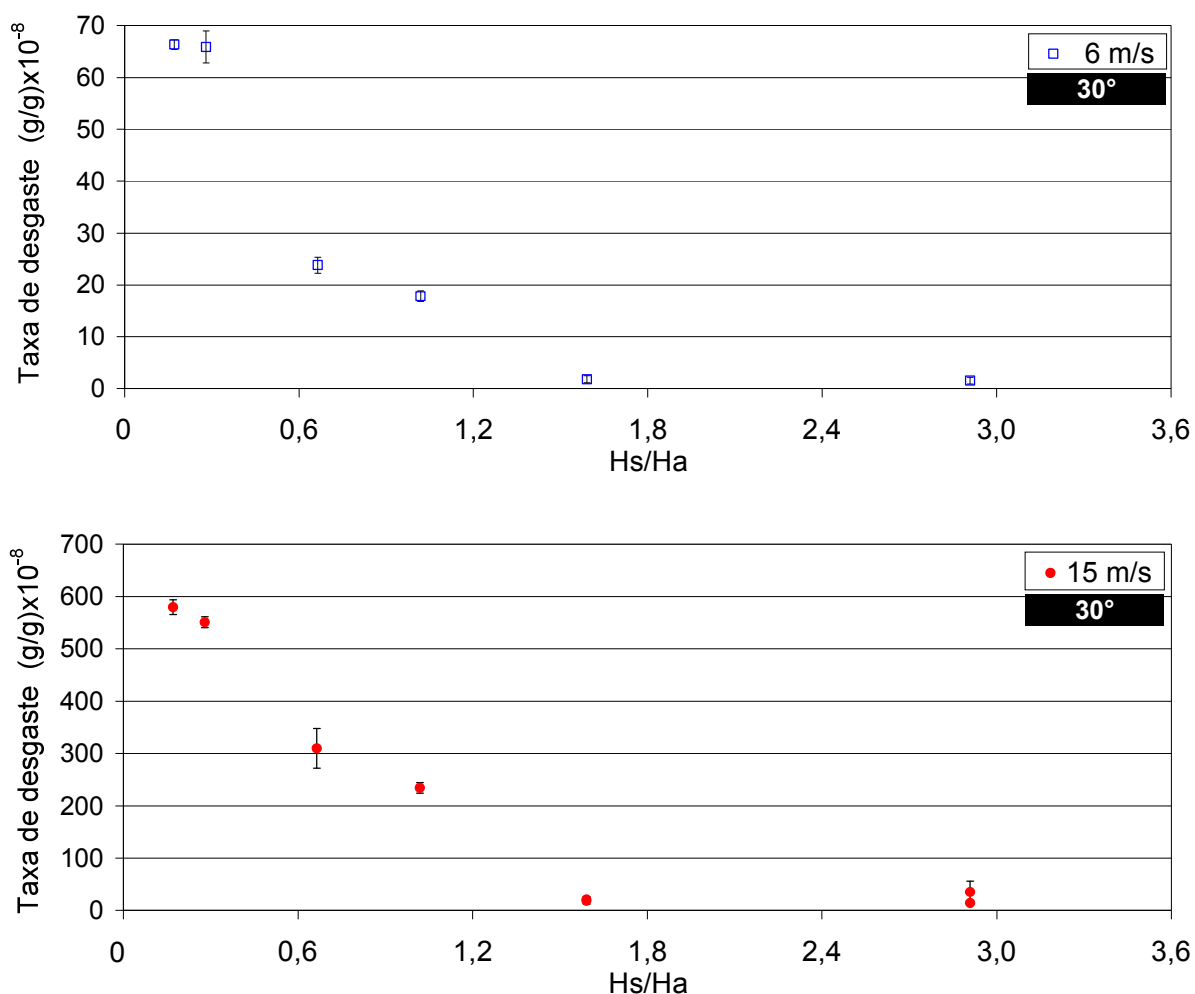


Figura 4.105 – Taxa média de desgaste, erosão com velocidade média de impacto de **15 m/s**, ângulos de incidência de **30° e 90°** e concentração média de areia de **6%** (peso), granulometria 300-600 μm .

A menor taxa de desgaste das amostras revestidas está diretamente relacionada à sua elevada dureza. A maioria dos cerâmicos é mais duro que o quartzo, principal constituinte da areia utilizada neste trabalho, que tem em sua composição 95% de quartzo, 2% de mica, 3% de feldspato (informação repassada pelo fornecedor da areia – IPT). Assim, os revestimentos são materiais resistentes ao microcorte e microsulcamento, principais mecanismos de desgaste que atuam em incidência oblíqua. Todavia, em incidência oblíqua, uma dureza muito elevada pode resultar em um desempenho não satisfatório em relação à erosão. Neste caso, um

aumento de dureza deve ser acompanhado de um ganho de tenacidade e, assim, resistir ao mecanismo de fratura frágil com o impacto das partículas erosivas.

Os gráficos das **figuras 4.106 e 4.107** apresentam a variação da taxa de desgaste (g/g) em relação à dureza da superfície e dureza da areia. Nestes resultados, a dureza da areia foi considerada igual à do quartzo, 1100 HV, valor medido por Desale *et al.*, (2006). Todavia, a dureza deste mineral pode variar de 750 a 1200 HV (Hutchings, 1992).

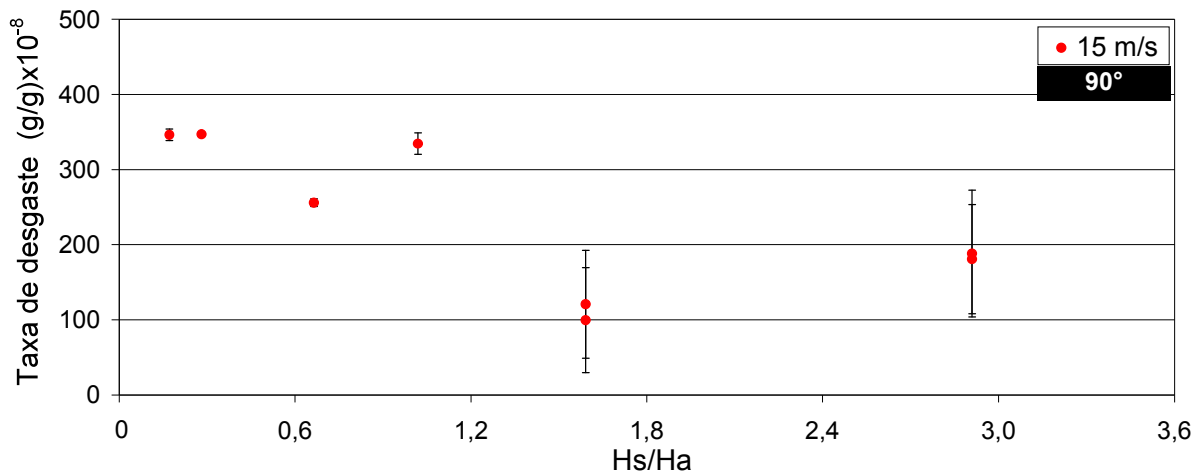


Figuras 4.106 – Taxa de desgaste em função da relação dureza da superfície/dureza da areia (H_s/H_a), teste de erosão com velocidades médias de impacto de **6 e 15 m/s**, ângulo de incidência de **30°** e concentração média de areia de **6%** (peso), granulometria 300-600 μm .

Na incidência oblíqua (30°), não existindo eventos de desgaste no modo frágil, observa-se uma relação linear entre a taxa de desgaste erosivo e a dureza do material. Modelos de erosão prevêem taxas de erosão inversamente proporcionais à dureza, com expoentes iguais a 1 ou 1,5 (Hutchings, 1992). O mecanismo de desgaste considerado nestes casos é o

microcorte e microsulcamento. Nota-se, que, no caso de superfícies com dureza muito superior à da areia, a taxa de desgaste cai sensivelmente e se mantém praticamente constante com a dureza. Em abrasão, a transição entre desgaste suave e severo ocorre quando a relação entre dureza do abrasivo/dureza da superfície (H_a/H_s) está entre 0,8 e 1,2 (Hutchings, 1992).

Na incidência normal (**figura 4.107**), um aumento na dureza pode levar, ou não, a uma maior resistência à erosão. Por exemplo, o aumento da dureza por tratamento térmico ou trabalho a frio não tem efeito na resistência à erosão, como o observado para as amostras beneficiadas e recozidas. Neste caso, as altas taxas de deformação, encruamento e até fratura dútil são os responsáveis por isso. No caso de materiais com comportamento frágil, um aumento de dureza, sem um aumento de tenacidade, pode levar a uma maior taxa de desgaste.



Figuras 4.107 – Taxa de desgaste em função da relação dureza da superfície/dureza da areia (H_s/H_a), teste de erosão com velocidades médias de impacto de **6 e 15 m/s**, ângulo de incidência de **30°** e concentração média de areia de **6%** (peso), granulometria 300-600 μm .

4.4.3 Ensaio de erosão-corrosão

Neste tópico são apresentados e discutidos os resultados de **erosão-corrosão**, ou seja, resultados dos testes de erosão realizados em água do mar sintética. Eles foram realizados com uma concentração média de areia 6% (peso), velocidades médias de impacto de 6 e 15 m/s. A **tabela 4.6** apresenta um resumo das condições utilizadas e os tipos de amostras avaliadas. Para verificar a presença de algum efeito sinérgico entre a erosão e a corrosão, os resultados foram comparados com os de testes puramente erosivos.

Tabela 4.6 – Testes de erosão-corrosão em amostras do aço ABNT 8550, água do mar sintética e areia com granulometria entre 300 e 600 μm , concentração de 6%.

Velocidade de impacto	Ângulo de incidência	Amostras
6 m/s	30°	Beneficiadas, Recozidas e Nitretadas
15 m/s	30°	Beneficiadas, Recozidas, Nitretadas e Revestidas
	90°	Beneficiadas e Recozidas

(a) Amostras não nitretadas

As **figuras 4.108 e 4.109** apresentam os resultados dos testes de **erosão-corrosão** em amostras do aço ABNT 8550 beneficiado e do recozido. A perda de massa variou linearmente com o tempo de teste.

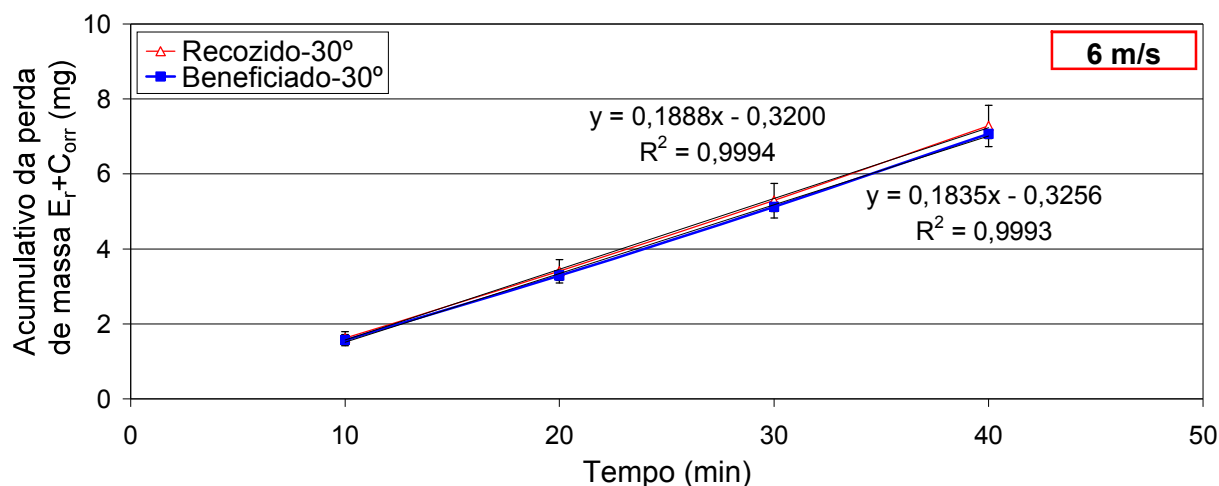


Figura 4.108 – Evolução da perda de massa acumulada, aço ABNT 8550 beneficiado e do recozido, teste de **erosão+corrosão** em água do mar sintética, incidência a 30°, concentração média de areia 6% (peso) e velocidade média de impacto de 6 m/s.

O aumento na velocidade de impacto de 6 m/s para 15 m/s resultou em perda de massa uma ordem de grandeza superior. Estes resultados estão de acordo com aqueles de testes puramente erosivos.

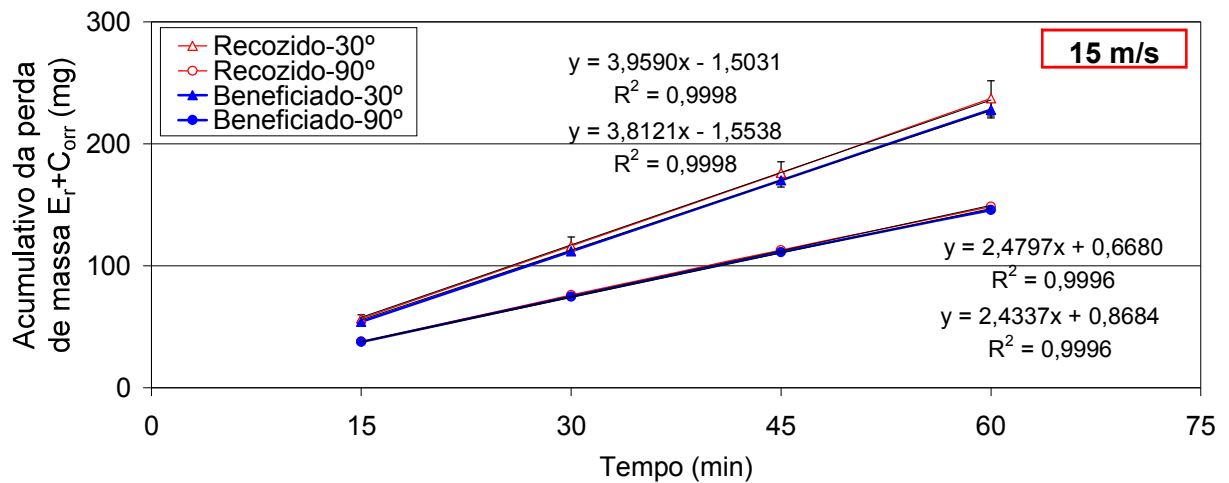


Figura 4.109 – Evolução da perda de massa acumulada em amostras aço ABNT 8550 beneficiado e recozido, teste de **erosão+corrosão** em água do mar sintética, incidência a 30° 90°, concentração média de areia 6% (peso) e velocidade média de impacto de 15 m/s.

Os gráficos das **figuras 4.110 e 4.111** apresentam um comparativo entre os resultados dos testes puramente erosivos com os de erosão+corrosão para as velocidades de 6 e 15 m/s. Respectivamente, a taxa média de desgaste foi calculada com base na inclinação das retas dos gráficos de perda de massa com o tempo.

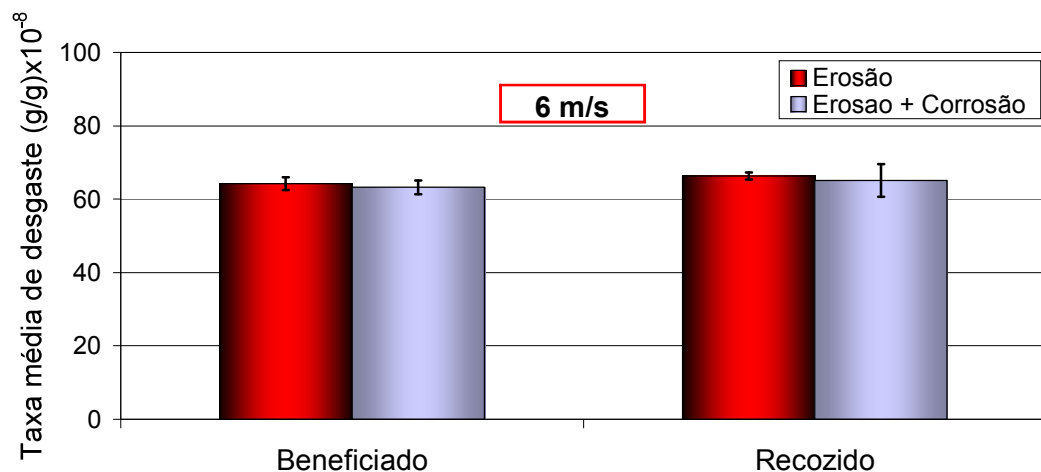


Figura 4.110 – Comparação da taxa média de desgaste entre testes puramente **erosivos** e testes de **erosão+corrosão** em amostras beneficiadas e amostras recozidas do aço ABNT 8550, testes com incidência a 30°, concentração média de areia 6% (peso) e velocidade média de impacto de 6 m/s.

Estatisticamente não existem diferenças entre os resultados de erosão e os de erosão-corrosão, sugerindo que, nas condições testadas, não houve sinergia. Uma taxa de erosão

muito superior à taxa de corrosão pode resultar em um sistema com domínio da erosão e minimizar qualquer efeito sinérgico (Stack e Pungwiwat, 2004). Este domínio depende de variáveis, tais como: velocidade de impacto, ângulo de incidência, concentração e tamanho de partículas erosivas, tipo de fluido (pH, viscosidade, temperatura, potencial eletroquímico), dentre outros.

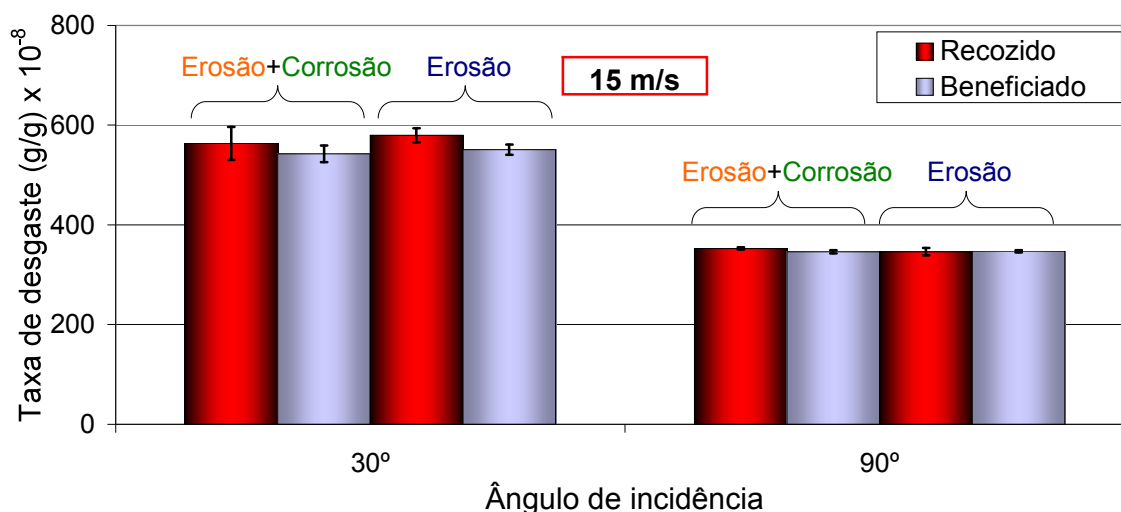


Figura 4.111 – Taxa de desgaste puramente erosivos e de erosão+corrosão em amostras beneficiadas e amostras recozidas do aço ABNT 8550, testes com incidência a 30° e 90°, concentração média de areia 6% (peso) e velocidade média de impacto de 15 m/s.

A taxa de desgaste das amostras foi avaliada também através da profundidade média de desgaste em testes de erosão e de erosão-corrosão (**figura 4.112**). Nota-se o mesmo comportamento entre os resultados obtidos por perda de massa e por interferometria. A taxa de desgaste de amostras recozidas e de amostras beneficiadas é a mesma. Além disso, não existem diferenças estatísticas entre a taxa de erosão e a taxa de erosão-corrosão. Os valores de profundidade média de desgaste por ano são extremamente elevados, resultado da elevada severidade das condições da erosão imposta pelo sistema.

O gráfico da **figura 4.113** apresenta o comportamento típico do potencial de circuito aberto durante os testes de erosão-corrosão realizados a uma velocidade média de impacto de 6 m/s e incidência a 30°. Os testes foram interrompidos a cada 10 minutos para a avaliação da perda de massa. Observa-se, que, dentro de cada intervalo de tempo, o potencial se manteve praticamente constante, com valores médios de potencial numa faixa entre -0,400 a -0,450 V em relação ao eletrodo de Prata-Cloreto de prata (Ag,Ag₂Cl). Os potenciais de amostras beneficiadas e amostras recozidas foram praticamente os mesmos.

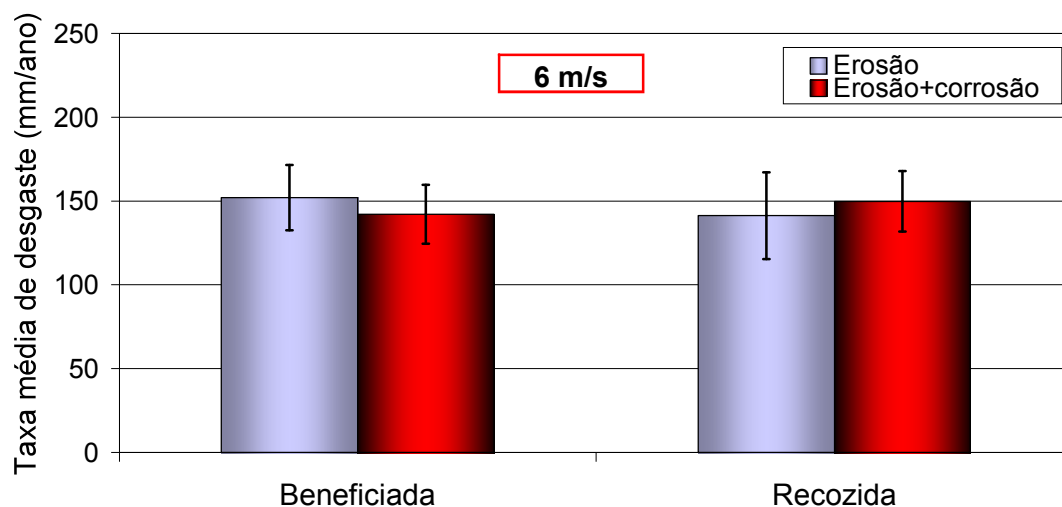


Figura 4.112 – Taxa média de desgaste obtida por interferometria laser em testes puramente **erosivos** e testes de **erosão+corrosão** em amostras beneficiadas e recozidas do aço ABNT 8550, incidência a 30° , concentração média de areia **6%** (peso) e velocidade média de impacto de **6 m/s** (testes com 40 minutos de duração).

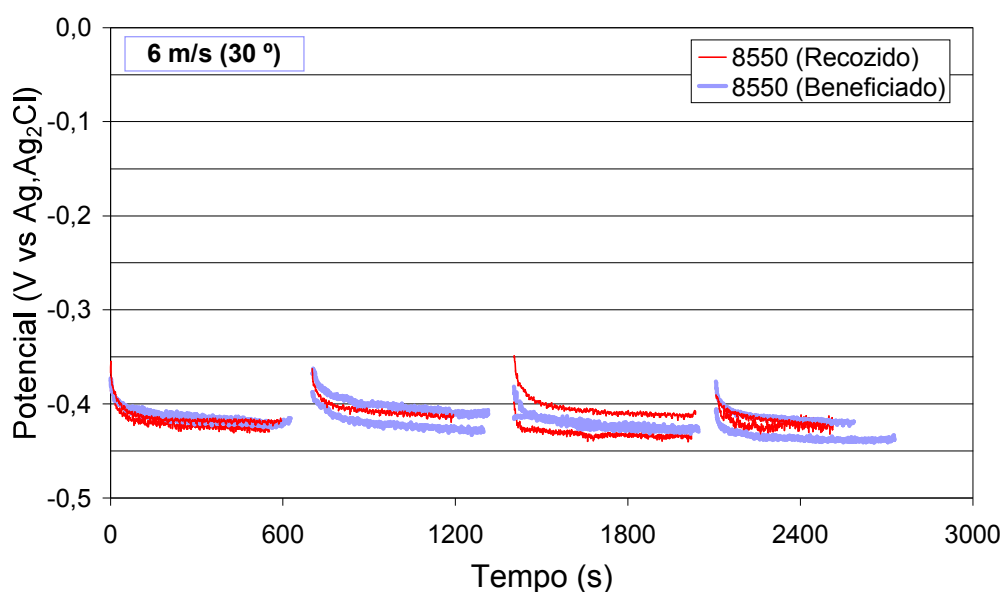


Figura 4.113 – Potencial de circuito aberto em amostras do aço ABNT 8550, jato de água do mar a 6 m/s com 6% (peso) de areia granulometria 300-600 μm , ângulo de incidência de 30° .

O efeito da velocidade do impacto no potencial de circuito aberto pode ser visto comparando-se o gráfico da **figura 4.113** com o da **figura 4.114**. Nota-se um deslocamento do potencial no sentido mais eletronegativo com o aumento da velocidade. Acredita-se, que este comportamento esteja relacionado ao aumento de transporte de massa sobre a superfície erodida, como sugerido por Tan *et al.* (2005). Além disso, tem-se um aumento da energia

cinética das partículas, que pode resultar em aumento da temperatura na superfície, bem como alterações da topografia.

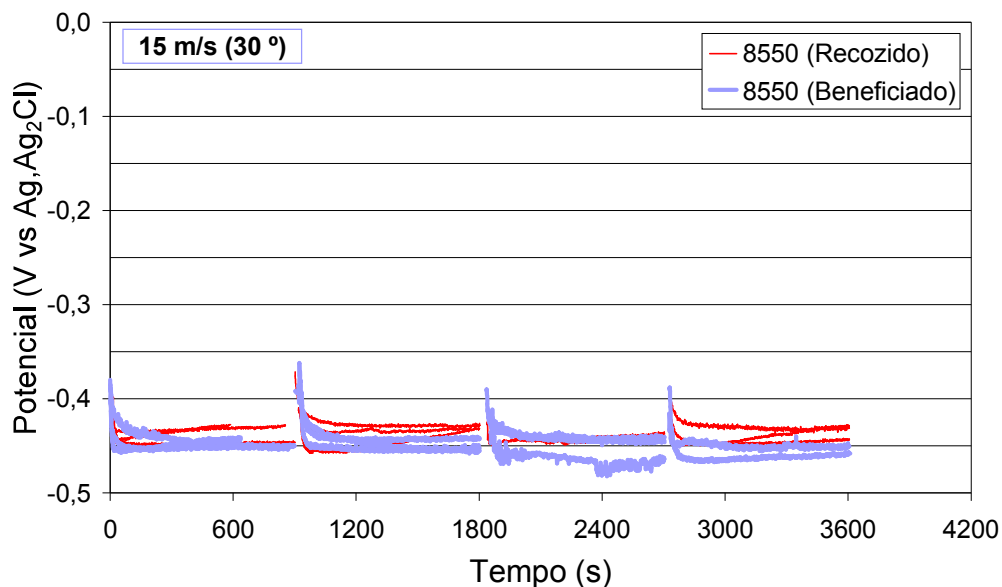


Figura 4.114 – Potencial de circuito aberto em amostras do aço ABNT 8550, jato de água do mar a 15 m/s, com 6% (peso) de areia granulometria 300-600 μm , ângulo de incidência de 30°.

O ângulo de incidência também tem influência sobre o potencial de circuito aberto. Sob incidência oblíqua (**figura 4.114**) o potencial de circuito aberto do aço ABNT 8550 em água do mar é mais eletronegativo quando comparado com o potencial em incidência normal (**figura 4.115**).

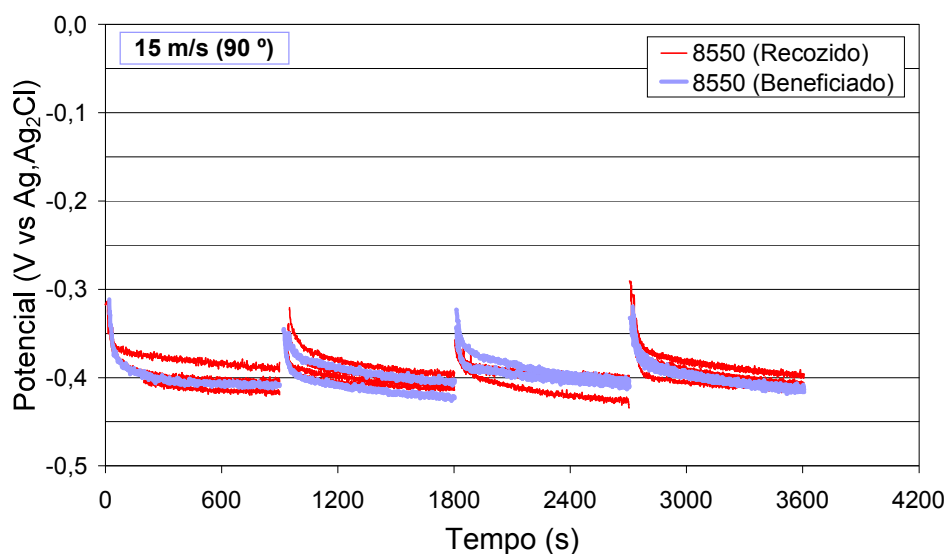


Figura 4.115 – Potencial de circuito aberto em amostras do aço ABNT 8550, jato de água do mar a 15 m/s, com 6% (peso) de areia granulometria 300-600 μm , ângulo de incidência de 90°.

A explicação para a variação do potencial de circuito aberto com o ângulo de incidência pode ser relacionada à presença de um efeito galvânico entre a região de incidência direta do jato e a região periférica da amostra, que também, sujeita ao fluxo erosivo (**figura 4.116**).

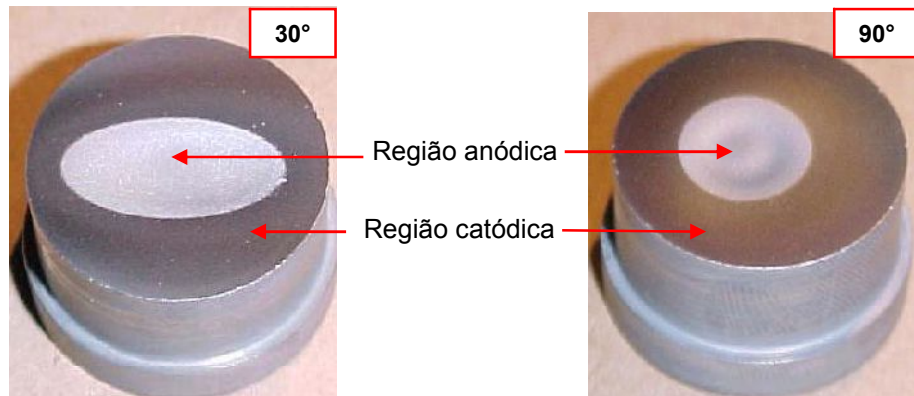


Figura 4.116 – Regiões anódicas e catódicas em testes de erosão-corrosão para ângulos de incidências de **30°** e **90°**.

Estudos realizados por Hodgkiess *et al.*, (2003) e Hussain e Robinson (2004) identificaram este efeito galvânico, sendo a região anódica a de incidência direta do jato e a catódica a região periférica. A mudança no potencial de circuito aberto com o ângulo de incidência pode estar relacionada aos diferentes tamanhos das áreas anódicas observadas para as duas condições de incidência. Na incidência oblíqua, a área do jato sobre a amostra é bem maior, quando comparado com a incidência normal, o que pode ter resultado em potenciais de circuito aberto mais eletronegativos. Efeitos semelhantes da velocidade e do ângulo de incidência nas propriedades eletroquímicas de revestimentos de nitreto de titânio também foram observados por Lopez *et al.* (2005).

A taxa de corrosão foi determinada através de curvas de polarização obtidas durante os testes de erosão-corrosão, após a estabilização do potencial de circuito aberto. No caso dos ensaios estáticos, o tempo mínimo estabelecido foi de 55 minutos. Para os ensaios de erosão líquida ou com partículas sólidas este tempo foi de 10 minutos. O gráfico da **figura 4.117** apresenta um comparativo entre as curvas de polarização obtidas em diferentes condições. Em condição estática, solução desaerada, o potencial de corrosão é o mais eletronegativo e a densidade de corrente de corrosão é a menor. Em condições de fluxo, como as existentes nos ensaios com jato de água, ou água e abrasivo, a água possui elevados teores de oxigênio e, conseqüentemente, maior é a sua corrosividade. O oxigênio despolariza a reação catódica, aumentando a corrente de corrosão (Schumacher, 1979). Além disso, também existe o efeito hidrodinâmico do jato, que altera as características eletroquímicas do material, seja pela mudança de rugosidade, pela despassivação do material ou pelo efeito galvânico entre as

diferentes regiões de incidência do jato erosivo (Hodgkiess *et al.*, 2003 e Hussain e Robinson, 2004).

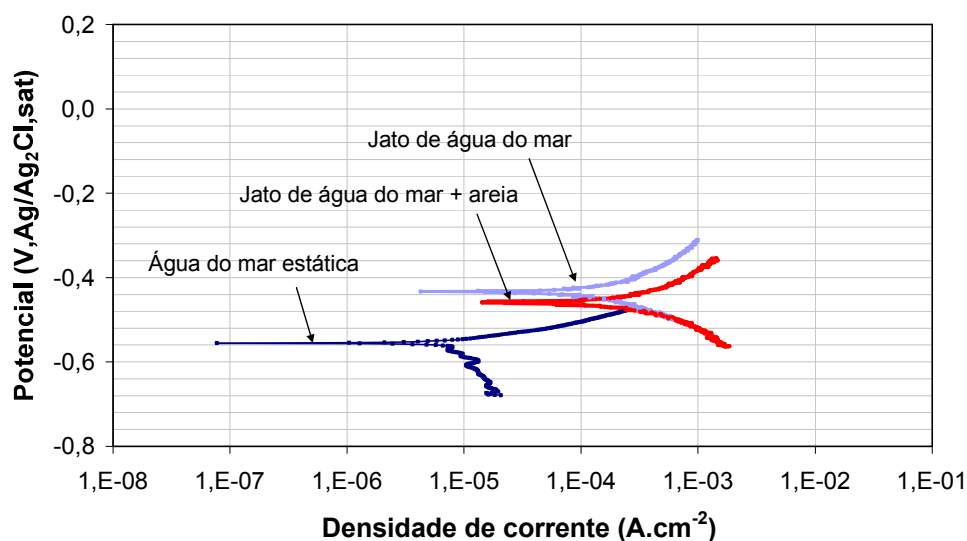


Figura 4.117 – Curvas de polarização potenciodinâmicas realizadas em amostras do aço ABNT 8550 beneficiado. Curvas obtidas em: condição estática (água do mar desaerada), jato de água do mar a 6 m/s e jato de água do mar a 6 m/s com 6% (peso) de areia, granulometria 300-600 μm , ângulo de incidência de 30°.

A adição de areia no jato provoca a despolarização da reação anódica (Neville *et al.*, 1995), resultando em uma superfície mais ativa e em uma maior densidade de corrente de corrosão. Isto pode ser um indicativo da destruição de alguma camada protetora, no caso de materiais passiváveis e/ou uma possível contribuição de interações galvânicas entre as regiões expostas ao fluxo erosivo-corrosivo. No caso de materiais com camada passivadora, a adição de partículas sólidas na erosão-corrosão resulta na mudança do potencial de circuito aberto na direção negativa, tornando-o mais ativo. Quanto maior a concentração de partículas erosivas, mais eletronegativo é o potencial de corrosão (Xu e Neville, 2004). Neste caso, despasseificação e a repasseificação podem influenciar de forma significativa a resistência à corrosão e a resistência à erosão do material.

No caso do aço ABNT 8550, que não possui camada passivadora, a mudança nas propriedades eletroquímicas com a adição de areia pode estar relacionada ao efeito galvânico. Em condições de fluxo com areia, este efeito é uma ordem de grandeza maior do que aquele em condições envolvendo apenas o jato de água do mar (Hodgkiess *et al.*, 2003).

A **figura 4.118** apresenta a taxa de corrosão do aço ABNT 8550 obtidas com base nas curvas de polarização da **figura 4.117**. Nos testes de erosão, a área considerada para o cálculo da taxa de corrosão foi a de incidência do jato, a qual foi determinada por interferometria laser. A menor taxa de corrosão foi observada na condição estática, ou seja, na

condição com menor teor de oxigênio e na ausência do efeito das condições hidrodinâmicas do jato. As diferentes microestruturas do aço ABNT 8550 não resultaram em alterações na taxa de corrosão.

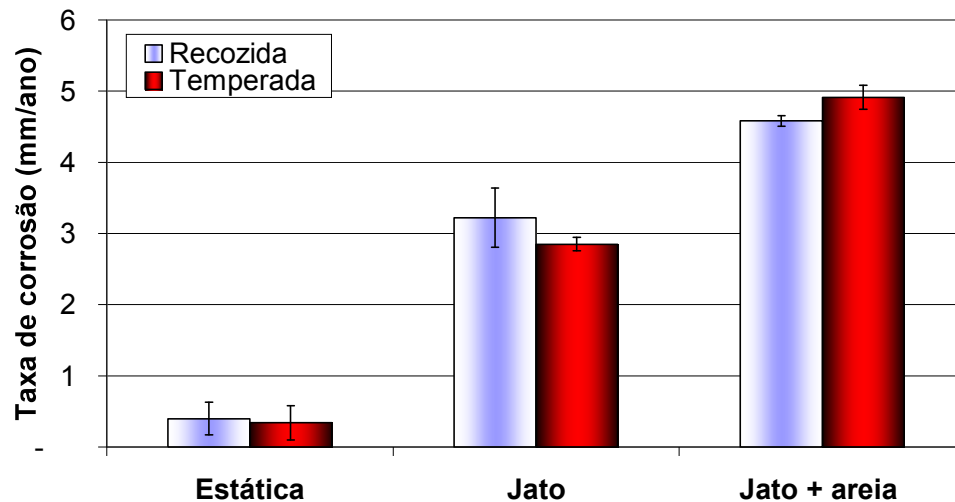


Figura 4.118 – Taxa de corrosão do aço ABNT 8550 nas seguintes condições: estática (água do mar desaerada), jato de água do mar a 6 m/s e jato de água do mar a 6m/s com 6% (peso) de areia com granulometria de 300-600 μm , ângulo de incidência de 30°.

Na comparação entre os resultados de taxa de desgaste obtidos por perda de massa e os resultados de corrosão, medidos eletroquimicamente, é possível identificar o nível de interação entre a erosão e a corrosão, bem como avaliar a contribuição de cada um destes processos. Foram determinadas a taxa de erosão pura (K_E^0), a taxa de corrosão pura (K_C^0) e a taxa de desgaste total na erosão-corrosão (K_T). Isto permitiu quantificar o efeito de cada um dos processos, isto é, o efeito total da erosão (K_E), o efeito total da corrosão (K_C), o efeito da erosão na corrosão (ΔK_{C^E}), o efeito da corrosão na erosão (ΔK_{E^C}) e, finalmente, a sinergia entre erosão e corrosão (S). A **tabela 4.7** apresenta um resumo dos valores obtidos para cada um destes itens (**equações de 2.4 a 2.8**).

Tabela 4.7 – Resumo da taxa de desgaste e taxa de corrosão (mm/ano) para o aço ABNT 8550, corrosão em jato de água do mar e erosão-corrosão em jato de água do mar com areia a 6 m/s em incidência a 30°.

Amostra	Taxa (mm/ano)							
	K_T	K_E^0	K_C^0	K_E	K_C	S	ΔK_{E^C}	ΔK_{C^E}
Beneficiada	142,0	152,0	2,9	137,1	4,9	-12,9	-14,9	2,1
Recozida	149,0	141,4	3,2	144,4	4,6	4,4	3,0	1,4

A **tabela 4.8** apresenta uma análise dos domínios e efeitos da erosão e da corrosão nos testes realizados no aço ABNT 8550 com água do mar e areia a 6 m/s na incidência a 30°. Nesta condição teste foi verificado um regime de desgaste com domínio da erosão. Mapas de erosão-corrosão obtidos por Stack e Pungwiwat (2004), também identificaram regimes de erosão em testes com velocidades de impacto superiores a 7 m/s para o ferro puro em soluções contendo cloreto de sódio (NaCl) e areia. Analisando-se os efeitos da erosão na corrosão, nota-se um significativo aumento na taxa de corrosão devido à erosão (**figura 4.118**). Todavia, isso representa um baixo efeito aditivo como indicado na **tabela 4.8**. Este efeito se deve provavelmente ao efeito galvânico nas regiões de incidência do jato.

O erro médio na taxa de erosão-corrosão foi de 14%, ou seja, maior que a diferença entre a taxa de erosão e a taxa de erosão-corrosão. Assim, pode-se afirmar que a corrosão não teve efeito na erosão, ou seja, não ocorreu efeito sinérgico (aumento da erosão pela corrosão), e nem efeito antagônico (diminuição da erosão pela corrosão), como o observado na análise da **tabela 4.8**.

Tabela 4.8 – Efeitos e regimes de interação entre erosão e corrosão, testes realizados no aço ABNT 8550 com jato a 6 m/s e incidência a 30°, (a) regimes de interação, (b) efeito aditivo, (c) efeito sinérgico e (d) efeito antagônico, critérios definidos por Stack e Pungwiwat (2004).

REGIME ($x = K_C / K_E$)	
$x < 0,1$	Erosão dominante
$0,1 \leq x < 1$	Erosão-corrosão dominante
$1 \leq x < 10$	Corrosão-erosão dominante
$x \geq 10$	Corrosão dominante
Beneficiada	0,04
Recozida	0,03

(a)

EFEITO ADITIVO ($x = \Delta K_{CE} / K_C^0$)	
$x < 1$	Baixo efeito
$1 \leq x < 10$	Médio efeito
$x \geq 10$	Alto efeito
Beneficiada	0,72
Recozida	0,44

(b)

EFEITO SINÉRGICO ($x = \Delta K_{EC} / K_E^0$)	
$x < 1$	Baixo efeito
$1 \leq x < 10$	Médio efeito
$x \geq 10$	Alto efeito
Beneficiada	-0,10
Recozida	0,02

(c)

EFEITO ANTAGONICO ($x = \Delta K_{EC} / K_E^0$)	
$x > -1$	Baixo efeito
$-1 \geq x > -10$	Médio efeito
$x \leq -10$	Alto efeito
Beneficiada	-0,10
Recozida	0,02

(d)

Para os testes realizados em uma condição mais severa, ou seja, com uma velocidade de impacto das partículas erosivas de 15 m/s, observou-se, também, um regime de desgaste predominantemente erosivo. As **figuras 4.119 e 4.120** apresentam o efeito da erosão na corrosão e o efeito do ângulo de incidência nas propriedades eletroquímicas do aço ABNT 8550. Os resultados apresentam um mesmo comportamento quando comparados com aqueles

obtidos na condição menos severa, ou seja, na velocidade de 6 m/s. A adição de areia no jato de água do mar muda o potencial no sentido mais eletronegativo, como consequência de um provável efeito galvânico ou do efeito de mudança de topografia. Sem o fornecimento de areia, o potencial retorna a valores apresentados na condição de jato de água do mar (figura 4.119).

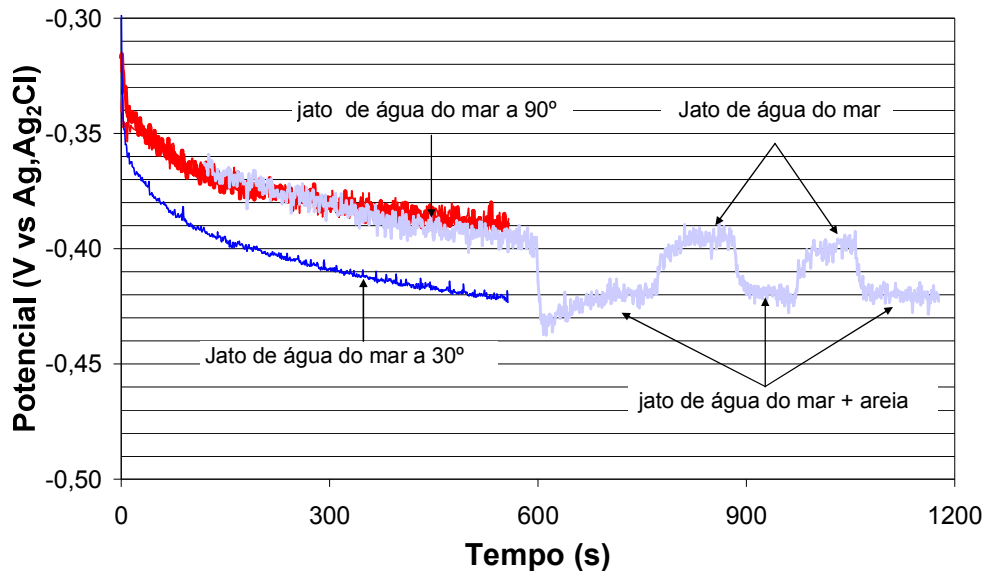


Figura 4.119 – Efeito do ângulo de incidência e do jato de água + areia no potencial de circuito aberto em amostras do aço ABNT 8550 beneficiado, concentração de areia de 6% (peso), granulometria 300-600 μm , velocidade média de 15 m/s.

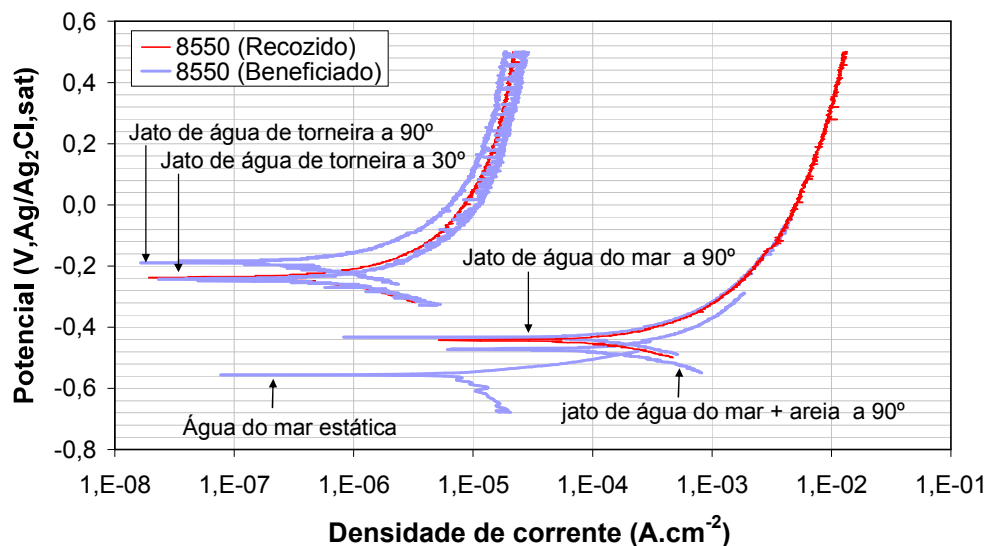


Figura 4.120 – Efeito do ângulo de incidência e do jato de água + areia na curvas de polarização potenciodinâmicas em amostras do aço ABNT 8550 beneficiado, concentração de areia de 6% (peso), granulometria 300-600 μm , velocidade média de 15 m/s.

A corrosividade do aço ABNT 8550 em jato de água de torneira é de duas ordens de grandeza menor do que em jato de água do mar. Na erosão com água de torneira, o efeito do ângulo de incidência também foi de modificar o potencial de circuito aberto de corrosão, tornando-o mais nobre quando em incidência normal. Em todas as condições de teste, seja em água do mar ou em água de torneira, a microestrutura ferrítica-perlítica teve um comportamento eletroquímico semelhante ao da microestrutura martensítica (**figura 4.120**).

(b) Amostras nitretadas

Os resultados dos testes de erosão-corrosão em amostras do aço ABNT 8550 nitretado são apresentados nas **figuras 4.121 e 4.122**. Nota-se nestes resultados que a camada branca apresentou um desempenho um pouco melhor que o da zona de difusão. Os testes foram realizados na incidência a 30°, justificando assim, a menor taxa de desgaste da camada branca em função da sua maior dureza, quando comparado com a zona de difusão.

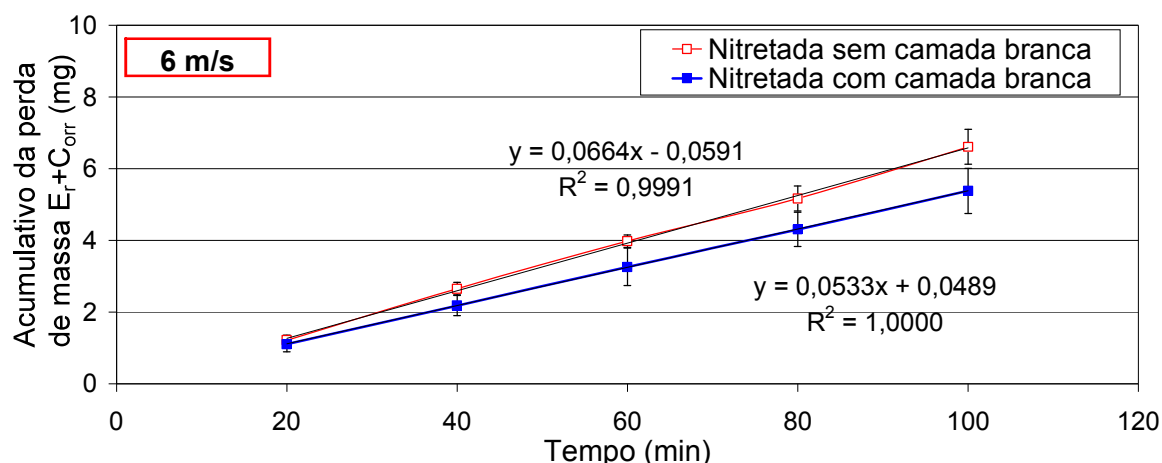


Figura 4.121 – Evolução da perda de massa acumulada em amostras do aço ABNT 8550 recozido/nitretado, com e sem camada branca, teste de **erosão+corrosão** em água do mar sintética, ângulo de incidência de 30°, concentração média de areia 6% (peso) e velocidade média de impacto de 6 m/s.

Assim como foi observado nas amostras sem nitretação, existe uma equivalência entre os resultados de taxa de desgaste (g/g) obtidos por perda de massa (**figura 4.122**) e os obtidos por interferometria laser (**figura 4.123**) das amostras nitretadas com e sem camada branca. Nos dois casos, a taxa de erosão é estatisticamente igual à taxa de erosão+corrosão. Segundo Tan *et al.* (2005), a relação entre estas duas grandezas pode ser um indicativo de sinergia. Quando (K_E^0/K_T) é maior que aproximadamente 0,8 é um indicativo da formação de um filme

ou produtos da corrosão que reduzem a taxa de erosão, isto é, indicam uma sinergia negativa, ou um “efeito antagônico”. Quando K_E^0/K_T for menor que 0,8, tem-se um indicativo de sinergia positiva, ou seja, um aumento da taxa de corrosão ou da taxa de erosão pela interação entre estes dois processos (**figura 2.8**). No caso das amostras nitretadas, o valor desta relação é próximo de 1 indicando um efeito antagônico. Todavia, pode-se afirmar apenas que não ocorreu nenhuma sinergia positiva nas condições de teste utilizadas.

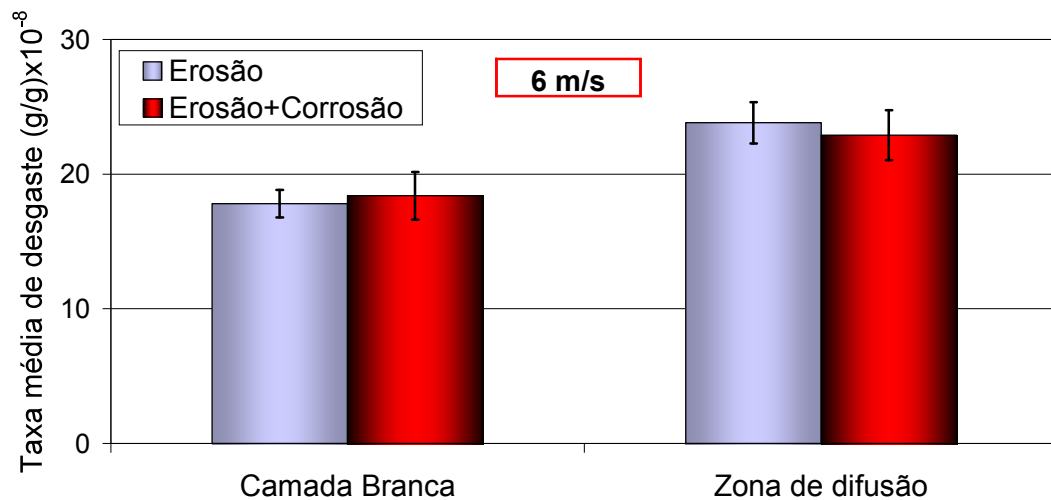


Figura 4.122 – Comparação da taxa média de desgaste entre testes puramente **erosivos** e testes de **erosão+corrosão** em amostras nitretadas do aço ABNT 8550, incidência de 30°, concentração média de areia 6% e velocidade média de 6 m/s (teste de 100 minutos).

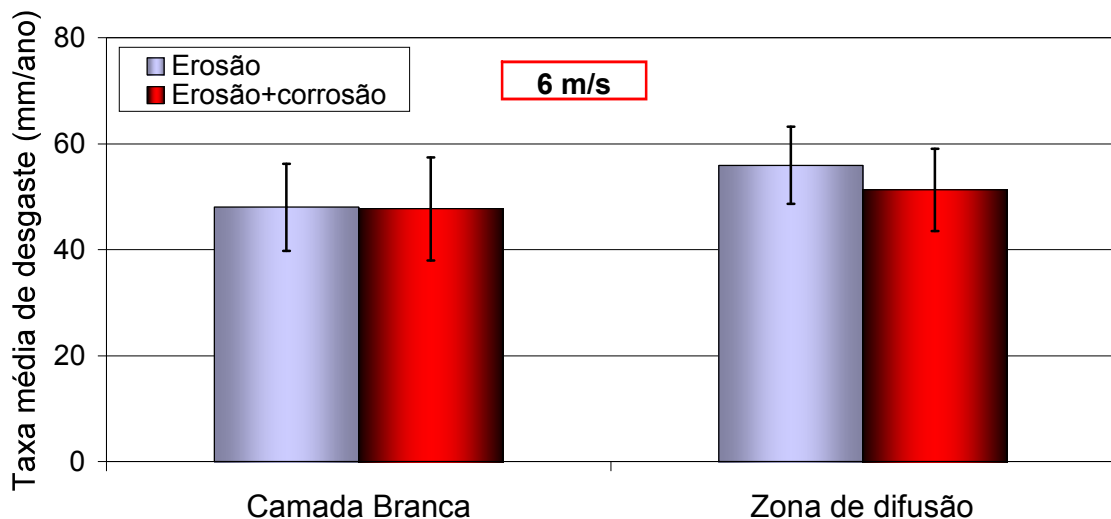


Figura 4.123 – Comparação da taxa média de desgaste (milímetros/ano) em testes puramente **erosivos** e testes de **erosão+corrosão** em amostras nitretadas do aço ABNT 8550, incidência a 30°, concentração média de areia 6% (peso) e velocidade média de impacto de 6 m/s (testes com 100 minutos de duração).

Nos testes realizados na velocidade de impacto a 15 m/s, também não foram observadas diferenças no comportamento da camada nitretada quando submetida à erosão e à erosão-corrosão (**figura 4.124**). Um processo com domínio da erosão, devido a uma condição mais severa, pode ter contribuído para este resultado.

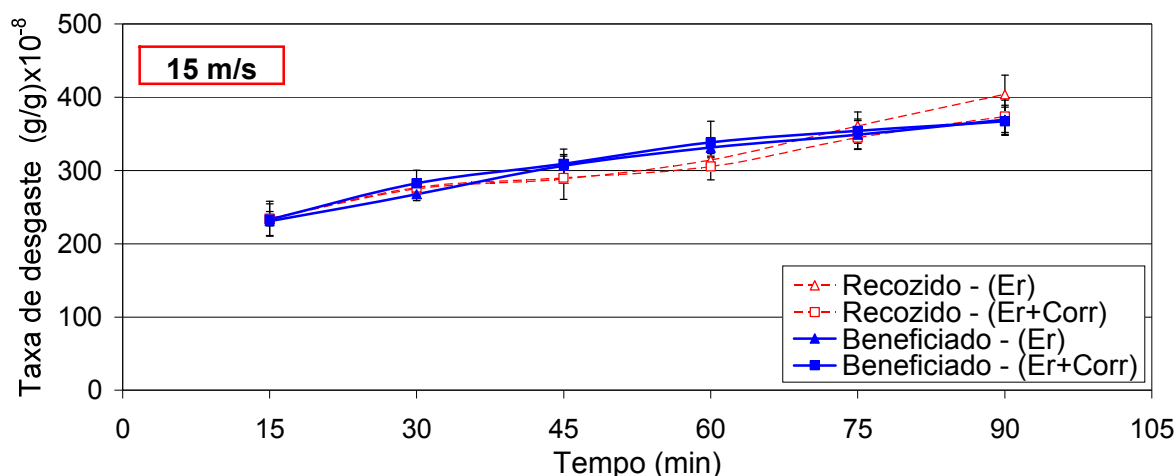


Figura 4.124 – Evolução da taxa de desgaste em testes puramente erosivos e testes de erosão+corrosão, amostras nitretadas com camada branca do aço ABNT 8550, testes com incidência de 30°, concentração média de areia 6% (peso) e velocidade de 15 m/s.

As análises do comportamento eletroquímico do aço ABNT 8550 nitretado sob condições de erosão-corrosão são apresentadas a seguir. O gráfico da **figura 4.125** apresenta a variação do potencial de circuito aberto em amostras com e sem camada branca, quando submetidas a um fluxo de água do mar com areia a 6 m/s e incidência a 30°. Observa-se uma pequena tendência de queda do potencial com o tempo de ensaio. O aumento da área com a erosão pode explicar este comportamento. Além disso, a fragmentação da camada branca em alguns pontos específicos, como o observado na **figura 4.84**, pode ter resultado em algum tipo de efeito galvânico e, assim, contribuído para estes resultados. O potencial de circuito aberto da camada branca é ligeiramente mais nobre que o da zona de difusão, em condições de fluxo. Isto pode estar relacionado às pequenas diferenças de topografias entre estes dois tipos de superfície.

O aumento na velocidade de impacto de 6 para 15 m/s resultou em um potencial de circuito aberto mais eletronegativo (**figura 4.126**), como o observado e discutido para as amostras sem nitretação. O aumento da velocidade implica em maior transporte de massa nas reações catódicas e anódicas e, conseqüentemente, uma maior taxa de corrosão (Tan *et al.* 2005).

Além disso, o aumento da área de desgaste (região anódica) pode contribuir com um maior efeito galvânico e, assim, potenciais menos nobres.

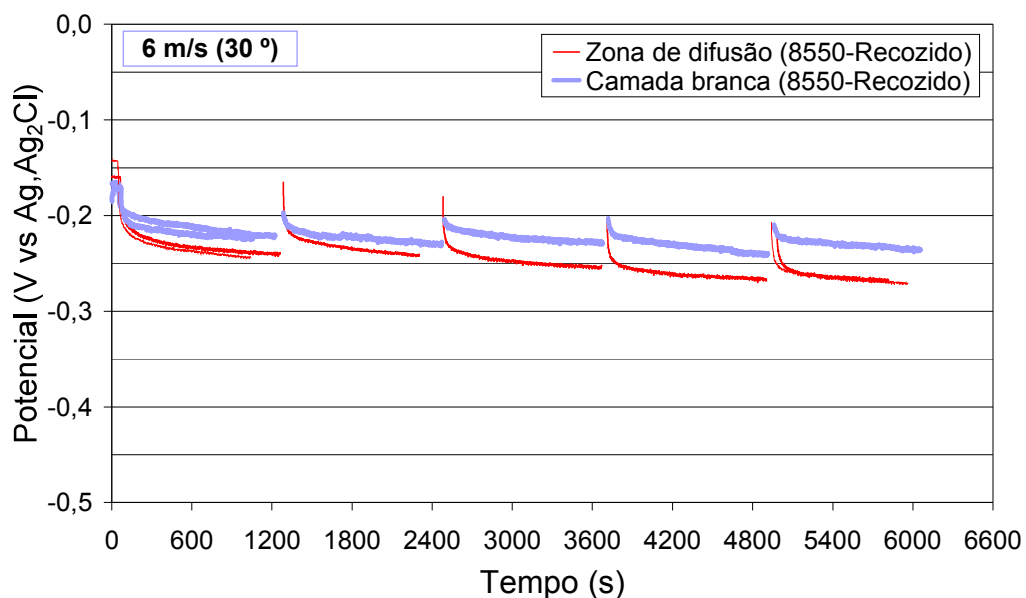


Figura 4.125 – Potencial de circuito aberto em amostras do aço ABNT 8550 nitretado, com e sem camada branca, jato de água do mar com 6% (peso) de areia, granulometria 300-600 μm , velocidade média de 6 m/s e ângulo de incidência de 30°.

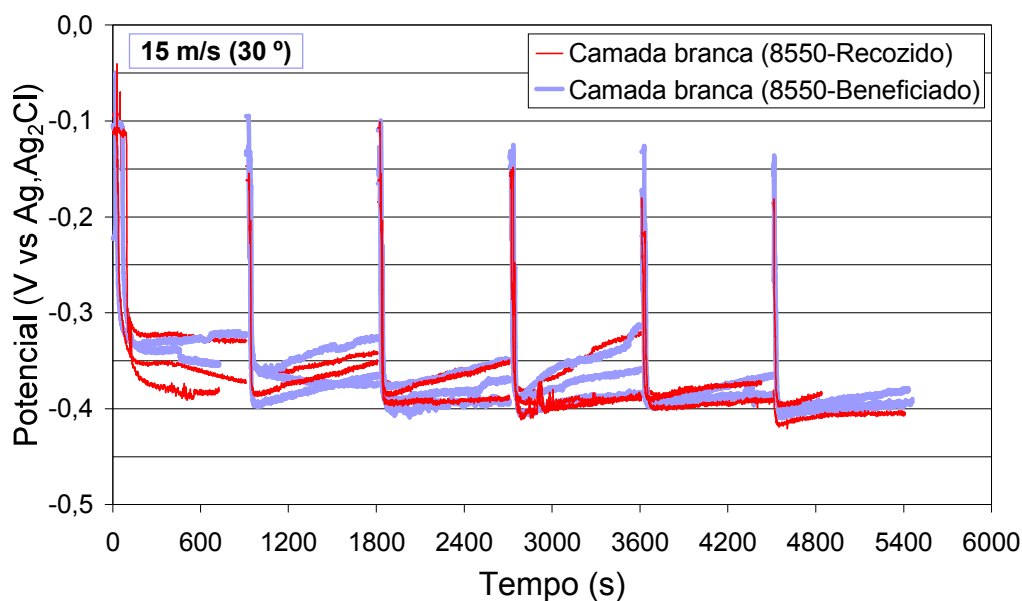


Figura 4.126 – Potencial de circuito aberto em amostras do aço ABNT 8550 nitretado, com e sem camada branca, jato de água do mar com 6% (peso) de areia, granulometria 300-600 μm , velocidade média de 15 m/s e ângulo de incidência de 30°.

A adição de areia no jato erosivo resultou em uma mudança no potencial de circuito aberto de -0,1 para um valor de aproximadamente -0,35 V (**figura 4.127**). Esta diferença é 5 vezes maior quando comparada com a mudança no potencial do material não nitretado (**figura 4.119**). O efeito da erosão na corrosão (efeito aditivo) para este tipo de amostras é bem mais significativo.

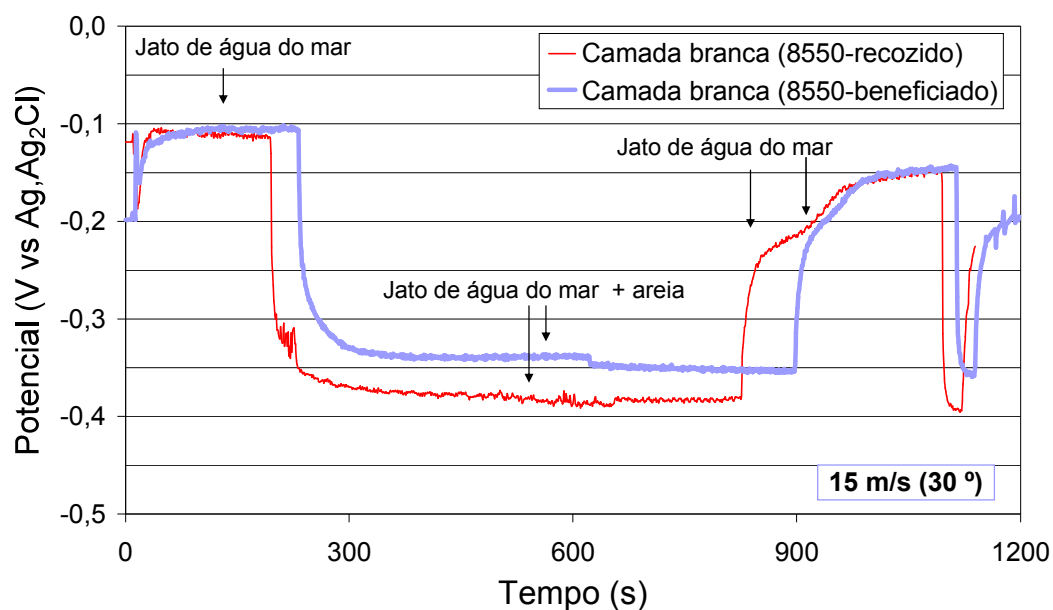


Figura 4.127 – Potencial de circuito aberto em amostras do aço ABNT 8550 nitretado, jato de água do mar com 6% (peso) de areia, granulometria 300-600 μm , velocidade média de 15 m/s e ângulo de incidência de 30°.

A comparação entre as curvas de polarização de amostras sem nitretação do aço ABNT 8550 (**figura 4.117**) e as curvas de amostras nitretadas (**figura 4.128**) mostra que a nitretação melhorou significativamente as propriedades eletroquímicas do material em condições de erosão-corrosão. A camada branca e a zona de difusão apresentam valores de potencial e corrente de corrosão semelhantes. Todavia, no ramo anódico da curva de polarização, a zona de difusão apresenta um maior aumento na densidade de corrente com a variação do potencial aplicado. Este comportamento também foi observado em testes de corrosão na condição estática.

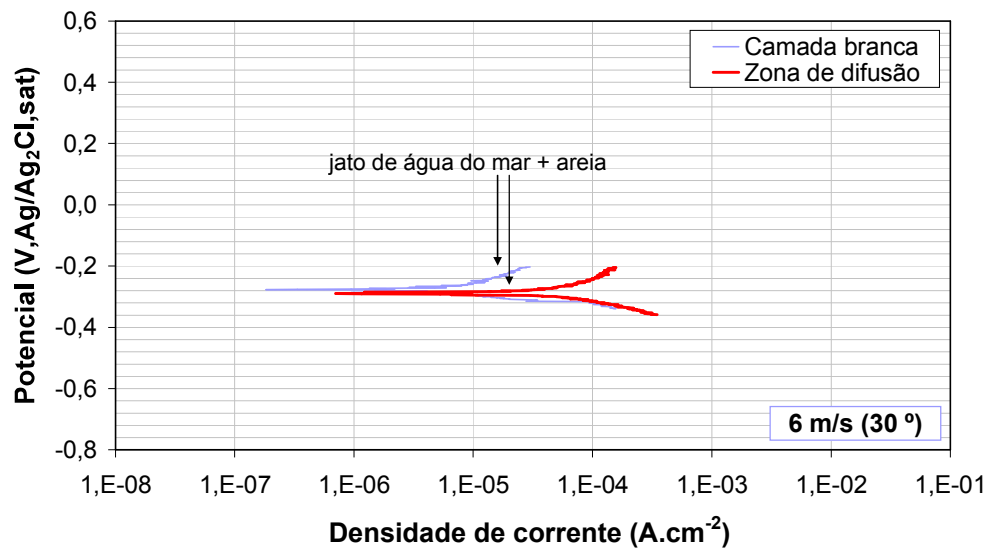


Figura 4.128 – Curvas de polarização potenciodinâmicas em amostras do aço ABNT 8550 nitretado. Curvas obtidas em condições de jato de água do mar com 6% (peso) de areia com granulometria 300-600 μm , velocidade de 6 m/s e ângulo de incidência de 30°.

(c) Amostras revestidas

O gráfico da **figura 4.129** apresenta os resultados de erosão e erosão-corrosão em revestimentos duplex de AlCrN e CrN. Como nos resultados anteriores, não foram observados efeitos sinérgicos entre os processos de degradação nas condições de teste avaliadas. Nota-se uma concordância das curvas de taxa de erosão e erosão-corrosão, indicativo de que a corrosão não teve efeito na resistência à erosão.

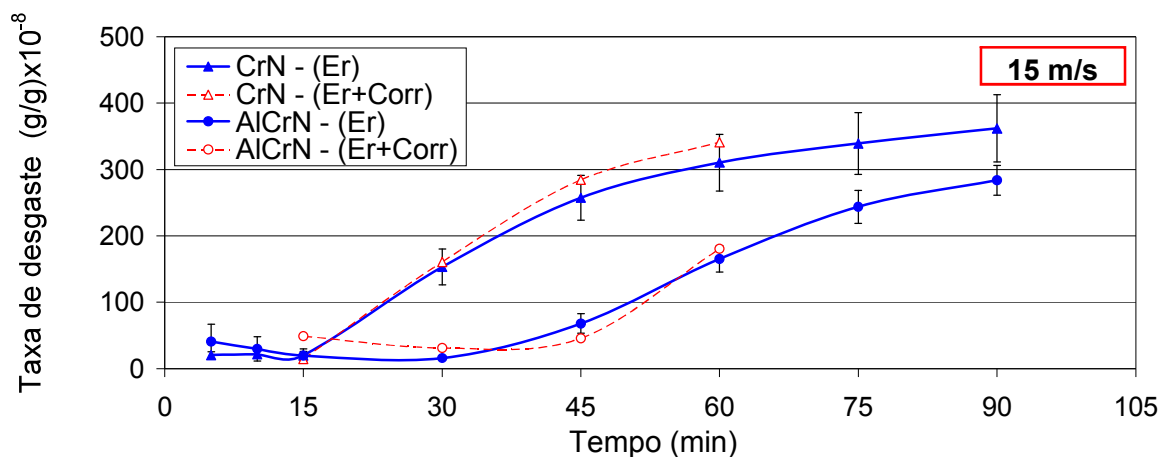


Figura 4.129 – Comparação da evolução da taxa desgaste entre testes puramente erosivos e testes de erosão+corrosão em amostras revestidas com nitreto de cromo (CrN) do aço ABNT 8550 beneficiado/nitretado – Teste com ângulo de incidência de 30°, concentração média de areia 6% (peso) e velocidade média de impacto de 15 m/s.

Os gráficos das **figuras 4.130 e 4.131** apresentam as medições do potencial de circuito aberto sob condições de erosão-corrosão em velocidades de 15 e 6 m/s, respectivamente. O acompanhamento do potencial pode dar indícios da formação ou da ruptura de filmes protetores bem como, da destruição dos revestimentos duplex.

Analisando a condição mais severa (velocidade de 15 m/s) na ausência de areia no jato de água do mar, observa-se que o potencial de circuito aberto do revestimento de CrN é mais nobre que o potencial do revestimento AlCrN, como observado em testes de corrosão em condição estática. A adição de areia ao jato, resulta em uma rápida destruição dos revestimentos, alterando o potencial para valores entre 0,4 e -0,45 V. Potenciais menos nobres e próximos aos de amostras nitretadas. A destruição ou falha do revestimento pode resultar na formação de um par galvânico entre o revestimento e o substrato exposto (**figura 4.33**).

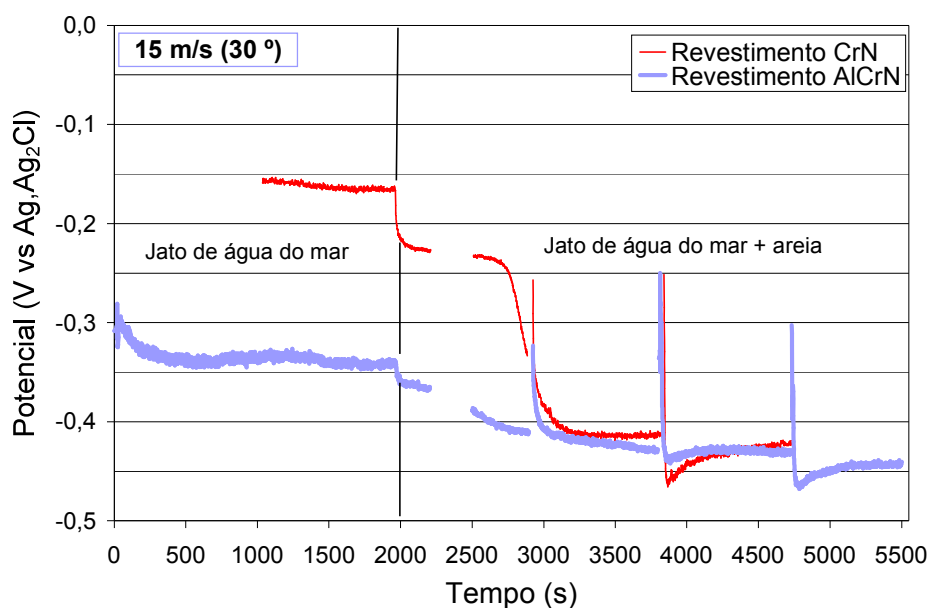


Figura 4.130 – Potencial de circuito aberto em amostras revestidas com CrN e AlCrN, jato de água do mar com 6% (peso) de areia com granulometria 300-600 μm , velocidade média de 15 m/s e ângulo de incidência de 30°.

Na condição menos severa (velocidade de 6 m/s), a energia cinética das partículas erosivas não é suficiente para destruir totalmente os revestimentos, que se mantêm intactos por um maior período de tempo. Neste caso, o potencial de circuito aberto se mantém constante com o tempo de teste (**figura 4.131**) indicativo de uma maior resistência à erosão. Após 4 horas de erosão, os revestimentos apresentam sinais de fragmentação que podem atuar como pontos preferenciais de corrosão (**figuras 4.102 e 4.103**).

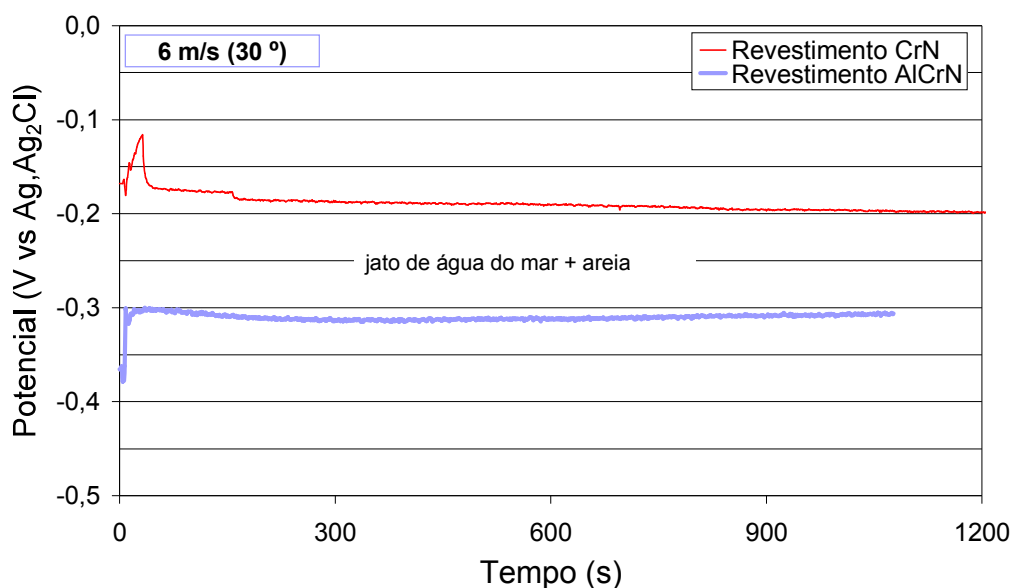


Figura 4.131 – Potencial de circuito aberto em amostras revestidas com CrN e AlCrN, jato de água do mar com 6% (peso) de areia com granulometria 300-600 μm , velocidade média de 6 m/s e ângulo de incidência de 30°.

(d) Amostras do aço ABNT 420 nitrogenado

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados de testes de erosão-corrosão realizados em amostras do aço inoxidável ABNT 420 tratado termoquimicamente. Os resultados foram comparados com os do aço ABNT 8550 no estado beneficiado e no estado recozido.

O tratamento termoquímico ao qual o aço ABNT 420 foi submetido consiste na solubilização deste material sob uma atmosfera de N_2 . O resultado é um aço inoxidável com uma camada superficial com um alto teor de nitrogênio sem a formação de nitretos. A não formação de camada branca neste tratamento é uma das características que o diferem da nitretação. Além disso, a resistência à corrosão não é prejudicada devido ao não empobrecimento em Cr da matriz. O termo nitrogenação será utilizado para denominar este tratamento e, também, para diferenciá-lo da nitretação.

Os aços inoxidáveis com alto teor de nitrogênio (nitrogenados) apresentam um elevado potencial de aplicação em condições envolvendo erosão-corrosão. O aumento na resistência à erosão, erosão-corrosão, cavitação e corrosão, destes materiais, tem sido verificado em recentes pesquisas (Lopez *et al.*, 2005; Ospina *et al.*, 2004; Berns e Kühl, 2003; Berns *et al.*, 2000).

No tratamento de nitrogenação, peças já usinadas, são expostas a uma atmosfera de nitrogênio com pressões inferiores a 3 bar, temperaturas de 1100 ± 50 °C, tempo menor que 24

horas, com subsequente revenimento (Berns *et al.*, 2000). Camadas com espessuras de até 3 mm e teores de nitrogênio de até 1% em massa são obtidas, resultando em uma superfície extremamente dura e com uma excelente resistência à corrosão (Berns e Kühl, 2003).

Neste trabalho foram avaliadas duas condições de tratamento de nitrogenação: (A) e (B). Os parâmetros são apresentados na **tabela 4.9**. Foram variadas, basicamente, a pressão de N₂, o tempo de tratamento e a temperatura de resfriamento sub-crítico. As amostras foram produzidas e caracterizadas pelo Institut fuer Werkstoffe da Ruhr - Universitaet Bochum.

Tabela 4.9 – Parâmetros de tratamento de nitrogenação do aço inoxidável ABNT 420.

TRATAMENTO	A	B
Temperatura de solubilização (°C)	1150	1150
Pressão de N ₂ (mbar)	980	750
Tempo de tratamento (h)	5	2,5
Resfriamento sub-crítico: em N ₂ Gasoso (°C)	-120	-80
Tempo de revenimento (h)	2	2
Temperatura de revenimento (°C)	160	160

A **Figura 4.132** apresenta a evolução da perda de massa acumulada (miligramas) com o tempo de teste (minutos) para amostras do aço ABNT 420 nitrogenado.

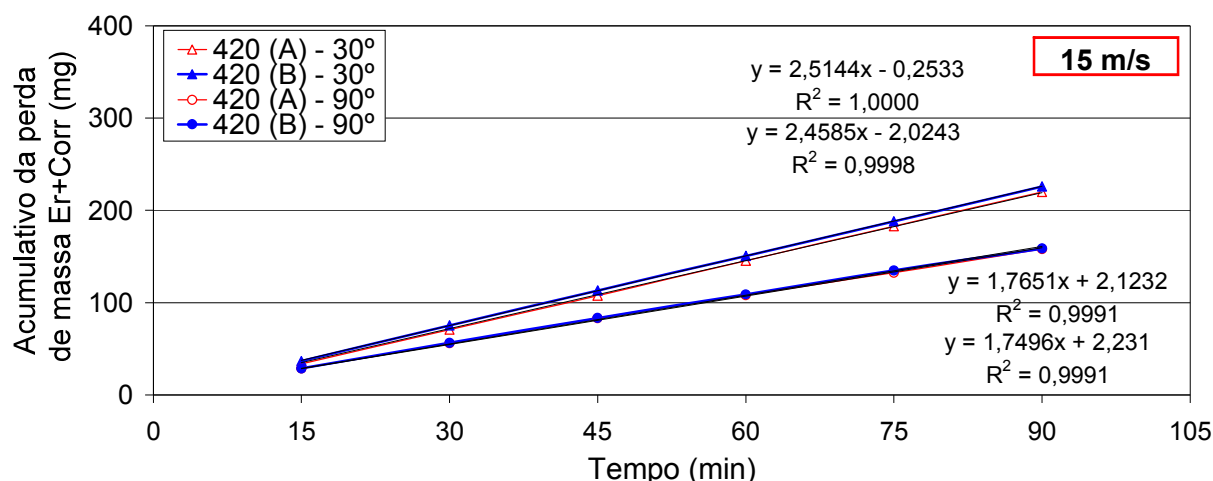


Figura 4.132 – Evolução da perda de massa acumulada (erosão+corrosão) em amostras aço ABNT 420 nitrogenado – Teste de erosão+corrosão em água do mar sintética, ângulos de incidência de 30° e 90°, concentração média de areia 6% (peso) e velocidade média de impacto de 15 m/s.

Devido à limitação da quantidade de amostras, os testes foram feitos em apenas uma amostra para cada condição avaliada. Dos resultados, observa-se um comportamento

perfeitamente linear com índices de correlação R^2 superiores a 0,999. As maiores taxas de desgaste foram obtidas com ângulo de incidência de 30° e as menores para o ângulo de 90° , indicando um comportamento dútil do material (Finnie, 1995). Nas duas condições de incidência, não foram observadas grandes diferenças entre o comportamento de amostras submetidas aos tratamentos de nitrogação (A) e (B).

Com base nas curvas de perda de massa em função do tempo, a taxa média de erosão-corrosão foi calculada (**figura 4.133**). Nota-se, que a taxa de erosão e a erosão-corrosão das amostras do aço ABNT 420 nitrogenado são bem semelhantes. Apesar da menor taxa observada na condição de erosão-corrosão, não se pode afirmar que houve sinergia negativa (efeito antagônico). A falta do desvio padrão nos resultados impede conclusões a este respeito. Todavia, devido à severidade das condições de teste, acredita-se que o processo de desgaste é de domínio da erosão.

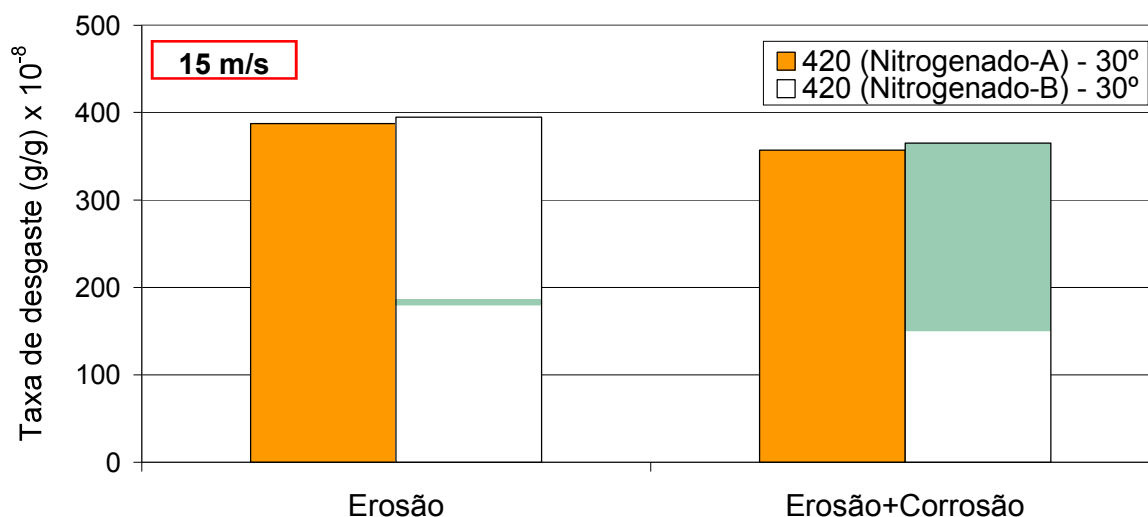


Figura 4.133 – Comparação da taxa média de desgaste de testes puramente **erosivos** e testes de **erosão+corrosão** em amostras do aço ABNT 420 nitrogenado. Testes com ângulo de incidência de 30° , concentração média de areia 6% (peso) e velocidade média de impacto de 15 m/s (testes com duração de 90 minutos).

Comparando-se a taxa de desgaste dos diferentes aços, observa-se um melhor desempenho para o ABNT 420 nitrogenado. Os tratamentos de nitrogação A e B resultaram em camadas de igual dureza, ou seja, 930HV 0,05. Este valor é duas vezes maior que o da dureza do aço ABNT 8550 beneficiado, justificando assim, a menor taxa de desgaste do aço nitrogenado. Na incidência oblíqua, quando a dureza tem uma maior influência nos mecanismos de desgaste, a diferença entre a taxa de desgaste destes materiais é ainda mais significativa. A comparação destes resultados com os do ABNT 8550 nitretado, mostra que este último é o que apresenta o melhor desempenho (**figura 4.76**). Assim, as amostras

nitrogenadas do aço ABNT 420 apresentaram um comportamento intermediário entre o comportamento de amostras do aço ABNT 8550 com e sem nitretação.

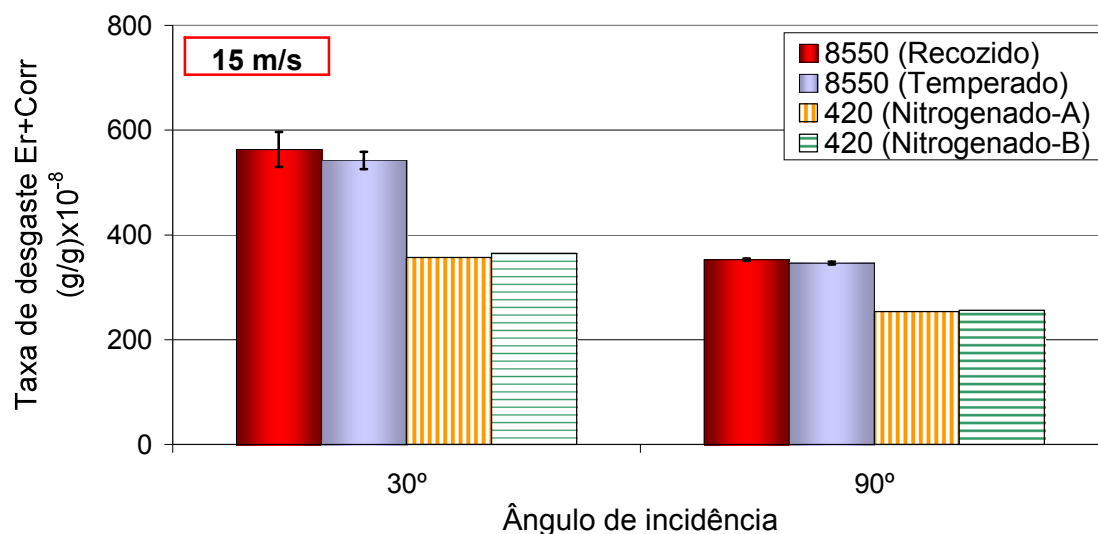


Figura 4.134 – Comparação da taxa média de desgaste entre amostras do aço ABNT 8550 tratado termicamente e amostras do aço ABNT 420 nitrogenado, testes de **erosão+corrosão** com ângulos de incidência de **30°** de **90°**, concentração média de areia 6% (peso) e velocidade média de impacto de 15 m/s (testes com duração mínima de 60 minutos).

Através da medição do potencial de circuito aberto foi possível monitorar as características eletroquímicas do aço inoxidável nitrogenado durante os testes de erosão-corrosão. A **figura 4.135** apresenta o potencial medido durante um tempo total de 90 minutos, em intervalos de 15 minutos. O potencial na incidência normal é mais nobre (de -0,30 a -0,35V) que na incidência oblíqua (de -0,40 a -0,45 V). A menor área anódica na incidência a 90° pode ser o motivo para tal comportamento. Não foram observadas diferenças no potencial de circuito aberto entre os dois tipos de nitrogação. Os parâmetros de pressão, tempo e temperatura de tratamento não produziram diferenças significativas nas propriedades eletroquímicas em condições de erosão-corrosão testadas.

A **figura 4.136** apresenta o efeito da erosão na corrosão. A adição de areia ao jato de água do mar provoca a destruição da camada passivadora, característica dos aços inoxidáveis, resultando em uma superfície anodicamente ativa, como observado por Hu e Neville, 2004. A formação e destruição da camada passivadora poderia resultar em algum aumento na taxa de erosão, e, conseqüentemente, algum efeito sinérgico, o que não foi observado. O intervalo de tempo médio entre os impactos pode não ter sido suficiente para a repassivação do material (Hussain e Robinson, 2004). A capacidade de repassivação do material e a frequência de impactos das partículas sobre a camada são parâmetros importantes na sinergia entre erosão-corrosão.

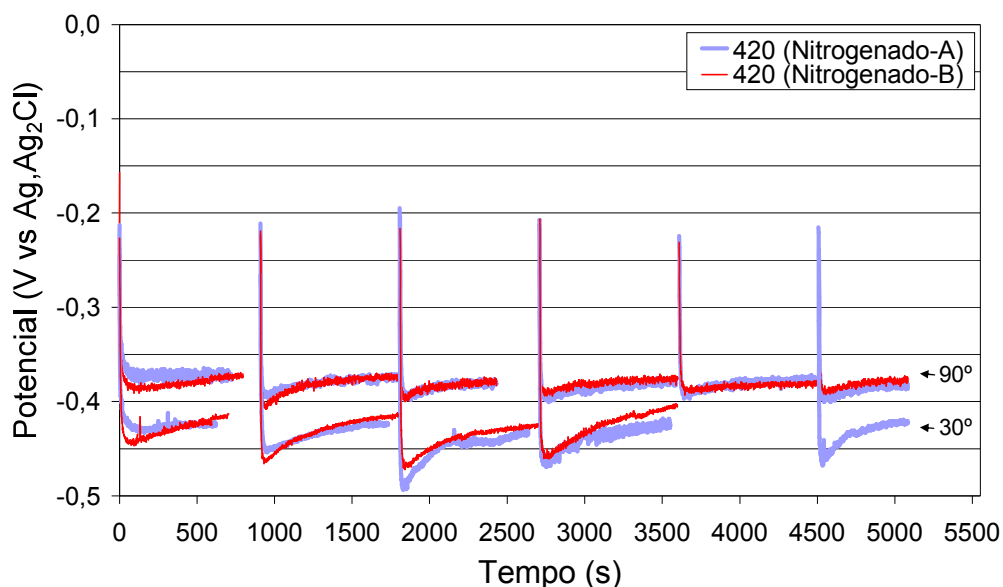


Figura 4.135 – Potencial de circuito aberto em amostras do aço ABNT 420, jato de água do mar com 6% (peso) de areia com granulometria 300-600 μm , velocidade média de 15 m/s e ângulos de incidência de 30° e 90°.

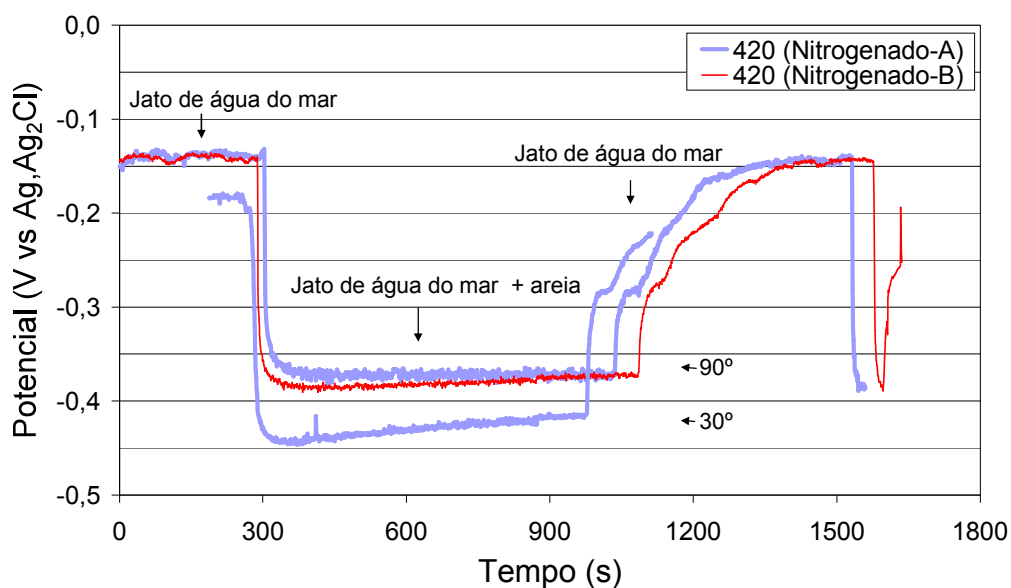


Figura 4.136 – Potencial de circuito aberto em amostras do aço ABNT 420, jato de água do mar e jato de água do mar com 6% (peso) de areia com granulometria 300-600 μm , velocidade média de 15 m/s e ângulos de incidência de 30° e 90°.

Observa-se que o potencial e corrente de corrosão do aço ABNT 420 na condição ativa é equivalente ao do aço ABNT 8550 (**figuras 4.119 e 4.120**). Na ausência do fluxo de areia, o material se passiva, voltando a apresentar potencial de circuito aberto originais, isto é, mais

nobres. A influência do ângulo de incidência no potencial é observada, tanto em condições de fluxo de água, quanto em condições de fluxo de água com areia (**figura 4.136**).

O efeito da erosão na corrente de corrosão pode ser observado nas curvas de polarização apresentadas na **figura 4.137**. Um aumento na corrente de corrosão de quase uma ordem de grandeza é observado. Este efeito aditivo está relacionado à despassivação do material e ao efeito galvânico com a incidência do jato erosivo. Nenhuma diferença visível foi observada no comportamento eletroquímico do aço ABNT 420 submetido aos tratamentos de nitrogação A e B.

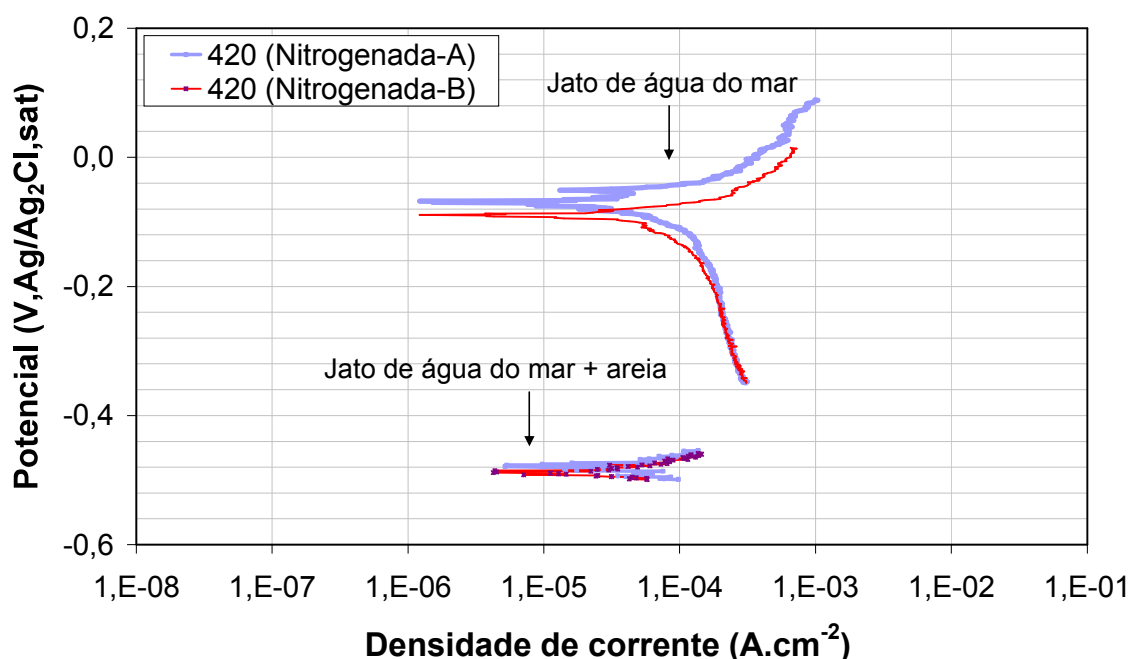


Figura 4.137 – Curvas de polarização potenciodinâmicas em amostras do aço ABNT 420, obtidas em condições de jato de água do mar e jato de água do mar com 6% (peso) de areia, com granulometria 300-600 μm , velocidade de 6 m/s e ângulo de incidência de 30°.

4.4.4 Conclusões Parciais

- A infra-estrutura projetada e construída para a realização dos ensaios de erosão e erosão-corrosão permitiu avaliar os diferentes materiais selecionados neste trabalho. Além das características puramente erosivas, o equipamento também permitiu avaliar características eletroquímicas e, assim, determinar o efeito sinérgico entre estes dois processos.

- No método do jato foi possível avaliar o efeito da velocidade de impacto, da concentração e do ângulo de incidência das partículas na resistência a erosão.
- O aço ABNT 8550 apresentou comportamento dútil nas condições avaliadas.
- Estatisticamente não existem diferenças na resistência à erosão do aço ABNT 8550 com a microestrutura ferrítica-perlítica e microestrutura martensítica.
- A taxa de desgaste medida pelo método gravimétrico é diretamente proporcional a taxa de aumento de área do perfil longitudinal da cratera de desgaste.
- Amostras do aço ABNT 8550 nitretado apresentaram uma taxa de desgaste sistematicamente menor que aquela observada em amostras sem nitretação.
- Em ângulos rasos, a taxa de desgaste da camada branca é sistematicamente menor do que a da zona de difusão e a do substrato.
- Todavia, na incidência normal, este comportamento se inverte, ficando evidente o aspecto frágil da camada branca e o dútil da zona de difusão.
- A taxa de desgaste (g/g) dos revestimentos de CrN e AlCrN é menor do que a taxa de desgaste de amostras nitretadas, com ou sem camada branca.
- Os revestimentos apresentaram um comportamento frágil, com mecanismos de desgaste caracterizado pela quebra pontual do revestimento.
- Estatisticamente, os dois revestimentos apresentam o mesmo desempenho com relação a erosão.
- O tipo de substrato não teve influencia significativa no desempenho dos revestimentos.
- A menor taxa de erosão foi observada para os revestimentos, seguida das amostras nitretadas, com melhoria na resistência a erosão do aço ABNT 8550 variando de 3 a 25 vezes.

- Na incidência oblíqua (30°), não existindo eventos de desgaste no modo frágil, observa-se uma relação linear entre a taxa de desgaste erosivo e a dureza do material.
- Na incidência normal, um aumento na dureza pode levar, ou não, a uma maior resistência à erosão, como o observado para as amostras beneficiadas e recozidas do aço ABNT 8550.
- Estatisticamente não existem diferenças entre os resultados de erosão e os de erosão-corrosão sugerindo que, nas condições testadas, não houve sinergia.
- Nota-se uma equivalência entre os resultados obtidos por perda de massa e os obtidos por interferometria laser.
- A infra-estrutura projetada e construída para a realização dos ensaios de erosão e erosão-corrosão permitiu avaliar os diferentes materiais selecionados neste trabalho.
- Foi possível identificar o nível de interação entre a erosão e corrosão, e avaliar a contribuição de cada um destes processos na sinergia.
- Através da medição do potencial de circuito aberto foi possível monitorar as características eletroquímicas dos diferentes materiais testados em erosão-corrosão. O acompanhamento deste potencial pode dar indícios da formação ou a ruptura de filmes protetores.
- As amostras nitrogenadas do aço ABNT 420 apresentaram um comportamento intermediário em relação à resistência à erosão do aço ABNT 8550, com e sem nitretação.
- As maiores taxas de desgaste para o aço ABNT 420 nitrogenado foram obtidas com ângulo de incidência de 30° e as menores para o ângulo de 90° , indicando o comportamento dútil deste material.
- Os diferentes parâmetros de pressão, tempo e temperatura de tratamento utilizados na produção das amostras do aço ABNT 420 nitrogenado não resultaram em diferenças significativas na taxa de desgaste e nas propriedades eletroquímicas em condições de erosão-corrosão.

4.5 – Testes de erosão cavitacional

Neste item são apresentados e discutidos os resultados de erosão cavitacional em amostras nitretadas e amostras revestidas do aço ABNT 8550. Nas amostras nitretadas foram avaliados os efeitos da camada branca, bem como o efeito da microestrutura anterior sobre a resistência à cavitação. Ainda com relação à nitretação, foram avaliados o efeito dos parâmetros de tempo e teor de nitrogênio da nitretação. Os revestimentos avaliados foram o CrN e o AlCrN, os quais foram depositados sobre o aço ABNT 8550 nitretado, com remoção prévia da camada branca.

Foram utilizados dois métodos de avaliação da erosão por cavitação das diferentes amostras testadas, quais sejam: o gravimétrico e a medição da profundidade média de desgaste por interferometria. A norma ASTM G-32-98 sugere que os dados de perda de massa sejam convertidos em perda de volume, e apresentados na forma de profundidade média de erosão. O motivo disso é que materiais de diferentes densidades podem apresentar a mesma perda de massa, mas diferentes taxas de erosão. Neste caso, a profundidade média de erosão foi medida diretamente do perfil obtido na interferometria laser. Este método é mais rápido e preciso, quando comparado com a medição da perda de massa. Principalmente quando as perdas de massa são muito pequenas e requerem uma rigorosa metodologia de limpeza e secagem da amostra, bem como, uma balança com uma resolução mínima de 0,01 mg.

As amostras foram analisadas em MEV e por interferometria laser para verificar as características topográficas em diferentes estágios do desgaste. Foram medidos os parâmetros de rugosidade e geradas imagens das superfícies desgastadas.

(a) Amostras nitretadas e amostras sem nitretação

Os resultados de perda de massa acumulada com o tempo de cavitação são apresentados na **figura 4.138**. Nota-se, nesta figura, que a amostra recozida é a que apresenta as maiores perdas de massa (36 miligramas em 720 minutos). As menores perdas de massa foram medidas nas amostras nitretadas e sem camada branca (1,3 a 3,5 miligramas em 720 minutos), ou seja, perdas de massa de uma ordem de grandeza inferior. Esta redução de perda de massa das amostras sem camada branca é considerável, mesmo quando se comparado com as amostras somente beneficiadas, ou com amostras nitretadas com camada branca.

Observa-se, que a classificação e o comportamento das amostras são os mesmos quando o critério de avaliação é a perda de massa (**figura 4.138**) ou a profundidade média de desgaste (**figura 4.139**), medida por interferometria laser. Assim, qualquer um destes métodos pode ser utilizado no estudo da erosão cavitacional (método indireto).

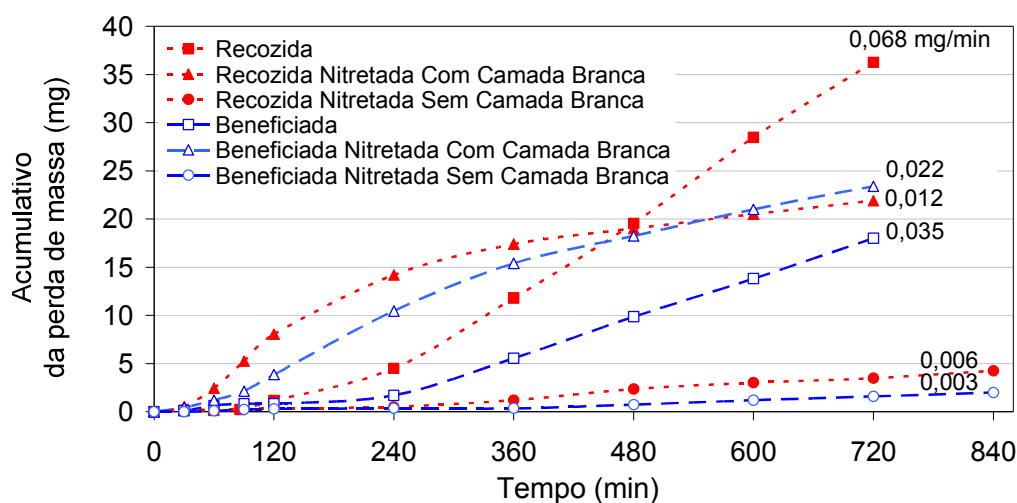


Figura 4.138 – Evolução do desgaste - perda de massa acumulada - amostras recozidas e beneficiadas, nitretadas (76% N₂ por 9 horas), com e sem camada branca (remoção mecânica).

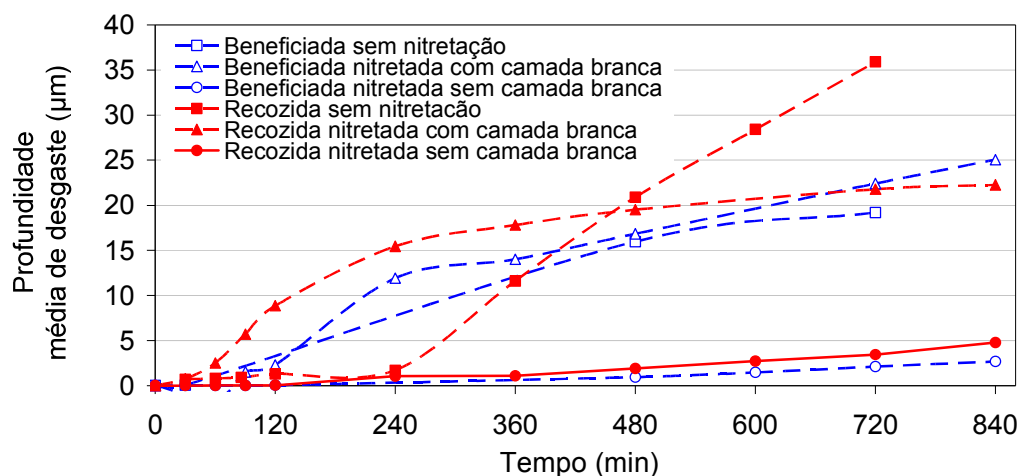


Figura 4.139 – Evolução da profundidade média de desgaste - amostras recozidas e beneficiadas, nitretadas (76% N₂ por 9 horas), com e sem camada branca (remoção mecânica).

➤ Efeito da microestrutura e da camada branca na resistência a cavitação

Analisando-se o efeito da microestrutura em amostras sem nitretação, o melhor desempenho foi observado para a amostra beneficiada. Este comportamento é atribuído à maior resistência mecânica da estrutura martensítica em relação à microestrutura ferrítica/perlítica. Na **figura 4.140** são apresentados os aspectos topográficos típicos de amostras recozidas e de amostras beneficiadas, sem nitretação.

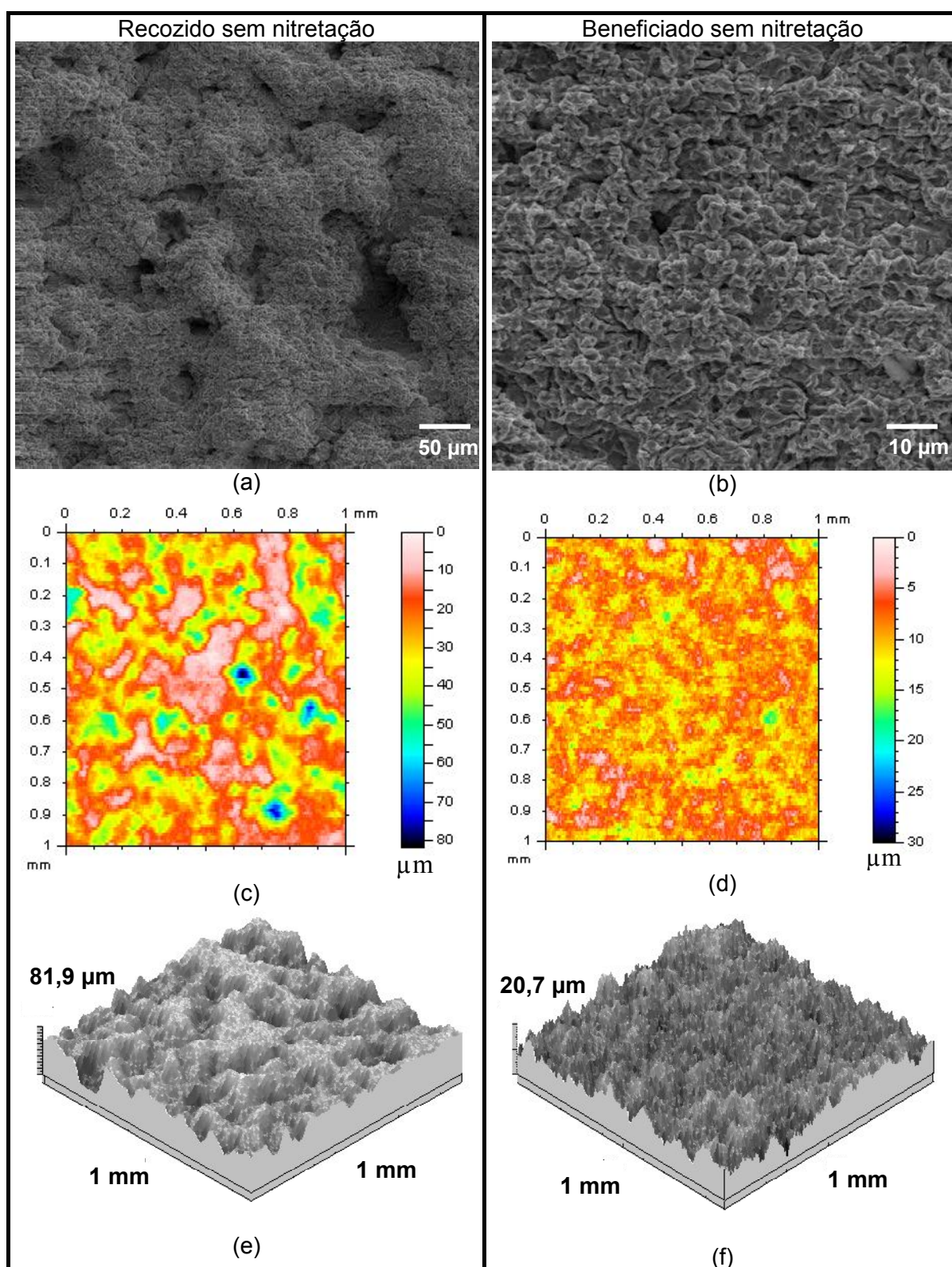


Figura 4.140 – Aspecto topográfico típico de amostras do aço ABNT 8550 apenas recozidas e beneficiadas, sem nitretação, 720 minutos de teste de cavitação, (a) e (b) MEV, (c) e (d) diagrama de nível, (e) e (f) topografia tridimensional.

A amostra recozida parece ser atacada em regiões preferenciais, apresentando cavidades de desgaste de até 80 μm após 720 minutos de ensaio, contra 20 μm nas amostras beneficiadas. Na literatura são encontrados valores de taxa de desgaste por cavitação, método indireto, equivalentes aos obtidos neste trabalho (**figura 4.138**). Por exemplo, a estrutura ferrítica/perlítica do aço ABNT 1045 possui uma taxa de 0,060 miligramas por minuto (Cuppari, 2002).

Nas amostras nitretadas e com camada branca, o período de incubação é muito curto, seguido de um rápido crescimento da perda de massa. Quanto ao efeito da microestrutura nestas amostras, após 360 minutos de teste, a microestrutura ferrítica/perlítica apresenta um melhor desempenho quanto à cavitação. Os valores de taxa de desgaste estabilizam em 0,012 miligramas por minuto, para a microestrutura ferrítica/perlítica e, 0,022 miligramas por minuto, para a microestrutura martensítica, ou seja, quase o dobro (**figura 4.138**). O melhor desempenho das amostras recozidas com camada branca pode estar associada a maior capacidade da microestrutura ferrítica/perlítica reter trincas de maiores dimensões.

Nas amostras sem camada branca, observa-se uma inversão da classificação obtida com camada branca. O estágio de incubação é mais longo e as taxas de desgaste bem menores. Neste caso, a amostra beneficiada foi a que apresentou a menor taxa de desgaste, isto é, 0,003 miligramas por minuto. A taxa de desgaste da amostra recozida foi de 0,006 miligramas por minuto (**figura 4.138**).

Analisando-se a dinâmica da taxa de desgaste, para as diferentes amostras estudadas, é notória a presença de picos na taxa de remoção de matéria nos estágios iniciais para as amostras contendo camada branca (**figura 4.141**). Amostras sem camada branca não desenvolveram picos significativos de taxa de desgaste.

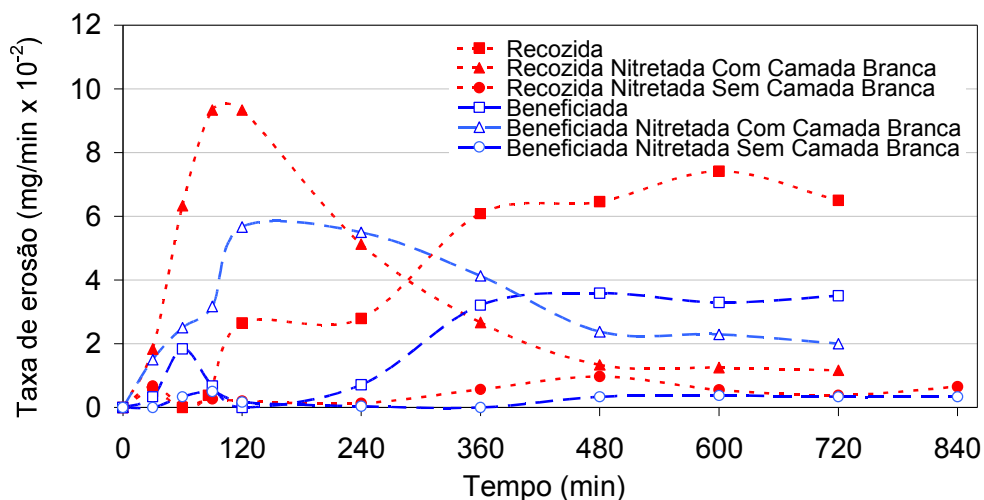


Figura 4.141 – Evolução do desgaste - taxa de erosão – em amostras recozidas, beneficiadas e nitretadas, com e sem camada branca.

Após cerca de 8 horas (480 minutos), a taxa de desgaste em amostras com camada branca estabiliza-se em valores muito inferiores aos observados no início.

Os mecanismos de degradação das superfícies cavitadas são apresentados na **figura 4.142 e 4.143**. As superfícies de amostras nitretadas com camada branca desenvolvem cavidades apreciáveis após 1 hora de teste, observáveis mesmo em baixos aumentos. Estas cavidades são formadas pelo desenvolvimento de microtrincas dentro da camada branca, que, após 4 horas de teste, resultam em uma topografia menos rugosa. Nas amostras em que a camada branca foi removida, não foram observadas cavidades. Todavia, após 8 horas de teste podem ser notadas algumas depressões com dimensões muito inferiores às observadas nas amostras com camada branca.

O melhor desempenho das amostras que tiveram suas camadas brancas removidas é evidente quando a profundidade da região danificada pela cavitação é analisada (**figura 4.144**). A profundidade da região desgastada é uma ordem de grandeza inferior nas amostras sem camada branca. A profundidade média na região desgastada das amostras com camada branca foi de 23,1 μm para a amostra beneficiada e de 21,8 μm para a amostra recozida, ou seja, valores inferiores ao da espessura da camada branca destas amostras, cerca de 30 μm .

Com a quase total remoção da camada branca, os valores de taxa de desgaste tendem a valores das amostras em que esta camada foi removida previamente. De qualquer modo, seja nos instantes iniciais, ou no regime estacionário da taxa de desgaste, fica evidente o efeito maléfico da camada branca na cavitação, podendo-se sugerir, que, na medida do possível, ela seja evitada, ou então removida. Segundo Bell *et al.* (2000), uma camada branca polifásica, formada pelas fases ε (Fe_{2-3}N) e γ' (Fe_4N), pode ser prejudicial para as propriedades tribológicas, particularmente em condições de impacto. O motivo é a presença de grandes tensões internas na região de transição das fases presentes. Além disso, a presença de poros na camada branca pode contribuir para a geração de trincas e, conseqüentemente, o lascamento (Karamis, 1991).

Nas amostras em que a camada branca foi removida, obteve-se uma região formada basicamente pela zona de difusão. Esta possui uma tensão residual compressiva que contribui para uma boa resistência à fadiga. O bom comportamento destas amostras com relação à cavitação pode estar relacionado a esta propriedade. Segundo Marques *et al.*, (2001), o efeito da cavitação nas superfícies é semelhante a um processo de fadiga, sendo desta forma, a resistência ao dano cavitacional determinado predominantemente pelo coeficiente de resistência à fadiga.

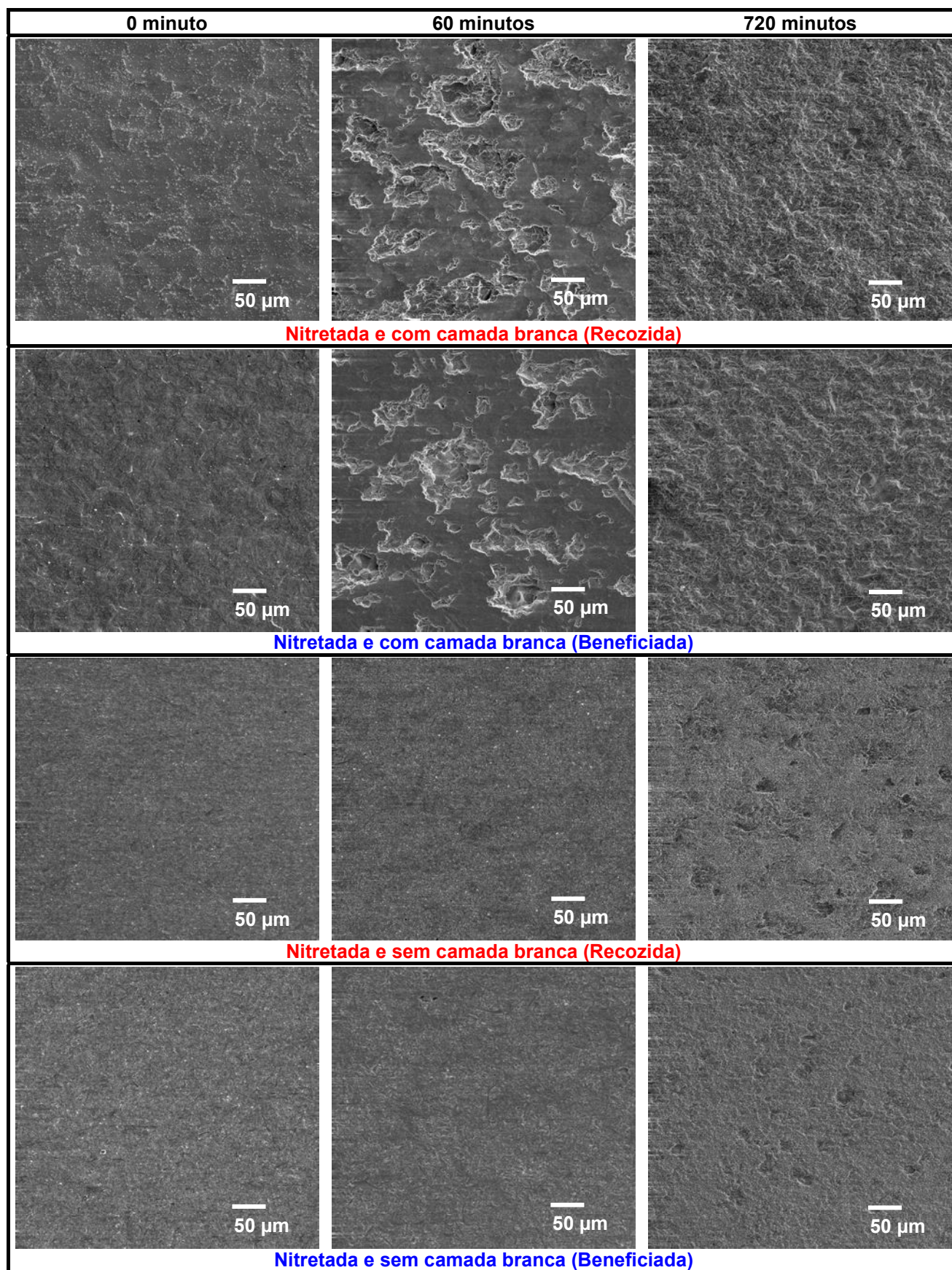


Figura 4.142 – Evolução dos mecanismos de desgaste em amostras nitretadas com e sem camada branca, tendo como microestrutura original ferrita/perlita e martensita revenida.

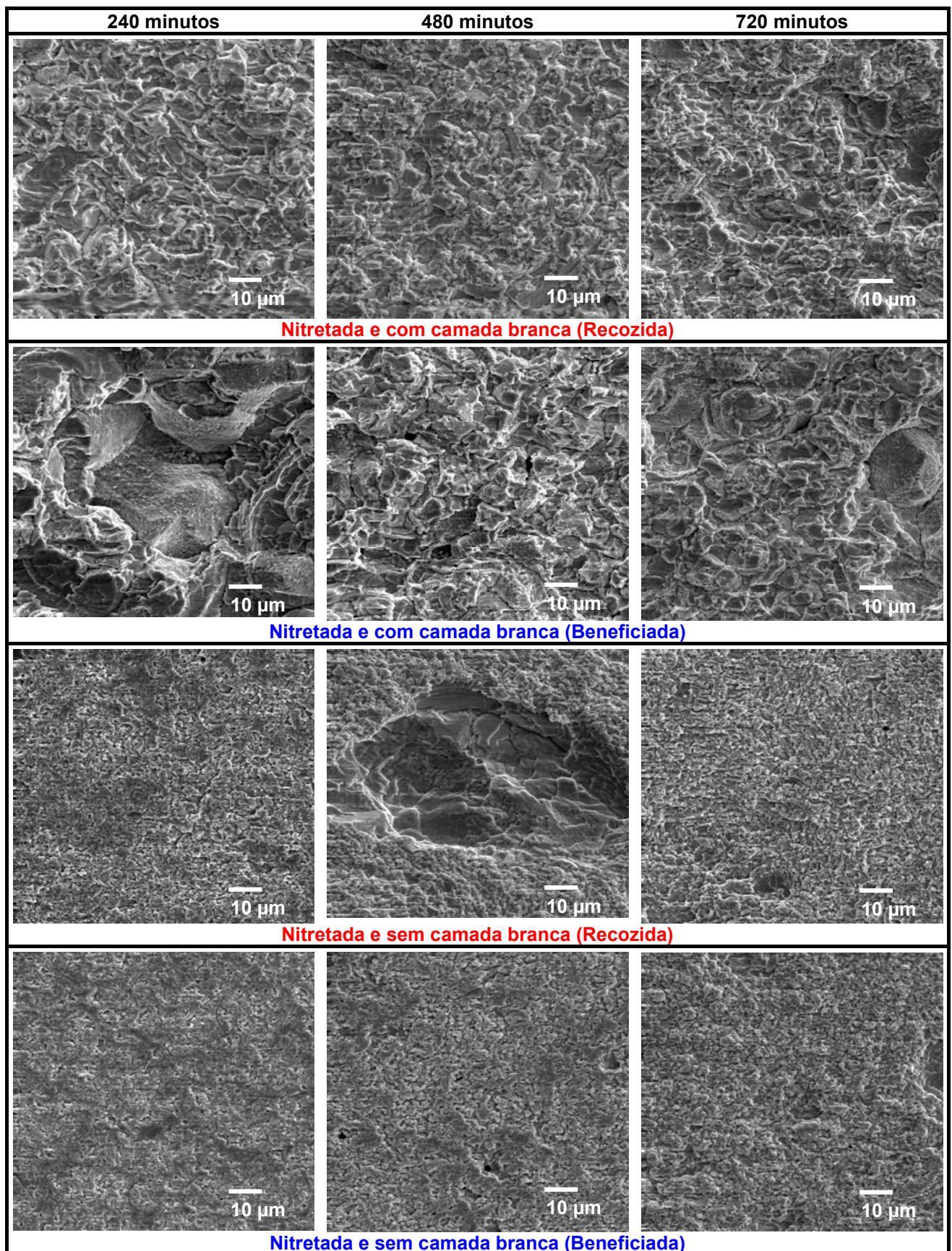


Figura 4.143 – Evolução dos mecanismos de desgaste em amostras nitretadas com e sem camada branca, tendo como microestrutura original ferrita/perlita e martensita revenida.

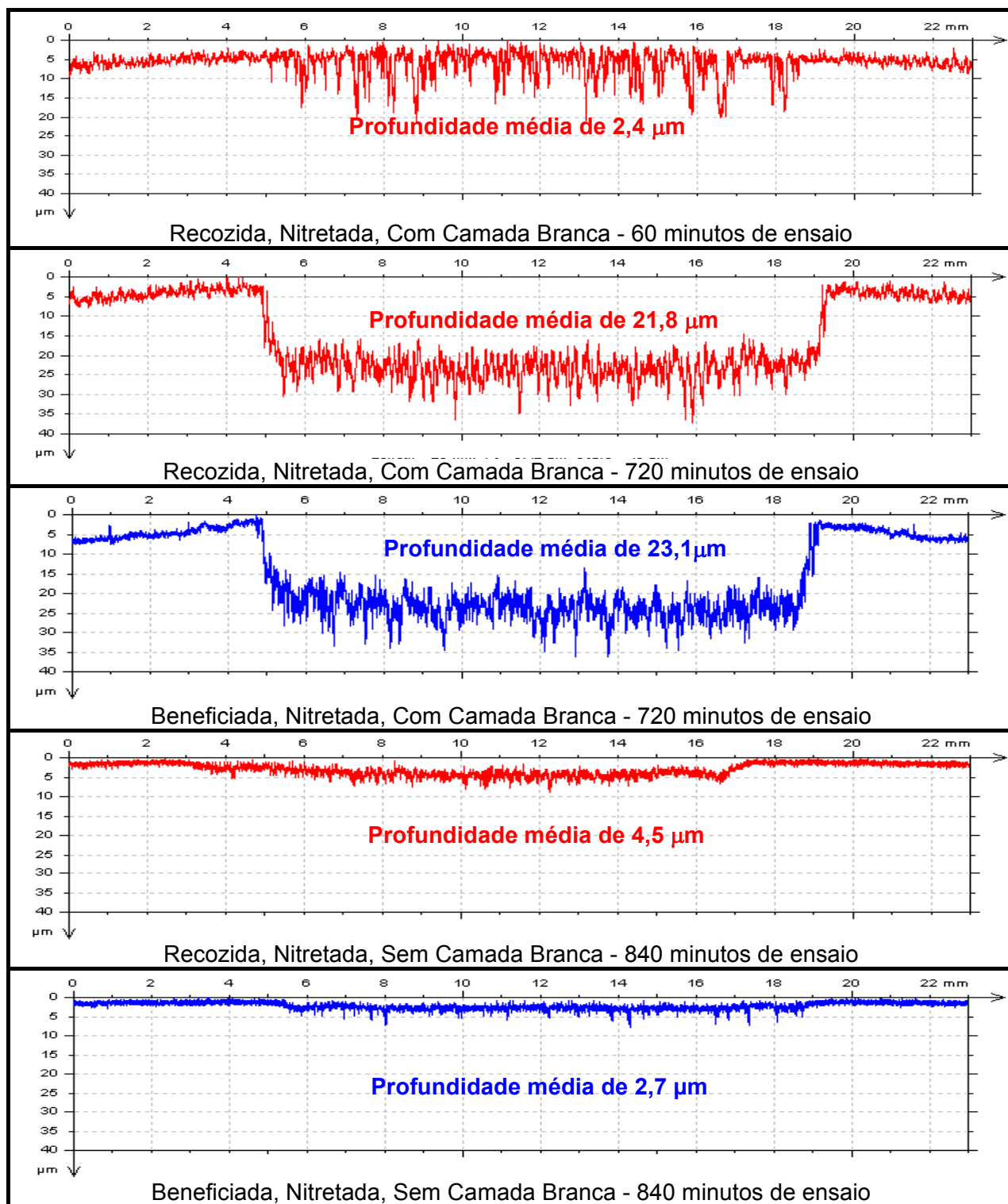


Figura 4.144 – Perfil de desgaste de amostras nitretadas, beneficiada e recozida, com e sem camada branca.

➤ **Análise das características topográficas de amostras cavitadas**

A cinética do processo erosivo para as diferentes amostras submetidas à cavitação foi determinada pela avaliação quantitativa da topografia. Foi possível desta forma, caracterizar a morfologia das superfícies e entender os mecanismos de desgaste presentes através da medição de parâmetros topográficos.

A medição do R_a (média aritmética do desvio do perfil em relação à linha de centro) e do R_q (média aritmética dos quadrados dos desvios do perfil em relação à linha média central) é utilizada para caracterizar a rugosidade e a presença de possíveis descontinuidades na superfície. Todavia, perfis de mesmo R_a ou R_q podem apresentar diferentes formas e, conseqüentemente, diferentes comportamentos ao desgaste. Parâmetros estatísticos podem ser utilizados para uma melhor caracterização destes perfis. Como por exemplo, os coeficientes de assimetria (C_s) e de curtose (C_k), que descrevem a morfologia e distribuição das alturas na superfície com relação à presença de picos ou vales (**figura 4.145**).

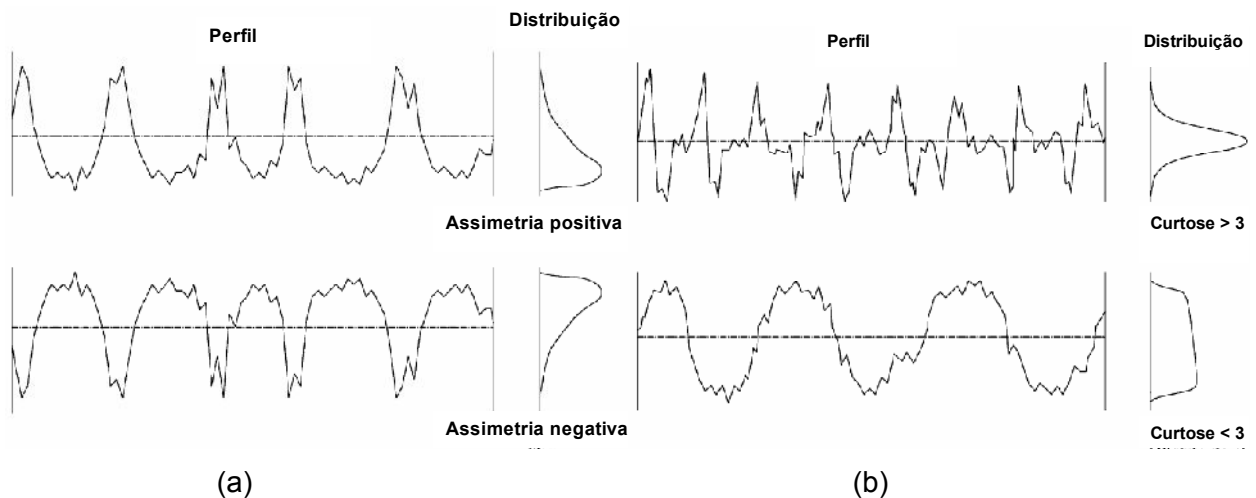


Figura 4.145 – Representação dos parâmetros de rugosidade, (a) coeficiente de assimetria, C_s e (b) coeficiente de curtose, C_k (Gadelmawla *et al.*, 2002).

O coeficiente de assimetria (C_s) é uma medida da assimetria da curva de distribuição das amplitudes de um perfil. Se negativo, as amplitudes de maior frequência possuem valores menores que a média. Isto é um indicativo de um perfil do tipo platô. Se positivo, as amplitudes de maior frequência possuem valores maiores que a média, caracterizando um perfil com presença de picos com baixa densidade de material, como mostrado na **figura 4.145a**.

O coeficiente de curtose (Ck) é uma medida do grau de achatamento da função densidade de probabilidade das alturas. Um $Ck < 3$ caracteriza um achatamento da distribuição, isto é, diferentes picos ou vales ocorreram numa frequência similar. Se $Ck > 3$ ocorre uma centralização da distribuição, isto é, o tamanho dos diversos picos ou vales apresentam valores próximos da média. Se a distribuição das alturas segue uma distribuição normal, o valor do grau de achatamento é igual a 3 e o coeficiente de assimetria igual a zero (**figura 4.145b**).

Os mecanismos e taxas de desgaste podem ser descritos pelos parâmetros Ra, Cs e Ck. A seguir, são mostradas as evoluções destes parâmetros de rugosidade com o tempo de ensaio. A **figura 4.146** mostra a evolução do parâmetro de rugosidade Sa com o tempo de ensaio, de amostras recozidas e beneficiadas, nitretadas, com e sem camada branca. Nota-se que as curvas da evolução da rugosidade mostraram o mesmo comportamento observado nas curvas de taxa de desgaste (**figura 4.141**). A classificação relativa não mudou ao usar parâmetros topográficos.

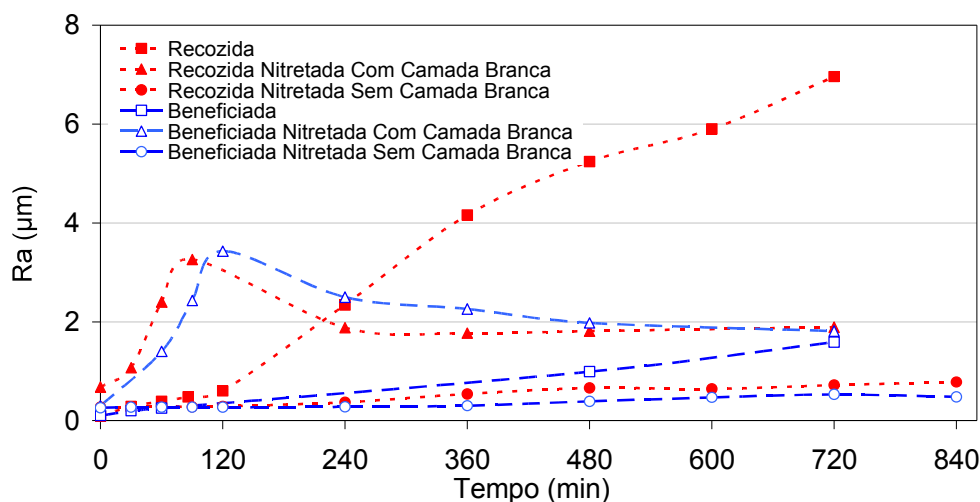


Figura 4.146 – Evolução do parâmetro de rugosidade (Ra) com o tempo de ensaio - amostras recozidas e beneficiadas, nitretadas, com e sem camada branca.

As **figuras 4.147 e 4.148** apresentam a evolução dos coeficientes de assimetria (Cs) e de curtose (Ck) nos ensaios de cavitação. Observam-se grandes flutuações nos estágios iniciais do desgaste, principalmente para a amostra recozida e para as amostras nitretadas com camada branca, seguido de uma estabilização após 2 horas de teste. Deste modo, todas as amostras estabilizam-se com valores do coeficiente de assimetria negativo, indicativo da presença de vales (ver figura 4.145a). Os valores do coeficiente de curtose por sua vez estabilizam-se em torno de 3, indicando uma distribuição normal de picos ou vales. A amostra nitretada sem camada branca, com microestrutura beneficiada, foi a única que não apresentou

um comportamento estável depois de 2 horas de ensaio, principalmente com relação ao coeficiente de curtose.

Os valores do coeficiente de assimetria (C_s) para a amostra recozida sem nitretação indicam, nos primeiros instantes, a formação de picos ($C_s > 0$). Isto também foi observado nos perfis de topografia desta amostra, que mostraram o deslocamento de material para cima da linha média. Este comportamento inicial só foi verificado nesta amostra, recozida sem nitretação, sugerindo uma intensa e progressiva deformação plástica, sem nenhuma perda de massa. Após uma hora de teste, observa-se uma inversão ($C_s < 0$), indicando a formação de vales. Isto sugere perda de material com formação de vales, como pode ser visto na **figura 4.140**. As diferentes taxas de deformação entre ferrita e perlita podem ter contribuído para a formação deste tipo de topografia.

A amostra beneficiada, sem nitretação, apresentou maior quantidade de picos no início. Com a evolução do desgaste, estes picos foram destruídos, passando a apresentar uma topografia com igual distribuição de picos e vales.

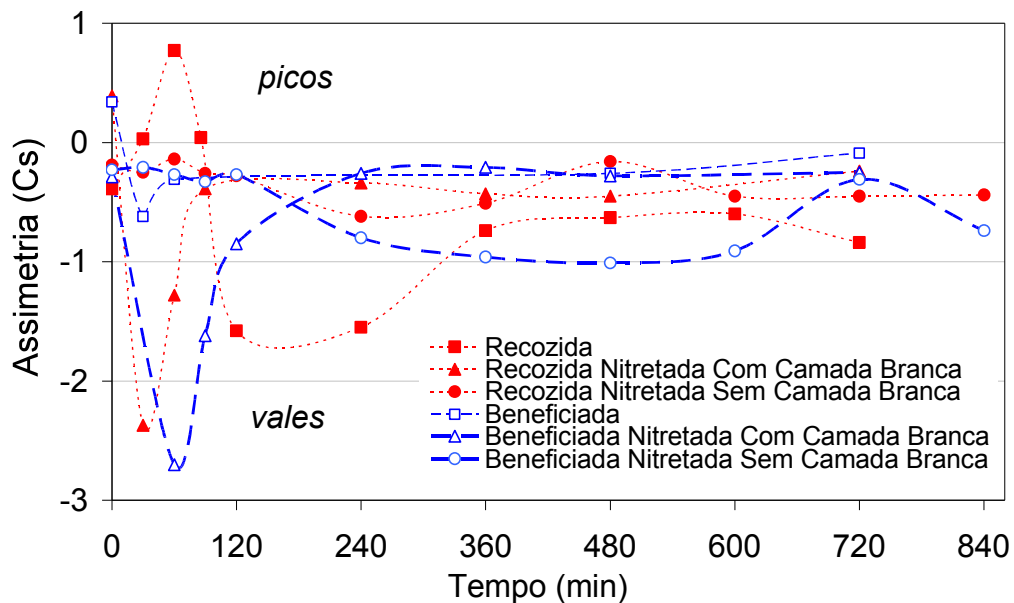


Figura 4.147 – Evolução do coeficiente de assimetria (C_s) com o tempo de ensaio - amostras recozidas e beneficiadas, nitretadas, com e sem de camada branca.

Elevados valores absolutos dos coeficientes de assimetria ($C_s < 0$) e de curtose ($C_k > 3$) são observados nos estágios iniciais de desgaste em amostras com camada branca (**figuras 1.146 e 1.147**). Isto é um indicativo de formação de vales, como o confirmado na **figura 4.142**, onde são observadas formações de cavidades de desgaste na camada branca.

A amostra nitretada e sem camada branca (microestrutura recozida) apresentou a menor variação na topografia, mantendo-se ao longo do processo de erosão com valores praticamente constantes de R_a , C_s e C_k como observado na **figura 4.152**.

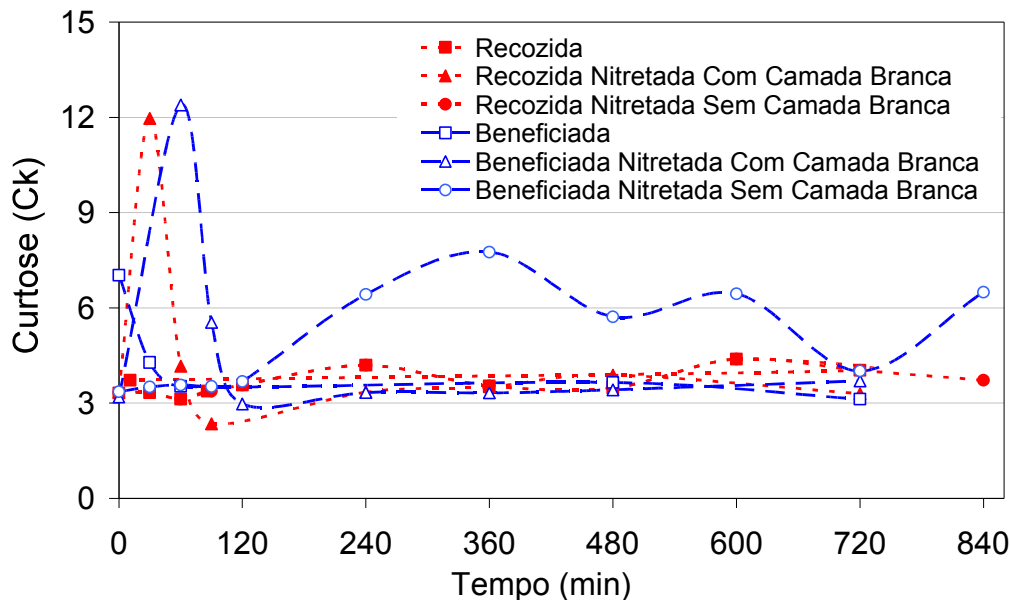


Figura 4.148 – Evolução do coeficiente de curtose (C_k) com o tempo de ensaio - amostras recozidas e beneficiadas, nitretadas, com e sem camada branca.

A representação gráfica, cujas coordenadas são os coeficientes de assimetria (C_s) e de curtose (C_k), é definida como espaço morfológico (De Mello, 1985). Neste espaço são identificadas regiões características que podem ser correlacionadas com o desgaste. No espaço morfológico também são identificadas duas regiões, sendo uma matematicamente impossível e outra fisicamente improvável. Uma sucessão de pontos no espaço morfológico determina o caminho de evolução do estado topográfico de superfícies sujeitas à abrasão (De Mello, 1985).

Na **figura 4.149** observa-se um grupo de pontos que delimitam uma região bem definida no espaço morfológico. Estes pontos determinam o domínio dentro do espaço morfológico das amostras testadas sob o efeito da cavitação. As **figuras de 4.150 a 4.155**, mostram o domínio para cada tipo de amostra testada, bem como a indicação da evolução do estado topográfico. De Mello (1985) identificou para o desgaste abrasivo a três corpos, que os menores domínios no espaço morfológico correspondem às menores taxas de desgaste. Comparando-se as taxas de desgaste por cavitação das amostras testadas com os respectivos domínios dentro do espaço morfológico, observa-se que as menores taxas de desgaste correspondem também aos menores domínios. As amostras nitretadas, sem camada branca, beneficiada e recozida, foram as que apresentaram os menores domínios, sendo o da

recozida, o menor. O espaço morfológico forneceu uma boa ilustração da resistência à erosão e das mudanças que ocorrem na topografia em função do tempo de ensaio de materiais submetidos à cavitação.

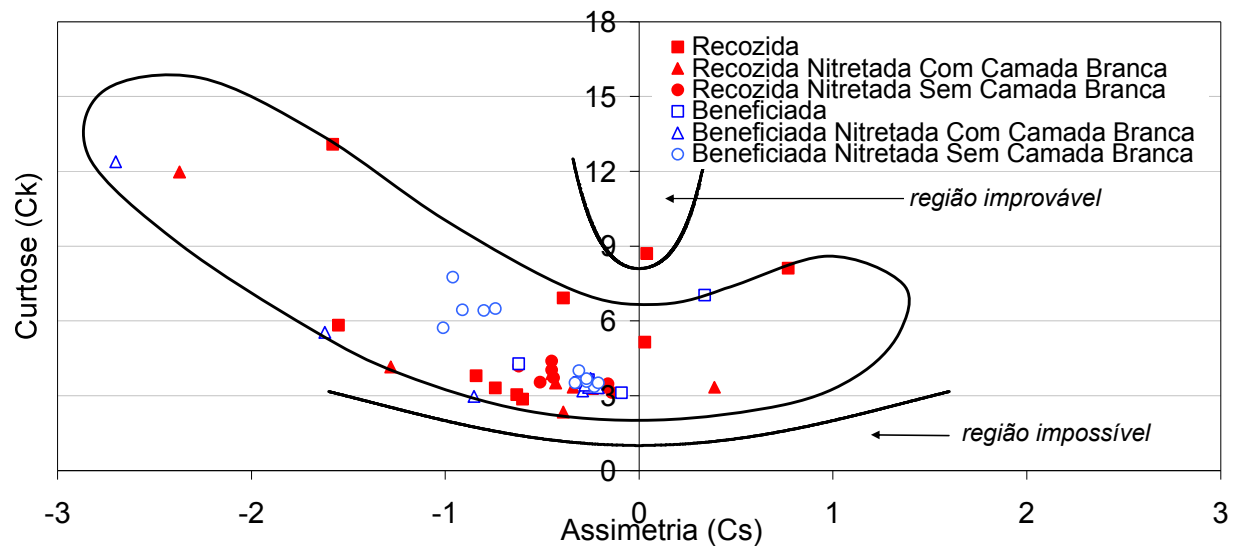


Figura 4.149 – Domínio dentro do espaço morfológico de amostras recozidas e beneficiadas, nitretadas, com e sem camada branca, submetidas à cavitação.

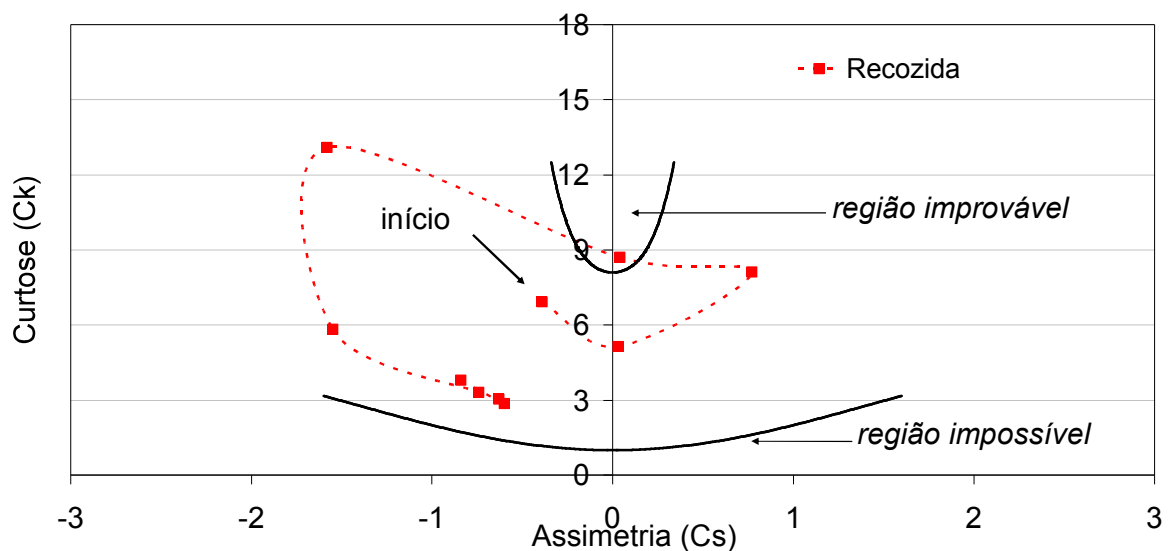


Figura 4.150 – Espaço morfológico com caminho de evolução do estado topográfico da superfície de uma amostra do aço ABNT 8550 recozido submetido à cavitação.

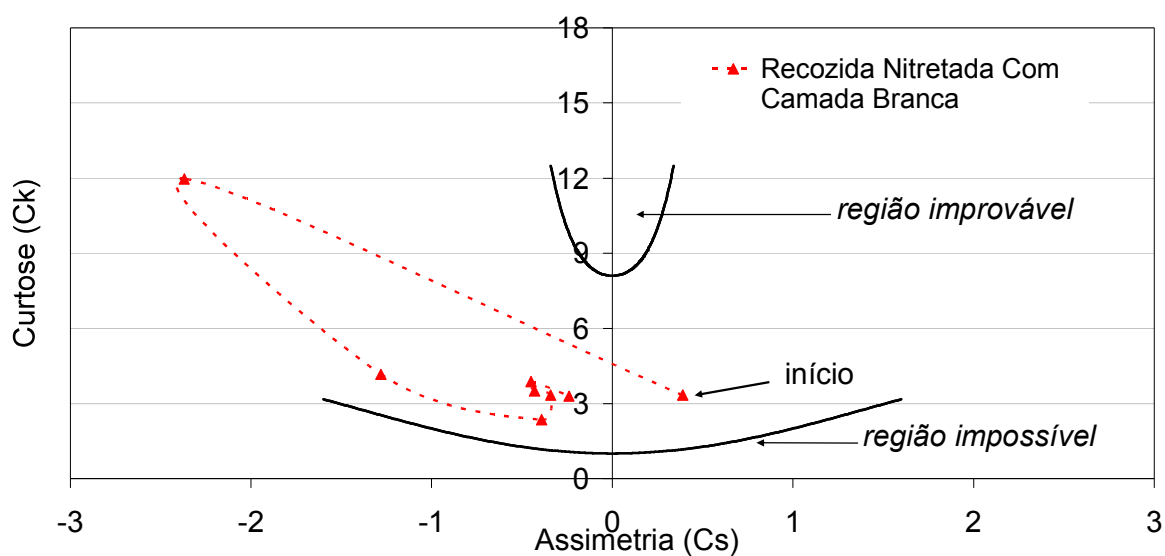


Figura 4.151 – Espaço morfológico com caminho de evolução do estado topográfico da superfície de uma amostra do aço ABNT 8550 recozido, nitretado e com camada branca, submetido à cavitação.

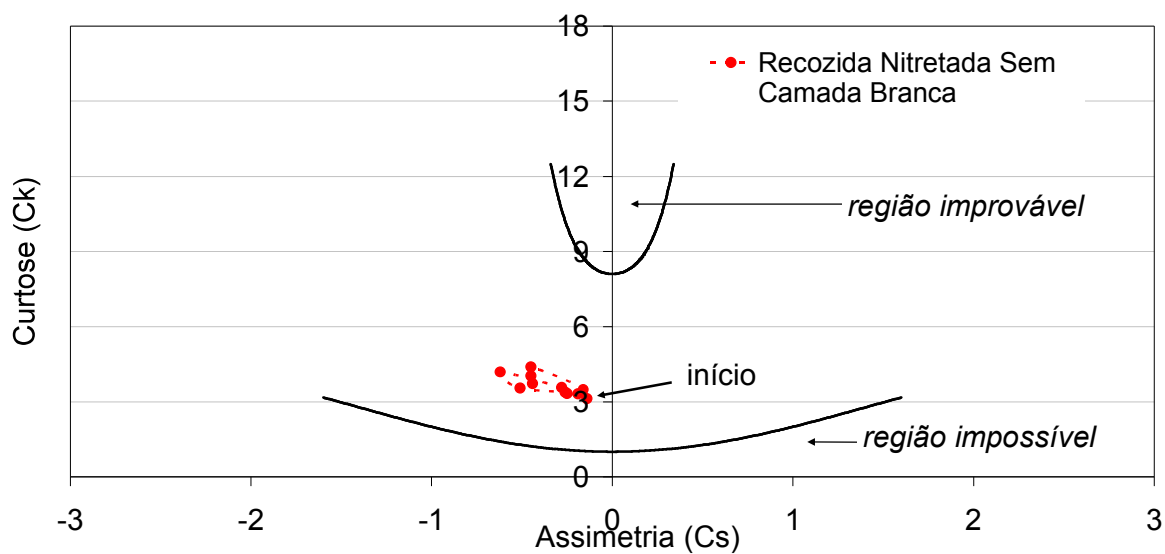


Figura 4.152 – Espaço morfológico com caminho de evolução do estado topográfico da superfície de uma amostra do aço ABNT 8550 recozido, nitretado e sem camada branca, submetido à cavitação.

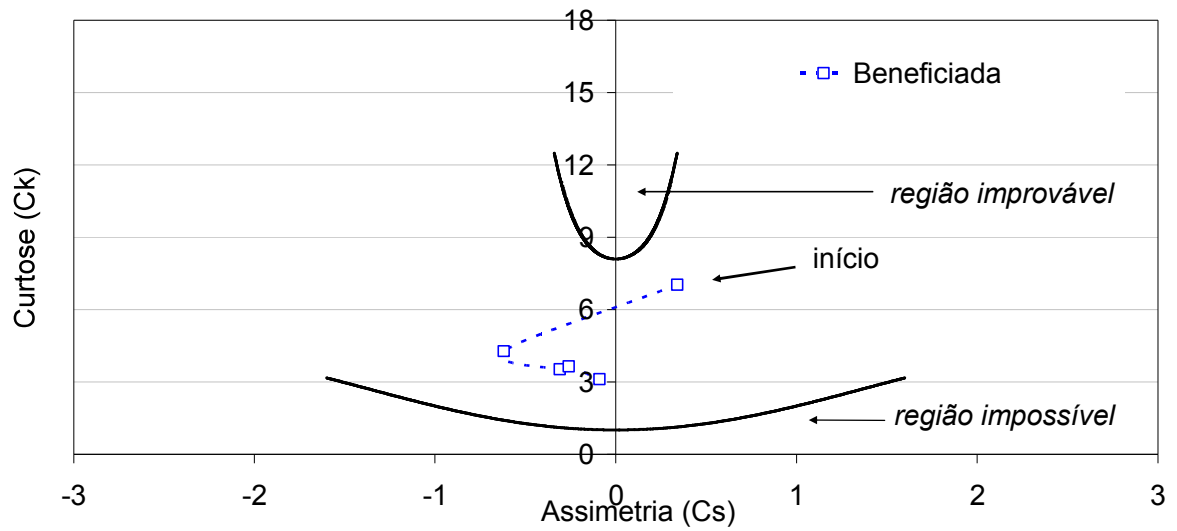


Figura 4.153 – Espaço morfológico com caminho de evolução do estado topográfico da superfície de uma amostra do aço ABNT 8550 beneficiada, submetido à cavitação.

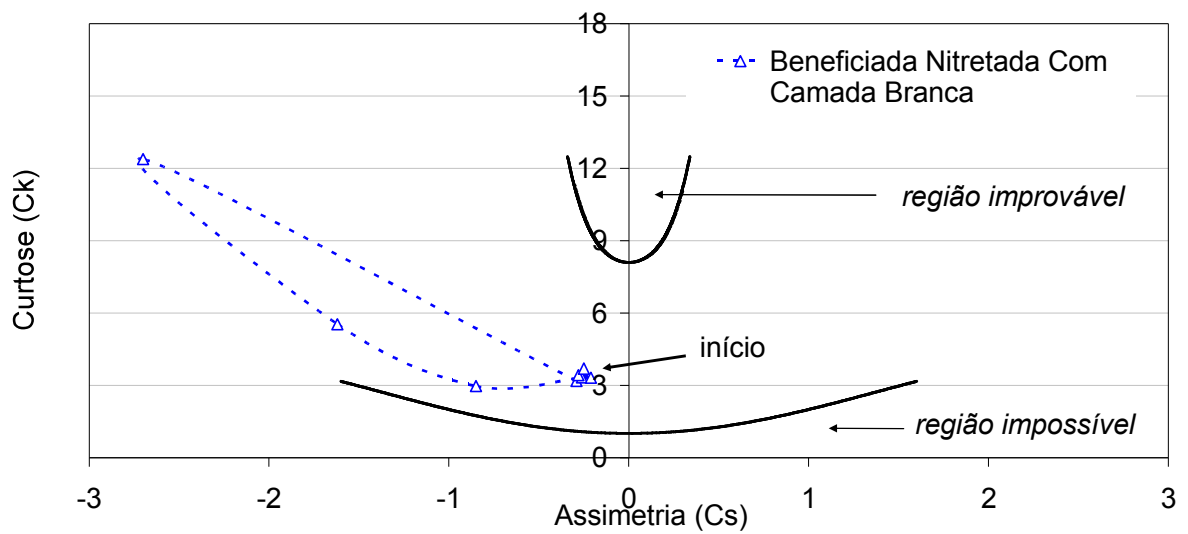


Figura 4.154 – Espaço morfológico com caminho de evolução do estado topográfico da superfície de uma amostra do aço ABNT 8550 beneficiada, nitretada e com camada branca, submetido à cavitação.

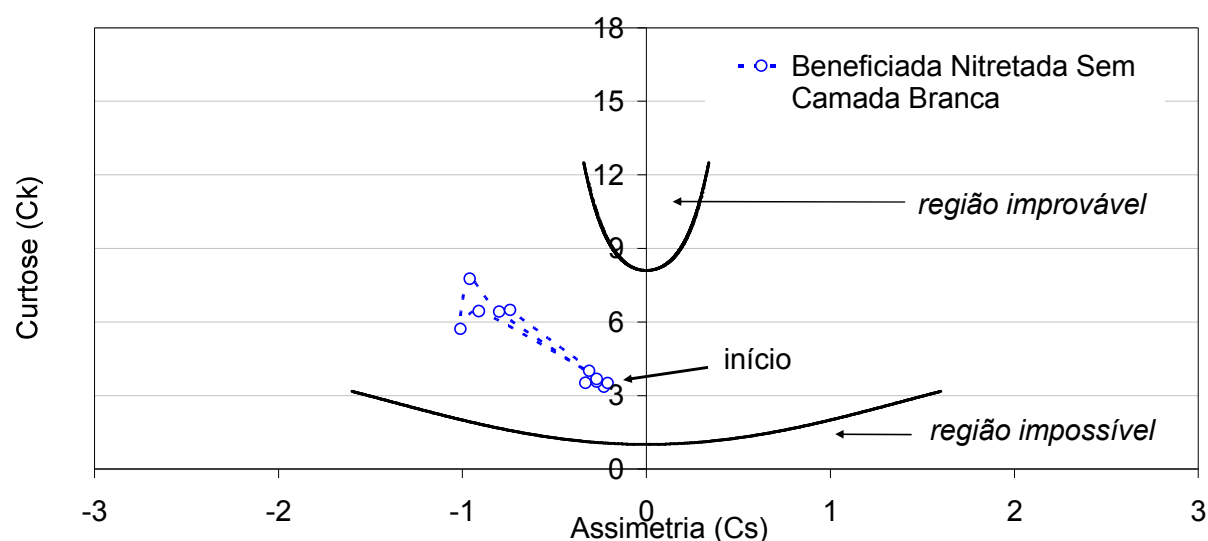


Figura 4.155 – Espaço morfológico com caminho de evolução do estado topográfico da superfície de uma amostra do aço ABNT 8550 beneficiado, nitretado e sem camada branca, submetido à cavitação.

➤ Efeito do tempo de nitretação na resistência à cavitação

São apresentados a seguir os resultados de cavitação do aço ABNT 8550 nitretado à plasma na mistura gasosa de 5% N_2 –95% H_2 por tempos de 3, 6 e 9 horas. A temperatura de nitretação em todos casos foi de 550 °C. Os resultados de perda de massa acumulada e profundidade média de desgaste com o tempo são mostrados nas **figuras 4.156 e 4.157**, respectivamente. Estes dois critérios de avaliação da resistência à cavitação resultam em uma mesma classificação das amostras. A taxa de desgaste é praticamente a mesma para todos os tempos de nitretação. Todavia, as amostras nitretadas com 6 horas de tratamento, beneficiada e recozida, apresentaram uma maior profundidade média de desgaste (**figura 4.157**). Nesta condição, as amostras apresentaram a formação de pequena camada branca com aproximadamente 3 μm na amostra beneficiada e de 5 μm na amostra recozida, **figura 4.14**, o que justifica este comportamento. A camada branca possui uma elevada taxa de desgaste e, conseqüentemente, uma maior profundidade média de desgaste quando comparado com amostras que apresentam apenas a zona de difusão.

A nitretação com mistura gasosa de 5% de N_2 aumenta em uma ordem de grandeza a resistência à cavitação, quando comparada com amostras apenas tratadas termicamente. Além disso, os resultados de amostras sem camada branca (5% de N_2) e de amostras que tiveram a camada branca removida (76% N_2) foi praticamente o mesmo (comparar **figuras 4.138 e**

4.156). O aumento da resistência mecânica e as tensões compressivas introduzidas durante a nitretação contribuem para uma melhor resistência à cavitação das superfícies nitretadas sem camada branca.

Os diferentes perfis de dureza e espessuras de camada nitretadas obtidos com a variação do tempo de nitretação com baixa concentração de nitrogênio (**figuras 4.11 a 4.15**) não tiveram influência na taxa de desgaste. Isto muito provavelmente porque as profundidades de erosão cavitacional foram muito pequenas (menores que 6 μm).

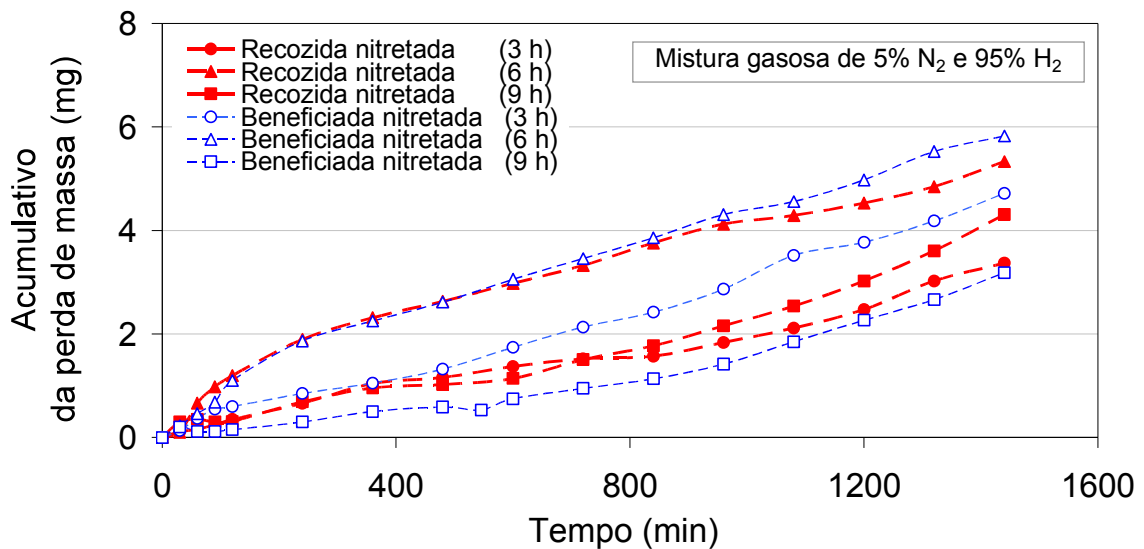


Figura 4.156 – Evolução do desgaste - perda de massa acumulada - amostras recozidas e amostras beneficiadas, nitretadas (5% N_2 por 3, 6 e 9 horas).

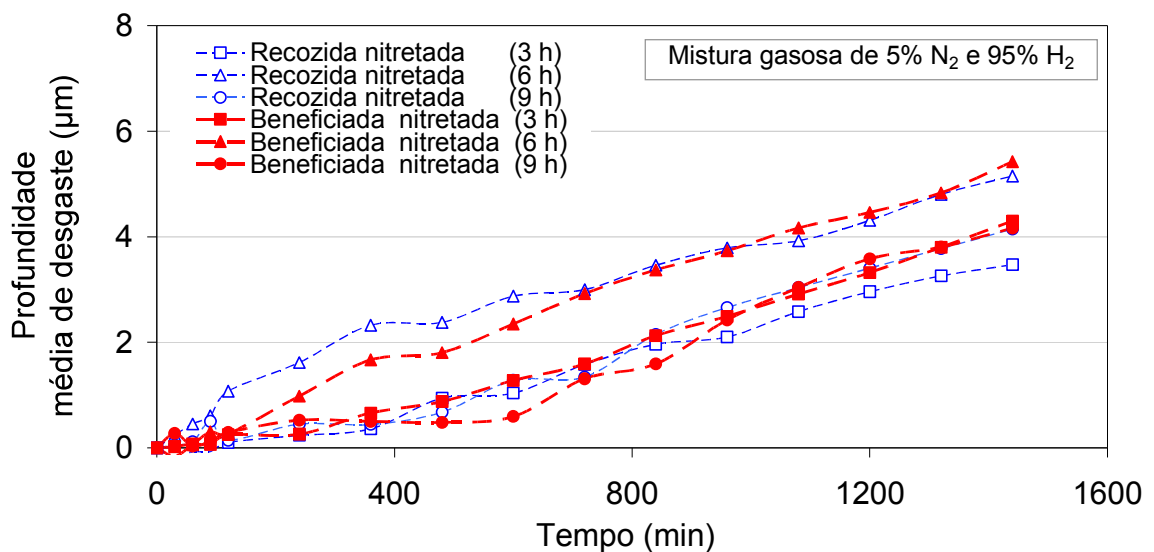


Figura 4.157 – Evolução da profundidade média de desgaste - amostras recozidas e amostras beneficiadas, nitretadas (5% N_2 por 3, 6 e 9 horas).

Nas amostras nitretadas com 5% de N_2 , as taxas de desgaste por cavitação são muito próximas. Todavia, uma análise da topografia feita em MEV (**4.158**) revela que a amostra recozida consegue, depois de 18 horas de teste, manter uma quantidade maior da superfície original, quando comparada com a amostra beneficiada.

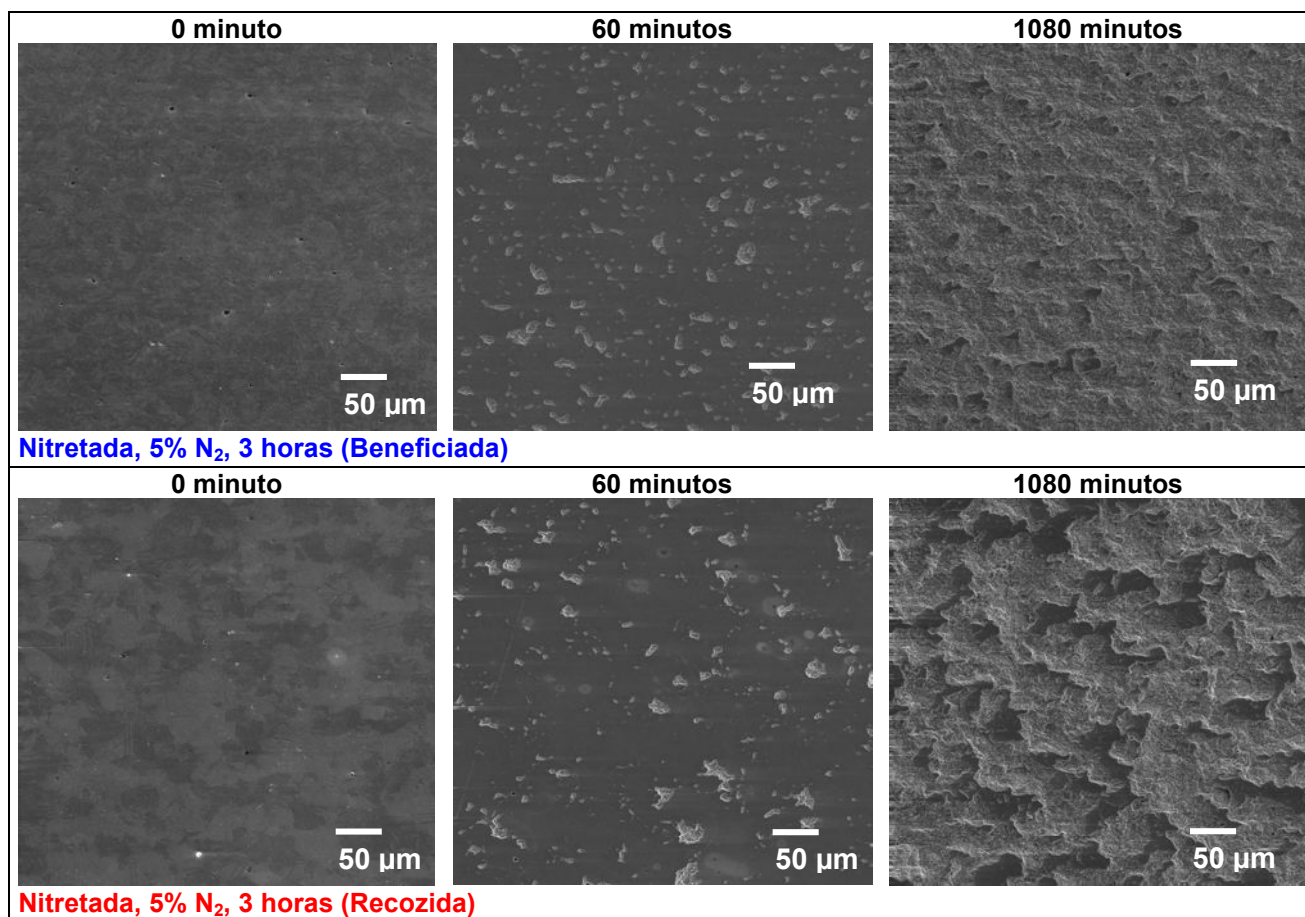


Figura 4.158 – Evolução da profundidade média de desgaste - amostras recozidas e amostras beneficiadas, nitretadas (5% N_2 por 3, 6 e 9 horas).

(b) Amostras revestidas

Os resultados dos testes de cavitação em amostras revestidas são apresentados nas **figuras 4.159 e 4.160**. Independentemente do método de avaliação da erosão por cavitação, a classificação das amostras é a mesma. Ou seja, existe uma boa concordância entre os resultados obtidos por perda de massa e os obtidos por interferometria, como o observado, também, nos resultados obtidos para as amostras nitretadas.

Analisando-se o desempenho dos revestimentos, o de AlCrN foi o que apresentou o melhor desempenho, tanto em relação ao CrN, quanto em relação aos demais materiais testados neste trabalho.

O revestimento de AlCrN foi o que apresentou a menor perda de massa e a menor profundidade de desgaste para um maior tempo de exposição. No caso do revestimento de CrN, observou-se um comportamento equivalente ao das amostras nitretadas com mistura gasosa de 5% N₂ (**figuras 4.156 e 4.157**).

Um dos motivos do bom desempenho dos revestimentos com relação à cavitação está relacionado com a capacidade de suporte do substrato. Neste caso, o pré-tratamento de nitretação tem sido apontado como um tratamento adequado para garantir uma boa capacidade de suporte e, conseqüentemente, uma boa resistência à cavitação de revestimentos (Godoy *et al.*, 2006). Todavia, é essencial que a camada nitretada seja composta apenas pela zona de difusão, evitando assim a falta de adesividade e a presença de defeitos que podem comprometer a vida do conjugado.

Outra propriedade que está correlacionada com a resistência à cavitação é a resiliência dos materiais (capacidade de absorver energia elástica). Em geral, à medida que se aumenta a resiliência, têm-se valores maiores de resistência à erosão cavitacional (Mancosu, 2005). A resiliência pode ser correlacionada com a razão entre dureza e módulo de elasticidade. Segundo Spain *et al.* (2005), a relação (H/E') descreve basicamente a deformação elástica necessária para acontecer a falha do material. Este coeficiente tem sido freqüentemente utilizado na avaliação da taxa de desgaste em sistemas revestidos, onde, quanto maior o valor de (H/E') do revestimento, geralmente, menor é a taxa de desgaste. Isto talvez possa explicar o melhor desempenho a cavitação do AlCrN. Valores de (H/E') para os revestimentos de AlCrN são em geral maiores que aqueles encontrados para revestimentos de CrN (Spain *et al.*, 2005).

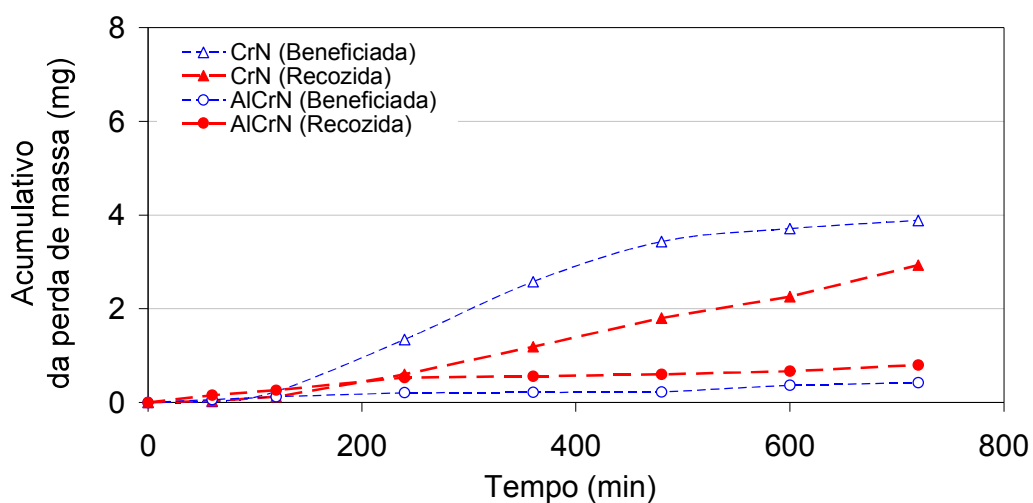


Figura 4.159 – Evolução do desgaste - perda de massa acumulada em amostras nitretadas, com camada branca removida mecanicamente, e revestidas com CrN e AlCrN.

O desgaste causado pela cavitação no revestimento de AlCrN não ultrapassou a sua espessura que é de 4 μm (**figura 4.160**). Já o revestimento de CrN foi praticamente todo removido com a cavitação. O perfil de desgaste em amostras revestidas é apresentado na **figura 4.161**. Nota-se igual desempenho entre as microestruturas ferrítica-perlítica e martensítica no caso do revestimento de AlCrN. Para o revestimento de CrN, que teve uma maior taxa de desgaste, a microestrutura ferrítica-perlítica (amostras recozida) apresenta uma aparente superioridade por conseguir reter parte do revestimento aderido ao substrato.

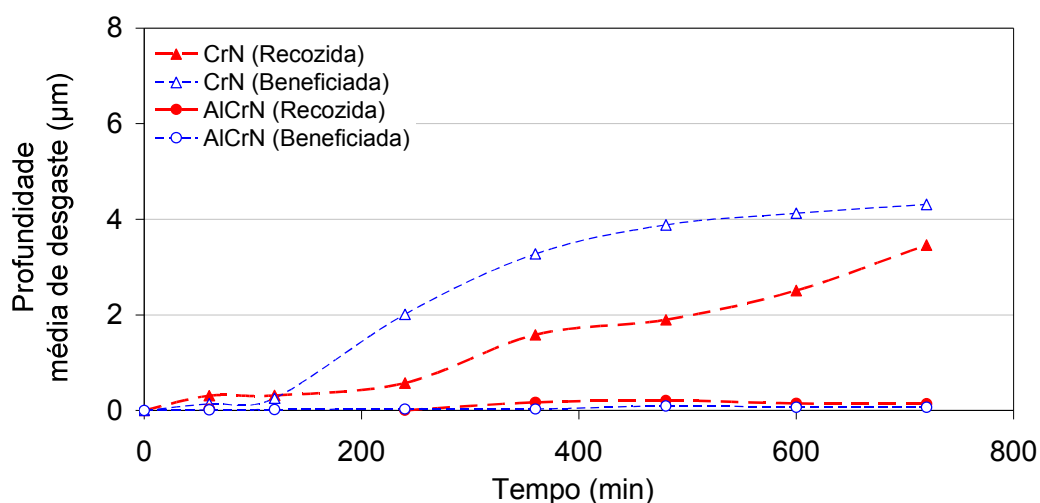


Figura 4.160 – Evolução da profundidade média de desgaste em amostras revestidas com CrN e AlCrN.

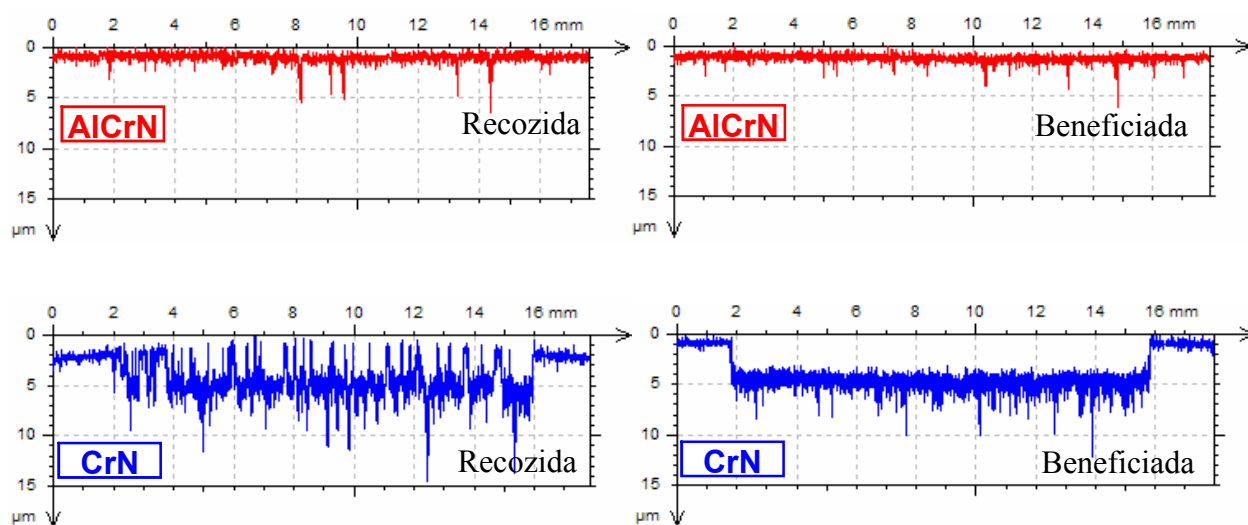


Figura 4.161 – Perfil de desgaste em amostras revestidas submetidas à cavitação durante 720 minutos (12 horas).

As figuras de **4.162 a 4.164** apresentam a evolução dos mecanismos de desgaste nos revestimentos testados. Nota-se, nas imagens obtidas por MEV, que a porosidade nestes revestimentos atua como ponto preferencial de nucleação e propagação de trincas, deixando o conjugado mais vulnerável ao processo de desgaste. No revestimento de AlCrN, são observadas pequenas crateras de desgaste que evoluem a partir de porosidades. Com 12 horas de cavitação, o tamanho e o número de crateras aumenta, todavia, em uma magnitude bem inferior aos das crateras observadas no revestimento de CrN. Uma análise de composição dentro das crateras revela uma elevada quantidade de cromo e alumínio, indicando que o recobrimento de AlCrN não foi completamente desgastado pelo processo de erosão cavitacional ao final de 12 horas de teste.

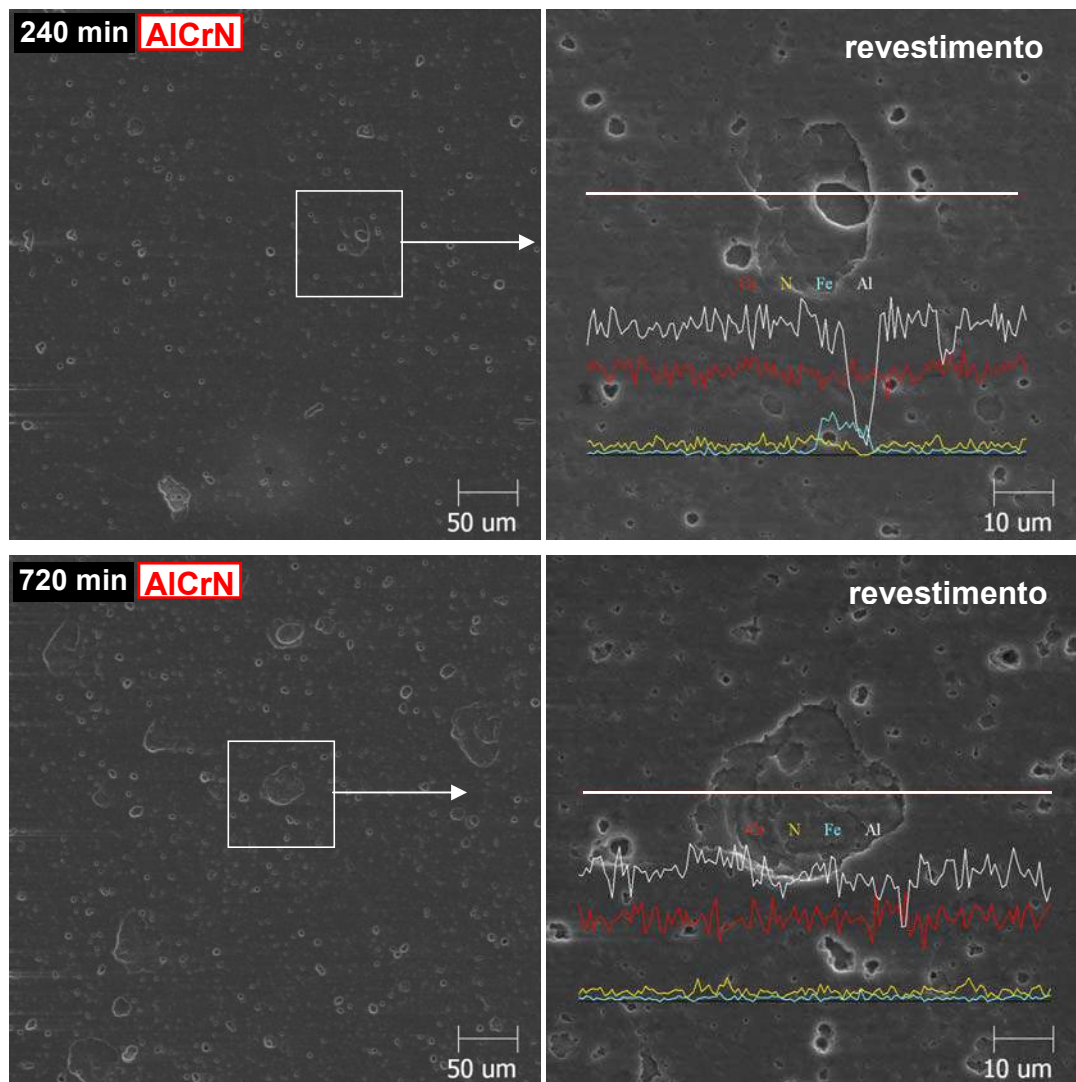


Figura 4.162 – Evolução dos mecanismos do desgaste em amostra revestida com AlCrN sobre microestrutura martensítica revenida e nitretada (camada branca removida).

No revestimento de CrN o desgaste também cresce a partir da porosidade e resulta em crateras muito profundas e danos espalhados por toda a superfície da amostra (**figura 4.163 e 4.164**). A presença de ferro na análise de composição nas crateras de desgaste indica que o revestimento não está mais presente. No revestimento depositado sobre a microestrutura ferrítica-perlítica, nota-se uma maior quantidade de revestimento aderido ao substrato ao final de 12 horas de cavitação, como o indicado nos perfis de desgaste da **figura 4.161**.

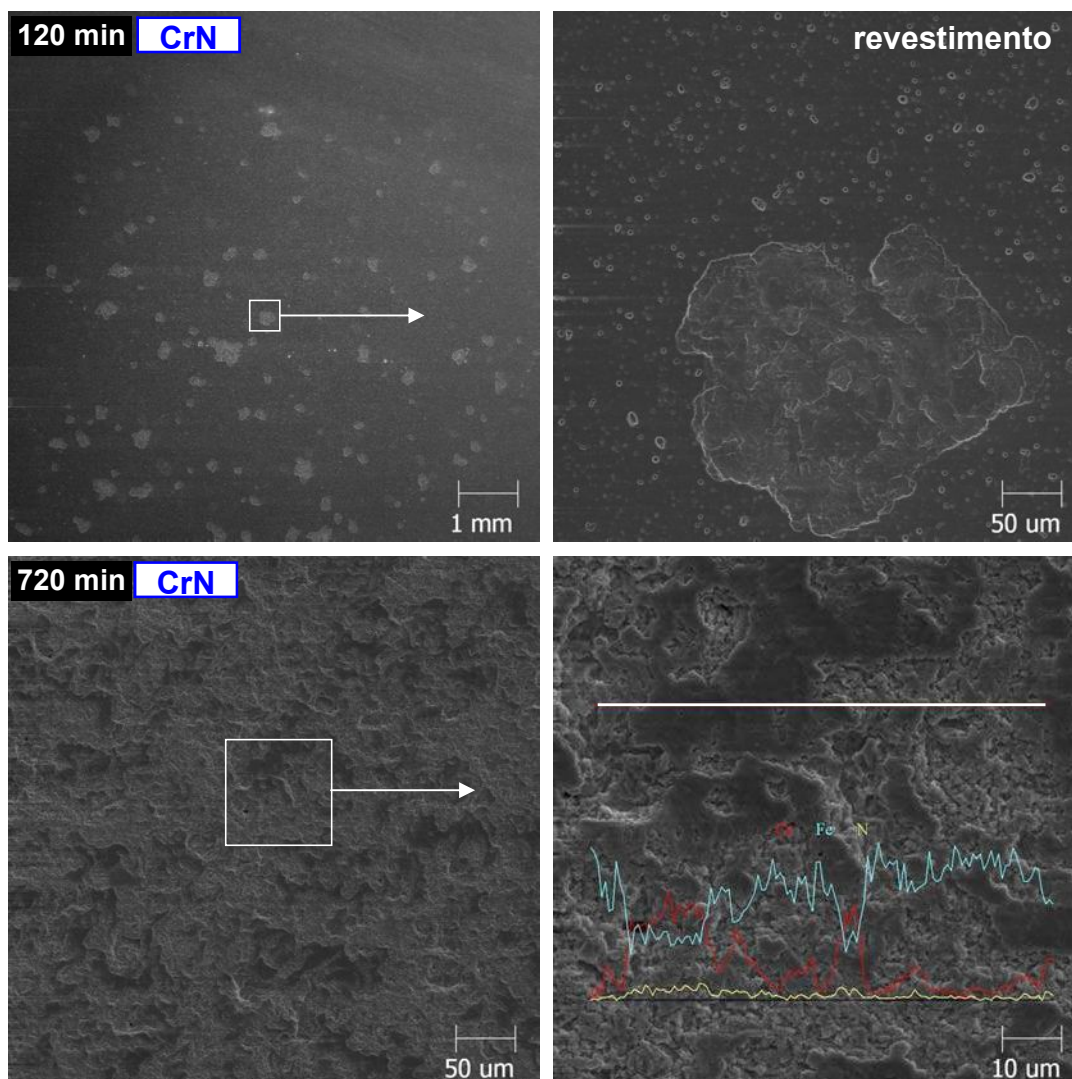


Figura 4.163 – Evolução dos mecanismos do desgaste em amostra revestida com CrN sobre microestrutura martensítica revenida e nitretada (camada branca removida).

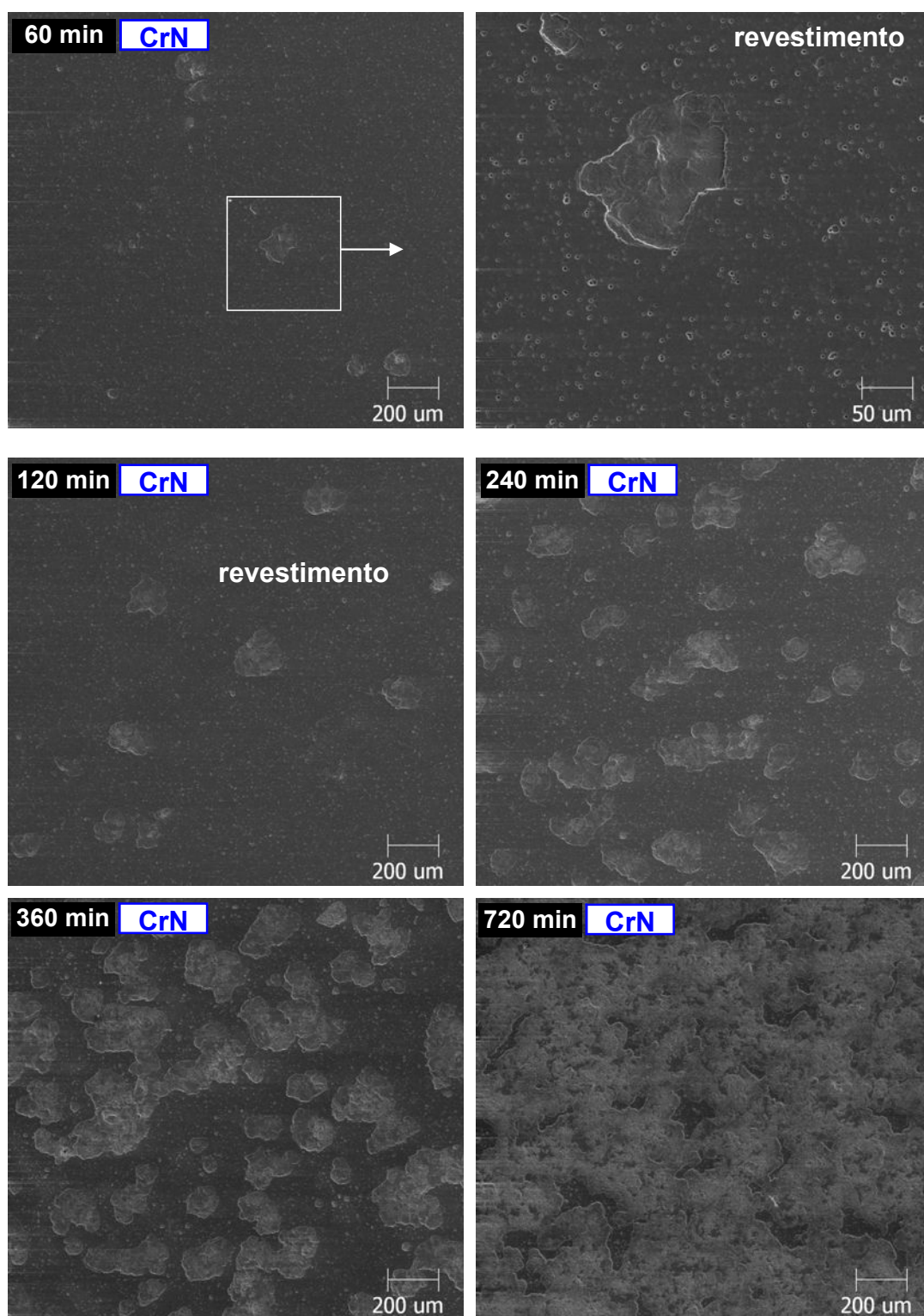


Figura 4.164 – Evolução dos mecanismos do desgaste em amostra revestida com CrN sobre microestrutura ferrítica-perlítica e nitretada (camada branca removida).

4.5.1 Conclusões Parciais

- A têmpera, seguida de revenimento a uma dureza de cerca de 300 HV30, melhora consideravelmente o desempenho à cavitação do aço ABNT 8550 em relação ao estado ferrítico/perlítico (dureza de aproximadamente 200 HV30). Este comportamento é atribuído à maior resistência mecânica da estrutura martensítica.
- A nitretação com mistura gasosa de 5% de N_2 aumenta em uma ordem de grandeza a resistência à cavitação, quando comparada as de amostras apenas tratadas termicamente. Além disso, tem-se um melhor desempenho com relação à resistência à cavitação de amostras nitretadas com 76% de N_2 .
- Nas amostras nitretadas com camada branca observou-se elevadas taxas de remoção nos estágios iniciais de cavitação. Este comportamento é atribuído à fragmentação desta camada. Assim, recomenda-se, na medida do possível, a supressão da camada branca em aplicações que envolvam cavitação.
- Os resultados de amostras sem camada branca (5% de N_2) e de amostras que tiveram a camada branca removida (76% N_2) foi praticamente o mesmo.
- O tempo de nitretação em amostras nitretadas com mistura gasosa de 5% de N_2 não exerceu influência na taxa de erosão cavitacional.
- O revestimento de AlCrN apresentou o melhor desempenho à cavitação, tanto com relação ao CrN, quanto em relação aos demais materiais testados neste trabalho.
- O revestimento de CrN, apresentou um comportamento à cavitação equivalente ao das amostras nitretadas com mistura gasosa de 5% N_2 .
- A porosidade dos revestimentos atuou como ponto preferencial para a nucleação e propagação de trincas, deixando o sistema vulnerável ao processo de desgaste.
- Quanto ao efeito da microestrutura em amostras nitretadas e amostras revestidas, observou-se que as amostras recozidas apresentam, em geral, um indicativo de um melhor desempenho quanto à cavitação. Este resultado pode estar associado à maior capacidade da microestrutura ferrítica/perlítica reter trincas.

- As técnicas de nitretação à plasma e aplicação de revestimentos foram efetivas no aumento da resistência à erosão cavitacional quando comparadas com o aço ABNT 8550 não protegido.
- A avaliação quantitativa da topografia por interferometria laser permitiu caracterizar a morfologia das superfícies, além de auxiliar no entendimento dos mecanismos de desgaste.
- A classificação relativa com relação à resistência à cavitação é a mesma quando determinada pela perda de massa ou pela medida da profundidade média de erosão por interferometria laser. Assim, qualquer um destes métodos pode ser utilizado no estudo da erosão cavitacional.
- Também foi possível classificar os diferentes materiais testados com base no espaço morfológico, representação gráfica cujas coordenadas são os coeficientes de assimetria (C_s) e de curtose (C_k). Os menores domínios dentro deste espaço correspondem às menores taxas de desgaste.

CAPÍTULO V

5. Conclusões finais

Neste trabalho buscou-se o entendimento e a ampliação do conhecimento sobre o comportamento de camadas nitretadas submetidas à erosão, corrosão e cavitação. Além disso, foi avaliado o efeito sinérgico entre erosão e corrosão. A seguir, são apresentadas as conclusões finais:

- A nitretação melhora significativamente a resistência à corrosão, erosão e cavitação do aço ABNT 8550;
- Com a nitretação a microestrutura ferrítica-perlítica apresenta um desempenho igual ou superior ao da martensítica.
- Assim, não existindo limitação de resistência mecânica, recomenda-se a nitretação de componentes recozidos em aplicações envolvendo erosão, corrosão e cavitação.
- Nas condições avaliadas não foi observada a interação entre a erosão e a corrosão em água do mar.
- A associação de revestimentos PVD com a nitretação mostrou um elevado potencial na melhoria das características tribológicas e de corrosão do aço ABNT 8550, principalmente com o revestimento AlCrN, apesar de sua pequena espessura.

CAPÍTULO VI

6. Sugestões para trabalhos futuros

- Realizar testes de erosão em condições menos severas para tentar identificar sinergia entre erosão e corrosão;
- Aprimorar e avaliar a técnica eletroquímica nos testes de erosão-corrosão do equipamento jato;
- Estudar o desempenho da nitretação e de revestimentos PVD em baixos ângulos de incidência;

CAPÍTULO VII

7. Referências bibliográficas

- Ahn, S. H., Choi, Y. S., Kim, J. G. e Han, J. G, 2002, "A study on corrosion resistance characteristics of PVD CrN coated steels by electrochemical method", Surface and Coating Technology, vol. 150, pp. 319-326.
- Alsaran, A. e Çelik, A., 2001, "Structural characterization of ion-nitrided AISI 5140 low-alloy steel", Materials Characterization, vol. 47, pp. 207-213.
- Alsaran, A., 2003, "Determination of tribological properties of ion-nitrided AISI 5140 steel", Materials Characterization, vol. 49, pp. 171-176.
- Andijani, I e Turgoose. S., 1999, "Studies on corrosion of carbon steel in deaerated saline solutions in presence of scale inhibitor", Desalination, vol. 123, pp.223-231.
- Antônio, C. A. V., 1999, "Nitretação por plasma dos aços ABNT 1020 e ABNT 8620", Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais, 61 p.
- ASM Handbook, 2003, "Corrosion: fundamentals, testing, and protection", American Society for Metals International, vol. 13A, 1050 p.
- ASTM D 1141-98, "Standard practice for the preparation of substitute ocean water", ASTM american society for testing and materials.
- ASTM E 837, 1995, "Test method for determining residual stresses by the hole-drilling strain-gage methods", American Society for Testing and Materials.
- ASTM G102-89, "Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements", American Society for Testing and Materials.
- ASTM G134-95, "Standard Test Method for Erosion of Solid Materials by a Cavitating Liquid Jet", American Society for Testing and Materials.
- ASTM G15-02, "Standard terminology relating to corrosion and corrosion testing", American Society for Testing and Materials.
- ASTM G1-90, "Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens", American Society for Testing and Materials.
- ASTM G31-72, "Standard practice for laboratory corrosion testing of metals", American Society for Testing and Materials.
- ASTM G32-98, Standard test method for cavitation erosion using vibratory apparatus, American Society for Testing and Materials.

- ASTM G3-89, "Standard practice for conventions to electrochemical measurements in corrosion testing", American Society for Testing and Materials.
- ASTM G82 -98, "Development and Use of a Galvanic Series for Predicting Galvanic Corrosion Performance" American Society for Testing and Materials.
- Atayde, A. R. P., Alves Jr., Hajek, V. e Leite, J. P., 2003, "Effects during plasma nitriding of shaped materials of different sizes", *Surface and Coatings Technology*, vol. 167, pp. 52–58.
- Barshilia, H. C., Selvakumar, N., Deepthi, B. e Rajam, K. S., 2006, "A comparative study of reactive direct current magnetron sputtered CrAlN and CrN coatings", *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 2193–2201
- Batchelor, A. W. e Stachowiak, G. W., 1988, "Predicting synergism between corrosion and abrasive wear", *Wear*, vol. 123, pp. 281-291.
- Beer, P., *et al.*, 2003, "Modification by composite coatings of knives made of low alloy steel for wood machining purposes", *Surface and Coatings Technology*, vol. 174-175, pp. 434-439.
- Bell, T., *et al.*, 2000, "Environmental and technical aspects of plasma nitrocarburising", *Vacuum*, vol. 59, pp 14-23.
- Bermudez, N. E. C., 1999, "Nitretação por plasma contínuo e pulsado dos aços DIN X50 CrVMo 51e DIN 34 CrALNI 7", *Dissertação de mestrado*, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 205 p.
- Berns, H. e Kühn, A., 2004, "Reduction in wear of sewage pump through solution nitriding", *Wear*, vol. 256, n. 1-2, pp 16-20.
- Berns, H., 1995, "Manufacture and Application of High Nitrogen Steels", *Z. Für Metallkunde*, vol. 86, n 3, pp 156-163.
- Bhushan, B., 1999, "Principles and applications of tribology", editora "John Wiley Profession", ISBN 0-471-15893-3, pp. 752.
- Bhushan, B., 2002, "Introduction to tribology", editora "Wiley-Interscience", ISBN 0-471-59407-5, pp. 1020.
- Bitter, J. G. A., 1963, "A study of erosion phenomena", Parts I e II, *Wear*, vol. 6, pp. 1-18.
- Boccanera, L., Barra, S. R. e Buschinelli, A. J. de A., 1998, "Influência do acabamento superficial, porosidade e diluição sobre a resistência a cavitação de revestimentos soldados", *anais do XXIV Encontro Nacional de Tecnologia da Soldagem, V Ibero-americano de soldagem*, Fortaleza, CE, Brasil, 10 p.
- Budinski, K. G., 1993, "The Wear resistance of diffusion treated surfaces", *Wear*, vol. 162-164, pp. 757-762.

- Burstein, G.T. e Sasaki, K., 2000, "Effect of impact angle on the slurry erosion–corrosion of 304L stainless steel", *Wear*, vol. 240, pp. 80–94.
- Carvalho, E. B., 2004, "Corrosão-erosão de aço para tubo de revestimento em meio contendo H₂S", Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil, 105 p.
- Chatterjee-Fischer, R. *et al.*, 1995, "Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen – Nitrieren und Nitrocarburieren", Expert Verlag, Berlin.
- Chen, Y.M., Yu, G.P. e Huang, J.H., 2002, "Comparison of electrochemical porosity test methods for TiN-coated stainless steel", *Surface and Coatings Technology*, vol. 150, pp. 309-318.
- Chen, Y.M., Yub G.P. e Huang J.H, 2002 "Comparison of electrochemical porosity test methods for TiN-coated stainless steel", *Surface and Coatings Technology*, vol. 50, pp 309–318
- Cheng, F.T., Shi, P. e Man, H.C., 2003, "Cavitation erosion resistance of heat-treated NiTi", *Materials Science and Engineering*, vol. A339, pp. 312-317.
- Chiaverini, V., 1990, "Aços e ferros fundidos", Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 6 ed., 576 p.
- Cho, K. S. e Lee, C. O., 1980, "The wear characteristics of ion-nitrided steel" *Wear*, vol. 64, pp. 303-310.
- Chyou, S. D. e Shih, H. C., 1990, "Structure and electrochemical properties of plasma-nitrided low alloy steel", *Materials Science and Engineering*, vol. A 129, pp. 109-117.
- Clark, H. M. e Hartwich, R. B., 2001, "A re-examination of the particle size effect in slurry erosion", *Wear*, vol. 248, pp. 147-161.
- Clark, H. M. e Wong, K. K., 1993, "A model of particle velocities and trajectories in slurry pot erosion tester", *Wear*, vol. 160, pp. 95-104.
- Clark, H. M., 1991, "A comparison of the erosion rate of casing steels by sand-oil suspensions", *Wear*, vol. 151, pp. 217-230.
- Copola, C.J., Avram, I., Terzzoli, M.C., Duhalde, S., Morales, C., Pérez, T., Audebert, F., Delaporte, Ph. e Sentis, M., 2002, "Influence of laser parameters on the nitriding of low carbon steel", *Applied Surface Science*, vol. 197-198, pp. 896-903.
- Costa, H. L., Klein, A. N. e Mello, J. D. B., 2001, "Avaliação da resistência ao desgaste abrasivo de aços carbono nitretados a plasma", *Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica*, pp. 158-167.

- Cuppari, M. G. D. V., 2002, “Relação entre a microestrutura e a resistência à cavitação de ligas fundidas baseadas no sistema quaternário”, Tese de doutorado, Escola politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 230 p.
- Da Cunha, L. A. C. G., 2000, “Estudo dos mecanismos de degradação em revestimentos PVD baseados em nitretos metálicos no processamento de materiais plásticos”, Tese de Doutorado apresentada no Departamento de Física, Escola de Ciências, da, Universidade do Minho, Portugal, 184 p.
- De Mello, J. D. B., Durand-Charre, M. e Mathia, T., 1986, “Abrasion Mechanisms of White Cast Iron I: Influence of the Metallurgical Structure of Molybdenum White Cast Irons”, *Wear*, vol. 111, pp. 203 – 21.
- Desale, G. R., Gandhi, B. K. e Jain, S.C., 2006, “Effect of erodent properties on erosion wear of ductile type materials”, *Wear*, vol. 261, pp. 914-921.
- DIN 50.190, “Härteteife Wärmebehandelter Teile – Ermittung der Nitriehätetiefe”, Teil 3, März, 1979.
- Ding, X. e Zeng, X. T., 2005, “Structural, mechanical and tribological properties of CrAlN coatings deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering”, *Surface & Coatings Technology*, vol. 200, pp. 1372 – 1376.
- Dingremont, N., Bergmann, E., Han, M. e Collignon, P., 1995, “Comparison of the corrosion resistance of different steel grades nitrided coated and duplex treated”, *Surface and Coating Technology*, vol. 76-77, pp. 218-224.
- Divakar, M., Agarwal, V. K. e Singh, S. N., 2005, “Effect of the material surface hardness on the erosion of AISI 316”, *Wear*, vol. 259, pp. 110-117.
- Dong, H., Sun, Y. e Bell, T., 1997, “Enhanced corrosion resistance of duplex coatings”, *Surface and coatings technology*, vol. 90, pp. 91-101.
- Endrino, J. L. e Derflinger, V., 2005, “The influence of alloying elements on the phase stability and mechanical properties of AlCrN coatings”, *Surface & Coatings Technology*, vol. 200, pp. 988-992.
- Finnie, I., 1960, “Erosion of surface by solid particles”, *Wear*, vol. 3, pp 87-103.
- Finnie, I., 1972, “Some observations on the erosion of ductile metals”, *Wear*, vol. 19, pp. 81-90.
- Finnie, I., 1995, “Some reflections on the past and future of erosion”, *Wear*, vol. 186-187, pp. 1-10.
- Fontana, M. G., 1986, “Corrosion engineering”, McGraw-Hill , 3 edição, New York.
- Fox-Rabinovich, G. S., Beake, B. D., Endrino, J. L., Veldhuis, S. C., Parkinson, R., Shuster, L. S. e Migranov, M. S., 2006, “Effect of mechanical properties measured at

room and elevated temperatures on the wear resistance of cutting tools with TiAlN and AlCrN coatings”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, pp. 5738–5742.

- Franco, S. D., 1989, “Contribuição ao estudo do desgaste abrasivo de materiais polifásicos”, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Uberlândia, Brasil.
- Fuentes, G.G., Rodriguez, R., Avelar-Batista, J.C., Housden, J., Montalá, F., Carreras, L.J., Cristábal, A.B., Damborenea, J.J. e Tate, T.J., 2005, “Recent advances in the chromium nitride PVD process for forming and machining surface protection”, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 167, pp. 415–421.
- Gadelmawla, E., S., et al., 2002, “Roughness Parameters”, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 123, pp. 133-145.
- Gentil, V, 1996, “Corrosão”, Livros Técnicos e Científicos Editora, Terceira Edição, Rio de Janeiro.
- Godoy, C., Mancosu, R. D., Lima, M. M., Brandão, D., Housden, J. e Avelar-Batista, J.C., 2006, “Influence of plasma nitriding and PAPVD Cr₁xN_x coating on the cavitation erosion resistance of an AISI 1045 steel”, *Surface & Coatings Technology*, vol. 200, pp. 5370 – 5378.
- Gonzalez, E. R., 1998, “Eletroquímica, princípios e aplicações”, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, Primeira edição, 220 pp.
- Hamblin, M. G. e Stachowiak, G. W., 1995, “A multi-scale measure of particle abrasivity and its relation to two body abrasive wear”, *Wear*, vol. 185, pp. 225-233.
- Han, S., Lin, J. H., Tsai, S. H., Chung, S. C., Wang, D. Y., Lu, F. H. e Shih, H. C., 2000, “Corrosion and tribological studies of chromium nitride coated on steel with an interlayer of electroplated chromium”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 133-134, pp. 460-465.
- Hattori, S. e Nakao, E., 2002, “Cavitation erosion mechanisms and quantitative evaluation based on erosion particles”, *Wear*, vol. 249, pp. 839–845.
- Heinke, W., Leyland, A., Matthews, A., Berg, G., Friedrich, C. e Broszeit, E., 1995, “Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests”, *Thin Solid Films*, vol. 270, pp. 431-438.
- Hoppel, H. W., Mughrabi, H., Sockel, H.G., Schmidt, S. e Vetter G., 1999, “Hydroabrasive wear behaviour and damage mechanisms of different hard coatings”, *Wear*, vol. 225–229, pp. 1088–1099.
- Höppel, H.W., Mughrabi, H., Sockel, H.-G., Schmidt, S. e Vetter, G., 1999, “Hydroabrasive wear behaviour and damage mechanisms of different hard coatings”, *Wear*, vol. 225–229, pp. 1088–1099

- Huang, W. H., Chen, K. C. e He, J.L., 2002, "A study on the cavitation resistance of Ion-nitrided steel", *Wear*, vol. 252, pp. 459-466.
- Huang, X. G., Zhou, W. H., Bo, Y. Z. X. e Shaoqi, P., 1989, "Picosecond photoluminescence of a-Si: H/a-SiNx: H multilayers with different nitrogen content", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 114, pp. 576-578.
- Hussain, E. A. M., e Robinson, M.J., 2003, "Erosion-corrosion of duplex stainless steel in flowing seawater containing sand particles", *JCSE - Journal of Corrosion Science and Engineering*, vol. 5, preprinted 13.
- Hutchings, I. M., 1981, "A model for erosion of metals by spherical particles at normal incidence", *Wear*, vol. 70, pp. 269-281.
- Hutchings, I. M., 1992, "Tribology – Friction and wear of engineering materials", London, British Library, ISBN 0340 56184X.
- Iwai, Y. e Li, S., 2003, "Cavitation erosion in waters having different surface tensions", *Wear*, vol. 254, pp. 1–9.
- Jonnes, D.A., 1996, "Principles and prevention of corrosion", Prentice Hall, New Jersey, segunda edição, 572 pp.
- Karamis, M. B. e Gerçekcioglu, E., 2000, "Wear behavior of plasma nitrided steels at ambient and elevated temperatures", *Wear*, vol. 243, pp. 76-84.
- Karamis, M. B., 1991, "An investigation of the properties and wear behavior of plasma-nitrided hot-working steels H13", *Wear*, vol. 150, pp. 331-342.
- Karamis, M. B., 1991, "Tribological behavior of plasma nitrided 722M24 material under dry sliding conditions", *Wear*, vol. 147, pp. 385-399.
- Karamis, M. B., 1993, "Wear properties of steel plasma nitrited at high temperatures", *Materials Science and Engineering*, vol. 168, n.1, pp. 49-53.
- Kato, H., Eyre, T.S. e Ralph, B., 1994, "Wear mechanism map of nitrided steel", *Acta Metall. Mater.*, v 42, n 5, pp. 1703-1713.
- Kessler, O.H., Hoffmann, F.T. e Mayr, P., 1998, "Combinations of coating and heat treating processes: establishing a system for combined processes and examples", *Surface and Coatings Technology*, vol. 108-109, pp. 211-216.
- Kimura, A., Kawate, M., Hasegawa, H. e Suzuki, T., 2003, "Anisotropic lattice expansion and shrinkage of hexagonal TiAlN and CrAlN films", *Surface and Coatings Technology*, vol. 169-170, pp. 367–370.
- Klimek, K. S., Ahn, H., Seebach, I., Wang, M. e Rie, K.-T, 2003, "Duplex process applied for die-casting and forging tools", *Surface and Coating Technology*, vol. 174-17, pp. 677-680.

- Krishnaraj, J., *et al.*, 1997, "Scuffing resistance of salt bath nitrocarburized medium carbon steel", *Wear*, vol. 210, pp. 237-244.
- Leineweber, A., *et al.*, 2001, "Nitrogen ordering and ferromagnetic properties of ϵ -Fe₃N_{1+x} (0,39 $\geq$ x $\geq$ 0,10) and ϵ -Fe₃(N_{0,80}C_{0,20})_{1,38}", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 316, pp. 21-38.
- Li, C., X., Sun, Y. e Bell, T., 2000, "Factors influencing fretting fatigue properties of plasma-nitrided low alloy steel", *Materials Science and Engineering*, vol. A292, pp. 18-25.
- Lopez, D., Sánchez, C., Toro, A., 2005, "Corrosion-erosion behavior of TiN-coated stainless steels in aqueous slurries", *Wear*, vol. 258, pp. 684-692.
- Lui, A. W. e Hoey, G. R., 1973, "Corrosive and erosive wear of metals in minerals slurries", *Can.Metall. Q.*, vol. 12 (2), pp. 185-190.
- Mancosu, R. D., 2005, "Recobrimento Tribológico Cr-N e Nitretação a Plasma para Melhoria da Resistência à Erosão Cavitacional de um Aço Carbono ABNT 1045: Uma Abordagem Topográfica", Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais.
- Mann, B. S. e Arya, V., 2002, "An experimental study to correlate water jet impingement erosion resistance and properties of metallic materials and coating", *Wear*, vol. 253, pp. 650-661.
- Mann, B.S. e Arya, V., 2001, "Abrasive and erosive wear characteristics of plasma nitriding and HVOF coatings: their application in hydro turbines", *Wear*, vol. 249, pp. 354-360.
- Marchev, K. Cooper, C.V. e Geissen, B.C., 1998, "Observation of a compound layer with very low friction coefficient in ion-nitrided martensitic 410 stainless steel", *Surface and Coatings Technology*, vol. 99, pp. 229-233.
- Marianne, S., 1987, "Differences in the structure of the compound layer and its dependence on the nitriding process", *Prakt-Metallogr.*, vol. 24, n 8, pp. 373-381.
- Marques, P. V., Modenesi, P. J. e Trevisan, R. E., 2001, "O ensaio acelerado de desgaste cavitacional induzido por vibração ultra-sônica", *Revista Ciência & Engenharia (Science & Engineering Journal)*, vol. 10(2), pp 103-112.
- Marques, P. V., Modenesi, P. J., Trevisan, R. E., 2001, "O ensaio acelerado de desgaste cavitacional induzido por vibração ultra-sônica", *Revista Ciência & Engenharia (Science & Engineering Journal)*, vol. 10(2), pp 103-112.

- Máscia, R., 2002, “Desenvolvimento e Caracterização Tribológica de Materiais Resistentes ao Desgaste Abrasivo para a Indústria Mineradora de Cassiterita”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, MG, 141 p.
- Maul, A. M., 2001, “Análise por técnica eletroquímica da porosidade de revestimentos sobre superfícies metálicas”, Dissertação de mestrado do Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia da Universidade Federal do Paraná.
- McCafferty, E., 2005, “Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method”, *Corrosion Science*, vol. 47, pp. 3202–3215.
- Medeiros, J. L. B., *et al.*, 2000, “Resistência à corrosão dos aços ABNT 8620 e ABNT 8550 Nitretados”, *Anais do 55º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais*, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, pp. 474-482.
- Meged, Y., 2002, “Modeling of the initial stage in vibratory cavitation erosion tests by use of a Weibull distribution”, *Wear*, vol. 253, pp. 914-923.
- Menthe, E., Bulak, A., Olfe, J., Zimmermann, A e Rie, K.T., 2000, “Improvement of the mechanical properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 133-1134, pp. 259-263.
- Misra, A. e Finnie, I., 1981, “Correlations between two-body and three-body abrasion and erosion of metals”, *Wear*, Vol. 68, pp. 33-39.
- Nakao, E. e Hattori, S., 2001, “Cavitation erosion mechanisms and quantitative evaluation based on erosion particles”, *Wear*, vol. 249, pp. 839-845.
- Neville, A., Hodgkiess, T. e Dallas, J. T., 1995, “A study of the erosion-corrosion behavior of engineering steels for marine pumping applications”, *Wear*, vol. 186-187, pp. 497-507.
- Neville, A., Hodgkiess, T., 1999, “Characterization of high-grade alloy behavior in severe erosion-corrosion conditions”, *Wear*, vol. 233-235, pp. 596-607.
- Nowacki, J., 2001, “Phosphorus in the composite nitrided layers”, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 109, pp. 133-137.
- Oliveira, M. F. D., 2003, “Análise da Aplicação de um Sistema de Bombeamento Multifásico Submarino na Produção de Petróleo”, Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Engenharia Mecânica, PUC-Rio, 164 pp.
- Olson, S., 2007, “Wear issues by Sven Olson – Leistritz corporation”, Workshop - Multiphase User Roundtable South America, Rio de Janeiro, March 2007.
- Patella, R. F, Reboud, J. e Archer, A., 2000, “Cavitation damage measurement by 3D laser profilometry”, *Wear*, vol. 246, pp. 59–67.

- Peng, Q. F., 1989, "Improvement abrasion wear by surface treatment", *Wear*, vol. 129, pp. 195-203.
- Pessin, M., A., 1999, "Caracterização de camadas nitretadas a plasma em aço ABNT 1045 com aplicação de uma fonte de potência pulsada", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais, 69 p.
- Podgornik, B. e Vizintin, J., 2001, "Wear resistance of pulse plasma nitrided AISI 4140 and A355 steels", *Materials Science and Engineering*, vol. A315, pp. 28-34.
- Podgornik, B., Vizintin, J. e Leskovsek, V. 1998, "Tribological properties of plasma and pulse plasma nitrided AISI 4140 steel", *Surface and Coatings Technology*, vol. 108–109, pp. 454-460.
- Podgornik, B., Vižintin, J., Wänstrand, O., Larsson, M., Hogmark, S., Ronkainen, S. e Holmberg, K., 2001, "Tribological properties of plasma nitrided and hard coated AISI 4140 steel", *Wear*, vol. 249, pp. 254-259.
- Pohl, M. e Stella, J., 2002, "Quantitative CLSM roughness study on early cavitation-erosion damage", *Wear*, vol. 252, pp. 501–511.
- Ponthiaux, P., Wenger, F., Drees, D. e Celis, J.P., 2004, "Electrochemical techniques for studying tribocorrosion process", *Wear*, vol. 256, pp. 459-468.
- Preece, C.M., 1979, "Cavitation erosion in treatise in materials science technology", *Erosion*, Academic Press, vol. 16, pp. 249-307.
- Quinn, T. F.J., 1983, "Review of oxidational wear – Part I: The Origins Oxidational Wear", *Tribology International*, vol. 16, n.5, pp. 257-271.
- Ramanathan, L.V., 1987, "Corrosão e seu controle", Editora Hermus, São Paulo, 338 pp.
- Reiter, A. E., Derflinger, V. H., Hanselmann, B., Bachmann, T. e Sartory, B., 2005, "Investigation of the properties of Al1-xCr_xN coatings prepared by cathodic arc evaporation", *Surface & Coatings Technology*, vol. 200, pp. 2114-2122.
- Richter, E., *et al.*, 2000, "Nitriding of stainless steel and aluminium alloys by plasma immersion ion implantation", *Surface and Coatings Technology*, vol. 128-129, pp. 21-27.
- Rie, K.T. e Broszeit, E., 1995, "Plasma diffusion treatment and duplex treatment - recent development and new applications", *Surface and Coatings Technology*, vol. 76-77, pp. 425–436.
- Rocha, A., S., 1996, "Estudo da nitretação iônica aplicada aos aços rápidos", Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais, 87 p.

- Rocha, A., S., 2000, “Influência do estado superficial prévio na nitretação a plasma do aço ABNT M2”, Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais, 164 p.
- Rogne, T., Solem, T. and Berget, J., 1998, “Effect of Composition and Corrosion Properties of the Metallic Matrix on the Erosion-Corrosion Behaviour of HVOF Sprayed WC-Coatings”, *Proceedings of Corrosion*, p. 495.
- Sanches, F. A. L., Barbosa, A. B., Souza, B. V. e Ferreira, J. Z., 2003, “Caracterização da resistência à corrosão de camadas duplex sobre aço inoxidável AISI 316 L”, *Anais do 58º congresso anual da ABM*, pp. 421-429.
- Schumacher, M., 1979, “Seawater Corrosion Handbook”, NOYES DATA CORPORATION, ISBN: 0-8155-0736-4, Park Ridge, New Jersey, U.S.A.
- Sefaja, J. e Malina, J., 1985, “Electrochemical aspects of steel corrosion in sea water”, *Surface Technology*, vol. 26, pp. 369-380.
- Silva, P. F., 1981, “Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálicas”, Imprensa universitária UFMG, Belo Horizonte.
- Spain, E., Avelar-Batista, J. C. Letch, M., Housden, J. e Lerga, B., 2005, “Characterization and application of Cr-Al-N coatings”, *Surface and Coating Technology*, vol. 200, pp. 1842-1848.
- Spies, H. J., Larisch, B., Hock, K., Broszeit, E. e Schoder, H. J., 1995, “Adhesion and wear resistance of nitrided and TiN coated low alloy steels”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 74-75, pp. 178-182.
- Stachowiak, G. W. e Batchelor, A. W., 2001, “Engineering tribology”, Butterworth-Heinemann, 2ed., 744 p.
- Stachowiak, G. W., 2000, “Particle angularity and its relationship to abrasive and erosive wear”, *Wear*, vol. 241, pp. 214-219.
- Stack, M. M. e Badia, T. M. A. E., 2006, “On the construction of erosion-corrosion maps for WC/Co-Cr based coatings in aqueous conditions”, *Wear*, vol. 261, pp. 1181-1190.
- Stack, M. M. e Jana, B. D., 2004, “Modeling particulate erosion-corrosion in aqueous slurries: some views on the construction of erosion-corrosion maps for a range of pure metals”, *Wear*, vol. 256, pp. 986-1004.
- Stack, M. M. e Pungwiwat, N., 2004, “Erosion-corrosion mapping of Fe in aqueous slurries: some views on a new rationale for defining the erosion-corrosion interaction”, *Wear*, vol. 256, pp. 567-576.

- Stack, M. M., Corlett N. e Turgoose, S., 1999-a, "Some recent advances in the development of theoretical approaches for the construction of erosion-corrosion maps in aqueous conditions", *Wear*, vol. 233-235, pp. 535-541.
- Stack, M. M., Corlett N. e Zhou, S., 1999-b, "Impact angle effects on the transition boundaries of the aqueous erosion-corrosion map", *Wear*, vol. 225-229, pp. 190-198.
- Staia, M. H., Fragieli, A., Bruhl, S. P., Feugeas, J. N. e Gomez B. J., 2000, "Behavior of the pulsed ion nitrided AISI 4140 steel/CVD TiN coatings as tribological pair", *Thin Solid Films*, vol. 377-378, pp. 650-656.
- Steller, J., 1999, "International cavitation erosion test and quantitative assessment of material resistance to cavitation", *Wear*, vol. 233-235, pp. 51-64.
- Su, Y. L. e Lin, J. S., 1993, "Wear mechanisms and improvement in tribological performance of steels after surface treatments for machine element application", *Wear*, vol. 160, pp. 139-151.
- Sun, Y. e Bell, T., 1991, "Plasma surface engineering of low alloy steel", *Materials Science and Engineering*, vol. A 140, pp. 419-434.
- Sun, Y. e Bell, T., 1997, "A numerical model of plasma nitriding of low alloy steel", *Materials Science and Engineering*, vol. A 244, pp. 419-434.
- Sun, Y., Bell, T. e Suhadi, A., 2000, "Environmental and technical aspects of plasma nitrocarburising", *Vacuum*, vol. 59, pp. 14-23.
- Sun, Y., Bell, T. e Wood G., 1994, "Wear behaviour of plasma nitrided martensitic steel", *Wear*, vol. 178, pp. 131-138.
- Sundararajan, G. S., 1991, "A comprehensive model for the solid particle erosion of ductile materials", *Wear*, vol. 149, pp. 111-127.
- Tam, K.F., Cheng, F.T. e Man, H.C., 2002, "Laser surfacing of brass with Ni-Cr-Al-Mo-Fe using various laser processing parameters", *Materials Science and Engineering*, vol. A325, pp. 365-374.
- Tan, K.S., Wharton, J.A e Wood, R.J.K., 2005, "Solid particle erosion-corrosion behavior of a novel HVOF nickel aluminium bronze coating for marine applications – correlation between mass loss and electrochemical measurements", *Wear*, vol. 258, pp. 629-640.
- Teichmann, L., dos Santos G. R., Ramos, F. D., e Strohaecker, T. R., 2003, "Avaliação da resistência à corrosão do aço AISI 420 nitretado a plasma em diferentes misturas gasosas e baixas temperaturas", *Anais do 58º congresso anual da ABM*, pp. 333-341.
- Torres, F. R., 2001, "Moreia Field - Sand production characteristics", Technical note, CENPES - Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez De Mello, Rio de Janeiro, 9 p.

- Tu, J., Duh, J. e Tsai, S., 2000, "Morphology, mechanical properties, and oxidation behavior of reactively sputtered Cr-N films", *Surface and Coatings Technology*, vol. 133-134, pp. 181-185.
- Wang, D. F., She, J. H. e Ma, Z. Y., 1995, "Effect of microstructure on erosive wear behavior of SiC ceramics", *Wear*, vol. 180, pp. 35-41.
- Wang, Y.S., Chu, P.K., Tang, B.Y., Yan, J.C. e Zeng, X.C., 1998, "Improvement of the wear and corrosion resistance of oil pump materials using plasma immersion ion implantation", *Surface and Coatings Technology*, vol. 98, pp. 897-900.
- Watson, S. W., Friedersdorf, f. J., Madsen, B. W., e Cramer, S. D., 1995, "Methods of measuring wear-corrosion synergism", *Wear*, vol. 181-183, 476-484.
- Weber, T., de Wit, L., Saris, F. W., Koniger, A., Rauschenbach, B., Wolf, G. K. e Krauss, S., 1995, "Hardness and corrosion resistance of single-phase nitride and carbide on Iron", *Materials Science & Engineering*, vol. A 199, pp. 205-210.
- Wensink, H. e Elwenspoek, M. C., 2002, "A closer look at the ductile-brittle transition in solid particle erosion", *Wear*, vol. 253, pp. 1035-1043.
- Wierzchon, T., Ulbin-Pokorska, I., Sikorski, K. e Trojanowski, J., 1999, "Properties of multicomponent surface layers produced on steels by modified plasma nitriding processes", *Vacuum*, vol. 53, pp. 473-479.
- Wood, R. J. K., 2006, "Erosion–corrosion interactions and their effect on marine and offshore materials", *Wear*, vol. 261, pp. 1012–1023.
- Wuhrer, R. e Yeung, W.Y., 2004, "A comparative study of magnetron co-sputtered nanocrystalline titanium aluminium and chromium aluminium nitride coatings", *Scripta Materialia*, vol. 50, pp. 1461–1466.
- Xie, J., Alpas, A T., Northwood, D. O., 2005, "The role of heat treatment on the erosion–corrosion behavior of AISI 52100 steel", *Materials Science and Engineering*, vol. A393, pp. 42–50.
- Zu, J.B., Hutchings, I. M. e Burstein G. T., 1990, "Design of a slurry erosion test rig", *Wear*, vol. 140, pp. 331–344.
- Zum Gahr, K. H., 1987, "Microstructure and wear of materials", Elsevier, 599 p.