

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

MANUELLE CURBANI ROMERO

**SOBRE O COMPORTAMENTO EM EROÇÃO-CAVITAÇÃO DA LIGA Co30Cr19Fe
NAS CONDIÇÕES METALÚRGICAS FUNDIDA, SOLUBILIZADA, ENCRUADA E
NITRETADA EM BAIXA TEMPERATURA.**

VITÓRIA

2018

MANUELLE CURBANI ROMERO

**SOBRE O COMPORTAMENTO EM EROSÃO-CAVITAÇÃO DA LIGA Co30Cr19Fe
NAS CONDIÇÕES METALÚRGICAS FUNDIDA, SOLUBILIZADA, ENCRUADA E
NITRETADA EM BAIXA TEMPERATURA.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, na área de concentração Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Chelio Scandian.

Coorientador: Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin.

VITÓRIA

2018

MANUELLE CURBANI ROMERO

**SOBRE O COMPORTAMENTO EM EROSÃO-CAVITAÇÃO DA LIGA Co30Cr19Fe
NAS CONDIÇÕES METALÚRGICAS FUNDIDA, SOLUBILIZADA, ENCRUADA E
NITRETADA EM BAIXA TEMPERATURA.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, na área de concentração Ciência e Engenharia de Materiais.

Aprovado em 02 de março de 2018.

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Cherlio Scandian
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin
Universidade de São Paulo
Coorientador

Prof. Dr. Antônio César Bozzi
Universidade Federal do Espírito Santo
Examinador interno

Prof. Dr. Washington Martins da Silva Júnior
Universidade Federal de Uberlândia
Examinador externo

AGRADECIMENTOS

A Deus, “Porque Dele e por Ele, e para Ele, são todas as coisas; Glória, pois, a Ele eternamente” Romanos 11:36.

Aos meus pais pelo apoio incondicional. Obrigado por estarem sempre ao meu lado, me ouvindo, pacientemente, e me motivando a fazer o melhor.

Ao meu amado esposo, Saulo, por ser meu esteio, minha referência e incentivar minha vida acadêmica.

Ao professor Cherlio Scandian, por acreditar no meu potencial e ampliar meus horizontes, me mostrando a beleza e os desafios da ciência. Por todas as disciplinas cursadas e ensinamentos acadêmicos, profissionais e pessoais.

Ao professor André Paulo Tschiptschin pelo conhecimento transmitido e por abrir, solicitamente, as portas de seus laboratórios.

Ao professor Marcelo C. S. de Macêdo pelos ensinamentos de metalúrgica física e difração de raios X.

Ao técnico de laboratório, Carlos Alberto Rosa Neto, do TRICORRMAT/UFES, pela ajuda, suporte e amizade.

À aluna de iniciação científica Juliana pelo interesse e comprometimento.

À Pâmella e ao Renan, por serem a melhor turma de mestrado. Sem vocês, esses dois anos não teriam sido tão prazerosos.

Às minhas queridas amigas do Eixo por estarem ao meu lado em todos momentos há dez anos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudos, e à secretária do PPGEM, Andréia Guzi Eyng, sempre disposta a auxiliar os alunos.

RESUMO

O comportamento em erosão-cavitação da liga Co30Cr19Fe nas condições fundida, solubilizada, encruada e nitretada em baixa temperatura foi avaliado através de ensaios de cavitação vibratória e, posteriormente, caracterizado quanto aos mecanismos de desgaste. A evolução do dano foi observada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia óptica. Os resultados da liga Co30Cr19Fe foram comparados aos dos materiais denominados de comparação, aço inoxidável AISI 304 e Stellite 6.

A condição fundida apresenta uma estrutura mista α -CFC e ϵ -HC e, após a cavitação, foi verificado um aumento do percentual de fase hexagonal, indicando a formação de martensita induzida por deformação. O tratamento de solubilização, realizado a 1200°C por 8 horas e têmpera em água, proporcionou a precipitação de martensita atômica, assim como, uma recristalização primária.

O tratamento termoquímico de nitretação em baixas temperaturas, 350°C e 400°C, foi conduzido em amostras no estado solubilizado e recristalizado, resultando na formação de camadas de fase S de diferentes espessuras, além, da precipitação de nitretos do tipo CrN.

A partir das curvas de perda de massa acumulada com o tempo de exposição à cavitação, foi constatado que todas as condições apresentaram maior resistência à erosão-cavitação (EC) do que o AISI 304. E apenas a condição solubilizada e a nitretada em 350°C apresentaram menor resistência que o Stellite 6. O processo de laminação a frio resultou em um aumento de 55% do tempo de incubação e uma redução de 53% da taxa de desgaste.

O tratamento de nitretação a 400°C foi o mais efetivo em aumentar a resistência à EC. Sendo que a amostra nitretada nessa condição a partir do estado solubilizado a que tem maior resistência, aumento de 267% do tempo de incubação e redução de 5 vezes da taxa de desgaste máxima. O desenvolvimento da camada de fase S, e o consequente aumento de dureza verificado, 908 $HV_{0,01}$, proporciona uma restrição a deformação plástica e em um aumento da capacidade elástica do material, acarretando em um retardo dos estágios que levam ao desgaste.

O processo de desgaste para esse material é controlado pela deformação plástica. A extensiva formação de bandas de deslizamento, a extrusão das mesmas e o desgaste a partir dessas regiões altamente deformadas foram verificados em todas as condições. Secundariamente, a remoção de material pôde ser observada a partir dos contornos de grão e das protusões de arranjos triangulares de martensita. Os contornos de macla são preferencialmente erodidos, sendo deletérios a resistência à EC.

Palavras-chave: Liga Co₃₀Cr₁₉Fe; Bruta de fusão; Solubilização; Trabalho a frio; Nitretação; Austenita expandida; Erosão-cavitação.

ABSTRACT

The cavitation erosion behaviour of Co30Cr19Fe alloy as cast, solution treated, cold worked and low temperature nitrided was evaluated by vibratory cavitation tests and by its wear mechanisms. Damage evolution under cavitation attack was observed by scanning electronic microscopy (SEM) and optical microscopy. The Co30Cr19Fe alloy results were compared to those of the comparison materials, AISI 304 and Stellite 6.

As cast sample have a mixture of phases α -FCC e ϵ -HCP and, after the test, exhibited an increase of the HCP fraction, showing the formation of strain-induced martensite. Solution treatment, at 1200°C for 8 hours and quenching in water, resulted in athermal martensite formation, as well as a primary recrystallization.

Low temperature nitriding, 350°C and 400°C, was done in solution treated and recrystallized samples, resulting in S phase formation with different width and CrN nitrides precipitation.

It can be seen from the curve of cumulative mass loss versus cavitation exposure time that all conditions have higher cavitation erosion (CE) resistance than AISI 304. And, only solution treated and nitrided at 350°C samples have lower resistance than Stellite 6. Cold-rolling process increased incubation time in 55% and lowered wear rates in 53%.

Low temperature nitriding at 400°C was the most effective treatment at increase CE resistance. Solution treated sample nitrided at this temperature showed the higher resistance, increasing 267% the incubation time and reducing in 5 times the maximum wear rate. S phase formation was followed by an hardness increase, 908 $HV_{0,01}$, inhibiting plastic deformation and increasing materials elastic recovery, delaying stages that lead to material removal.

Wear process for this material is controlled by plastic deformation. Extensive development of slip bands, plastic extrusion of those bands and wear from these strained regions were verified in all samples. Secondly, material removal takes place from grain boundaries and triangular arrays of martensite. Twin boundaries are preferably eroded and have a harmful effect.

Keywords: Co30Cr19Fe alloy; As cast; Solution treatment; Cold Work; Nitriding; Expanded austenite; Cavitation Erosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Resistência à oxidação de várias famílias metálicas.	25
Figura 2 - Diagrama de fase da água.	28
Figura 3 - Esquema do fenômeno da cavitação. (a) nucleação e colapso de bolhas, (b) formação e colapso de microjatos.	29
Figura 4 - Curvas típicas da perda de massa e da taxa de erosão. Identificação dos estágios descritos acima: incubação, aceleração, atenuação e terminal.	31
Figura 5 – Relação entre a resistência à erosão por cavitação e a dureza para diversas famílias de materiais metálicos.	33
Figura 6 - Discordância parcial desloca o terceiro plano (C) produzindo uma região de sequência de empilhamento HC.	35
Figura 7 - Distância de equilíbrio entre as parciais.....	36
Figura 8 - Efeito do teor de nitrogênio na energia de falha de empilhamento na liga Fe-Ni-Cr-Mn-N.	37
Figura 9 - Esquema do mecanismo de deformação em função da energia de falha de empilhamento.....	38
Figura 10 - Influência do tamanho de grão na taxa de desgaste erosivo por cavitação em função do pH para o aço inoxidável austenítico AISI 304.	41
Figura 11 - Sequência de empilhamento de planos compactos na estrutura CFC. (a) empacotamento CFC normal; (b) falha intrínseca; (c) ealha extrínseca.	44
Figura 12 - Esquema do crescimento coerente entre as fases CFC e HC na transformação martensítica. Relação entre o parâmetro de rede c_{HC} e a diagonal principal da célula unitária CFC.....	46
Figura 13 - Evidência microestrutural (estrias) da formação de martensita (a) isotérmica e atérmica e (b,c) induzida por deformação.....	47
Figura 14 - Mecanismo de desgaste do aço AISI 304 - extrusão de material.	50

Figura 15 – Progressão de desgaste para o alumínio – formação de ondulações e pites na superfície.	51
Figura 16- Mecanismo primário de desgaste para o aço 1040.....	52
Figura 17 - Mecanismo secundário de desgaste, remoção de material a partir das maclas.....	53
Figura 18 - (a) Formação de crateras e (b) coalescência de trincas de fadiga subsuperficiais no aço martensítico AISI 420.....	54
Figura 19 - Evolução do dano (a) formação das estruturas triangulares típicas da martensita, (b) distorção da martensita, (c,d) erosão preferencial.	55
Figura 20 - Mecanismos de desgaste no aço inoxidável martensítico - (1) erosão preferencial nas placas de martensita, (2) dano a partir das bandas de deslizamento extrudadas.....	56
Figura 21 - Modelo de arrancamento de átomos e recondensação.	57
Figura 22 - Processos concomitantes à nitretação.....	58
Figura 23 - Padrão de difração de raios X indicando a formação dos picos de fase S (setas em roxo) e da fase austenítica original (setas em vermelho).	59
Figura 24 – Micrografia do aço AISI 316 nitretada e carburizada – continuidade clara da camada para o substrato.....	60
Figura 25 – Perfil de tensão residual com a temperatura de tratamento.	62
Figura 26 - Imagem de MEV da superfície de um aço AISI 316 nitretado a 703K. Formação de bandas de deslizamento e alívio nos contornos de grão.....	63
Figura 27 – Micrografia aço AISI 316 nitretado - detalhe na camada de fase S. Temperatura: (a) 400°C (b) 500°C (c) 525°C.....	63
Figura 28 – Perfis típicos de concentração de nitrogênio e carbono em camadas de fase S no aço inoxidável AISI 316.....	64

Figura 29 - Perfil de dureza para amostras de aço 316 nitretadas, carborizadas e carbonitretadas.....	64
Figura 30 – Difração de raios X para a liga de CoCrMo cementadas variando a temperatura (400°C a 600°C) e o tempo (10 h e 20 h).....	67
Figura 31 – Padrão de difração de raios X para a liga de CoCrMo nitretada. Formação dos picos de fase S e CrN para 400°C.....	68
Figura 32 – Nanodureza da camada de fase S nitretada e carbonitretada.	69
Figura 33 - Diagrama de fases Liga Co30Cr19Fe.....	74
Figura 34- Forno tubular utilizado no tratamento térmico.	75
Figura 35 - Reator	75
Figura 36 - Disposição das amostras no porta amostras no interior do reator.	76
Figura 37 - Esquema equipamento de ensaio de cavitação vibratória.	79
Figura 38 - Equipamento cavitação vibratória TRICORRMAT/UFES com indicações dos equipamentos descritos na Figura 38.....	80
Figura 39 - Micrografia óptica (50x) - Liga Co30Cr19Fe fundida FUN. Em detalhe as maclas (ataque: 100 ml HCl + 5 ml H ₂ O ₂).	85
Figura 40 - Micrografia óptica (50x) - Liga Co30Cr19Fe fundida FUN. Contornos dos grãos grosseiros.....	85
Figura 41 - Micrografia óptica (50x) - Liga Co30Cr19Fe fundida FUN (ataque: 100 ml HCl + 5 ml H ₂ O ₂). Formação de martensita isotérmica (a) delimitada pelas maclas; (b) transpassando o grão.....	86
Figura 42 - Imagem de Estereoscópio óptico (6x) - Microestrutura da liga Co30Cr19Fe solubilizada (SOL) (ataque: 100 ml HCl + 5 ml H ₂ O ₂).	87

Figura 43 - Micrografia óptica (50x) - Liga Co30Cr19Fe solubilizada SOL (ataque: 100 ml HCl + 5 ml H ₂ O ₂) – em evidência os grãos grosseiros. Formação de martensita atérmica e segregação de carbonetos nos contornos.....	88
Figura 44 - Micrografia óptica (100x) - Liga Co30Cr19Fe solubilizada SOL - Grãos recristalizados. (a) Martensita entre as maclas; (b) martensita no interior das maclas (ataque: 100 ml HCl + 5 ml H ₂ O ₂).	89
Figura 45- Micrografia óptica (100x) - Liga Co30Cr19Fe recristalizada (REC).	90
Figura 46 - Micrografia óptica (200x) - Liga Co30Cr19Fe recristalizada (REC).	90
Figura 47 - Análise química semiquantitativa EDS - proporção entre elementos.....	91
Figura 48 - Padrão de raios X para as condições fundida (FUN), após solubilização (SOL) e recristalizada (REC).....	Erro! Indicador não definido.
Figura 49 - Padrão de raios X na condição laminada. Maior intensidade dos picos α -CFC que para as condições FUN e SOL (Figura 48).	94
Figura 50 - Padrão de raios X para as condições fundida (FUN), curva em azul, e após o ensaio de cavitação vibratória (cavitada), curva em vermelho – aumento dos picos ϵ -HC e diminuição dos α -CFC.	95
Figura 51 – Padrão de raios X para as amostras FUN (azul), SN1 (amarelo), SN2 (laranja) e RN2 (cinza).	97
Figura 52 – Variação do parâmetro de rede a_{CFC} com a direção para as amostras nitretadas SN1, SN2 e RN2 e para a fundida.....	98
Figura 53 - Seção transversal da amostra SN1. Camada clara na superfície de fase S.	99
Figura 54 - Seção transversal das amostras (a) SN2 e (b) RN2 mostrando a formação da camada clara de fase S.....	100
Figura 55 - Perfil de dureza com a carga para amostras não nitretadas (FUN, SOL, REC, LAM).	102

Figura 56 – Microdureza para a carga de 10 gf.....	103
Figura 57 – Perfil de dureza com a carga para as amostras nitretadas (SN1, SN2, RN1) e solubilizada (SOL). Avaliação da capacidade de sustentação de carga.	106
Figura 58 – Valores de dureza e módulo de elasticidade obtidos a partir do ensaio de nanoindentação instrumentada.	107
Figura 59 – Curvas de perda de massa acumulada em função do tempo de ensaio.	108
Figura 60 – Imagem de MEV mostrando a evolução do processo de desgaste erosivo por cavitação na liga Co30Cr19Fe na condição FUN para: (a) 1,5 h; (b) 3 h; (c) 6 h; (d) 12 h; (e) 16 h; (f) 30 h.....	111
Figura 61 – Imagem de MEV. Evolução das bandas de deslizamento e desgaste a partir das interseções dessas bandas (1) e (2) defeito de fundição. Tempo de ensaio (a) 6 h; (b) 12 h.....	112
Figura 62 - Imagens de MEV após 18 horas de ensaio. (a) Mecanismo de desgaste próximo aos contornos de grão. (b) Formação e desgaste das estruturas triangulares de martensita.....	113
Figura 63 - Indentações Vickers com carga de 1 kgf para a condição fundida (FUN) e solubilizada (SOL). Formação de maclas somente na condição FUN.	114
Figura 64 – Imagens de MEV após 3 h para condição SOL. Aumento: (a) 650 vezes, (b) 2000 vezes. (1) bandas de deslizamentos, (2) martensita.....	115
Figura 65 - Imagem de MEV após 3 h para condição SOL. Extrusão dos contornos de macla, das bandas de deslizamento e da martensita.....	116
Figura 66 - Imagem de MEV após 3 h para condição SOL. Dano avançado local nos defeitos de fundição (1).....	117
Figura 67 - Imagem de MEV após 6 h para condição SOL. Protusão das agulhas de martensita entre maclas e bandas de deslizamento. Presença de pites.....	118

Figura 68 - Imagem de MEV após 9 h para condição SOL. Degaste a partir das (1) bandas de deslizamento, (2) contornos de maclas e (3) placas de martensita.	118
Figura 69 - Imagem de MEV após 9 h para condição SOL. Degaste dos contornos de macla.....	119
Figura 70 - Imagem de MEV após 9 h para condição SOL. Extrusão e degaste dos contornos de grão e das bandas de deslizamento.	120
Figura 71 – Imagem de MEV após 12 h para condição SOL. Propagação de trincas sub superficiais de fadiga.	120
Figura 72 - Imagem de MEV após 15 h para condição SOL. Heterogeneidade do degaste com a orientação dos grãos.....	121
Figura 73 - Imagem de Estereoscópio após 40 h de ensaio para a condição SOL. Heterogeneidade do degaste com a orientação dos grãos.	121
Figura 74 - Imagem de MEV após 9 h para condição LAM. Estrutura triangular de martensita entre bandas de deslizamento e maclas.	122
Figura 75 - Imagem de MEV após 15 h para condição LAM. Multiplicação e dano a partir das bandas de deslizamento.....	123
Figura 76- Imagem de MEV após 40 h para condição LAM. Heterogeneidade do degaste com a orientação dos grãos. Região (1) ainda admitindo deformação plástica, Região (2) destacamento de partículas.....	124
Figura 77 - Micrografia óptica da condição SN2 após 3 h. (a) 50 vezes – heterogeneidade do degaste, (b) 100 vezes – bandas de deslizamento.....	126
Figura 78 – Micrografia óptica da condição SN2 após 6 h (aumento: (a) 50 vezes, (b) 200 vezes). Em detalhe as bandas de deslizamento e maclas de deformação.	127
Figura 79- Micrografia óptica da condição SN2 após 12 h (aumento: (a) 50 vezes, (b) 200 vezes). Delineação dos contornos e bandas de deslizamento.....	127
Figura 80 - Micrografia óptica da condição RN2 após 3 h. Aumento (a) 100 vezes, (b) 200 vezes. (1) Grão preferencialmente erodido; (2) Maclas de recozimento.	128

Figura 81 - Micrografia óptica da condição RN2 após 6 h. Aumento (a) 100 vezes, (b) 200 vezes. (1) Maclas de deformação.128

Figura 82 - Micrografia óptica da condição RN2 após 9 h. Aumento (a) 100 vezes, (b) 200 vezes.129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química da liga UmCo 50.	26
Tabela 2 - Propriedades mecânicas liga UmCo 50 a 25°C.	27
Tabela 3 - Composição química nominal Co30Cr19Fe.....	72
Tabela 4 - Composição química da liga de Co30Cr19Fe.....	72
Tabela 5 - Composição química nominal do AISI 304.....	73
Tabela 6- Composição química nominal Stellite 6.....	73
Tabela 7 - Parâmetros dos tratamentos de nitretação.	77
Tabela 8 - Redução de espessura após laminação.	78
Tabela 9 – Parâmetros do ensaio de cavitação vibratória.....	79
Tabela 10 - Nomenclatura das amostras e condições de tratamento	83
Tabela 11 - Análise química semiquantitativa EDS.....	91
Tabela 12 – Expansão do parâmetro de rede a_{CFC} com a formação da fase S.....	98
Tabela 13 - Espessura média da camada de fase S para cada condição.....	101
Tabela 14 – Condições e a resistência à EC.	109

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Estrutura CFC
ε	Estrutura HC
P_v	Pressão de vapor do líquido
R_M	Tamanho máximo da bolha
RT	Resiliência Total
LRT	Limite de Resistência à Tração
E	Módulo de elasticidade
σ_f'	Resistência à fadiga
n'	Encruamento cíclico
γF	Energia de falha de empilhamento
T_c	Temperatura de transformação alotrópica
c_{HC}, a_{HC}	Parâmetro de rede HC
a_{CFC}	Parâmetro de rede CFC
H_e	Elasticidade
γ'	Austenita expandia
$S_1 - S_5$	Picos de fase S
Δa_{hkl}	Mudança do parâmetro de rede
λ	Comprimento de onda
d_{hkl}	Espaçamento entre planos
a_{hkl}	Parâmetro de rede
(hkl)	Índices de Miller
x	Fração de fase CFC
I_{200}	Intensidades relativa do pico de difração $\alpha(200)$
$I_{10\bar{1}0}$	Intensidades relativa do pico de difração $\varepsilon(10\bar{1}0)$
d	Diagonal da indentação
h	Profundidade da indentação

LISTA DE SIGLAS

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

HC – Estrutura Hexagonal Compacta

CFC – Estrutura Cúbica de Face Centrada

EFE – Energia de Falha de Empilhamento

IRECA – *Improved Resistance Cavitation*

EBSD – Difração de Elétrons Retroespalhados

FE – Falha de Empilhamento

SIMT – *Strain-Induced Martensitic Transformation* (Transformação martensítica induzida por deformação)

CCC – Estrutura Cúbica de Corpo Centrado

UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

TRICORRMAT – Laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais

PMT – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

USP – Universidade de São Paulo

MEV/FEG - Microscópio Eletrônico de Varredura com canhão de emissão de campo

LFS – Laboratório de Fenômenos de Superfície

ISE – *Indentation Size Effect* (Efeito de escala de indentação)

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	22
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1.	SUPERLIGAS	24
2.1.1.	Superligas de Cobalto	25
2.1.1.1.	Superligas de CoCrFe.....	26
2.2.	A CAVITAÇÃO	27
2.3.	DESGASTE EROSIVO POR CAVITAÇÃO	30
2.3.1.	Relação entre as propriedades mecânicas e a resistência à EC	31
2.3.2.	Relação entre a energia de falha de empilhamento e a resistência à EC	35
2.3.3.	Relação entre a microestrutura e a resistência à EC	39
2.3.4.	Efeito do trabalho a frio na resistência à EC	42
2.3.5.	Transformação martensítica CFC para HC	43
2.3.6.	Mecanismos de desgaste	48
2.4.	NITRETAÇÃO A PLASMA	56
2.5.	FASE S	58
2.5.1.	Fase S nas ligas de Co-Cr	65
2.5.2.	Fase S e a resistência à erosão-cavitação:.....	70
3.	OBJETIVOS.....	71
3.1.	OBJETIVO GERAL	71
3.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	71

4.	MATERIAIS E MÉTODOS	72
4.1.	MATERIAIS.....	72
4.2.	TRATAMENTOS TÉRMICOS, TERMOQUÍMICOS E MECÂNICOS	73
4.2.1.	Tratamento de Solubilização.....	73
4.2.2.	Nitretação a Plasma em Baixa Temperatura.....	75
4.2.3.	Laminação a frio e Recristalização.....	77
4.3.	ENSAIO DE CAVITAÇÃO VIBRATÓRIA	78
4.4.	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E QUÍMICAS DOS MATERIAIS	80
4.4.1.	Análises por microscopia óptica.....	80
4.4.2.	Dureza	81
4.4.3.	Difratometria de Raios X.....	81
4.4.4.	Análise química.....	82
4.5.	MECANISMOS DE DESGASTE	82
4.6.	CONDIÇÕES	83
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	84
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	84
5.1.1.	Avaliação da microestrutura.....	84
5.1.1.1.	Liga de Co ₃₀ Cr ₁₉ Fe.....	84
5.1.2.	Análise química.....	91
5.1.3.	Difratometria de raios X.....	91
5.1.3.1.	Amostras não nitretadas	91

5.1.3.2. Amostras nitretadas	95
5.1.4. Determinação da espessura da camada para as amostras nitretadas ..	98
5.1.5. Dureza	101
5.1.5.1. Amostras não nitretadas	101
5.1.5.2. Amostras nitretadas	103
5.1.6. Nanodureza.....	106
5.2. DESGASTE EROSIVO POR CAVITAÇÃO E MECANISMOS DE DESGASTE	108
5.2.1. Amostra Fundida (FUN)	109
5.2.2. Amostra solubilizada (SOL)	113
5.2.3. Amostra Laminada	121
5.2.4. Amostra Nitretadas	124
6. CONCLUSÕES	130
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	132
REFERÊNCIAS.....	133

1. INTRODUÇÃO

O processo de desgaste erosivo por cavitação é comumente encontrado em tubulações, válvulas e outros componentes e equipamentos de sistemas hidráulicos. Quando os líquidos são sujeitos a um diferencial de pressão, pode ocorrer nucleação de bolhas que, posteriormente, implodem, liberando ondas choques e microjatos que provocam danos na superfície dos sólidos na vizinhança [1]. Os danos causados pela cavitação acarretam em um elevado custo de manutenção e reparo, baixa eficiência de operação, redução da vida útil dos equipamentos, além de perda de energia gerada pela indisponibilidade dos mesmos.

Em um país como o Brasil, onde a produção da energia elétrica é predominantemente hidráulica, representando cerca de 65% da produção total, com capacidade de $1,09 \times 10^8$ kW, é exigido, muitas vezes, que as usinas operem em seus limites máximos, funcionando, até mesmo, com algum nível de cavitação. Dessa forma, a seleção de materiais com alta resistência à erosão-cavitação é de extrema importância.

As superligas de cobalto exibem essa característica supracitada. Tais materiais possuem baixa energia de falha de empilhamento (EFE), sofrem transformação martensítica induzida por deformação e intensa maclação mecânica. A baixa EFE leva a um modo de escorregamento planar que retarda o desenvolvimento de tensões localizadas que levarão a fratura e, assim, ao desgaste [2,3,4].

Durante a década de 1980, foi desenvolvida uma nova classe de aços inoxidáveis com alto teor de nitrogênio economicamente viável, de alta resistência ao desgaste, especialmente a erosão por cavitação, e à corrosão [5]. O tratamento termoquímico de nitretação a plasma em baixa temperatura permite a inserção do nitrogênio na matriz, formando uma camada de elevada dureza e resistência ao desgaste sem que haja a precipitação de nitretos, conhecida como fase S ou austenita expandida [6,7].

No início dos anos 2000, a fase S foi formada, também, em ligas à base de cobalto, no entanto, não foram encontrados registros sobre o comportamento em erosão-cavitação de ligas à base de cobalto nitretadas a plasma em baixa temperatura [8].

As superligas de cobalto são tipicamente divididas em três classes comerciais, os Stellites, Triballoys e Vitallium. Entretanto, o material objeto de estudo, a liga *non standard* de Co30Cr19Fe, faz parte de um grupo pouco explorado, o ternário Co-Cr-Fe [9]. Esse grupo tem aplicações específicas, que consistem, principalmente, em utilizações em altas temperaturas, e limitados registros na literatura.

A proposta do trabalho é caracterizar essa liga não padrão à base de cobalto quanto sua resistência à erosão-cavitação no estado como foi recebida, fundida, após o tratamento de solubilização, solubilizada, laminada a frio e nitretada a plasma. Assim, como estudar os mecanismos de desgaste dominantes em cada condição.

O tratamento de solubilização foi realizado com o intuito de homogeneizar a estrutura fundida. Já a laminação a frio, a fim de restringir a deformação plástica gerada durante a cavitação.

Este trabalho demonstrou que a liga Co30Cr19Fe solubilizada e, posteriormente, nitretada a 400°C, possui a maior resistência à erosão-cavitação. Superando as tradicionalmente utilizadas, aço inoxidável AISI 304 e Stellite 6, com perda de massa 38 vezes menor que o primeiro e 2,5 vezes menor que o segundo.

A fim de alcançar tais objetivos e resultados, o trabalho foi organizado da seguinte forma: no Capítulo 2, uma revisão bibliográfica foi feita sobre o desgaste erosivo por cavitação, a relação do mesmo com as propriedades mecânicas, energia de falha de empilhamento, microestrutura e transformação de fase dos materiais, assim como, as características e formação da fase S; Os objetivos gerais e específicos são apresentados no Capítulo 3; O Capítulo 4 descreve os materiais utilizados e a metodologia adotada; Os resultados estão apresentados no Capítulo 5 e são discutidos à luz da literatura; No Capítulo 6, constam as conclusões e, por fim, no Capítulo 7, estão dispostas as sugestões para trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

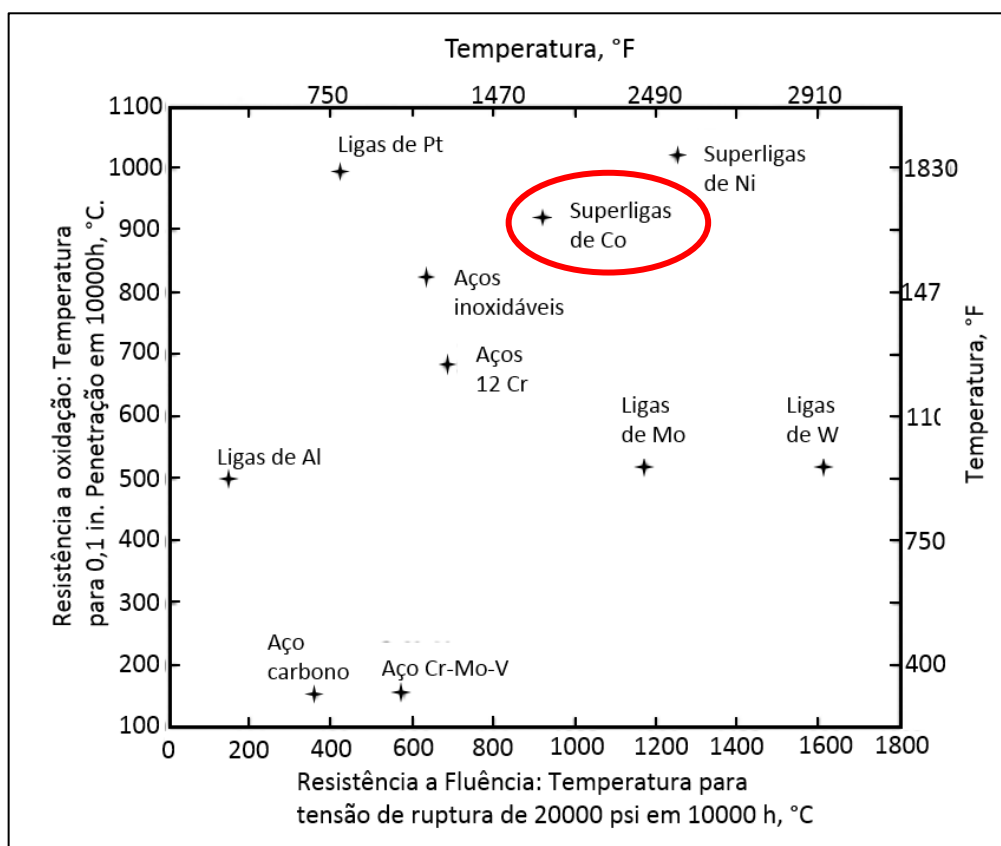
2.1. SUPERLIGAS

As superligas são ligas que possuem uma combinação de resistência ao calor e à corrosão, mantendo suas propriedades mecânicas, estabilidade física e química em altas temperaturas. Comumente, são classificadas em três tipos: ligas à base de cobalto, níquel ou níquel-ferro. Em temperatura ambiente, suas propriedades mecânicas não superam, em muito, às dos aços, no entanto, quando expostas aos ambientes altamente corrosivos, mesmo em temperaturas elevadas, justificam seu custo superior [10,11].

O desenvolvimento dessas ligas teve por força motriz o aumento de temperatura e tensões que os componentes de turbinas a gás eram submetidos [12]. E hoje, além do uso em pás de turbinas, são frequentemente utilizadas em reatores nucleares, trocadores de calor, fornos industriais, equipamentos da indústria petroquímica e dispositivos biomédicos [10].

Diversos materiais podem ser utilizados em altas temperaturas, tais como os cerâmicos e as ligas de metais refratários, no entanto, são sobrepujados pela combinação de características das superligas que possuem resistência mecânica, à oxidação, à corrosão, à fluência e à fadiga, além da tenacidade e estabilidade metalúrgica [13]. Essa superioridade das superligas está ilustrada no gráfico da Figura 1.

Figura 1 - Resistência à oxidação e fluência de várias famílias metálicas.



Fonte: Adaptado de [1]

2.1.1. Superligas de Cobalto

O cobalto puro é altamente resistente à erosão-cavitação. Sua energia de falha de empilhamento é baixa, $0,02 \text{ mJ/cm}^2$, e a distância média de separação das discordâncias parciais é de 35 distâncias interatômicas [9].

As superligas de cobalto, comercialmente, são divididas em três categorias, os *Stellites*, *Triballoys* e *Vitallium* que se diferenciam por sua composição química.

Os *Triballoys* contêm molibdênio, cromo, silício e pouco carbono e os *Stellites* contêm carbono, cromo, tungstênio e por vezes o molibdênio [13]. Já as ligas *Vitallium*, têm-se como base o ternário Co-Cr-Mo, baixo teor de carbono e se diferenciam quanto à alta biocompatibilidade com o corpo humano [14].

2.1.1.1. Superligas de CoCrFe

As ligas do ternário Co-Cr-Fe, comercialmente *non-standard*, são encontradas em duas formas que se diferenciam, basicamente, pelo processo de produção: O *Stellite alloy 250*, fundido e com composição Co-28Cr-23Fe e o *UmCo 50*, forjado, com composição Co-28Cr-23Fe-3Ni1,5Mo [15].

Essas ligas são usadas, principalmente, devido a suas características térmicas, como a resistência ao calor, excelente resistência ao choque térmico aliado à resistência à corrosão e à oxidação, fazendo que seu uso seja favorável em temperaturas de até 1150 °C. Mantém suas propriedades mecânicas em altas temperaturas juntamente com boa ductilidade [16].

Ainda, apresentam excelente resistência ao desgaste por deslizamento em aplicações com altas cargas a temperaturas elevadas, como em guias de cilindros de laminação [17]. Sua aplicação comercial é bastante específica, se dando na indústria metalúrgica, como em lingoteiras, trilhos de fornos, guias de portas de fornos a arco e em partes que entram em contato com os fundidos e, também, em pás de turbinas a gás [11,15,16].

A composição dessas ligas, com elevado teor de ferro, favorece que a fase CFC esteja estabilizada na temperatura ambiente [16]. A composição química típica está exposta na Tabela 1 abaixo:

Tabela 1 - Composição química da liga UmCo 50.

	Co	Cr	Fe	Mn	Si	C	P	S
UmCo	48-52	27-29	Bal.	0,5-	0,5-	0,05-	<0,02	<0,02
250				1,0	1,0	0,12		

Fonte: [14].

Quanto às propriedades mecânicas, apresentam alta ductilidade e tenacidade [15]. As propriedades mecânicas a 25°C estão apresentadas na Tabela 2:

Tabela 2 - Propriedades mecânicas liga UmCo 50 a 25°C.

Propriedades	Liga CoCrFe
Limite de escoamento (MPa)	315 (fundido); 610 (forjado)
Alongamento (%)	8 (fundido); 10 (forjado)
Módulo de elasticidade (GPa)	215
Dureza (HV)	250 (fundido); 350 (forjado)

Fonte: Adaptado de [15].

Registros sobre essas ligas na literatura são escassos. Em 2017, o trabalho de Falcheto et al. [17] investigou o comportamento dessas ligas quanto ao desgaste por deslizamento na temperatura ambiente, 25°C, e em altas temperaturas, 500°C, a fim de justificar o uso no guia de cilindros de laminação a quente. Foi verificada uma microestrutura típica de fundição e ressaltado a não observação de carbonetos, diferenciando-a dos Stellites tipicamente utilizados. Os mecanismos de desgaste, para esse material, foram predominantemente plásticos.

Marques et. al. [18], em estudos sobre microabrasão dessas ligas, registraram a formação de uma camada de nanorecristalização na sub-superfície de desgaste. Na verdade, essa camada era composta por duas camadas de 1 µm cada. A primeira de grãos nanométricos e a segunda de grãos maiores, sendo essa última, uma camada de transição. Abaixo delas, os autores observaram a presença extensiva de maclas e discordâncias induzidas por deformação plástica, além da ocorrência de transformação martensítica (CFC para HC) evidenciada pela formação de agulhas.

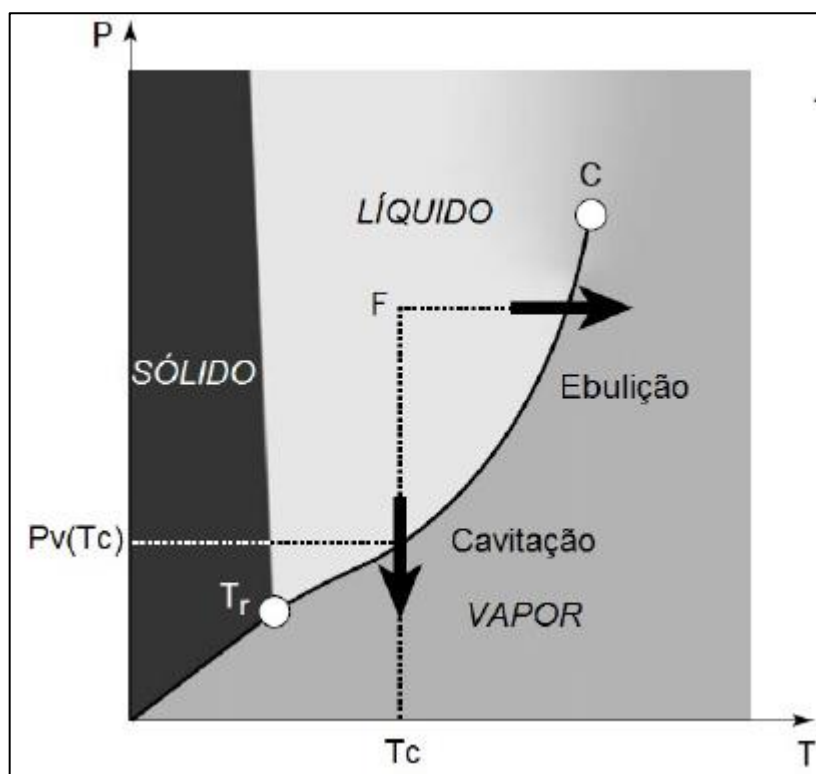
2.2. A CAVITAÇÃO

A cavitação consiste na nucleação, crescimento e subsequente colapso de bolhas em um líquido, quando exposto a uma grande variação de pressão [19]. O fenômeno ocorrerá quando a pressão local atingir níveis inferiores à pressão de vapor do líquido em uma dada temperatura [20].

O diagrama de fases para água (Figura 2) auxilia na compreensão do conceito físico da pressão de vapor. Observa-se que a curva delimitada pelo ponto triplo (T_r) e o

ponto crítico (C) separa os domínios do líquido e vapor, ou seja, ao transpor essa curva ocorrerá a transformação de fase. Essa transformação pode ocorrer de duas maneiras distintas: em função da temperatura, processos reversíveis de evaporação e condensação sob condição de equilíbrio ou, diminuindo-se a pressão sob temperatura constante (T_c) até a pressão de vapor ($P_v(T_c)$) ser atingida. Isto é, o processo de cavitação e ebulição são similares, no entanto, distinguem-se quanto à força motriz, ou seja, gradiente de pressão e de temperatura, respectivamente [21].

Figura 2 - Diagrama de fases da água.



Fonte: Adaptado de [21].

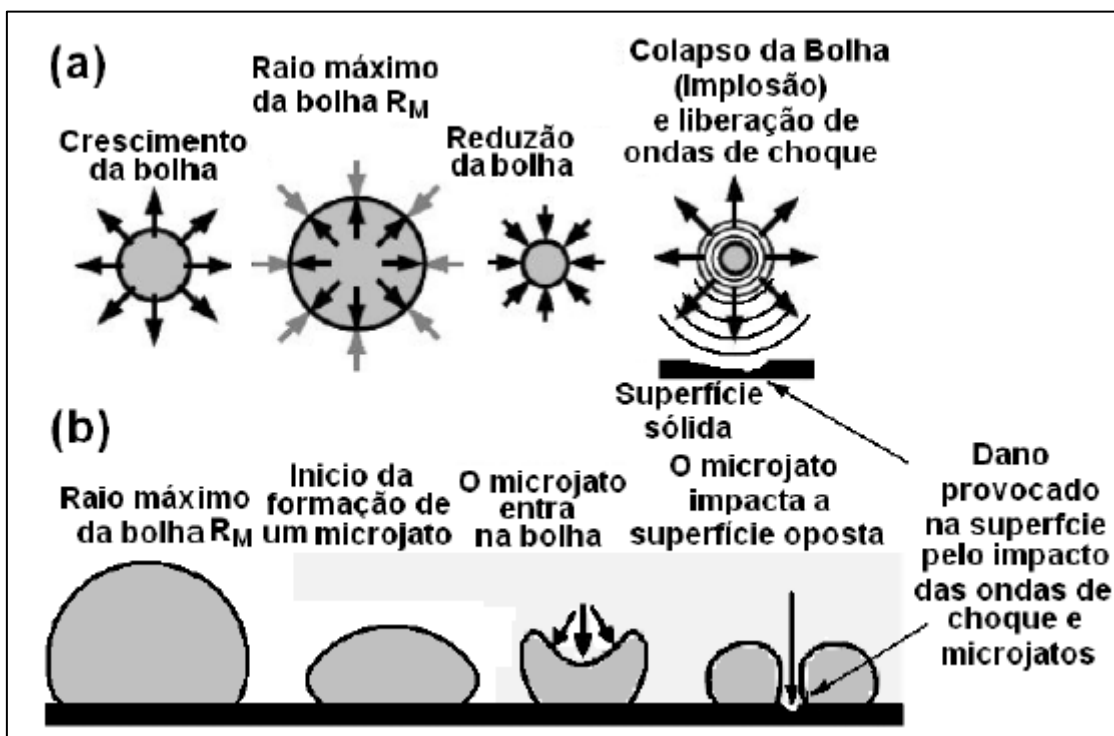
O fenômeno da cavitação é muito comum em sistemas hidráulicos, podendo acontecer em qualquer líquido onde a pressão flutuar, segundo os dois mecanismos a seguir.

- 1- Cavitação hidrodinâmica: Devido aos padrões de fluxo, quando ocorre queda de pressão associada a um fluxo do líquido. É verificada em hidrofólios, tubulações, bombas hidráulicas e válvulas;
- 2- Cavitação por vibração: Gerada por vibrações no sistema, quando um líquido estacionário é sujeito às flutuações de pressão de natureza vibracional. É

tipicamente observada no líquido refrigerante de cilindros de motores à diesel [1,22].

Os mecanismos através dos quais a cavitação levará a erosão são descritos na Figura 3.

Figura 3 - Esquema do fenômeno da cavitação. (a) nucleação e colapso de bolhas, (b) formação e colapso de microjatos.



Fonte: Adaptado de [21].

Bolhas nucleadas, preferencialmente em impurezas líquidas, sólidas e gasosas (microbolhas aprisionadas em descontinuidades da superfície) [1], irão crescer até seu tamanho máximo (R_M). Quando transportadas pelo fluxo até regiões de maiores pressões, implodirão, em consequência da diferença de pressão interna da bolha em seu volume máximo e a pressão do líquido, levando a emissão de ondas de choque de alta amplitude (Figura 3.a). O mecanismo, todavia, é diferente quando a distância entre a bolha e a superfície for pequena (inferior ao diâmetro da bolha), o impacto ocorrerá devido a formação de microjatos que atravessarão a bolha e atingirão a superfície (Figura 3. b). Esse colapso, em ambos os casos, é violento, ocorrendo em um período da ordem de microssegundos [23,24].

As pressões geradas na superfície podem chegar a ordem de 10^9 Pa [20,21,23,24] e irão depender do tamanho da bolha, do formato e da localização do colapso [1,24]. Além disso, a área atingida é consideravelmente pequena, de apenas alguns micrometros [25], o que dificulta a dissipação de energia, gerando um aumento de temperatura local, que pode atingir 1000K [24]. Dessa forma, esses fenômenos combinados danificarão a superfície do material, levando à perda de massa: erosão-cavitação (EC).

2.3. DESGASTE EROSIVO POR CAVITAÇÃO

A erosão é o dano causado a uma superfície, causadora de uma perda cumulativa de material devido ao impacto de partículas sólidas, líquidas, gasosas ou à combinação delas [26]. No caso, o desgaste erosivo por cavitação é a perda progressiva de massa de um sólido, quando a superfície do mesmo está exposta continuamente à cavitação [19]. A perda de material é resultado das altas tensões, acima do limite de resistência do material, e elevadas temperaturas que atingem a superfície após a implosão de bolhas e microjatos nas vizinhanças da superfície.

Várias características do escoamento do líquido (velocidade, pressão), do próprio líquido (densidade, temperatura, pressão de vapor) e do material (dureza, elasticidade, presença de segunda fase, entre outras) irão influenciar esse tipo de desgaste [27].

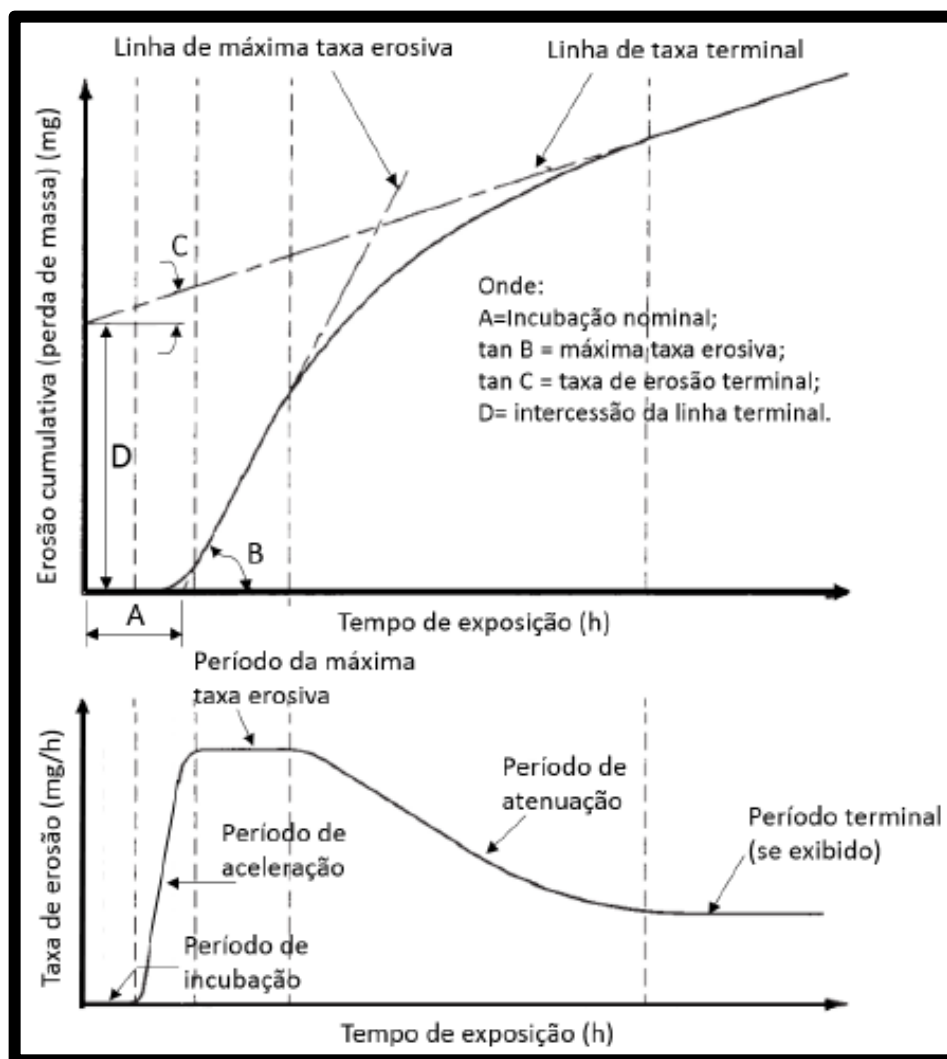
A erosão por cavitação atinge a generalidade dos materiais e o processo de desgaste durante o tempo de exposição, via de regra, se divide em 4 estágios:

- 1- Incubação: Nesse estágio não se verifica perda de massa. A energia mecânica é absorvida pelo material por deformação elástica ou plástica. A superfície sofre endurecimento e podem aparecer ondulações, planos de deslizamento, extrusão dos contornos de grão e trincas;
- 2- Aceleração: estágio em que há perda de material e a taxa de desgaste aumenta até atingir um valor máximo. O material não consegue mais absorver a energia mecânica e há destacamento do mesmo e propagação de trincas em regiões de concentração de deformação;
- 3- Atenuação: Estágio em que há um decréscimo na taxa.

4- Estabilidade: A taxa se torna constante – regime permanente;

As curvas típicas de materiais, perda de massa cumulativa e taxa de erosão, submetidos à EC estão apresentadas na Figura 4. Os estágios citados também estão identificados.

Figura 4 - Curvas típicas da perda de massa e da taxa de erosão. Identificação dos estágios descritos acima: incubação, aceleração, atenuação e terminal.



Fonte: Adaptado [19].

2.3.1. Relação entre as propriedades mecânicas e a resistência à EC

Diversos autores tentaram correlacionar a resistência à EC com as propriedades mecânicas convencionais, como dureza, resistência mecânica, energia de deformação, resiliência, ductilidade, resistência à fadiga e outras [2,3,27]. No entanto,

as relações encontradas são restritas aos grupos de materiais específicos com composição e estruturas similares [3,28].

Thiruvengadam [29] demonstrou que a energia de deformação, representada pela área abaixo da curva tensão vs. deformação, é a propriedade fundamental à resistência à EC, para onze tipos de metais. Esse parâmetro se relaciona com a capacidade de o material absorver energia até a fratura, sendo assim, um fator que governa a deformação plástica. Em alternativa, outros estudos mostraram que essa propriedade apresenta uma correlação pouco satisfatória, sendo sugerido assim, um outro índice, a resiliência total do material (RT) [27,30]:

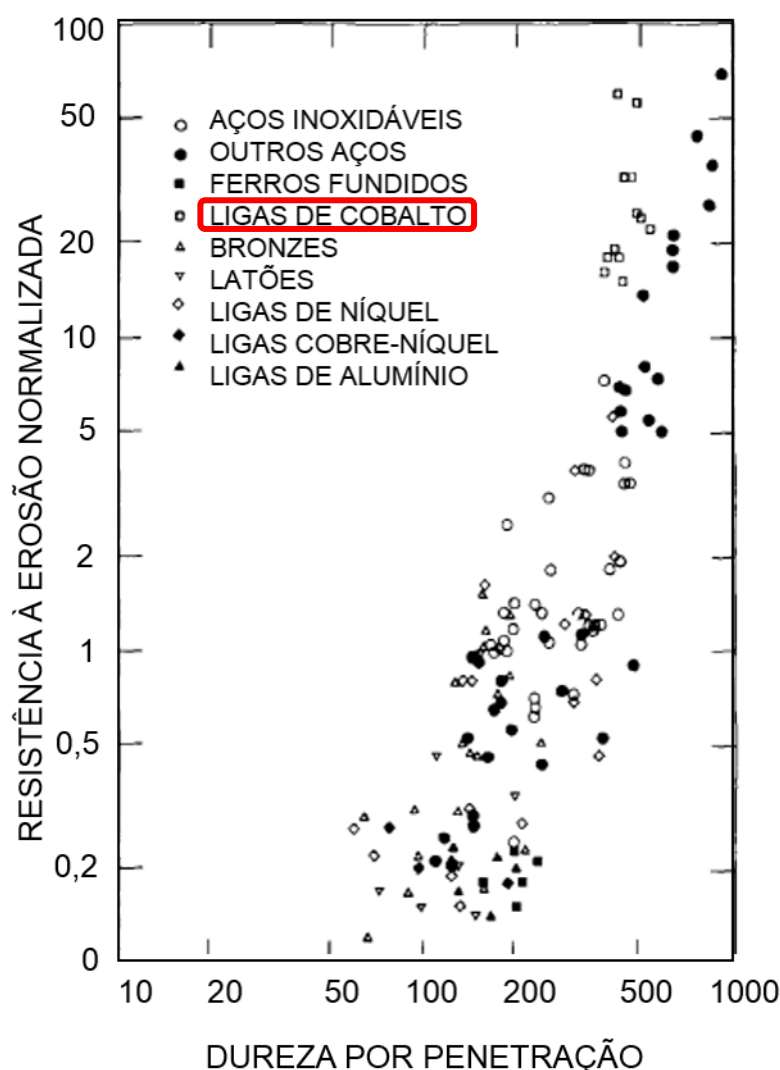
$$RT = \frac{(LRT)^2}{2E} \quad (1)$$

Onde: LRT : Limite de Resistência à Tração e E : Módulo de elasticidade.

Esse parâmetro representa, essencialmente, a energia de deformação necessária para a fratura, se a mesma for frágil. Dessa forma, a energia de deformação é indicada para materiais muito dúcteis, enquanto a resiliência total para materiais mais rígidos, como aços inoxidáveis e ligas de Cobalto [31].

Hammit [27] apontou uma relação não linear entre a resistência à EC e a dureza e justificou seu uso com base na facilidade de obtenção dessa propriedade apesar de, o ajuste dos dados experimentais ser superior para a resiliência total. Heymann [32] também verificou a dependência entre a perda de massa e a dureza para nove grupos de materiais distintos, entre eles, ferros fundidos, aços-carbono, aços inoxidáveis, ligas não-ferrosas e ligas de cobalto. No entanto, quando sobrepostos os dados das diferentes classes, eles não coincidem, não permitindo afirmar que ocorre um aumento de resistência com o aumento dessa propriedade (Figura 5). Pode-se afirmar que a dureza, a tensão de escoamento, e o limite de resistência à tração são parâmetros significativos para a resistência à EC, entretanto, não é possível apontar qual é o mais importante [33,34].

Figura 5 – Relação entre a resistência à erosão por cavitação e a dureza para diversas famílias de materiais metálicos.



Fonte: Adaptado de [32].

No trabalho de Giren [35] foram ensaiados materiais com diversas propriedades mecânicas depositados a laser. Foi verificado que para aumentar a resistência à EC é necessário possuir uma alta capacidade de encruamento, juntamente com um nível razoável de dureza e tenacidade. Mann [36] ressalta a importância fundamental da elasticidade do material, para o aço 13Cr-4Ni.

A erosão é um processo muito complexo que envolve deformação plástica, fraturas dúctil e frágil, e fadiga [30,34]. Devido ao caráter pulsante e dinâmico do carregamento, Karimi [37] e Vaidya e Preece [33] sugeriram que não se pode usar as propriedades estáticas do material e sim as dinâmicas, no caso, a resistência à fadiga [37].

A perda de material por EC é consequência de danos acumulados após milhares de impactos, e a remoção de material é atribuída por diversos autores a um processo de fadiga [28,30,38]. De acordo com Thomas e Brunton [30], é aparente que o mecanismo regente seja a fadiga, uma vez que as tensões médias são altas, e com o progresso do dano, a rugosidade da superfície contribui para a formação de concentradores de tensão, elevando as tensões locais. No entanto, salientaram que o carregamento se difere do ciclo de fadiga usual no que se refere ao nível de frequência, mais alto, e na duração, da ordem de microssegundos.

Okada, Iwai e Yamamoto [39], através de ensaios de cavitação, comprovaram que os ferros fundidos possuem menor resistência à EC que os aços carbono e outros diversos metais, pois ocorre uma redução de sua resistência à fadiga devido a presença do grafite que age como entalhe, corroborando a importância dessa propriedade cíclica e salientando que esse tipo de material não pode ser tratado como macroscopicamente homogêneo. As trincas de fadiga, também, foram relatadas em ligas de titânio nos períodos iniciais da cavitação, sugerindo que a fadiga tem um importante papel no período de incubação [40].

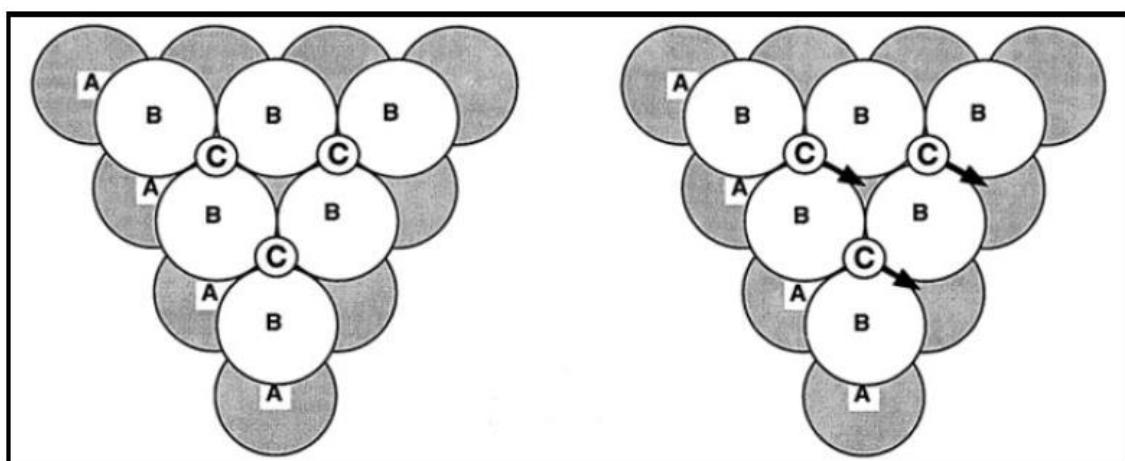
Segundo Okada e Iwai [41], a fratura por fadiga durante a cavitação se dá pela combinação de muitas repetições de impactos de pequena carga e poucas de alta carga. Existe um valor limiar da carga de impacto, abaixo do qual, não irá contribuir para a fratura, sendo esse valor dependente do tipo de material, da estrutura cristalina, das propriedades mecânicas, da corrosividade do líquido e etc. Esse valor limiar, essencialmente, é o limite de fadiga do material, mas é de menor valor que o esperado para a resistência macroscópica do material, já que a área de ação das ondas de choque é muito pequena.

Dado a natureza do processo, Richman e McNaughton [28] afirmaram que uma boa correlação com a resistência à EC pode ser feita através de um único parâmetro dinâmico: o coeficiente de resistência à fadiga (σ_f'). Para a taxa de perda de massa, o ajuste dos dados ainda pode ser melhorado adicionando-se o coeficiente de encruamento cíclico (n'), enquanto para o tempo de incubação esse termo diminui a efetividade da relação. Dessa forma, concluiu-se que o tempo de incubação depende da resistência à tensão cíclica, já a taxa de remoção de material depende do produto $\sigma_f' \cdot n'$, isto é, da resistência à deformação cíclica.

2.3.2. Relação entre a energia de falha de empilhamento e a resistência à EC

Os materiais que possuem estrutura cristalina HC – de sequência ABAB – e CFC – de sequência ABCABC – são formados por uma sequência de planos atômicos compactos e empilhados, arranjados regularmente. Quando em uma estrutura CFC, uma única discordância parcial de Schockley se desloca, move consigo o plano C para diretamente em cima do plano A, deixando assim, na rede cristalina CFC, uma região de sequência de empilhamento HC (Figura 6) [42,43].

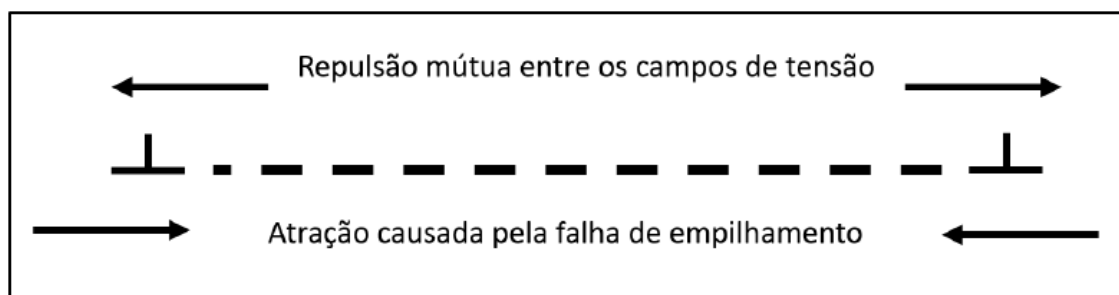
Figura 6 - Discordância parcial desloca o terceiro plano (C) produzindo uma região de sequência de empilhamento HC.



Fonte: [43].

A energia de falha de empilhamento (EFE), γF , é a energia por área da falha que pode ser considerada como a tensão superficial que age no sentido de unir as discordâncias parciais [43]. A Figura 7 ilustra uma falha de empilhamento entre duas discordâncias parciais. As parciais se repelem, enquanto a tensão superficial tende a aproximá-las, mantendo-as em uma distância de equilíbrio.

Figura 7 - Distância de equilíbrio entre as parciais.



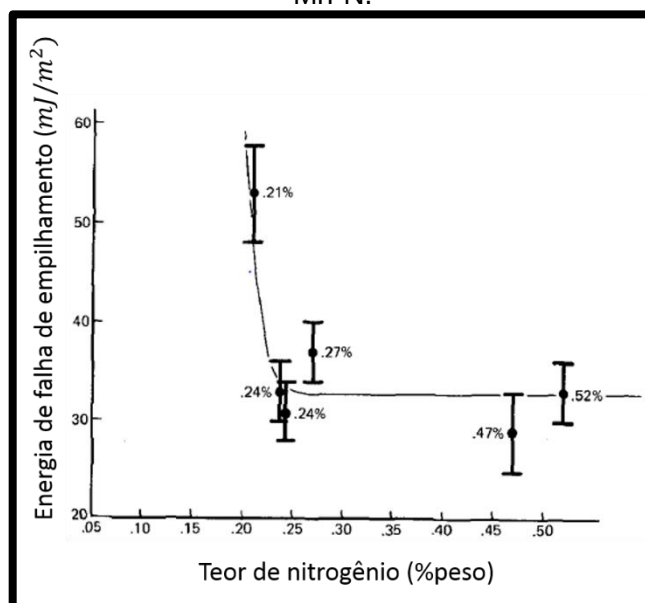
Fonte: Adaptado de [43].

Sabendo que as discordâncias só se movem, se ambas as parciais de Schokley estiverem no mesmo plano, conclui-se que se a EFE é alta, a distância de separação das discordâncias parciais é pequena, a força necessária para causar a recombinação é pequena, favorecendo o deslizamento cruzado. Quando a EFE é baixa, a distância de separação é grande e, a força necessária para uni-las e recombinar é alta, sendo, dessa forma, o deslizamento cruzado raro, dominando o deslizamento planar [43].

Os metais que possuem alta EFE, como o alumínio, têm maior tendência à formação de células de discordância e à recuperação dinâmica, exibem linhas de deslizamento onduladas, resultantes do deslizamento cruzado. Já os de baixa EFE, como o cobalto, possuem maiores resistência mecânica e taxa de encruamento, além de maior susceptibilidade à transformação martensítica e linhas de deslizamento retas, resultantes do deslizamento planar [43,44].

A EFE é dependente da composição química dos metais e ligas. A adição de elementos de liga como O, C e Ni aumentam a EFE, enquanto o Cr, Co e Mo diminuem a mesma, nos aços inoxidáveis [45]. Em 1980, com o aparecimento de uma nova classe de aços inoxidáveis, de base Fe-Ni-Cr-Mn-N, com limites de escoamento superiores aos exibidos pelas ligas convencionais, o efeito do nitrogênio na EFE começou a ser igualmente estudado. Stoltz e Vander Sande [46] verificaram que, além do efeito de endurecimento por solução sólida que esse elemento proporciona, também decresce significativamente a EFE. O gráfico da Figura 8 mostra esse efeito:

Figura 8 - Efeito do teor de nitrogênio na energia de falha de empilhamento na liga Fe-Ni-Cr-Mn-N.



Fonte: [46].

Woodford em 1972 [4] postulou a energia de falha de empilhamento (EFE) como parâmetro fundamental para resistência à EC, em oposição aos autores que atribuíam a resistência superior das ligas de cobalto e aços inoxidáveis austeníticos à uma transformação martensítica induzida por deformação que absorveria grande parte da energia de impacto. Diversos autores corroboraram a EFE como fator chave [28, 33, 46]. Acredita-se que uma baixa EFE leva o material a um modo de escorregamento planar, aumentando o número de ciclos que irão levar o mesmo à falha por fadiga, adiando o desenvolvimento de tensões localizadas que levam à fratura [4].

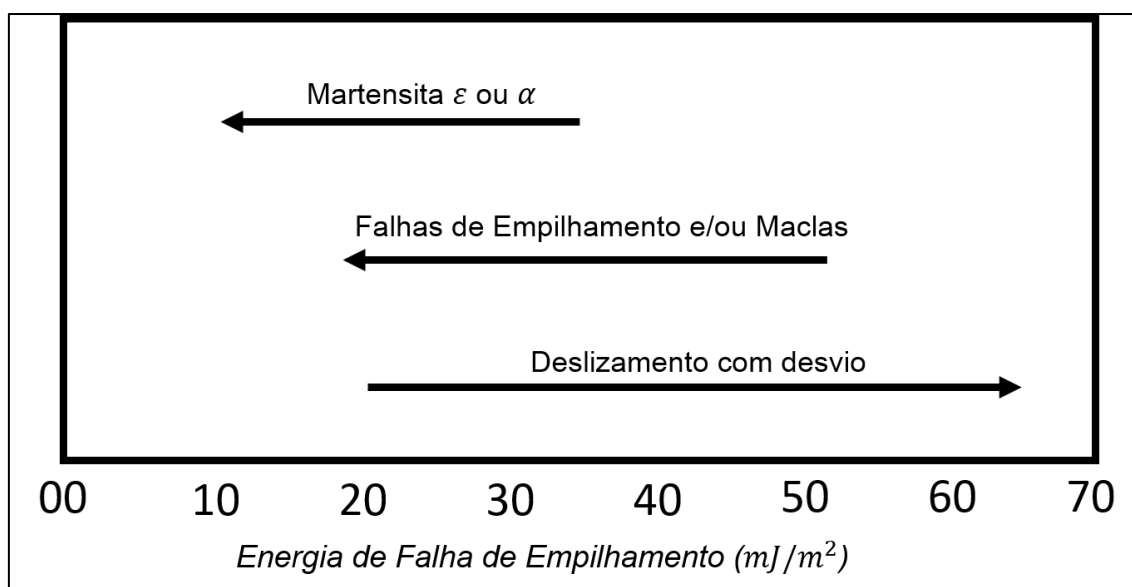
Além do mais, a cavitação é caracterizada por ser um processo de alta taxa de deformação ($5 \times 10^3/s$) – devido às altas velocidades dos microjatos e à pequena duração dos impactos – ocorrendo um balanço entre o encruamento e a recuperação dinâmica. Uma vez que a erosão por cavitação é um processo controlado pela deformação, uma menor EFE leva a uma alta taxa de encruamento, suprimindo a recuperação dinâmica e diminuindo a taxa de erosão [47].

Richman e McNaughton [28] ratificaram essa correlação, observando uma relação inversa entre a EFE e os parâmetros de deformação cíclica do material, indicando a importância da EFE, também, na resposta à fadiga do material. Por outro lado, em seus estudos sobre materiais de EFE similares, Heathcock e Protheroe [48] concluíram que o aço ao manganês (Hadfield) possuía maior resistência à EC,

seguido pelo AISI 304 e AISI 316, devido, primeiramente, à maior taxa de encruamento do Aço Hadfield.

Simoneau e colaboradores [49] confirmaram a resistência superior das ligas de baixa EFE, para ligas CFC, e estabeleceram uma relação entre a EFE e os efeitos da deformação nas ligas IRECA (Improved Resistance Cavitation). Essa relação é traduzida na Figura 9 abaixo:

Figura 9 - Esquema do mecanismo de deformação em função da energia de falha de empilhamento.



Fonte: [49].

Do gráfico, percebe-se que com a redução da EFE, o deslizamento cruzado é dificultado, enquanto a maclação mecânica e a transformação de fase induzida por deformação são facilitadas. Além da baixa EFE facilitar a transformação de fase e a maclação, que são reconhecidas por vários autores como responsáveis por uma redução na perda de massa por cavitação [2,33,50], aumenta a capacidade de encruamento do material, permitindo assim, mais absorção da energia gerada pela cavitação, reduzido a erosão [37,51]. Ademais, a importância do deslizamento planar, deformação mais homogênea em relação à formação de células de discordância, dominante em ligas de baixa EFE, se dá na redução da taxa de perda de massa através da remoção de material em pequenas partículas [52].

Feller e Kharrazi [53] mostraram que dentre vários materiais ensaiados, os materiais monofásicos: cobalto, cromo, tungstênio apresentaram as maiores resistências à corrosão e à erosão por cavitação. Segundo os autores, além desses materiais

possuírem baixa energia de falha de empilhamento, esse comportamento está associado a alta energia de ligação que possuem.

2.3.3. Relação entre a microestrutura e a resistência à EC

A ocorrência de maclas e de martensita induzida por deformação foi observada em vários materiais com alta resistência à erosão-cavitação, entre eles, aços inoxidáveis [4,48], superligas de cobalto [3] e ligas de cobre [54]. Diferentes hipóteses foram tecidas para justificar esse comportamento, como exposto a seguir.

Durante a transformação martensítica e formação dos contornos de macla grande parte da energia gerada pela cavitação seria absorvida [2,37,55];

O aumento da fração de maclas, finamente dispersas pela matriz, ativaria sistemas de deslizamento secundários, levando a um aumento da ductilidade e da taxa de encruamento, evitando a formação de tensões localizadas que levam a fratura [56];

Ocorre a redução do caminho livre médio de deslizamento das discordâncias, diminuindo o tamanho efetivo do grão [57];

Aumenta a capacidade de encruamento, através da deformação planar, retardando o desenvolvimento de tensões localizadas [37,58].

Wantang, Yangzeng e Xiaokui [59] afirmaram que, além das redes ultrafinas de maclas, a formação de falhas de empilhamento contribui para a redução da taxa de perda de massa, devido à uma combinação de fatores citados anteriormente: refino do grão austenítico, absorção da energia de impacto e redução da heterogeneidade da distribuição de tensões.

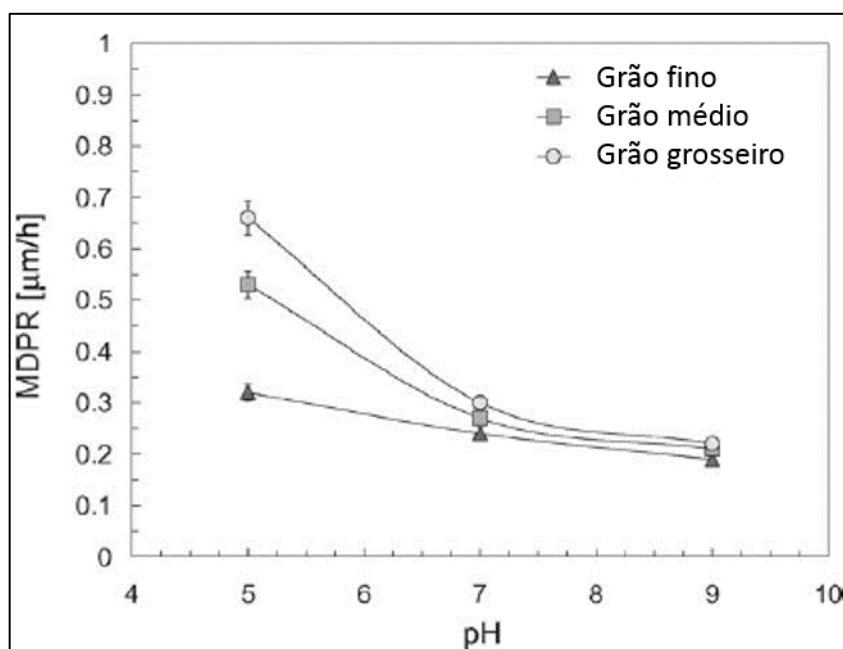
Okada, Iwai e Yamamoto [54] observaram a influência da morfologia, do tamanho e da distribuição da segunda fase nos ferros fundidos cinzentos. No ferro fundido com grafita esferoidal, a taxa de desgaste diminui devido a uma redução da concentração de tensões. Heathcock, Ball e Protheroe [44], para as ligas de cobalto, avaliaram que a taxa de desgaste depende da morfologia dos carbonetos, uma vez que essa fase é seletivamente erodida. Para os aços AISI 1080 com alto teor de nitrogênio, foi

observado que a presença de alta densidade de nitretos metaestáveis, do tipo $Fe_{16}N_2$, finamente dispersos na matriz, aumenta a resistência do material e à EC [60].

No entanto, segundo Cuppari, Souza e Sinatora [61], esses estudos prévios sobre a influência de segunda fase são de caráter qualitativo. Em seus estudos, os autores concluíram para as ligas de Fe-Cr-Ni-C, com diferentes composições nominais, que a resistência depende da morfologia dos carbonetos, já que esta dita a distribuição de tensão entra a matriz e o carboneto. Para esse material, existem dois mecanismos de desgaste: nos carbonetos grosseiros (M_7C_3), o dano se inicia no próprio carboneto, enquanto, para os carbonetos de morfologia mais fina ($M_{23}C_6$), a interface matriz/carboneto é seletivamente erodida. De acordo com Xiaojun [45], de maneira geral, uma segunda fase grosseira facilita a propagação de trincas nos contornos de tal fase. Já uma fase fina, finamente dispersa na matriz, aumenta a resistência ao desgaste.

Vaidya, Preece e Dakshinamoorthy [57] observaram que a taxa de desgaste diminui com a raiz quadrada do tamanho de grão para ligas de cobre. Um aumento no tamanho do grão leva a uma diminuição do número de barreiras e a um aumento da deformação e da erosão [54]. Este decréscimo da resistência ao desgaste com o aumento do tamanho de grão, também foi observado por Bregliozzi et al. [29] em aços inoxidáveis AISI 304. O comportamento desse material para tamanhos de grão variando de 2,5 μm (finos), 20 μm (médios), 45 μm (grosseiros) pode ser observado na Figura 10, abaixo.

Figura 10 - Influência do tamanho de grão na taxa de desgaste erosivo por cavitação em função do pH para o aço inoxidável austenítico AISI 304 – Desgaste representado pela taxa profundidade média de erosão (MDPR).



Fonte: [34]

Outras alternativas foram propostas para explicar a resistência dos materiais à EC. Vyas e Preece [62] observaram que em metais CFC, a energia de impacto gerada pela cavitação deve ser dissipada no maior volume de material possível (maior tamanho de grãos). Salientam, ainda, que um material monofásico com o mínimo de sistemas de deslizamentos possível, ou com um modo de escorregamento muito planar, possibilitaria uma alternativa para distribuir a deformação.

De acordo com Mesa, Ospina e Tschiptschin [63], a nucleação e o progresso do dano por erosão-cavitação são fortemente influenciados pela heterogeneidade cristalográfica na escala do tamanho do grão. Através de estudos caracterizando a textura por difração de elétrons retroespalhados (EBSD), em aços inoxidáveis austeníticos com alto teor de nitrogênio, os autores observaram que os grãos com planos {011}, orientados quase paralelamente a superfície, possuíam maior resistência à EC que os grãos com planos {001} e {111}. Ainda, o dano se inicia nos contornos com grande diferença de tensão cisalhante projetada, sendo assim, os contornos de maclas, os mais susceptíveis. A influência da orientação cristalográfica, também, foi observada por Niederhofer et al. [64]. A superioridade de algumas orientações quanto ao desgaste é devido a uma maior resistência à deformação plástica, representada por diferenças nos sistemas de deslizamento ativos. E a esses

grãos, com orientações favoráveis à resistência ao desgaste, estão correlacionadas maior dureza e maior fração de energia elástica recuperada da indentação na dureza instrumentada.

2.3.4. Efeito do trabalho a frio na resistência à EC

Em 1977, Vyas e Preece [62] levantaram a hipótese que o trabalho à frio seria um mecanismo para limitar o desenvolvimento de ondulações (conceito este que será abordado posteriormente) que surgiam durante o processo de dano por cavitação em materiais CFC: níquel, cobre e alumínio. Deformar a superfície previamente faria com que a extrusão, onde, prioritariamente, ocorre a remoção de material, fosse retardada e a energia de cavitação seria absorvida pela deformação das sucessivas camadas superficiais.

Experimentos conduzidos em aços inoxidáveis austeníticos metaestáveis Cr-Mn, em contrapartida, mostraram uma redução da resistência ao desgaste com o trabalho a frio prévio [65]. Durante o processo de deformação anterior à cavitação, esses materiais sofrem transformação martensítica, sendo o volume de austenita retido muito pequeno e incapaz de absorver a energia e relaxar as tensões locais geradas pelo impacto. Em estudos posteriores, no entanto, foi comprovado o comportamento antagônico em aços inoxidáveis austeníticos com alto teor de nitrogênio, onde ocorre redução da taxa de desgaste e aumento do tempo de incubação progressivos com o aumento de redução de espessura na laminação a frio. Com a adição do elemento estabilizador da austenita, nitrogênio, a martensita não se forma durante a laminação à frio ou durante a cavitação [5,66,67,68].

Mills e Knutsen [4], em aços inoxidáveis austeníticos com alto teor de nitrogênio (CrMnN), para percentuais de redução de espessura de 0%, 33%, 48%, 66%, concluíram que o trabalho a frio aumenta a tensão de escoamento afetando os três estágios de dano observados: (i) deformação plástica dos grãos; (ii) extrusão nas regiões de contornos de grão; (iii) Nucleação e propagação de trinca nas regiões extrudadas. Ou seja, a deformação prévia retardada o início de deformação plástica

nos grãos [66] e a nucleação da trinca é dificultada pelo aumento da resistência à deformação plástica.

Mesa, Garzón e Tschiptschin [67] corroboraram essa alta resistência à EC e relataram uma mudança no mecanismo de desgaste após 30% de redução na laminação a frio, no que tange à iniciação do dano. Nas amostras na condição recozida, o dano se inicia nos contornos de grão e nas linhas de deslizamento no interior dos grãos. Enquanto para os trabalhados a frio, não é observável dano no interior dos grãos, o mesmo se inicia nos contornos de maclas coerentes. Durante o período de incubação, não há sinais de deformação plástica na superfície, concluindo-se que a energia de impacto é absorvida elasticamente pelo material. O trabalho de Niederhorfer, Huth e Theisen [68] mostra o mesmo comportamento para níveis de deformação ainda maiores (120%). As amostras trabalhadas a frio não têm evidências de deformação plástica através do deslizamento de discordâncias, que é amplamente observado nas amostras recozidas.

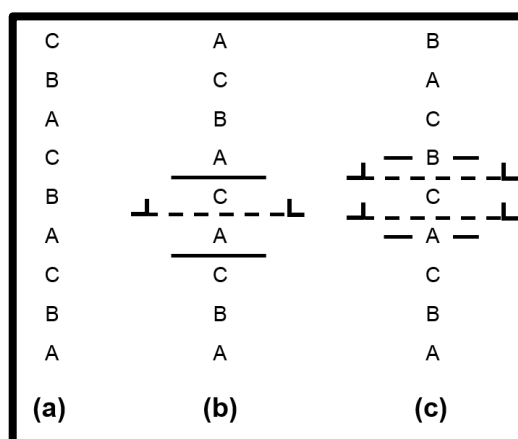
É importante ressaltar que, juntamente com o aumento na dificuldade de criar e movimentar discordâncias, ocorre uma redução da tenacidade à fratura do material, aumentando a facilidade de gerar debris. Nos casos supracitados, nos aços com alto teor de nitrogênio, o efeito do aumento dureza foi dominante [67,68].

2.3.5. Transformação martensítica CFC para HC

Em temperatura ambiente, a fase termodinamicamente estável nas ligas de cobalto é HC (Hexagonal Compacta). No entanto verifica-se uma estrutura bifásica composta de fases α -CFC (Cúbica de Face Centrada) e ϵ -HC. A retenção da fase cúbica metaestável é associada a uma transformação difícil e lenta, que mesmo sob condições normais de resfriamento não se perfaz [69,70]. A transformação ($\alpha \rightarrow \epsilon$) alotrópica ocorre a 427°C, para o cobalto puro, através de um processo adifusional martensítico, sendo a fase HC resultante conhecida como martensita ϵ [71]. A temperatura de transformação alotrópica (T_c) pode ser ainda maior (>900°C) para ligas contendo elementos que expandem o campo hexagonal, como o Cr e o Mo [69].

Para as ligas de cobalto, a martensita pode ser obtida de três formas distintas: (i) atérmica – têmpera a partir de $T > T_c$; (ii) isotérmica - envelhecimento na temperatura $T < T_c$; (iii) induzida por deformação – através de deformação plástica [72,73]. O desenvolvimento dessa fase está associado a disponibilidade de falhas de empilhamento intrínsecas (FE) CFC que servirão de embriões dessa transformação, uma vez que o movimento de uma única parcial de Schockley em um plano compacto (Figura 11.b) produz uma região HC no interior do cristal CFC. Já quando a falha é do tipo extrínseca (Figura 11.c), a mesma será embrião de maclas CFC, pois é gerada pelo movimento das parciais de Schockley em dois planos compactos consecutivos dando origem a uma macla [69,74].

Figura 11 - Sequência de empilhamento de planos compactos na estrutura CFC. (a) empacotamento CFC normal; (b) falha intrínseca; (c) falha extrínseca.



Fonte: [69].

Ainda, segundo Olson e Cohen [69], através de uma teoria clássica de nucleação, é possível expressar a formação espontânea da martensita a partir dos embriões. Durante o resfriamento, a energia associada à mudança de volume entre as duas fases se torna negativa, levando a uma diminuição da energia de falha de empilhamento (EFE), fazendo com que as parciais sejam separadas indefinidamente, dando origem a uma região HC. Outros defeitos ainda podem servir de embriões, como interseções de maclas [75,76], maclas incoerentes [76] e interfaces de inclusão [69,77].

No caso da martensita atérmica, em altas temperaturas, esses defeitos são mantidos e podem se multiplicar, de tal forma que o aumento de temperatura e o do tempo de tratamento térmico aumentam a fração volumétrica dessa fase [70]. Ainda, durante o

resfriamento rápido (de não equilíbrio), ocorre supersaturação de lacunas ao redor das discordâncias, gerando forças osmóticas que irão nuclear anéis (*loops*) e formarão novos embriões da martensita ϵ [69]. De acordo com Hirth and Lothe [42], as forças osmóticas são de alta magnitude, da ordem da força coesiva do material, e se sobrepõem a quaisquer barreiras ao movimento de discordâncias. Durante esse processo de transformação é esperado uma nucleação total, ou seja, autocatalítica.

Entretanto, vários autores relataram frações de fase hexagonal de no máximo 70% [70,71,78,79]. Este alto percentual (70%) foi encontrado em pós atomizados com baixo teor de carbono (0,05%,) o que é atribuído por vários autores ao fato da nucleação ser facilitada pela redução da concentração desse elemento. Aparentemente, a difusividade dos constituintes da liga é acelerada [79,80], sendo o mesmo efeito observado para o nitrogênio [80,81]. A limitação da transformação é atribuída ao aparecimento de tensões elásticas locais, às tensões de coerência na interface CFC-HC e à deformação plástica que estabilizam a FE a uma distância finita [77]. Além disso, o tamanho de grão, também, influencia na quantidade final da fase: a fração volumétrica aumenta com o tamanho de grão [82].

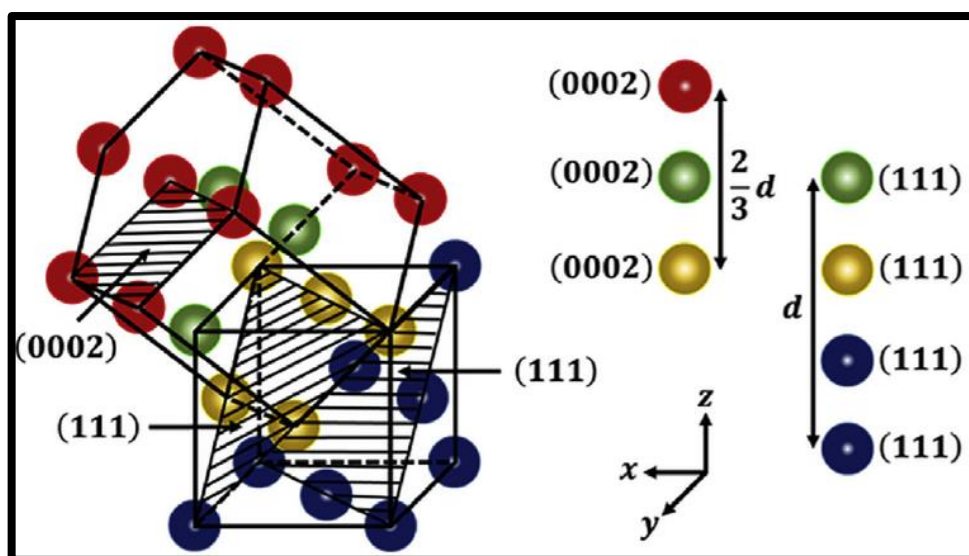
Já a martensita induzida por deformação (SIMT – strain-induced martensitic transformation) é reconhecida por aumentar as resistências mecânica e ao desgaste [72]. Farooq et al. [83] afirmaram que, com a transformação, mais deformação é admitida na matriz antes que haja a nucleação de trincas nas linhas de deslizamentos e nos precipitados. Ao passo que, Koizumi et al. [72] relataram que a iniciação e propagação de trincas ocorre justamente ao longo das interfaces da fase HC, sendo assim, deletéria aos processos de trabalho a frio. Remy e Pineau [84] observaram que a formação de martensita, cuja força motriz é a deformação, predomina para ligas com EFE inferior a 15 mJ/m², pois para valores maiores, a aplicação de deformação plástica resulta em maclas de deformação e deslizamento de discordâncias [75].

Em seu trabalho, Ramirez-Ledesma et al. [77] apresentaram a transformação martensítica segundo o modelo de distorção Bain. Nesse modelo clássico, desenvolvido em 1924, só estão envolvidos pequenos deslocamentos relativos dos átomos vizinhos, através de um processo simples de deformação homogênea que inclui dois mecanismos (Figura 12) [85]: (i) Crescimento coerente em um eixo invariante e (ii) Contração e expansão nos outros eixos. Segundo os autores, para as

ligas de cobalto, ocorre no plano invariante (111), através dos eixos [111] e [0002], CFC e HC, respectivamente.

Dessa forma, o parâmetro de rede c_{HC} deve ser igual a $2/3$ da diagonal principal da célula unitária CFC. O que foi comprovado para a liga fundida Co-20Cr: o valor de c_{HC} se desviou apenas em 1,98% do valor teórico devido a contribuições adicionais de deformação. Yamanaka et al. [81] ressaltaram que a transformação ocorre através do cisalhamento da direção $a/6\langle 112 \rangle$ na família de planos $\{111\}$, e que a martensita é um conjunto de falhas de empilhamento regularmente sobrepostas.

Figura 12 - Esquema do crescimento coerente entre as fases CFC e HC na transformação martensítica. Relação entre o parâmetro de rede c_{HC} e a diagonal principal da célula unitária CFC.

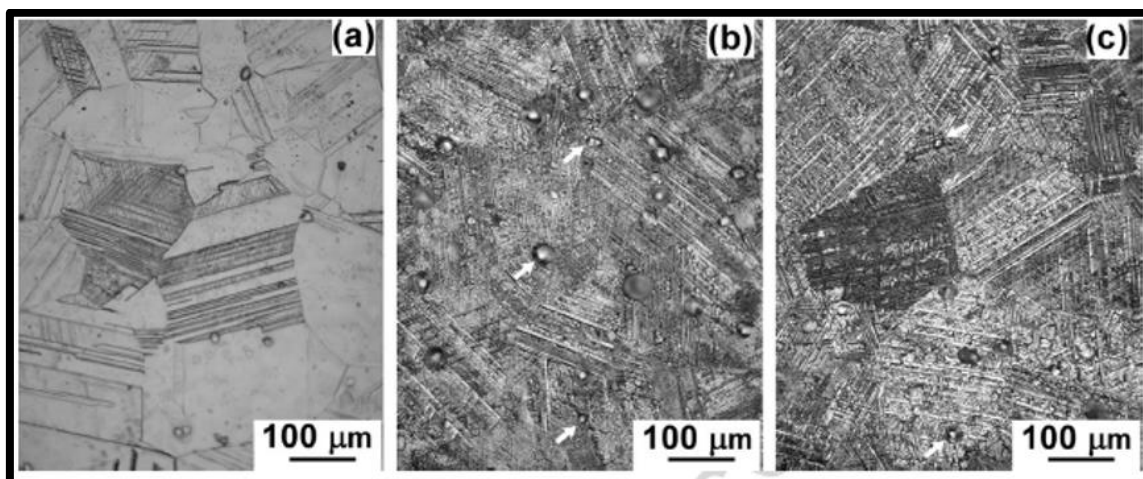


Fonte: [77].

Quanto ao aspecto microestrutural, a martensita está associada a um fino arranjo de linhas retas transgranulares, também reconhecidas como estrias [70,71,77,78]. Essas marcas são relacionadas à formação de agulhas HC com plano de hábito (111) da fase mãe CFC [77]. Ainda mais, o aparecimento de arranjos de marcas triangulares é observado por López e Saldívar-García [71] e atribuído ao aparecimento de tensões devido à coerência na interface CFC-HC. Petrov et al. [86] mostraram que a maioria das estrias relativas a martensita passa através dos grãos, de um contorno de grão a outro. Além disso, através das micrografias da figura, pode-se observar que, antes da deformação por impacto ultrassônico (a), a microestrutura da amostra evidencia a presença de martensitas atérmica e isotérmica geradas durante o tratamento térmico

e, após o impacto (Figura 13.b,c), com a formação da martensita induzida por deformação, a espessura e o espaçamento das estrias diminuem.

Figura 13 - Evidência microestrutural (estrias) da formação de martensita (a) isotérmica e atérmica e (b,c) induzida por deformação.



Fonte: [86].

A transformação martensítica induzida por deformação foi confirmada por diversos autores durante o processo de erosão-cavitação. Em virtude das ligas susceptíveis a formação de martensita possuírem alta resistência à EC, como demonstrado em ligas de cobalto [2,3], aços inoxidáveis austeníticos e em aços ao Manganês (Hadfield) [48], concluiu-se que a transformação era responsável pela absorção de uma grande parte da energia da cavitação. Por outro lado, Woodford [4] afirmou que não pode ser feita a supracitada relação entre resistência à EC e essa transformação de fase, pois os ensaios de amostras de Stellite B em três condições diferentes - 0%, 3,5% e 28% de martensita isotérmica – resultaram em resistências similares, isto é, as fases HC e CFC possuem mesma resistência.

Outros autores sugeriram que a influência positiva da martensita se dá por ocorrer um aumento da taxa de encruamento, levando a uma maior resistência mecânica (tensão última), sem que haja perda significativa de alongação [87,88]. Wang e Zhu [89] pontuaram que, além da capacidade de encruamento, para aços inoxidáveis austeníticos, outros fatores são fundamentais: a elasticidade (H_e), representada pela profundidade de penetração recuperada após ensaio de microdureza, e a absorção de energia de deformação. Ainda, para ligas à base de ferro, variando o teor de manganês, foi possível observar que a transformação α -CFC $\rightarrow$ ϵ -HC é mais benéfica

à resistência à EC que a α -CFC $\rightarrow$ α -CCC, devido a uma maior taxa de encruamento e um maior H_e da fase hexagonal.

Apesar da transformação martensítica reduzir a taxa de perda de massa, as placas ϵ são locais preferenciais para a iniciação do dano por cavitação, sendo mais susceptíveis que maclas e contornos de grão [87]. A influência da martensita nos mecanismos de desgaste serão discutidos, posteriormente.

2.3.6. Mecanismos de desgaste

A alta resistência à erosão por cavitação em ligas de cobalto foi comprovada por diversos autores [2,3,43]. Segundo Antony [90], em 1983, a taxa de erosão das ligas à base de cobalto estava entre as menores observadas entre as ligas comerciais.

Entre os Stellites, foi comprovado que o Stellite 3 possui a menor perda de massa seguindo pelos Stellites 20, 4, 6, 8, e, por fim, o 2006. Essa diferença de resistência entre eles foi atribuída a uma diferença de dureza, composição e microestrutura, sendo a microestrutura, principalmente, representada pela dureza e morfologia dos carbonetos [3]. Antony e Silence [91] demonstraram que para ligas de cobalto fundidas, um aumento no teor de carbono de até 0,2% aumenta a resistência à EC e, a partir deste teor (0,3% a 1,4%), não ocorre acréscimo de resistência.

Devido a seu alto custo, as ligas à base de cobalto são amplamente utilizadas como revestimento. O revestimento de Stellite 6, quando comparado ao aço inoxidável martensítico ASTM A743, rotineiramente utilizado em equipamentos hidráulicos sujeitos à cavitação, apresentou uma taxa máxima de erosão 8 vezes menor (0,015 mm³/h) que o martensítico (0,122 mm³/h) e tempo de incubação 10 vezes maior [92].

O revestimento de Stellite 21, também, foi estudado [93]. Seu uso é interessante em equipamentos que operam em altas temperaturas e em água salina, pois, devido a um maior teor de Molibdênio que o Stellite 6, possui maior resistência à corrosão e ao choque térmico. Os ensaios de cavitação vibratória mostraram que, apesar desse revestimento ter um tempo de incubação de dezoito horas, seis vezes maior que o do aço inoxidável austenítico SUS304 (três horas) e uma taxa de perda de massa

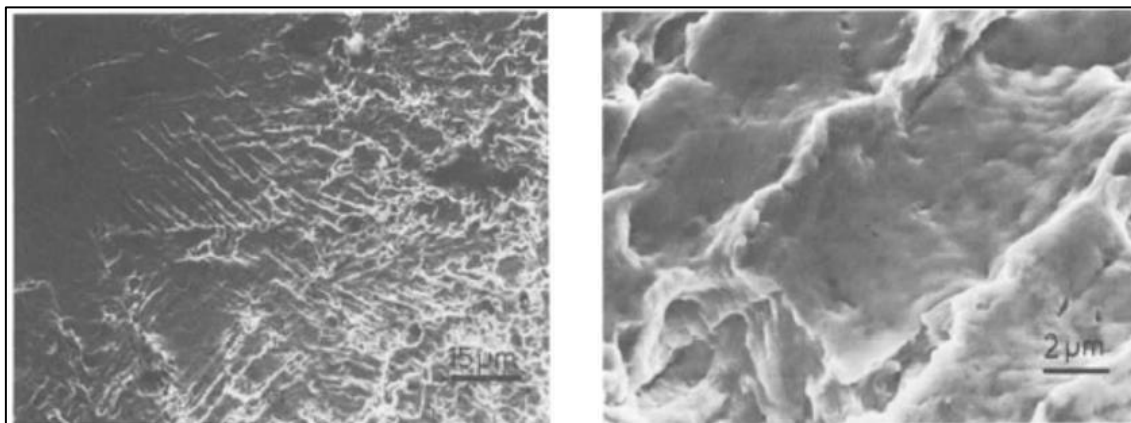
dezessete vezes menor, sua resistência é inferior ao Stellite 6 que possui um tempo de incubação de vinte horas e taxa de perda de massa duas vezes menor.

Durante o processo desgaste, a interface carbetto-matriz é seletivamente erodida, devido aos diferentes níveis de deformação plástica entre a matriz e o carboneto (carboneto é mais duro que a matriz), aparecendo, assim, uma região extrudada na interface que possui alta concentração de tensão onde a trinca será preferencialmente nucleada. A remoção de massa ocorre por destacamento de grandes partículas, carbonetos, e, posteriormente, por lascamento (*flaking*) causado pela coalescência de trincas de fadiga sob a superfície [3,92,93]. Seedhar, Albert e Pandit [94] observaram que, para o revestimento de Stellite 6, as trincas são iniciadas em consequência do encruamento da matriz após o ensaio prolongado. Segundo Heathcock, Ball e Protheroe [3], o material também é perdido, em menor porcentagem, pelas interseções das maclas na matriz rica em cobalto.

Para os aços inoxidáveis austeníticos, inicialmente, ocorre deformação plástica local [34]. De acordo com Mills e Knutsen [5], essa deformação se dá nos grãos individuais, mas é descontínua nos contornos de grão, fazendo com que o material seja extrudado para essa região, que se torna saliente e é, assim, preferencialmente erodida em decorrência da nucleação e propagação de trincas por fadiga, resultando em lascamento do material. Uma relação pode ser feita entre esse mecanismo proposto para o aço inoxidável austenítico e os Stellites: a interface carbetto-matriz faz o papel do contorno de grão [93].

Outros autores verificaram que, além dos contornos de grãos, o dano pode se iniciar em linhas de deslizamento salientes e contornos de macla [34, 48, 67, 95]. Os contornos de grãos e de maclas são barreiras ao movimento de discordâncias, produzindo degraus decorrentes de extrusão de material nessas áreas. Esses locais representam origem de concentração de tensão, onde as trincas são nucleadas [48,95]. Heathcock e Protheroe [48] verificaram esse mecanismo citado para os aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 316 (Figura 14).

Figura 14 - Mecanismo de desgaste do aço AISI 304. Extrusão de material a partir das bandas de deslizamento formando microrelevos, isto é, ondulações na superfície.



Fonte: [48].

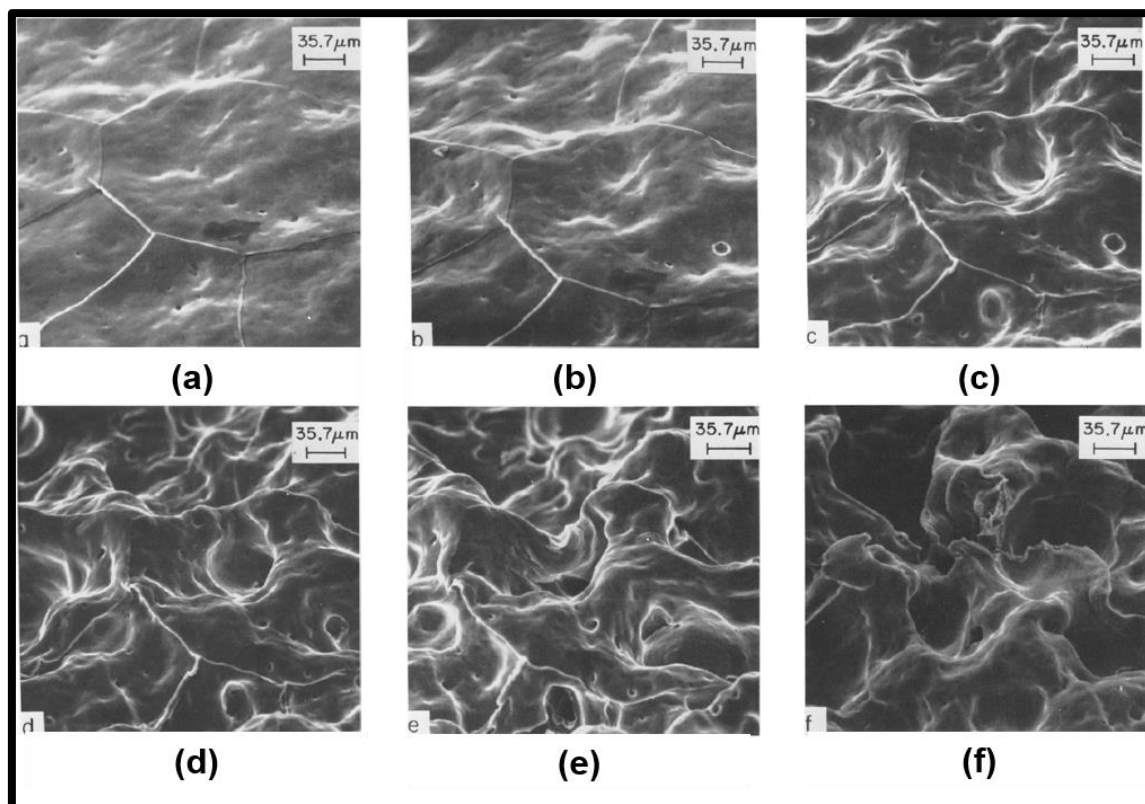
Pites, linhas de polimento e pequenos defeitos no material também são locais preferenciais [95]. E ainda, segundo Heathcock e Protheroe [48], o estágio avançado da cavitação nos aços inoxidáveis austeníticos envolve mecanismos de fratura dúctil.

O alumínio apresenta baixa resistência à EC, e o mecanismo de remoção de massa é dominado por deformação plástica excessiva e fratura dúctil por toda a superfície. No entanto, em geral, com o aumento do teor de soluto (cobre), e o consequente aumento de dureza, aumenta-se a resistência ao desgaste e a superfície começa a apresentar estrias de fadiga, suprimindo a distorção generalizada da superfície [33]. Tomlinson e Matthews [96] afirmaram que as ligas de alumínio ligadas mecanicamente apresentam melhores resistências à EC, sendo a liga AlMgLi que apresentou os melhores resultados. E adicionam que em ligas de Al-Zn um processo de fadiga pode ser observado.

O mecanismo de desgaste descrito anteriormente, foi corroborado por Vyas e Preece [62] para os metais CFC de alta EFE alumínio, níquel e cobre e exposto na Figura 15 para o alumínio. Nos instantes iniciais da cavitação, ocorre deformação plástica massiva, levando ao desenvolvimento de bandas de deslizamento espessas e à delineação dos contornos de grão (a). Ao decorrer do ensaio, ocorre a formação de pites e ondulações na superfície (b,c). Os pequenos pites aumentam em número, mas não em tamanho e são resultados da ação de bolhas individuais agindo na superfície (d), enquanto, as ondulações são produto das ondas de impacto geradas pela implosão de milhares de bolhas e dão origem a crateras profundas (e). A remoção de

massa se dá a partir da coalescência de tais crateras, através da nucleação e crescimento de vazios (*voids*) na subsuperfície (f).

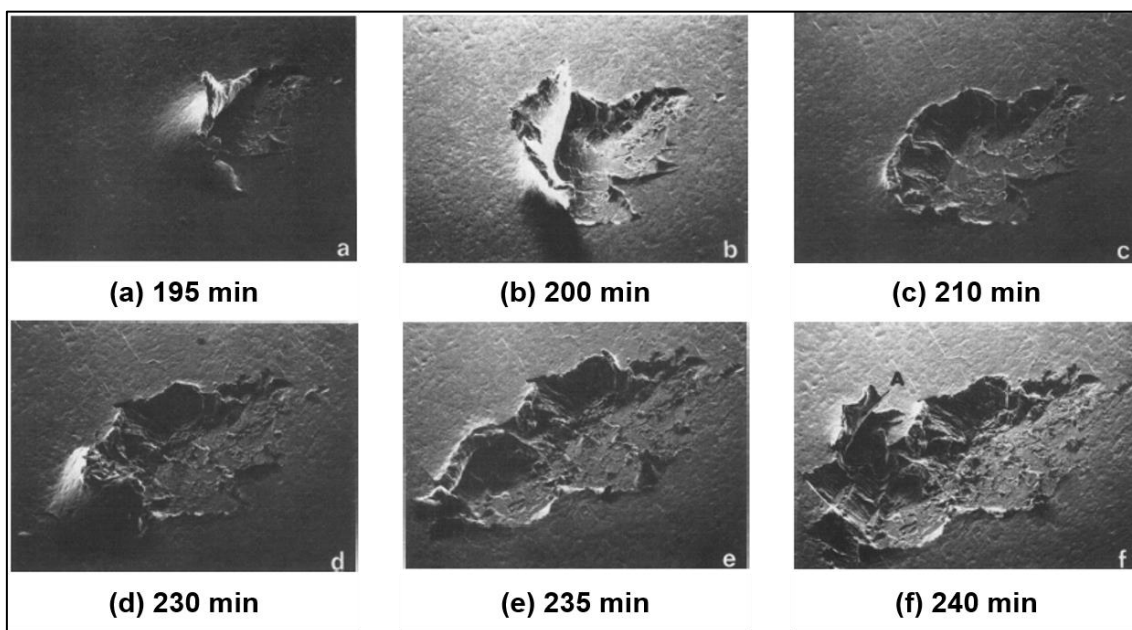
Figura 15 – Progressão de desgaste para o alumínio – formação de ondulações e pites na superfície.



Fonte: [62].

No trabalho de Wade e Preece [97], são descritos os mecanismos de desgaste do ferro e dos aços-carbono AISI 1040 e 1080, particularmente escolhidos por suas estruturas cúbicas de corpo centrado (CCC). O comportamento é muito diferente daquele apresentado para metais CFC. O mecanismo primário (Figura 16) consiste na formação e crescimento de pites rasos, nucleados, preferencialmente, em interseções entre os contornos de grão e macla (a). A trinca é nucleada e, com as ondas de impacto sendo continuamente geradas, se enche de água, impedindo que a mesma se feche, forçando sua propagação (b). Muito trabalho plástico é gasto para que os pites cresçam, porém, o mecanismo de fratura é, em essência, frágil. A superfície de fratura indica clivagem transgranular (f).

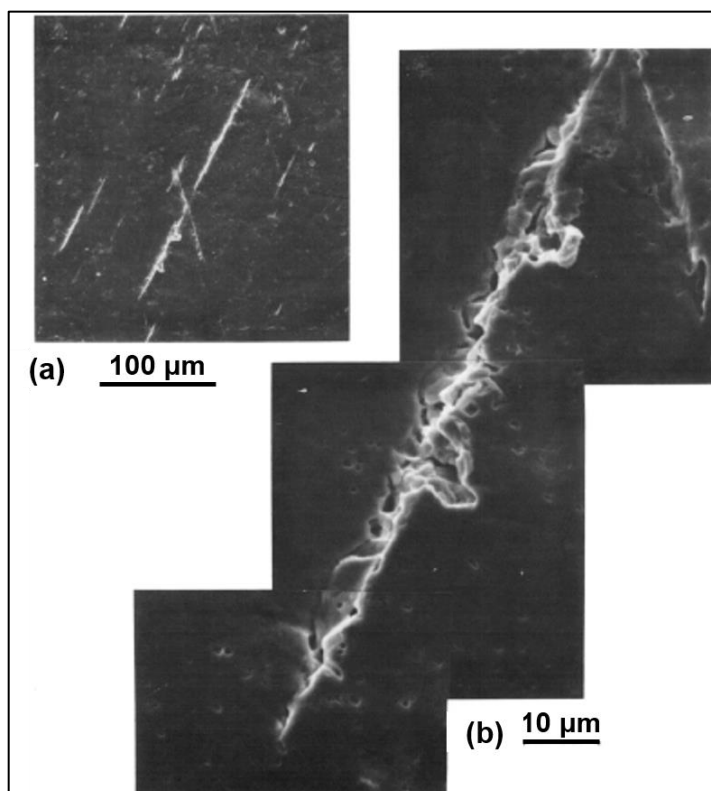
Figura 16- Mecanismo primário de desgaste para o aço 1040.



Fonte: [97].

O mecanismo de fratura secundário é dúctil e consiste no aparecimento de maclas no início da exposição à cavitação (Figura 17), que aumentam em densidade, durante o ensaio, mas não em comprimento ou espessura. A remoção de uma pequena fração de material ocorre nas maclas e é a única evidência de deformação nesses metais [97].

Figura 17 - Mecanismo secundário de desgaste, remoção de material a partir das maclas.



Fonte: [97].

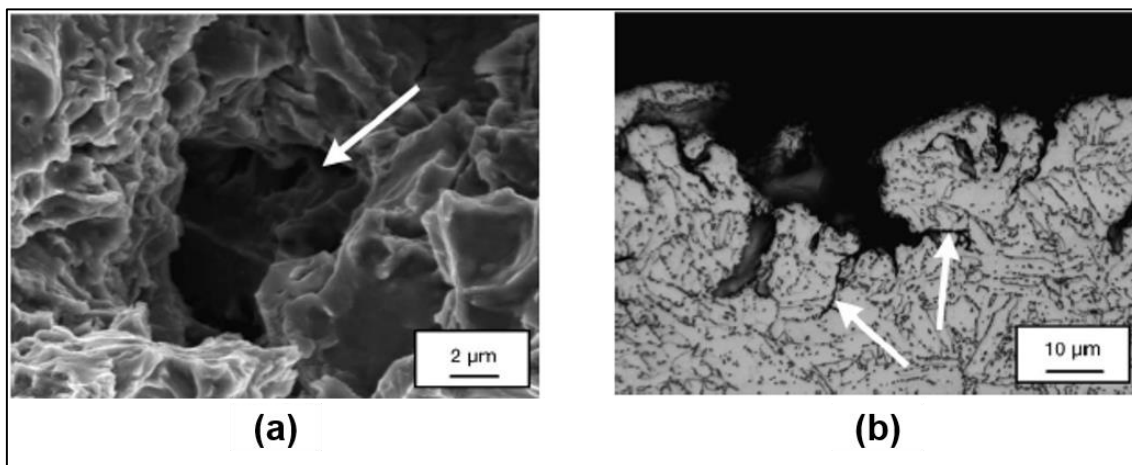
Heathcock e Protheroe [48] verificaram que os aços inoxidáveis ferríticos têm uma baixa resistência à EC, devido à sensibilidade à taxa de deformação de sua estrutura CCC. Ou seja, a alta taxa de deformação gerada pela cavitação leva rapidamente à uma fratura frágil de caráter transgranular. Nesse mesmo trabalho [48], os aços martensíticos, En57 e AISI 440B, foram avaliados e exibiram a maior resistência à EC, quando, comparados aos aços inoxidáveis austeníticos e ao manganês.

Para os aços martensíticos tradicionalmente utilizados em turbinas Pelton, ASTM A743 grau CA6NM [98,99] e o grau CA15 [99], foi mostrado que, durante o ensaio de cavitação vibratória, ocorre acúmulo de deformação plástica, levando à formação de crateras com material empilhado ao redor. O mecanismo de remoção de massa consiste no destacamento de partículas a partir desse volume de material encruado em consequência da coalescência de trincas de fadiga. A superfície desgastada evidencia tal mecanismo, através do aparecimento de estrias.

Para revestimentos de aço inoxidável martensítico AISI 420, foi observado mecanismo similar, a remoção de material ao redor das crateras levando à formação de pites.

Trincas são nucleadas na superfície e entre as crateras por ação de microjatos, que com a contínua exposição, crescem e se encontram, levando ao destacamento de material adicional (Figura 18) [100].

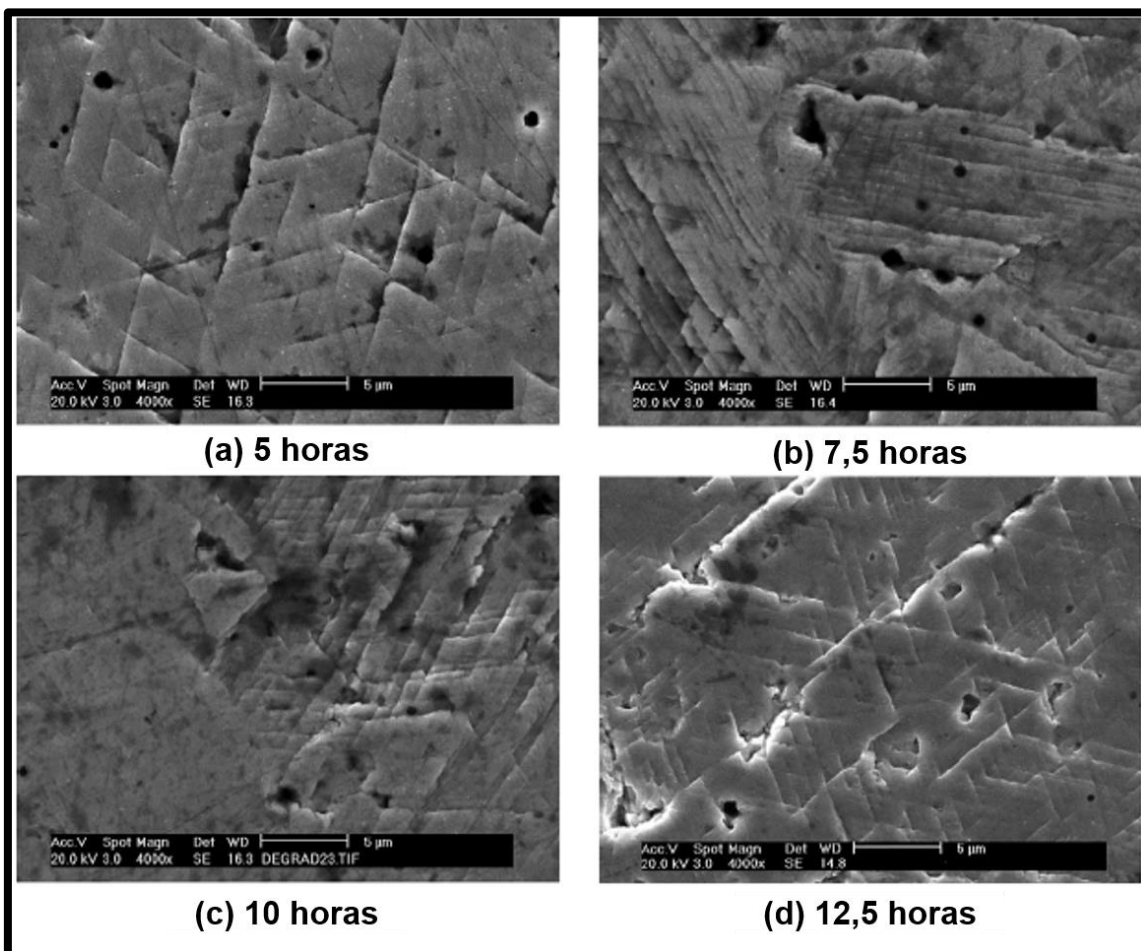
Figura 18 - (a) Formação de crateras e (b) coalescência de trincas de fadiga subsuperficiais no aço martensítico AISI 420.



Fonte: [100]

Estudando aços inoxidáveis austeníticos ligados ao cobalto, a fim de avaliar a transformação martensítica induzida por deformação, Xiaojun et al. [101] mostraram a evolução do dano para esses materiais. Durante o ensaio, as estruturas triangulares típicas da martensita são formadas (mecanismo de relaxação), se tornam mais profundas, suas arestas começam a distorcer e, como consequência da distorção, ocorre fratura frágil da interface da martensita (mecanismo eficiente de absorção de energia) (Figura 19).

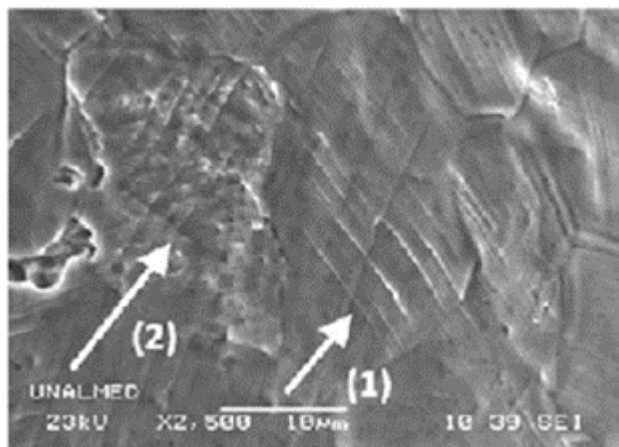
Figura 19 - Evolução do dano (a) formação das estruturas triangulares típicas da martensita, (b) distorção da martensita, (c,d) erosão preferencial.



Fonte: [101].

Santa et al. [99] corroboraram esse mecanismo de desgaste e adicionam que, para esse material, além do destacamento a partir das placas de martensita, ocorre nos grãos austeníticos dúcteis, secundariamente, a formação de novas falhas de empilhamento, evidências de maclação e deslizamento múltiplo. Nesse último trabalho, também, é relatado que essa classe de aços com adição de cobalto possui maior resistência à EC do que os aços inoxidáveis martensíticos, tipicamente utilizados em equipamentos hidráulicos, com perdas de massa acumulada de 9 a 16 vezes menor.

Figura 20 - Mecanismos de desgaste no aço inoxidável martensítico - (1) erosão preferencial nas placas de martensita, (2) dano a partir das bandas de deslizamento extrudadas.



Fonte: [99].

2.4. NITRETAÇÃO A PLASMA

No processo de nitretação a plasma, utiliza-se um reator à vácuo, onde as peças a serem nitretadas são colocadas em um porta-amostras em seu interior. Um alto potencial elétrico é aplicado entre o porta-amostras (catodo) e as paredes do reator (anodo), resultando na formação de plasma, que é constituído de gás parcialmente ionizado contendo íons e elétrons em equilíbrio. Estabelece-se um fluxo de corrente elétrica entre os dois eletrodos, fazendo com que os íons sejam acelerados contra o material [102,103].

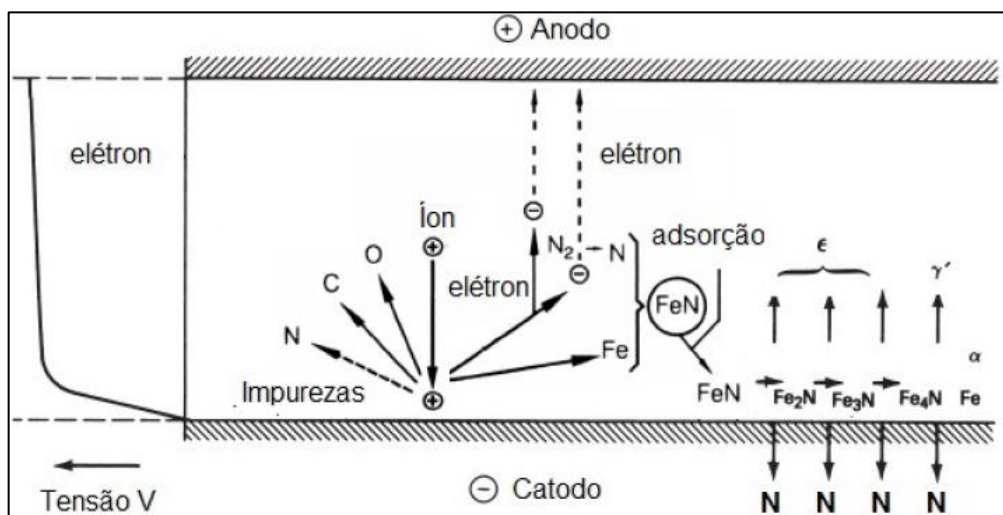
São usualmente utilizadas misturas de nitrogênio com outros gases, como argônio e hidrogênio, assim como a amônia (NH_3) [104]. Teores de nitrogênio acima de 75% retardam o processo de nitretação [105].

Quanto à transferência de massa, vários modelos foram propostos, alguns deles são: o arrancamento e recondensação, implantação de íons de nitrogênio, bombardeamento de íons $N_m H_n^+$ e adsorção de nitrogênio [106].

O primeiro modelo é o mais utilizado, arrancamento (*sputtering*) de átomos e recondensação, baseado no trabalho de Köbel, durante a década de 60, no Institut der Gesellschaft zur Forderung der Glimmentladungsforschung, Cologne, Alemanha. O autor observou que os produtos, nitretos de ferro com alto teor de nitrogênio (FeN

e Fe_2N), eram arrancados da parede de um catodo tubular de ferro em uma atmosfera pura de nitrogênio, derivando, assim, a seguinte teoria de transferência, ilustrada na Figura 21 [107].

Figura 21 - Modelo de arrancamento de átomos e recondensação.

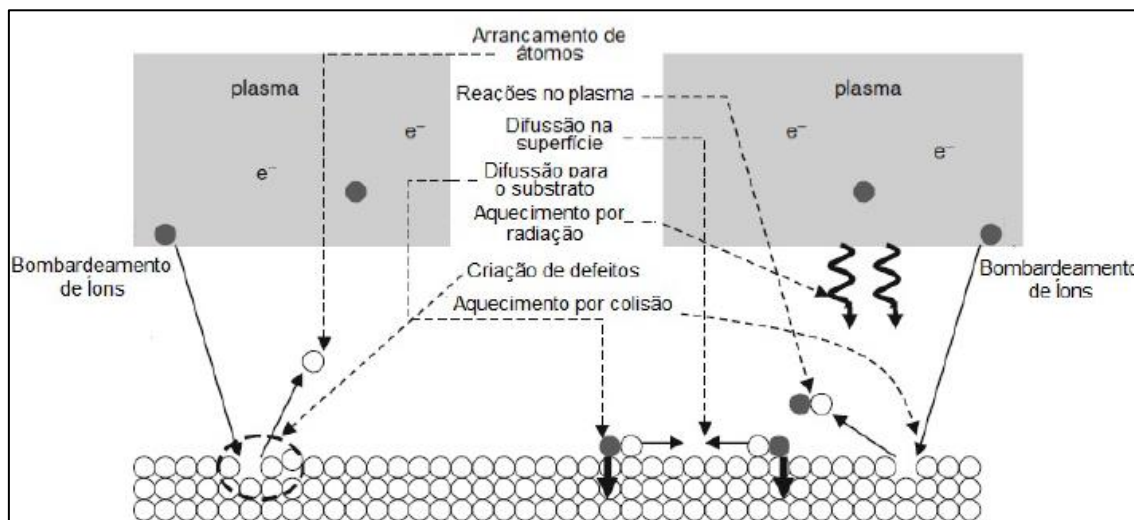


Fonte: Adaptado de [107].

Íons de nitrogênio e partículas neutras altamente energizadas são bombardeadas contra a superfície do catodo, arrancando átomos de ferro. Os átomos de ferro puro se combinam com o nitrogênio disponível no plasma e são depositados na superfície. No entanto, o composto FeN é termicamente instável e se decompõe em nitretos de ferro com menor teor de nitrogênio, liberando átomos de nitrogênio capazes de se difundir para o interior do material [107].

Segundo Alves, Araújo e Ribeiro, ocorrem, simultaneamente ao processo de nitretação, ejeção de elétrons secundários, aquecimento por colisão e criação de defeitos [108], conforme a Figura 22.

Figura 22 - Processos concomitantes à nitretação.



Fonte: Alves, Araújo e Ribeiro [108].

A nitretação a plasma apresenta uma série de vantagens quando comparada aos tratamentos convencionais, entre elas: Maior controle e reprodutibilidade das camadas nitretadas, maior produção em volume, menores temperaturas de operação e redução do consumo de gás e energia [109].

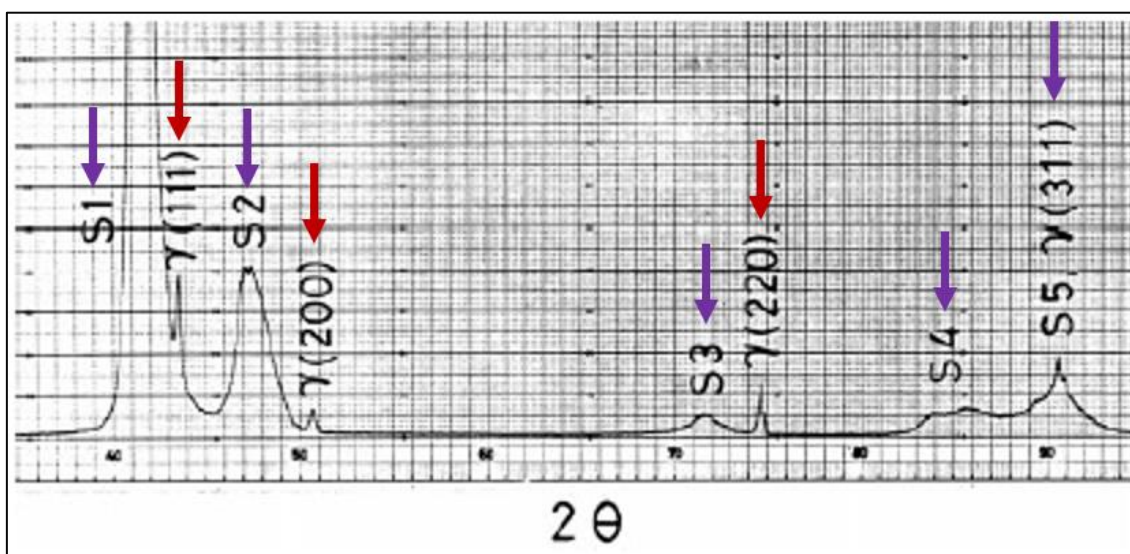
Quando realizado em baixas temperaturas, $T < 400^\circ\text{C}$, nos aços inoxidáveis austeníticos, esse tratamento permite obter a formação de uma camada supersaturada em nitrogênio, sem que haja a precipitação de nitretos, conhecida como austenita expandida ou fase S [104].

2.5. FASE S

Zhang e Bell [6], em 1985, foram os primeiros a identificar a fase S, após a nitretação a plasma em baixa temperatura, 400°C , do aço inoxidável austenítico AISI 316. Foi observada a formação de uma camada duplex, que segundo os autores, seria composta de uma mistura de estrutura CFC γ' $((Fe, Cr, Ni)_4N)$ e austenita. Os padrões de difração de elétrons confirmaram a presença da coexistência de regiões austeníticas, com parâmetros de rede diferentes, resultantes de diferentes teores de nitrogênio em solução sólida. Essa nova fase é caracterizada por uma alta dureza ($700\text{ HV}_{0,05}$) e alta resistência à corrosão.

Paralelamente, Ichii et al. [7], em 1986, também, obtiveram a camada de fase S. Através da difração de raios X, observaram que além dos picos γ do substrato, apareceram cinco picos extras, deslocados para menores ângulos de difração, quando comparados aos picos γ correspondentes. Esses picos não estavam listados no índice de ASTM e Ichii et al. os nomearam $S_1 - S_5$, criando o termo fase S. Seria uma camada do tipo M_4N [$M = Fe, Cr, Ni, \dots$] de mesma estrutura CFC.

Figura 23 - Padrão de difração de raios X indicando a formação dos picos de fase S (setas em roxo) e da fase austenítica original (setas em vermelho).

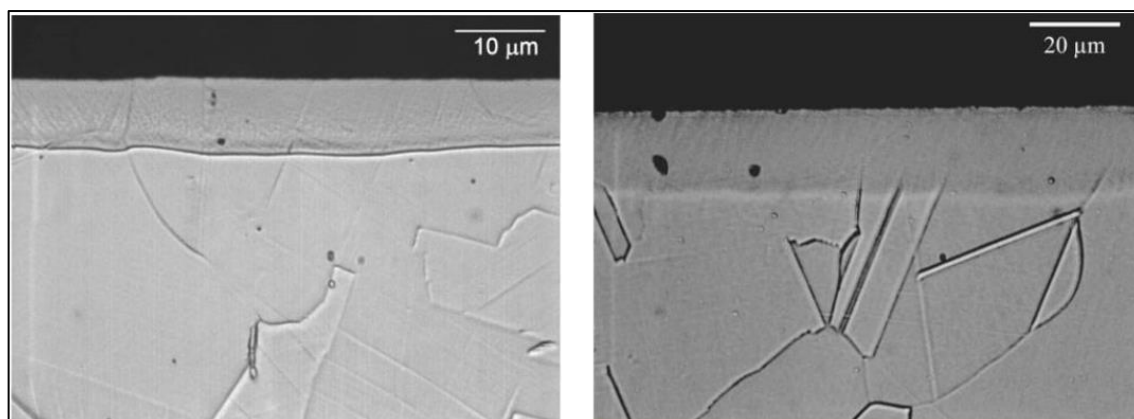


Fonte: [7].

Em contrapartida, Marchev et al. [110] sugeriram o termo fase m, pois, seria uma nova fase, provavelmente tetragonal de corpo centrado, que cresce na austenita, de natureza martensítica e metaestável, enquanto o termo fase S estava associado a um conceito, segundo os autores, errôneo de que essa nova fase era CFC.

As hipóteses iniciais que a fase S seria uma camada do tipo M_4N [107,108] ou uma nova fase [110], foram eliminadas por vários autores [111,112,113]. Não foram encontrados picos de difração correspondentes ao plano da super rede M_4N , na maior parte da camada [111], e não há um contorno evidente separando a camada do substrato [113]. Observa-se na Figura 24, uma continuidade clara dos grãos austeníticos através da camada, sendo assim, essencialmente, uma zona de difusão. Além do mais, não há nucleação de novos grãos ou crescimento dos grãos pré-existentes.

Figura 24 – Micrografia do aço AISI 316 nitretada e carburizada – continuidade clara da camada para o substrato.



Fonte: [113].

A fase S é uma fase supersaturada de nitrogênio em solução sólida, onde os átomos de nitrogênio estão aleatoriamente distribuídos nos espaços octaédricos, podendo ser definida, estruturalmente, como uma austenita expandida e distorcida. É termodinamicamente metaestável, isto é, se sujeita a condições cinéticas favoráveis irá se decompor. As nomenclaturas mais usais para essa fase são fase S ou austenita expandida (proposta primeiramente por Leyland em 1993 [114]).

O alto teor de nitrogênio em solução sólida, atingindo valores bem superiores ao limite de solubilidade, leva a uma expansão do reticulado cristalino CFC, gerando tensões residuais compressivas que deslocam os picos de difração para menores ângulos de Bragg e os alargam [113,115,116]. Picard et al. [117] mostraram um aumento do parâmetro de rede do aço 304 L de 0,359 nm para 0,384 nm, após o tratamento de nitretação, enquanto, Tschiptschin e Pinedo [115] relataram uma expansão volumétrica ainda maior, de 0,359 nm para 0,395 nm.

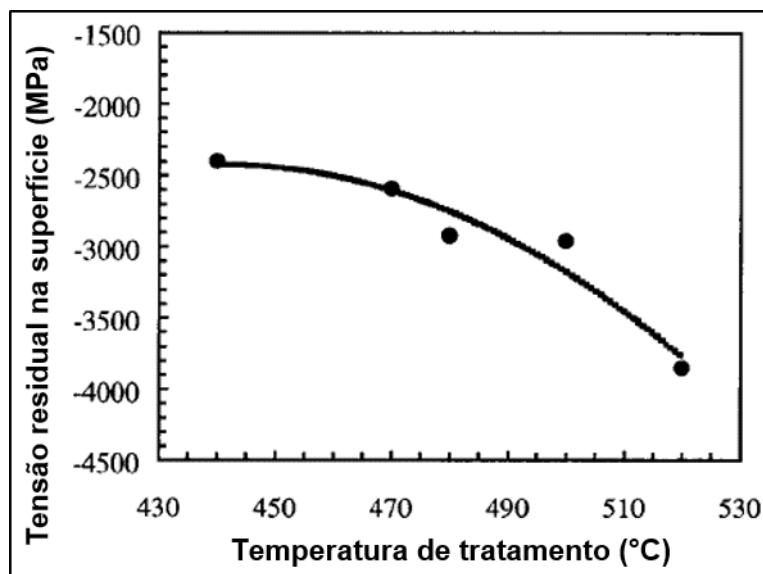
A difração de raios X na seção transversal das amostras nitretadas permite observar que se direcionando no sentido do substrato, isto é, nas regiões mais profundas da camada, observa-se que os picos vão sendo deslocados para a direita (maiores ângulos) [118]. Sabendo que a camada é uma zona de difusão, com o decréscimo do teor de nitrogênio, o parâmetro de rede e a expansão da austenita também diminuem. Essa hipótese também é confirmada por Christiansen et al. [113], já que aumentando a temperatura de nitretação, de 400°C até 500°C, a difusão do nitrogênio é facilitada e ocorre um maior deslocamento dos picos para a esquerda e, conseqüentemente, uma maior alteração no parâmetro de rede.

Como mencionado anteriormente, a austenita é distorcida na fase S, isto é, o parâmetro de rede varia com a direção [116]. Ocorre um maior deslocamento do pico S(200) do que o S(111), em relação a seus correspondentes do substrato, γ (200) e γ (111), indicando um possível desvio da estrutura CFC [115]. Marchev et al. [110] propuseram uma distorção tetragonal e triclínica, respectivamente, no entanto, não foram observados os picos extras relativos a essas fases. Ozturk e Willianson [119] afirmaram que a fase é CFC com os grãos com os planos {110} orientados paralelamente à superfície tendo maior parâmetro de rede. Por fim, diversos autores concluíram que a fase é CFC e o maior deslocamento do pico (200) está associado a alta densidade de falhas de empilhamento na camada [116, 120, 121].

Em suma, a posição (deslocamento) e o alargamento dos picos são resultados da presença de falhas de empilhamento, induzidas pela deformação plástica, e da tensão residual de compressão [117]. Segundo Paterson [122], se uma FE está presente no material, a mudança do parâmetro de rede (Δa_{hkl}) depende do índice de reflexão, e o pico (200) será difratado em menores ângulos que o (111). Além disso, no caso de tensões residuais compressivas, produzidas pela supersaturação de nitrogênio, a mudança do parâmetro de rede depende da constante elástica, e segundo Sun [116], o pico (200) tem maior constante e é deslocado para menores ângulos.

A alta tensão residual compressiva é gerada devido ao perfil de concentração dos intersticiais, a supersaturação leva a uma expansão do reticulado cristalino enquanto o interior do material, não tratado, impede [4,123]. A Figura 25 mostra o perfil de tensão residual com a temperatura de tratamento.

Figura 25 – Perfil de tensão residual com a temperatura de tratamento.

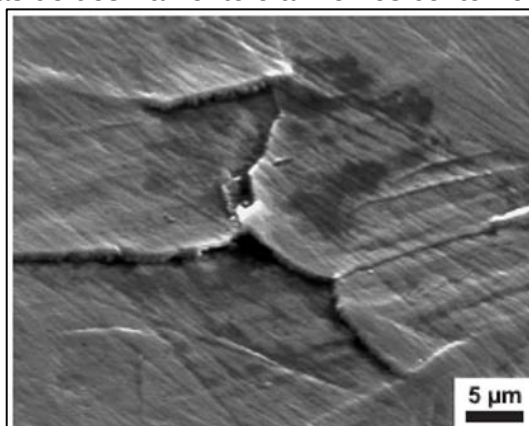


Fonte: [4]

Esse gradiente de tensão leva à formação de uma camada de fase S com alta densidade de defeitos, induzidos pela deformação plástica, como discordâncias [112], linhas de deslizamento [113,121,123,124], maclas de deformação [112,123,124] e falhas de empilhamento [113,114,120].

Li e Sun [112] mostraram evidências de dois tipos de maclas de deformação nas camadas nitretadas, no sistema $\{111\} \langle 112 \rangle$, como esperado para rede CFC. Próximo a superfície, maclas grandes de formato lenticular, enquanto, no interior, próximas ao substrato se apresentam as maclas em finos arranjos paralelos. Com a inserção de nitrogênio, ocorre uma redução da energia de falha de empilhamento, aumentando o potencial de maclação na camada. A formação de bandas de deslizamento e alívio nos contornos de grão podem ser observados na Figura 26 [124].

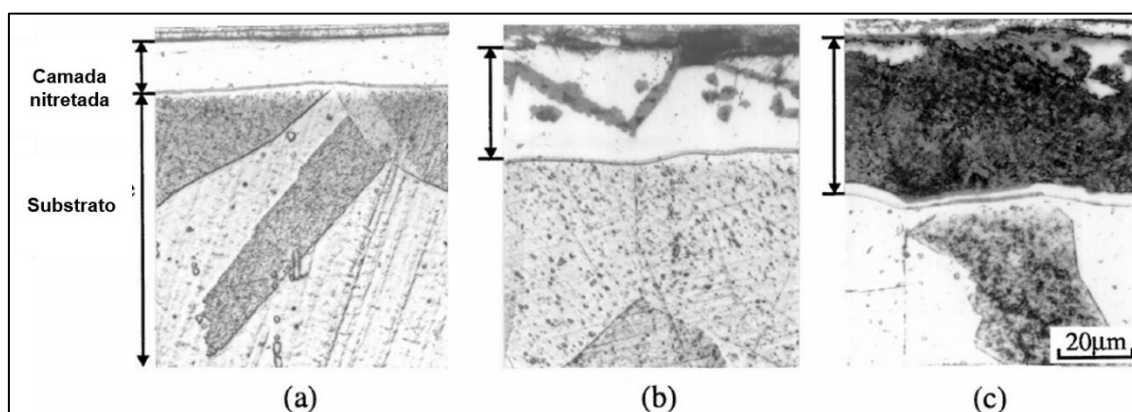
Figura 26 - Imagem de MEV da superfície de um aço AISI 316 nitretado a 703K. Formação de bandas de deslizamento e alívio nos contornos de grão.



Fonte: [124].

A microestrutura típica após a nitretação, Figura 27, mostra uma camada branca fina na superfície e, dependendo dos parâmetros do tratamento, é possível observar a presença de regiões escuras, relativas à precipitação de segundas fases. A aparência clara da camada é um indicativo da boa resistência à corrosão da fase S.

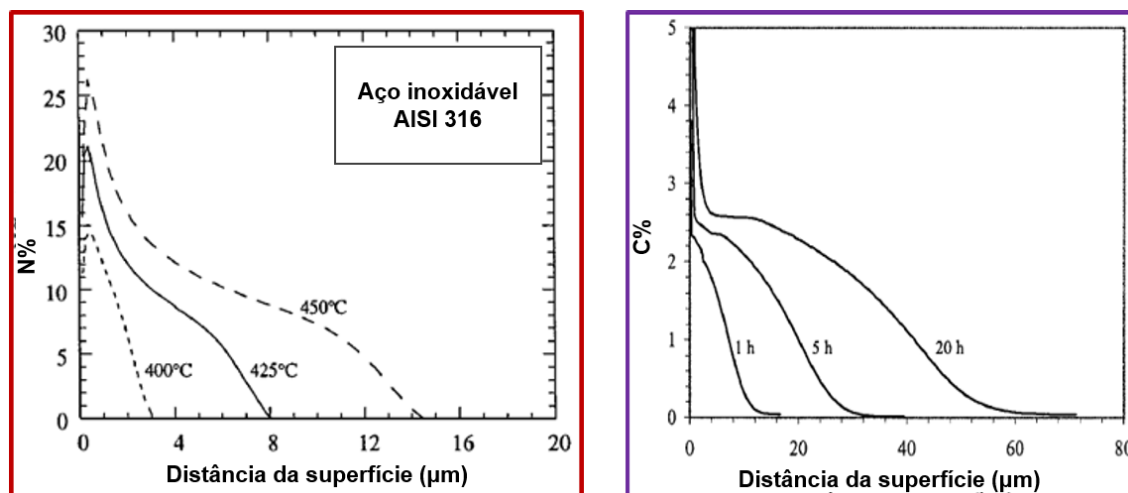
Figura 27 – Micrografia aço AISI 316 nitretado - detalhe na camada de fase S. Temperatura: (a) 400°C (b) 500°C (c) 525°C.



Fonte: [116].

Além do uso do nitrogênio como elemento intersticial, o carbono pode ser utilizado, no processo de cementação a plasma, assim como, a combinação dos dois elementos, no processo de carbonitretação. As concentrações típicas de nitrogênio na superfície da camada variam de 20-30%, em peso, enquanto, as de carbono, de 5-12%, como mostrado na Figura 28 [116].

Figura 28 – Perfis típicos de concentração de nitrogênio e carbono em camadas de fase S no aço inoxidável AISI 316.

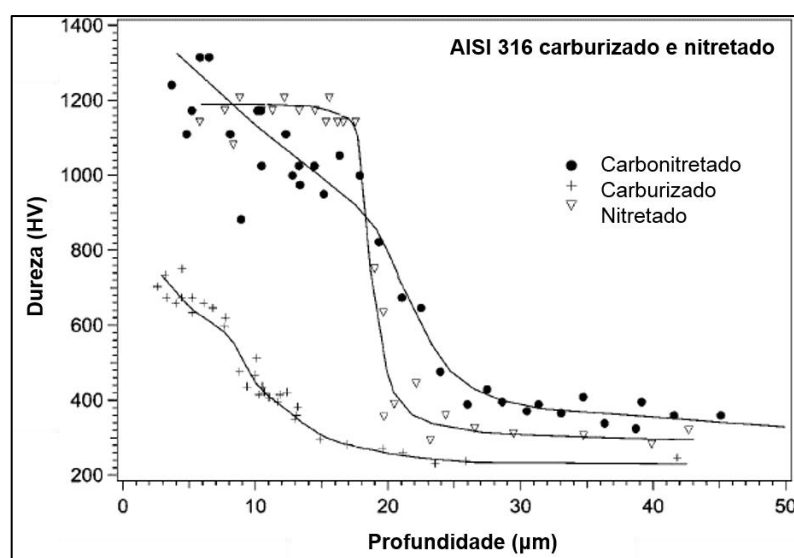


Fonte: [116].

A Figura 28, também, evidencia que a espessura da camada depende, fundamentalmente, da temperatura e do tempo de tratamento.

Apesar das menores concentrações do carbono quando comparado ao nitrogênio, a camada formada é mais espessa, mas de menor dureza. Ainda, para a camada cementada, o decaimento da dureza com a profundidade é mais suave, proporcionando uma maior capacidade de sustentação de carga [113]. A camada carbonitretada apresenta um comportamento intermediário de decaimento e alta dureza (Figura 29).

Figura 29 - Perfil de dureza para amostras de aço 316 nitretadas, carborizadas e carbonitretadas.



Fonte: [113].

O alto teor de intersticiais, sem que haja a precipitação de nitretos ou carbonetos, é baseado na forte ligação (alta entalpia negativa) do cromo com o nitrogênio e em menor proporção com o carbono e, ainda, na baixa difusividade do cromo (alta energia de ativação) [111,125,126].

De acordo com Buhagiar [125], os requisitos básicos para a formação de uma camada de fase S de alta dureza e espessura são:

- i) Ligas à base de ferro ou cobalto com uma estrutura CFC ou com uma estrutura na iminência da transformação para CFC;
- ii) Baixa concentração de Níquel, permitindo que o material mantenha a estrutura CFC;
- iii) Alto teor de elementos de liga, como o cromo.

Quanto ao primeiro requisito, Chiu [127] e Pinedo, Varela e Tschiptschin [128] mostraram que, nos aços duplex, a camada nitretada é composta de austenita expandida e ferrita expandida, sendo soluções sólidas supersaturadas em nitrogênio.

Williamson, Davis e Wilbur [129] discutiram os efeitos dos elementos de liga. O níquel é deletério à formação da camada, pois diminui a solubilidade do nitrogênio, não permitindo a grande implantação de nitrogênio nas camadas superficiais. Já o ferro, apresenta comportamento antagônico, é benéfico para a formação de uma camada tensionada e espessa. Outros elementos como o Ti, V, Nb, Cr, Mn, Mo quando presentes, aumentam a solubilidade do nitrogênio.

Além da alta dureza e resistência à corrosão, a fase S aumenta a resistência à fadiga. Segundo Allen et al. [130], testes de fadiga mostraram que o limite de resistência à fadiga do aço inoxidável AISI 316 pode ser aumentado em 23%, de 390 MPa para 480 MPa, após a nitretação a plasma a 400°C por 15 horas. As trincas por fadiga se iniciam próximas a interface da fase S e do substrato [131].

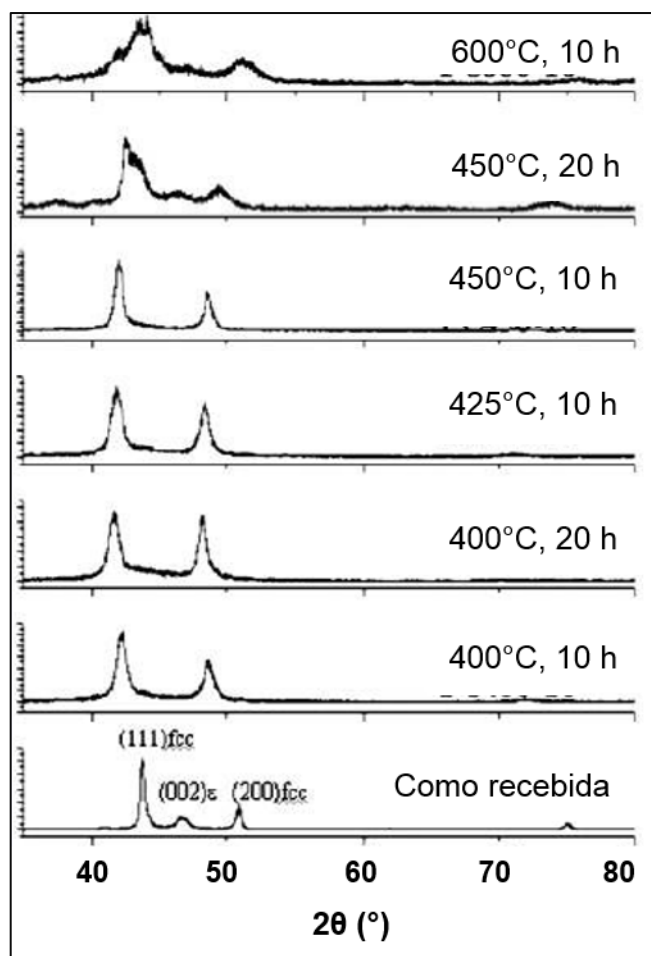
2.5.1. Fase S nas ligas de Co-Cr

A formação da fase S nas ligas à base de Co-Cr foi registrada a primeira vez em 2002 por Dong et al. [132] após o tratamento de cementação a plasma em baixa

temperatura ($<500^{\circ}\text{C}$). Esse desenvolvimento ocorreu cerca de duas décadas após a descoberta de Bell nos aços inoxidáveis austeníticos, devido ao entendimento que a austenita expandida só se formaria em materiais de estrutura totalmente CFC [123]. É válido ressaltar que as ligas de cobalto apresentam uma estrutura mista CFC e HC à temperatura ambiente.

Durante a cementação das ligas de CoCrMo, Li et al. [126] confirmaram a formação da camada de fase S com alta densidade de defeitos (micro maclas e linhas de deslizamentos), resultante de uma expansão de 5% do parâmetro de rede. Apesar da estrutura mista, hexagonal e cúbica, após os tratamentos de cementação a temperaturas de 400°C a 600°C (Figura 30), não foram observados picos de difração relativos a estrutura HC. Com a introdução de carbono na matriz, que é um forte estabilizador da austenita, a fase HC é convertida em CFC e depois se transforma em fase S [126,132]. Nesse trabalho, foi verificado um aumento de dureza de 440 HV para 1200 HV.

Figura 30 – Difração de raios X para a liga de CoCrMo cementadas variando a temperatura (400°C a 600°C) e o tempo (10 h e 20 h).



Fonte: [126].

Para a mesma liga de CoCrMo, foi observado que a fração de fase HC é maior em amostras fabricadas por fundição do que por forjamento, acarretando em níveis e mecanismos de inserção de nitrogênio diferentes [133]. Os autores constataram que para todas as temperaturas de tratamento utilizadas (500, 600, 700, 800 °C) e tempo de 9 horas, verificou-se precipitação de nitretos. A 500°C há uma dupla camada, composta de uma primeira mais espessa (6 μm) constituída de nitretos e uma segunda, propriamente, a fase S. Para temperaturas maiores a espessura da primeira camada aumenta e dissolve a segunda [133,134].

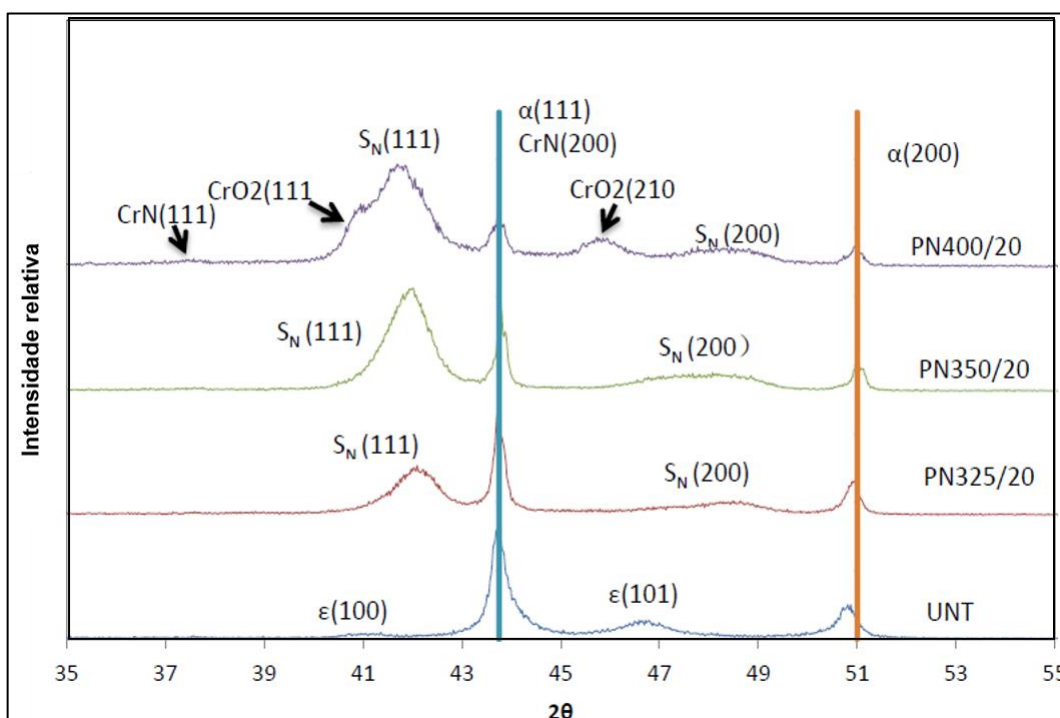
No Stellite 21, também, foi observado a formação de austenita expandida após o tratamento de carbonitretação [135]. Os tratamentos foram conduzidos variando a temperatura e fixando o tempo em 15 horas. A partir de 500°C, foi observado a presença de finos precipitados CrN coerentes com a matriz, que também contribuem

para o aumento de dureza, que foi, no mínimo, 2,8 vezes maior que a do substrato, 1150 HV. Um aumento significativo da resistência ao desgaste, também, foi relatado, assim como uma mudança da trilha de desgaste e da morfologia dos debris.

De acordo com Lutz et al. [136] e Liu et al. [137], temperaturas de tratamento maiores ou iguais a 400°C resultam na precipitação de nitretos juntamente com a formação da austenita expandida. Esses nitretos são do tipo CrN e Cr_2N , além de Co_2N . A presença dessas segundas fases frágeis pode reduzir a resistência ao desgaste, pois são locais preferenciais para nucleação de trincas, dando origem a mecanismos de desgaste frágeis, além de reduzir a resistência à corrosão [133].

Liu et al. [137] fizeram o tratamento de nitretação e carbonitretação a plasma na liga biocompatível CoCrMo ASTM F-1537, a temperaturas de 300°C a 400°C durante 20 horas. Nos difratogramas da Figura 31, percebe-se que a fase S foi formada no processo de nitretação para todas temperaturas e que inicialmente a estrutura cristalina era CFC e HC. No tratamento a 400°C (PN400/20), ocorreu a precipitação de CrN e CrO_2 .

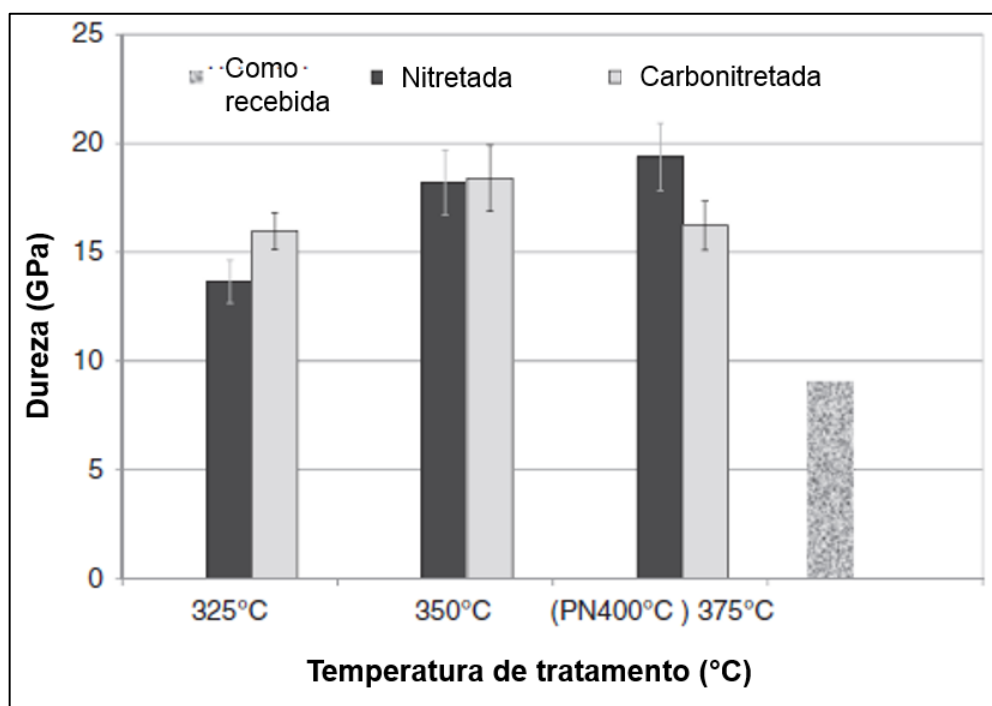
Figura 31 – Padrão de difração de raios X para a liga de CoCrMo nitretada. Formação dos picos de fase S e CrN para 400°C.



Fonte: [137].

Notam-se na Figura 31, também, que o deslocamento e alargamento dos picos aumentam com a temperatura, assim como as espessuras, que são de 0,8 μm , 1,5 μm e 2,7 μm , para as temperaturas de 325°C, 350°C e 400°C, respectivamente, e a dureza. A nanodureza das amostras em cada condição pode ser visualizada na Figura 32 abaixo.

Figura 32 – Nanodureza da camada de fase S nitretada e carbonitretada.



Fonte: [137].

A espessura das camadas formadas na liga à base de cobalto é muito inferior às formadas sob mesmas condições de tratamento nos aços inoxidáveis austeníticos, em consequência da menor difusividade do nitrogênio nas ligas de cobalto em relação aos aços inoxidáveis austeníticos, que segundo Lutz et al [136] é uma ordem de magnitude menor [138].

Apesar da inexistência de precipitados nas amostras tratadas a 325°C e 350°C, elas apresentam menor resistência ao desgaste por deslizamento por terem camadas menos espessas e de menor dureza [137,138].

2.5.2. Fase S e a resistência à erosão-cavitação:

Para o método de nitretação a plasma, com a formação da camada de fase S, ocorre, também, aumento da resistência à EC. Mesa, Pinedo e Tschiptschin [139] mostraram esse comportamento superior nos aços inoxidáveis austeníticos UNSS30403 após a formação de uma camada de fase S de 4,0 μm e dureza de 1500 $HV_{0,025}$.

Espítia et al. [140], no aço martensítico AISI 410, observaram a formação de uma camada de martensita expandida juntamente com a precipitação massiva de nitretos de ferro em uma camada mais externa. Após o desgaste dessa camada de nitretos com baixa resistência à EC, a martensita expandida resistiu fortemente ao dano da cavitação e a taxa de perda de massa foi reduzida de 1,2 mg/h para 0,36 mg/h. Os autores., também, mostraram um aumento na recuperação elástica, de 15% para 35%, no mesmo material nitretado.

A fase S tem uma maior resposta elástica, isto é, a energia que retorna ao ambiente é maior e a energia absorvida é reduzida. Dessa forma, as amostras nitretadas têm maior resistência à deformação plástica e, conseqüentemente, à EC [140].

Não foram encontrados registros na literatura da resposta à EC de ligas à base cobalto nitretadas a plasma em baixa temperatura.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar a resistência à erosão por cavitação da liga de Co30Cr19Fe nas condições fundida, solubilizada, deformada a frio e nitretada a plasma em baixa temperatura e determinar os principais mecanismos de desgaste operantes em cada uma dessas condições.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Realizar uma homogeneização da estrutura fundida e uma redução da fração de carbonetos através do tratamento térmico de solubilização.

Avaliar a relação entre a deformação a frio e a resistência à EC da liga Co30Cr19Fe.

Formar camada de fase S através do tratamento termoquímico de nitretação a plasma em baixa temperatura.

Avaliar a influência do percentual CFC na formação da camada de fase S, através da nitretação em amostras na condição fundida e recristalizada.

Caracterizar a microestrutura das amostras por meio de microscopia óptica.

Caracterizar a estrutura cristalina, percentuais CFC e HC, em cada condição metalúrgica.

Avaliar a resistência à EC do material em estudo nas diferentes condições em relação aos materiais de comparação: aço austenítico AISI 304 e Stellite 6.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

A liga de Co30Cr19Fe utilizada tem a seguinte composição nominal fornecida pelo fabricante:

Tabela 3 - Composição química nominal Co30Cr19Fe

ELEMENTO	Co	Cr	Fe	C	W	Mo	Ni	Si	Outros
Composição (%)	Bal.	28	22	<0,15	0,2	0,3	-	<1,2	-

Fonte: Vallourec Tubos do Brasil

Apesar de, segundo o fabricante, o material possuir teores de Cr e Fe de 28% e 22%, respectivamente, a nomenclatura utilizada nesse trabalho será a proposta por Marques et al. [18]. Os autores a denominaram Co30Cr19Fe baseados nos resultados de análise química por espectrometria a plasma mostrada na Tabela 4. A análise do teor de carbono foi realizada pelo analisador de carbono e enxofre da marca Leco modelo CS 2000 [18].

Tabela 4 - Composição química da liga de Co30Cr19Fe

ELEMENTO	Co	Cr	Fe	C	W	Mo	Si
Composição (%)	47,7	29,8	19,1	0,2	0,2	0,3	1,0

Fonte: [18]

O aço inoxidável AISI 304 e a superliga de cobalto Stellite 6 foram escolhidos para comparação, uma vez que ambos os materiais são amplamente utilizados em equipamentos hidráulicos sujeitos à cavitação. Em particular, a escolha é justificada pela natureza austenítica do primeiro e, o segundo por ser uma liga de cobalto de altíssima resistência à EC [3]. As composições químicas dos materiais de comparação estão dispostas nas Tabela 5 e

Tabela 6, abaixo:

Tabela 5 - Composição química nominal do AISI 304.

ELEMENTO	Si	Cr	M	C	Ni	P	S
Composição (%)	1,00 máx	18- 20	2,0 máx	0,08 máx	8-12	0,045 máx	0,03 máx

Tabela 6- Composição química nominal Stellite 6.

ELEMENTO	Co	Cr	Fe	C	W	Mo	Ni	Si	Outros
Composição (%)	Bal.	28,5	<2	1,2	4,6	<1	<2	<2	<1

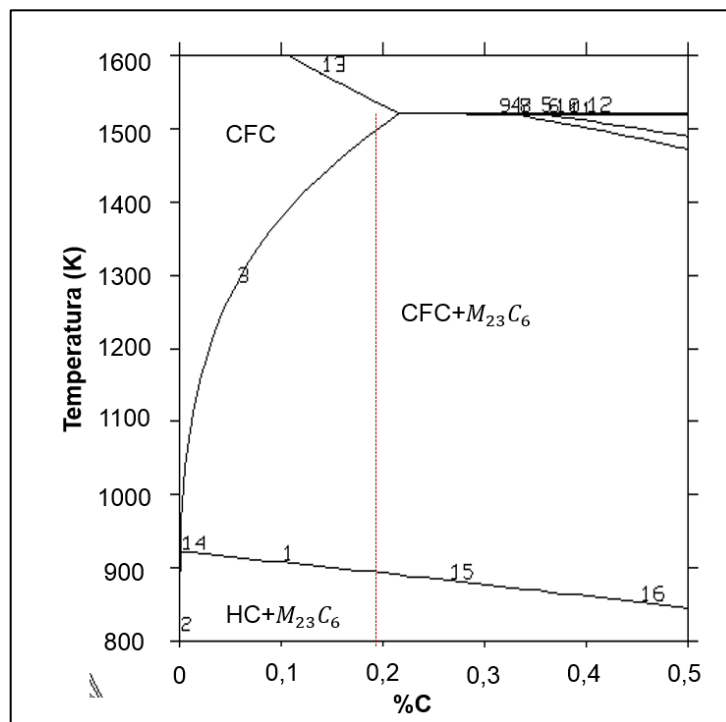
Fonte: Vallourec Tubos do Brasil

4.2. TRATAMENTOS TÉRMICOS, TERMOQUÍMICOS E MECÂNICOS

4.2.1. Tratamento de Solubilização

O tratamento térmico de solubilização visou a homogeneização da estrutura recebida, fundida, e a dissolução de carbonetos. As condições de tratamento térmico foram determinadas com o auxílio do diagrama de fases da liga de Co30Cr19Fe construído utilizando o software de termodinâmica computacional *Thermocalc*® e a base de dados FEDAT, o qual está apresentado na Figura 33:

Figura 33 - Diagrama de fases Liga Co30Cr19Fe



Fonte: Autor.

Dessa forma, para se obter uma estrutura austenítica livre de precipitados, do tipo $M_{23}C_6$, e dado o percentual de carbono previsto, 0,2%, a temperatura de tratamento foi de 1200°C e o tempo de 12 horas.

O tratamento foi conduzido em um forno tubular Lindberg, aquecido por resistências elétricas, situado no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT) da Universidade de São Paulo (USP) (Figura 34). Durante a curva de aquecimento, com taxa de 0,5 °C/s, foram realizadas purgas com argônio, a fim de garantir uma atmosfera livre de gases contaminantes e a atmosfera controlada de tal gás foi mantida durante todo tratamento. Ao fim deste período, as amostras foram retiradas do forno e, imediatamente, resfriadas em água.

Figura 34- Forno tubular utilizado no tratamento térmico.

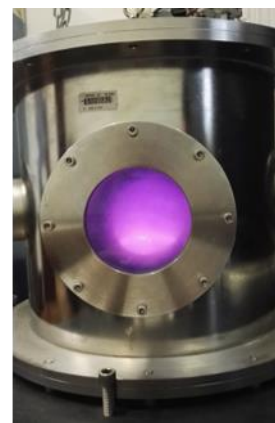


Fonte: [141].

4.2.2. Nitretação a Plasma em Baixa Temperatura

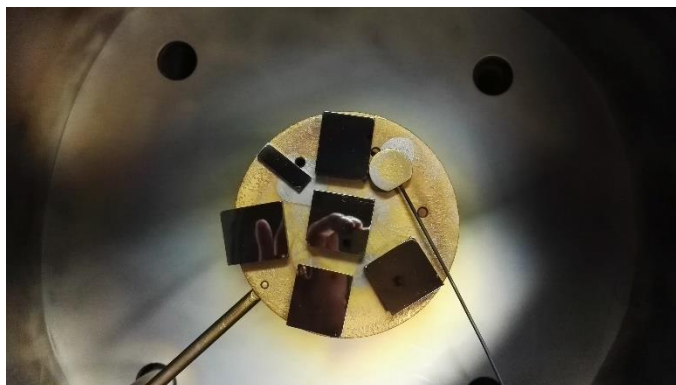
O tratamento termoquímico foi realizado em um reator de fonte pulsada DC experimental pertencente ao Laboratório de Tratamento de Superfícies a Plasma do PMT-USP, mostrado na Figura 35, abaixo:

Figura 35 - Reator



Fonte: Autor.

Figura 36 - Disposição das amostras no porta amostras no interior do reator.



Fonte: Autor.

Como pode-se observar, o equipamento trata-se de uma câmara cilíndrica de AISI 316, de diâmetro 400 mm e altura 350 mm. O aquecimento ocorre, unicamente, por colisão dos íons contra o material, já que as paredes não possuem resistências elétricas, tratando-se, portanto, de um reator de paredes frias. O reator possui equipamentos acoplados que permitem o controle e medição da vazão de gases, pressão e temperatura. Além disso, dispõe de duas bombas de vácuo, uma mecânica e uma difusora.

As amostras foram, previamente, lixadas e polidas com alumina até o pano de 0,3 μm . Antes de serem colocadas no reator, as peças passaram por um processo criterioso de limpeza ultrassônica à quente, na temperatura de 50°C por 20 minutos, imersas em álcool.

Foi realizada a limpeza e evacuação da câmara através da realização de vácuo com a bomba mecânica, até atingir a pressão de 2×10^{-3} torr e, posteriormente, com a bomba difusora, até a pressão de 2×10^{-5} Torr, que foi mantida por 30 minutos. Em seguida, conduziu-se o *Sputter Cleaning*, com 50% em volume de Ar e 50% de H_2 . Esse último processo garante a limpeza superficial da amostra em nível atômico e promove o aquecimento das amostras até a temperatura de nitretação.

As condições de nitretação foram escolhidas tomando por base o trabalho de Liu et al. [137] sobre nitretação das ligas de CoCrMo. Foram realizados dois tratamentos diferentes, denominados N1 e N2, tendo como diferenças a fração de nitrogênio e a temperatura, mantendo o tempo de tratamento em 20 horas. O primeiro foi a 350°C e 25% de N_2 (10 sccm) e 75% de H_2 (30 sccm), enquanto o segundo, a 400°C e com a relação $N_2:H_2$ inversa, 75% de N_2 e 25% de H_2 . A escolha de baixas temperaturas

objetiva evitar a precipitação de nitretos que reconhecidamente reduzem a resistência à corrosão [133,136]. As condições estão descritas na Tabela 7:

Tabela 7 - Parâmetros dos tratamentos de nitretação.

	Temperatura (°C)	Composição do gás	Pressão (mBar)	Tempo (horas)
N1	350	25% de N_2 + 75% de H_2	1,5	20
N2	400	75% de N_2 + 25% de H_2	1,5	20

Fonte: (Autor)

Os tratamentos N1 e N2 foram conduzidos em amostras previamente solubilizadas. Adicionalmente, o tratamento N2 foi conduzido em amostras que passaram por um processo de recristalização após a solubilização, anteriormente à nitretação.

Ao fim da nitretação, as amostras foram resfriadas no interior do reator sob uma atmosfera de nitrogênio, até que a temperatura no medidor indicasse 50°C, sendo então retiradas.

Para avaliar se houve a formação de fase S e/ou nitretos, as amostras foram submetidas ao ensaio de difração de raios X.

As amostras foram cortadas na seção transversal, embutidas, atacadas e levadas ao microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo, MEV/FEG, para medir a espessura da camada. A espessura média foi obtida a partir de 6 imagens em regiões diferentes das amostras, fazendo-se em cada uma, cinco medições distintas.

4.2.3. Laminação a frio e Recristalização

Amostras de Co30Cr19Fe, inicialmente solubilizadas, foram laminadas a frio no laminador da marca Eletrauri, situado no Hall Tecnológico Prof. Carlos Dias Brosch/USP, com redução de 30%, em pequenos passos. O estado inicial e final da amostra estão na Tabela 8:

Tabela 8 - Redução de espessura após laminação.

Espessura Inicial (mm)	Espessura final (mm)	Percentual de redução
8	5,6	30%

Fonte: (Autor).

Outras amostras foram recozidas, visando a ocorrência de uma estrutura de grãos mais finos e uma estrutura de maior percentual de austenita do que as solubilizadas. Após a solubilização, as amostras foram submetidas à deformação frio, com um menor percentual de redução que o tratamento anterior, 15 %, aquecidas à 1100°C por 1 hora e resfriadas, imediatamente, em água.

4.3. ENSAIO DE CAVITAÇÃO VIBRATÓRIA

As amostras recebidas foram cortadas em uma cortadeira metalográfica Labotom Struers. As peças finais possuem formato quadrado de lado 3 cm. As superfícies das amostras passaram por um processo de lixamento e, posteriormente, polimento, garantindo igualdade de rugosidade. As lixas utilizadas foram #180, #220, #320, #500, #800 e #1200 e o polimento fino com alumina, com acabamento final em pano de 0,3 µm.

Os ensaios de cavitação vibratória foram realizados segundo a norma ASTM G32 [19] a fim de avaliar a resistência à erosão por cavitação da liga. O método utilizado é o indireto, em que o corpo de prova é posicionado abaixo da ponta do sonotrodo, imerso no líquido (água destilada).

O equipamento ultrassônico utilizado no ensaio foi um Telsonic DG-2000. As condições de ensaio utilizadas estão apresentadas na Tabela 9. O controle da temperatura do banho foi feito por um dispositivo de banho termostatizado modelo TE-184 e por um termômetro de mercúrio manual. O dispositivo citado é um trocador de calor que circula água refrigerada através do reservatório de água destilada onde a amostra está inserida.

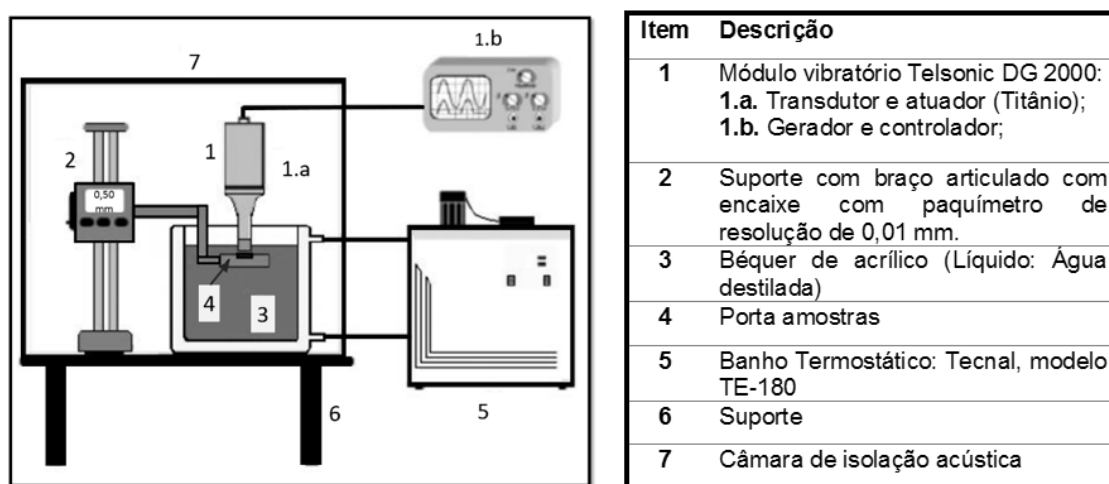
Tabela 9 – Parâmetros do ensaio de cavitação vibratória.

Frequência	20 kHz
Amplitude de vibração	40 μ m
Distância entre sonotrodo e amostra	0,5 mm
Temperatura do banho	25 $\pm$ 2°C

Para avaliar a evolução da perda de massa durante o ensaio, o mesmo foi interrompido periodicamente, e a massa das amostras medida em uma balança analítica Sartorius CP225D, com precisão de 0,01 mg. A cada vez que as amostras eram retiradas do equipamento, as mesmas passavam por um processo de limpeza por meio de um equipamento ultrassônico em banho de acetona por 3 minutos e, depois, secagem em secador convencional. Em cada intervalo, a pesagem era feita cinco vezes, os valores máximo e mínimo descartados, sendo assumida como a massa, a média aritmética dos outros 3 valores.

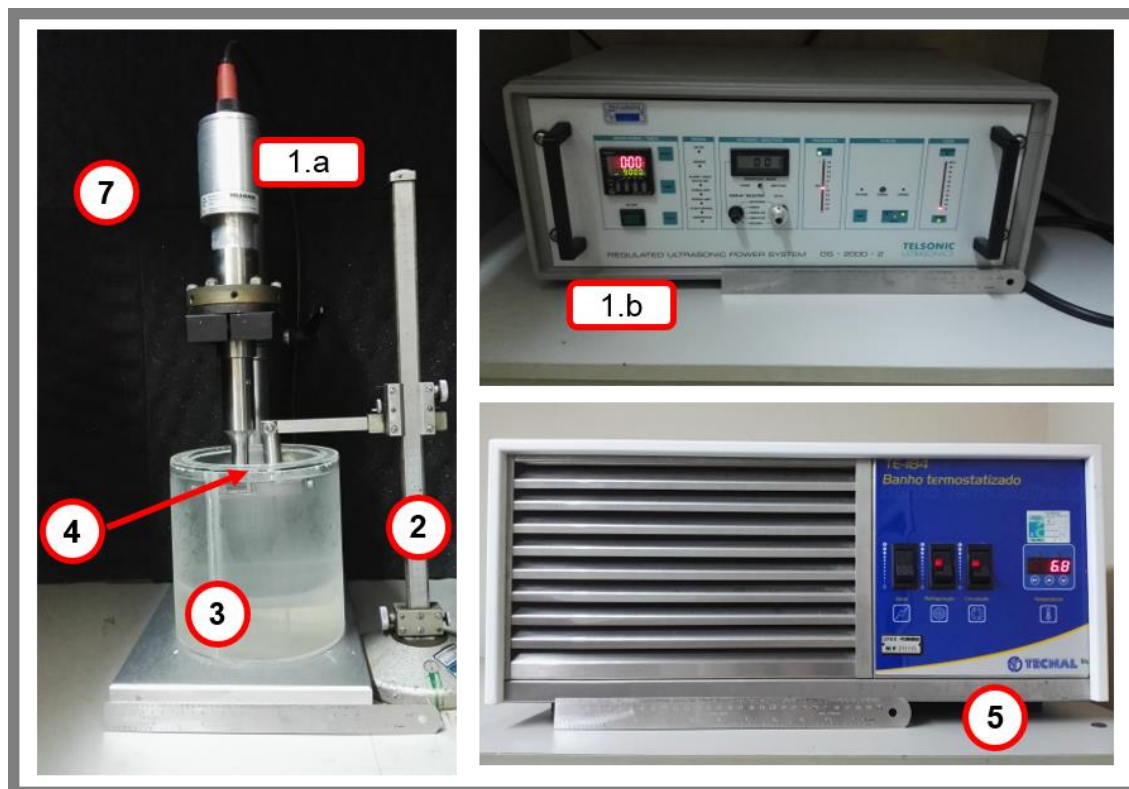
Os equipamentos que compõem o sistema do ensaio de cavitação vibratória do estão apresentados no esquema da Figura 37 e na Figura 38.

Figura 37 - Esquema equipamento de ensaio de cavitação vibratória.



Fonte: [141]

Figura 38 - Equipamento cavitação vibratória TRICORRMAT/UFES. A numeração utilizada identifica os itens descritos na Figura 38 acima.



Fonte: [Autor].

Todas as etapas contidas nesta seção foram realizadas no laboratório TRICORRMAT situado na Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

4.4. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E QUÍMICAS DOS MATERIAIS

4.4.1. Análises por microscopia óptica

A análise da microestrutura foi realizada através de microscopia ótica em um microscópio Nikon modelo Eclipse MA 200 pertencente ao TRICORRMAT/UFES. Para revelar a microestrutura foi realizado o ataque químico em solução de 100 ml de HCl e 5 ml de H_2O_2 , imersa por 15 segundos [18].

4.4.2. Dureza

A microdureza foi medida com as cargas de 10 g, 25 g, 50 g, 100 g, 200 g, 500 g e 1000 g em microdurômetro Panambra modelo HXD-1000TM do TRICORRMAT/UFES e, a título de verificação, repetidas em um microdurômetro HMV Shimadzu, sobre uma mesa anti-vibratória TS-300/LT do PMT/USP. Através dessa variação da carga, é possível determinar a capacidade de sustentação de carga das amostras nas diferentes condições. Para evitar interferência entre medidas, a distância entre duas identações foi de, no mínimo, 3 vezes o comprimento da diagonal da indentação. Para cada carga, o ensaio foi repetido, no mínimo, 5 vezes, e o valor indicado é a média desses valores.

A dureza da superfície e o módulo de elasticidade das amostras, após a nitretação, foram determinadas através de ensaios de indentação instrumentada, nanodureza, no equipamento Hysitron TI 950 Triboindenter do Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS)/USP. O indentador foi do tipo Berkovich e a carga de 2 mN. Nesse ensaio, a amostra é submetida a um ciclo de carregamento e descarregamento, no qual a profundidade de indentação é continuamente monitorada. Em cada amostra 12 pontos foram realizados.

4.4.3. Difratometria de Raios X

A fim de identificar a estrutura cristalina das amostras, foram realizados ensaios de difração de raios X para cada condição. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X Rigaku com fonte de radiação monocromática CuK_{α} de comprimento de onda ($\lambda = 0,1542$ nm), tensão de 40 kV e corrente de 20 mA no laboratório de difração de raios X do CT/UFES. O tempo total de aquisição de dados para cada amostra foi de 14 horas, com ângulos entre 10° a 150° e passo angular de $0,02^{\circ}$.

Os parâmetros de rede, das fases CFC e HC foram calculados fazendo uso da Lei de Bragg:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (2)$$

E da relação entre o espaçamento entre planos, d_{hkl} , e o parâmetro de rede, a_{hkl} , que para rede cúbica é:

$$d_{hkl} = \frac{a_{hkl}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3)$$

Enquanto para rede hexagonal é:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4)$$

A determinação da fração volumétrica de martensita ε , foi realizada através do método proposto por Sage e Guillaud [135], segundo a expressão:

$$\frac{x}{1-x} = 1,5 \frac{I_{200}}{I_{10\bar{1}0}} \quad (5)$$

Onde x representa a fração de fase CFC e $1-x$ a HC. I_{200} e $I_{10\bar{1}0}$ são as intensidades relativas dos picos de difração $\alpha(200)$ e $\varepsilon(10\bar{1}0)$.

4.4.4. Análise química

Foi utilizada a técnica de microanálise química semi-quantitativa por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para determinar a composição química da liga de Co30Cr19Fe, através do microscópio eletrônico de varredura (MEV) Philips XL30TMP com detectores EDS do laboratório de microscopia/USP.

4.5. MECANISMOS DE DESGASTE

Os mecanismos de remoção de massa operantes nas diferentes fases do ensaio de EC foram analisados utilizando o MEV e MEV-FEG. Para as amostras nitretadas, o

acompanhamento dos mecanismos de desgaste foi feito por microscopia ótica. É possível identificar onde o dano se inicia, preferencialmente, assim como o relevo gerado pela cavitação.

4.6. CONDIÇÕES

Em resumo, após as etapas de tratamentos térmicos, termoquímicos e mecânicos, as amostras foram identificadas e nomeadas segundo a Tabela 10 abaixo.

Tabela 10 - Nomenclatura das amostras e condições de tratamento

Amostra	Condição
FUN	Liga de Co30Cr19Fe fundida, como recebida.
SOL	Liga de Co30Cr19Fe solubilizada
LAM	Liga de Co30Cr19Fe solubilizada e laminada à frio (30%)
REC	Liga de Co30Cr19Fe solubilizada e recristalizada
SN1	Liga de Co30Cr19Fe solubilizada + nitretada N1 (350°C)
SN2	Liga de Co30Cr19Fe solubilizada + nitretada N2 (400°C)
RN2	Liga de Co30Cr19Fe recristalizada + nitretada N2 (400°C)

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

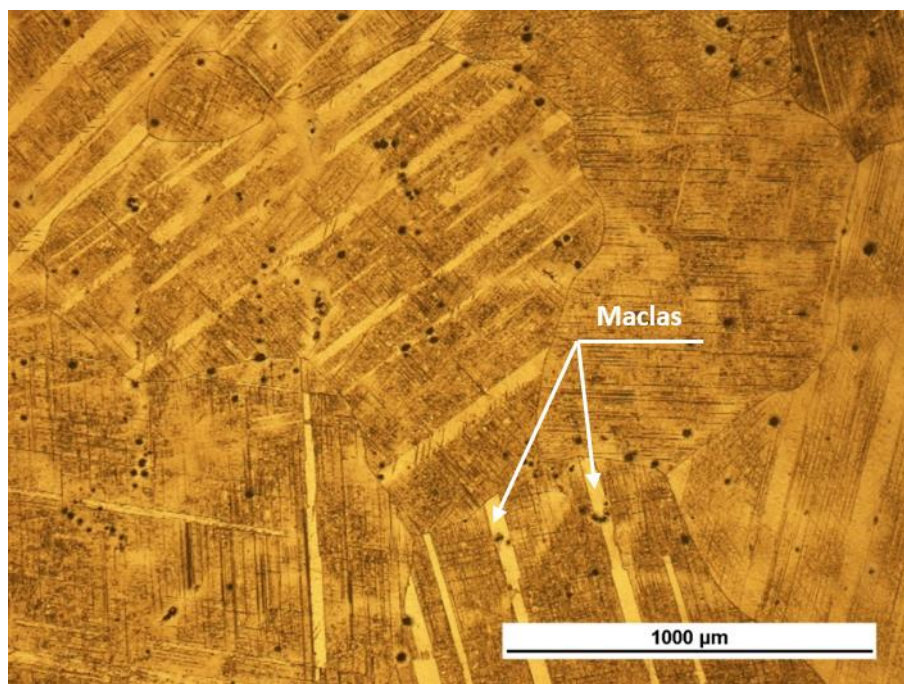
5.1.1. Avaliação da microestrutura

5.1.1.1. Liga de Co30Cr19Fe

A microestrutura da liga como recebida (Figura 39), fundida, consiste de grãos grosseiros típicos do processo de fundição. No interior dos grãos, pode-se observar uma estrutura dendrítica e uma pequena fração de carbonetos, como observado por Falchetto et al. [17] e Marques et al. [18]. Além disso, é observada a presença de maclas de deformação no interior dos grãos, provenientes do processo de lixamento e polimento.

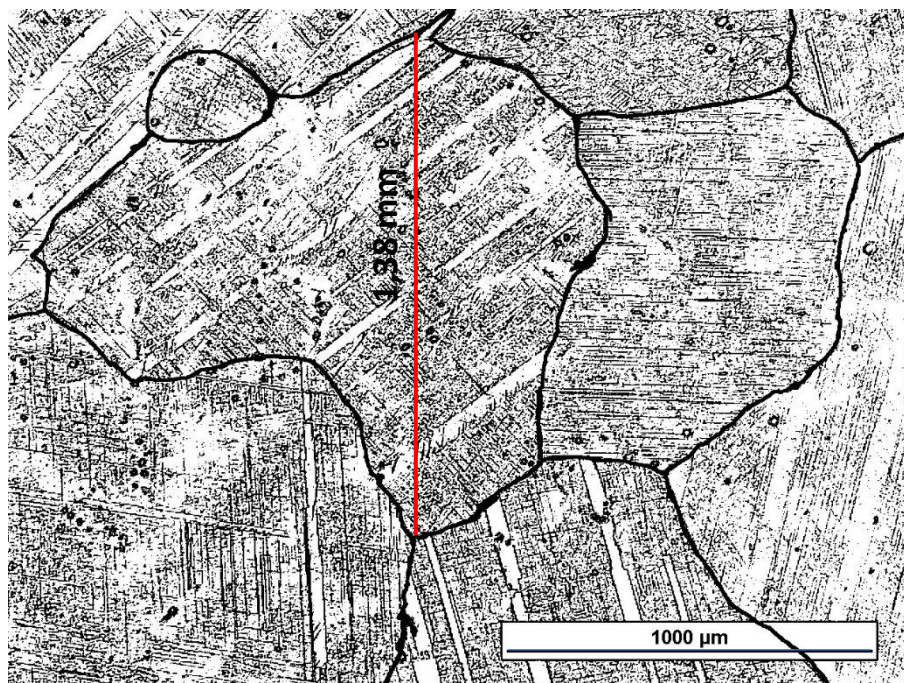
O tamanho dos grãos grosseiros é de cerca de 2 mm. E os contornos desses grãos podem ser melhores observados na Figura 40.

Figura 39 - Micrografia óptica (50x) - Liga Co30Cr19Fe fundida FUN. Em detalhe as maclas (ataque: 100 ml HCl + 5 ml H_2O_2).



Fonte: [Autor].

Figura 40 - Micrografia óptica (50x) - Liga Co30Cr19Fe fundida FUN. Contornos dos grãos grosseiros



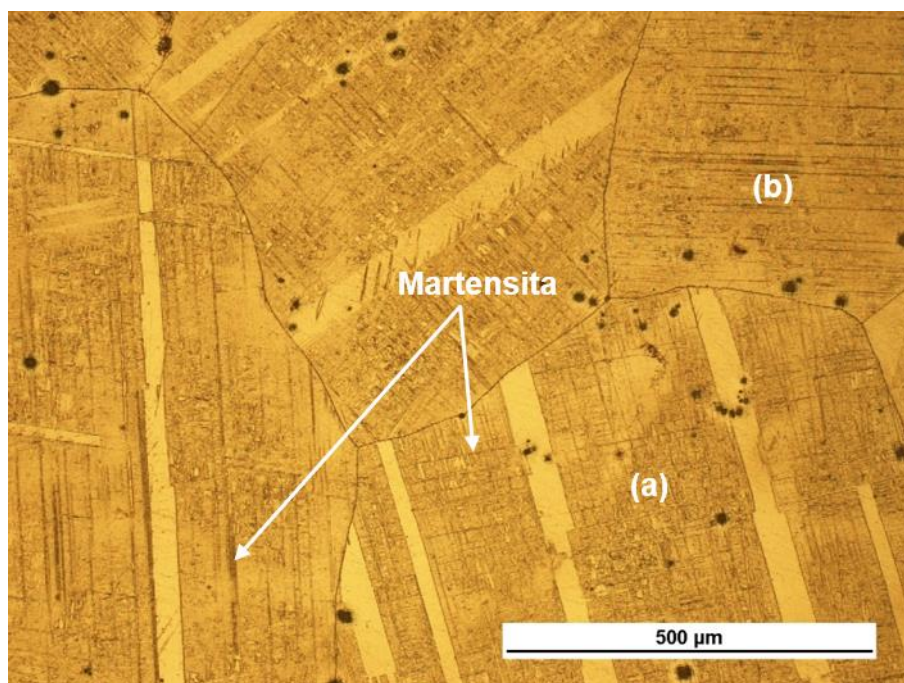
Fonte: [Autor].

Linhas retas transgranulares são observadas (Figura 41) e evidenciam a formação de martensita isotérmica que se forma durante o resfriamento lento após solidificação,

diferenciando-a da martensita atérmica, resultante do resfriamento rápido, como relatado por diversos autores [70,71,77,78].

É importante ressaltar que essas marcas mudam de orientação de um grão para outro e, uma parte transpassa o grão [86] (Figura 41.a), enquanto algumas são limitadas pelos os contornos das maclas (Figura 41.b), que proporciona o surgimento de tensões de coerência que inibem o processo de crescimentos das agulhas HC [71]. Esses aspectos citados da martensita podem ser melhores observados na Figura 41.

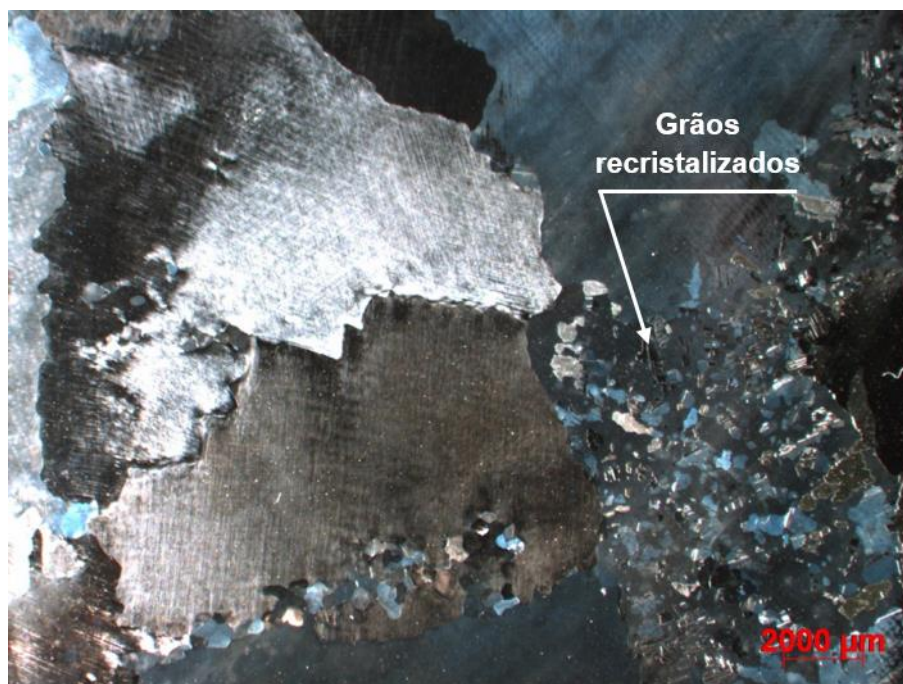
Figura 41 - Micrografia óptica (50x) - Liga Co30Cr19Fe fundida FUN (ataque: 100 ml HCl + 5 ml H_2O_2). Formação de martensita isotérmica (a) delimitada pelas maclas; (b) transpassando o grão.



Fonte: [Autor].

Após a solubilização, ocorreu uma recristalização primária. As amostras possuem uma distribuição bimodal de tamanho de grãos. Novos pequenos grãos foram formados, enquanto os grãos pré-existent cresceram. Os novos grãos recristalizados cresceram no interior dos grãos dendríticos grosseiros, como é mostrado na Figura 42 .

Figura 42 - Imagem de Estereoscópio óptico (6x) - Microestrutura da liga Co30Cr19Fe solubilizada (SOL) (ataque: 100 ml HCl + 5 ml H_2O_2).

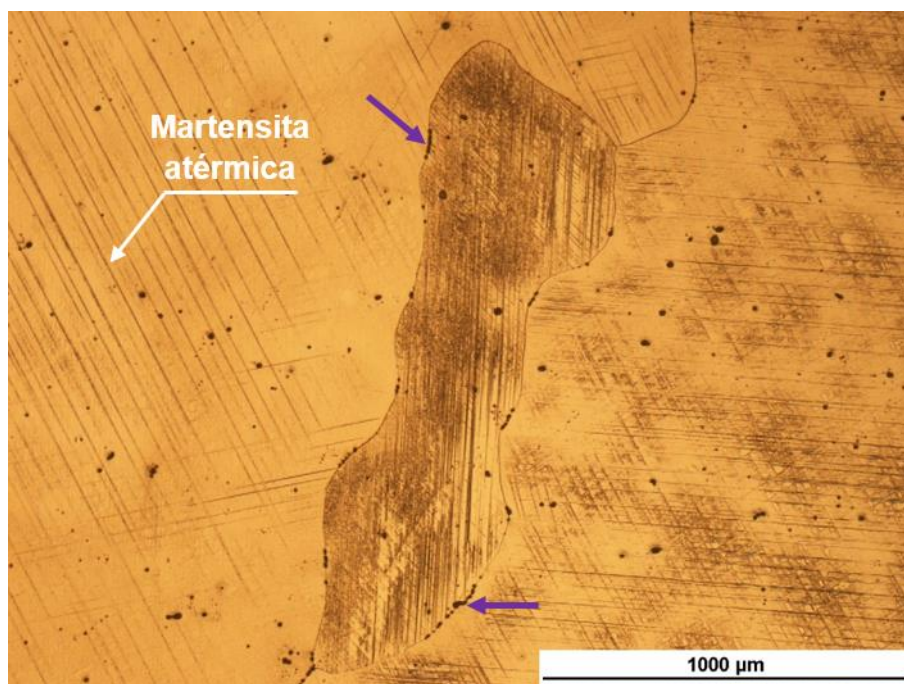


Fonte: [Autor]

Na Figura 43, são mostrados os grãos grosseiros. Nota-se, no interior dos mesmos, a formação de arranjos de linhas retas transgranulares, assim como, na estrutura antes do tratamento térmico, indicando que durante a têmpera ocorreu extensiva precipitação de martensita atérmica [72,73]. No entanto, essas marcas são mais espaçadas e espessas.

Marcas triangulares típicas da martensita são desenvolvidas próximas aos contornos de grão, como relatado por López e Saldívar-García [71], devido ao aparecimento de tensões de coerência na interface. A fração de carbonetos, aparentemente, diminuiu (Figura 39), sendo ainda presentes em pequenas partículas segregadas, preferencialmente, nos contornos de grão, como indicado pelas setas em roxo.

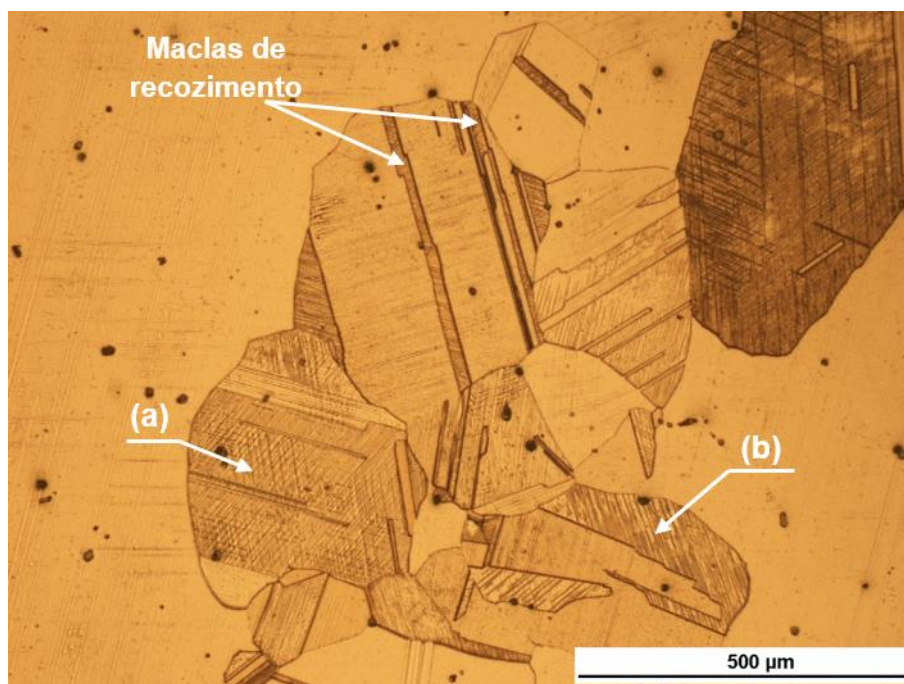
Figura 43 - Micrografia óptica (50x) - Liga Co30Cr19Fe solubilizada SOL (ataque: 100 ml HCl + 5 ml H_2O_2) – em evidência os grãos grosseiros. Formação de martensita atérmica e segregação de carbonetos nos contornos.



Fonte: [Autor]

Já os grãos recristalizados apresentam diversas maclas de recozimento, indicando uma possível estrutura CFC, já que são muito frequentes em metais CFC de baixa EFE [42], assim como, agulhas de martensita. A precipitação de martensita ocorre entre as maclas, formando a estrutura triangular indicada, (Figura 44.a) e, também, no interior delas (Figura 44.b).

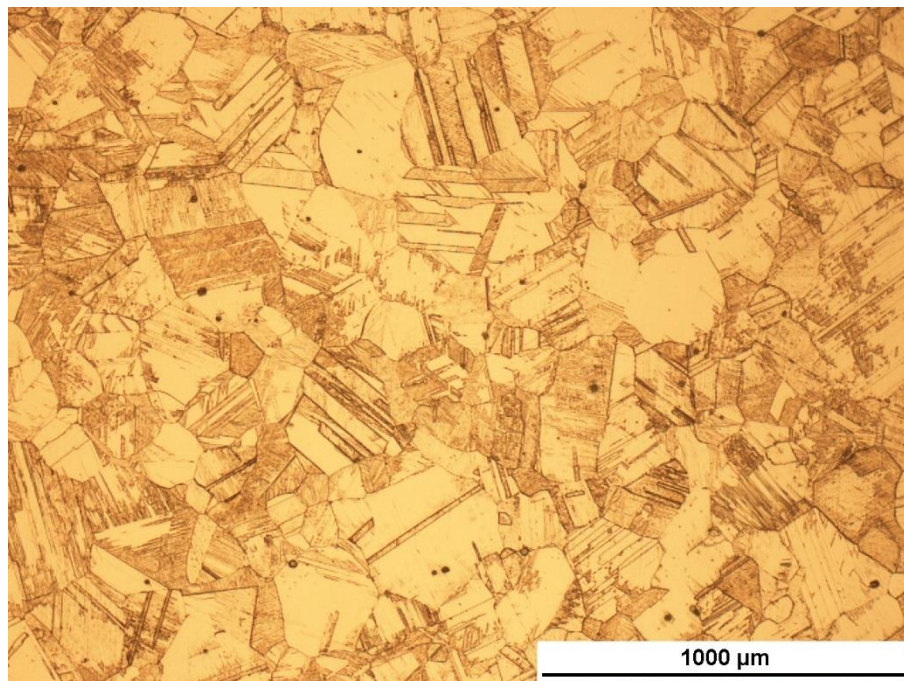
Figura 44 - Micrografia óptica (100x) - Liga Co30Cr19Fe solubilizada SOL - Grãos recristalizados. (a) Martensita entre as maclas; (b) martensita no interior das maclas (ataque: 100 ml HCl + 5 ml H_2O_2).



Fonte: [Autor].

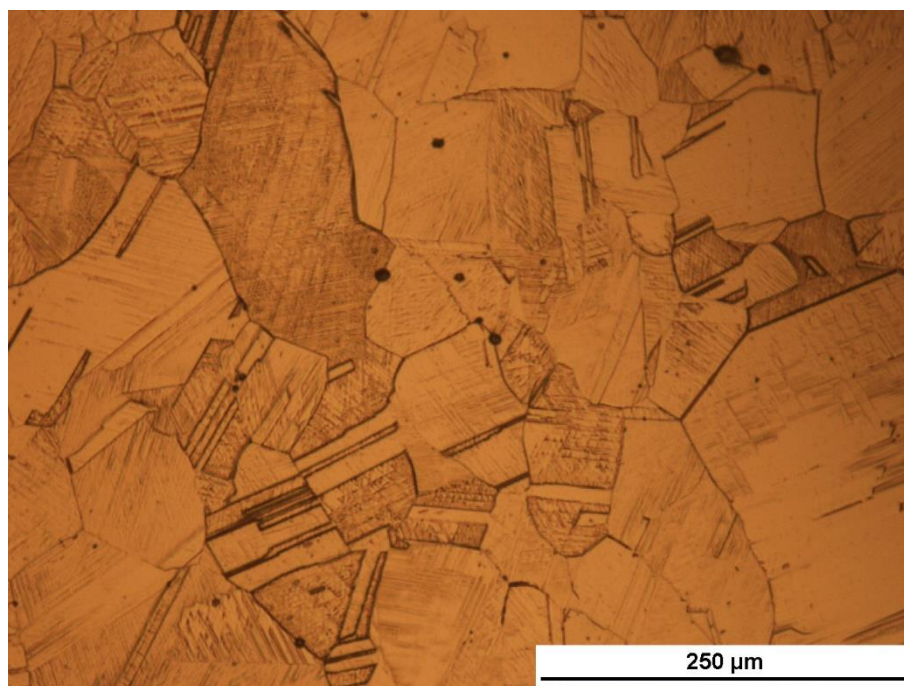
A Figura 45 mostra a micrografia da amostra recristalizada. Nitidamente, ocorreu uma redução do tamanho do grão. Observa-se uma grande quantidade de maclas de recozimento e uma menor fração de carbonetos. Com maior aumento, Figura 46, nota-se a presença de linhas retas transgranulares típicas da martensita, porém em menor quantidade que as observadas no caso da liga nas condições fundida e solubilizada.

Figura 45- Micrografia óptica (100x) - Liga Co30Cr19Fe recristalizada (REC).



Fonte: [Autor].

Figura 46 - Micrografia óptica (200x) - Liga Co30Cr19Fe recristalizada (REC).



Fonte: [Autor].

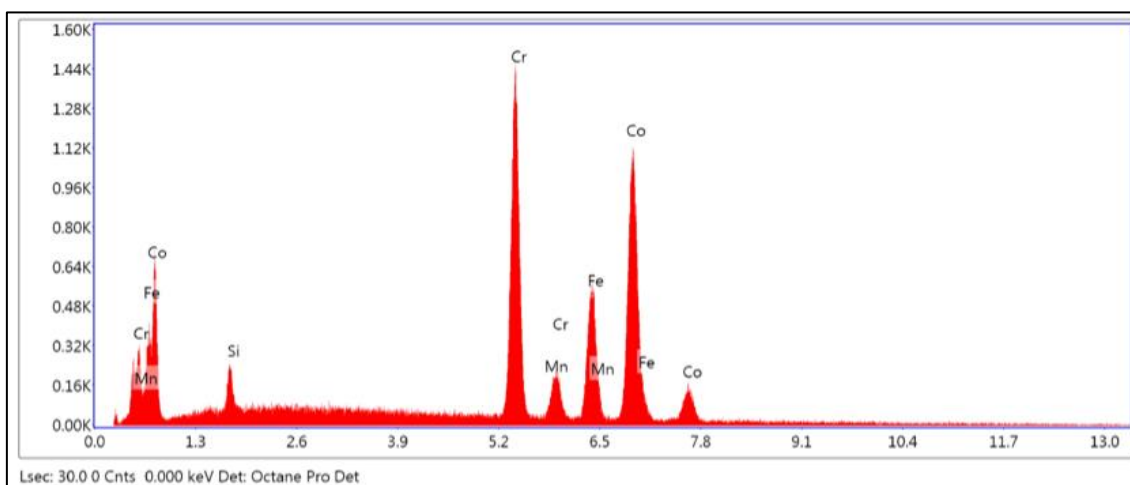
5.1.2. Análise química

A análise química semiquantitativa (Tabela 11), através do EDS, indicou uma diferença da composição nominal (Tabela 3). O cobalto é a base, enquanto os teores de ferro e cromo são cerca de 19% e 30%, respectivamente, como encontrado por Falcheto et al. [17] e Marques et al. [18].

Tabela 11 - Análise química semiquantitativa EDS.

Elemento	% Peso	% Atômica
Si	1,65	3,23
Cr	30,10	31,89
Mn	1,10	1,11
Fe	19,57	19,31
Co	47,57	44,46

Figura 47 - Análise química semiquantitativa EDS - proporção entre elementos.

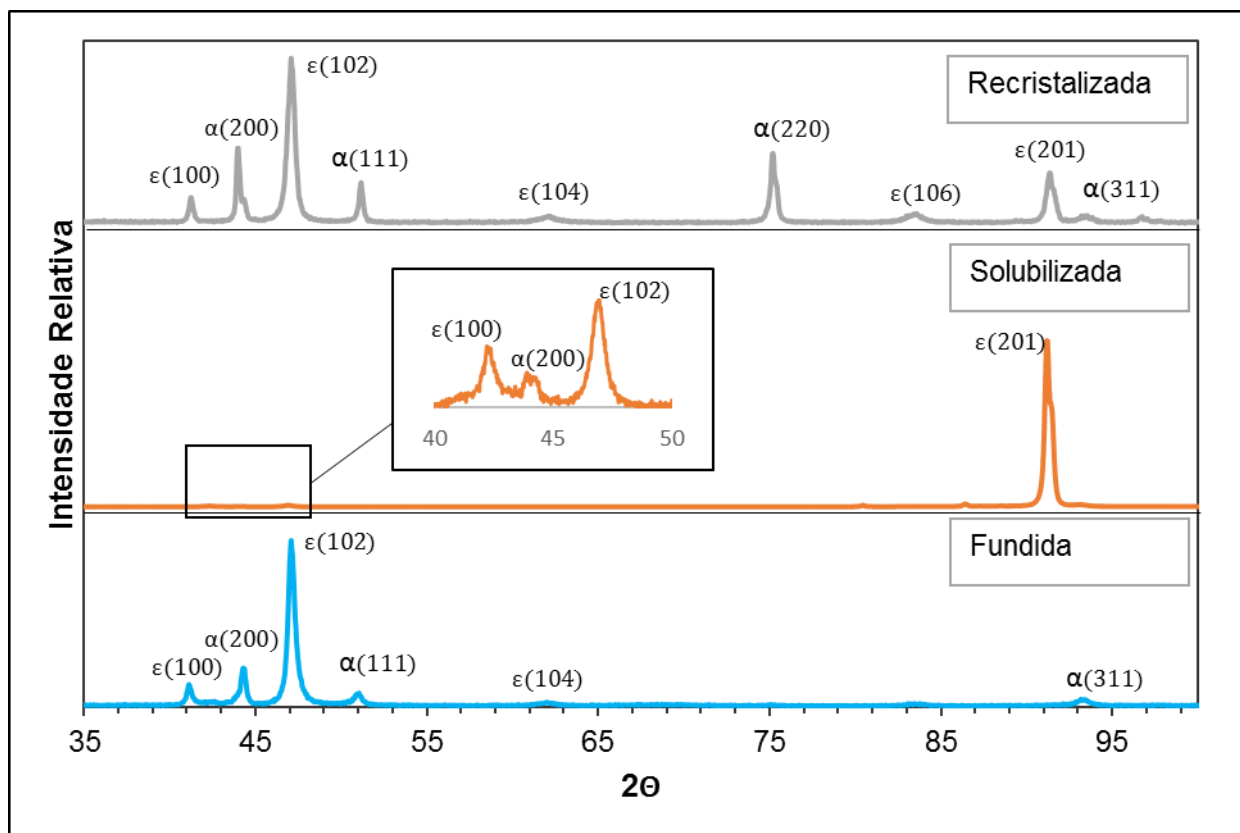


Fonte: [Autor]

5.1.3. Difractometria de raios X

5.1.3.1. Amostras não nitretadas

Figura 48 - Padrão de raios X para as condições fundida (FUN), após solubilização (SOL) e recristalizada (REC).



Fonte: [Autor].

Os resultados das amostras na condição fundida (FUN), solubilizada (SOL) e recristalizada (REC) estão apresentados na **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

A amostra fundida apresenta uma mistura das estruturas cristalinas HC e CFC. O percentual de fase hexagonal é de 88%, determinado pelo método de Sage e Guillard [142]. Apesar da fase estável, a temperatura ambiente, ser a hexagonal, é esperado a retenção da fase cúbica, uma vez que a transformação $\alpha \rightarrow \epsilon$ é extremamente lenta, como citado na literatura [69,70].

Após o tratamento térmico de solubilização, ocorre precipitação intensa de martensita atômica, e amostra é quase por completo HC. O pico $\epsilon(201)$ tem intensidade 10.000 vezes maior que os demais, provavelmente, devido à difração de um único grão hexagonal com tal orientação, visto que os grãos são da ordem de milímetros, como foi mostrado na Figura 42.

Ainda, é possível observar, no aumento da **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, que existe a difração dos picos hexagonais $\epsilon(100)$ e $\epsilon(102)$, assim como, o pico cúbico $\alpha(200)$, sendo razoável considerar a hipótese de que os pequenos grãos recristalizados apresentem uma mistura de estruturas CFC e HC, o que é corroborado, pela micrografia da Figura 44 onde se observa martensita atérmica, agulhas e maclas de recozimento, típicas de estruturas austeníticas CFC.

Apesar das frações de martensita, diferentemente do resultado, após a solubilização, serem limitadas a frações inferiores a 70% em ligas de CoCrMo [67,68,75,76], para resfriamento por têmpera em água, é válido ressaltar que o tempo de tratamento é significativamente superior aos praticados na literatura, 12 horas, e como é reconhecido, o aumento do tempo e da temperatura de tratamento tem grande influência na precipitação [70].

A possível diferença de frações martensíticas ϵ entre os grãos grosseiros e os recristalizados, é razoável à luz da literatura, já que Huang e López [82] apontam que grãos maiores são mais susceptíveis à transformação martensítica que os menores, devido a menor quantidade de contornos de grão, que resultam no aparecimento de tensões elásticas que inibem a transformação total autocatalítica [77].

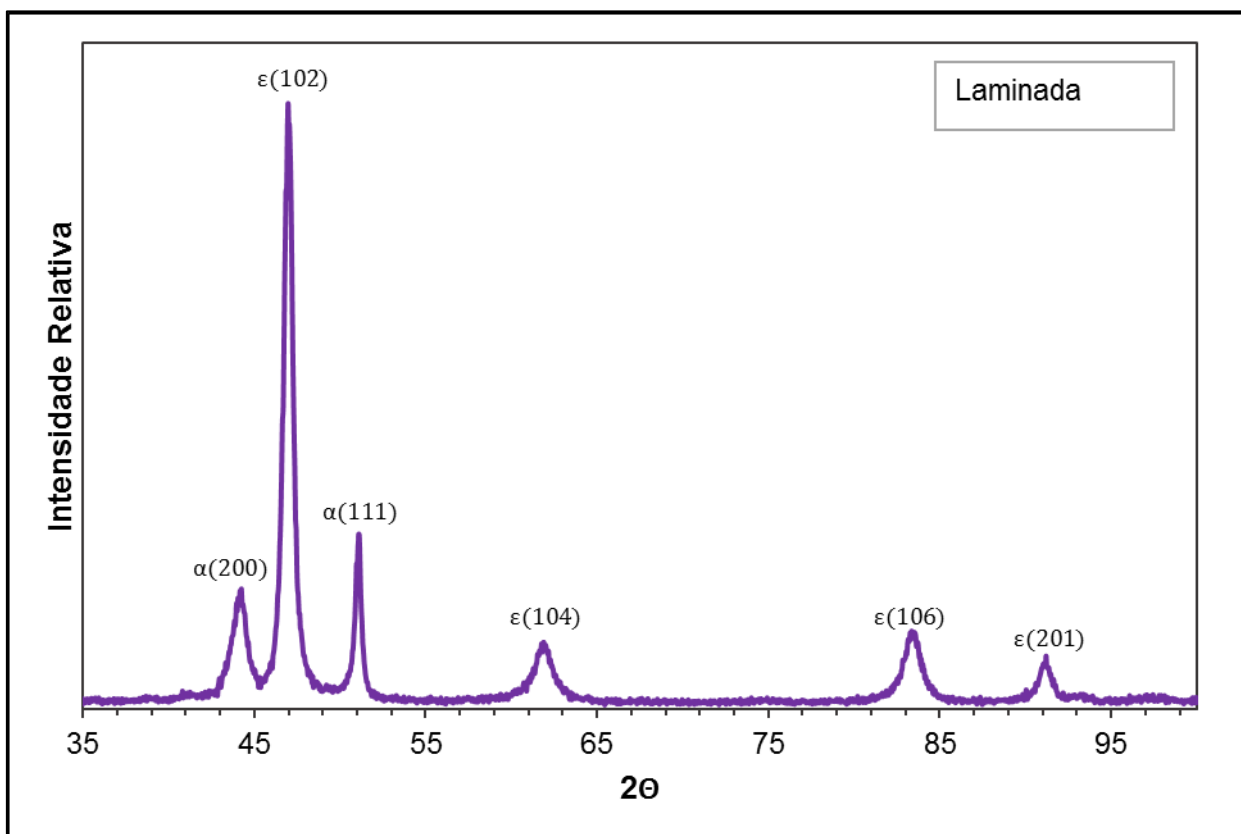
O resultado da amostra recristalizada ratifica a hipótese discutida no parágrafo anterior. Verifica-se uma redução da fração de martensita ϵ , após o tratamento de recristalização, para essa amostra de grãos menores, sendo o percentual de fase hexagonal de 59%. Apesar de ter sido realizado o resfriamento de não equilíbrio nas mesmas condições da solubilização, o tempo de tratamento é consideravelmente inferior, o que pode ter contribuído, também, para essa menor precipitação [70].

Já as amostras laminadas (Figura 49) apresentam uma fração de fase hexagonal de 70% e, apesar de terem passado pelo processo de solubilização anteriormente à laminação, apresentam menor fração de martensita. Novamente, a hipótese que uma fração dos grãos recristalizados é austenítica é admissível. Com o processo de laminação, a orientação preferencial dos grãos grosseiros dendríticos formados durante a solidificação é desfeita, causando uma distribuição homogênea dos picos de difração, sem ocorrência de textura.

No caso da amostra solubilizada, excluindo-se o pico de maior intensidade $\epsilon(201)$, a fração martensítica seria de 60%, sendo assim, nesse caso, com a laminação, ocorre

um aumento da fração martensítica dos grãos recristalizados de 10%, compatível com a formação de martensita induzida por deformação durante o processo de deformação a frio.

Figura 49 - Padrão de raios X na condição laminada. Maior intensidade dos picos α -CFC que para as condições FUN e SOL (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**).



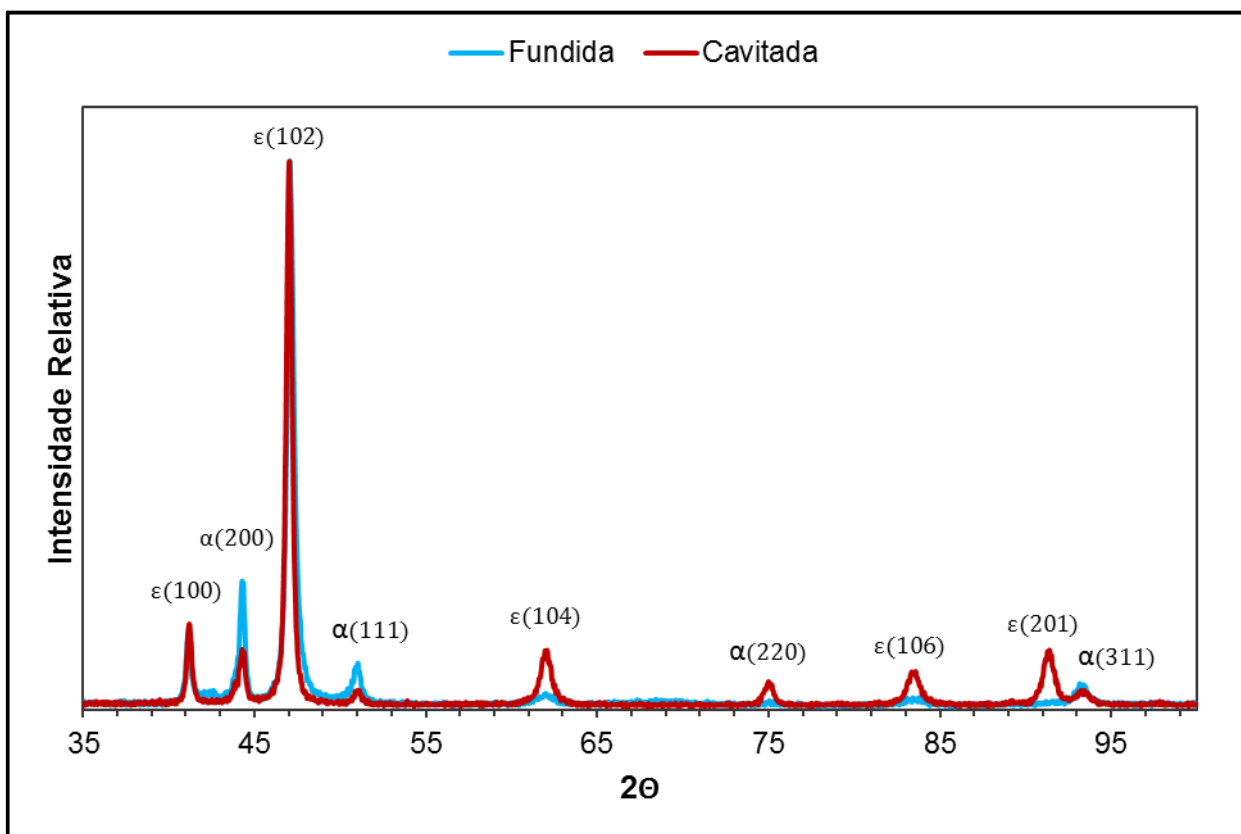
Fonte: [Autor].

Outro aspecto investigado, foi a influência do ensaio de cavitação vibratória na estrutura das amostras. Na Figura 50, percebe-se que, após o ensaio na amostra fundida, ocorre um aumento de intensidade dos picos hexagonais e uma redução dos cúbicos, indicando um aumento da fração hexagonal, de 88% para 95%. Como relatado para outros materiais como os Stellites [2], aços inoxidáveis austeníticos ao Cobalto [101] e ao Maganês [48], durante a cavitação, ocorre a formação de martensita induzida por deformação.

A partir dos ensaios de raios X, calculou-se o parâmetro de rede das estruturas. Para a CFC, o a_{HC} é igual a 0,35445 nm, enquanto para HC, os parâmetros a_{HC} e c_{HC} são 0,25280 nm e 0,43009 nm, respectivamente. A razão entre o parâmetro de rede c_{HC} e

a diagonal principal da célula unitária CFC é de 0,7, desviando apenas 4,8% do valor teórico citado por Ramirez-Ledesma et al. [77], 2/3, para uma distorção de Bain.

Figura 50 - Padrão de raios X para as condições fundida (FUN), curva em azul, e após o ensaio de cavitação vibratória (cavitada), curva em vermelho – aumento dos picos ϵ -HC e diminuição dos α -CFC.



Fonte: [Autor]

5.1.3.2. Amostras nitretadas

O padrão de raios X das amostras nas condições nitretadas, SN1, SN2 e RN2, está apresentado na Figura 51. Os picos de fase S estão identificados pelo código S, segundo a nomenclatura utilizada por Ichii et al. [7]. As posições dos picos austeníticos originários estão indicadas pelas linhas verticais tracejadas.

Para todas as amostras nitretadas, pode-se ver picos alargados e deslocados a esquerda dos picos CFC correspondentes do substrato, devido à expansão do reticulado cristalino e às tensões compressivas geradas pela expansão volumétrica,

decorrente da supersaturação de nitrogênio [113,115], permitindo afirmar que houve a formação da fase S em todos os casos.

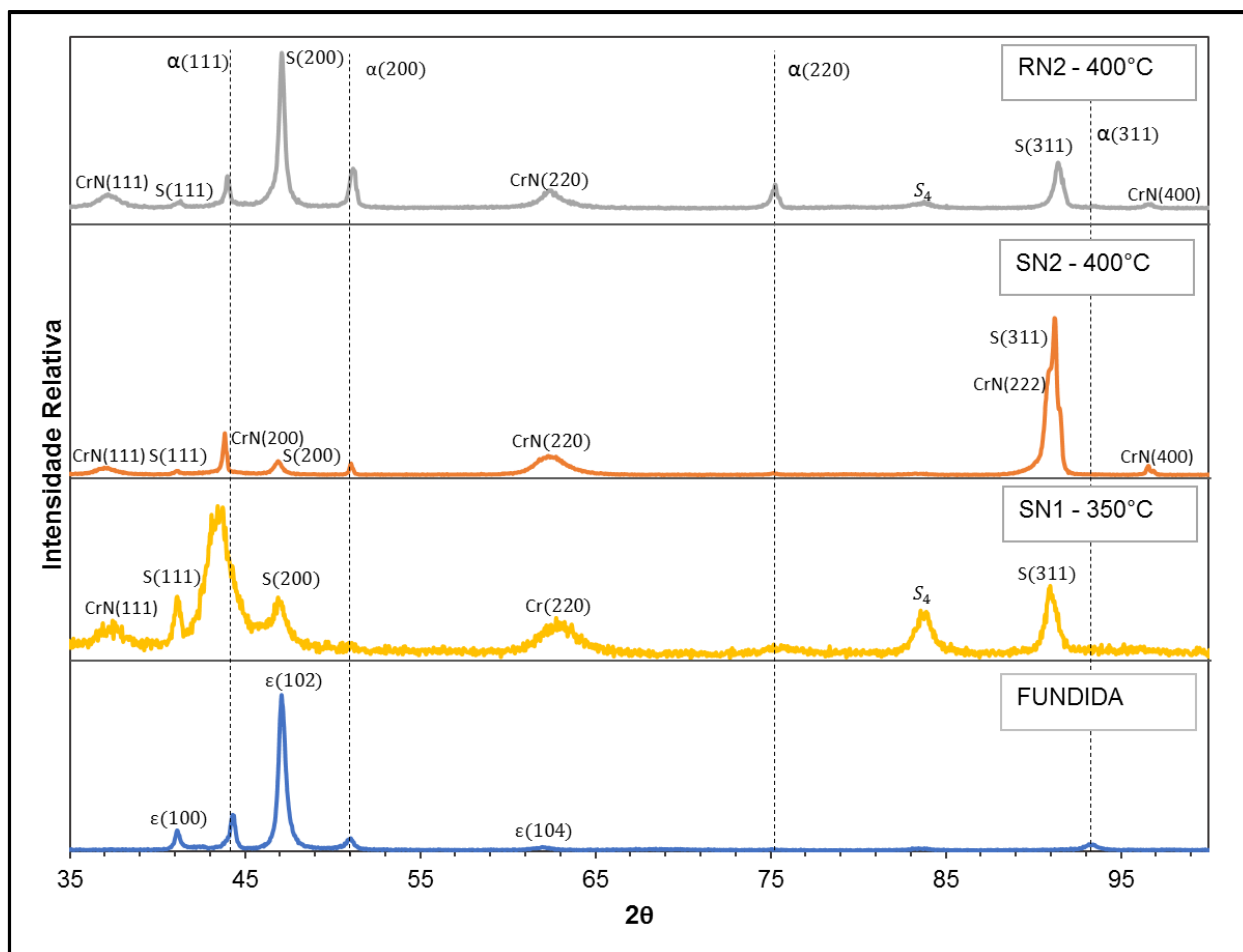
Em todas as amostras, entre os ângulos de 40° a 45°, um novo pico, S(111), é detectado e entre os ângulos de 45° a 50°, o pico S(200). O pico S(200) tem maior intensidade e maior deslocamento que o S(111). O primeiro tem um deslocamento de cerca de 4°, enquanto o segundo, 3°. De acordo com Sun, Li e Bell [116] e Blawert et al. [120], essa diferença está associada a alta densidade de falhas de empilhamento da camada.

Além dos picos S(111) e S(200), também são identificados, em maiores ângulos, os picos S_4 , para as amostras SN1 e RN2, e S(311) ou S_5 , que também são apresentados no difratograma da figura de Ichii et al. [7] (Figura 23). É válido ressaltar que para amostra RN2, que antes da nitretação estava na condição recristalizada, o pico S de maior intensidade é o S(200), enquanto para as que foram nitretadas a partir do estado solubilizado, o de maior intensidade é o S(311). Ainda, para o tratamento de menor temperatura, SN1, o pico austenítico possui maior intensidade que os da fase S, indicando uma reflexão do substrato, causada, possivelmente, pela menor espessura da camada.

A precipitação de nitretos se deu mesmo para o tratamento N1, a 350°, identificados pelos picos CrN(111), a 37,5°, e CrN(220), a 63°. Para a liga de CoCrMo, a formação dessa segunda fase só ocorre a partir de 400°C [136,137], e o trabalho de Liu et al. [137] identifica esses picos nos mesmos ângulos, como mostrado na Figura 31. No entanto, nas amostras nitretadas a maior temperatura, 400°C, aparecem, além dos picos citados, os picos CrN(400), CrN(222) e CrN(200), sendo esses dois últimos identificados somente na condição SN2. Esse fato indica que para a maior temperatura, 400°C, a fração de nitretos é maior, como esperado [7,137].

Apesar das amostras SN1 e SN2 terem sido solubilizadas anteriormente ao processo e, assim, possuírem uma estrutura predominantemente hexagonal, constata-se que ocorreu a formação da fase S. O nitrogênio é forte estabilizador da austenita, e com sua difusão para o interior do material, a estrutura HC se transforma em CFC e, posteriormente, em austenita expandida [126,132].

Figura 51 – Padrão de raios X para as amostras FUN (azul), SN1 (amarelo), SN2 (laranja) e RN2 (cinza).



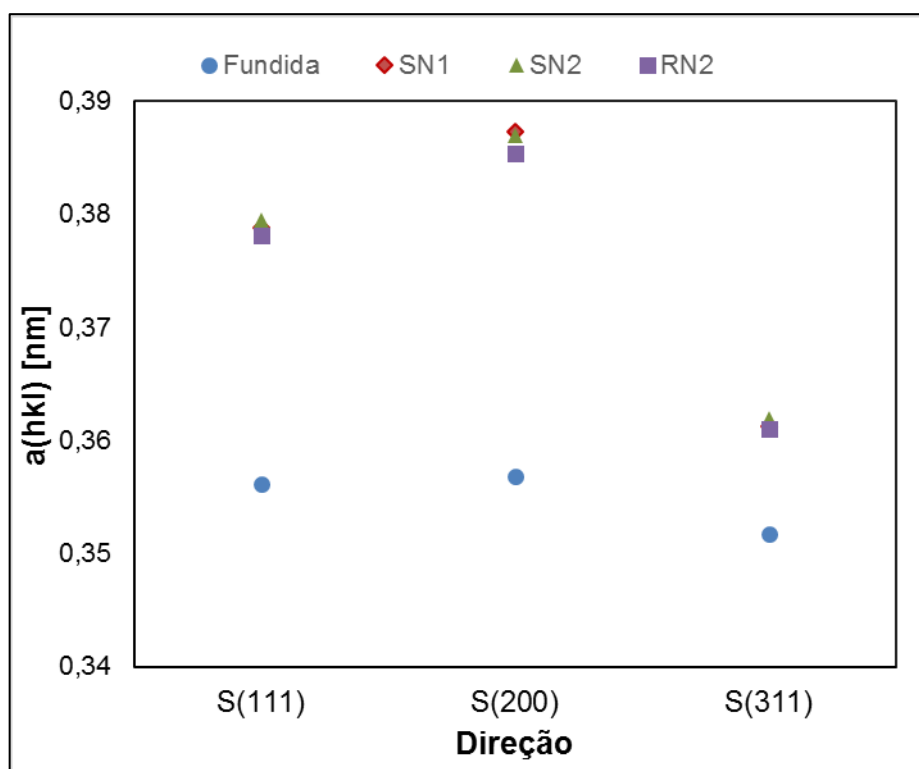
Fonte: [Autor].

Através do cálculo do parâmetro de rede, a_{CFC} , antes e após a nitretação a plasma, confirma-se a natureza da fase S, como uma austenita expandida e distorcida [113,115,117]. Na Figura 52, verifica-se que as condições nitretadas possuem maior parâmetro de rede, expansão volumétrica, e uma estrutura distorcida, com grande variação do a_{CFC} para cada direção.

O aumento percentual do parâmetro de rede para cada direção está apresentado na Tabela 12. Nota-se que, apesar da diferença de temperatura e fração parcial de nitrogênio, a expansão volumétrica não foi consideravelmente diferente. A expansão dos parâmetros de rede observada é inferior às já observada em aço 304L, por Picard et al. [117], 6,9%, e Tschiptschin e Pinedo [115], 10%, mas é superior aos valores relatados por Liu [138], para a liga de CoCrMo, que para o tratamento a 350°, é de cerca de 5,0%.

Tabela 12 – Expansão do parâmetro de rede a_{CFC} com a formação da fase S.

Condição	a_{CFC} [nm]	Expansão
SN1	0,37582	5,9%
SN2	0,37616	6%
RN2	0,37486	5,6%

Figura 52 – Variação do parâmetro de rede a_{CFC} com a direção para as amostras nitretadas SN1, SN2 e RN2 e para a fundida.

Fonte: [Autor].

5.1.4. Determinação da espessura da camada para as amostras nitretadas

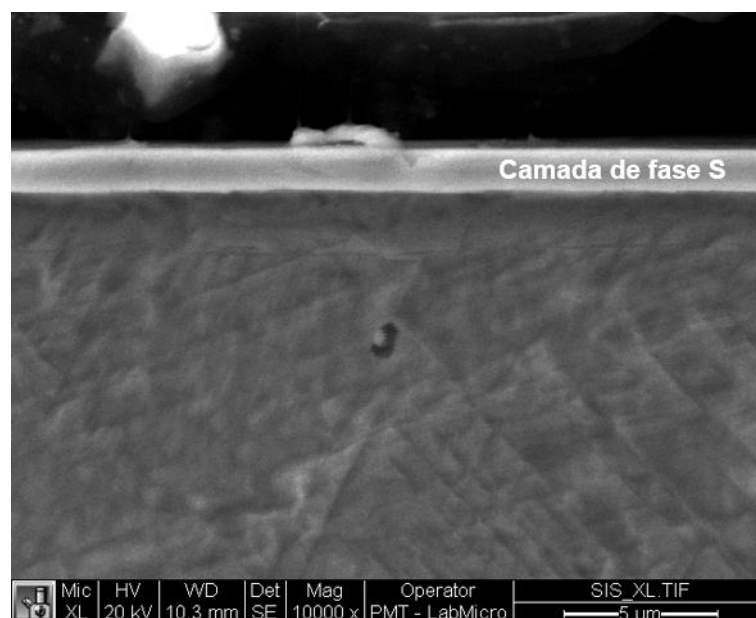
As seções transversais das amostras SN1 (a), SN2 (b) e RN2 (c) após ataque de 100% HCl + 5% H_2O_2 , por 10 segundos, foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A fase S surge como uma camada clara e fina na superfície, indicada nas figuras. Sua aparência clara indica uma maior resistência à corrosão que o substrato [116]. A

supersaturação de nitrogênio leva ao aparecimento de altas tensões compressivas residuais [8], vide Figura 25, mas nas amostras SN1 e SN2 não foram observadas trincas na camada, no entanto, na RN2 são observadas trincas. Apesar da camada de fase S ser considerada uma zona de difusão [111,112,113], a Figura 53 e a Figura 54 mostram claramente uma linha que poderia ser interpretada com uma interface. Entretanto, Christiansen et al. [113] já discutiram essa interface. De fato, não é uma interface e sim resultado do ataque metalográfico revelando um forte gradiente de concentração de nitrogênio na região da "interface".

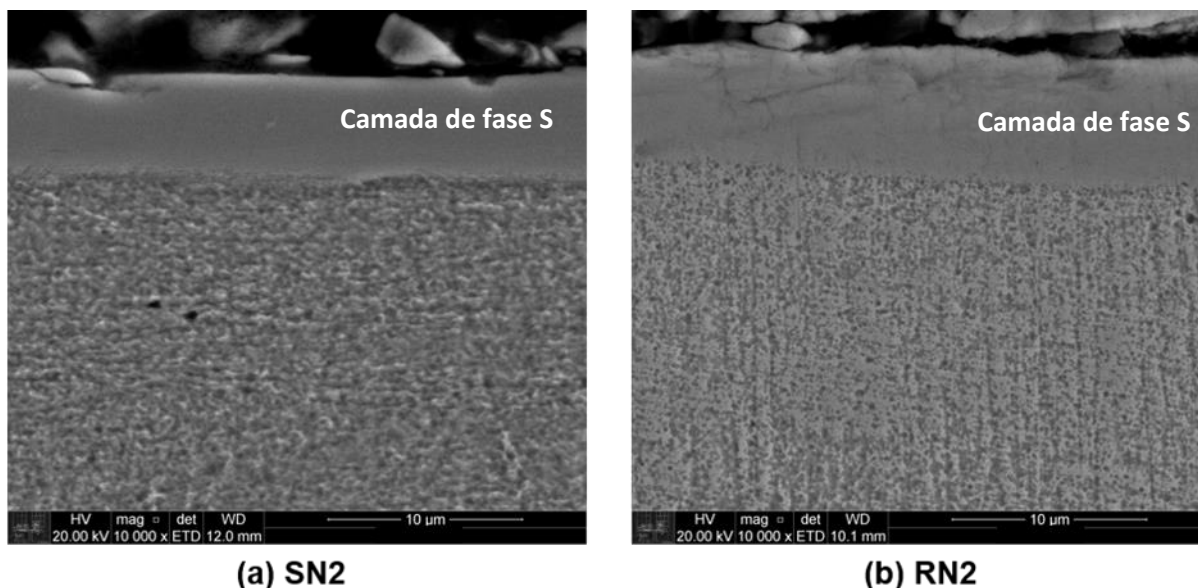
As trincas presentes na camada da amostra RN2 podem ser decorrentes do processo de laminação prévio à recristalização.

Figura 53 - Seção transversal da amostra SN1. Camada clara na superfície de fase S.



Fonte: [Autor].

Figura 54 - Seção transversal das amostras (a) SN2 e (b) RN2 mostrando a formação da camada clara de fase S.



Fonte: [Autor].

A espessura média das camadas está apresentada na Tabela 13. A condição SN1 tem menor espessura, seguida pelas condições SN2 e RN2. As maiores espessuras das duas últimas são justificadas pela maior temperatura de tratamento, que facilita a difusão atômica através da exponencial de Arrhenius [113,133,138].

Apesar de terem sido nitretadas nas mesmas condições, a amostra RN2 tem espessura 23% maior que a SN2, sendo esse resultado justificado pela condição das amostras anteriormente ao tratamento de nitretação.

A amostra RN2 estava na condição recristalizada (REC), de tamanho de grão menor e maior percentual de austenita que a condição SOL, o que facilitou a formação da uma camada mais espessa de fase S. Essa conclusão é ratificada pelo comportamento similar observado por Wang, Zhang e Shen [133] para a liga de CoCrMo. Os autores constataram uma maior espessura para a camada da liga fabricada pelo processo de forjamento com uma maior quantidade de austenita α -CFC, quando comparada à fabricada pelo processo de fundição, com maior percentual de fase hexagonal ϵ -HC.

Tabela 13 - Espessura média da camada de fase S para cada condição.

Condição	Espessura (μm)
SN1	$1,20 \pm 0,21$
SN2	$5,47 \pm 0,31$
RN2	$6,75 \pm 0,85$

Quando comparados os resultados com aqueles obtidos por Liu et al. [137], constata-se que, para condição SN1, tratamento a 350°C, sob as mesmas condições de nitretação, os autores encontraram uma espessura de 1,5 μm , que é 25% maior que a encontrada, 1,2 μm . No entanto, para 400°C, Liu et al. [137] obtiveram 2,5 μm , enquanto no presente trabalho, 5,47 μm , para a condição SN2, e 6,75 μm , para a condição RN2.

Essa maior espessura pode ser justificada pelo maior teor de ferro da liga Co30Cr19Fe, 19%, em relação a CoCrMo, que possui apenas 0,75%. Segundo Williamson, Davis e Wilbur [129], o ferro ajuda na formação de uma camada espessa, já que facilita a difusão do nitrogênio devido sua forte afinidade com o cromo. Ademais, o tratamento N2 foi conduzido em uma atmosfera com fração parcial de nitrogênio de 75%, enquanto Liu et al. [137] utilizaram uma com 25% de nitrogênio, mesma atmosfera utilizada no tratamento N1, facilitando a difusão de tal elemento [105].

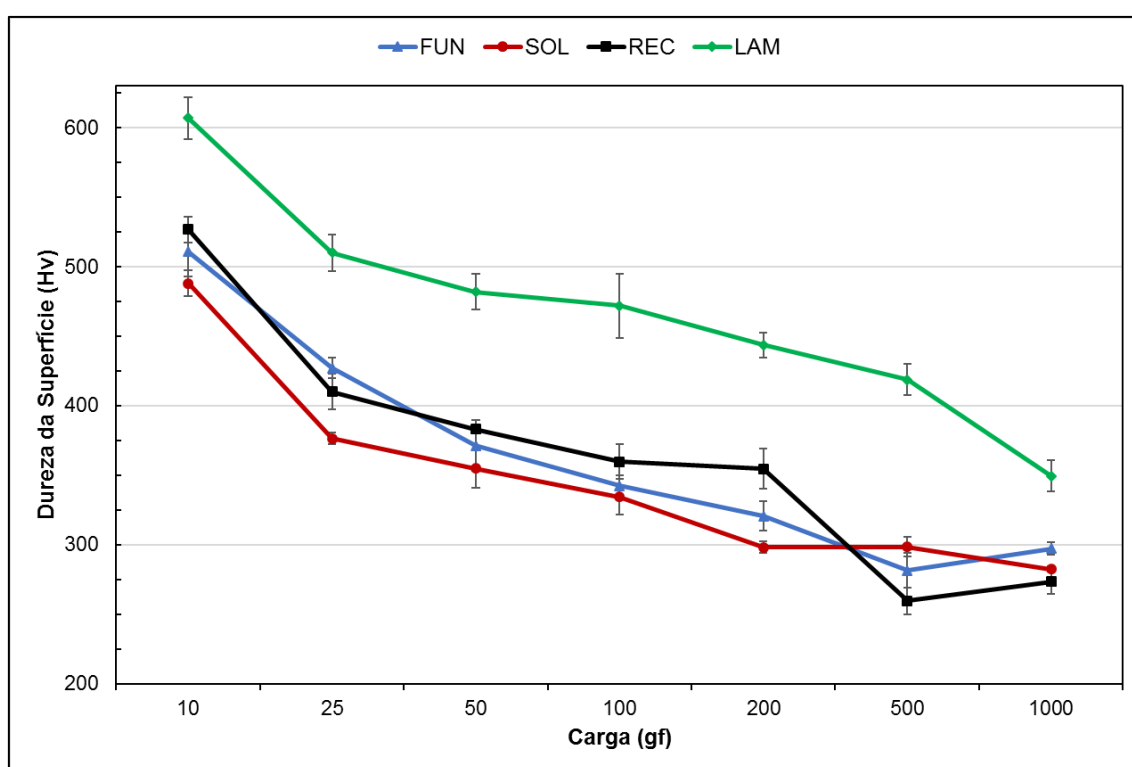
5.1.5. Dureza

5.1.5.1. Amostras não nitretadas

A Figura 55 mostra o perfil de dureza para as condições não nitretadas. Observa-se, claramente, um aumento da dureza com a redução da carga aplicada. Esse efeito é conhecido como *indentation size effect* (ISE) e é observado para uma variedade de metais, como o Ag [143], Cu [144], Mo [145] e W [146], assim como, o cobalto [147] que é a base da liga estudada. Dois grupos de causas, de naturezas distintas, podem contribuir para ISE. O primeiro é relacionado aos erros experimentais, como a determinação da carga real e do tamanho da indentação e, o segundo, às propriedades do material [148].

Dentro desse último grupo, Graça, Colaço e Vilar [147] determinaram que para revestimentos de cobalto e níquel, os efeitos principais são o encruamento causado pelo polimento e lixamento mecânicos, o aumento da densidade de discordâncias geometricamente necessárias para acomodar o gradiente de deformação plástica que resulta em deformação não uniforme (como no caso do indentador Vickers) e, a energia livre de superfície do material, que se torna importante em pequenas indentações.

Figura 55 - Perfil de dureza com a carga para amostras não nitretadas (FUN, SOL, REC, LAM).



Fonte: [Autor].

Na curva da Figura 55, percebe-se que para maiores cargas, de 200 gf a 1000 gf, a diferença entre as durezas é menor, indicando que o ISE tem uma menor contribuição nesse caso.

Observa-se que as condições FUN, SOL e REC não apresentam grande diferença de dureza, apesar das diferentes frações de martensita. A amostra SOL tem, ligeiramente, uma menor dureza do que as demais, até a carga de 200 gf, enquanto a REC, a maior entre essas. Esses resultados indicam que, possivelmente, não há grande diferença de dureza entre as fases, cúbica e hexagonal. A variação pode ser justificada pela diferença de tamanho de grão entre essas condições, a SOL, de menor

dureza, tem maior tamanho de grão, enquanto a REC, da maior dureza, o menor, seguida pela amostra FUN.

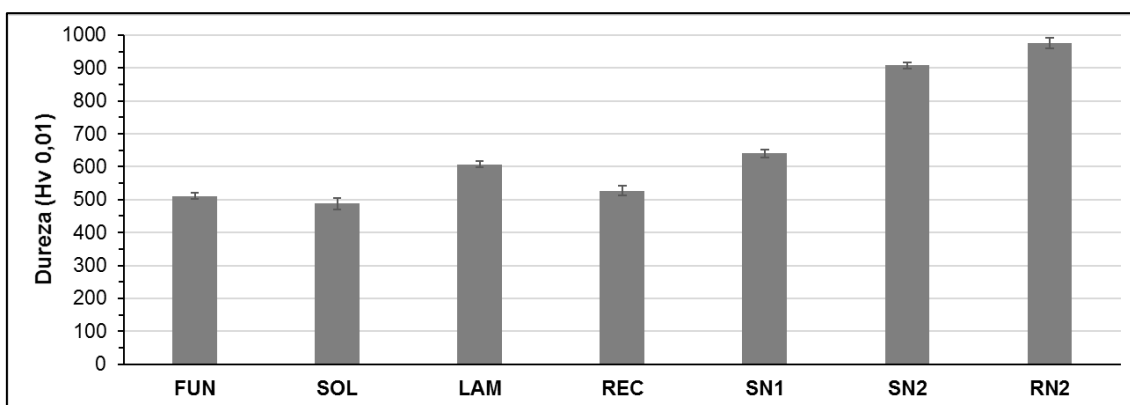
Já a amostra LAM tem uma dureza significativamente superior em todas as cargas. Com o processo de deformação a frio, a amostra se torna altamente encruada, o que significa, na escala microscópica, aumento da densidade de discordâncias, dificultando a movimentação das mesmas e, assim, acarretando em um aumento de dureza [42,43]. Para carga de 1000 gf, a dureza é de 350 ± 11 HV, enquanto a da amostra SOL é 283 ± 5 HV, isto é, a laminação proporcionou um aumento de 23,7%.

Para a condição FUN, a dureza, para 1000 gf, é de 297 ± 8 HV. Esse valor é intermediário entre os valores apresentados por Deal et al. [15] para o Stellite Alloy 250 fundido, 250 HV, e para o UmCo 50 forjado, 350 HV. E é compatível ao encontrado por Falqueto et al. [17], 310 ± 11 HV, para a liga Co30Cr19Fe.

5.1.5.2. Amostras nitretadas

A Figura 56 apresenta os valores de microdureza para a carga de 10 gf. As amostras nitretadas, em todas as condições, SN1, SN2 e RN1, possuem maior dureza que as demais. A amostra RN2 possui o maior valor, de 977 ± 16 HV, seguida pela SN2, 908 ± 9 HV, e a SN1, 641 ± 11 HV.

Figura 56 – Microdureza da superfície para a carga de 10 gf.



Fonte: [Autor].

O tratamento térmico de maior temperatura, 400°C, proporcionou maior aumento de dureza [118], no entanto, a amostra RN2 possui maior dureza que a SN2. A primeira

amostra, foi nitretada a partir do estado recristalizado, que por seu menor tamanho de grão, possui maior dureza, que a condição SOL, a partir da qual, a amostra SN2 foi nitretada.

Essa diferença também pode estar associada ao fato da amostra REC possuir maior percentual de estrutura austenítica que a SOL, facilitando a formação de uma camada de fase S, na amostra RN2, com maior dureza. Resultado, também, observado por Wang, Zhang e Shen [133] para a liga de CoCrMo nos estados forjado e fundido. Como previamente citado na seção 5.1.4, a condição forjada tem maior razão α -CFC/ ϵ -HC e assim, proporciona maior dureza, devido a níveis e mecanismos de inserção de nitrogênio diferentes.

Na Figura 56, verifica-se que a amostra SN1, nitretada a 350°, possui dureza bem inferior da encontrada para camadas de fase S em aços inoxidáveis austeníticos AISI 316, 1200 $HV_{0,01}$ [113], e nas ligas de Fe-Cr e Ni-Cr, de 1200 a 1500 HV [124]. Ainda, para as mesmas condições de nitretação, a 350°C por 20 horas, Liu et al. [137] obtiveram uma camada de dureza de 780 HV na liga de CoCrMo.

A camada SN1 possui espessura de apenas 1,2 μm , dessa forma, o valor obtido sofre forte influência do substrato, não tratado. De acordo com Buhagiar [125], a espessura da camada deve ser, no mínimo, dez vezes maior que a profundidade da indentação, para minimizar o efeito do substrato.

A diagonal da indentação d para o ensaio de dureza Vickers pode ser estimada a partir da equação abaixo.

$$HV = \frac{F}{A} \approx \frac{1,8544F}{d^2} \quad (6)$$

Onde F é a carga em kgf e d é dada em milímetros. Já a profundidade da indentação h pode ser calculada pela equação.

$$h = \frac{d}{2\sqrt{2} \tan \theta/2} \approx \frac{d}{7,006} \quad (7)$$

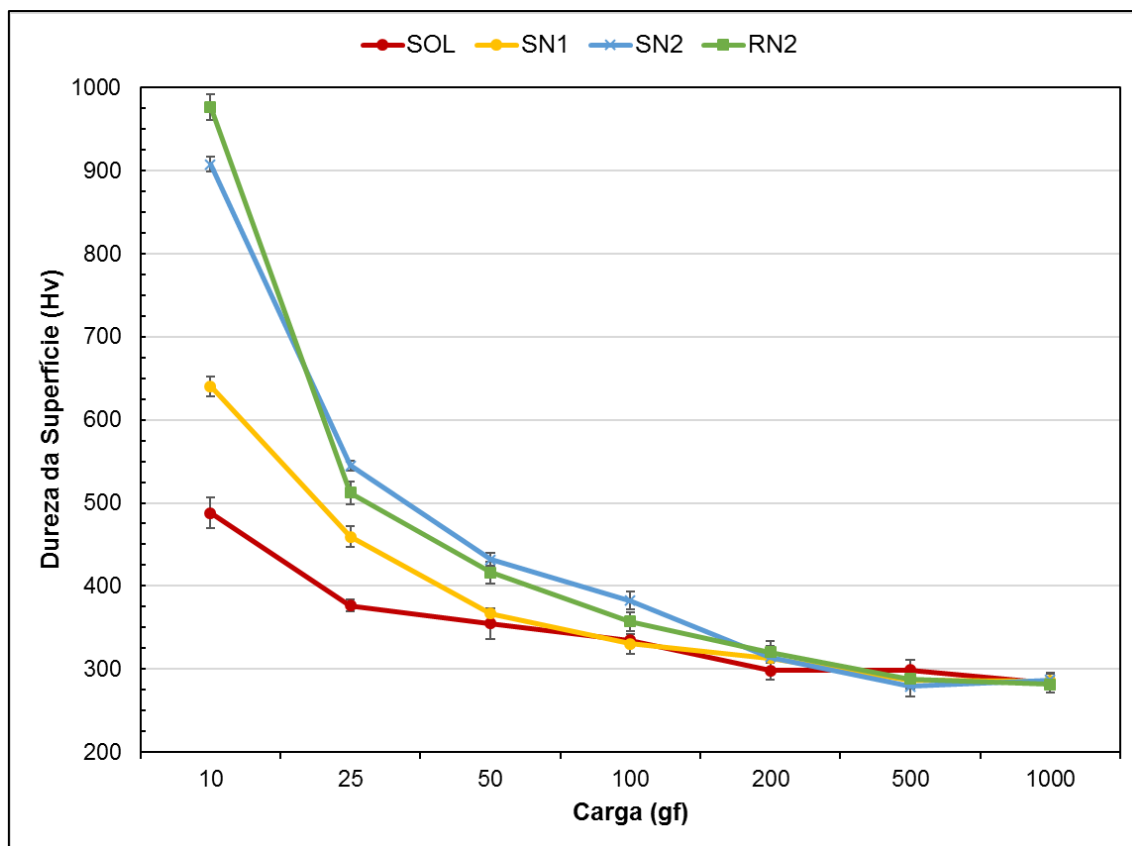
Dessa forma, para o caso da amostra SN1, a profundidade da indentação é de 0,77 μm , o que representa 64% da camada. Logo, o valor de dureza de 641 HV tem influência do substrato.

Já para as camadas formadas no tratamento a 400°C, SN2 e RN2, pela regra geral apresentada por Buhagiar [125], tem menor influência do substrato, uma vez que as profundidades de indentação são de 0,65 μm e 0,62 μm , respectivamente, e a espessura 8,4 e 10,8 vezes maior. Os valores de dureza encontrados para esse tratamento, apesar de inferiores aos encontrados por Buhargiar [125] e Christiansen et al. [113], são superiores aos encontrados por Liu et al. [137] para a liga de CoCrMo, que para o tratamento a 400°C é de 760 HV.

Através da Figura 57, é possível avaliar a capacidade de sustentação de carga das camadas. Com o aumento da carga, a dureza das amostras nitretadas diminui, devido ao aumento da profundidade de indentação, acarretando em uma maior influência do substrato com baixo teor de nitrogênio, além da contribuição do ISE.

A amostra SN1 tem o decaimento mais pronunciado e menor capacidade de sustentação de carga, decorrente da menor espessura. A partir da carga de 50 gf, a dureza se iguala a condição SOL. A amostra SN2 tem maior capacidade de sustentação de carga, e somente para cargas iguais ou superior a 200 gf que se iguala à condição SOL.

Figura 57 – Perfil de dureza com a carga para as amostras nitretadas (SN1, SN2, RN1) e solubilizada (SOL). Avaliação da capacidade de sustentação de carga.



Fonte: [Autor].

O efeito do aumento de dureza com o tratamento termoquímico de nitretação, ocorre em consequência da supersaturação de nitrogênio em solução sólida. Em maiores temperaturas, a difusão do nitrogênio é facilitada levando a uma maior concentração de nitrogênio e distorção do reticulado, levando a maior dureza [113,117]. Contudo, foi observado que em todas as amostras, SN1, SN2 e RN2, houve precipitação de nitretos, logo, o aumento da dureza está, também, relacionado à presença dessa segunda fase.

5.1.6. Nanodureza

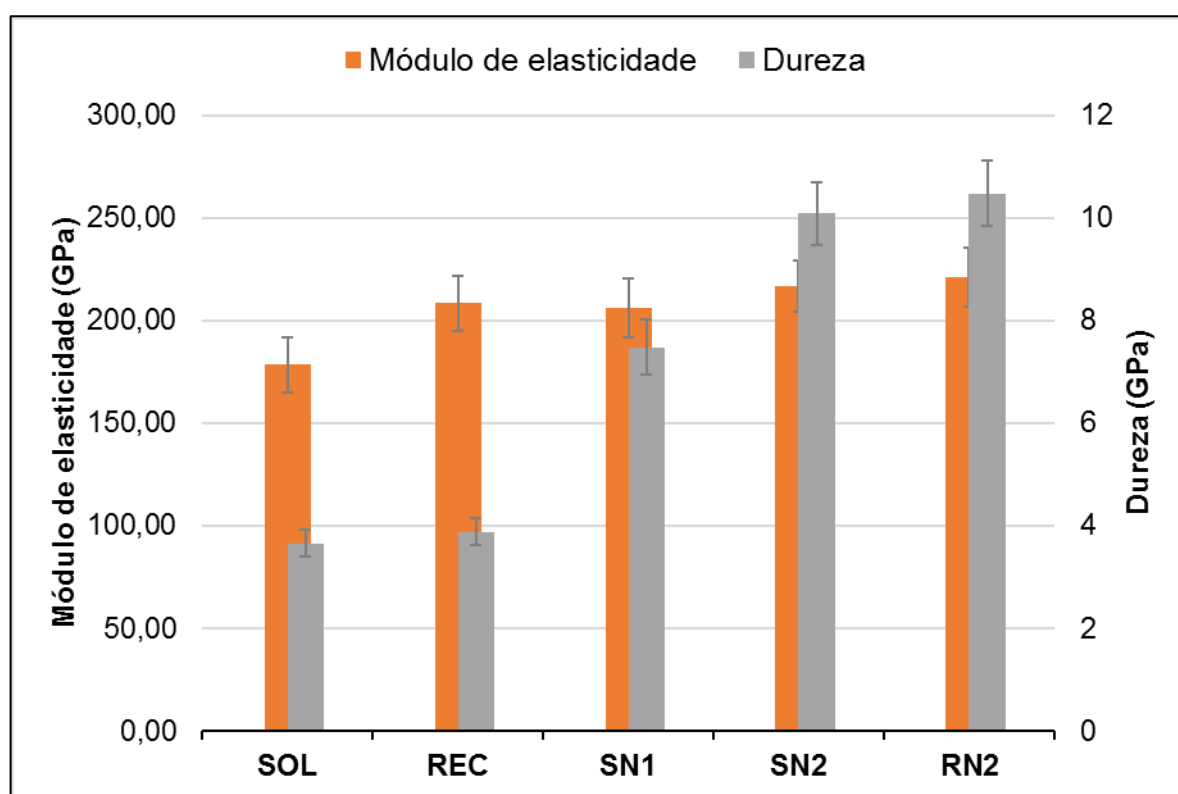
Ao contrário do ensaio de microdureza, para as condições nitretadas, a amostra SN2 possui maior dureza, 10,47 GPa, seguida pela RN2, 10,08, e por último e bem inferior

às demais, a SN1 com 7,47 GPa de dureza. Esses valores obtidos são inferiores aos observados por Liu et al. [137] para a liga de CoCrMo.

Apesar de no ensaio de nanodureza estarem atuando fatores que são minimizados no ensaio de microdureza, devido ao pequeno volume de material solicitado, como alta influência da rugosidade e das vibrações [143], por exemplo, Mayo et al. [149] propõe uma correlação entre os valores obtidos nos dois ensaios.

Para a amostra SN1, a nanodureza 7,41 GPa, representa, através dessa relação, 747 HV, sendo assim superior ao valor indicado pela microdureza com carga de 10 gf. Essa discrepância confirma que o substrato tem grande influência na medida da dureza da camada SN1.

Figura 58 – Valores de dureza e módulo de elasticidade obtidos a partir do ensaio de nanoindentação instrumentada.



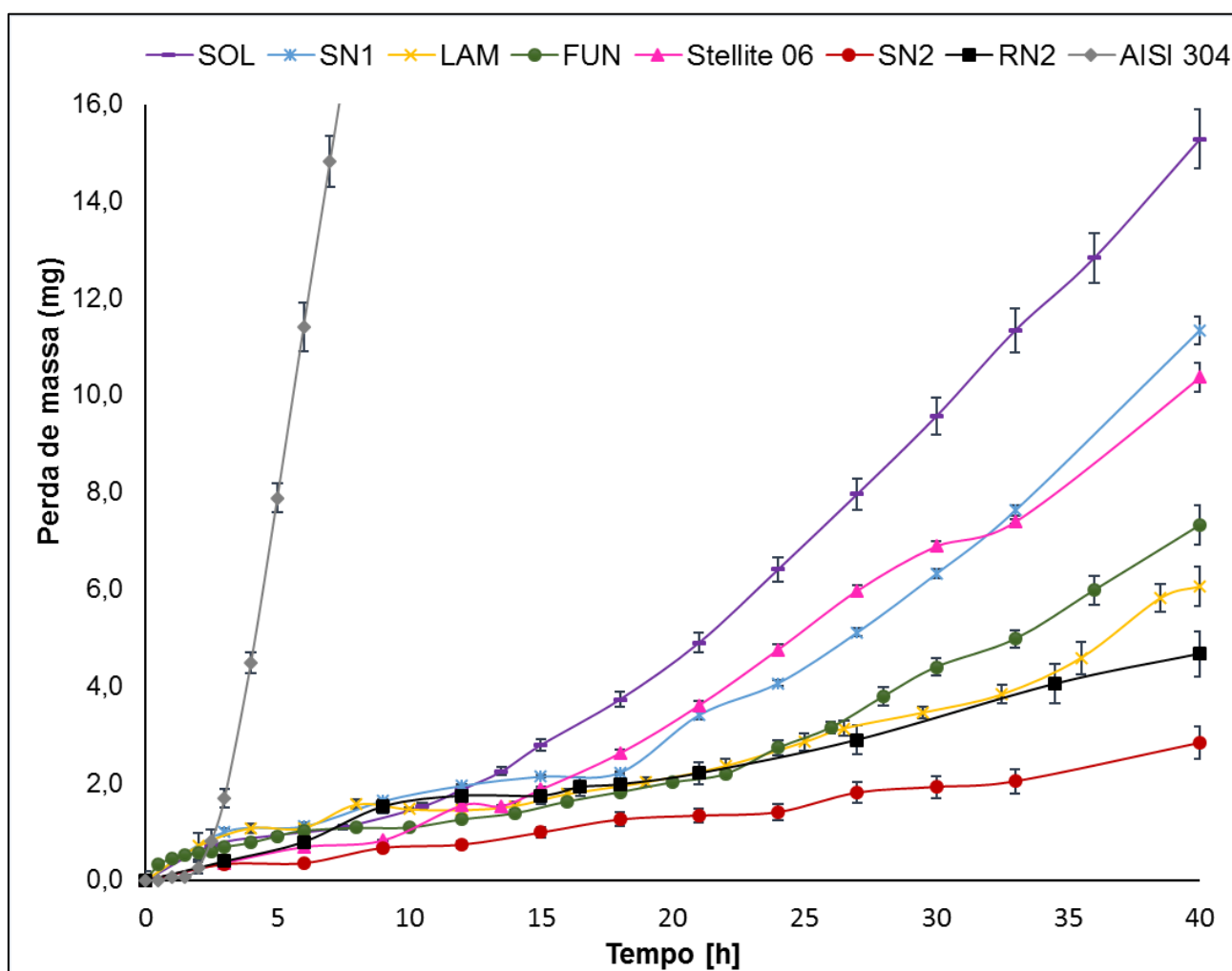
Fonte: [Autor].

A Figura 58 também mostra o valor do módulo de elasticidade para as diferentes condições. Observa-se que os módulos de elasticidade medidos, praticamente, não variam com a condição de processamento. As variações se encontram dentro da barra de erro da medida. Esse resultado é coerente com o fato de o reticulado cristalino da fase S ser o mesmo, CFC expandido.

5.2. DESGASTE EROSIVO POR CAVITAÇÃO E MECANISMOS DE DESGASTE

As condições previamente citadas foram ensaiadas no equipamento de cavitação vibratória. No gráfico da Figura 59, podem ser vistas as curvas de perda de massa acumulada em função do tempo de exposição para a liga de Co30Cr19Fe nas condições SOL, FUN, LAM, SN1, SN2 e RN2, assim como, para os materiais denominados de comparação, AISI 304 e Stellite 6.

Figura 59 – Curvas de perda de massa acumulada em função do tempo de ensaio.



Fonte: [Autor].

Todas as condições têm menor perda de massa que o AISI 304. Já quanto ao Stellite 6, a condição SOL tem maior desgaste e a amostra SN1, a partir das 34 horas, também, enquanto as demais condições têm menor desgaste. Dessa forma, entre as ligas de

cobalto, Stellite 6 e a liga Co30Cr19Fe, o maior desgaste é da condição SOL e a menor da condição nitretada SN2.

A Tabela 14 auxilia para melhor avaliar a resistência à erosão por cavitação em termos do tempo de incubação, perda de massa acumulada e taxa máxima de erosão.

Tabela 14 – Condições e a resistência à EC.

Condição	Tempo de incubação [h]	Perda de massa acumulada [mg]	Taxa máxima de erosão [mg/h]
FUN	11	7,702	0,334
SOL	9	15,276	0,610
LAM	14	6,053	0,285
SN1	18	11,333	0,530
SN2	24	2,830	0,113
RN2	18	4,043	0,439

5.2.1. Amostra Fundida (FUN)

A amostra fundida de Co30Cr19Fe, como recebida, possui uma resistência à EC superior ao Stellite 6. Estes dois materiais são ligas à base de cobalto, tendo assim, baixa energia de falha de empilhamento, fator chave para resistência [28,33,46]. Na seção 2.3.2. discute-se os mecanismos através dos quais a baixa EFE contribui para uma alta resistência à EC, entre eles estão, o favorecimento do deslizamento planar [4], da transformação martensítica e da maclação [49, 84], aumento da taxa de encruamento [37,51] e da vida em fadiga [4,28].

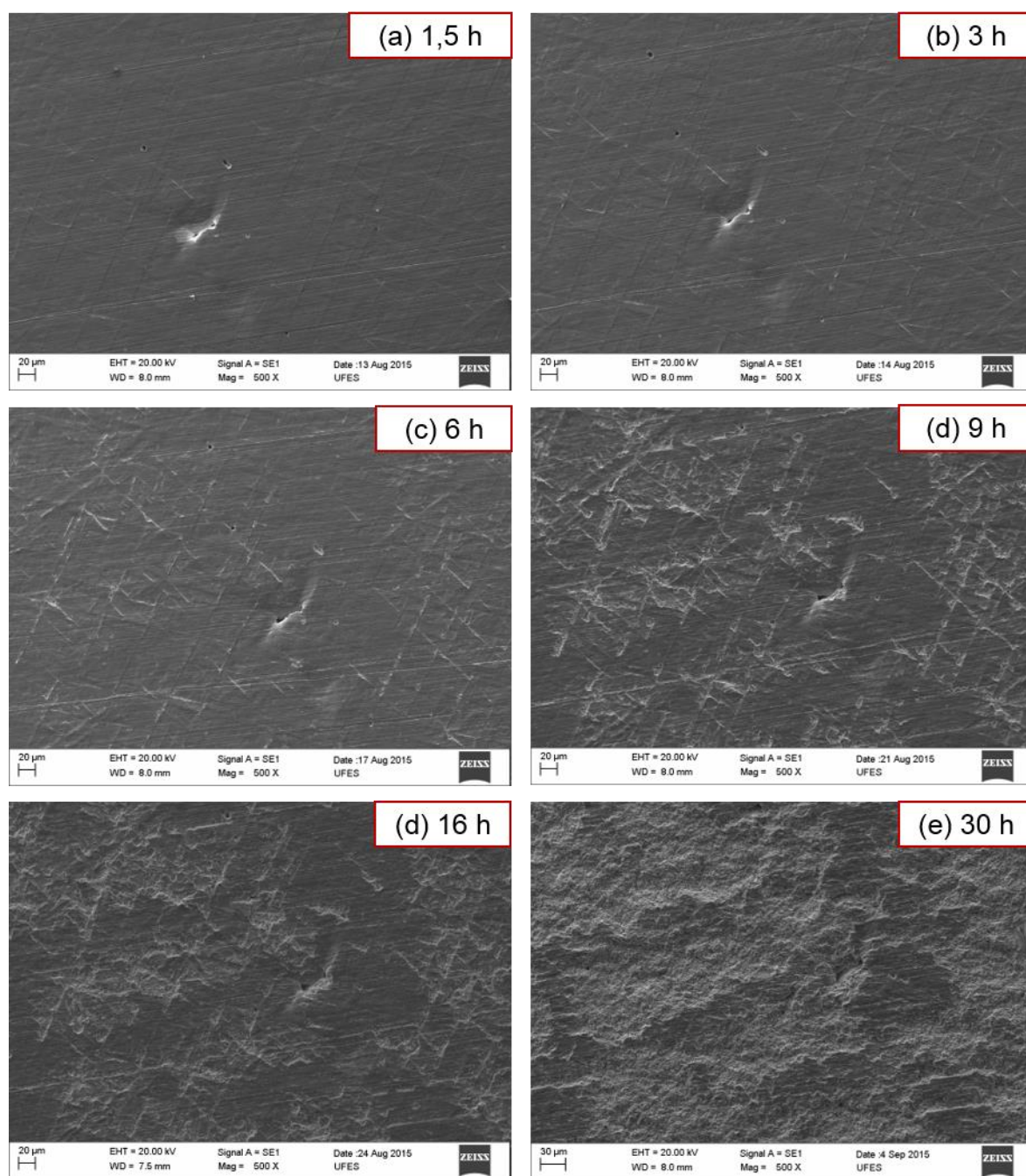
No entanto, esses materiais se diferenciam, principalmente, quanto ao percentual de carbono. O Stellite 6 possui 1,2%, enquanto a liga *non standard* estudada, apenas, 0,2%. Os carbonetos no Stellite 6 são grosseiros, sendo preferencialmente erodidos [27]. Já a liga de Co30Cr19Fe possui menor fração de carbonetos dispersos, tendo um mecanismo de desgaste diferente, que não é dominado pela presença da segunda fase frágil. De acordo com Cuppari, Souza e Sinatora [61], a resistência à EC é altamente dependente da morfologia dos carbonetos e, Xiaojun [46] corrobora que uma segunda fase grosseira facilita a propagação de trincas e o desgaste.

Quanto aos mecanismos de desgaste dessa condição, FUN, inicialmente, no período de incubação do material, ocorre deformação plástica dos grãos individuais (Figura

60). São observadas bandas de deslizamento no interior dos grãos, mostradas em detalhe na Figura 61. Com a progressão do tempo de ensaio, observa-se uma extrusão dessas bandas de deslizamento, se tornando salientes, formando micro-relevos (Figura 60.a,b,c). Mills e Knutsen [5] observaram o mesmo mecanismo de desgaste para os aços inoxidáveis austeníticos, sendo que a extrusão se dava tanto nas bandas de deslizamento, quanto nos contornos de grão.

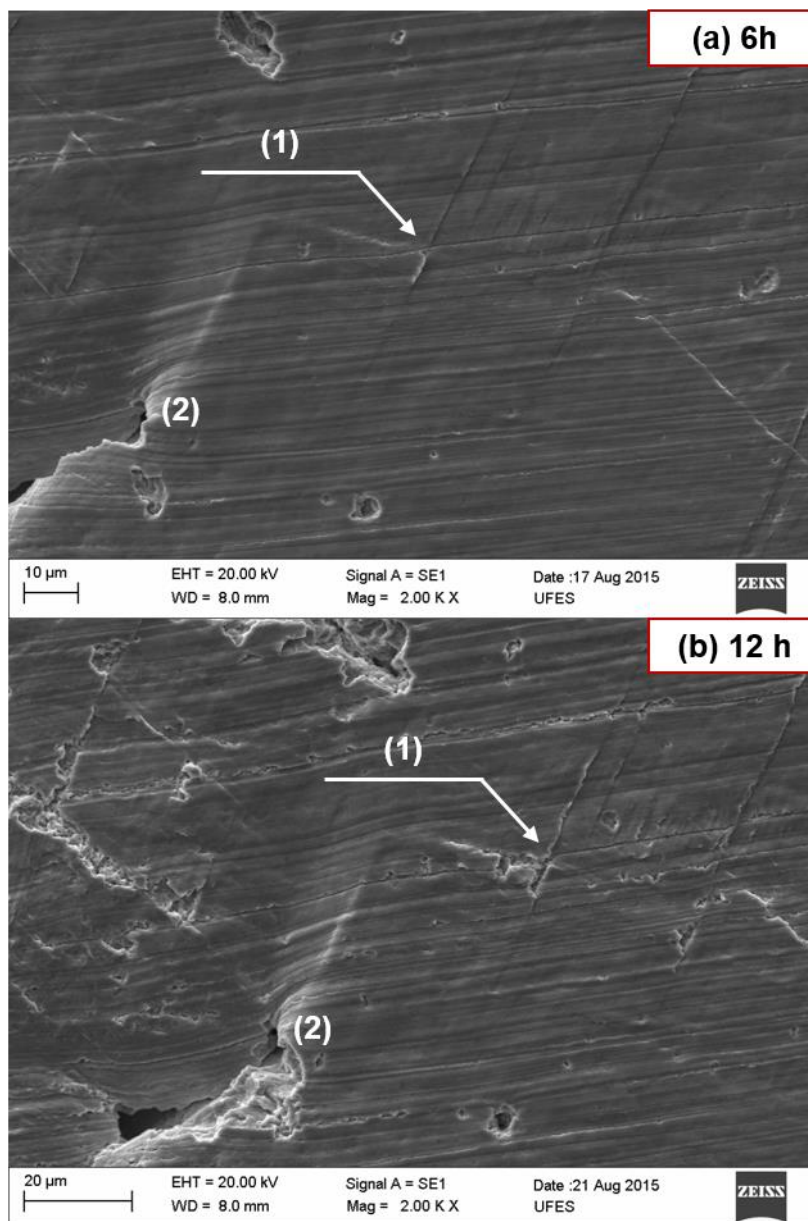
Na sequência da Figura 60 (d,e,f), a partir das doze horas de ensaio, a amostra já se encontra no período de dano. A perda de material ocorre a partir das bandas de deslizamento extrudadas e da interseção de bandas de deslizamento de orientações distintas (Figura 60.b). O principal mecanismo de perda é o lascamento a partir dessas regiões altamente deformadas, isto é, microfratura que leva a perda de porções de material, que também foi observado por Varela [141] em aços inoxidáveis austeníticos e solubilizados e por Mills e Knutsen [5]. Na Figura 61 é fácil visualizar o lascamento a partir da interseção de duas bandas de deslizamento.

Figura 60 – Imagem de MEV mostrando a evolução do processo de desgaste erosivo por cavitação na liga Co30Cr19Fe na condição FUN para: (a) 1,5 h; (b) 3 h; (c) 6 h; (d) 12 h; (e) 16 h; (f) 30 h.



Fonte: [Autor].

Figura 61 – Imagem de MEV. Evolução das bandas de deslizamento e desgaste a partir das interseções dessas bandas (1) e defeito de fundição (2). Tempo de ensaio (a) 6 h; (b) 12 h.



Fonte: [Autor].

Na curva de perda de massa (Figura 59), observa-se que o período considerado de incubação da amostra é cerca de 11 horas, no entanto, durante esse estágio, inicialmente, ocorre perda de massa e, posteriormente, uma estabilização, taxa de perda de massa se torna zero. Isso é atribuído à presença de defeitos de fundição, poros, que como pode-se notar na Figura 61, região (2), sofrem dano prematuro.

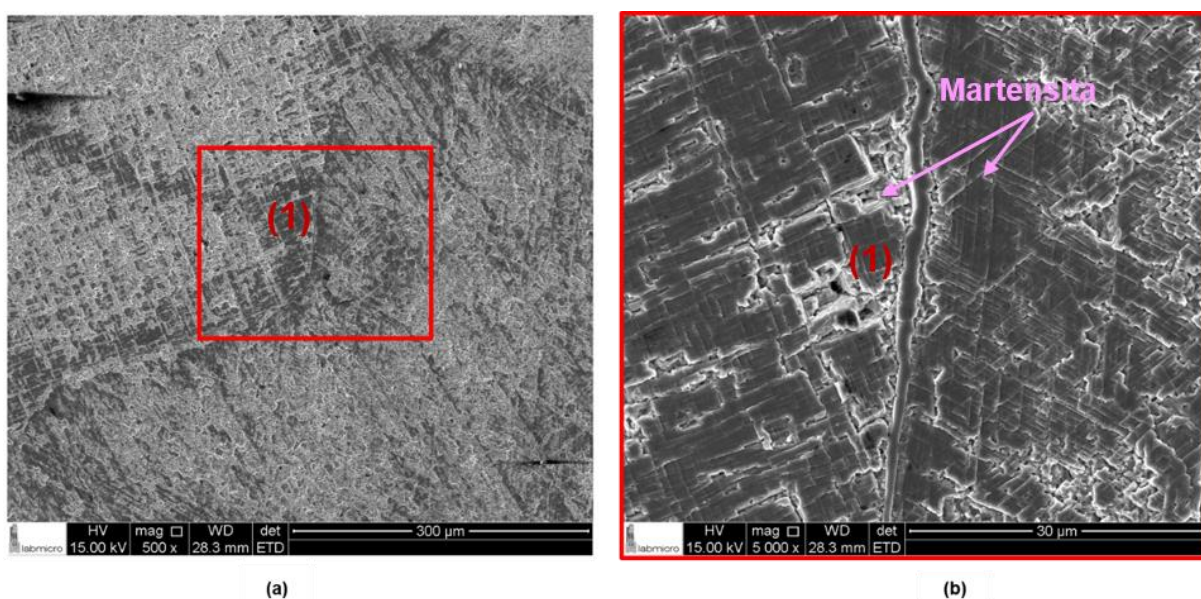
A Figura 62 mostra outra região da amostra, após 18 horas de cavitação, mostrando em destaque, um contorno de grão. Como pode-se observar com maior aumento

(5.000 vezes) na Figura 62(b), a região ao redor do contorno sofreu lascamento e foi mais erodida que o interior do grão.

Ainda, na Figura 62, é possível notar estruturas triangulares compatíveis com a formação de martensita induzida por deformação durante a cavitação, como indicado pela difração de raios X. Com o processo de desgaste, essas estruturas se tornam profundas e distorcidas, levando à fratura frágil nas interfaces da martensita. Esse mesmo mecanismo foi observado nos aços inoxidáveis ligados ao cobalto por Xiaojun et al., na seção 2.3.5 [101].

A formação de martensita é um mecanismo de relaxação eficiente, permitindo absorver parte da energia gerada pela cavitação que seria responsável, diretamente, por remoção de massa. Com a transformação, o material suporta maior nível de deformação antes que ocorra nucleação de trincas nas regiões altamente deformadas, ou seja, extrudadas [83,101].

Figura 62 - Imagens de MEV após 18 horas de ensaio. (a) Mecanismo de desgaste próximo aos contornos de grão. (b) Formação e desgaste das estruturas triangulares de martensita.



Fonte: [Autor].

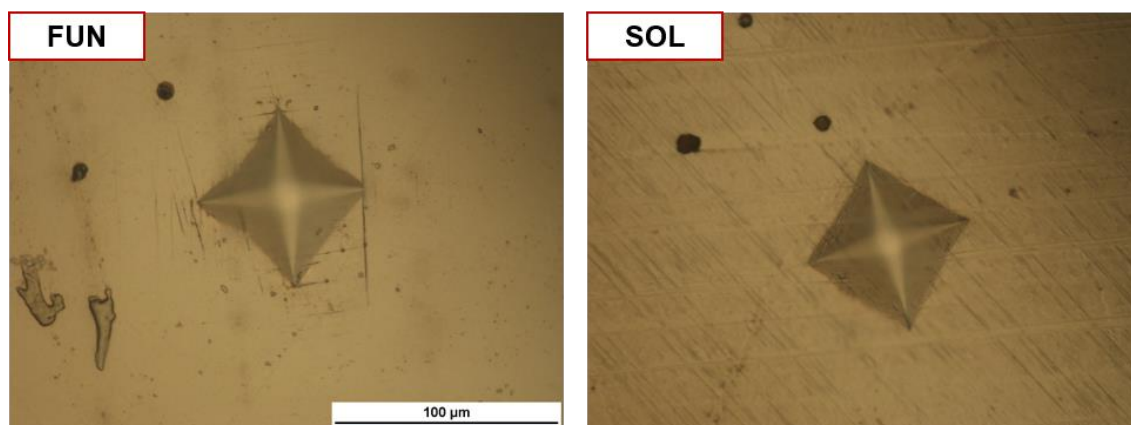
5.2.2. Amostra solubilizada (SOL)

Essa condição foi a que apresentou menor resistência à EC, maior perda de massa acumulada, maior taxa de desgaste e menor tempo de incubação. Essas amostras

apresentam uma estrutura com alta fração hexagonal e, assim, durante a cavitação, a formação de martensita induzida por deformação é restringida. Através dos resultados de difração de raios X da amostra fundida, após o ensaio de cavitação (Figura 50), verifica-se que tal transformação de fase ocorre para a liga de Co30Cr19Fe, como foi observado por outros autores em outros materiais CFC [27,48,88]. Essa transformação é reconhecida por absorver grande parte da energia de cavitação, retardando o processo de perda de massa [83]. A amostra SOL tem menor capacidade de transformação que a FUN e, portanto, maior desgaste.

Ainda, por meio das micrografias de indentações Vickers com carga de 1 kgf da Figura 63, observa-se que a amostra FUN possui maior tendência à maclação que a amostra SOL. A maclação tem uma influência positiva na resistência à EC, absorvendo parte da energia de cavitação [2,37,55], refinando o grão, através da diminuição do caminho livre médio das discordâncias [57] e aumentando a capacidade de encruamento [37,58].

Figura 63 - Indentações Vickers com carga de 1 kgf para a condição fundida (FUN) e solubilizada (SOL). Formação de maclas somente na condição FUN.



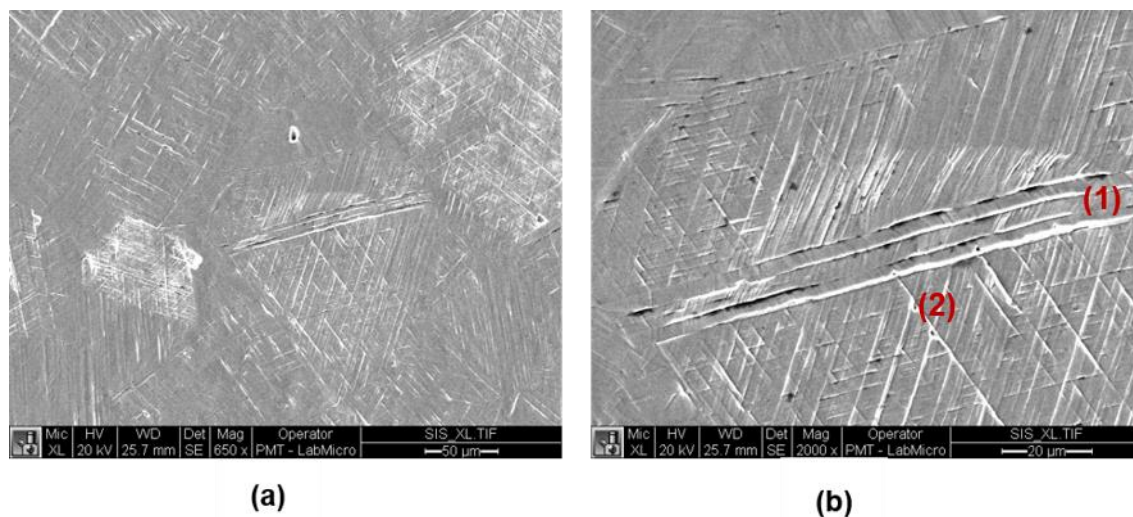
Fonte: [Autor].

As micrografias das amostras, também, revelaram que, durante o tratamento térmico, ocorreu a formação de maclas de recozimento (Figura 44). Segundo Mesa, Ospina e Tschiptschin [63], as maclas são preferencialmente erodidas no processo de cavitação, assim como, as placas de martensita abundantemente presentes [83,99].

Sobre os mecanismos de desgaste, após três horas de ensaio, a amostra já apresenta evidências de deformação plástica, através da extensiva formação de bandas de deslizamento. Essas bandas são extrudadas e levam ao desenvolvimento de degraus (Figura 64)(1). Observa-se, também, na Figura 64 (b), que próximo a tais bandas de

deslizamento, as estruturas triangulares da martensita estão presentes e têm suas interfaces extrudadas com a deformação plástica (2).

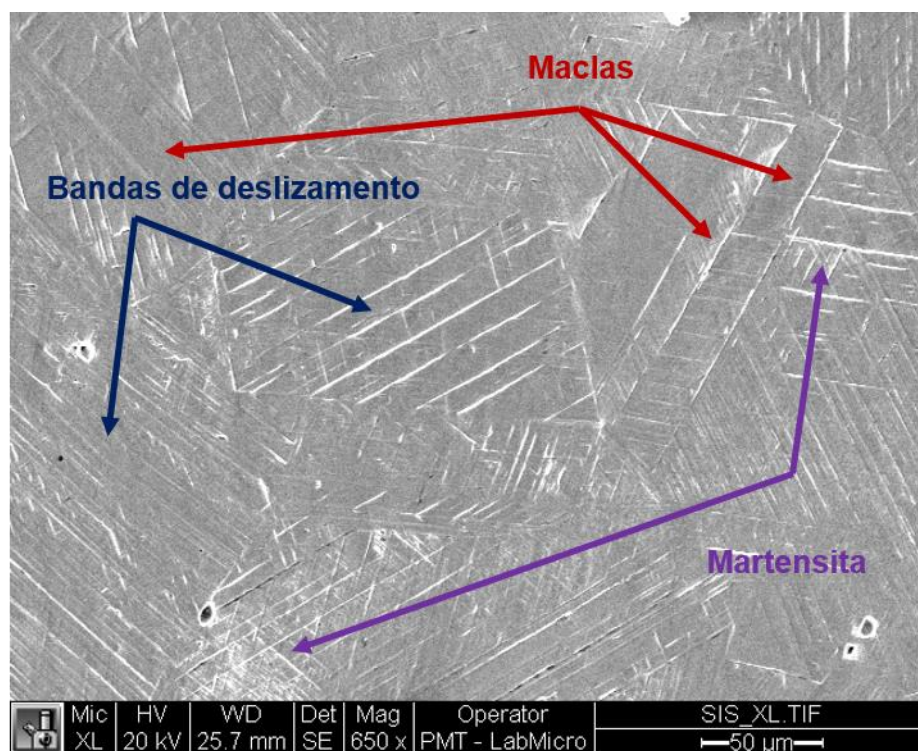
Figura 64 – Imagens de MEV após 3 h para condição SOL. Aumento: (a) 650 X, (b) 2.000 X. (1) bandas de deslizamentos, (2) martensita.



Fonte: [Autor].

A Figura 65 mostra outra região da amostra SOL. Nota-se a presença de maclas de recozimento, advindas do tratamento de solubilização, com seus contornos salientes. No interior das mesmas, observam-se bandas de deslizamento, também, extrudadas, assim como, martensita.

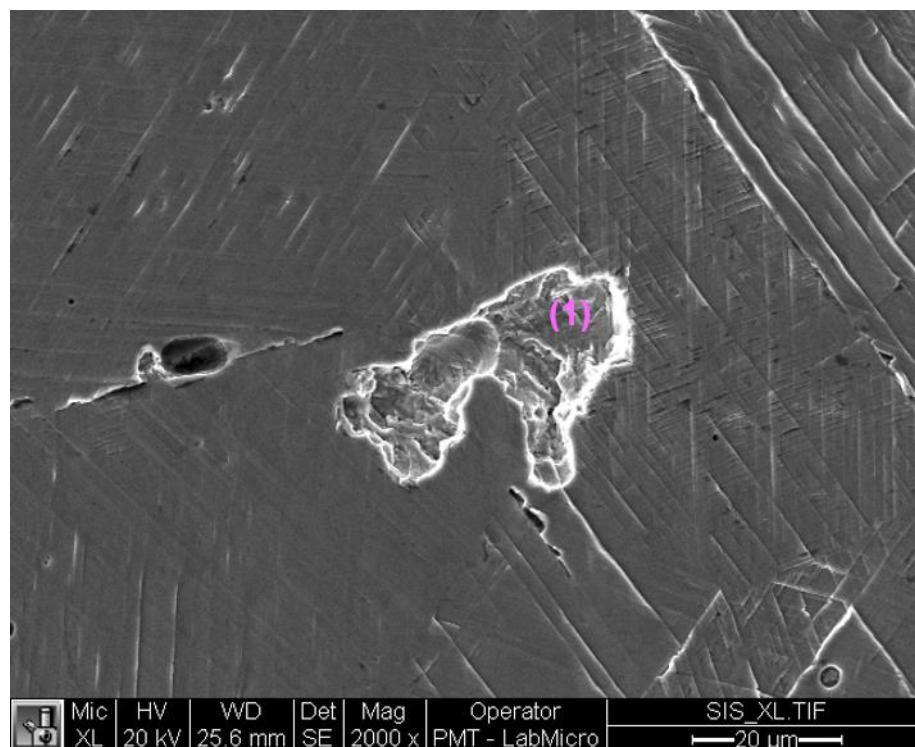
Figura 65 - Imagem de MEV após 3 h para condição SOL. Extrusão dos contornos de maclas, das bandas de deslizamento e da martensita.



Fonte: [Autor].

Da mesma forma como foi discutido para a amostra FUN, durante o período de incubação, houve perda inicial de massa. Novamente, esse comportamento da curva é atribuído ao dano avançado local em defeitos de fundição, como apresentado na Figura 66, após, apenas, 3 horas de ensaio.

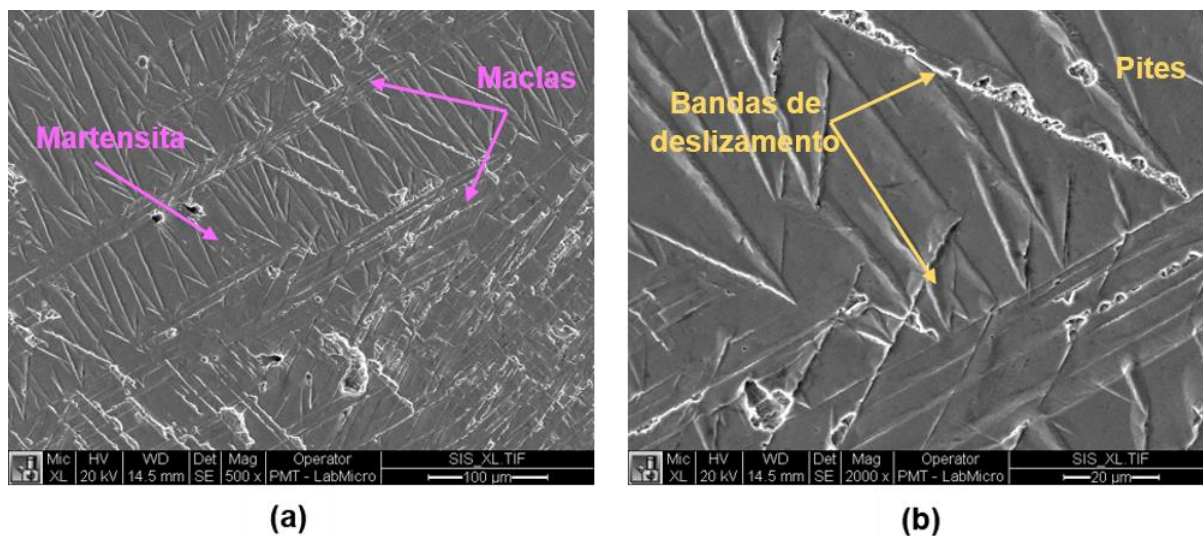
Figura 66 - Imagem de MEV após 3 h para condição SOL. Dano avançado local nos defeitos de fundição (1).



Fonte: [Autor].

Com o progresso do processo de desgaste, 6 horas, observa-se que ocorre a protusão das placas de martensita e das bandas de deslizamento, assim como, a presença de pites. Na Figura 67(a), é possível visualizar uma estrutura particular de agulhas formando arranjos triangulares de martensita. Seu crescimento é delimitado pelas bandas de deslizamento e, também, pelos contornos da macla. Essa mesma estrutura foi observada na micrografia da Figura 44, entre as maclas de recozimento. Já nesse estágio, percebem-se que as bandas de deslizamento são preferencialmente erodidas (Figura 67.b).

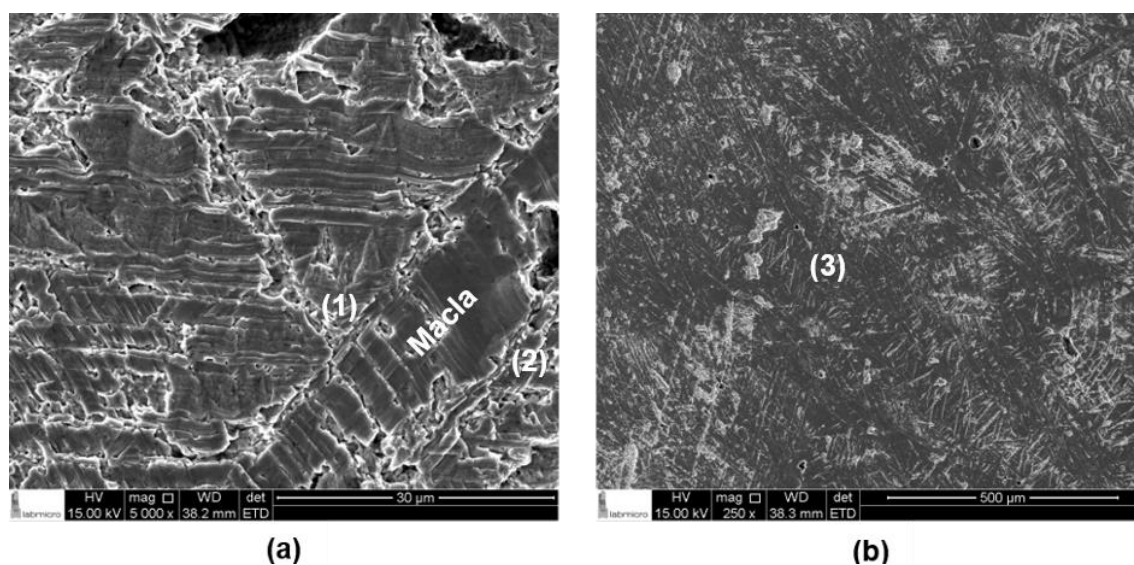
Figura 67 - Imagem de MEV após 6 h para condição SOL. Protusão das agulhas de martensita entre maclas e bandas de deslizamento. Presença de pites.



Fonte: [Autor].

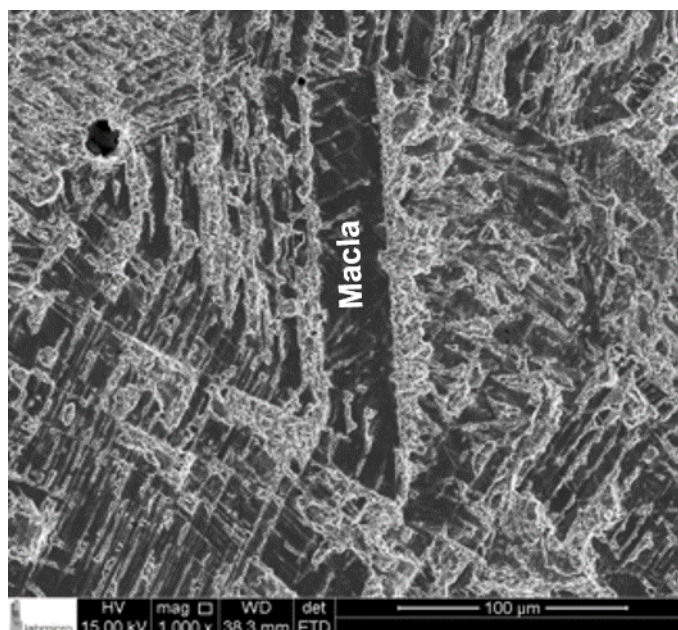
No período de dano do material, verifica-se um mecanismo similar ao observado na condição FUN. Remoção de massa a partir das bandas de deslizamento e interseções das bandas, como também, dos contornos de macla. Secundariamente, se dá nas placas de martensita distorcidas (Figura 68). Na Figura 69, também, se confirma o trabalho de Mesa, Ospina e Tschiptschin [63] os contornos de maclas, já deformados, se deterioram rapidamente, diferentemente do seu interior, devido à grande diferença de tensão cisalhante projetada através dos mesmos.

Figura 68 - Imagem de MEV após 9 h para condição SOL. Degaste a partir das (1) bandas de deslizamento, (2) contornos de maclas e (3) placas de martensita.



Fonte: [Autor].

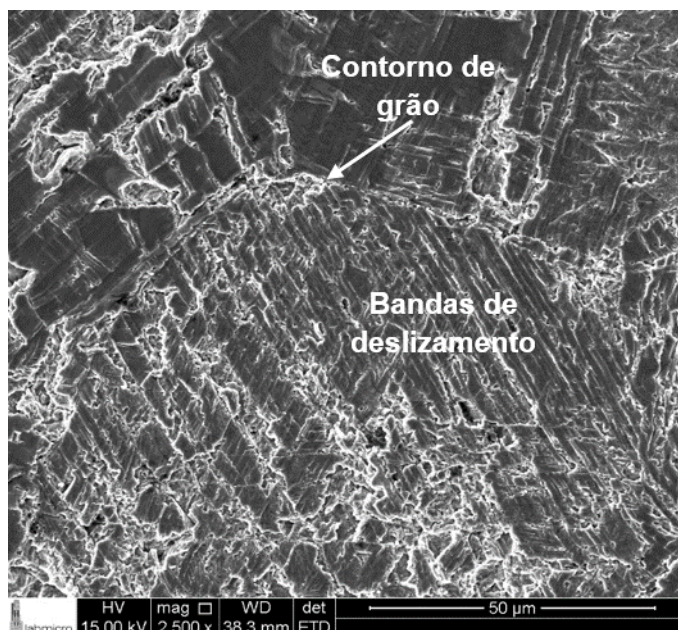
Figura 69 - Imagem de MEV após 9 h para condição SOL. Desgaste dos contornos de macla.



Fonte: [Autor].

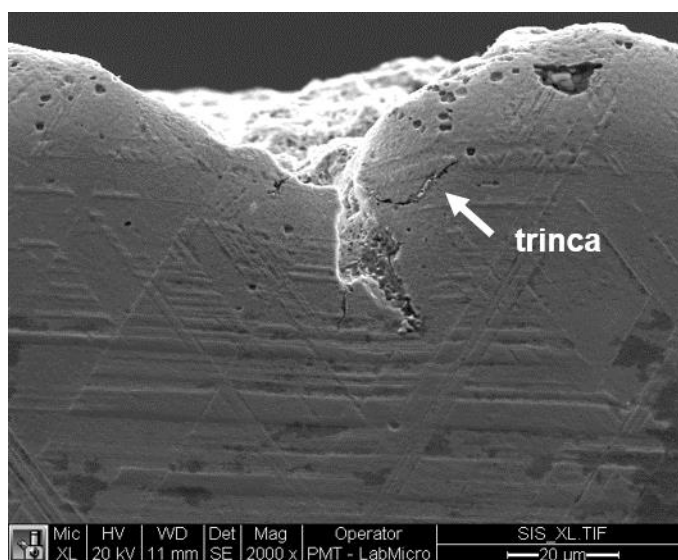
O mecanismo de desgaste, também, consiste em lascamento a partir dos contornos de grão altamente deformados, já que são barreiras ao movimento de discordâncias, produzindo degraus decorrentes de tal extrusão (Figura 70). Como verificado para os aços inoxidáveis austeníticos [5,48] e para outros metais CFC [62]. Essas regiões deformadas, aumentam a tensão local, sendo locais preferenciais para a nucleação de trincas sub superficiais de fadiga que levam à remoção de material, como mostrado na Figura 71.

Figura 70 - Imagem de MEV após 9 h para condição SOL. Extrusão e desgaste dos contornos de grão e das bandas de deslizamento.



Fonte: [Autor].

Figura 71 – Imagem de MEV após 12 h para condição SOL da seção transversal. Propagação de trincas sub superficiais de fadiga.

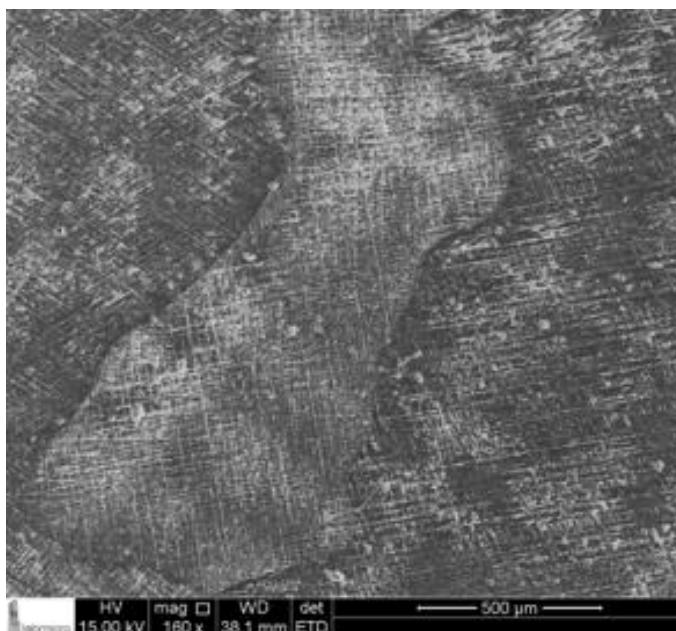


Fonte: [Autor].

Depois de 15 horas de ensaio, outro aspecto importante é verificado, a heterogeneidade do desgaste. Certos grãos são mais danificados que outros (Figura 72). Isso ocorre devido às diferentes orientações cristalográficas de cada grão, que conferem maior resistência à deformação plástica e ao desgaste por EC [63,64]. Os

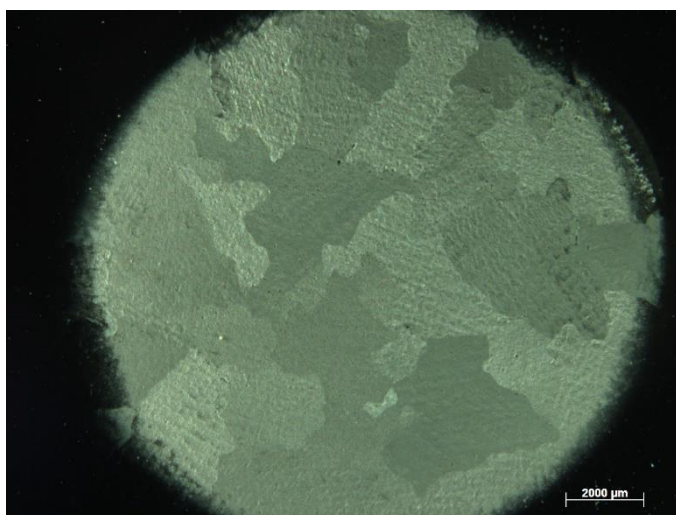
diferentes níveis de desgaste se tornam ainda mais evidentes após 40 horas, onde pode-se ver, claramente, cada grão (Figura 73).

Figura 72 - Imagem de MEV após 15 h para condição SOL. Heterogeneidade do desgaste com a orientação dos grãos.



Fonte: [Autor].

Figura 73 - Imagem de Estereoscópio após 40 h de ensaio para a condição SOL. Heterogeneidade do desgaste com a orientação dos grãos.

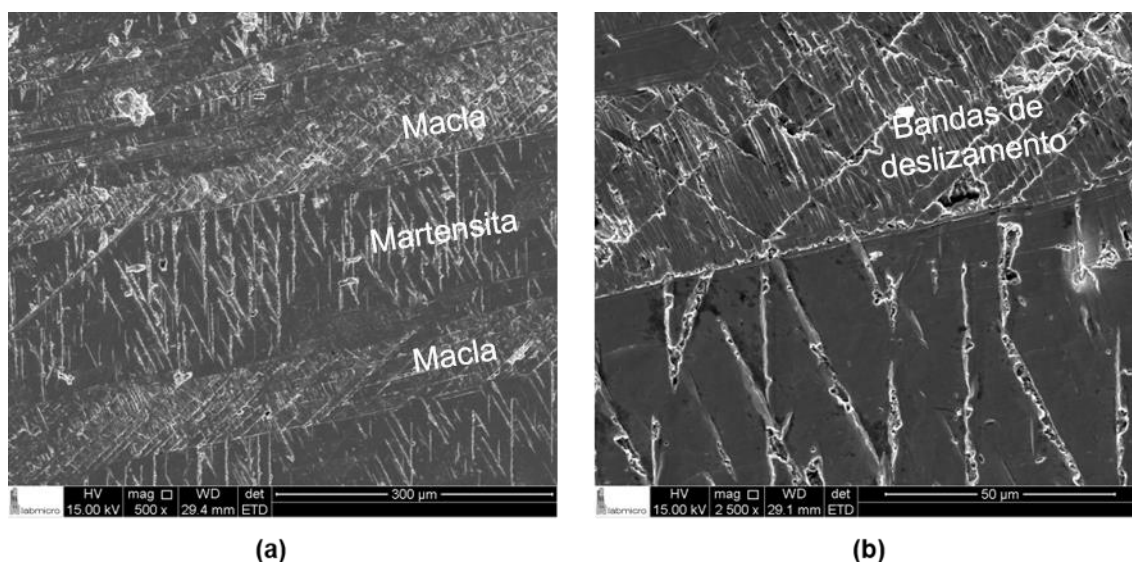


Fonte: [Autor].

5.2.3. Amostra Laminada

A condição LAM, entre as amostras não nitretadas, teve a maior resistência à EC, e até mesmo maior que a condição SN1. Através da Figura 74, percebe-se que, após 9 horas de exposição à cavitação, a amostra ainda está no período de incubação, ocorrendo somente deformação plástica, sem perda de material. A mesma estrutura triangular típica da martensita, delimitada por bandas de deslizamento e maclas, verificada na amostra SOL, está presente, no entanto, o grau de extrusão dessas bandas de deslizamento e placas de martensita é menor, mesmo quando comparado com um tempo de ensaio inferior da amostra SOL, 6 horas, Figura 67.

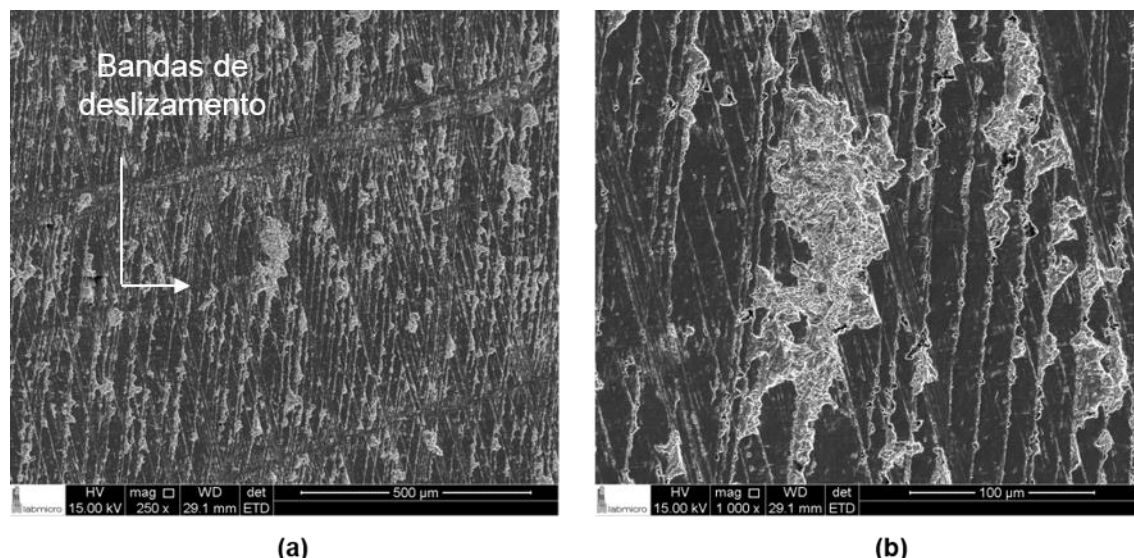
Figura 74 - Imagem de MEV após 9 h para condição LAM. Estrutura triangular de martensita entre bandas de deslizamento e maclas.



Fonte: [Autor].

Esse menor grau de extrusão é decorrente do aumento da resistência à deformação plástica, isto é, dureza. Após 15 horas de ensaio, observa-se uma intensa deformação plástica, ocorre uma multiplicação dessas estruturas triangulares e, principalmente, das bandas de deslizamento. Essas bandas de deslizamento estão finamente distribuídas, contribuindo para que a perda de massa se dê através da remoção de pequenas partículas, a partir das interfaces da martensita e das bandas de deslizamento e interseções entre as mesmas.

Figura 75 - Imagem de MEV após 15 h para condição LAM. Multiplicação e dano a partir das bandas de deslizamento.

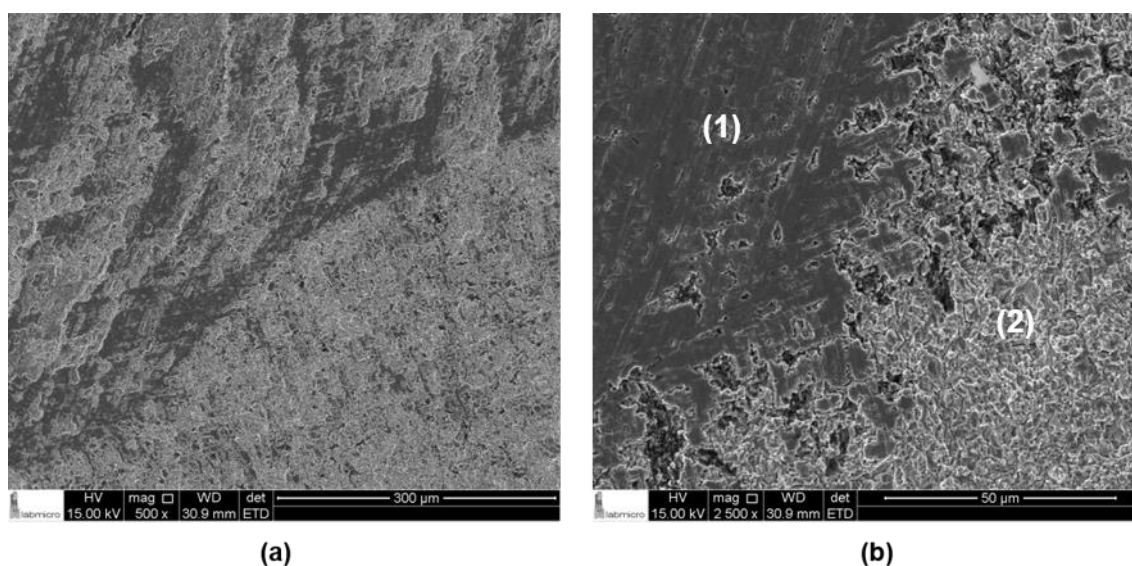


Fonte: [Autor].

Os mecanismos de desgaste da liga de Co30Cr19Fe são regidos pela deformação plástica, dessa forma, com o trabalho a frio, os estágios de perda de massa são retardados, a extrusão e nucleação de trincas nas regiões extrudadas levando à perda de massa, resultando em um aumento do tempo de incubação para 14 horas e redução da perda de massa acumulada.

A Figura 76, após o fim do ensaio, mostra, novamente, a heterogeneidade do processo de desgaste com a orientação dos grãos. Na Figura 76(b), com maior aumento, 2.500 vezes, verificam-se que algumas regiões, do grão da esquerda da Figura 76 (1), ainda possuem certa capacidade plástica, não tendo começado a ter perda de massa generalizada, sendo possível observar, ainda, as bandas de deslizamento. Já a porção do grão da direita (2), tem destacamento de partículas após a propagação de trincas de fadiga na sub superfície.

Figura 76- Imagem de MEV após 40 h para condição LAM. Heterogeneidade do desgaste com a orientação dos grãos. Região (1) ainda admitindo deformação plástica, Região (2) destacamento de partículas.



Fonte: [Autor].

5.2.4. Amostra Nitretadas

As amostras nas condições SN1, SN2 e RN2 foram nitretadas a plasma em baixa temperatura. As duas primeiras a partir do estado solubilizado e a última a partir do recristalizado. Quando comparadas à condição SOL, apresentaram aumento significativo da resistência à EC, demonstrado em termos tanto do tempo de incubação quanto da taxa máxima de erosão.

A amostra SN1 apresentou um tempo de incubação de 18 horas, o que representa um aumento de 100% em relação ao da amostra SOL e uma diminuição da taxa de perda de massa de 13%. Observa-se, na curva de perda de massa (Figura 59), que a formação da camada, nessa amostra, tem grande influência durante o tempo de incubação e, após esse período, a taxa de desgaste aumenta rapidamente, 0,394 mg/h, de tal forma que a curva passa a ter um comportamento similar ao da amostra não tratada, SOL. Como foi apresentado na seção 5.1.4, a espessura da camada de fase S nessa condição é de 1,2 µm, sendo assim, rapidamente erodida durante o processo de desgaste.

Essa condição, SN1, também, foi a que apresentou menor dureza. Através das discussões, anteriores, sobre as amostras FUN, SOL e LAM, sabe-se que o mecanismo de desgaste da liga de Co30Cr19Fe é regido por deformação plástica, consequentemente, a camada formada não é tão eficiente em restringir a deformação plástica quanto as das amostras SN2 e RN2, de maiores durezas.

As amostras SN2 e RN2 apresentaram melhor resistência à EC que a SN1. A primeira exibiu a maior resistência entre todas as condições ensaiadas, com um tempo de incubação 166% maior, 24 horas, e uma taxa 81% menor que a condição SOL. E apesar, da segunda, RN2, ter uma espessura 23% maior que a SN2, possui um tempo de incubação de 18 horas, aumento de 100%, e taxa de 0,439 mg/h, redução de 28%.

O aumento da resistência à EC com a formação de fase S foi mostrado para os aços inoxidáveis austeníticos UNSS30403 [139] e para o aço martensítico AISI 410 [140], sendo atribuído a uma maior resistência à deformação plástica, traduzida pela dureza e pelo aumento da recuperação elástica.

Nos difratogramas de raios X (Figura 51) foi constatado que, juntamente com a formação da austenita expandida, ocorreu a precipitação de nitretos do tipo CrN. A influência da precipitação de segunda fase na cavitação foi previamente discutida, podendo ser benéfica ou deletéria, dependendo da morfologia e dispersão das partículas, no caso, dos nitretos [45,61].

A maior resistência à EC das amostras nitretadas, além de estar relacionada à formação de uma camada de alta dureza, que retarda os estágios de remoção de massa, se deve a um aumento da resistência à fadiga.

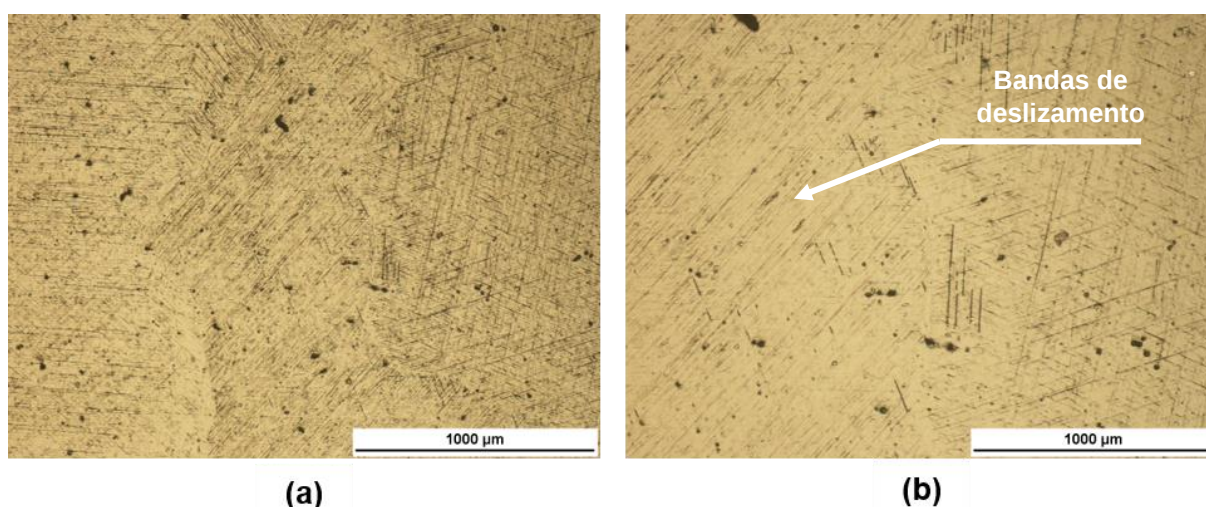
A cavitação é um processo de fadiga [28,29,30], a remoção de material se dá a partir das regiões altamente deformadas, onde as tensões locais são elevadas, através da propagação de trincas de fadiga sub superficiais [27,40,41,92,93]. E segundo Allen et al. [130], para o AISI 316, a formação de fase S aumenta o limite de resistência à fadiga, uma vez que, introduz um estado de tensões residuais compressivas na superfície, como mostrado por Dong et al. na Figura 25 [8].

Os mecanismos de desgaste das amostras SN2 e RN2 foram avaliados através do microscópio óptico, somente nos estágios iniciais da cavitação, onde o

desenvolvimento de relevos e ondulações advindas da deformação plástica da superfície são pequenos.

A Figura 77 apresenta a superfície da amostra SN2 após 3 horas de ensaio. Percebe-se a heterogeneidade do desgaste com a orientação dos grãos, resultando em uma delineação dos contornos de grão.

Figura 77 - Micrografia óptica da condição SN2 após 3 h. (a) 50 vezes – heterogeneidade do desgaste, (b) 100 vezes – bandas de deslizamento.

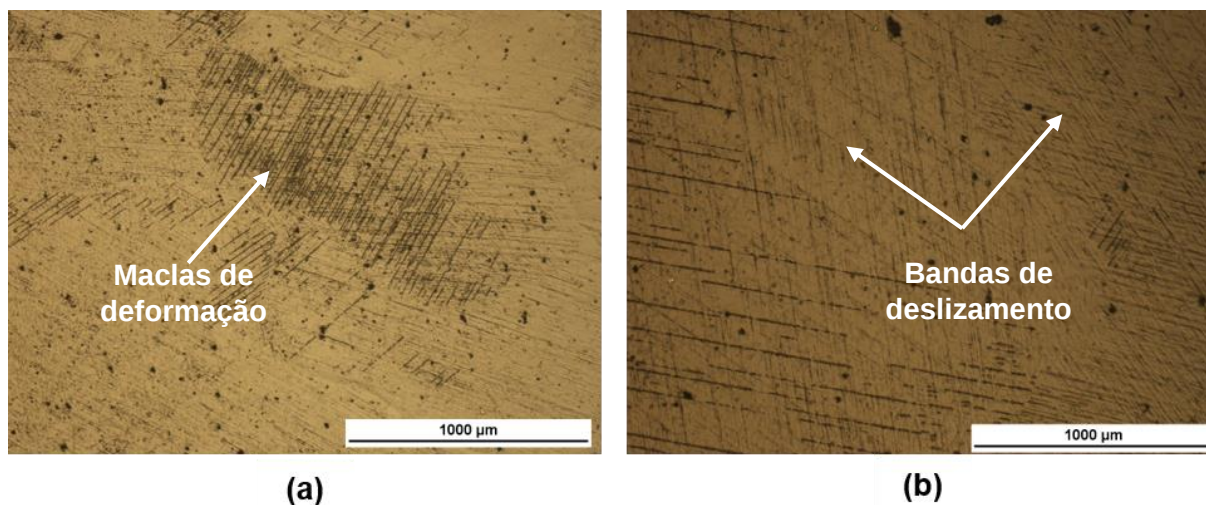


Fonte: [Autor].

Após 6 horas de ensaio, Figura 78, além das bandas de deslizamento, observa-se a possível formação de maclas de deformação. Essas bandas são levemente extrudadas, mas em um grau muito inferior àquele apresentado pelas amostras na condição solubilizada. A formação de fase S, de fato, inibe a deformação plástica. Wu et al. observaram a formação de maclas de deformação, assim como, martensita induzida por deformação no cobalto após severa deformação plástica [150].

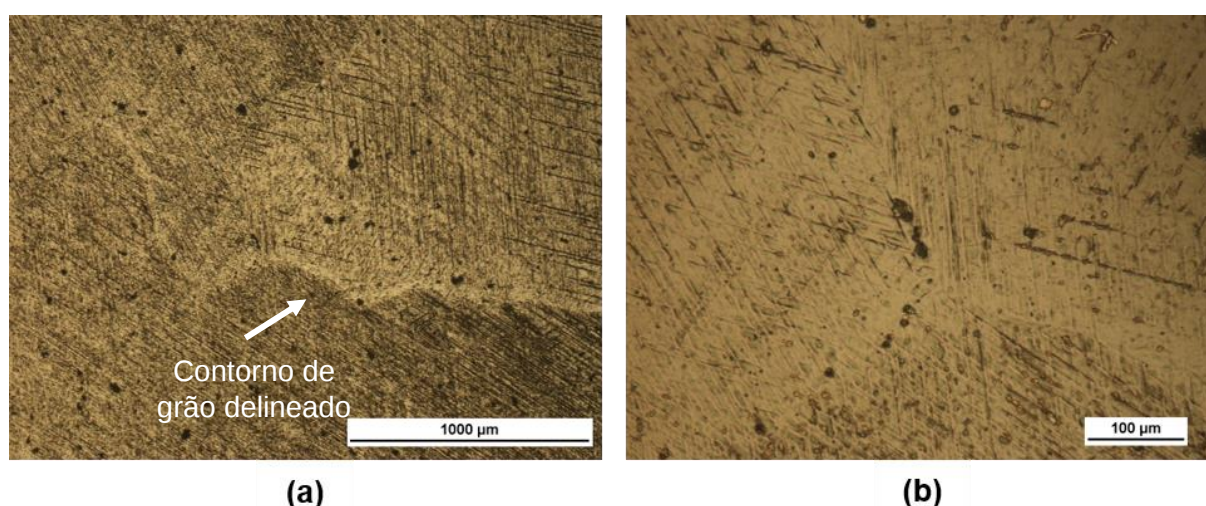
Com o aumento do tempo de exposição, 12 horas (Figura 79), ocorre uma multiplicação das bandas de deslizamento, se apresentando em um fino arranjo, que inibe o desgaste do material com destacamento em grandes partículas. Os contornos de grão se tornam mais delineados. Na Figura 79(b) pode-se observar uma leve extrusão dessas bandas, mas ainda, não é aparente, nenhum mecanismo de remoção de massa.

Figura 78 – Micrografia óptica da condição SN2 após 6 h (aumento: (a) 50 vezes, (b) 200 vezes). Em detalhe as bandas de deslizamento e maclas de deformação.



Fonte: [Autor].

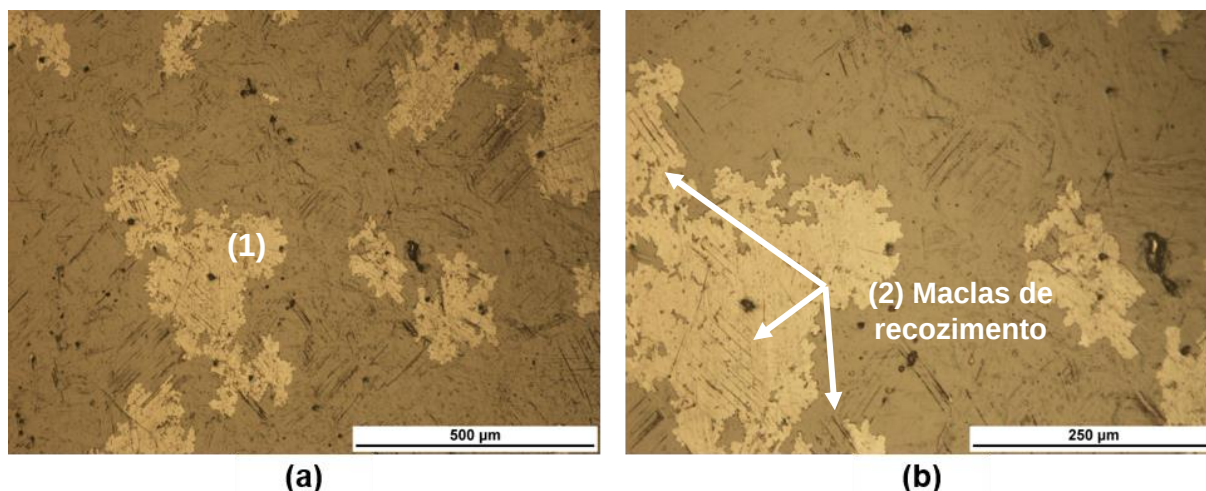
Figura 79- Micrografia óptica da condição SN2 após 12 h (aumento: (a) 50 vezes, (b) 200 vezes). Delineação dos contornos e bandas de deslizamento.



Fonte: [Autor].

Já para a amostra RN2, o processo de desgaste se dá de maneira diferente. A Figura 80 apresenta a superfície de desgaste após 3 horas. É possível observar, prontamente, o desgaste heterogêneo dos grãos, sendo que alguns, mais desgastados, têm a aparência mais clara. Nota-se a presença de bandas de deslizamento e, diferentemente da anterior, maclas de recozimento são identificadas, com seus contornos salientes. A amostra RN2 foi nitretada a partir da condição recristalizada, com estrutura de grãos pequenos e alta densidade de maclas de recozimento (Figura 46).

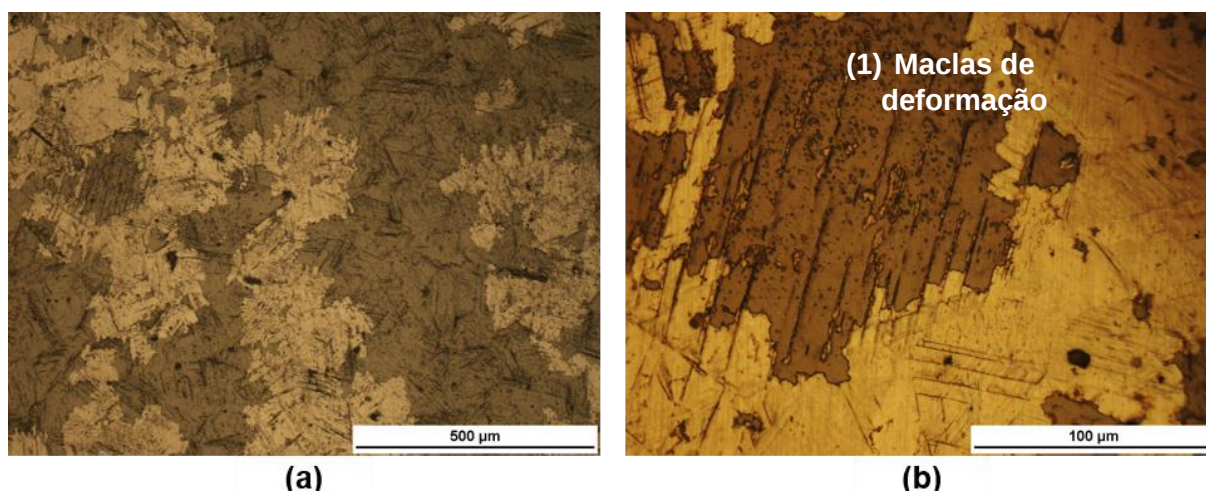
Figura 80 - Micrografia óptica da condição RN2 após 3 h. Aumento (a) 100 vezes, (b) 200 vezes. (1) Grão preferencialmente erodido; (2) Maclas de recozimento.



Fonte: [Autor].

Com a continuação do ensaio (Figura 81), ocorre um aumento da deformação plástica, com aumento da densidade das bandas de deslizamento e uma possível formação de maclas de deformação, em detalhe na Figura 81 (b).

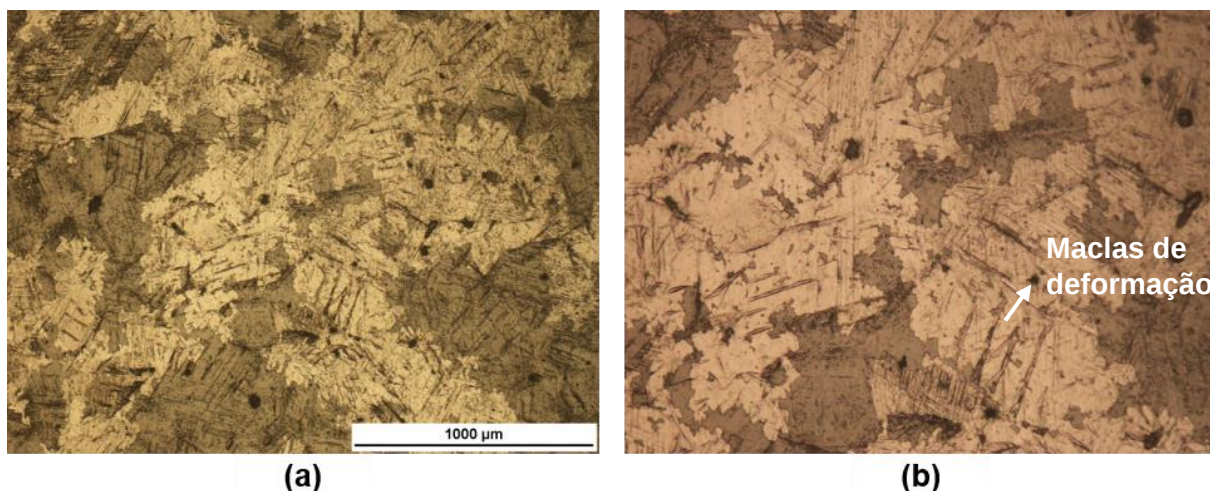
Figura 81 - Micrografia óptica da condição RN2 após 6 h. Aumento (a) 100 vezes, (b) 200 vezes. (1) Maclas de deformação.



Fonte: [Autor].

Após 9 horas de ensaio, Figura 82, a superfície está altamente deformada, apresentando bandas de deslizamento, maclas de deformação mais espessas, extrusão dos contornos de maclas de recozimento.

Figura 82 - Micrografia óptica da condição RN2 após 9 h. Aumento (a) 100 vezes, (b) 200 vezes.



Fonte: [Autor].

Através da Figura 78, amostra SN2, e da Figura 81, amostra RN2, após 6 horas de desgaste, percebe-se que, na amostra nitretada a partir do estado solubilizado, SN2, de grãos maiores, a deformação é mais homogênea, permitindo a construção de um fino arranjo de bandas de deslizamento, que tem sua extrusão plástica retardada pela alta dureza da camada, e que leva à remoção de material em pequenas partículas, tendo assim, maior resistência à EC. Além disso, observou-se a formação de finas maclas de deformação, benéficas para resistência ao processo de erosão-cavitação [59].

Já a amostra RN2, de grãos menores, apesar de possuir uma camada mais espessa e de maior dureza, tem menor resistência à EC, em consequência de seus mecanismos de deformação plástica. A formação das bandas de deslizamento e maclas de deformação é inibida pela extensiva presença de maclas de recozimento que, ainda, são locais preferenciais para o início do dano [63].

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados e discutidos, é possível concluir que:

A liga de Co30Cr19Fe fundida apresenta uma estrutura típica de fusão com a presença de carbonetos e estrutura cristalina mista, α -CFC e ϵ -HC, indicando a formação de martensita isotérmica durante o processo de fabricação.

O tratamento térmico de solubilização promoveu dissolução de grande parte dos carbonetos, recristalização primária e crescimento de grão. Os grãos grosseiros pré-existentes têm estrutura cristalina predominantemente ϵ -HC, enquanto os recristalizados ainda possuem percentual de estrutura cúbica. Durante a têmpera conduzida após o tratamento, ocorreu precipitação intensa de martensita atérmica, que é facilitada pelo maior tamanho de grão.

O processo de cavitação-erosão promove a formação de martensita induzida por deformação na liga Co30Cr19Fe não nitretada e contribui para uma maior resistência à EC.

Nos dois tratamentos de nitretação a plasma em baixa temperatura, 350°C e 400°C, a camada de fase S foi formada, assim como, nitretos de cromo. A espessura e a dureza das camadas e o percentual de nitretos são maiores para o tratamento em maior temperatura, 400°C.

O maior percentual de estrutura cúbica, das amostras recristalizadas, permitiu que, na nitretação a 400°C, fosse formada uma camada mais espessa e de maior dureza. No entanto, não foi a que apresentou a maior resistência ao desgaste, sendo superada nesse quesito, pela amostra SN2, nitretada a partir do estado solubilizado.

Todas as condições estudadas têm maior resistência à EC que o AISI 304 e, apenas, as condições SOL e SN1 têm maior desgaste que o Stellite 6. A condição SOL apresentou menor resistência ao desgaste que as demais. A laminação a frio promoveu um aumento da resistência à EC, o tempo de incubação aumentou 1,5 vezes e a taxa máxima reduziu 2,1 vezes.

A resistência à cavitação da liga à base de cobalto estudada é fortemente dependente da microestrutura e do tratamento de superfície aplicado ao material.

A formação de fase S é efetiva em aumentar a resistência ao desgaste, aumentando o tempo de incubação e reduzindo a taxa de perda de massa. A amostra SN1 tem um aumento do tempo de incubação em 2 vezes, mas é rapidamente removida. A condição SN2 tem o melhor comportamento em erosão-cavitação, com aumento do tempo de incubação em 2,7 vezes e redução da taxa em 5,4 vezes.

Os mecanismos de desgaste são regidos pela deformação plástica. A remoção de material ocorre seletivamente a partir de bandas de deslizamento extrudadas e suas interseções. Os contornos de grão e, principalmente, os contornos de macla são regiões onde se concentra deformação e ocorre nucleação de trincas sub superficiais de fadiga. Para as amostras não nitretadas, a formação de arranjos triangulares de martensita são observados. Ocorre a protusão da martensita e, secundariamente, o desgaste nessas interfaces.

Os mecanismos de remoção de material nos estágios iniciais da EC são semelhantes aos observados em aço inoxidável austenítico de estrutura CFC.

As amostras SOL e RN2 têm seu comportamento em desgaste altamente influenciado pela presença das macclas de recozimento.

A laminação a frio reduz o desgaste retardando os estágios de deformação plástica. Um fino arranjo de bandas de deslizamento impede a remoção de material em grandes partículas.

Nas condições SN2 e RN2 foi observada a formação de macclas de deformação.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar ensaios de cavitação vibratória das amostras na condição recristalizada, a fim de verificar a influência do tamanho de grão e do percentual α -CFC na resistência ao desgaste.

Laminar a frio as amostras após a nitretação e verificar seu comportamento em erosão-cavitação.

Realizar o tratamento termoquímico a partir da condição fundida, uma vez que essa possui resistência à EC consideravelmente superior a condição solubilizada.

Estudar a influência da orientação cristalográfica dos grãos através da técnica de EBSD.

Estudar mais a fundo os mecanismos de deformação plástica, assim como, a mudança de fase através de microscopia eletrônica de transmissão (MET).

REFERÊNCIAS

- [1] HANSSON, C., HANSSON, L. H. **Cavitation Erosion**. ASM Handbook, v. 18, 1992.
- [2] GOULD, G.C. **American Society Testing Materials**, v. 474, p. 182, 1980.
- [3] HEATHCOCK, C.J.; BALL, A.; PROTHEROE, B.E. Cavitation erosion of cobalto-based stellite alloys, cemented carbides and surface-treated low alloy steels. **Wear**, v. 74, p. 11-26, 1982.
- [4] WOODFORD, D. A. Cavitation-Erosion-Induced Phase Transformations in Alloys. **Metallurgical Transactions**, v.3, p.1137, 1972.
- [5] MILLS, D. J.; KNUTSEN, R. D. An investigation of the tribological behaviour of a high-nitrogen Cr-Mn austenitic stainless steel. **Wear**, v. 215, p. 83-90, 1998.
- [6] ZHANG, Z. L. e BELL, T. Structure and corrosion resistance of plasma nitrided stainless steel. **Surface Engineering**, v. 1-2, p. 131-136, 1985.
- [7] ICHII, K.; FUJIMURA, K.; TAKASE, T. Structure of the Ion-nitrided layer of 18-8 stainless steel. **Technol. Rep. Kansai Univ.**, v. 27: p. 135-144, 1986.
- [8] DONG, H. S-phase surface engineering of Fe–Cr, Co–Cr and Ni–Cr alloys. **International Materials Reviews**, v. 55, n. 2, p. 65-98, 2010.
- [9] DAVIS, J. R. **ASTM Specialty Handbook – Nickel, Cobalt and their alloys**. ASM International, 2000.
- [10] SIMS, C.T. **Superalloys: Genesis and Character**. Superalloys II, John Wiley Sons, p. 3-26, 1987.
- [11] ZHANG, S.; ZHAO, D. **Aerospace materials handbook**. CRC Press, 2013.
- [12] SIMS, C.T. **A History of superalloy metallurgy for superalloy metallurgist**. Fifth TSM International Symposium, New York, p. 399-419, 1984.
- [13] GEDDES, B.; LEON, H.; HUANG, X. **Superalloys: Alloying and Performance**. ASM International, 2010.
- [14] GIACCHI, J. V.; FORNARO, O.; PALACIO, H. Microstructural evolution during solution treatment of Co–Cr–Mo–C biocompatible alloys. **Materials Characterization**, Buenos Aires, v. 68, p. 49-57, 2012.
- [15] DEAL, A. et al. Tensile Property Investigation of Cast Wrought Co-Cr-Fe. **Microscopy and Microanalysis**. v.13, p. 942-943, August 2007.
- [16] CAROL, E. et al. Plastic strain of cobalt-based hardfacings under friction loading. **Wear**, v. 330-331, p. 354-363, 2015.
- [17] FALQUETO, L. E. et al. Sliding wear of cobalt-based alloys used in rolling seamless tubes. **Wear**, v. 376-377, p. 1739-1746, 2017.

- [18] MARQUES, F. P. et al. Formation of a nanocrystalline recrystallized layer during microabrasive wear of cobalt-chromium based alloy (Co-30Cr-19Fe). **Tribology International**, v. 116, p. 105-112, 2017.
- [19] ASTM. **ASTM G32**: Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus. 2010.
- [20] KIM, H. K. et al. **Advanced Experimental and Numerical Techniques for Cavitation Erosion Prediction**. Springer, v.106, 2014.
- [21] FRANC, J. P.; MICHEL, J. M. **Fundamentals of Cavitation**. Kluwer Academic Publishers, v.76, 2004.
- [22] STECK, B., SOMMERFIELD, G., SCHNEIDER, V. Cavitation on Wet Cylinders Liner of Heavy Duty Diesel Engines. **SAE Technical Paper Series**, 2006.
- [23] SOYAMA, H. et al. **A new calibration method for dynamically loaded transducers and its application to cavitation impact measurement**. J Fluids Engineering, v. 4, p. 712–718, 1998.
- [24] HATTORI, S.; HIROSE, T.; SUGIYAMA, K. Prediction of cavitation erosion based on the measurement of bubble collapse impact loads. **Wear**, v. 269., p. 507-514, 2010.
- [25] CARNELLI, D.; KARIMI, A.; FRANC, J. P. Application of spherical nanoindentation to determine the pressure of cavitation impacts from pitting tests. **Journal of Materials Research**, v. 27, p. 91–99, 2012.
- [26] STACHOWIAK, G.W.; BATCHELOR, A.W. **Engineering Tribology**, Butterworth-Heinemann, USA, 2001.
- [27] HAMMITT, F.G. Cavitation Erosion: The State of Art and Predicting Capability. **Applied Mechanical Review**, v.32, p. 665-674, 1979.
- [28] RICHMAN, R.H.; McNAUGHTON, P. Correlation of cavitation erosion behavior with mechanical properties of metals. **Wear**, v.140, p. 63-83, 1990.
- [29] THIRUVENGADAM, A. A Unified Theory of Cavitation Damage. **Journal of Basic Engineering**, v. 85, i. 3, p. 365-373, 1963.
- [30] THOMAS, G.P.; BRUNTON, J.H. Drop Impingement Erosion of Metals. **Proceedings of The Royal Society A**, v. 314, p. 549-565, 1970.
- [31] KARIMI, A.; MARTIN, J.L. Cavitation erosion of materials. **International Metals Review**, v. 31, p. 1-26, 1986.
- [32] HEYMANN, F.J. Erosion by liquids. **Machine Design**, v. 30, p. 118-124, 1970.
- [33] VAIDYA, S.; PREECE, C.M. Cavitation Erosion of Age-Hardenable Aluminium Alloys. **Metallurgical Transactions A**, v. 9, p. 299, mar 1978.
- [34] BREGLIOZZI, G. et al. Cavitation wear behaviour of austenitic stainless steels with different grain sizes. **Wear**, v. 258, p. 503-510, 2005.

- [35] GIREN, B.G. Materials properties essential for cavitation erosion of laser produced surface alloys. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 295-297, 2004.
- [36] MANN, B.S. Boronizing of cast martensitic chromium nickel stainless steel and its abrasion and cavitation-erosion behaviour. **Wear**, v. 208, p. 125-131, 1997.
- [37] KARIMI, A. Cavitation Erosion of Austenitic Stainless Steel and Effect of Boron and Nitrogen Ion Implantation. **Acta Metallurgica**, v. 37, p. 1079-1088, 1989.
- [38] McCAUL, C. An advanced cavitation resistant austenitic stainless steel for pumps. **Corrosion**, v. 96, p. 415/1-415/10, 1996.
- [39] OKADA, T.; IWAI, Y.; YAMAMOTO, A. A study of cavitation erosion of cast iron, **Wear**, v. 84, p. 297-312, 1983.
- [40] ZHOU, K.S.; HERMAN, H., Cavitation erosion of titanium and Ti-6Al-4V: Effects of Nitriding, **Wear**, v. 80, p. 101-113, 1982.
- [41] OKADA, T.; IWAI, Y. Cavitation Erosion. **JSME International Journal**, v. 33, p.128-135, 1990.
- [42] HIRTH, J.; LOTHE, J. **Theory of Dislocation**. Krieger Publishing Company, 2^aed, 1983.
- [43] HOSFORD, W.F. **Mechanical Behavior of Materials**. Cambridge University Press, 2005.
- [44] PADILHA, A. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades**. Hemus Editora Limitada, São Paulo, 1997.
- [45] XIAOJUN, Zhao. **Effect of surface modification processes on cavitation erosion resistance**. 2002, 124 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.
- [46] STOLTZ, R. E.; VANDER SANDE, J.B. The Effect of Nitrogen on Stacking Fault Energy of Fe-Ni-Cr-Mn Steels. **Metallurgical Transactions A**, v. 11, p. 1033, 1980.
- [47] ZHANG, X.F.; FANG, L. The effect of stacking fault energy on the cavitation erosion resistance of α -phase aluminium bronzes. **Wear**, v. 253, p. 1105-1110, 2002.
- [48] HEATHCOCK, C.J.; PROTHEROE, B.E., Cavitation erosion of stainless steels. **Wear**, v.81, p. 311-327, 1982.
- [49] SIMONEAU, R.; LAMBERT, P.; SIMONEAU, M.; DICKSON, J.I.; L'ESPERANCE, G.L. Cavitation erosion and deformation mechanisms of Ni and Co austenitic stainless steels. **IREQ**, 1987.
- [50] AKHTAR, A.; RAO, A.; KUNG, D. Cavitation Erosion of Stainless Steel, Nickel and Cobalt Alloy Weld Overlay Materials. **ASM Conference Procedures Coatings and Intermetallics for Agressive Enviroments**, 1984.
- [51] HUCINSKA, J.; GLOWACKA, M. Cavitation erosion of copper and copper-based alloys. **Metallurgical and Materials transactions**, v. 32^a, p. 1329, jun 2001.

- [52] HART, D.; WHALE, D. A review of cavitation-erosion resistant weld surfacing alloys for hydroturbines. www.eutetic.castolin.com. Acessado em jan 2018.
- [53] FELLER, H.G.; KHARRAZI, Y. Cavitation Erosion of metal and alloys. **Wear**, v. 93, p. 249-260, 1984.
- [54] RAO, B.C.S.; BUCKLEY, D.H. Deformation and Erosion of F.C.C. Metals and Alloys under Cavitation Attack. **Materials Science and Engineering**, v. 67, p. 55-67, 1984.
- [55] WASILEWSKI, R.J. B.C.C. Stacking Fault Energies. **Scripta Metallurgica**, v. 1, p. 45-47, 1967.
- [56] VAIDYA, S.; MAHAJAN, S.; PREECE, C.M. The Role of Twinning in the Cavitation Erosion of Cobalt Single Crystals. **Metallurgical Transactions A**, v. 11, p. 1139-1150, 1980.
- [57] VAIDYA, S.; PREECE, C. M.; DAKSHINAMOORTHY, S. Influence of Crystal Structure on the Failure Mode of Metals by Cavitation Erosion. **Erosion: Prevention and Useful Applications**, ASTM STP 664, p. 409-443, 1979.
- [58] BALL, A. On the importance of work hardening in the design of wear-resistant materials. **Wear**, v. 91, p. 201-207, 1983.
- [59] WANTANG, F.; YANGZENG, Z.; XIAOKUI, H. Resistance of a high nitrogen austenitic steel to cavitation erosion. **Wear**, v. 249, p. 788-791, 2001.
- [60] HERMAN, H.; HU, W. W.; CLAYTON, R. Modification of mechanical properties by ion implatation. **Thin Solid Films**, v. 73, p. 189-191, 1980.
- [61] CUPPARI, M. G. Di. V.; SOUZA, R. M.; SINATORA, A., Effect of second phase on cavitation erosion of Fe-Cr-Ni-C alloys, **Wear**, 258, p. 596-603, 2005.
- [62] VYAS, B.; PREECE, C. M. Cavitation Erosion of Face Centered Cubic Metals. **Metallurgical Transactions A**, v. 8, p. 915-923, 1977.
- [63] GRAJALES, D. H. M.; OSPINA, C. M. G.; TSCHIPTSCHIN, A. P. Mesoscale plasticity anisotropy at earliest stages of cavitation-erosion damage of high nitrogen austenitic stainless steel **Wear**, v. 267, p. 99-103, 2009.
- [64] NIEDERHOFER, P. et al. Influence of crystallographic orientation on cavitation erosion resistance of high interstitial CrMnCN austenitic stainless steels. **Tribology International**, v. 95, p. 66-75, 2016.
- [66] ZYLLA, I. M.; HOUGARDY, H. P. Cavitation Behaviour of a metastable Cr-Mn austenite. **Steel Research International**, v. 65, p. 132-137, 1994.
- [67] MESA, D. H.; GARZÓN, C. M.; TSCHIPTSCHIN, A. P. Influence of cold-work on the cavitation erosion resistance and on the damage mechanisms in high-nitrogen austenitic stainless steels. **Wear**, v. 271, p. 1372-1377, 2011.
- [68] NIEDERHOFER, P.; HUTH, S.; THEISEN, W. The impact of cold work and hard phases on cavitation and corrosion resistance of high interstitial austenitic FeCrMnMoCN stainless steels. **Wear**, v. 376-377, p. 1009-1020, 2017.

- [69] OLSON, G. B.; COHEN, M. A General Mechanism Nucleation: Part I. General Concepts and the FCC→HCP Transformation. *Metallurgical Transactions A*, V. 7, P. 1897-1904, 1976.
- [70] GARCÍA, A. J. S.; MANÍ MENADRO, A.; SALINAS RODRÍGUEZ, A. Effect of solution treatments on the FCC/HCP isothermal martensitic transformation in Co-27Cr-5Mo-0,05C aged at 800°C. *Scripta Materialia*, v. 40, p. 717-722, 1999.
- [71] LÓPEZ, H. F.; SALDÍVAR-GARCÍA, A. J. Martensitic transformation in a cast Co-Cr-Mo-C alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 39A, p. 8-18, 2008.
- [72] KUROSU, S.; MATSUMOTO, H.; CHIBA, A. Isothermal Phase Transformation in Biomedical Co-29Cr-6Mo Alloy Without Addition of Carbon or Nitrogen. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 41, p. 2613-2625, 2010.
- [73] RAGHAVAN, V.; COHEN, M. **Measurement and Interpretation of Isothermal-Martensitics Kinetics**. Depart. of Metallurgy and Materials Science, Massachusetts Institute of Technology, 1970.
- [74] RAJAN, K. Phase Transformation in a Wrought Co-Cr-Mo-C Alloy. *Metallurgical Transactions A*, v. 13, p.1161-1166, 1982.
- [75] KOISUMI, Y. et al. Strain-induced martensitic transformation near twin boundaries in a biomedical Co-Cr-Mo alloy with negative stacking fault energy. *Acta Materialia*, v. 61, p. 1648-1661, 2013.
- [76] RAJAN, K. Nucleation of Recrystallization in a Co-Cr-Mo Alloy. *Metallurgical Transactions A*, v. 15, p. 1335-1338, 1984.
- [77] RAMIREZ-LEDESMA, A. L. et al. Athermal ϵ -martensite transformation in a Co-20Cr: Effect of rapid solidification on plate nucleation. *Acta Materialia*, v. 111, p. 138-147, 2016.
- [78] HUANG, P.; SALINAS-RODRÍGUEZ, A.; LÓPEZ, H. F. Tribological behavior of cast and wrought Co-Cr-Mo implant alloys. *Materials Science and Technology*, v. 15, p. 1324-1330, 1999.
- [79] SONG, C. B. et al. Development of athermal ϵ -martensite in atomized Co-Cr-Mo-C implant alloy powders. *Acta Biomaterialia*, v. 2, p. 685-691, 2006.
- [80] KUROSU, S.; MATSUMOTO, H.; CHIBA, A. Isothermal phase transformation in Biomedical Co-29Cr-6Mo alloy without addition of carbon and nitrogen. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 41, p. 2613-2625, 2010.
- [81] YAMANAKA, K. et al. Local strain evolution due to athermal $\gamma \rightarrow \epsilon$ martensitic transformation in biomedical Co-Cr-Mo alloys. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, v. 32, p. 52-61, 2014.
- [82] HUANG, P. e LÓPEZ, H. F. Effect of grain size on development of athermal and strain induced ϵ martensite in Co-Cr-Mo implant alloy. *Material Science and Technology*, v. 15, p. 157-164, 1999.

- [83] FAROOQ, M.; KLEMM, U.; NOLZE, G. The role of α - to ϵ -Co phase transformation on strain hardening of Co-Cr-Mo laser clads. **Materials Science and Engineering A**, v. 442-446, p. 40-47, 2007.
- [84] REMY, L. e PINEAU, A. Twinning and Strain-Induced F.C.C. $\rightarrow$ H.C.P. Transformation in the Fe-Mn-Cr-C System. **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 99-107, 1976.
- [85] BOWLES, J. S. e WAYMAN, C. M. The bain strain, lattice correspondences, and deformations related to martensitic transformations. **Metallurgical Transactions**, v. 3, p. 1113-1121, 1972.
- [86] PETROV, Y. N. et al. Influence of microstructural modifications induced by ultrasonic impact treatment on hardening and corrosion behavior of wrought Co-Cr-Mo biomedical alloy. **Material Science and Engineering C**, 2015.
- [87] KIM, J. H. et al. Effect of manganese on the cavitation erosion resistance of iron-chromium-carbon-silicon alloys for replacing cobalt-base Stellite. **Journal of nuclear materials**, v. 352, p. 95-89, 2006.
- [88] YUN, J. Y. et al. Effect of strain-induced ϵ and α' martensitic transformation on cavitation erosion resistance in austenitic Fe-Cr-C-MnFe-Cr-C-MnTi alloys. **Wear**, v. 338-339, p. 379-384, 2015.
- [89] WANG, Z. e ZHU, J. Correlation of martensitic transformation and surface mechanical behavior with cavitation erosion resistance for some iron-based alloys. **Wear**, v. 256, p. 1208-1213, 2004.
- [90] ANTONY, K.C. Wear-Resistant Cobalt-Base Alloys. **Journal of Metals**, p. 52-60, 1983.
- [91] ANTONY, K. C.; SILENCE, W. L. The effect of composition and microstructure on cavitation erosion resistance. In: **International Conference on Erosion by Solid and Liquid Impact**, 5, p. 1-6, 1967.
- [92] ROMO, S. A. et al. Cavitation at high-velocity erosion resistance of welded Stellite 6 alloy. **Tribology International**, v. 47, p. 16-24, 2012.
- [93] HATTORI, S.; MIKAMI, N. Cavitation erosion resistance of stellite weld overlays. **Wear**, v. 267, p. 1954-1960, 2009.
- [94] SEEDHAR, B. K.; ALBERT, S. K.; PANDIT, A. B. Improving cavitation erosion resistance of austenitic stainless steel in liquid sodium by hardfacing – comparison of Ni and Co deposits. **Wear**, Vol. 342-343, p. 92-99, 2015.
- [95] AHMED, S. M.; HOKKIRIGAWA, K.; OBA, R. Fatigue failure of SUS 304 by vibratory cavitation erosion. **Wear**, v. 177, p. 129-137, 1994.

- [96] TOMLINSON, W. J.; MATTHEWS, S. J. Cavitation erosion of aluminium alloy matrix/ceramic composites. **Journal of Materials Science**, v. 29, p. 1101-1108, 1994.
- [97] WADE, E. H. R; PREECE, C. M. Cavitation Erosion of Iron and Steel. **Metallurgical Transactions A**, v. 9, p. 1299-1310, 1978.
- [98] ESPITIA, L. A.; TORO, A. Cavitation resistance, microstructure and surface topography of materials used for hydraulic componentes. **Tribology International**, v. 43, p. 2037-2045, 2010.
- [99] SANTA, J. F. et al. Cavitation erosion of martensitic and austenitic stainless steel welded coatings. **Wear**, v. 271, p.1445-1453, 2011.
- [100] DURAISELVAM, M. et al. Cavitation erosion resistance of AISI 420 martensitic stainless steel laser-clad with nickel aluminide intermetallic composites and matrix composites with TiC reinforcement. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 1289-1295, 2006.
- [101] XIAOJUN, Z. et al. Phase transformation during cavitation erosion of a Co stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 358, p. 199-204, 2003.
- [102] SANJUÁN, L.A.E., Comportamento em desgaste por erosão cavitação, erosão-corrosão e ensaios de microesclerometria linear instrumentada de um aço inoxidável martensítico AISI 410 nitretado a plasma em baixa temperatura, utilizando a tecnologia de tela ativa, **Tese de Doutorado**, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
- [103] O'BRIEN, J.M., Plasma Nitriding, **ASM Handbook**, v. 4, p. 420-424, 1994.
- [104] BUHAGIAR, J., Plasma surface engineering and characterization of biomedical stainless steels, **PHD Thesis**, The University of Birmingham, Birmingham, 2008.
- [105] FEWELL, M.P.; MITCHELL, D.R.G; PRIEST, J.M.; SHORT, K.T.; COLLINS, G.A., The nature of expanded austenite, **Surface Coatings and Technology**, v. 131, p. 300-306, 2000.
- [106] LI, C.X.; BELL, T.; DONG, H., A study of active screen plasma nitriding, **Surface Engineering**, v. 18, p. 174-181, 2002.
- [107] LAMPE, T.; EISENBERG, S.; LAUDIEN, G., Compound layer formation during plasma nitriding and plasma nitrocarburising, **Surface Engineering**, v. 9, p. 69-76, 1993.
- [108] ALVES, C.; ARAÚJO, O.F.; RIBEIRO, M.R., Comparison of plasma-assisted nitriding techniques, **Encyclopedia of Tribology**, Springer, p. 402-409, 2013.
- [109] BELL, T.; DEARNLEY, P.A., Enviromental issues in surface engineering and related industrial sectors, **Surface Engineering**, v. 10, p. 123-128, 1994.

- [110] MARCHEV, K. et al. The metastable m phase layer on ion-nitrided austenitic stainless steels: Part 2: crystal structure and observation of its two-directional orientational anisotropy. **Surface Coatings and Technology**, v. 113, p. 67-70, 1999.
- [111] LI, X.Y., Low temperature plasma nitriding of 316 stainless steel - Nature of Sphae and its thermal stability. **Surface Engineering**, v.17, p. 147-152, 2001.
- [112] LI, X.Y. e SUN, Y. Transmission electron microscopy study of S phase in low temperature plasma nitrided 316 stainless steel. in **Stainless Steel 2000: Thermochemical Surface Engineering of Stainless Steel**, T. Bell and K. Akamatsu, Editors, Maney: Osaka, Japan. p. 215-228, 2000.
- [113] CHRISTIANSEN, T. e SOMMERS, M. A. J. Low temperature gaseous nitriding and carburising of stainless steel. **Surface Engineering**, v. 21, p. 445-455, 2005.
- [114] LEYLAND, A. et al. Low temperature plasma diffusion treatment of stainless steels for improved wear resistance. **Surface Coatings and Technology**, v.62, p. 608-617, 1993.
- [115] TSCHIPTSCHIN, A. P.; PINEDO, C. E. Estrutura e propriedades do aço inoxidável austenítico AISI 316L Grau ASTM F138 nitretado sob plasma à baixa temperatura. **Revista Escola d e Minas**, v. 63, n. 1, p. 137-141, Mar. 2010.
- [116] SUN, Y.; LI, X.; BELL, T. X-ray diffraction characterization of low temperature plasma nitrided austenitic stainless steels. **Journal of Materials Science**. v. 34, p. 4793-4802, 1999.
- [117] PICARD, S. et al. Corrosion behaviour, microhardness and surface characterisation of low energy, high current ion implanted austenitic stainless steel. **Materials Science and Engineering**, v. 303, 0, 163-172, 2001.
- [118] SUN, Y.; LI, X.; BELL, T. Low temperature plasma carburising of austenitic stainless steels for improved wear and corrosion resistance. **Surface Engineering**. v. 15(1), p.49-54, 1999.
- [119] OZTURK, O. e WILLIAMSON, D. L. Phase and composition depth distribution analyses of low energy, high flux N implanted stainless steel. **Journal Applied Physics**, v.77, p. 3839-3850, 1995.
- [120] BLAWERT, C., et al., Nitrogen and carbon expanded austenite produced by PI3 **Surface Coatings and Technology**, v. 136, p. 181-187, 2001.
- [121] XU, X., et al., Phase depth distribution characteristics of the plasma nitrided layer on AISI 304 stainless steel. **Surface Coatings and Technology**, v.162, p. 242-247, 2003.
- [122] PATERSON, M. S. Xray diffraction by face centered cubic crystals with deformation faults. **Journal of Applied Physics**, v. 23, p. 805-811, 1952.

- [123] SUN, Y.; CHIN, L. Y. Residual stress evolution and relaxation in carbonitride layers on AISI 316 austenitic stainless steel. **Surface Engineering**, v. 18, p. 443-447, 2002.
- [124] BORGIOLI, F. et al. Glow discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 2474-2480, 2005.
- [125] BUHAGIAR, J. **Plasma surface engineering and characterisation of biomedical stainless steels**. 2008. 311 p. Thesis for the degree of Doctor of Philosophy –School of Metallurgy and Materials, University of Birmingham, Birmingham.
- [126] LI, X. Y. et al. Microstructural characterization of a plasma carburised low carbonitride Co-Cr alloy. **Surface Engineering**, v. 23, p. 45-51, 2007.
- [127] CHIU, L. H. et al. Microstructure and properties of active screen plasma nitrided duplex stainless steel. **Materials and Manufacturing Processes**, v.25, p. 316-323, 2010.
- [128] PINEDO, C.E.; VARELA, L.B.; TSCHIPTSCHIN, A.P. Low-temperature plasma nitriding of AISI F51 duplex stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 232, p. 839-843, 2013.
- [129] WILLIAMSON, D.L.; DAVIS, J.A.; WILBUR, P.J. Effect of austenitic stainless steel composition on low-energy, high-flux, nitrogen ion beam processing. **Surface and Coatings Technology**, v. 103-104, p. 178-184, 1998.
- [130] ALLEN, C. et al., The fretting fatigue behaviour of plasma nitrided AISI 316 stainless steel. **Stainless Steel 2000: Thermochemical Surface Engineering of Stainless Steel**, T. Bell and K. Akamatsu, Editors. Maney: Osaka, Japan. p.353-360, 2000.
- [131] CHESCHINI, L. e MINAK, G. Fatigue behaviour of low temperature carburised AISI 316L austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, p. 1778-1784, 2008.
- [132] DONG, H.; BELL, T.; LI, C. X. European patent no. EP1499755, Priority 29 April 2002.
- [133] WANG, Q.; ZHANG, L.; SHEN, H. Microstructure analysis of plasma nitrided cast/forged CoCrMo alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, p. 2654-2660, 2010.
- [134] WANG, Q.; HUANG, C.; ZHANG, L. Microstructure and tribological properties of plasma nitriding cast CoCrMo alloys. **J. Materials Science Technology**, v. 28, p. 60-66, 2012.
- [135] CHEN, J. et al. Improving the wear properties of Stellite 21 alloy by plasma surface alloying with carbonitride and nitrogen. **Wear**, v.264, p. 157-165, 2008.
- [136] LUTZ, J.; GERLACH, J. W.; MÄNDL, S. PIII nitriding of fcc-alloys containing Ni and Cr, **Physica Status Solidi**, v. 205 A, p. 980-984, 2008.

- [137] LIU, R. et al. Surface modification of a medical grade Co-Cr-Mo alloy by low temperature plasma surface alloying with nitrogen and carbon, **Surface and Coatings Technology**, v. 232, p. 906-911, 2013.
- [138] LIU, R. Surface Modification of ASTM F-1537 Co-Cr alloy by low temperature plasma surface alloying. 2013. 108 p. Thesis for the degree of Master of Research-University of Birmingham, Birmingham.
- [139] MESA, D. H.; PINEDO, C.E.; TSCHIPTSCHIN, A.P., Improvement of the cavitation erosion resistance of UNS S31803 stainless steel by duplex treatment. **Surface Coatings Technology**, v. 205, p. 1552-1556, nov 2010.
- [140] ESPITIA, L.A.; DONG, H. LI, X.; PINEDO, C.E.; TSCHIPTSCHIN, A.P., Cavitation erosion resistance and wear mechanisms of active screen low temperature plasma nitrided AISI 410 martensitic. **Wear**, v. 332-333, p. 1070-1079, 2015.
- [141] JIMÉNEZ, L. B. V. **Estudo dos micromecanismos de dano por cavitação em aço inoxidável UNS S 31803 de alto teor de nitrogênio com e sem encruamento**. 2014, 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.
- [142] SAGE, M. e GUILLAUD, C. Méthode d'analyse quantitative des variétés allotropiques du cobalto par le rayons X. **Revue de metallurgie**, v.47, p. 139-145, 1950.
- [143] MA, Q. e CLARKE, D. R. Size dependent hardness of silver crystals. **Journal of Materials Research**, v. 10, p. 853-863, 1995.
- [144] LIU, Y. e NGAN, A. H. W. Depth dependence of hardness in copper single crystals measured by nanoindentation. **Scripta Materialia**, v. 44, p. 237-241, 2001.
- [145] STELMASHENKO, N. A. et al. Microindentations on W and Mo oriented single crystals: An STM study. **Acta Metallurgica et Materialia**, v.41, p. 2855-2865, 1993.
- [146] ELMUSTAFA, A. A. e STONE, D. S. Indentation size effect in polycrystalline FCC metals. **Acta Materialia**, v. 50, p. 3641-3650, 2002.
- [147] GRAÇA, S.; COLAÇO, R.; VILLAR, R. Indentation size effect in nickel and cobalto laser claddings. **Surface and Coatings Tecnology**, v.202, p. 538-548, 2007.
- [148] SANGWALL, K.; SUROWSKA, B.; BLAZIAK, P. Analysis of indentation size effect in the microhardness measurement of some cobalt-based alloys. **Materials Chemistry and Physics**, v.77, p. 511-520, 2002.
- [149] MAYO, M et al. Mechanical properties of nanophase TiO₂ as determined by nanoindentation. **Journal of Materials Research**, v.5, p. 1073-1082, 1990.
- [150] Wu et al. $\gamma \rightarrow \epsilon$ martensite transformation and twinning deformation in fcc cobalt during surface mechanical attrition treatment. **Scripta Materialia**, v.52, p. 547-551, 2005.