

Marcio Gustavo Di Vernieri Cuppari

**Relação entre microestrutura e resistência à cavitação  
de ligas fundidas baseadas no sistema quaternário  
Fe-Cr-Ni-C**

Tese apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para a obten-  
ção do título de Doutor em Engenharia

CONSULTA  
FT-1738

São Paulo  
2002

Marcio Gustavo Di Vernieri Cuppari

**Relação entre microestrutura e resistência à cavitação  
de ligas fundidas baseadas no sistema quaternário  
Fe-Cr-C-Ni**

Tese apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para a obten-  
ção do título de Doutor em Engenharia

Área de concentração:  
Engenharia Mecânica  
Orientador:  
Prof. Dr. Amilton Sinatora

*A Patrícia e Cadu*  
*A meus pais*

## **Agradecimentos**

Ao orientador Prof. Dr. Amilton Sinatora pela orientação e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Deniol K. Tanaka pelas discussões e apoio ao longo do período de realização deste trabalho

Ao Prof. Dr. Roberto Martins de Souza pelo auxílio na simulação por elementos finitos e pelas discussões e sugestões.

Ao Prof. Dr. Cláudio Geraldo Schön do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP pelo auxílio na utilização do ThermoCalc.

A Luís Galego Martinez Correia do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN pela realização das medidas de difração de raios X.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas IPT, em especial ao agrupamento de fundição pela elaboração das ligas e apoio indispensável na realização deste trabalho.

A todos do Laboratório de Fenômenos de Superfície que contribuíram direta ou indiretamente para este trabalho e em especial a Marcio Matos dos Santos.

O autor também agradece à FAPESP pela bolsa 97/12512-1 que permitiu que este trabalho fosse realizado.

## Resumo

Desde o início da década de 70, sabe-se que a resistência à cavitação de um material depende fundamentalmente de sua microestrutura. Desde então, conduz-se uma intensa pesquisa para determinar qual característica microestrutural controla a resistência à cavitação. A transformação martensítica, energia de defeito de empilhamento e a presença de uma segunda fase são exemplos de parâmetros que influem a resistência à cavitação de um material. Dentre estas, a presença de uma segunda fase recebeu pouca atenção na literatura. O objetivo deste trabalho é estudar o efeito de uma segunda fase dura (carbonetos) na resistência à cavitação de ligas fundidas baseadas no sistema Fe-Cr-Ni-C. Dois grupos principais de ligas foram ensaiados: um com teor de cromo de 35% e outro com 25% e para cada um destes grupos variaram-se os teores de níquel e carbono. Com mudança de composição química foi possível variar a fração volumétrica e a morfologia de carbonetos precipitados. A microestrutura bruta de fundição de todas as ligas era composta por matriz austenítica e carbonetos ( $M_7C_3$  ou  $M_{23}C_6$ ) formados durante a solidificação. O carboneto presente nas ligas com 25% de cromo era o  $M_7C_3$  enquanto que para as ligas com 35% de cromo o carboneto era o  $M_{23}C_6$ . Os ensaios de cavitação foram realizados em equipamento ultrassônico utilizando água destilada e mostraram que as ligas com 35% de cromo apresentaram um desempenho melhor, comparado ao grupo de 25% de cromo. A observação das superfícies de desgaste indicou que a perda de massa nas ligas do grupo com 25 e 35% de cromo acontece por meio de dois mecanismos devido à diferença na morfologia de carbonetos presentes em cada um destes grupos. Para compreender melhor o efeito da fração volumétrica e da morfologia dos carbonetos, a distribuição de tensão entre esta fase e a matriz foi calculada por meio de simulações utilizando o método dos elementos finitos (MEF). As malhas utilizadas na simulação foram geradas a partir de micrografias digitalizadas utilizando o programa OOF. Os resultados da simulação mostraram que a tensão não se distribui de maneira uniforme na microestrutura, sendo que as fases mais duras são submetidas à maiores níveis de tensão. As propriedades mecânicas da matriz foram medidas por meio de ensaios de dureza instrumentados e permitiram obter uma correlação entre desgaste e estas propriedades uma vez estabelecido o mecanismo atuante.

## Abstract

Since the early 1970's, it has been realized that the microstructure of a material plays a key role on its cavitation resistance. Since then, research has been conducted to determine which microstructural feature controls the cavitation resistance. Some of these features are martensitic transformation, stacking fault energy and the presence of a second phase. Among them, the effect of a second phase in the microstructure has received little attention. This work is concerned with the effect of a hard second phase on the cavitation erosion resistance of cast Fe-Cr-Ni-C alloys. Two main groups were tested: one with chromium content of 25% and a second one with 35%. Several compositions were tested in each group, varying the contents of carbon and nickel. By changing the chemical composition, it was possible to change the carbide fraction and morphology. The cast microstructure obtained for all alloys is an austenitic matrix with carbides ( $M_7C_3$  and  $M_{23}C_6$ ) formed during the solidification. The cavitation tests were performed in an ultrasonic equipment using distilled water. The results showed that alloys with 35% of chromium content had a better cavitation resistance, due to a finer carbide morphology. To better understand the role of carbide morphology, the stress distribution between the matrix and the carbide was calculated by finite element modeling (FEM) analysis. The meshes used in the simulations were generated based on the microstructure of the material itself using the software OOF. The FEM analysis showed a different stress distribution between the matrix and the carbides and the latter withstand higher stress levels than the former. Using instrumented hardness tests it was possible to measure the matrix mechanical properties and correlate these properties with the mass loss once the wear mechanism is established.

## Lista de Símbolos

$P$ :	pressão hidrostática
$p_0$ :	pressão interna inicial da bolha
$p_{int}$ :	pressão interna da bolha
$p_R$ :	pressão na interface bolha/líquido
$p$ :	pressão no líquido à distância $r$
$R_0$ :	raio inicial da bolha
$R_{min}$ :	raio mínimo atingido pela bolha
$R$ :	raio instantâneo da bolha
$r$ :	distância ao centro da bolha ( $r > R$ )
$U$ :	velocidade interface bolha/líquido
$u$ :	velocidade do líquido à distância $r$
$t$ :	tempo
$\Delta t$ :	intervalo de tempo
$\tau$ :	tempo necessário para o colapso total da bolha
$W$ :	trabalho de compressão
$E_c$ :	energia cinética
$V$ :	volume
$\beta$ :	constante
$\rho$ :	densidade
$z$ :	relação entre raios
$\mu$ :	viscosidade dinâmica
$\eta$ :	tensão superficial
$\xi$ :	energia transferida ao material durante a cavitação
$F$ :	carga de impacto no colapso
$c$ :	velocidade do som
$\sigma_y$ :	tensão de escoamento
$\sigma_G$ :	tensão necessária para vencer a resistência do reticulado cristalino à movimentação de discordâncias

$\sigma^*$ :	tensão necessária para vencer as barreiras de curto alcance
$\Delta G$ :	energia de ativação para uma discordância vencer uma barreira
$\bar{\epsilon}$ :	taxa de deformação
$\bar{\epsilon}_0$ :	taxa de deformação de referência
$k$ :	constante de Boltzman
$\sigma_r$ :	tensão a deformação $r$
$\sigma_{3,3\%}$ :	tensão a 3,3% de deformação
$n$ :	coeficiente de encruamento
$\epsilon$ :	deformação
$Q$ :	carga de penetração
$Q_m$ :	carga máxima de penetração
$H$ :	dureza
$h$ :	profundidade de penetração
$h_m$ :	profundidade máxima de penetração
$h_f$ :	profundidade de penetração após recuperação elástica
$h_r$ :	profundidade de penetração efetiva
$A$ :	área de contato entre penetrador e amostra
$A_m$ :	área máxima de contato entre penetrador e amostra
$E_r$ :	módulo de elasticidade reduzido
$a$ :	raio da área de contato circular
$\epsilon_y$ :	deformação no escoamento
$\epsilon_r$ :	deformação plástica acumulada além do escoamento
$E$ :	módulo de elasticidade
$\nu$ :	coeficiente de Poisson
$K_{Ic}$ :	tenacidade à fratura
$d$ :	tamanho crítico da trinca
$f$ :	constante que depende da geometria da trinca

# Lista de Figuras

1.1	Exemplo do desgaste provocado pela cavitação em turbina hidráulica .	16
2.1	Representação esquemática da bolha em fluido incompressível e não viscoso . . . . .	20
2.2	Velocidade de colapso em função do raio inicial $R_0$ calculadas utilizando o modelo de Rayleigh ( $p_0 = 0$ ) e considerando a presença de gases e vapores para diversos valores de pressão interna . . . . .	23
2.3	Velocidades de colapso em função do raio inicial $R_0$ utilizando o modelo de Rayleigh ( $p_0 = 0$ ) e a compressão isotérmica de gases e vapores para diversos valores de pressão interna . . . . .	25
2.4	Campo de pressão advindo do colapso da bolha calculado com auxílio da equação 2.23. . . . .	28
2.5	Solução das equações de movimento considerando a compressibilidade do líquido conforme o modelo de Gilmore [15] . . . . .	30
2.6	Formação de ondas de choque no colapso de uma bolha esférica . . .	30
2.7	Formação de microjato no colapso de uma bolha . . . . .	32
2.8	Curvas de perda massa esquemáticas obtidas em ensaios de cavitação. Região I: período de incubação; Região II: regime permanente; Região III: diminuição do desgaste . . . . .	34
2.9	Evolução da tensão residual de uma amostra submetida à cavitação [39] . . . . .	35
2.10	Superfície de amostras de alumínio desgastadas em ensaio de cavitação [55]. . . . .	41
2.11	Dano por cavitação em amostra de ferro [55]. . . . .	42
2.12	Efeito da morfologia da grafita na resistência à cavitação de ferros fundidos . . . . .	47
2.13	Ataque preferencial da fase ferrítica em aço inoxidável duplex [90] . .	47

4.1	Representação esquemática do ensaio de cavitação . . . . .	55
4.2	Representação esquemática da curva de carga versus profundidade em ensaio de dureza instrumentado . . . . .	57
4.3	Efeitos de afundamento e empilhamento de material ao longo do penetrador em um ensaio de dureza . . . . .	58
4.4	Resultado da interpolação de pontos da tabela 4.3 por meio da equação 4.3. . . . .	59
4.5	Curva tensão deformação esquemática para um material elasto-plástico que apresenta encruamento parabólico [98] . . . . .	62
4.6	Descrição esquemática do processo de “shot-peening” [100] . . . . .	65
4.7	Carregamento aplicado na simulação da microestrutura . . . . .	66
5.1	Diagramas de equilíbrio calculados para sistemas com 25% de cromo e teores de níquel de 15% (A) e 25% (B) . . . . .	68
5.2	Resultado do ensaio de análise térmica diferencial (DTA) para a liga 7 com 25%Ni-1,17%C . . . . .	70
5.3	Microestrutura da liga 7 com 25%Ni-1,17%C. (Grosbeck 200X) . . . . .	71
5.4	Microestrutura da liga 8 com 15% - 1,18%C. (Grosbeck 200X) . . . . .	72
5.5	Difração de raios X para a liga 7 com 25%Ni-1,17%C . . . . .	72
5.6	Difração de raios X para a liga 8 com 15% - 1,18%C . . . . .	73
5.7	Resultado do ensaio de análise térmica diferencial para a liga 10 (2,43C-25Cr-25Ni) . . . . .	74
5.8	Microestruturas da liga 10 com 2,43% C e 25,82% Ni (Grosbeck 100X) 74	
5.9	Zona de crescimento acoplado para ligas hipereutéticas do sistema Fe-Cr-C . . . . .	75
5.10	Microestrutura da liga 11 com 2,41% C e 15,49% Ni (Grosbeck 200X) 76	
5.11	Difração de raios X para a liga 10 com 2,43% C e 25,82% Ni . . . . .	76
5.12	Difração de raios X para a liga 11 com 2,41% C e 15,49% Ni . . . . .	77
5.13	Resultado do ensaio de análise térmica diferencial (DTA) para a liga 3 77	
5.14	Microestrutura da liga 3 com 25% níquel 1,92% de carbono. (Marble 200 X) . . . . .	78
5.15	Microestrutura da liga 4 com 15% de níquel e 1,85% de carbono. (Marble 200 X) . . . . .	79
5.16	Difração de raios X para a liga 3 com 25% níquel 1,92% de carbono . 79	
5.17	Difração de raios X para a liga 4 com 15% de níquel e 1,85% de carbono 80	

*LISTA DE FIGURAS*

10

5.18 Diagrama de estrutura para ligas do sistema Fe-Cr-C-Ni com 25% de cromo . . . . .	80
5.19 Diagramas de equilíbrio calculados para o sistema Fe-Cr-Ni-C para teores de cromo de 35% e 15% níquel (A) e 25% (B) . . . . .	81
5.20 Resultado do ensaio de análise térmica diferencial (DTA) para a liga 5 (35% Cr-25% Ni-1,21% C). . . . .	83
5.21 Microestrutura da liga 5 com 25% de níquel e 1,21% de carbono (Ataque Groesbeck - 100 X) . . . . .	84
5.22 Difração de raios X para a liga 5 com 25% de níquel e 1,21% de carbono	84
5.23 Microestrutura da liga 6 com 15% de níquel e 1,13% de carbono (Ataque Behara II + Groesbeck - 200 X) . . . . .	86
5.24 Microestrutura da liga 6 com 15% de níquel e 1,13% de carbono (Ataque Behara II + Groesbeck - 500 X) . . . . .	87
5.25 Difração de raios X para a liga 6 com 15% de níquel e 1,13% de carbono	87
5.26 Microestruturas das ligas 1 com 25% de níquel e 1,98% (Ataque Groesbeck - 200X) . . . . .	88
5.27 Resultado do ensaio de análise térmica diferencial para a liga 2 (35% Cr-15% Ni-1,97% C). . . . .	89
5.28 Microestrutura da liga 2 com 15% de níquel e 1,97% de carbono. (Ataque Groesbeck - 200X) . . . . .	90
5.29 Difração de raios X para a liga 1 com 25% de níquel e 1,98% de carbono	90
5.30 Difração de raios X para a liga 2 com 15% de níquel e 1,97% de carbono	91
5.31 Microestrutura da liga 9 com 15% níquel e 2,43% de carbono (Groesbeck 200X) . . . . .	91
5.32 Difração de raios X para a liga 9 com 15% de níquel e 2,37% de carbono	92
5.33 Curvas de perda de massa obtidas para as ligas do grupo com 25% de cromo . . . . .	98
5.34 Curvas de perda de massa obtidas para as ligas do grupo com 35% de cromo . . . . .	99
5.35 Relação entre fração volumétrica média de carbonetos e perda de massa para as ligas estudadas . . . . .	102
5.36 Amostra da liga 10 após 1 minuto (A) e 10 minutos (B) de ensaio . .	104
5.37 Distribuição da tensão máxima principal nos carbonetos da liga 10 (0,13% de deformação) . . . . .	105
5.38 Distribuição da tensão máxima principal na matriz da liga 10 (0,13% de deformação) . . . . .	106

*LISTA DE FIGURAS*

11

5.39	Micrografia da liga 3 após 1 e 20 minutos de ensaio . . . . .	106
5.40	Relação entre tensão de escoamento da matriz e resistência ao desgaste para ligas com 25% de cromo . . . . .	108
5.41	Liga 5 após 1 hora de ensaio (1000 X) . . . . .	109
5.42	Formação de trincas na amostra da liga 5 após 90 minutos de ensaio (MEV) . . . . .	110
5.43	Arrancamento de material no contorno de célula eutética da liga 2 após 60 minutos de ensaio (MEV) . . . . .	111
5.44	Superfície da liga 2 após 10 horas de ensaio onde é possível observar a presença de carbonetos . . . . .	111
5.45	Tensão máxima principal para os carbonetos da liga 8 (0,13% de deformação) . . . . .	112
5.46	Tensão máxima principal para os carbonetos (0,13% de deformação) . . . . .	113
5.47	Tensão de Mises para a matriz (0,13% de deformação) . . . . .	114
5.48	Relação entre desgaste e coeficiente de encruamento para as ligas com carbonetos $M_{23}C_6$ . . . . .	115
5.49	Relação entre desgaste e dureza da matriz para as ligas com carbonetos $M_{23}C_6$ . . . . .	116
5.50	Quadro resumo dos resultados de desgaste . . . . .	117

## Lista de Tabelas

2.1	Relação entre energia de falha de empilhamento (EFE) e resistência à cavitação (CER) para o cobre e suas ligas (referência [57]) . . . . .	41
2.2	Resultados de perda de massa e fases transformadas para Stellite 6B após 40 horas [64] . . . . .	44
2.3	Resultados de perda de massa e fases transformada para aços TRIP e austeníticos [64] após 50 horas de ensaio . . . . .	45
4.1	Composição química (% em massa) das ligas obtidas . . . . .	51
4.2	Composição dos ataques metalográficos . . . . .	52
4.3	Correlação entre área de contato e profundidade de penetração obtida por simulações numéricas [93] . . . . .	59
4.4	Módulo de elasticidade e coeficiente do Poisson do penetrador utilizado nos ensaios de dureza . . . . .	61
5.1	Dureza das ligas, fração de carbonetos, microdureza e propriedades elasto-plásticas da austenita . . . . .	92
5.2	Valores de dureza das ligas (HV) . . . . .	93
5.3	Fração volumétrica de carbonetos (valores em %) . . . . .	93
5.4	Dureza da matriz (valores em GPa) . . . . .	94
5.5	Valores de dureza e módulo de elasticidade para os carbonetos $M_7C_3$ (* primário) . . . . .	94
5.6	Módulo de elasticidade da matriz (valores em GPa) . . . . .	95
5.7	Tensão de escoamento da matriz (valores em GPa) . . . . .	96
5.8	Coefficiente de encruamento da matriz . . . . .	96
5.9	Comparação entre os valores de tensão de escoamento e coeficiente de encruamento calculados conforme descrito na referência [98] e conforme proposto neste trabalho (* valores calculados conforme proposto na referência [98]) . . . . .	97

LISTA DE TABELAS

13

5.10	Comparação entre valores de propriedades elasto-plásticas da austenita das ligas 5 e 8 antes e após encruamento . . . . .	97
5.11	Taxas de desgaste obtidas em ensaio de cavitação para diversos materiais (* amostras ensaiadas para comparação, exceto as referenciadas)	99
5.12	Coefficientes de correlação ( $r^2$ ) entre perda de massa e propriedades mecânicas . . . . .	100
5.13	Valores médios de perda de massa, fração volumétrica de carbonetos e dureza . . . . .	101
5.14	Valores de perda de massa, fração volumétrica e morfologia de carbonetos obtidos para as ligas em estudo . . . . .	102
5.15	Coefficientes de correlação ( $r^2$ ) entre perda de massa e propriedades mecânicas da matriz das ligas do grupo de 25% de cromo com carbonetos $M_7C_3$ . . . . .	107
5.16	Coefficientes de correlação ( $r^2$ ) entre perda de massa e propriedades mecânicas da matriz das ligas com carbonetos $M_{23}C_6$ . . . . .	114

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>Revisão bibliográfica</b>	<b>19</b>
2.1	Colapso de bolhas esféricas em fluidos incompressíveis . . . . .	19
2.1.1	Modelo de Rayleigh . . . . .	19
2.1.2	Influência de gases e vapores no interior da bolha . . . . .	22
2.1.3	Determinação do campo de pressão externo . . . . .	26
2.1.4	Efeito da viscosidade e tensão superficial . . . . .	27
2.2	Colapso de bolhas esféricas em fluidos compressíveis . . . . .	29
2.3	Colapso de bolhas não esféricas . . . . .	31
2.4	Colapso de nuvens de bolhas . . . . .	32
2.5	Desgaste por cavitação . . . . .	33
2.5.1	Métodos de ensaio . . . . .	33
2.5.2	Modelos de desgaste . . . . .	35
2.5.3	Análise de curvas de laboratório . . . . .	35
2.5.4	Correlação entre resistência ao desgaste por cavitação e propriedades mecânicas . . . . .	37
2.6	Resistência de metais e ligas ao desgaste por cavitação . . . . .	38
2.6.1	Deformação sob altas taxas de carregamento . . . . .	38
2.6.2	Resistência à cavitação dos metais CFC . . . . .	40
2.6.3	Resistência à cavitação dos metais CCC . . . . .	42
2.6.4	Resistência à cavitação dos metais HC . . . . .	43
2.6.5	Efeito da transformação de fase na resistência ao desgaste por cavitação . . . . .	43
2.6.6	Resistência à cavitação de materiais polifásicos . . . . .	46
<b>3</b>	<b>Objetivo</b>	<b>50</b>

<i>SUMÁRIO</i>	15
<b>4 Materiais e Métodos</b>	<b>51</b>
4.1 Obtenção das ligas . . . . .	51
4.2 Dureza . . . . .	52
4.3 Microscopia óptica e eletrônica de varredura . . . . .	52
4.4 Difração de raios X . . . . .	53
4.5 Ensaio de análise térmica diferencial - DTA . . . . .	53
4.6 Simulação do sistema quaternário Fe-Cr-Ni-C . . . . .	53
4.7 Ensaio de cavitação . . . . .	54
4.8 Propriedades mecânicas dos microconstituintes . . . . .	56
4.9 Simulação por elementos finitos da microestrutura . . . . .	64
<b>5 Resultados e discussão</b>	<b>67</b>
5.1 Microestruturas de solidificação . . . . .	67
5.1.1 Sistemas com 25% de cromo . . . . .	68
5.1.2 Sistemas com 35% de cromo . . . . .	81
5.2 Propriedades mecânicas dos microconstituintes . . . . .	92
5.2.1 Dureza e fração volumétrica . . . . .	92
5.2.2 Propriedades elasto-plásticas . . . . .	95
5.3 Ensaio de cavitação . . . . .	98
5.3.1 Resultados de perda de massa . . . . .	98
5.3.2 Comparação entre taxas de desgaste . . . . .	98
5.3.3 Relação entre resistência à cavitação e a microestrutura . . . . .	101
5.3.4 Mecanismos de desgaste . . . . .	103
5.3.4.1 Ligas com carbonetos $M_7C_3$ . . . . .	103
5.3.4.2 Ligas com carbonetos $M_{23}C_6$ . . . . .	108
<b>6 Conclusões</b>	<b>118</b>
<b>7 Trabalhos futuros</b>	<b>120</b>

# Capítulo 1

## Introdução

O desgaste por cavitação é um fenômeno que ocorre em máquinas hidráulicas como turbinas e bombas e é capaz de provocar um dano muito acentuado em intervalos de tempo relativamente pequenos. O desgaste provocado é muito localizado e o seu aspecto é descrito como o de uma superfície corroída como se observa na figura 1.1.

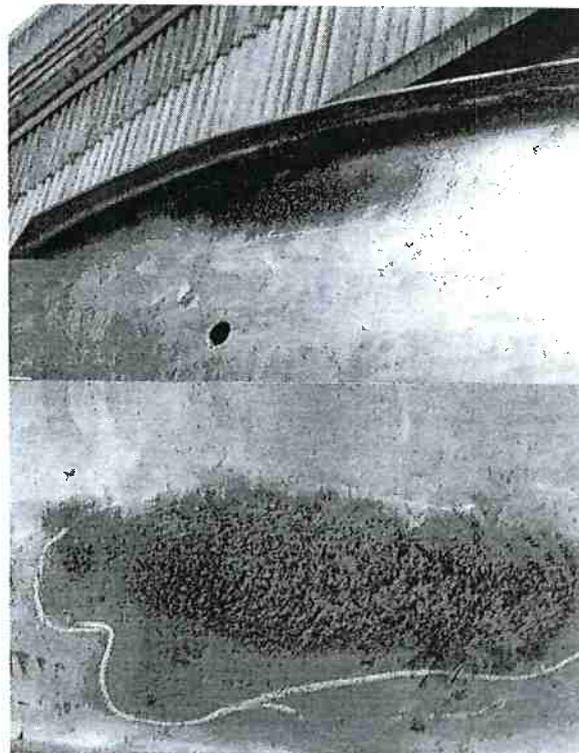


Figura 1.1: Exemplo do desgaste provocado pela cavitação em turbina hidráulica

A cavitação e o desgaste que ela provoca eram fenômenos não explicados até 1915, quando a marinha inglesa nomeou uma comissão para estudar a destruição das hélices

de navio. A conclusão desta comissão foi a de que o desgaste era provocado por repetidos “golpes hidráulicos resultantes do colapso de cavidades”. Estas cavidades são, na verdade, pequenas bolhas que se formam devido a uma redução localizada de pressão no líquido durante o escoamento. Em algumas situações, esta redução de pressão provoca a vaporização de pequenas porções do líquido formando bolhas que são arrastadas pelo escoamento. Ao atingirem regiões de pressão mais alta, estas bolhas sofrem um colapso violento provocando o desgaste de superfícies próximas. Diferentemente do que acontece na erosão, o dano ao material acontece mesmo que não existam partículas sólidas no escoamento.

A dinâmica de formação e colapso de bolhas, assim como o desgaste associado, são tópicos extensivamente estudados. Porém, nem todos os aspectos da cavitação são entendidos. Após quase cem anos de pesquisa neste campo, conhecemos em detalhe o complexo ciclo de crescimento e colapso de uma bolha por meio de medidas experimentais e simulações numéricas. Contudo, o desgaste é efetivamente provocado por um agregado de bolhas e a modelagem do comportamento deste agregado (também chamado de nuvem) está longe de ser completa. Os mecanismos exatos pelos quais ocorre o desgaste são ainda menos compreendidos.

De maneira geral pode-se lidar de duas formas com a cavitação: projetar máquinas hidráulicas evitando zonas de baixa pressão que possam iniciar a nucleação das bolhas ou utilizar materiais mais resistentes.

Hoje, as melhorias no projeto esbarram nas limitações impostas pelos materiais comumente utilizados. Dentre estes, pode-se citar os aços inoxidáveis austeníticos e martensíticos devido à sua boa relação custo benefício. Porém, em situações extremas, a utilização destes aços não é suficiente e é necessário empregar materiais mais resistentes como as ligas de cobalto, que tem a desvantagem de apresentar alto custo. Nesta situações podem ser utilizados revestimentos tanto de ligas de cobalto como aços inoxidáveis nas regiões mais sujeitas à cavitação de turbinas [1].

Uma alternativa à utilização de aços inoxidáveis austeníticos ou martensíticos é o emprego de aços inoxidáveis duplex. Este aço apresenta microestrutura bifásica composta por austenita e ferrita em frações volumétrica aproximadamente iguais. Esta microestrutura apresenta melhor combinação entre propriedades mecânicas e resistência à corrosão quando comparado aos aços inoxidáveis convencionais. A crescente demanda por materiais mais resistentes à corrosão e ao desgaste estimulou, em 1988, o surgimento da liga duplex de alto carbono [2]. O aumento do teor de carbono provoca o precipitação de carbonetos modificando a microestrutura original e aumentando a resistência ao desgaste. Porém o efeito de uma segunda fase dura na resistência ao

desgaste por cavitação não foi sistematicamente estudado e recebeu pouca atenção na literatura.

A proposta deste trabalho é estudar o efeito da presença de fases duras precipitadas em uma matriz dúctil na resistência ao desgaste por cavitação. Para tanto, um conjunto de ligas baseadas no sistema Fe-Cr-C-Ni foram fundidas visando a precipitação de carbonetos durante a solidificação. Devido a variação da composição química, foi possível obter ligas com diferentes morfologia e fração volumétrica de carbonetos. Estas ligas foram então ensaiadas em laboratório para a determinação da resistência ao desgaste e estabelecer sua relação com a microestrutura.

## Capítulo 2

### Revisão bibliográfica

A cavitação pode ser definida como o repetido crescimento e colapso de bolhas que surgem durante o escoamento de um líquido. Quando o colapso acontece próximo a uma superfície sólida, este é responsável pelo desgaste conhecido como desgaste por cavitação. Para entendermos o desgaste por cavitação é fundamental conhecer o mecanismo pelo qual o colapso de bolhas em um líquido pode levar ao desgaste de superfícies sólidas. Sobre este tópico existe uma vasta literatura disponível que apresenta análises detalhadas deste fenômeno. A breve revisão que se segue não tem como intuito esgotar o assunto mas sim, apresentar alguns pontos sobre a dinâmica de bolhas que são fundamentais para o entendimento do desgaste que a cavitação provoca. Uma revisão mais completa pode ser encontrada nas referências [3] e [4].

#### 2.1 Colapso de bolhas esféricas em fluidos incompressíveis

##### 2.1.1 Modelo de Rayleigh

O primeiro modelo utilizado para estudar a cavitação é devido à Lorde Rayleigh [5] que em 1917 publicou um trabalho que mostra a capacidade destrutiva do colapso de bolhas esféricas. Consideremos uma bolha esférica inicialmente em repouso em uma massa de líquido infinita, incompressível e não viscosa sob a ação apenas da pressão hidrostática,  $P$ . Seja  $U$  a velocidade da superfície da bolha,  $R$  seu raio no instante  $t$  e  $u$  a velocidade da massa de líquido a uma distância  $r$  qualquer ( $r > R$ ), conforme mostra a figura 2.1.

Como o fluido é incompressível o movimento da massa de líquido é determinado

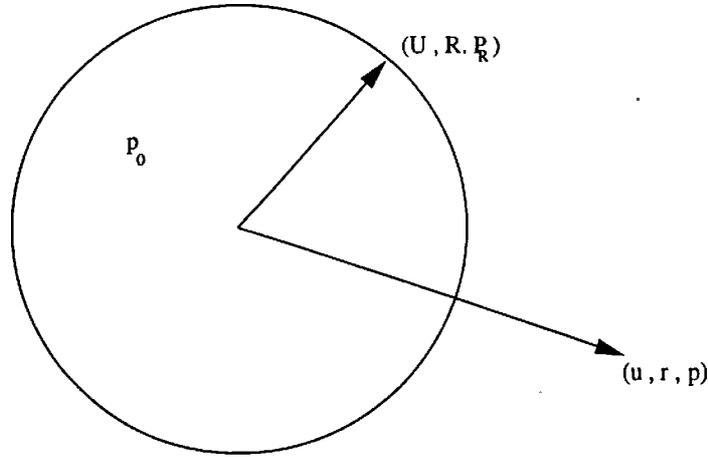


Figura 2.1: Representação esquemática da bolha em fluido incompressível e não viscoso

pelo movimento da superfície da bolha. A equação da continuidade é válida e podemos escrever a equação 2.1:

$$ur^2 = UR^2 = \text{constante} \quad (2.1)$$

Sendo  $\rho$  a densidade do líquido e considerando que a bolha inicialmente sofre expansão, a energia cinética do movimento é dada por:

$$E_c = \int_R^\infty \frac{1}{2} dm u^2 = \frac{1}{2} \rho \int_R^\infty 4\pi r^2 u^2 dr = 2\pi \rho \int_R^\infty r^2 \frac{U^2 R^4}{r^4} = 2\pi \rho U^2 R^3 \quad (2.2)$$

Sendo  $P$  a pressão hidrostática que age sobre a massa de líquido e  $R_0$  o raio inicial da cavidade, o trabalho realizado para expandir a cavidade (desprezando a pressão interna da bolha) é dado por:

$$W = \frac{4}{3} P \pi (R_0^3 - R^3) \quad (2.3)$$

Deve-se observar que a convenção de sinais utilizada aqui é a mesma da termodinâmica, ou seja, se o sistema realiza trabalho sobre o meio o sinal é negativo. Igualando a equação 2.2 e a equação 2.3, obtemos o valor de velocidade da superfície da bolha em função da pressão hidrostática ( $P$ ), densidade ( $\rho$ ) e da relação entre seus raios inicial ( $R_0$ ) e instantâneo ( $R$ ), conforme a equação 2.4.

$$U^2 = \frac{2P}{3\rho} \left( \frac{R_0^3}{R^3} - 1 \right) \quad (2.4)$$

Uma vez que  $U = dR/dt$  pode-se determinar o tempo necessário para o colapso da bolha por meio da equação 2.5:

$$t = \sqrt{\frac{3\rho}{2P}} \int_R^{R_0} \frac{R^{\frac{3}{2}}}{(R_0^3 - R^3)^{\frac{1}{2}}} dR \quad (2.5)$$

O tempo necessário para o colapso total da bolha  $\tau$ , ou seja, o tempo para que o raio instantâneo da bolha se anule ( $R = 0$ ) é dado pela equação 2.6 (conforme Rayleigh [5]):

$$\tau = 0,91468 R_0 \sqrt{\frac{\rho}{P}} \quad (2.6)$$

As equações acima derivadas evidenciam algumas características importantes da dinâmica de colapso. Tomemos como exemplo uma bolha com raio inicial  $R_0 = 1 \text{ mm}$ , que sofre colapso em água ( $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$ ) sob pressão atmosférica normal ( $P = 101325 \text{ N/m}^2$ ). Com o auxílio da equação 2.6 obtemos um tempo para colapso total de aproximadamente  $1 \mu\text{s}$ . Supondo que a bolha atinja um raio cem vezes menor do que o inicial ( $R = 0,01R_0$ ) neste intervalo de tempo, a velocidade de colapso é de aproximadamente  $8200 \text{ m/s}$ . Com estes resultados, observa-se que o colapso de uma bolha acontece muito rapidamente atingindo uma grande velocidade em um curtíssimo intervalo de tempo. Desta forma há uma alta concentração de energia nas imediações do colapso.

Porém, a construção utilizada para este modelo induz um problema conceitual grave. Analisando-se com maior cuidado a equação 2.4, observa-se que a velocidade aumenta indefinidamente com a diminuição do raio. Este resultado absurdo deve-se às hipóteses utilizadas no desenvolvimento do modelo. Todos os fluidos são viscosos, compressíveis e a pressão interna da bolha não pode ser desprezada. No interior da bolha sempre existem vapores devido à própria nucleação e os gases dissolvidos no líquido. Cada um destes fatores altera a dinâmica de colapso e, quando incluídos no modelo, obtém-se-se resultados mais próximos à realidade. Deve-se salientar que embora o modelo de Rayleigh falhe em prever velocidade de colapso de maneira precisa, não viola a lei de conservação de energia. Este modelo mostra que a energia inicialmente distribuída por todo o líquido concentra-se, com o colapso, em uma pequena região gerando altas pressões. Este resultado indica a possibilidade de dano a materiais que estejam nas vizinhanças do colapso. Entretanto, não é possível saber como a energia gerada no colapso é transferida ao material utilizando este modelo

O trabalho de Rayleigh não tem importância somente histórica. Apesar das limi-

tações indicadas acima, é utilizado até hoje em estudos de cavitação e fornece bons resultados até que se atinjam os estágios finais de colapso, onde os fatores inicialmente desprezados passam a ter uma grande influência.

### 2.1.2 Influência de gases e vapores no interior da bolha

No desenvolvimento do modelo de Rayleigh, apresentado no ítem anterior, a pressão interna da bolha foi desprezada. Porém, todos os líquidos apresentam uma certa quantidade de gases dissolvidos e ainda há que se considerar os vapores da própria nucleação. Portanto a pressão interna não pode ser desprezada e deve ser levada em conta no desenvolvimento de modelos mais precisos. Rayleigh levou este fato em consideração e supôs que os vapores ou gases presentes no interior da bolha sofram uma compressão isotérmica durante o colapso. A inclusão desta hipótese no modelo leva a um resultado mais realista. Embora Rayleigh tenha utilizado hipótese de compressão isotérmica dos gases e vapores durante o colapso, uma suposição ainda mais realista seria a de compressão adiabática uma vez que o intervalo de tempo é pequeno para que ocorra a transferência de calor [7].

Se considerarmos que o comportamento dos gases e vapores no interior da bolha pode ser descrito por uma lei do tipo:

$$p_{int}V^\beta = \text{constante} \quad (2.7)$$

e que durante a expansão não ocorra difusão, devemos subtrair da equação 2.3 o valor correspondente ao trabalho de compressão dos gases e vapores. Desta forma, obtemos uma nova expressão para o trabalho:

$$W_{total} = \frac{4}{3}\pi R^3 \left\{ P \left[ \left( \frac{R_0}{R} \right)^3 - 1 \right] - \frac{p_0}{1-\beta} \left[ \left( \frac{R_0}{R} \right)^3 - \left( \frac{R_0}{R} \right)^{3\beta} \right] \right\} \quad (2.8)$$

onde  $p_0$  é pressão interna inicial no interior da bolha. Igualando esta nova equação de trabalho com a equação de energia cinética (equação 2.2), obtemos a seguinte equação de velocidade de colapso:

$$U^2 = \frac{2}{3\rho} \left\{ P \left[ \left( \frac{R_0}{R} \right)^3 - 1 \right] - \frac{p_0}{1-\beta} \left[ \left( \frac{R_0}{R} \right)^3 - \left( \frac{R_0}{R} \right)^{3\beta} \right] \right\} \quad (2.9)$$

Observa-se que nesta equação a velocidade de colapso não cresce indefinidamente com a diminuição do raio. A figura 2.2 apresenta os valores da velocidade de colapso calculados pelo modelo de Rayleigh (equação 2.4) e considerando a presença de gases

e vapores (equação 2.9).

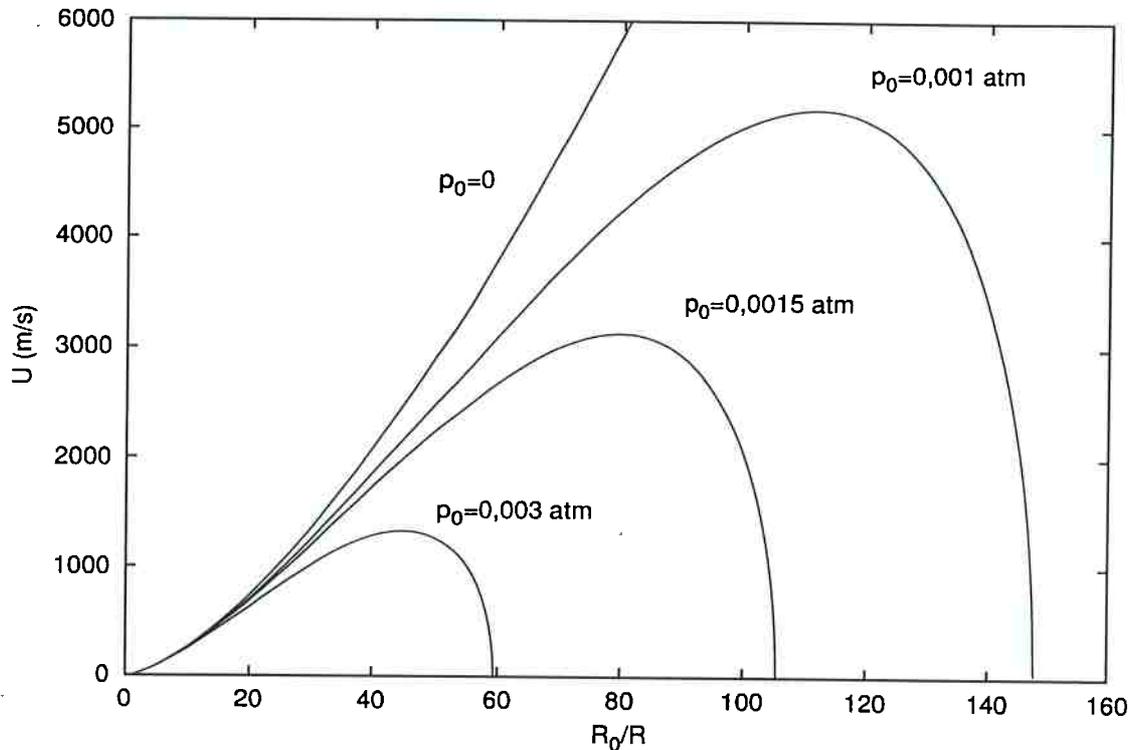


Figura 2.2: Velocidade de colapso em função do raio inicial  $R_0$  calculadas utilizando o modelo de Rayleigh ( $p_0 = 0$ ) e considerando a presença de gases e vapores para diversos valores de pressão interna .

Da figura 2.2 observa-se que, enquanto na teoria de Rayleigh a velocidade cresce indefinidamente com a diminuição do raio, o mesmo não acontece quando consideramos a pressão interna. O modelo de Rayleigh descreve adequadamente o colapso nos estágios iniciais. Com a continuação do colapso a pressão interna da bolha aumenta, o que faz com que a energia necessária para a compressão seja maior, diminuindo a aceleração da interface. Após a velocidade atingir seu valor máximo, esta diminui rapidamente até zero ao atingir um certo raio mínimo. Pequenas variações no valor de pressão interna tem um efeito considerável na velocidade de colapso, sendo esta tanto maior quanto menor o valor da pressão interna e vice versa. A presença de gases e vapores no interior da bolha tende a diminuir ou “frear” o colapso, dissipando uma parte da energia total do sistema por meio do trabalho de compressão.

Segundo Florschuetz e Chao [8] o colapso de uma bolha pode ser classificado em três categorias. No primeiro caso, a pressão no interior da bolha é pequena e o colapso passa a ser controlado pela inércia do líquido. Aqui a velocidade e a pressão aumentam com a continuação do colapso. No segundo caso, o mecanismo dominante é térmico

e a velocidade e a pressão são relativamente pequenas e diminuem com a continuação do colapso. Na terceira categoria os efeitos térmicos e inerciais são importantes.

Uma vez que a velocidade de colapso se anula quando a bolha atinge um raio mínimo, podemos obter a expressão para este raio por meio da equação 2.9. Substituindo na equação 2.9 a relação entre raios inicial e instantâneo:

$$z = \left(\frac{R_0}{R}\right)^3 \quad (2.10)$$

obtemos a equação 2.11:

$$U^2 = \frac{2}{3\rho} \left[ P(z-1) - \frac{p_0}{1-\beta} (z - z^\beta) \right] \quad (2.11)$$

Igualando a zero a equação 2.11 temos:

$$\frac{P(1-\beta)}{p_0} = \frac{z^{\beta-1} - 1}{1 - \frac{1}{z}} \quad (2.12)$$

No início do colapso  $R = R_0$  e no final do colapso  $R \ll R_0$  e, portanto,  $z \rightarrow \infty$  e a equação 2.12 pode ser aproximada como:

$$\frac{P(1-\beta)}{p_0} = z^{\beta-1} - 1 \quad (2.13)$$

O raio mínimo no estágio final de colapso é dado então pela equação 2.14:

$$R_{min} = R_0 \left[ \frac{P}{p_0} (1-\beta) + 1 \right]^{\frac{1}{3(1-\beta)}} \quad (2.14)$$

É interessante observar que com o colapso os gases e vapores presentes no interior da bolha são comprimidos e no instante em que a bolha atinge seu raio mínimo, pode-se atingir altos valores de pressão e temperatura. Os valores calculados para a temperatura [6] no interior da bolha levando em consideração compressibilidade e transferência de calor, apresentam resultados que variam entre 7000 K e 10.000 K. As altas temperaturas presentes no interior da bolha nos estágios finais de colapso, indicam a necessidade da inclusão da condução de calor através da interface bolha/líquido em modelos mais precisos.

A compressão de gases e vapores pode afetar a violência do colapso [9]. As velocidades de colapso mostradas na figura 2.2 são para colapso adiabático ( $\beta = 1,4$ ). Utilizando o mesmo procedimento empregado na determinação da equação 2.9, porém considerando a compressão isotérmica ( $\beta = 1$ ) obtemos uma nova equação de veloci-

dade de colapso:

$$U^2 = \frac{2}{3\rho} \left[ P \left( \frac{R_0^3}{R^3} - 1 \right) - p_0 \frac{R_0^3}{R^3} \ln \frac{R_0^3}{R^3} \right] \quad (2.15)$$

A figura 2.3 mostra a velocidade de colapso calculada com auxílio da equação 2.3 para diferentes valores de pressão interna.

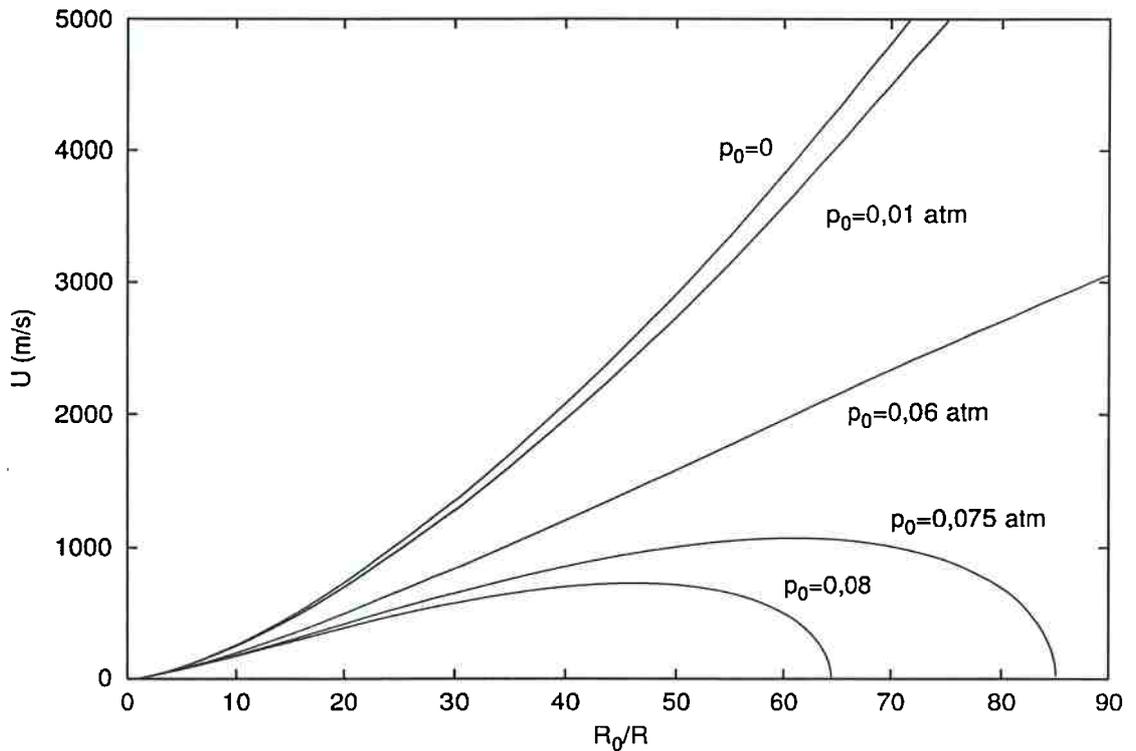


Figura 2.3: Velocidades de colapso em função do raio inicial  $R_0$  utilizando o modelo de Rayleigh ( $p_0 = 0$ ) e a compressão isotérmica de gases e vapores para diversos valores de pressão interna.

Mesmo para pressões internas relativamente altas ( $p_0 = 0,01 \text{ atm}$ ), as velocidades são praticamente as mesmas daquelas calculadas com o modelo de Rayleigh. O raio mínimo atingido pela bolha também é muito menor do que no colapso adiabático. Pode-se concluir que o colapso isotérmico, é muito mais violento do que o colapso adiabático.

A importância da pressão interna da bolha reside no fato de que este fator não só diminui os valores de velocidade, mas afeta diretamente a dinâmica do colapso. Durante o colapso, ocorre escoamento de líquido em direção à bolha criando aumento de pressão na interface bolha/líquido acelerando-a cada vez mais. Como para as velocidades da interface das figuras 2.2 e 2.3 a difusão não deve ser apreciável, os gases e

vapores presentes no interior da bolha são comprimidos a pressões cada vez mais altas o que eventualmente impedirá a continuação do colapso. A partir daí, a bolha volta a crescer novamente de maneira explosiva até atingir seu raio máximo e ocorrer novo colapso. Portanto a bolha efetuará um movimento oscilatório entre duas posições de equilíbrio. Este movimento continuaria indefinidamente se não houvessem mecanismos de amortecimento dissipando a energia. O amortecimento da oscilação ocorre devido aos efeitos da viscosidade, compressibilidade do líquido e efeitos térmicos tais como evaporação ou condensação dos gases e vapores através da interface.

### 2.1.3 Determinação do campo de pressão externo

No ítem anterior viu-se que as velocidades de colapso são bastante altas. Porém nada foi dito sobre as pressões que surgem nas regiões de colapso. O campo de pressões no colapso pode ser determinado a partir da equação de movimento da interface bolha/líquido conforme o procedimento de Noltingk e Neppiras [7].

A equação de Navier-Stokes para fluido não viscoso e incompressível em coordenadas esféricas é [10]:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial r} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} \quad (2.16)$$

Substituindo a equação 2.1 e derivando em relação ao tempo temos:

$$2R \left( \frac{dR}{dt} \right)^2 \frac{1}{r^2} + R^2 \left( \frac{d^2 R}{dt^2} \right) \frac{1}{r^2} - 2R^4 \left( \frac{dR}{dt} \right)^2 \frac{1}{r^5} = -\frac{1}{\rho} \frac{dp}{dr} \quad (2.17)$$

Integrando a equação 2.17:

$$2R \left( \frac{dR}{dt} \right)^2 \int_r^\infty \frac{1}{r^2} dr + R^2 \left( \frac{d^2 R}{dt^2} \right) \int_r^\infty \frac{1}{r^2} dr - 2R^4 \left( \frac{dR}{dt} \right)^2 \int_r^\infty \frac{1}{r^5} dr = -\frac{1}{\rho} \int_p^P dp \quad (2.18)$$

$$2R \left( \frac{dR}{dt} \right)^2 \frac{1}{r} + R^2 \left( \frac{d^2 R}{dt^2} \right) \frac{1}{r} - \frac{1}{2} R^4 \left( \frac{dR}{dt} \right)^2 \frac{1}{r^4} = -\frac{1}{\rho} (P - p) \quad (2.19)$$

Sendo  $p$  a pressão no líquido a uma distância  $r$  qualquer do centro da bolha. Aplicando à equação 2.19 a condição de que quando  $r = R$ ,  $p$  é igual à pressão na interface  $p_R$ , obtém-se a equação diferencial de movimento da interface bolha/líquido obtida por Rayleigh [5]:

$$\frac{3}{2} \left( \frac{dR}{dt} \right)^2 + R \left( \frac{d^2 R}{dt^2} \right) = \frac{1}{\rho} (p_R - P) \quad (2.20)$$

que pode ser escrita na forma da equação 2.21:

$$\frac{d^2 R}{dt^2} = \frac{1}{R} \left[ \frac{1}{\rho} (p_R - P) - \frac{3}{2} \left( \frac{dR}{dt} \right)^2 \right] \quad (2.21)$$

Substituindo a equação 2.21 na equação 2.19:

$$\frac{R}{r} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{dR}{dt} \right)^2 + \frac{1}{\rho} (p_R - P) \right] - \frac{1}{2} \left( \frac{dR}{dt} \right)^2 \frac{R^4}{r^4} = -\frac{1}{\rho} (P - p) \quad (2.22)$$

Supondo novamente compressão adiabática dos gases e vapores no interior da bolha,  $dR/dt$  é dado pela equação 2.9 que substituída em 2.22, fornece a equação do campo de pressão gerado pelo colapso de uma bolha:

$$p - P = -\frac{R}{3r} \left[ p_0 \frac{z^\beta}{1 - \beta} (3\beta - 4) + p_0 \frac{z}{1 - \beta} - P (z - 4) \right] - \frac{R^4}{3r^4} \left[ P (z - 1) - p_0 \frac{z - z^\beta}{1 - \beta} \right] \quad (2.23)$$

A figura 2.4 mostra a variação do campo de pressão de colapso para diferentes relações entre raios.

É interessante observar que as pressões máximas de colapso ocorrem a uma distância muito pequena da superfície da bolha (em torno de  $r_{max} \simeq 1,5R$ ). Por meio deste resultado verifica-se que é necessário que o colapso aconteça próximo à uma superfície sólida para que ocorra desgaste. Porém, a proximidade de uma superfície sólida induz uma assimetria de colapso e invalida a hipótese inicial de simetria esférica. Esta assimetria origina um outro mecanismo de dano como será visto mais adiante.

#### 2.1.4 Efeito da viscosidade e tensão superficial

Na formulação apresentada nos itens anteriores os efeitos de viscosidade e tensão superficial foram desconsiderados. Estes podem ser incluídos no modelo por meio de uma condição de contorno que leva em consideração o balanço de forças que agem na interface bolha/líquido. A equação 2.20 pode ser então escrita na sua forma generalizada [6]:

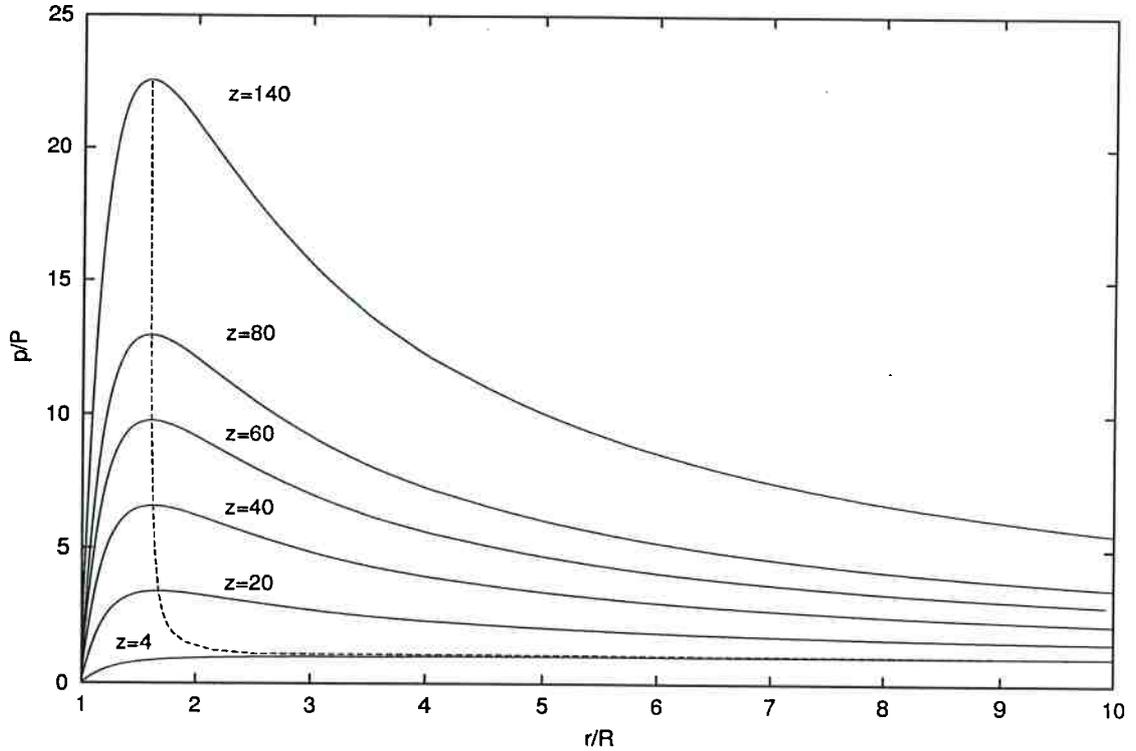


Figura 2.4: Campo de pressão advindo do colapso da bolha calculado com auxílio da equação 2.23.

$$\frac{3}{2} \left( \frac{dR}{dt} \right)^2 + R \left( \frac{d^2 R}{dt^2} \right) + \frac{4\mu}{\rho R} \frac{dR}{dt} + \frac{2\eta}{\rho R} = \frac{1}{\rho} (p_{int} - P) \quad (2.24)$$

onde  $\mu$  é a viscosidade dinâmica e  $\eta$  a tensão superficial. A equação 2.24 é conhecida como equação de Rayleigh-Plesset generalizada. Para o caso de fluido incompressível, não viscoso e sem o efeito da tensão superficial foi derivada por Rayleigh [5]. Plesset [11] incluiu o efeito da viscosidade e aplicou-a para o problema de bolhas arrastadas pelo fluxo.

O estudo do efeito da viscosidade foi analisado inicialmente por Poritsky (apud referência [12]). A viscosidade afeta a pressão na interface da bolha e reduz a diferença de pressão, o que reduz as taxas de crescimento e colapso. O efeito da viscosidade é desprezível para líquidos como a água, mas reduz consideravelmente a velocidade de colapso para fluidos como óleo lubrificante. Porém, quando consideramos as oscilações que as bolhas executam a viscosidade pode agir de outra forma [13]. O amortecimento das oscilações é menor em líquidos de viscosidade maior do que a da água. Uma explicação possível para este efeito seria a presença de um alto teor de gases e vapores no interior da bolha. Estes poderiam impedir que a bolha sofresse colapso violento e

portanto dissiparia menos energia, compensando então, os efeitos de viscosidade alta.

## 2.2 Colapso de bolhas esféricas em fluidos compressíveis

As equações derivadas nos ítems anteriores foram baseadas na hipótese de incompressibilidade do líquido. Esta hipótese é válida durante quase todo o colapso, mas nos estágios finais (onde a velocidade de escoamento é superior à do som), a compressibilidade do fluido deve ser levada em conta. Trilling [14] e Gilmore [15] utilizaram aproximações que permitem a solução analítica das equações de velocidade de colapso e de movimento da superfície da bolha incluindo a compressibilidade. Hunter [16] trabalhou com a hipótese de fluido compressível e desprezou a pressão interna da bolha. Estes trabalhos mostraram que a inclusão dos efeitos da compressibilidade implica em diminuição das velocidades e pressões de colapso. Porém, o seu efeito mais significativo é a formação de ondas de choque como mostra o trabalho de Hickling e Plesset [17]. Estes autores, por meio de soluções numéricas das equações de movimento, mostraram que ondas de choque são formadas no instante em que a bolha atinge seu raio mínimo. Resultados semelhantes foram obtidos por Ivany e Hammit [18]. A inclusão da compressibilidade nos modelos dificulta consideravelmente sua solução. Uma solução relativamente simples foi obtida por Gilmore [15] que pode ser vista na figura 2.5.<sup>1</sup>

Observa-se da figura 2.5 que o raio da bolha atinge um valor máximo e depois diminui rapidamente até um valor mínimo. Neste instante ocorre a emissão de uma onda de choque e bolha volta a crescer novamente. Porém, o raio máximo que a bolha atinge após a emissão da primeira onda de choque é menor do que aquele atingido no ciclo anterior. A bolha executa um movimento oscilatório amortecido e no momento que atinge seu raio mínimo acontece a emissão da onda de choque que é capaz de danificar as superfícies sólidas próximas. A formação de ondas de choque pode ser vista na figura 2.6<sup>2</sup>.

A formação do choque acontece devido a uma descontinuidade no escoamento [19]. Durante o colapso, existe o escoamento de líquido em direção à superfície da bolha. Com o colapso, os gases e vapores no interior da bolha são comprimidos o que

<sup>1</sup>O arquivo de dados usado para gerar o gráfico apresentado na figura 2.5 foi obtido na Internet no endereço <http://www.physic3.gwdg.de/~ohl/model.dat>

<sup>2</sup>A foto apresentada na figura 2.6 foi obtida na Internet no endereço <http://www.physic-tu.darmstadt.de/nlp/collaps/cologfb.gif>

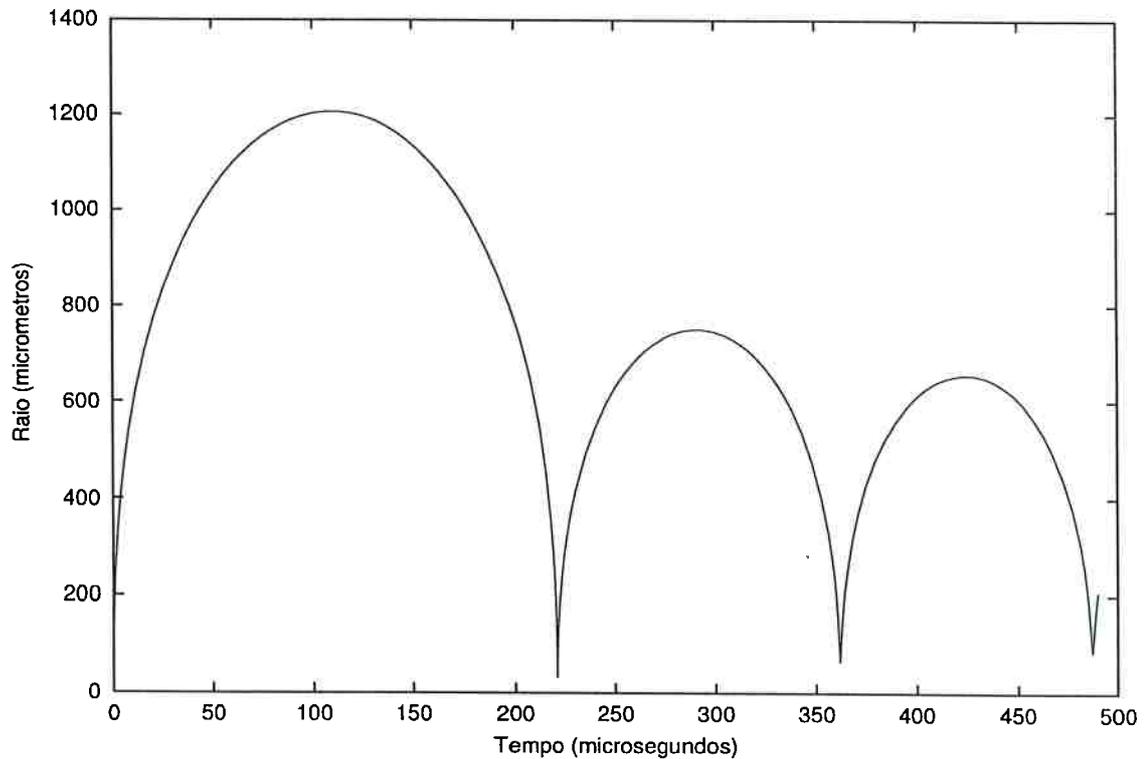


Figura 2.5: Solução das equações de movimento considerando a compressibilidade do líquido conforme o modelo de Gilmore [15]

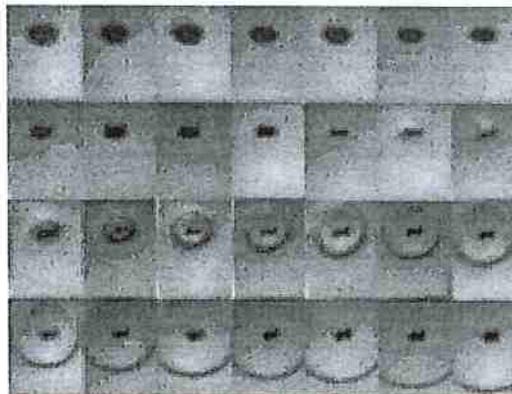


Figura 2.6: Formação de ondas de choque no colapso de uma bolha esférica

diminui a velocidade de colapso. Quando a bolha atinge seu raio mínimo a velocidade é igual a zero provocando uma descontinuidade. Se o escoamento ocorre em velocidades menores do que a do som, perturbações devidas à descontinuidade do escoamento se espalharão por todo o líquido. Porém devido às grandes velocidades e pressões envolvidas, ocorre um aumento da velocidade de propagação destas gerando um pulso de alta amplitude, ou onda de choque [20]. A formação de ondas de choque é um dos mecanismos responsáveis pelo desgaste dos materiais. Estas ondas de choque apresentam

alta amplitude e acontecem em um intervalo de tempo muito curto, provocando uma alta taxa de deformação.

Todos os fenômenos descritos nos itens anteriores têm como hipótese básica a manutenção da simetria esférica da bolha durante todo o colapso. Porém, como será visto no item seguinte, esta hipótese tem validade limitada o que origina um segundo mecanismo de dano possível, os microjatos.

### 2.3 Colapso de bolhas não esféricas

Em todos os casos práticos onde a cavitação ocorre, existem diversos fatores que contribuem para a perturbação da simetria esférica. A presença de uma superfície sólida e a existência de gradientes de pressão, são exemplos de fatores que provocam uma assimetria do colapso. Pode-se demonstrar matematicamente [21] que o colapso de uma bolha inicialmente esférica é instável e está sujeito a perturbações que induzem assimetrias.

Kornfeld e Suvorov [22] propuseram que a instabilidade da simetria esférica leva à geração de jatos de líquido que atingem a superfície próxima provocando o desgaste. A presença de uma superfície sólida prejudica o fluxo de líquido na região entre a bolha e a superfície. Assim, a pressão sobre a bolha é maior na região onde não há restrição ao fluxo provocando a assimetria e o jato de líquido que atinge a superfície. A formação de um jato de líquido no colapso de uma bolha pode ser vista na figura 2.7<sup>3</sup>.

Embora a análise da dinâmica do colapso não esférico seja extremamente complexa, diversas análises numéricas foram realizadas as quais permitiram obter alguns resultados importantes. Naudé e Ellis [23] investigaram o processo de colapso de uma bolha em contato com uma superfície sólida por meio de simulações numéricas e fotografias. Seus resultados forneceram a primeira evidência experimental da formação de jatos de alta velocidade, e portanto, com potencial de dano. Outros pesquisadores como Shutler e Mesler [24] e Benjamin e Ellis [25] também verificaram a formação de jatos. Plesset e Chapman [26] realizaram simulações numéricas do colapso de uma bolha inicialmente esférica perto de uma superfície sólida em um líquido não viscoso e incompressível e obtiveram valores para a velocidade do jato de 130 m/s, resultando em solicitações no material em torno de 200 MPa. Resultados semelhantes também foram obtidos por Lauterborne e Bolle [27]. Os jatos formados no colapso assimétrico constituem um segundo mecanismo de dano além das ondas de choque. Faz-se

<sup>3</sup>A fotografia apresentada na figura 2.7 foi obtida na Internet no endereço <http://www.rsrch.com/saturna>.

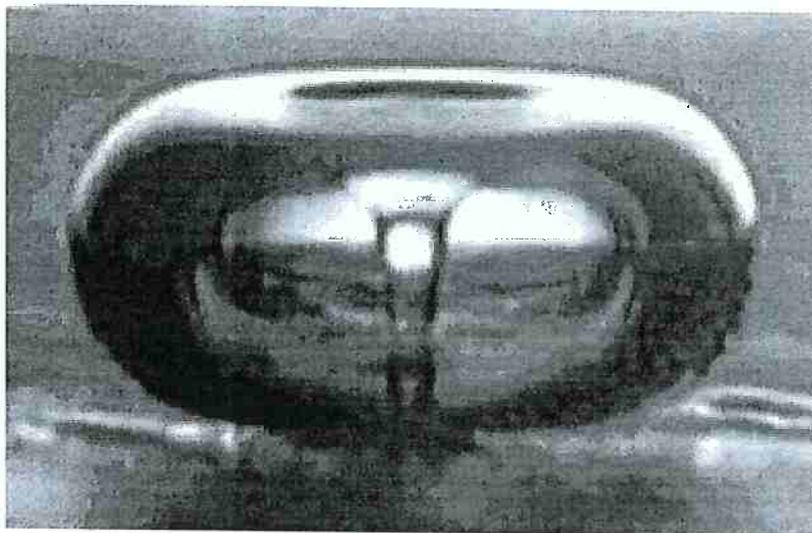


Figura 2.7: Formação de microjato no colapso de uma bolha

necessário uma breve discussão sobre qual dos dois mecanismos é predominante.

Como visto o colapso de uma bolha esférica leva à formação de uma onda de choque que pode danificar as superfícies sólidas próximas. Porém, esta onda de choque sofre atenuação [9, 29] e, para que ocorra dano, o colapso deve acontecer a uma pequena distância da superfície. Mas a existência de uma superfície sólida nas imediações do colapso perturba a simetria esférica levando à formação de jatos. Este argumento foi utilizado por Benjamin e Ellis [25] para afirmar que o dano causado pelo colapso de bolhas é devido somente à formação de jatos e as ondas de choque constituem um mecanismo secundário. Trabalhos como o de Shima e Nakajima [28] corroboram esta afirmação. Porém, existem evidências [29] de que ocorre a formação de ondas de choque mesmo no colapso de bolhas presas a superfícies sólidas e, neste caso, a formação de jatos seria um mecanismo secundário. Esta questão ainda não foi resolvida na literatura e a posição atual é a de que o desgaste por cavitação é provocado pela ação conjunta destes dois mecanismos.

## 2.4 Colapso de nuvens de bolhas

Até agora foram discutidos os possíveis mecanismos de dano que surgem do colapso de um bolha. Porém, o desgaste causado pela cavitação é devido a colapso de um aglomerado de bolhas. O comportamento deste aglomerado pode ser muito mais danoso do que se considerarmos bolha individuais [6]. Existem duas teorias para explicar este fato:

- Existe uma “transferência de energia” das bolhas que sofrem colapso primeiro para as que sofrem um colapso posterior [31]. O colapso das primeiras bolhas provocam um aumento de pressão o que leva a colapsos mais violentos das bolhas seguintes.
- As ondas de choque provocadas dos colapsos individuais das bolhas são superpostos e produzem uma única onda de choque de alta intensidade [30].

Porém, não existe nenhum mecanismo proposto que explique em detalhes o aumento do potencial de dano. Medidas mais recentes mostram que o colapso das bolhas provocam impactos na superfície do material de intensidade aleatórias [32]. Impactos com alta intensidade são raros e acredita-se que o dano por cavitação seja resultado de muitos impactos de baixa intensidade.

## 2.5 Desgaste por cavitação

### 2.5.1 Métodos de ensaio

O equipamento mais utilizado para estudos de desgaste por cavitação é o dispositivo vibratório descrito na norma ASTM G 32 [38]. Neste tipo de equipamento a cavitação ocorre devido à oscilação de pressão provocada pela vibração de um transdutor piezoelétrico, controlado por um oscilador eletrônico que mantém a frequência e a amplitude constantes durante o ensaio. O corpo-de-prova é imerso em um líquido (geralmente água destilada) e mantido a temperatura constante durante o ensaio. A cada período de vibração ocorre a formação e colapso de bolhas que desgastam progressivamente o material. Este é um método de ensaio muito utilizado por ser relativamente barato e com curta duração. Sua maior limitação reside no fato de que o líquido de ensaio é mantido em uma condição essencialmente estática o que impossibilita a verificação da influência de parâmetros de escoamento.

Para a avaliação do desgaste, o método mais utilizado é a determinação de curvas de perda de massa em função do tempo de ensaio. As curvas assim obtidas apresentam basicamente três estágios conforme mostra a figura 2.8.

Existe um primeiro estágio onde há pouca ou nenhuma perda de massa chamado período de incubação (Região I). Medidas de tensão residual por difratometria de raios X, indicam que a cavitação induz tensões de compressão no material que aumentam progressivamente até atingirem um valor de saturação [39], [40] conforme mostra a figura 2.9. Concomitantemente há aumento no valor de microdureza da amostra que

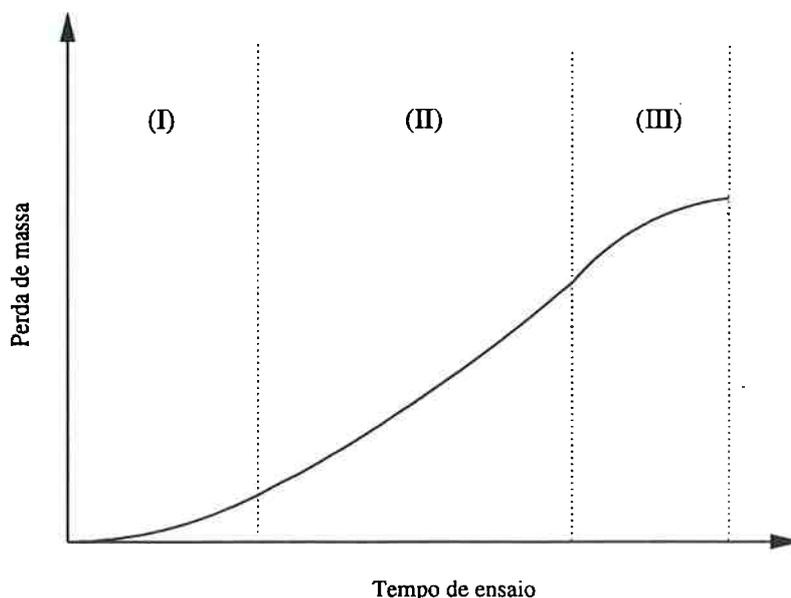


Figura 2.8: Curvas de perda massa esquemáticas obtidas em ensaios de cavitação. Região I: período de incubação; Região II: regime permanente; Região III: diminuição do desgaste

também atinge um valor de saturação ao fim deste estágio. O período de incubação é caracterizado, além da baixa perda de massa, pelo encruamento acentuado da amostra que atinge seu máximo ao final deste estágio. É interessante observar que o valor máximo da tensão residual não depende da intensidade de cavitação [41]. Para diferentes intensidades de cavitação atinge-se o mesmo valor de tensão residual com diferentes tempos de exposição.

Após o período de incubação, se inicia um segundo estágio (região II das curvas das figuras 2.8 e 2.9) onde a perda de massa ocorre em regime permanente e há aumento da taxa de desgaste. Não há variação significativa nos valores de tensão residual e microdureza como se observa na figura 2.9. Com a amostra encruada até seu limite começa a ocorrer a formação de trincas que levam ao arrancamento do material. Ao final do estágio II o valor da tensão residual começa a diminuir uma vez que, com o desgaste, o material intensamente deformado é arrancado e provocando a diminuição de tensão. O terceiro estágio da curva de desgaste é caracterizado por uma diminuição na taxa de desgaste (região III das curvas das figuras 2.8 e 2.9). Esta diminuição da taxa de perda de massa é devida provavelmente à mudança localizada do escoamento do fluido devido ao dano na superfície da amostra [12].

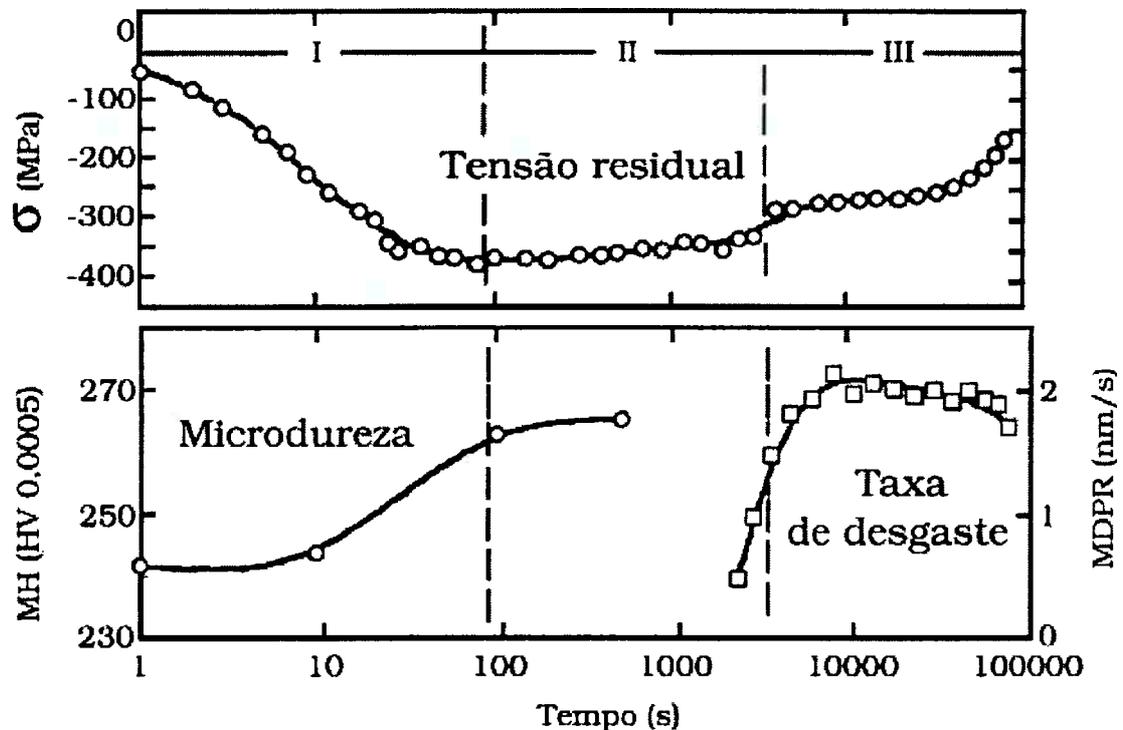


Figura 2.9: Evolução da tensão residual de uma amostra submetida à cavitação [39]

## 2.5.2 Modelos de desgaste

A cavitação é um sério problema de desgaste para máquinas hidráulicas. O desgaste sofrido por estes equipamentos ao longo do tempo, provoca problemas como o desbalanceamento de turbinas e bombas, perda de eficiência e obriga os operadores a realizarem paradas para que se possa fazer sua manutenção. A decisão de quando estas paradas devem ser realizadas é determinada principalmente pela experiência dos operadores. O desenvolvimento de um modelo de desgaste é de grande valia para a manutenção de equipamentos hidráulicos. Durante as décadas de 60 e 70, vários estudos foram realizados visando obter modelos para a previsão do desgaste que tivessem uma forma simples e eficiente para que pudessem ser utilizados em campo. Basicamente buscou-se dois tipos de modelos: modelos baseados nas curvas de desgaste medidas em laboratório e modelos baseados em propriedades mecânicas que fossem facilmente mensuráveis (dureza, limite de escoamento, tenacidade etc.).

## 2.5.3 Análise de curvas de laboratório

Rao e Buckley [33] revisaram diversos modelos que utilizam um ajuste de curvas normalizadas de desgaste (perda de massa em função do tempo). Esta análise, embora

forneça bons resultados para alguns conjuntos de dados, está longe de fornecer uma relação que possa ter uma aplicação ampla. Aparentemente, a cavitação é um fenômeno por demais complexo para ser descrito por relações matemáticas simples. Diversos fatores contribuem para esta complexidade. Existem dois mecanismos predominantes (ondas de choque e formação de jatos) e o fenômeno é intrinsicamente aleatório, devido à formação da nuvem de bolhas. Deve-se levar em conta ainda, que os resultados obtidos em laboratório são resultados de ensaios realizados em equipamentos que não são capazes de reproduzir adequadamente as condições de campo.

Outro ponto a ser considerado é que o dano causado a um material depende da intensidade da cavitação que, por sua vez, depende das condições de operação do equipamento. Para que se possa realizar qualquer previsão são necessárias medidas de parâmetros do próprio escoamento. O avanço da tecnologia de sensores e sistemas de aquisição de dados, permitiu a partir da década de 80 a realização de ensaios instrumentados visando obter informações mais precisas sobre o fenômeno.

Lush e Angell [34] realizaram ensaios em um túnel de água instrumentado com um hidrofone e verificaram que o desgaste é proporcional ao nível de pressão sonora medido. Esta relação é válida para uma dada configuração de ensaio determinada pela posição do sensor e amostra. A medida de ruído fornece uma boa relação qualitativa para o desgaste mas é de eficácia limitada para medidas quantitativas. Todo e qualquer colapso contribui para a geração de ruído mas nem todos contribuem para o desgaste. Embora a medida de ruído de um equipamento hidráulico não seja indicado para se determinar o desgaste, é um instrumento importante na detecção da cavitação em campo e existem estudos específicos sobre este método de manutenção [35].

Um parâmetro importante a ser medido é a energia efetiva que o colapso transfere ao meio. De e Hammit [36] realizaram medidas para estimar este parâmetro e observaram que a energia pode ser determinada por meio da relação:

$$\xi = \frac{\Delta t}{\rho c} F^2 \quad (2.25)$$

Onde  $\xi$  é energia transferida ao material,  $\rho$  é a densidade do líquido,  $\Delta t$  e  $F$  são a duração e a carga de impacto no colapso respectivamente e  $c$  é velocidade do som. Os resultados destes autores mostram boa correlação para amostras de alumínio, mas seus resultados não são precisos devido a limitações nos equipamentos utilizados para as medidas. Okada et al [37] realizaram medidas em ensaio vibratório e mostraram que o desgaste sofrido por uma amostra é proporcional à energia de impacto dos colapsos individuais que, por sua vez, pode ser descrita por uma relação semelhante à da equação

## 2.25.

Trabalhos mais recentes, como o de Hattori et al [42], mostram um grande avanço no desenvolvimento de modelos quantitativos. Estes autores realizaram medidas em ensaio vibratório e túnel de água e verificaram que a distribuição de cargas de impacto é semelhante nos dois tipos de ensaio. Devido a esta semelhança o comportamento de um certo material em um ensaio pode ser previsto com base nos resultados de outro ensaio desde que a distribuição das intensidades das ondas de choque devidas ao colapso seja conhecida. Esta hipótese foi verificada utilizando os resultados no ensaio vibratório e aplicando-os para os ensaios em túnel de água. Como o túnel de água pode ser considerado uma máquina hidráulica, ficou comprovada a possibilidade da previsão do desgaste de um equipamento por meio de resultados de ensaio de laboratório.

O desenvolvimento de modelos para a previsão do desgaste por cavitação é uma importante linha de pesquisa a ser desenvolvida com aplicação na operação e manutenção de equipamentos hidráulicos. Em 1987 [43] foi iniciado um programa internacional (International Cavitation Erosion Test - ICET) com o objetivo de padronizar as técnicas experimentais e desenvolver métodos para a previsão do desempenho de um material. Os modelos que estão sendo desenvolvidos neste programa tem buscado combinar a análise das curvas obtidas em laboratório e modelos que incluem fatores como a distribuição espacial e temporal dos pulsos de cavitação. Desta forma pode-se criar modelos mais realistas que poderão dar bons resultados em um futuro próximo.

#### **2.5.4 Correlação entre resistência ao desgaste por cavitação e propriedades mecânicas**

Nas décadas de 60 e 70, além dos modelos baseados nos resultados de ensaios, buscou-se também a correlação entre desgaste por cavitação e propriedades mecânicas. O desenvolvimento destes modelos visava criar relações entre o desgaste de um material e suas propriedades mecânicas. Devido à complexidade do fenômeno, este é um problema de difícil solução.

Conforme discutido por Thiruvengadam [44], pode-se obter boas correlações entre propriedades mecânicas e desgaste para um grupo de materiais ou ligas. Para o alumínio, por exemplo, é possível correlacionar a resistência à cavitação com a tensão de escoamento. Para os aços martensíticos a resistência ao desgaste parece estar relacionada com a dureza. Com estas considerações fica evidente a necessidade de um entendimento mais amplo do fenômeno para permitir o desenvolvimento de um modelo mais genérico.

Um parâmetro para melhor descrever o desgaste seria a energia de deformação (área sob a curva tensão deformação até o ponto de fratura). Quando há arrancamento de material deve necessariamente ocorrer fratura que em último caso, pode ser entendida como a ruptura das ligações intermoleculares e interatômicas que mantêm um sólido coeso. A área de um digrama tensão-deformação representaria a somatória da energia requerida para fratura completa do material e portanto esta propriedade representaria melhor o desgaste. Feller e Kharrazi [45] estudaram diversos materiais e concluíram que a resistência à cavitação realmente depende das forças interatômicas ou energia de ligação entre os átomos. Porém este não é o único fator e outras características importantes tais como estrutura cristalina, capacidade de transformação do metal ou liga e presença de segunda fase tem papel fundamental. Portanto o desgaste por cavitação é controlado não por macro propriedades mas sim pelas propriedades em nível microestrutural. O desgaste de um material não é uma propriedade mecânica em si, mas sim uma resposta deste às condições impostas pelo meio. Para entendermos esta resposta é necessário conhecermos as solicitações e como os materiais, tendo em vista sua microestrutura, respondem a estas.

Sendo a ênfase deste trabalho a relação entre microestrutura e resistência ao desgaste por cavitação, diferentes aspectos microestruturais e sua relação com o desgaste serão apresentados nos itens seguintes.

## **2.6 Resistência de metais e ligas ao desgaste por cavitação**

### **2.6.1 Deformação sob altas taxas de carregamento**

Como dito no item anterior, os modelos baseados em propriedades mecânicas não foram bem sucedidos ao determinar uma única propriedade, ou mesmo uma combinação de propriedades, que pudesse prever o desgaste de um material submetido à cavitação. Um dos motivos desta falta de correlação está ligada ao fato de que as propriedades mecânicas utilizadas nos modelos são medidas em condições quasi-estáticas enquanto que a cavitação é um fenômeno que impõem altas taxas de deformação aos materiais. Para quase todos os materiais (como os metais, vidros e polímeros) as propriedades mecânicas medidas sob altas taxas de carregamento diferem daquelas medidas em taxas mais baixas [46]. Sabe-se, por exemplo, que a tensão de escoamento aumenta com o aumento da taxa de deformação [47]. Para que se possa compreender o comportamento

de uma material submetido à cavitação, é necessário entender seu comportamento sob altas taxas de deformação.

Quando um carregamento é aplicado a um material metálico a deformação plástica ocorre por meio da movimentação de discordâncias. Dificultando-se a movimentação destas, restringe-se a deformação plástica. A movimentação de discordâncias depende da resistência que o reticulado apresenta à sua movimentação (chamada de barreiras de curto alcance) e a presença de defeitos tais como lacunas, intersticiais e inclusões (barreiras de longo alcance). As barreiras de longo alcance não são auxiliadas por variações térmicas mas, as de curto alcance sim. Portanto, é necessário uma combinação entre ativação térmica e tensão aplicada para a movimentação das discordâncias [46], [49]. Em decorrência, a tensão de escoamento  $\sigma_y$  de uma material pode ser expressa como resultado da soma de dois termos [48]:

$$\sigma_y = \sigma_G (\text{estrutura}) + \sigma^* (T, \epsilon, \text{estrutura}) \quad (2.26)$$

O termo  $\sigma_G$  corresponde às barreiras de longo alcance e o termo  $\sigma^*$  às barreiras de curto alcance. O termo  $\sigma^*$  depende da temperatura  $T$ , da taxa de deformação  $\dot{\epsilon}$  e da estrutura e é relacionado diretamente à tensão de Peierls-Nabarro que é a tensão necessária para a movimentação de uma discordância em um dado reticulado cristalino. Esta tensão depende inversamente da distância entre planos atômicos, sendo tanto menor quanto maior a distância entre os planos. Como o maior espaçamento ocorre nos planos compactos, a tensão de Peierls-Nabarro é menor nestes planos favorecendo assim, o escorregamento [50],[51].

Para taxas de deformação baixas e elevação da temperatura a amplitude de vibração dos átomos aumenta e fornece uma energia adicional suficiente para vencer as barreiras de curto alcance. A tensão de escoamento pode ser então escrita como:

$$\sigma_y = \sigma_G \quad (2.27)$$

Nestas condições, a movimentação da discordância é termicamente ativada e a tensão de escoamento depende fundamentalmente do termo  $\sigma_G$  (que representa as barreiras de longo alcance). Por outro lado, a uma temperatura de  $0\text{ K}$  a energia de ativação é zero e a tensão de escoamento é escrita como:

$$\sigma_y = \sigma_G + \sigma_0 \quad (2.28)$$

Onde  $\sigma_0$  é tensão necessária para vencer as barreiras de curto alcance a  $0\text{ K}$ .

Para a movimentação de uma discordância é necessário uma energia de ativação. Sendo  $\Delta G$  a energia de ativação necessária para que discordância possa vencer uma barreira, esta é relacionada com a temperatura e a taxa de deformação por meio da equação 2.29 [48]:

$$\Delta G = kT \ln \frac{\bar{\epsilon}_0}{\bar{\epsilon}} \quad (2.29)$$

Onde  $k$  é a constante de Boltzman,  $T$  é a temperatura,  $\bar{\epsilon}$  é a taxa de deformação aplicada e  $\bar{\epsilon}_0$  é uma taxa de deformação de referência. A equação acima mostra que a energia de ativação é diretamente proporcional à temperatura e inversamente proporcional à taxa de deformação aplicada. O aumento da taxa de deformação diminui o valor da energia de ativação para a movimentação da discordância. Assim a tensão de escoamento aumenta com o aumento da taxa de deformação. A resposta dos materiais a altas taxas de deformações está intimamente ligada à sua microestrutura. Os defeitos presentes, as fases que compõem a microestrutura, transformações de fase e a interação entre estes determinam o comportamento do material.

### 2.6.2 Resistência à cavitação dos metais CFC

Os primeiros estudos observando as mudanças microestruturais com a cavitação foram feitas por Vyas e Preece [54] utilizando amostras de alumínio. Seus resultados mostraram que nos primeiros instantes (período de incubação) os contornos de grão das amostras ficavam delineados (figura 2.10) e em algumas áreas havia bandas de escorregamento de aparência similar àquelas produzidas por fadiga.

A superfície se apresentava ondulada e com a presença de pequenos "pites". Com o aumento do tempo de exposição os pites aumentam de tamanho evoluindo para crateras e a perda de massa ocorria nas bordas destas crateras por um mecanismo de fratura predominantemente dúctil. Estudos utilizando microscópio de transmissão mostraram que a estrutura de discordâncias resultantes eram semelhantes a de amostras deformadas por choque. O dano produzido por cavitação nas amostras de alumínio é similar a outros metais CFC como o cobre e o níquel [56].

Estudos sobre a resistência à cavitação do cobre e suas ligas [57] mostram que a composição química da fase tem influência sobre a resistência à cavitação. Ao estudar cobre com pureza comercial (99,7%), Cu-30Zn (30% Zn) e Cu-5Al (5% Al) todos com uma única fase CFC, estes autores observaram que a resistência à cavitação está diretamente ligada à energia de falha de empilhamento (EFE) como mostra a tabela 2.1.

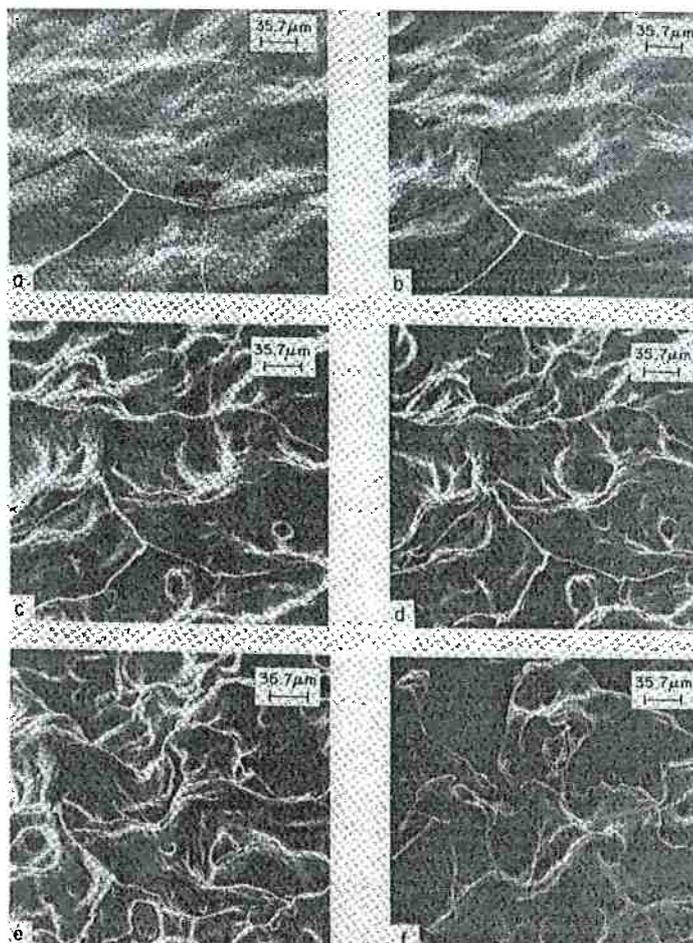


Figura 2.10: Superfície de amostras de alumínio desgastadas em ensaio de cavitação [55].

Tabela 2.1: Relação entre energia de falha de empilhamento (EFE) e resistência à cavitação (CER) para o cobre e suas ligas (referência [57])

Liga	EFE (J/m)	CER ( $s/m^3 \cdot 10^{11}$ )
Cu	$55 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{11}$
Cu-30Zn	$14 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{11}$
Cu-5Al	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$10,5 \cdot 10^{11}$

Sabe-se que uma maior concentração de soluto diminui a EFE reduzindo a tensão necessária para o início da maclação [50]. Karimi e Maamouri [58] estudando monocristais de Cu e Cu-Al submetidos a cavitação verificaram que a formação de maclas é preponderante na liga Cu-Al com EFE menor. A diminuição da energia de falha de empilhamento implica em uma maior dificuldade de movimentação de discordâncias e aumento do encruamento uma vez que há menos planos para o escorregamento com

desvio (cross-slip) de discordâncias. Rao e Buckley [59] também indicam a relação entre EFE resistência a cavitação.

### 2.6.3 Resistência à cavitação dos metais CCC

O ferro apresenta um alto grau de deformação quando submetido a cavitação. Durante os primeiros minutos de exposição há o aparecimento de maclas (característico de alta taxa de deformação) e a perda de massa inicialmente ocorre preferencialmente nos contornos de grão/macla provocando um distorção severa da superfície. Porém o mecanismo principal se dá pela nucleação e crescimento de "pites" nas intersecções contorno de grão/macla [60]. Apesar da grande deformação plástica associada ao crescimento destes pites o mecanismo de fratura é predominantemente frágil conforme se vê na figura 2.11.

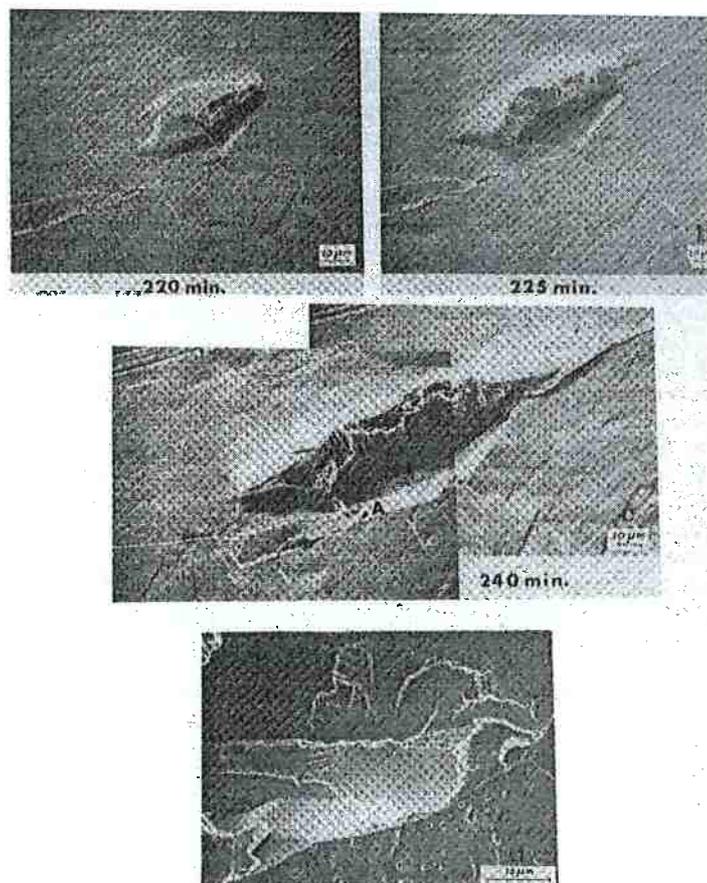


Figura 2.11: Dano por cavitação em amostra de ferro [55].

É interessante observar que para os metais CCC dois mecanismos (dúctil e frágil) de perda de material podem ocorrer na mesma amostra. Presume-se que a taxa de de-

formação imposta pela cavitação esteja próxima à transição dúctil-frágil para os metais CCC e isto permite o surgimento de dois mecanismos de fratura [60], [56].

#### 2.6.4 Resistência à cavitação dos metais HC

Os metais e ligas com estrutura hexagonal apresentam menor resistência à cavitação quando comparados com os metais e ligas CFC e CCC. Embora sejam poucos os sistemas de escorregamento das estruturas HC, quando submetidos à cavitação sistemas secundários podem ser ativados. Amostras de monocristais de zinco apresentam maclação e escorregamento nos planos basais, piramidais e prismáticos [61]. É interessante observar que a tensão necessária para o escorregamento é menor nos planos basais do que outros planos ou para a maclação. A fratura que gera a perda de massa acontece por clivagem nos planos prismáticos, com nucleação de trincas nas intersecções entre contornos de grão/maclas.

Apesar de apresentar uma estrutura HC o cobalto puro é o metal mais resistente à cavitação. O cobalto apresenta escorregamento e maclação nos planos basais e prismáticos e apresenta muito mais mecanismos para dissipação de energia do que o zinco [56]. Quando exposto à cavitação apresenta desde os primeiros instantes uma intensa maclação [62]. Com a continuação da exposição forma-se uma rede de finas maclas e esta rede é responsável pela grande resistência à cavitação pois:

- A presença de maclas fornece um meio eficiente para acomodar a energia de deformação
- Melhora na ductilidade e a capacidade de encruamento da matriz
- Pequenas distâncias entre as maclas dificultam a propagação de trincas

#### 2.6.5 Efeito da transformação de fase na resistência ao desgaste por cavitação

A deformação imposta pela cavitação é capaz de provocar transformações de fases em materiais. No caso da cavitação é comum observarmos transformações martensíticas induzidas por deformação.

Devido à grande resistência ao desgaste por cavitação do cobalto e suas ligas (em especial da Stellite 6B), estes materiais foram estudados visando entender as razões de sua elevada resistência. A grande resistência a cavitação das ligas de cobalto foi inicialmente atribuída à transformação martensítica  $CFC \rightarrow HC$  induzida por deformação.

Acreditava-se que uma parte da energia do impacto da cavitação seria gasta na transformação martensítica, diminuindo assim o desgaste [63]. Woodford [64] estudando a Stellite 6B e aços TRIP (transformation induced plasticity) mostrou que não existe uma relação entre absorção de energia para a transformação martensítica e resistência ao desgaste. Neste estudo Woodford aplicou vários tratamentos de envelhecimento em amostras de Stellite 6B. Após o ensaio de cavitação a quantidade de martensita formada foi medida por meio de difração de raios X. A tabela 2.2 apresenta os resultados obtidos e mostram uma aparente falta de correlação entre transformação martensítica e resistência ao desgaste.

Tabela 2.2: Resultados de perda de massa e fases transformadas para Stellite 6B após 40 horas [64]

Temperatura ( $^{\circ}C$ )	$\Delta m$ (mg)	% Martensita
1232	0,0066*	69
1093	0,0070	90
927	0,0113	86
760	0,0127	87

\*Perda de massa após 38 horas

Analisando-se os resultados da tabela 2.2 verifica-se que a amostra com a menor perda de massa é também aquela que apresenta a menor quantidade de martensita transformada (69%). A amostra tratada a 1093  $^{\circ}C$  apresenta uma quantidade de martensita significativamente maior do que a da amostra tratada a 1232  $^{\circ}C$  e perda de massa praticamente igual. A mesma tendência pode ser observada nas amostras tratadas a 927 e 760  $^{\circ}C$  embora os valores de perda de massa e quantidade de martensita sejam muito próximos.

É interessante observar que a resistência ao desgaste diminui com a diminuição da temperatura de envelhecimento. As diferentes temperaturas de tratamento tiveram como intuito variar a quantidade de carbono em solução. O carbono tem um efeito fortemente austenitizante, e quando em solução, deveria diminuir a quantidade de martensita formada. Deve-se ressaltar que os tratamentos realizados nas temperaturas indicadas na tabela 2.2, além de variar a quantidade de carbono em solução, causam a precipitação de carbonetos. Nenhum efeito significativo da presença de carbonetos na microestrutura foi mencionado pelo autor. Considera-se aqui que os resultados apresentados na tabela 2.2 apenas indicam a falta de correlação entre transformação

martensítica e resistência ao desgaste e não constituem um resultado definitivo.

Woodford também avaliou a relação entre transformação martensítica e resistência ao desgaste para aços TRIP e austeníticos. Os resultados obtidos reforçam a hipótese de que a relação entre transformação martensítica e resistência à cavitação é fortuita conforme mostra a tabela 2.3.

Tabela 2.3: Resultados de perda de massa e fases transformada para aços TRIP e austeníticos [64] após 50 horas de ensaio

Aço	$\Delta m$ (mg)	Martensita $\alpha$ (%)	Martensita $\epsilon$ (%)
TRIP 1	0,124	30	30
TRIP 2	0,031	–	6
TRIP 3	0,034	65	–
TRIP 4	0,046	Traços	–
TRIP 5	0,022	30	–
AISI 301	0,063	91	2
AISI 303	0,099	53	13
AISI 304	0,070	83	–

Para explicar seus resultados Woodford propôs uma explicação baseada na energia de falha de empilhamento (EFE). O desgaste por cavitação tem uma relação estreita com a fadiga [65]. Para que ocorra a nucleação de uma trinca em material com baixa EFE é necessário um maior número de ciclo comparado a um material com alta EFE. No caso da Stellite 6B as fases CFC e HC apresentam praticamente a mesma EFE e por isso a influência da formação da fase HC no desgaste seria pequena. Como a diminuição da EFE aumenta a possibilidade de ocorrer transformação martensítica, o efeito da transformação de fase seria apenas incidental.

Heathcock [66] estudou aços inoxidáveis martensíticos, ferríticos, austeníticos e o aço Hadfield. Os resultados deste autor mostraram que a resistência à cavitação dos aços martensíticos é maior do que a dos aços austeníticos que por sua vez é maior do que a dos aços ferríticos. Os aços austeníticos AISI 304 e 316, com propriedades mecânicas e composição química semelhantes, apresentam resistência a cavitação muito diferentes sendo o AISI 304 o mais resistente. Esta diferença foi atribuída pelos autores à presença da transformação martensítica no AISI 304. Neste caso a deformação induzida pela cavitação resulta em uma microestrutura complexa com falhas de empilhamento, maclas e martensita induzida por deformação que aumenta o encruamento melhorando a resistência ao desgaste. Dos materiais com matriz austenítica o aço Hadfield apresenta a melhor resistência ao desgaste e não se verifica a forma-

ção de martensita induzida por deformação [66]. A formação de martensita no aço Hadfield sempre foi um ponto controverso na literatura. Porém estudos mais recentes mostram não há a formação de martensita e sim maclação intensa da matriz [68]. Nos casos onde foi efetivamente detectada a martensita esta foi formada por descarbonetação ou segregação de elementos estabilizadores da austenita [69]. A maclação intensa da matriz aumenta o encruamento uma vez que os contornos de macla agem como barreiras para a deformação [70]. Simoneau [67] estudou uma grande gama de aços inoxidáveis austeníticos verificou que o aumento da taxa de encruamento melhora a resistência ao desgaste e este aumento é associado à transformação martensítica. Porém materiais com baixa resistência ao desgaste apresentaram transformações martensítica resultando em teores de até 100%. Na opinião deste autor nenhuma correlação entre tipo ou quantidade de martensita formada com a resistência ao desgaste pode ser encontrada.

### 2.6.6 Resistência à cavitação de materiais polifásicos

Grande parte dos materiais utilizados em situações práticas não são monofásicos. Aços, ferros fundidos, ligas de alumínio e muitos outros materiais apresentam microestrutura composta por mais de uma fase. Existem na literatura diversos estudos da resistência à cavitação de materiais polifásicos. A seguir é apresentada um breve revisão sobre os resultados mais importantes.

A resistência à cavitação dos ferros fundidos cinzentos é influenciada pelo tamanho, forma e distribuição da grafita na microestrutura [82]. Quando um ferro fundido cinzento é submetido à cavitação, a grafita é arrancada preferencialmente logo nos primeiros instantes de exposição. A grafita é uma fase que apresenta baixas dureza e ductilidade, e portanto, é facilmente arrancada. Após o arrancamento da grafita, a matriz apresenta “vazios” deixados por esta fase que agem como trincas e aceleram consideravelmente o desgaste do material. Embora a grafita seja arrancada facilmente, sua morfologia tem influência sobre o desgaste. Dependendo da morfologia da grafita, pode haver uma grande concentração de tensões nas pontas das trincas onde antes estavam os veios de grafita conforme indicado na figura 2.12.

Para grafitas de morfologia esférica, a concentração de tensões é menor levando a trincas menos profundas. Para o ferro fundido cinzento a concentração de tensões é maior levando à formação de trincas mais profundas. Desta forma, os ferros fundidos com grafita esférica apresentam taxas de desgaste menores do que os ferros fundidos cinzentos devido a menor concentrações de tensões [83]. Tratamentos superficiais por

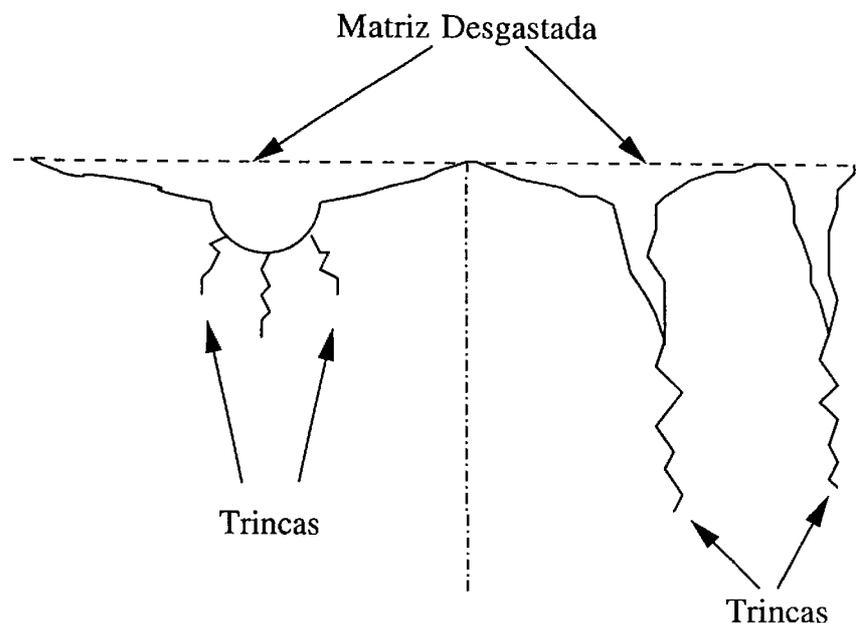


Figura 2.12: Efeito da morfologia da grafita na resistência à cavitação de ferros fundidos

laser em ferros fundidos cinzentos diminuem o desgaste sofrido ao eliminar a grafita [84, 85].

Para o caso dos aços inoxidáveis duplex o desgaste ocorre inicialmente nos contornos de grão austenita/ferrita e se propaga em direção à ferrita [89]. A alta ductilidade da austenita implica em maior deformação desta fase enquanto a ferrita é arrancada preferencialmente conforme pode se observado na figura 2.13[90]. Para aços com diferentes frações de austenita e ferrita, o desgaste aumenta com o aumento da fase ferrítica [66].

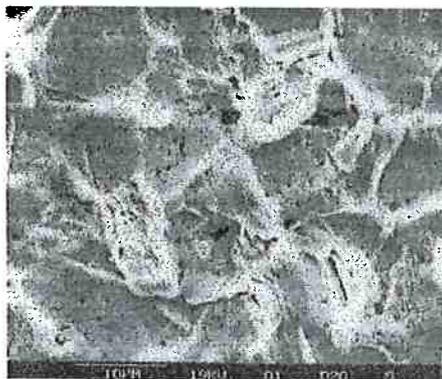


Figura 2.13: Ataque preferencial da fase ferrítica em aço inoxidável duplex [90]

Para os casos onde a segunda fase é mais resistente do que a matriz diversos efeitos podem ser encontrados dependendo, como no caso dos ferros fundidos, da forma e

distribuição das fases [86], [87]. Para o caso do ferro fundido branco de alto cromo [87] a resistência a cavitação pode ser elevada por meio da refusão da superfície por raio laser. A alta velocidade de resfriamento imposta pelo tratamento resulta em uma microestrutura fina formada por austenita e carbonetos interdendríticos.

As ligas de cobalto como Stellite 6B podem apresentar dois tipos de carbonetos  $Cr_7C_3$  e  $W_6C$ . Para carbonetos com morfologia mais fina a matriz é arrancada preferencialmente enquanto que para carbonetos mais grossos esta fase é arrancada preferencialmente. O ataque preferencial dos carbonetos ocorre provavelmente devido a diferença de módulo de elasticidade entre as duas fases [86].

Ligas de alumínio apresentam de maneira geral o mesmo comportamento: partículas pequenas distribuídas em uma matriz dúctil impedem a deformação desta e aumentam a resistência ao desgaste [88]. Em contraste ligas Al-Si fundidas que apresentam fase  $\beta$  de morfologia grossa tem menor resistência ao desgaste concentrando as tensões levando ao arrancamento desta fase e aumentando o desgaste [88].

É interessante observar que o desgaste preferencial de uma fase é comumente justificado na literatura baseado na diferença de módulo de elasticidade entre as fases. Para o caso de uma segunda fase mais dura do que a matriz (carbonetos) a diferença de módulo de elasticidade é uma explicação plausível. Porém, quando consideramos o caso dos aços inoxidáveis duplex a pequena diferença no módulo de elasticidade entre as duas fases não parece ser responsável pelo ataque acentuado da ferrita. A simples diferença entre módulos de elasticidade também não explica a diferença na resistência ao desgaste com a mudança de morfologia de uma das fases como no caso dos carbonetos apresentados acima.

Sabemos que a deformação de materiais policristalinos é heterogênea. Quando um material policristalino é submetido a um carregamento, os diferentes grãos do material tendem a se deformar de maneira independente. Porém, como os grãos não podem perder sua coesão, a deformação não ocorre de forma independente e cada grão exerce influência sobre a deformação do grão vizinho. Além disso, cada grão apresenta diferentes orientações cristalinas o que resulta na ativação de diferentes sistemas de escorregamento. Diferentes grãos sofrem deformações diferentes e no interior de um mesmo grão podem existir regiões mais deformadas do que outras. As regiões próximas ao contorno de grão encruam mais rapidamente e as regiões menos encruadas serão mais deformadas para que a compatibilidade seja mantida [71].

Para materiais polifásicos a análise da deformação é ainda mais complexa. A segunda fase modifica as propriedades plásticas da matriz devido a uma não igualdade na distribuição das tensões e deformações entre cada uma das fases. De maneira ge-

ral, a fase “mais mole” (com menor tensão de escoamento) entra no regime plástico antes da fase “mais dura” e portanto sofre mais deformação [72]. Com a continuação da deformação, a distribuição das deformações tende a se homogeneizar por meio de uma transferência de carga da fase menos resistente para a fase mais resistente. Esta transferência pode ser acomodada pela fase mais resistente por meio de escoamento plástico ou fratura e esta competição depende do tamanho das fases [73]. Assim o desgaste de um material polifásico só pode ser compreendido se levarmos em conta a distribuição das tensões e deformações entre cada umas das fases e a resposta destas ao carregamento.

# Capítulo 3

## Objetivo

Os objetivos a serem atingidos no presente trabalho são:

1. Avaliar a relação entre microestrutura e resistência à cavitação de ligas fundidas com composições baseadas no sistema Fe-Cr-Ni-C. Mais especificamente, procura-se determinar a influência de fases duras (carbonetos) na resistência à cavitação destas ligas com matriz austenítica.
2. Verificar a aplicabilidade de propriedades mecânicas em escala microestrutural e sua aplicação na interpretação de resultados de cavitação.
3. Avaliar o efeito do cromo, níquel e carbono sobre a formação da microestrutura bruta de fundição.

# Capítulo 4

## Materiais e Métodos

### 4.1 Obtenção das ligas

A fusão das ligas foi realizada em forno de indução sob uma atmosfera protetora de argônio. A desoxidação do banho foi realizada em duas etapas utilizando alumínio: em uma primeira etapa o alumínio foi adicionado ao banho ainda no forno na proporção de 35g de alumínio para cada 100 kg de banho e em um segundo estágio na panela na proporção de 50 g de alumínio para 100 kg de banho. A temperatura de vazamento esteve em torno de 1500 a 1550 °C. Todas as ligas foram vazadas em molde de areia e não sofreram tratamento térmico posterior. A composição química das ligas é apresentada na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Composição química (% em massa) das ligas obtidas

Composição	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	W
Liga 1	1,98	1,38	1,48	36,7	24,21	3,32	1,21
Liga 2	1,97	1,55	1,57	35,37	14,85	3,12	1,32
Liga 3	1,92	1,01	1,52	24,63	25,81	3,2	1,28
Liga 4	1,85	1,22	1,56	24,25	15,39	3,06	1,41
Liga 5	1,21	1,23	1,55	35,61	24,84	3,05	1,25
Liga 6	1,13	1,11	1,55	32,71	15,21	3,39	1,44
Liga 7	1,17	1,24	1,6	24,89	25,53	2,79	1,59
Liga 8	1,18	1,13	1,66	25,65	15,47	3,40	1,70
Liga 9	2,37	1,42	1,64	37,84	14,04	3,28	1,33
Liga 10	2,43	1,22	1,59	26,29	25,82	2,93	1,61
Liga 11	2,41	1,12	1,56	25,61	15,49	2,98	1,74

Pode-se classificar as ligas em 2 grupos conforme o teor de cromo:

- Grupo 35% de cromo: ligas 1, 2, 5, 6 e 9
- Grupo 25% de níquel: ligas 3, 4, 7, 8, 10 e 11

Dentro de cada um dos grupos acima o teor de níquel variou entre os níveis de 15% e 25%. O teor de carbono variou de 1,2 a 2,4%. Mantiveram-se constantes os teores dos outros elementos.

## 4.2 Dureza

A dureza das amostras em estado bruto de fundição foi determinada com durômetro Vickers com carga de 30 kg. Antes dos ensaios as amostras foram lixadas até grana 600 e foram realizadas 7 impressões de dureza para cada uma das amostras.

## 4.3 Microscopia óptica e eletrônica de varredura

A preparação das amostras para microscopia seguiu a prática convencional por meio de lixamento até grana 1000 e polimento com pasta de diamante até 1 micron. A microestrutura foi revelada utilizando os ataques indicados na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Composição dos ataques metalográficos

Ataque	Composição
Murakami (microscopia óptica)	10 g $K_3Fe(CN)_6$ 10 g $KOH$ 100 ml $H_2O$
Groesbeck (microscopia óptica)	4 g $KMnO_4$ 4 g $NaOH$ 100 ml $H_2O$
Behara II (microscopia óptica)	Solução de estoque: $HCl$ 50% +4 g $NH_4F_2$ /100 ml adicionar $K_2S_2O_5$ - 1 g / 100 ml
Glyceregia (microscopia óptica)	150 ml glicerina 150 ml $HCl$ 50 ml $HNO_3$
Marble (microscopia óptica e eletrônica)	10 g $CuSO_4$ 50 ml $HCl$ 56 ml $H_2O$

A preparação metalográfica das amostras para a microscopia eletrônica foi a mesma utilizada para a metalografia óptica. Foram utilizados os ataques Glyceregia e Marble que atacam preferencialmente a matriz deixando os carbonetos em relevo.

Para a determinação da fração volumétrica de carbonetos foi utilizado um analisador de imagens Leica Qwin e o método de contagem por pontos. As amostras foram atacadas com os reagentes listados na tabela 4.2 e foram analisados 50 campos para cada amostra.

#### 4.4 Difração de raios X

A identificação das fases foi feita por meio da difratometria de raios X. Os ensaios foram realizados no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, utilizando radiação de  $Cu K_{\alpha}$  (comprimento de onda 1,5418 Å). A preparação das amostras seguiu prática metalográfica convencional com lixamento e polimento em pasta de diamante até 1  $\mu m$ .

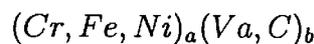
#### 4.5 Ensaios de análise térmica diferencial - DTA

Os ensaios de DTA foram realizados em equipamento Netzsch 404 S sob atmosfera de argônio. As amostras eram colocadas em cadinhos de alumina e recobertas com folhas de tântalo para evitar a oxidação. O ciclo térmico consistiu de aquecimento até 1400 °C a uma taxa de 20 °C/min seguindo-se um patamar de 10 minutos a esta temperatura. O resfriamento foi feito até 800 °C a uma taxa de 9 °C/min. Ensaios preliminares mostraram que a variação da taxa de resfriamento de 5 a 10 °C/min não alterava sensivelmente as temperaturas de transformação de fases medidas. Resultado semelhante foi obtido na referência [117] para o sistema Fe-Cr-C-Si.

#### 4.6 Simulação do sistema quaternário Fe-Cr-Ni-C

Devido à escassez de informações sobre o sistema Fe-Cr-Ni-C para os teores aqui estudados, tornou-se necessária a simulação dos diagramas de fase deste sistema por meio de cálculos termodinâmicos utilizando o programa ThermoCalc. A determinação dos diagramas de fase permite a interpretação das micrografias obtidas procurando verificar a aplicação desta ferramenta à previsão de microestruturas.

O modelo termodinâmico utilizado foi o de sub-reticulados o qual foi proposto inicialmente por Hillert e Stefanson [106] e depois modificado por Sundman e Agren [107]. No modelamento das fases CFC e CCC estas foram tratadas como contendo dois sub-reticulados sendo que os átomos de cromo, ferro e níquel ocupam o primeiro reticulado de forma substitucional e o segundo reticulado é intersticial e preenchido por átomos de carbono e lacunas. A fórmula utilizada para representar estes reticulados é



onde Va representa as lacunas no sub-reticulado. A fase líquida foi tratada como uma fase substitucional em um único reticulado onde todos os elementos estão presentes e desprezando o efeito magnético. Todos os carbonetos foram tratados como fases estequiométricas com relação ao carbono. Para a cementita e o carboneto  $M_7C_3$  foi utilizado um modelo com dois sub-reticulados e o  $M_{23}C_6$  com quatro sub-reticulados. A fase sigma foi descrita por meio de um modelo de três sub-reticulados mas não foi considerada a solubilidade do carbono. A avaliação termodinâmica do sistema quaternário Fe-Cr-Ni-C foi realizado por Hillert e Qiu [103] e é baseada na descrição termodinâmica do sistema ternário Fe-Cr-C feito por Andersson [105]. Modificações desta avaliação termodinâmica foram feitas a partir de novas descrições dos sistemas que compõem este quaternário. Lee [108] obteve uma nova descrição do binário Cr-C que oferece melhor concordância com dados experimentais dos sistemas Ni-Cr-C, Fe-Cr-C e Fe-Cr-C-V. Em um trabalho subsequente Lee [109] apresentou uma nova descrição termodinâmica da fase líquido dos sistemas Fe-Cr e Fe-Ni que melhora a precisão das temperaturas liquidus dos sistemas Fe-Cr-C e Fe-Cr-Ni. Estes novos parâmetros apresentados por Lee foram utilizados no cálculo dos diagramas deste trabalho.

## 4.7 Ensaios de cavitação

Os ensaios de cavitação foram realizados utilizando um dispositivo vibratório TELSONIC SG 1000. Este tipo de equipamento é largamente utilizado para determinar a resistência de um material ao desgaste por cavitação e é descrito norma ASTM G32 [38]. Neste trabalho algumas modificações com relação à norma tiveram que ser feitas. As amostras a serem ensaiadas foram usinadas na forma de discos com diâmetro de 15 mm e altura de 5 mm. Antes do início do ensaio a superfície das amostras foi preparada metalograficamente até  $1 \mu m$ . As amostras eram então colocadas em um porta-amostra e posicionadas a uma distância de 1 mm de um contra-corpo de aço inoxidável AISI

316. Esta montagem foi utilizada devido à dificuldade na usinagem de amostras das ligas a serem estudadas e já foi empregada em outros estudos (por exemplo referências [2, 45, 42]). A representação esquemática do ensaio é apresentada na figura 4.1.

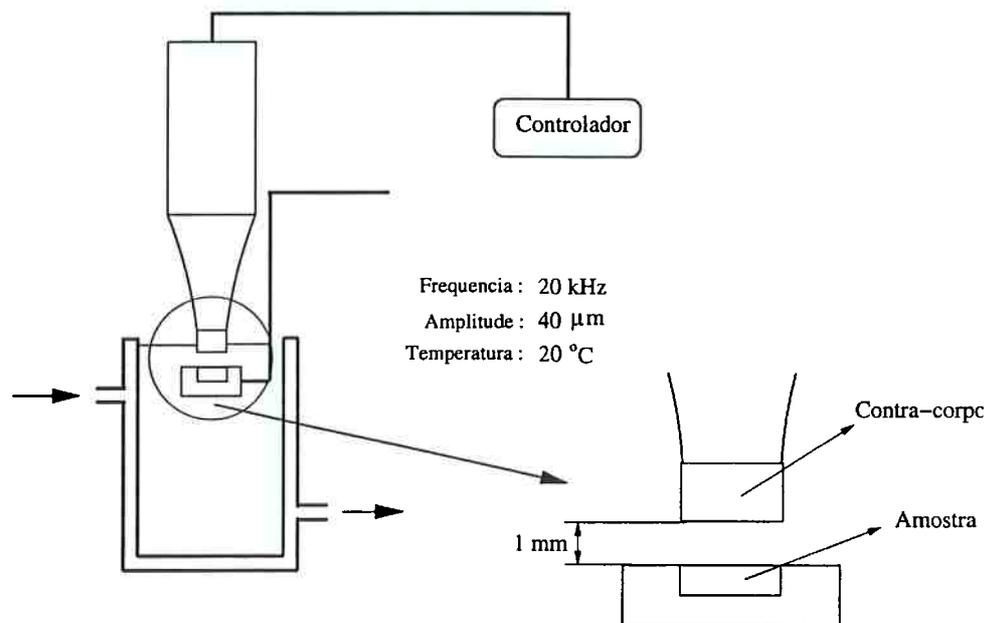


Figura 4.1: Representação esquemática do ensaio de cavitação

Segundo a norma ASTM G 32 a frequência de vibração deve ser mantida constante em 20 kHz com amplitude de 50  $\mu\text{m}$ . Porém, devido às tensões longitudinais às quais o contra-corpo é submetido durante o ensaio que levam à fratura deste, optou-se utilizar uma amplitude menor para minimizar estas tensões. Os parâmetros de ensaio adotados foram:

- Frequência: 20 kHz
- Amplitude: 40  $\mu\text{m}$
- Temperatura: 20 °C

Para a determinação do desgaste, o ensaio era interrompido em intervalos de tempo regulares e as amostras limpas em ultra-som. A perda de massa era então determinada por meio de uma balança analítica. Durante as interrupções para a determinação da perda de massa, a superfície de desgaste das amostras foram observadas com o auxílio de microscopia óptica e eletrônica de varredura para a identificação dos mecanismos de desgaste.

O ensaio realizado com montagem do tipo corpo e contra-corpo utilizado aqui, é conhecido na literatura como ensaio indireto enquanto que aquele descrito na norma ASTM G32 [38] é conhecido com ensaio direto. Deve-se observar que a intensidade do ensaio direto é muito maior do que no ensaio indireto. A distância entre a amostra e o contra-corpo influi diretamente na severidade do desgaste. Segundo a literatura a intensidade é máxima para uma distância de 0,5 mm [56]. A distância de 1 mm adotada aqui visa diminuir a intensidade do desgaste para que os mecanismos de desgaste atuantes pudessem ser melhor determinados.

## 4.8 Propriedades mecânicas dos microconstituintes

Para a determinação das propriedades mecânicas da matriz e carbonetos foram realizados ensaios instrumentados de dureza utilizando o equipamento Fischerscope HV 100. Neste tipo de ensaio, a amostra é submetida a um ciclo de carregamento e descarregamento no qual a carga aplicada e a profundidade da penetração são monitoradas continuamente. O resultado do ensaio é obtido na forma de curvas como aquela mostrada de forma genérica na figura 4.2. A análise desta curva permite a obtenção de valores de dureza e propriedades mecânicas tais como módulo de elasticidade e coeficiente de encruamento. O penetrador utilizado em todos os ensaios foi o Vickers e foram realizadas 20 impressões de dureza com carga de 100 mN para cada fase. A descrição dos métodos de análise utilizados é apresentada a seguir.

Um dos métodos utilizados para a determinação da dureza e do módulo de elasticidade é o desenvolvido por Doerner e Nix [92]. O valor da dureza ( $H$ ) representa a pressão média exercida por um penetrador sobre uma amostra e pode ser expressa como:

$$H = \frac{Q}{A} \quad (4.1)$$

Onde  $Q$  é a carga aplicada e  $A$  é a área de contato entre penetrador e amostra. No ensaio de dureza Vickers convencional, a área de contato é estimada em função das diagonais da impressão residual. No ensaio instrumentado, a área de contato é determinada em função da profundidade da penetração e depende da geometria do penetrador. Para a geometria Vickers, a relação entre a profundidade de penetração e a área de contato projetada é dada pela equação 4.2 (referência [91]):

$$A = 24,5h^2 \quad (4.2)$$

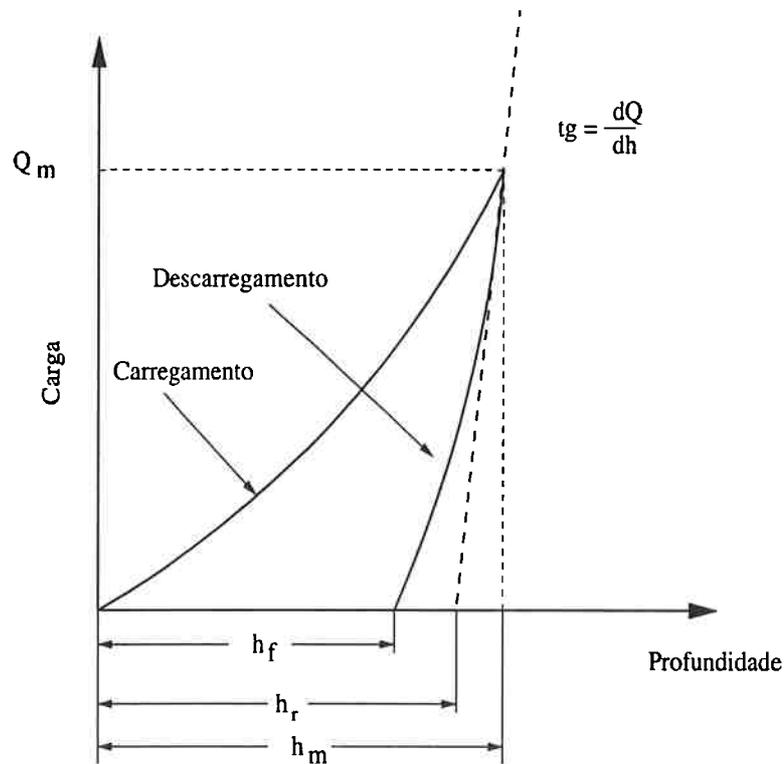


Figura 4.2: Representação esquemática da curva de carga versus profundidade em ensaio de dureza instrumentado

Ao se utilizar a equação 4.2 deve-se levar em conta que, dependendo das propriedades mecânicas do material estudado, pode haver afundamento do material durante a penetração (diminuindo a área de contato) ou empilhamento deste ao longo das faces do penetrador (aumentando a área de contato). Os efeitos de empilhamento e afundamento do material durante um ensaio de dureza são esquematizados na figura 4.3. Além disso a equação 4.2 só é válida se o penetrador apresentar uma geometria piramidal perfeita. Outro efeito que deve ser considerado é a recuperação elástica do material após a remoção do penetrador.

Assim, as medidas de dureza Vickers não são realizadas em função da área de contato real entre o penetrador e a amostra, mas de uma área de contato aproximada estimada por meio do valor médio das diagonais da impressão residual.

Baseando-se em medidas experimentais Doerner e Nix [92] propuseram que a área de contato pode ser calculada por meio da equação 4.2 utilizando porém, um novo valor de profundidade. A determinação desta nova profundidade ( $h_r$ ) é feita ajustando-se uma reta tangente à curva de descarregamento passando pelo ponto de carga máxima (vide figura 4.2). Este ajuste no entanto, só deve levar em conta os pontos iniciais de descarregamento reduzindo os erros ao ajuste. Tipicamente [92], é utilizado o primeiro

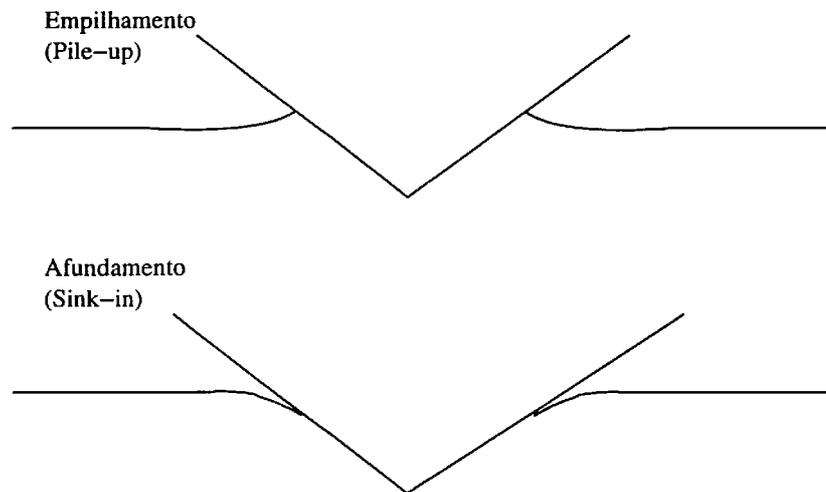


Figura 4.3: Efeitos de afundamento e empilhamento de material ao longo do penetrador em um ensaio de dureza

terço da curva de descarregamento. Extrapolando esta reta até o ponto de carga zero obtém-se o valor de  $h_r$ . Porém, existem algumas restrições [97] quanto a utilização deste procedimento para a determinação da área de contato, sendo o principal deles a suposição que a curva de descarregamento pode ser aproximada por uma função linear.

Um método que procura incorporar os efeitos da figura 4.3 na determinação da área de contato foi proposto por Giannakopoulos e Suresh [93]. Baseando-se em simulações por elementos finitos realizadas em trabalhos anteriores [94], estes autores obtiveram uma relação entre as profundidades máxima ( $h_m$ ) e final ( $h_f$ ) de penetração e a área de contato efetiva ( $A_m$ ). Os parâmetros  $h_m$  e  $h_f$  são obtidos de forma direta a partir da curva carga versus profundidade. De posse desta relação, é possível calcular a área de contato efetiva entre penetrador e amostra. Giannakopoulos e Suresh apresentam uma função de 4º grau que pode ser utilizada para este fim. Estes autores também apresentam uma tabela de pontos (reproduzida na tabela 4.3) e sugerem que outras interpolações mais precisas sejam utilizadas.

Neste trabalho optou-se por interpolar os pontos da tabela 4.3 por meio de uma função exponencial que resultou na equação 4.3:

$$A_m = h_m^2 \exp \left[ 1,51602 \left( \frac{h_f}{h_m} \right)^3 + 0,31940 \left( \frac{h_f}{h_m} \right)^2 - 0,42835 \left( \frac{h_f}{h_m} \right) + 2,28426 \right] \quad (4.3)$$

A figura 4.4 mostra graficamente o resultado da interpolação utilizando a equação 4.3 e também os valores a tabela 4.3 obtida da referência [93].

Observa-se da figura 4.4 que para medidas dentro do intervalo  $0 \leq h_f/h_m \leq 0,75$ , o resultado pode não ser preciso devido à falta de pontos para a interpolação.

Tabela 4.3: Correlação entre área de contato e profundidade de penetração obtida por simulações numéricas [93]

$\frac{h_f}{h_m}$	$\frac{A_m}{h_m^2}$
0,00	9,82
0,76	16,00
0,85	24,50
0,91	25,50
0,94	28,99
1,00	41,65

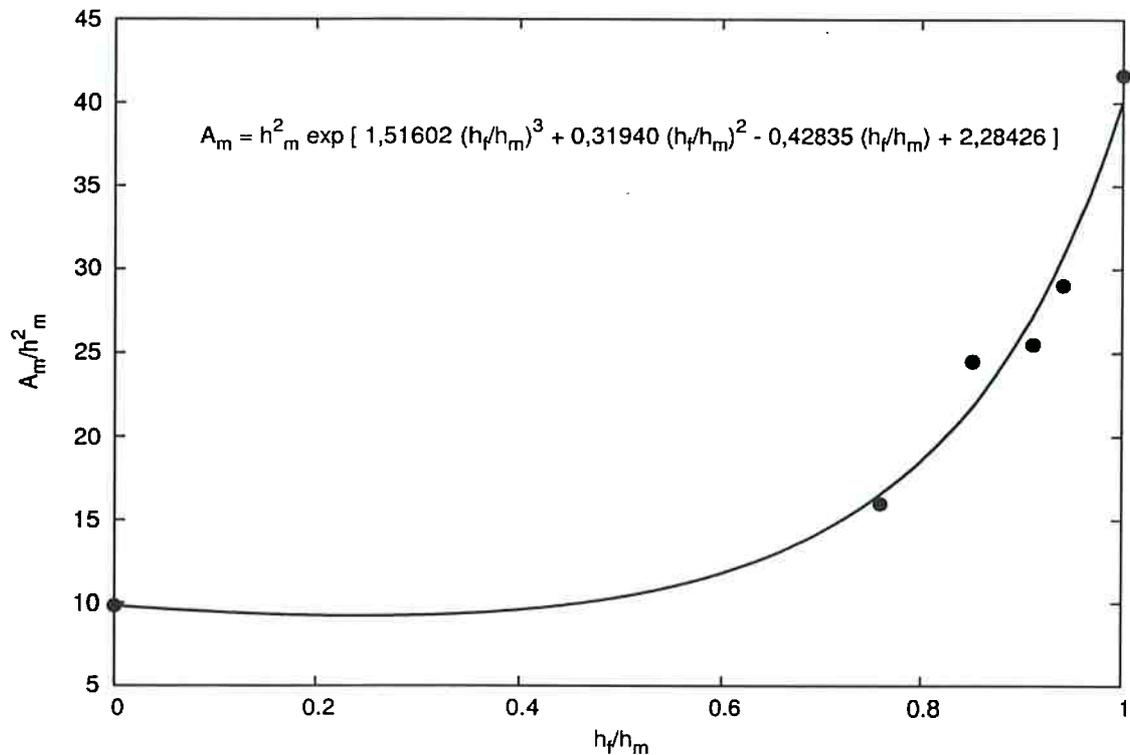


Figura 4.4: Resultado da interpolação de pontos da tabela 4.3 por meio da equação 4.3.

Uma vez determinada a área de contato efetiva, a dureza pode ser calculada por meio da equação 4.1 utilizando a carga máxima do ensaio e a área de contato calculada conforme equação 4.3.

A determinação do módulo de elasticidade é também baseada no método de Doerner e Nix [92]. Este método pressupõem que a porção de descarregamento da curva carga versus profundidade pode ser modelada por meio da equação 4.4:

$$Q = \frac{2Ea}{(1 - \nu)^2} h \tag{4.4}$$

Onde:

- $Q$  : Carga aplicada.
- $h$  : Profundidade de penetração
- $\nu$  : Coeficiente de Poisson
- $a$  : Raio da área de contato

onde os índices “*in*” referem-se ao penetrador.

A equação 4.4 foi obtida por Harding e Sneddon [95] para o caso da penetração de um semi-espaço elástico por um punção plano. Supondo que o punção tenha geometria cilíndrica (área de contato circular dada por  $\pi a^2$ ) temos:

$$Q = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} h \quad (4.5)$$

onde  $A$  é a área de contato entre o penetrador e a amostra e  $E_r$  é dado pela equação 4.6.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_{in}^2}{E_{in}} \quad (4.6)$$

Derivando a equação 4.5 em relação à profundidade obtem-se:

$$E_r = \frac{1}{1,128\sqrt{A}} \frac{dQ}{dh} \quad (4.7)$$

Embora a equação 4.7 tenha sido obtida para indentadores planos (do tipo punção), King [96] e Pharr [97] mostraram que a utilização desta relação para outras geometrias introduz um erro pequeno, e portanto, pode ser aplicada a casos mais gerais do que aqueles para o qual foi originalmente obtida. Analisando-se a equação 4.7 observa-se que para a determinação do módulo de elasticidade, é necessário que se conheça o valor de  $dQ/dh$  e a área de contato  $A$  entre o penetrador e a amostra. O valor da área de contato é calculado por meio da relação 4.3 enquanto que o valor de  $dQ/dh$  é obtido interpolando uma reta tangente à curva de descarregamento conforme o método de Doerner e Nix [92]. King [96] apresenta uma equação semelhante à equação 4.3 específica para o penetrador Vickers:

$$E_r = \frac{1}{1,142\sqrt{A}} \frac{dQ}{dh} \quad (4.8)$$

A equação 4.8 juntamente com a equação 4.6 é utilizada aqui para determinar o módulo de elasticidade do material. As propriedades do penetrador utilizadas nos cálculos foram fornecidas pelo fabricante e são indicadas na tabela 4.4.

Tabela 4.4: Módulo de elasticidade e coeficiente do Poisson do penetrador utilizado nos ensaios de dureza

Módulo de elasticidade (GPa)	Coeficiente de Poisson
1000	0,25

O modelo utilizado neste trabalho para a determinação da tensão de escoamento ( $\sigma_y$ ) e do coeficiente de encruamento ( $n$ ) da matriz é devido a Dao et al [98] e se expressa na equação 4.9.

$$\sigma = \sigma_y \left[ \left( 1 + \frac{E}{\sigma_y} \varepsilon_r \right)^n \right] \quad (4.9)$$

As análises realizadas neste trabalho mostraram que as equações deduzidas por estes autores são baseadas em uma hipótese errônea. A derivação apresentada a seguir corrige a hipótese inicial utilizada por aqueles autores e deriva as equações de forma correta.

Para um material elasto-plástico que apresenta encruamento parabólico tem-se:

$$\sigma = \begin{cases} E\varepsilon & \text{para } \sigma < \sigma_y \\ K\varepsilon^n & \text{para } \sigma > \sigma_y \end{cases} \quad (4.10)$$

Onde  $\sigma$  é a tensão,  $\sigma_y$  é a tensão de escoamento ( $\sigma > \sigma_y$ ),  $E$  é o módulo de elasticidade,  $\varepsilon$  é a deformação,  $K$  é uma constante e  $n$  é o coeficiente de encruamento. Podemos escrever então:

$$\sigma = \sigma_y + \sigma_r = \sigma_y + K\varepsilon_r^n \quad (4.11)$$

O valor de  $K$  é dado, no escoamento, pela equação 4.12:

$$K = \frac{\sigma_y}{\varepsilon_y^n} \quad (4.12)$$

Combinando as equações 4.12 e 4.11 obtemos:

$$\sigma = \sigma_y \left[ 1 + \left( \frac{E}{\sigma_y} \varepsilon_r \right)^n \right] \quad (4.13)$$

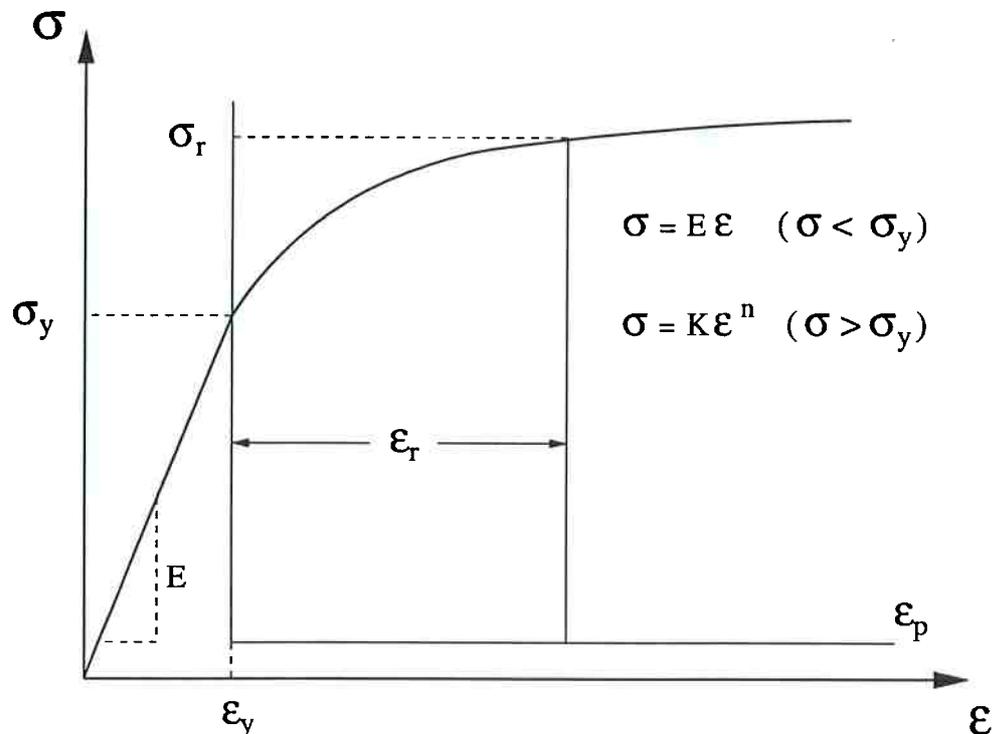


Figura 4.5: Curva tensão deformação esquemática para um material elasto-plástico que apresenta encruamento parabólico [98]

Em um ensaio de dureza de um material cujo comportamento pode ser descrito por uma curva tensão-deformação conforme a da figura 4.5, a porção de carregamento da curva carga versus profundidade depende da profundidade de penetração  $h$ , do módulo elástico reduzido (dado pela equação 4.6), da tensão  $\sigma_r$  a um certo nível de deformação  $\epsilon_r$ , e do coeficiente de encruamento  $n$ . Matematicamente pode-se escrever então que:

$$Q = Q(h, E_r, \sigma_r, n) \quad (4.14)$$

Analogamente, a porção da curva de descarregamento pode ser escrita como:

$$\frac{dQ}{dh} = \frac{dQ}{dh}(h, h_m, E_r, \sigma_r, n) \quad (4.15)$$

Por meio de análise dimensional e simulações por elementos finitos, Dao et al [98] fornecem um conjunto de equações que podem ser utilizadas para determinar os valores de  $E_r$ ,  $\sigma_y$ ,  $\sigma_r$  e  $n$ . A rotina de cálculo utilizada para a determinação destas propriedades é descrita a seguir:

Uma vez determinada a área de contato  $A_m$  (por meio da equação 4.3), é necessário ajustar uma reta à curva de descarregamento conforme descrito anteriormente.

De posse do valor da inclinação desta reta, é possível calcular a rigidez de contato conforme a equação 4.16:

$$E_r = \frac{1}{1,142\sqrt{A_m}} \frac{dQ}{dh} \quad (4.16)$$

Deve-se observar que a equação 4.16 acima é semelhante à equação 4.8, substituindo porém, a área de contato  $A$  pelo valor de  $A_m$  obtido da equação 4.3.

O próximo passo é a determinação do valor de  $\sigma_r$ . Por meio das simulações realizadas por Dao et al [98], o nível de deformação mais indicado para a determinação  $\sigma_r$  é de 3,3% pois este é o valor menos sensível à variação do coeficiente de encruamento. Sendo assim, o valor de  $\sigma_{0,033}$  pode ser calculado por meio da equação 4.17:

$$\sigma_{0,033} = \frac{C}{-1,131 \left(\ln \frac{E_r}{\sigma_{0,033}}\right)^3 + 13,635 \left(\ln \frac{E_r}{\sigma_{0,033}}\right)^2 - 30,594 \left(\ln \frac{E_r}{\sigma_{0,033}}\right) + 29,267} \quad (4.17)$$

Onde  $C$  pode ser aproximado pela equação 4.18:

$$C = \frac{Q_m}{h_m^2} \quad (4.18)$$

Onde  $Q_m$  é a carga máxima utilizada. O coeficiente de encruamento é determinado a partir da equação 4.19:

$$\left[ \begin{array}{l} -1,40557 \left(\ln \frac{E_r}{\sigma_{0,033}}\right)^3 + 17,93006 \left(\ln \frac{E_r}{\sigma_{0,033}}\right)^2 - 79,99715 \left(\ln \frac{E_r}{\sigma_{0,033}}\right) + 122,65069 \\ +0,77526 \left(\ln \frac{E_r}{\sigma_{0,033}}\right)^3 - 9,22091 \left(\ln \frac{E_r}{\sigma_{0,033}}\right)^2 + 40,55620 \left(\ln \frac{E_r}{\sigma_{0,033}}\right) - 63,88418 \\ +0,15830 \left(\ln \frac{E_r}{\sigma_{0,033}}\right)^3 - 2,37733 \left(\ln \frac{E_r}{\sigma_{0,033}}\right)^2 + 9,00157 \left(\ln \frac{E_r}{\sigma_{0,033}}\right) - 9,58936 \\ -0,06831 \left(\ln \frac{E_r}{\sigma_{0,033}}\right)^3 + 0,86295 \left(\ln \frac{E_r}{\sigma_{0,033}}\right)^2 - 2,54543 \left(\ln \frac{E_r}{\sigma_{0,033}}\right) + 6,20045 \end{array} \right] n^3 + \left[ \begin{array}{l} +0,77526 \left(\ln \frac{E_r}{\sigma_{0,033}}\right)^3 - 9,22091 \left(\ln \frac{E_r}{\sigma_{0,033}}\right)^2 + 40,55620 \left(\ln \frac{E_r}{\sigma_{0,033}}\right) - 63,88418 \\ +0,15830 \left(\ln \frac{E_r}{\sigma_{0,033}}\right)^3 - 2,37733 \left(\ln \frac{E_r}{\sigma_{0,033}}\right)^2 + 9,00157 \left(\ln \frac{E_r}{\sigma_{0,033}}\right) - 9,58936 \\ -0,06831 \left(\ln \frac{E_r}{\sigma_{0,033}}\right)^3 + 0,86295 \left(\ln \frac{E_r}{\sigma_{0,033}}\right)^2 - 2,54543 \left(\ln \frac{E_r}{\sigma_{0,033}}\right) + 6,20045 \end{array} \right] n^2 + \left[ \begin{array}{l} +0,15830 \left(\ln \frac{E_r}{\sigma_{0,033}}\right)^3 - 2,37733 \left(\ln \frac{E_r}{\sigma_{0,033}}\right)^2 + 9,00157 \left(\ln \frac{E_r}{\sigma_{0,033}}\right) - 9,58936 \\ -0,06831 \left(\ln \frac{E_r}{\sigma_{0,033}}\right)^3 + 0,86295 \left(\ln \frac{E_r}{\sigma_{0,033}}\right)^2 - 2,54543 \left(\ln \frac{E_r}{\sigma_{0,033}}\right) + 6,20045 \end{array} \right] n + \left[ \begin{array}{l} -0,06831 \left(\ln \frac{E_r}{\sigma_{0,033}}\right)^3 + 0,86295 \left(\ln \frac{E_r}{\sigma_{0,033}}\right)^2 - 2,54543 \left(\ln \frac{E_r}{\sigma_{0,033}}\right) + 6,20045 \end{array} \right] = \frac{1}{E_r h_m} \frac{dQ}{dh} \quad (4.19)$$

A tensão de escoamento pode ser calculada então por meio da equação 4.13 escrita agora sob a forma:

$$\sigma_y = \frac{\sigma_{0,033}}{\left[1 + \left(\frac{E}{\sigma_y} 0,033\right)^n\right]} \quad (4.20)$$

O parâmetro  $K$  pode ser calculado conforme por meio da equação 4.11 utilizando o valor de 0,033 para a deformação:

$$K = \frac{\sigma_{0,033} - \sigma_y}{(0,033)^n} \quad (4.21)$$

Uma vez de posse das curvas de dureza foi possível então calcular as propriedades elasto-plásticas ( $\sigma_y$ ,  $E$ ,  $n$ ,  $K$ ) da matriz. Os cálculos foram realizados por meio de uma

rotina específica para este fim utilizando o programa “Octave”. Todo o procedimento pode ser resumido com se segue:

1. Determinar a partir da curva de dureza os valores de  $h_f$ ,  $h_m$  e  $Q_m$ .
2. Calcular a razão  $h_f/h_m$ . Substituir este valor na equação 4.3 e calcular  $A_m$ .
3. Traçar uma reta tangente à curva de descarregamento no ponto de carga máxima. Por meio da inclinação desta reta determina-se o valor de  $dQ/dh$ .
4. De posse dos valores de  $dQ/dh$  e  $A_m$ , calcular o módulo reduzido ( $E_r$ ) por meio da equação 4.8.
5. Calcular  $C = Q_m/h_m^2$ . Substituir os valores de  $C$  e  $E_r$  na equação 4.17 e calcular o valor de  $\sigma_{0,033}$ .
6. Calcular o coeficiente de encruamento ( $n$ ) por meio da equação 4.19, desenvolvida neste trabalho, utilizando os valores de  $E_r$  e  $\sigma_{0,033}$ .
7. Substituir o valor de  $E_r$  na equação 4.6 e determinar o módulo de elasticidade do material ( $E$ ).
8. Substituir os valores de  $E$  e  $\sigma_{0,033}$  na equação 4.20 e calcular a tensão de escoamento ( $\sigma_y$ ).
9. Substituir os valores de  $n$ ,  $\sigma_{0,033}$ , e  $\sigma_y$  na equação 4.21 e calcular o valor de  $K$ .

Dao et al [98] apresentam equações similares às equações 4.13 e 4.20 que foram derivadas de maneira errônea. Porém as equações para os grupos adimensionais (equações 4.17 e 4.19) obtidas por estes autores são válidas uma vez que são determinadas por meio da simulação de elementos finitos e foram utilizadas nesta análise. O modelo utilizado porém só pode ser aplicado para materiais com um coeficiente de encruamento de até 0,5. Outra limitação do modelo é a necessidade de se aplicar uma carga de pelo menos 50 mN [99]. Para evitar este problema as cargas aplicadas em todas as medidas foi de 100 mN.

## 4.9 Simulação por elementos finitos da microestrutura

As simulações por elementos finitos foram realizadas com o auxílio do programa ABAQUS. As malhas utilizadas nestas simulações foram geradas a partir de micrografias digitalizadas das amostras. O programa utilizado para esta tarefa foi o “ppm2oof”

desenvolvido pelo National Institute of Standards and Technology - NIST. Este programa permite aplicar sobre a microestrutura uma malha composta por elementos triangulares e refina-la de modo a criar uma representação adequada da microestrutura para a simulação. As micrografias utilizadas na geração das malhas foram obtidas com o mesmo aumento (500X). Este procedimento teve como intuito evitar possíveis artefatos devido à escala. Após a geração da malha esta foi transformada em um arquivo de entrada para o ABAQUS por meio do programa “oof2abaqus” também desenvolvido pelo NIST.

Os carbonetos foram modelados como sólidos elásticos e as matrizes como sólidos elasto-plásticos. As propriedades mecânicas utilizadas na simulação foram obtidas por meio dos ensaios de penetração dinâmica, conforme descrito no item anterior.

As malhas foram criadas utilizando micrografias das superfícies que eram expostas à cavitação. A determinação do carregamento foi feita com base na similaridade que existe entre o ensaio de “shot-peening” e a cavitação [39]. No caso de deformação por “shot-peening” pequenas esferas de metal atingem uma amostra provocando uma deformação conforme a figura 4.6.

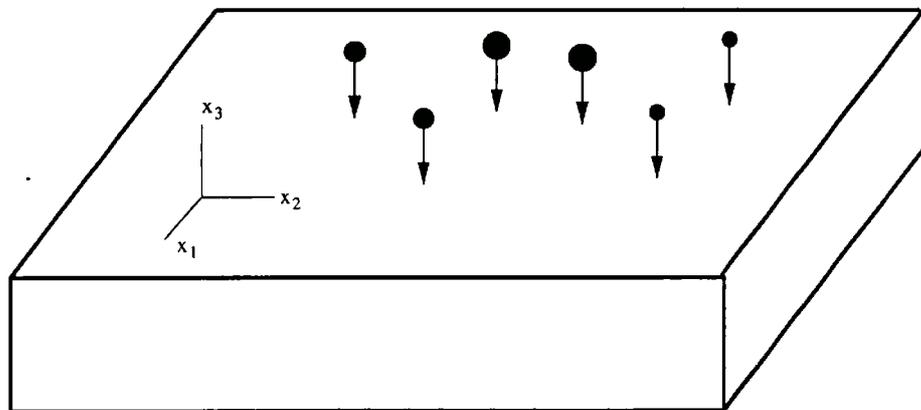


Figura 4.6: Descrição esquemática do processo de “shot-peening” [100]

Para o caso da cavitação, as esferas metálicas podem ser substituídas pelas ondas de choque geradas pelo colapso das bolhas. Quando estas ondas de choque atingem a microestrutura, a amostra é deformada na direção  $x_3$  (vide figura 4.6) resultando em deformação nas direções  $x_1$  e  $x_2$ . Como a deformação acontece a volume constante, temos:

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = -\frac{\varepsilon_{33}}{2}$$

A deformações  $\varepsilon_{11}$  e  $\varepsilon_{22}$  podem ser então estimadas por meio da equação:

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = -\frac{\nu\sigma_{33}}{E}$$

Onde  $\sigma_{33}$  é a tensão à qual a amostra é submetida,  $\nu$  é o coeficiente de Poisson e  $E$  é o módulo de elasticidade do material. A tensão à qual a amostra é sujeita durante o ensaio de cavitação não é conhecida com precisão. Okada et al [37] apresentam uma compilação de resultados da literatura para as tensões geradas na cavitação. Com base nesta compilação, adotou-se o valor de 1 GPa para a tensão  $\sigma_{33}$ . Das medidas de penetração dinâmica realizadas pode-se determinar o valor do módulo de elasticidade da matriz e dos carbonetos. Utilizando os módulos de elasticidade para a matriz e carbonetos medidos por meio dos ensaios de dureza instrumentado e a regra das fases, podemos estimar o módulo de elasticidade do material. Adotando para o coeficiente de Poisson o valor de 0,3 obtemos os valores de deformação  $\varepsilon_{11}$  e  $\varepsilon_{22}$ . As deformações calculadas desta forma foram aplicadas às microestruturas conforme mostrado na figura 4.7.

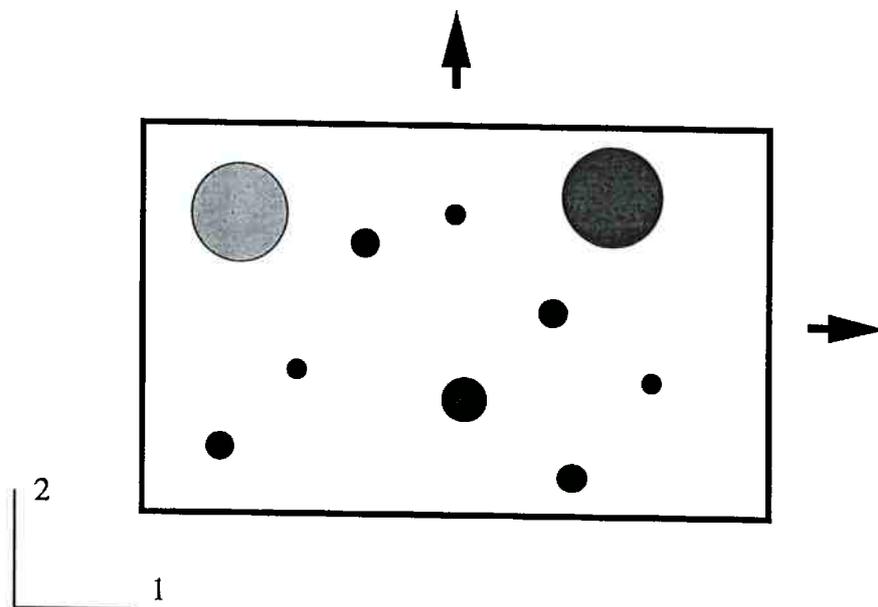


Figura 4.7: Carregamento aplicado na simulação da microestrutura

As condições de contorno aplicadas foram as seguintes: a face esquerda podia apenas movimentar-se na direção 2 e a face inferior apenas na direção 1. Já as faces superior e direita podiam movimentar-se nas direções 1 e 2.

# Capítulo 5

## Resultados e discussão

Os resultados serão apresentados e discutidos na seguinte ordem:

- *Microestruturas de solidificação*

Neste tópico serão apresentadas as microestruturas obtidas e sua interpretação por meio de diagramas de fase calculados. Serão discutidos também os limites da aplicação destes diagramas às ligas em estado bruto de solidificação.

- *Propriedades mecânicas dos microconstituintes*

Neste tópico serão apresentados os resultados referentes a caracterização da microestrutura quanto às suas propriedades mecânicas.

- *Ensaio de cavitação*

Neste tópico serão apresentados os resultados dos ensaios de desgaste e discutida a relação entre resistência ao desgaste e a microestrutura e propriedades do material. Apresentam-se também os mecanismos de desgaste atuantes.

### 5.1 Microestruturas de solidificação

As ligas deste trabalho são complexas e pouco estudadas [101]. Por isso, diagramas para os teores de 25% e 35% de cromo contendo cada um deles 15 ou 25% de níquel, foram calculados utilizando o ThermoCalc visando a interpretação da gênese da microestrutura. Por simplicidade os sistemas foram considerados como quaternários Fe-Cr-Ni-C e não foram incluídas na simulação outros elementos.

### 5.1.1 Sistemas com 25% de cromo

As ligas 3,4,7,8,10 e 11 apresentam teor de cromo de 25% e níquel em teores de 15 ou 25%. Os diagramas do sistema quaternário correspondentes a estas composições são apresentados na figura 5.1.

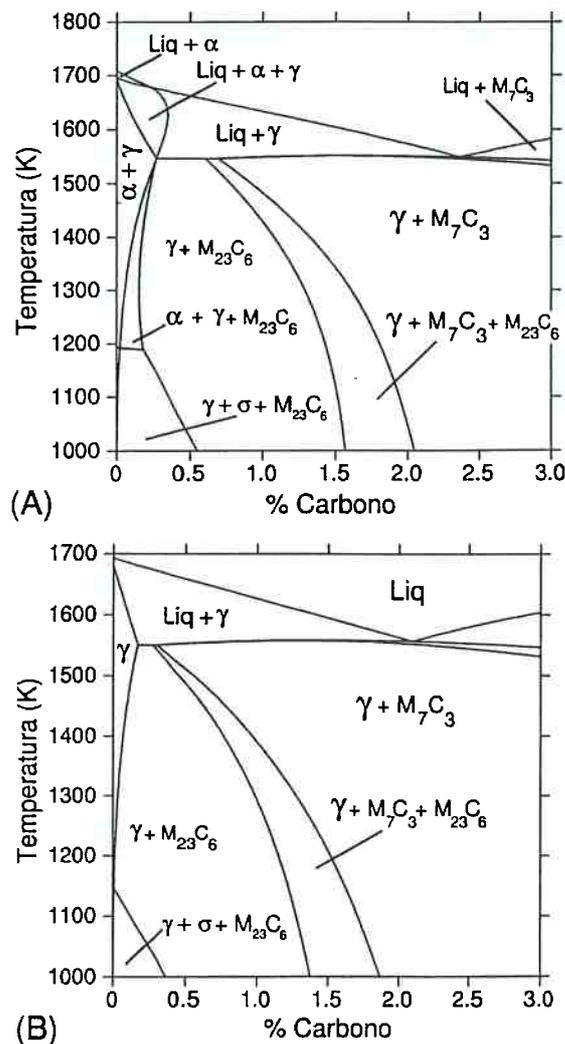
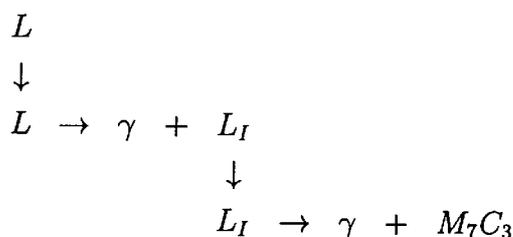


Figura 5.1: Diagramas de equilíbrio calculados para sistemas com 25% de cromo e teores de níquel de 15% (A) e 25% (B)

Comparando-se os dois diagramas observa-se que a elevação do teor de níquel de 15 para 25% favorece a formação de austenita primária ( $\gamma$ ) para ligas com composição hipoeutética. Em contraste, a fase primária para sistemas com teor de níquel 15% e teor de carbono até 0,25% é a ferrita ( $\alpha$ ). Observa-se ainda que a elevação do teor de níquel desloca a reação eutética para menores teores de carbono. Para teores de 15% de níquel o ponto eutético está localizado a 2,34% de carbono e a uma temperatura de

1551 K, enquanto que para 25% de níquel se localiza a 2,05% de carbono e 1558K. A elevação do teor de níquel aumenta, portanto, o carbono equivalente destas ligas. Para composições hipereutéticas e ambos os teores de níquel a fase primária é o carboneto  $M_7C_3$ . Como as ligas empregadas neste trabalho apresentam teores de carbono maiores do que 1%, a análise dos diagramas irá concentrar-se em teores acima deste valor.

Por meio dos diagramas calculados espera-se que a solidificação das ligas hipoeutéticas com teor de carbono acima de 1%, se inicie com a precipitação de austenita. A solidificação segue com a precipitação do carboneto  $M_7C_3$  por meio de uma reação eutética consumindo todo o líquido remanescente e encerrando a solidificação. A seqüência de solidificação descrita acima pode ser resumida por meio das reações:



É interessante observar que a precipitação das fases eutéticas ocorre em uma estreita faixa de temperatura em torno de 1550 K. A elevação do teor de níquel de 15 para 25% não altera de forma significativa esta faixa de temperatura, conforme as simulações efetuadas. Após o fim da solidificação, e com a diminuição da temperatura, estas ligas entram em um campo de equilíbrio trifásico contendo a austenita e os carbonetos  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$ . O carboneto  $M_{23}C_6$  forma-se a partir do  $M_7C_3$  por meio de uma reação em estado sólido, talvez do tipo eutetóide. Não é possível por meio das simulações efetuadas determinar exatamente a natureza da reação. A elevação do teor de níquel desloca este campo trifásico para menores teores de carbono aumentando o campo de estabilidade do carboneto  $M_7C_3$  e a formação do  $M_{23}C_6$  a partir do  $M_7C_3$  ocorre em temperaturas mais baixas. O caminho de solidificação das ligas com composição hipereutética não passa pelo campo trifásico resultando em uma microestrutura composta somente por austenita e carboneto  $M_7C_3$ . Após esta breve análise, pode-se verificar se a gênese das microestruturas das ligas 3, 4, 7, 8, 10 e 11 pode ser explicada pelos diagramas apresentados na figura 5.1.

A liga 7 tem teor de níquel de 25% e carbono 1,17% e a liga 8 apresenta 15% de níquel e teor de carbono de 1,18%. Os diagramas prevêem duas reações de solidificação para ambas as ligas:  $L \rightarrow L_I + \gamma$  e  $L_I \rightarrow \gamma + M_7C_3$ . O termograma da figura

5.2 mostra a ocorrência de duas reações para a liga 7.

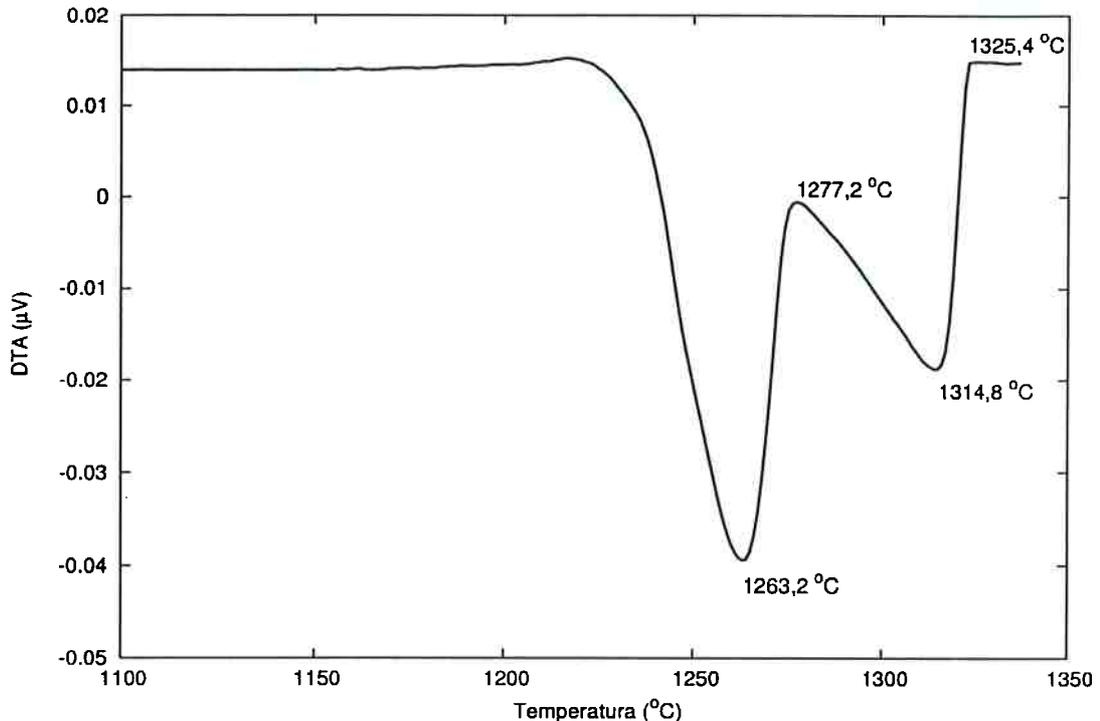


Figura 5.2: Resultado do ensaio de análise térmica diferencial (DTA) para a liga 7 com 25%Ni-1,17%C

O ensaio de análise térmica indica o início da solidificação a uma temperatura de  $1325,4\text{ }^{\circ}\text{C}$  quando se inicia a precipitação da austenita primária. A máxima velocidade de precipitação da fase primária acontece à temperatura de  $1314,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Quando a temperatura chega ao valor de  $1277,2\text{ }^{\circ}\text{C}$  inicia-se a precipitação do eutético que atinge a velocidade máxima de precipitação a  $1263,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Deve-se observar que a comparação direta entre as temperaturas de transformação obtidas no ensaio de DTA e aquelas calculadas não é prontamente possível. Os diagramas são calculados por meio do equilíbrio termodinâmico entre as fases, condição esta, que não pode ser obtida no ensaio de DTA e os sistemas foram considerados quaternários desprezando-se o efeito do silício, manganês, molibdênio e tungstênio que juntos somam mais de 7%. Os cálculos mostram que a temperatura de início de formação de austenita é de  $1337\text{ }^{\circ}\text{C}$  e a de início de reação eutética é de  $1285\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectivamente  $11,6$  e  $7,8\text{ }^{\circ}\text{C}$  abaixo dos valores previstos. Considerando as simplificações acima a previsão do diagrama ajusta-se bem aos dados experimentais. O fato de o cálculo prever que, tanto para as ligas com 15 ou 25% de níquel, a reação eutética ocorre em um intervalo de temperatura pequeno e serem observados intervalos entre estas temperaturas de aproximadamente  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pode ser explicado devido à taxa

de resfriamento imposta no ensaio e aos teores dos silício, manganês, molibdênio e tungstênio, desconsiderados nos cálculos.

Para as ligas 7 e 8 a microestrutura prevista pelo diagrama é matriz austenítica e carbonetos  $M_{23}C_6$ . As figuras 5.3 e 5.4 apresentam as microestruturas das ligas 7 e 8 respectivamente.

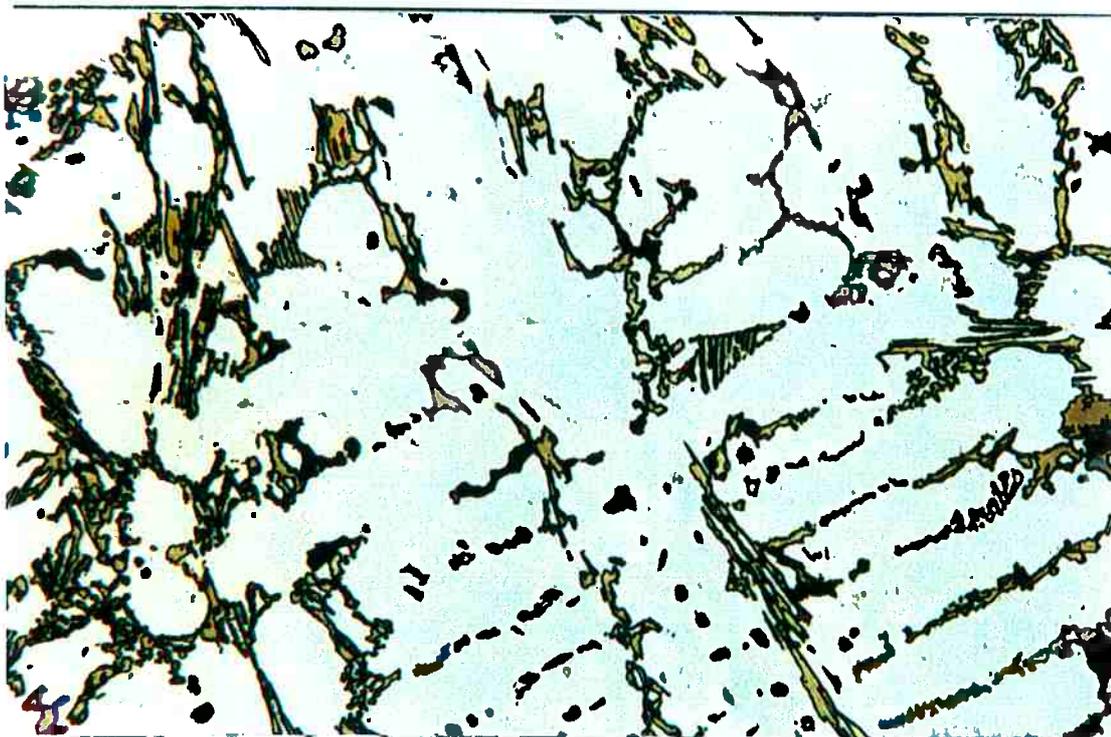


Figura 5.3: Microestrutura da liga 7 com 25%Ni-1,17%C. (Groesbeck 200X)

As duas microestruturas são compostas por dendritas de austenita e carbonetos eutéticos interpenetrados com austenita, conforme previsto pelos diagramas. A morfologia dos carbonetos da liga 7 é do tipo de plaquetas semelhante a observada para os carbonetos  $M_7C_3$  em ferros fundidos brancos com alto cromo [117] com composição hipoeutética. Já para a liga 8, a morfologia dos carbonetos é mais fina.

A identificação dos carbonetos foi realizada por meio de difratometria de Raios X e indica que a liga 7 apresenta, além da austenita, uma mistura de carbonetos  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$  embora a observação metalográfica não mostra este carboneto. Já a liga 8 apresenta somente carbonetos  $M_{23}C_6$  conforme se observa nas figuras 5.5 e 5.6.

A microestrutura da liga 8 bem como a natureza do carboneto formado estão de acordo com o diagrama da figura 5.1A. Para a liga 7 o diagrama não indica a presença de  $M_7C_3$ . Uma hipótese para explicar a presença desta fase é que a reação pela qual o  $M_7C_3$  seria transformado em  $M_{23}C_6$  tem sua temperatura de início muito reduzida

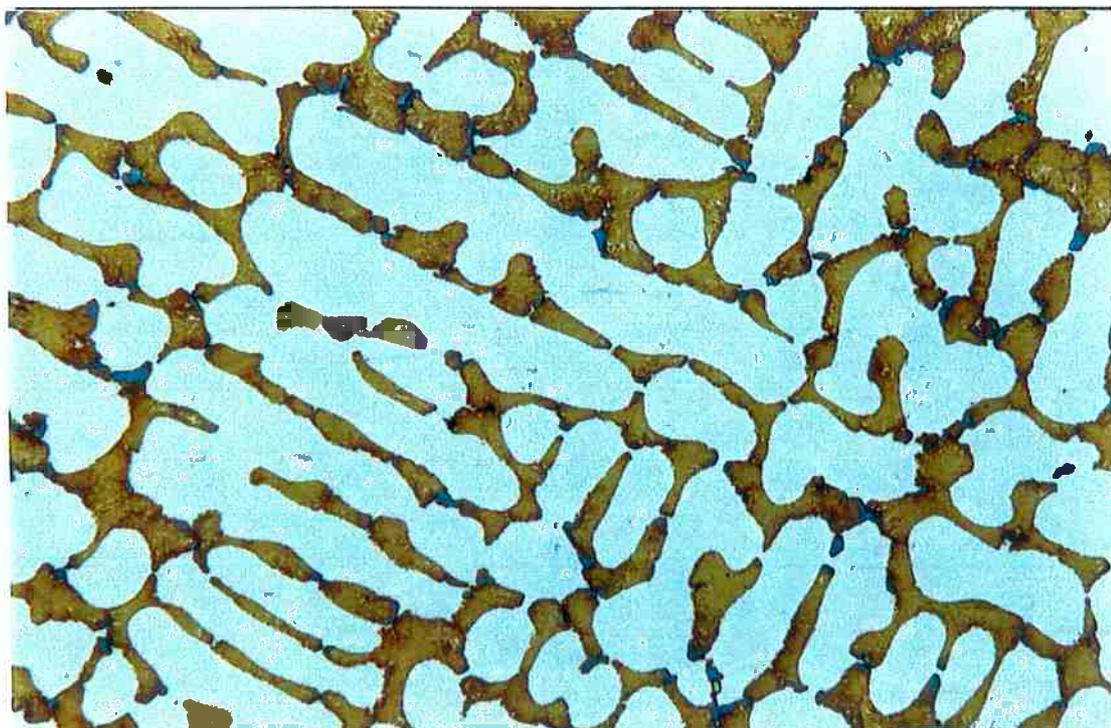


Figura 5.4: Microestrutura da liga 8 com 15% - 1,18%C. (Grosbeck 200X)

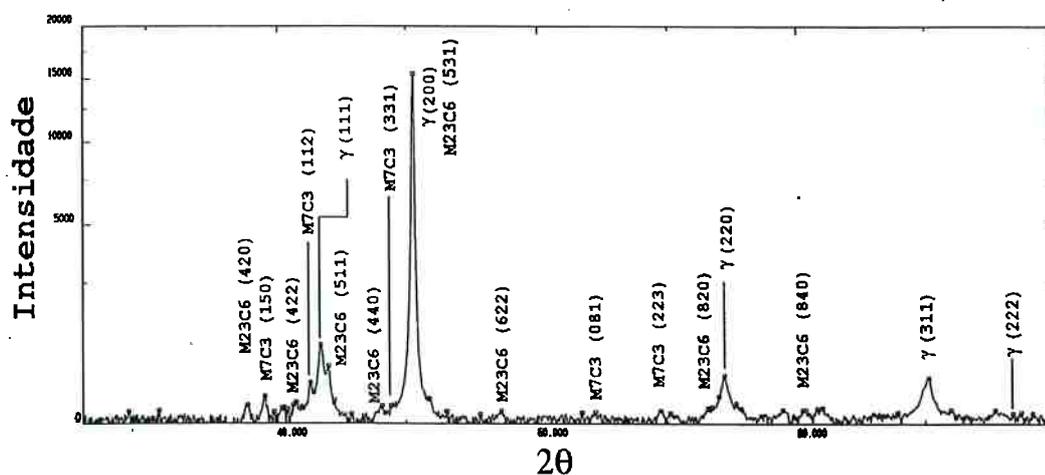


Figura 5.5: Difração da raios X para a liga 7 com 25%Ni-1,17%C

(de aproximadamente 105 °C) com a elevação do teor de níquel como se observa nos diagramas da figura 5.1. Além disso, a elevação de níquel reduz de 150 °C a temperatura de fim desta reação. Portanto, as transformações de fase na liga 7 ocorrem em temperaturas menores (e em um intervalo de temperatura também menor) do que na liga 8. Presume-se então que não houve tempo suficiente para que a transformação de estado sólido que dá origem ao carboneto  $M_{23}C_6$  na liga 7 se completar.

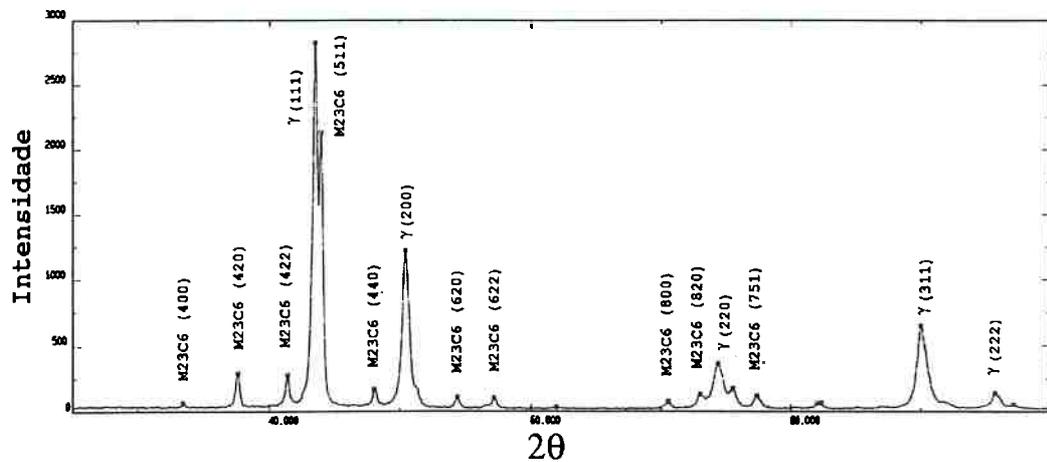
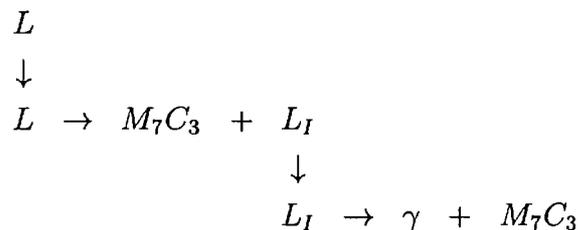


Figura 5.6: Difração de raios X para a liga 8 com 15% - 1,18%C

Conforme os diagramas calculados, as ligas com composição hipereutética apresentam como fase primária o carboneto  $M_7C_3$  e o eutético constitui-se de austenita  $\gamma$  e  $M_7C_3$ . O caminho de solidificação pode ser descrito pela seqüência de reações:



Não ocorre a formação de carbonetos  $M_{23}C_6$  no estado sólido em todas as ligas com composição hipereutética destes sistemas no intervalo de temperatura calculados. Dentre as ligas com 25% de cromo, as ligas 10 e 11 apresentam composição hipereutética de acordo com os diagramas da figura 5.1.

O resultado de análise térmica para a liga 10 é apresentado na figura 5.7. Neste caso a solidificação se inicia a temperatura de  $1307,0^\circ C$  com a precipitação da fase primária. Na temperatura de  $1288,3^\circ C$  se inicia a precipitação do eutético, ocorrendo duas reações como indicado nos diagramas da figura 5.1.

Observa-se nesta liga uma diferença de apenas  $3^\circ C$  entre as temperaturas de solidificação medida e calculada. As temperaturas de início e fim da reação eutética medidas e calculada diferem em aproximadamente  $23^\circ C$ . O termograma da figura 5.7 aponta também uma reação a temperatura de  $1215,6^\circ C$  que não é prevista pelo diagrama. Estes resultados diante das aproximações efetuadas são bastante razoáveis. As microestruturas destas ligas são mostradas nas figuras 5.8 e 5.10.

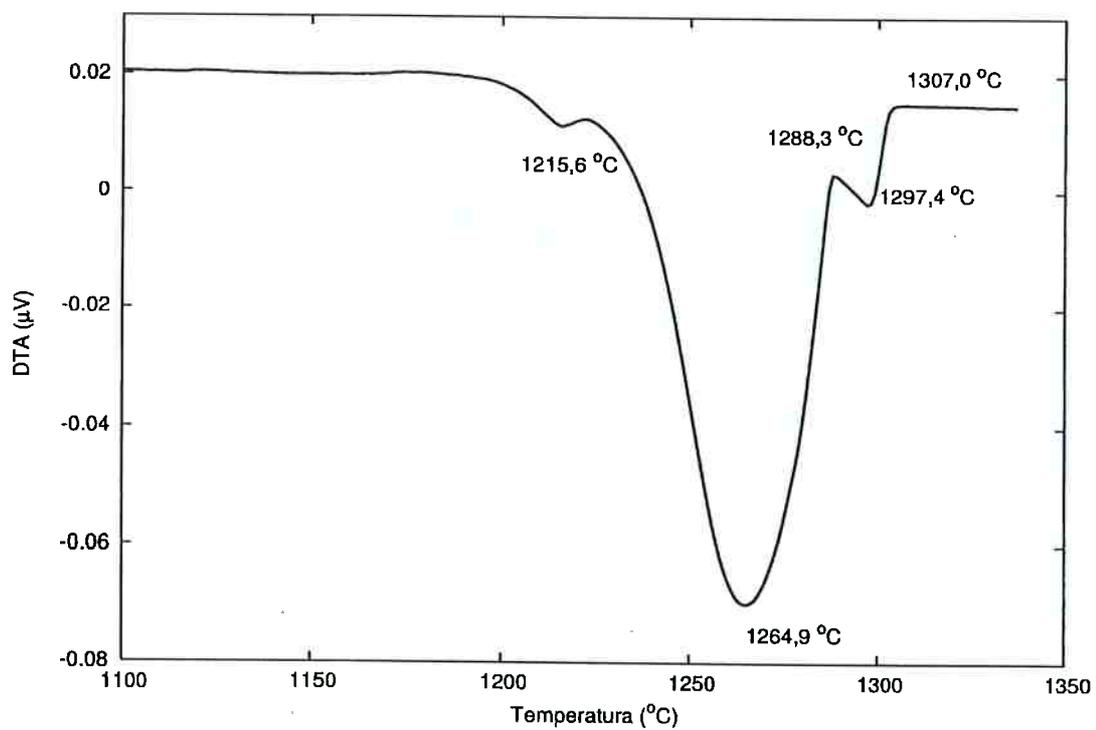


Figura 5.7: Resultado do ensaio de análise térmica diferencial para a liga 10 (2,43C-25Cr-25Ni)

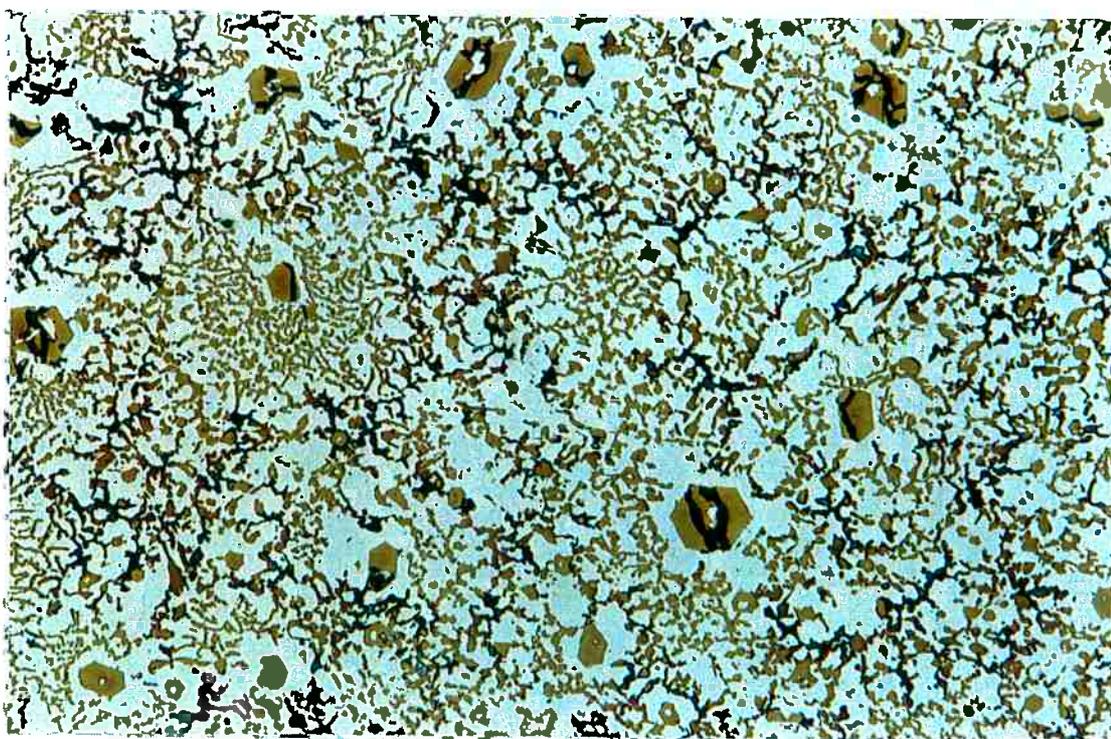


Figura 5.8: Microestruturas da liga 10 com 2,43% C e 25,82% Ni (Grosbeck 100X)

Verifica-se que, conforme previsto, a liga 10 é hipereutética apresentando carbonetos  $M_7C_3$  primário com simetria hexagonal. Nota-se austenita ao redor dos carbonetos primários e que esta austenita não é interconectada como a austenita do eutético apresentando-se isenta de carbonetos e recobrindo totalmente o  $M_7C_3$  primário como um halo. Uma morfologia semelhante foi observada para ferros fundidos brancos de alto cromo hipereutéticos [102]. Após a formação do halo ocorre a reação eutética. Diante destas observações a seqüência de eventos na solidificação desta liga pode ser interpretada como na figura 5.9.

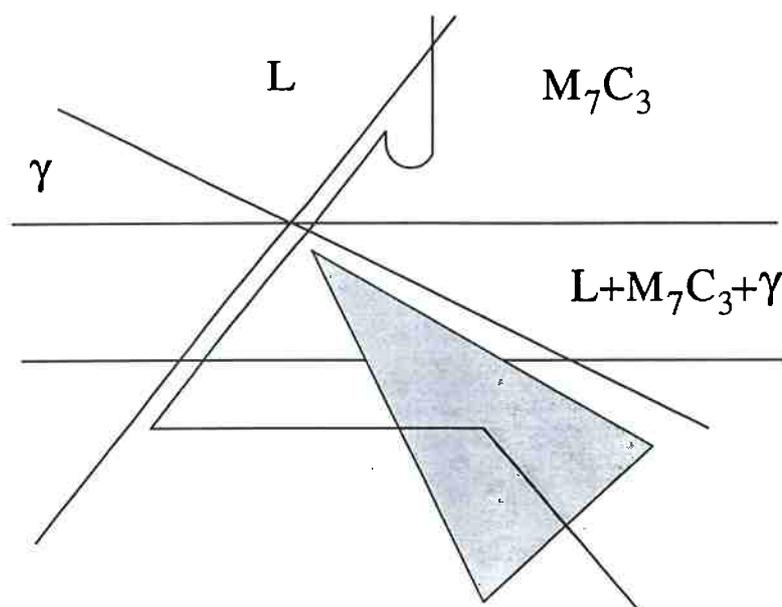


Figura 5.9: Zona de crescimento acoplado para ligas hipereutéticas do sistema Fe-Cr-C

Com a precipitação do  $M_7C_3$ , o líquido remanescente é empobrecido em cromo e a ocorre a formação de austenita que envolve a fase primária formando o halo. A formação da austenita desloca a composição do líquido para a zona de crescimento acoplado (área escura da figura 5.9) onde a austenita e o carboneto crescem de forma cooperativa.

A liga 11 apresenta algumas dendritas de austenita e carbonetos eutéticos  $M_7C_3$ . Neste caso a indicação dos cálculos era de que a liga seria ligeiramente hipereutética. Isto pode significar uma discrepância do experimento em relação aos cálculos termodinâmicos ou que a austenita necessite ser nucleada antes da fase carboneto nas taxas de resfriamento empregadas.

A identificação dos carbonetos foi realizada por meio da difração de raios X (figuras 5.11 e 5.12) e os carbonetos encontrados são os previstos pela simulação.

Para ligas hipoeutéticas com teores de carbono em torno de 1,9%, ligas 3 e 4, a

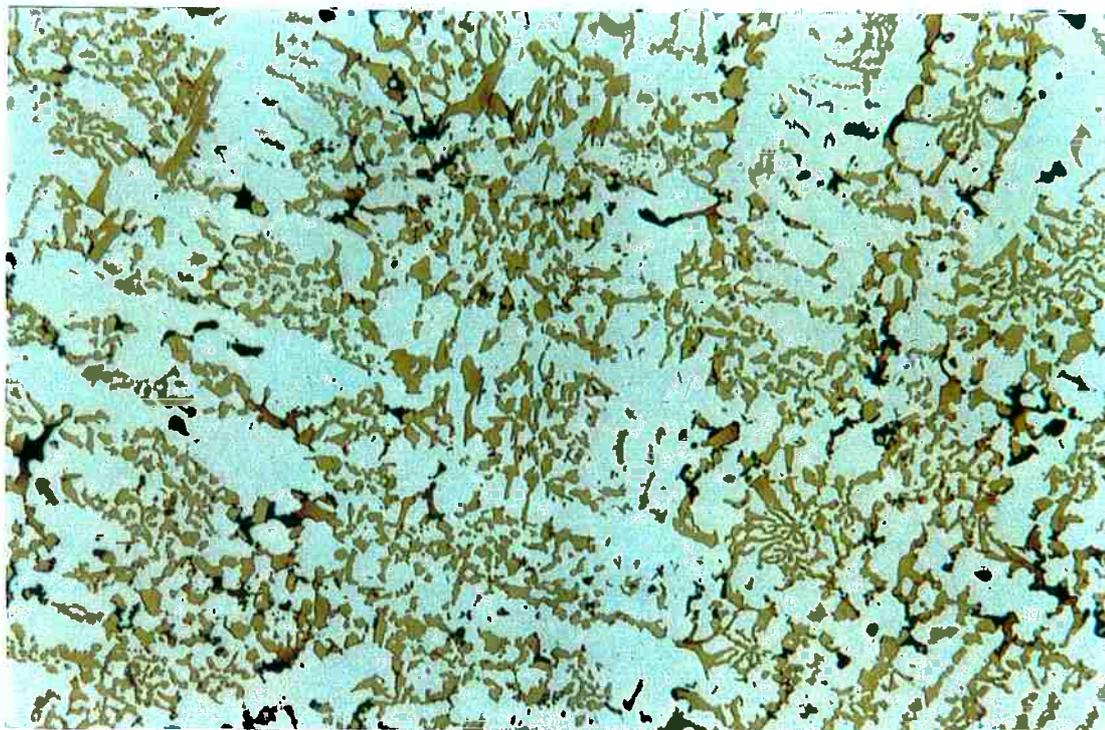


Figura 5.10: Microestrutura da liga 11 com 2,41% C e 15,49% Ni (Groesbeck 200X)

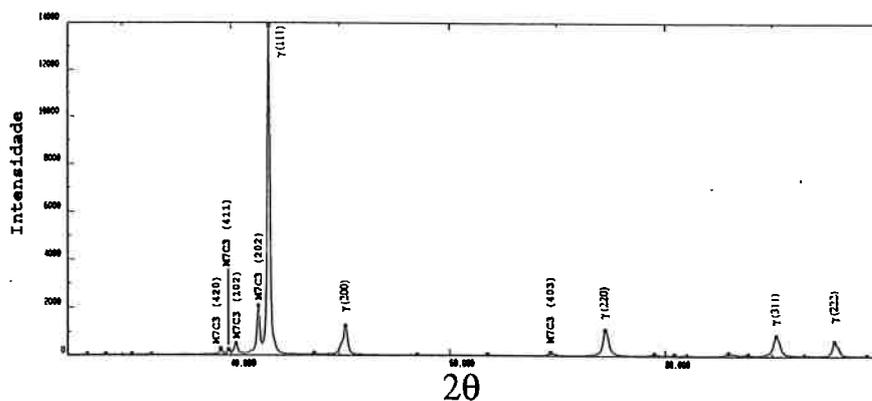


Figura 5.11: Difração de raios X para a liga 10 com 2,43% C e 25,82% Ni

seqüencia de reações de solidificação prevista é semelhante à das ligas 7 e 8. Ocorre formação de austenita primária seguida da reação eutética  $\gamma + M_7C_3$ .

Os resultados do ensaio de DTA (figura 5.13) mostram uma diferença de aproximadamente  $7^\circ C$  entre as temperaturas liquidus calculadas e medidas. Para esta liga se observa novamente que a simulação indica um pequeno intervalo de temperaturas para o início e o fim da reação eutética, enquanto que o DTA aponta uma diferença de aproximadamente  $5^\circ C$ .

Nas figuras 5.14 e 5.15, observa-se que ambas microestruturas são hipoeutéticas

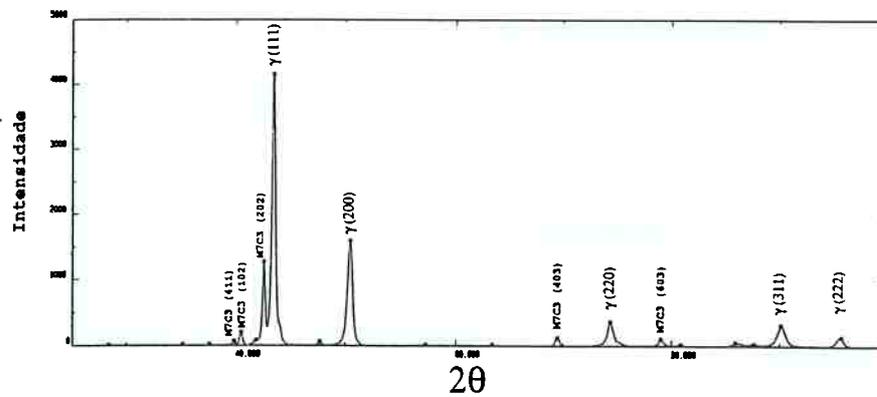


Figura 5.12: Difração de raios X para a liga 11 com 2,41% C e 15,49% Ni

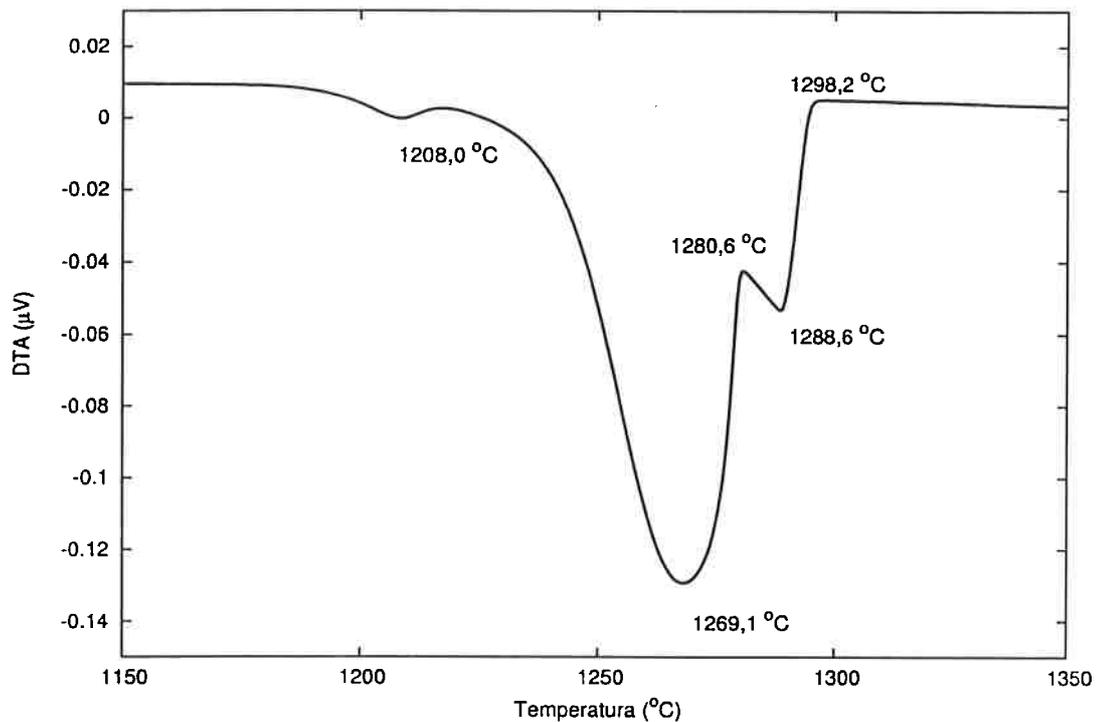


Figura 5.13: Resultado do ensaio de análise térmica diferencial (DTA) para a liga 3

conforme previsto pela simulação do diagrama. O diagrama da figura 5.1 não prevê formação de  $M_{23}C_6$  no estado sólido para teor de níquel de 25%. Já para teores de níquel de 15% é possível que haja uma pequena quantidade deste carboneto.

Com o auxílio da difração de raios X verificou-se que fase eutética era composta por uma mistura de carbonetos  $M_7C_3$  e um carboneto de manganês identificado como  $Mn_{15}C_4$  em ambas as amostras conforme se observa nas figuras 5.16 e 5.17. Embora a difração indique a presença de carboneto de manganês esta ocorrência é pouco provável devido ao pequeno teor deste elemento e a presença de molibdênio e tungstênio

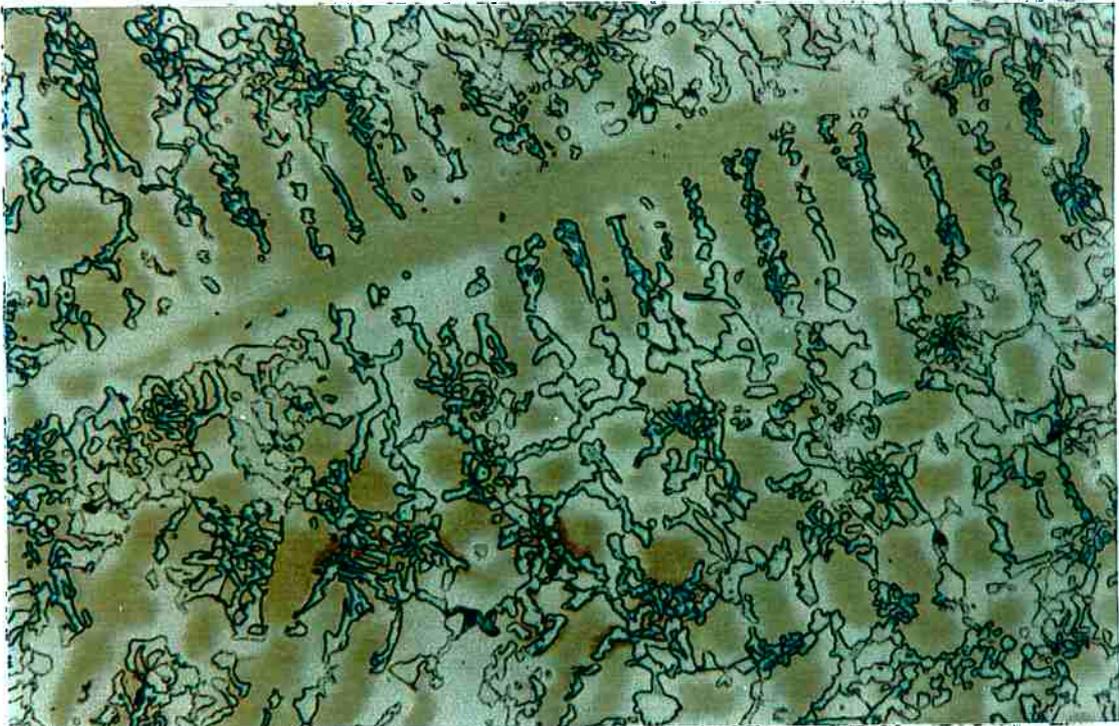


Figura 5.14: Microestrutura da liga 3 com 25% níquel 1,92% de carbono. (Marble 200 X)

que são mais fortes formadores de carboneto que o manganês. Como não se detectou na difração a presença de carbonetos destes elementos, pode-se aventar a hipótese da formação de um carboneto metaestável para essas ligas devido às condições de resfriamento ou ainda uma mudança na estrutura cristalina do  $M_7C_3$ .

Não foi possível distinguir os carbonetos por meio de metalografia óptica mesmo após diversas tentativas com diferentes reagentes. Isso pode se dever a pequena quantidade dos outros carbonetos ou ao fato de sua transformação ocorrer no final da reação eutética por mudança gradativa de composição do  $M_7C_3$ .

Os resultados obtidos para as ligas com 25% de cromo podem ser resumidos com o auxílio da figura 5.18.

Nesta figura estão representadas em pontos cheios as ligas deste trabalho e os pontos vazados representam a posição do eutético simulada por meio do ThermoCalc. As composições eutéticas calculadas apresentadas na figura 5.18 utiliza os sistemas com 15 e 25% de níquel e dois outros com teores de 10 e 20% deste elemento. A linha tracejada da figura 5.18 mostra a variação da composição eutética calculada com o teor de níquel, e que esta é deslocada para menores teores de carbono com a elevação do teor de níquel de maneira aproximadamente linear. Esta figura mostra que foi possível

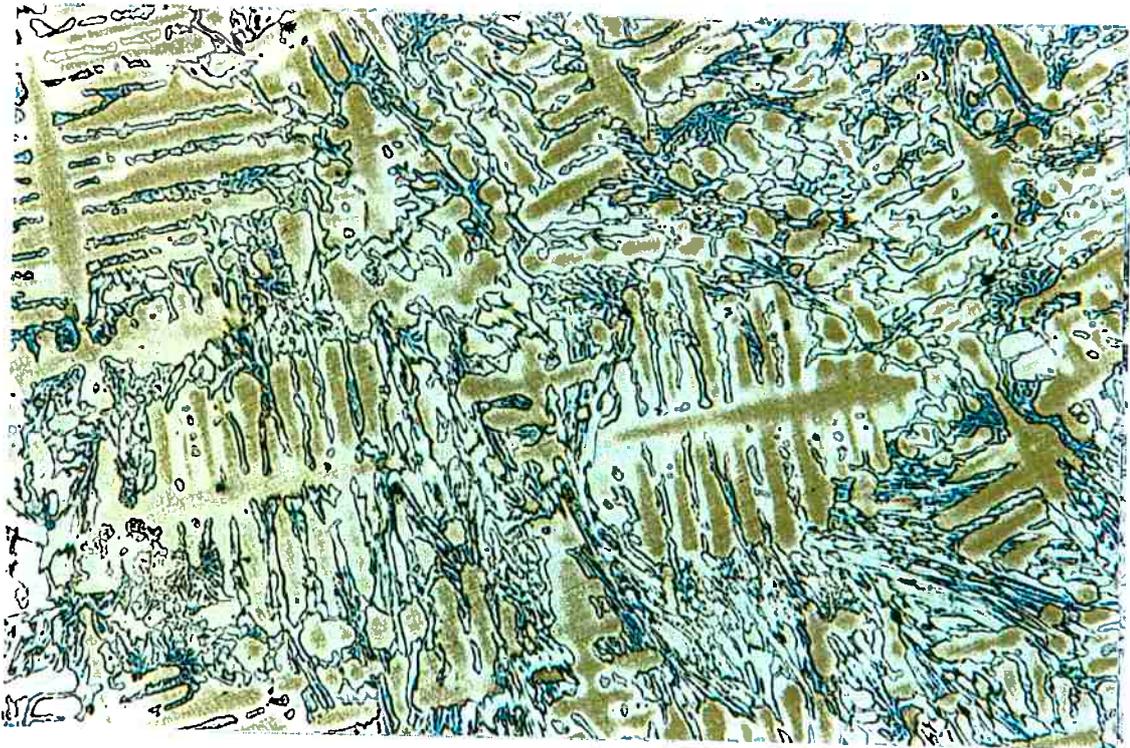


Figura 5.15: Microestrutura da liga 4 com 15% de níquel e 1,85% de carbono. (Marble 200 X)

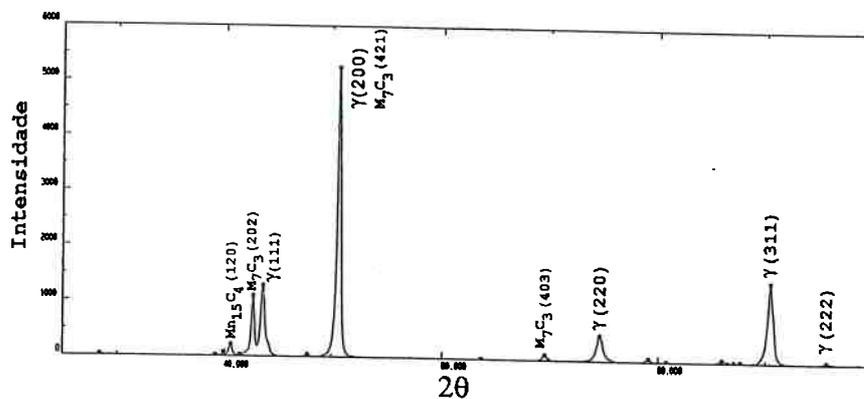


Figura 5.16: Difração de raios X para a liga 3 com 25% níquel 1,92% de carbono

prever corretamente se a microestrutura era hipo ou hipereutética com a exceção da liga 11 que se encontra aproximadamente sobre o eutético.

O carboneto predominante para os sistemas com teor de cromo de 25% foi o  $M_7C_3$ . O carboneto  $M_{23}C_6$  era o único carboneto presente na liga 8, e na liga 7 estava presente juntamente com o  $M_7C_3$ . A figura 5.18 mostra ainda que a formação do carboneto  $M_7C_3$  é favorecida pela elevação dos teores de carbono. A simulação efetuada está de acordo com este resultado e mostrou que a elevação do teor de níquel de 15 para 25%

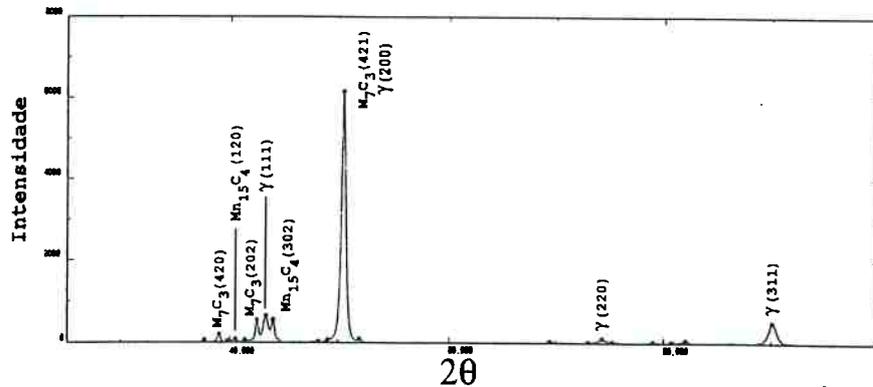


Figura 5.17: Difração de raios X para a liga 4 com 15% de níquel e 1,85% de carbono

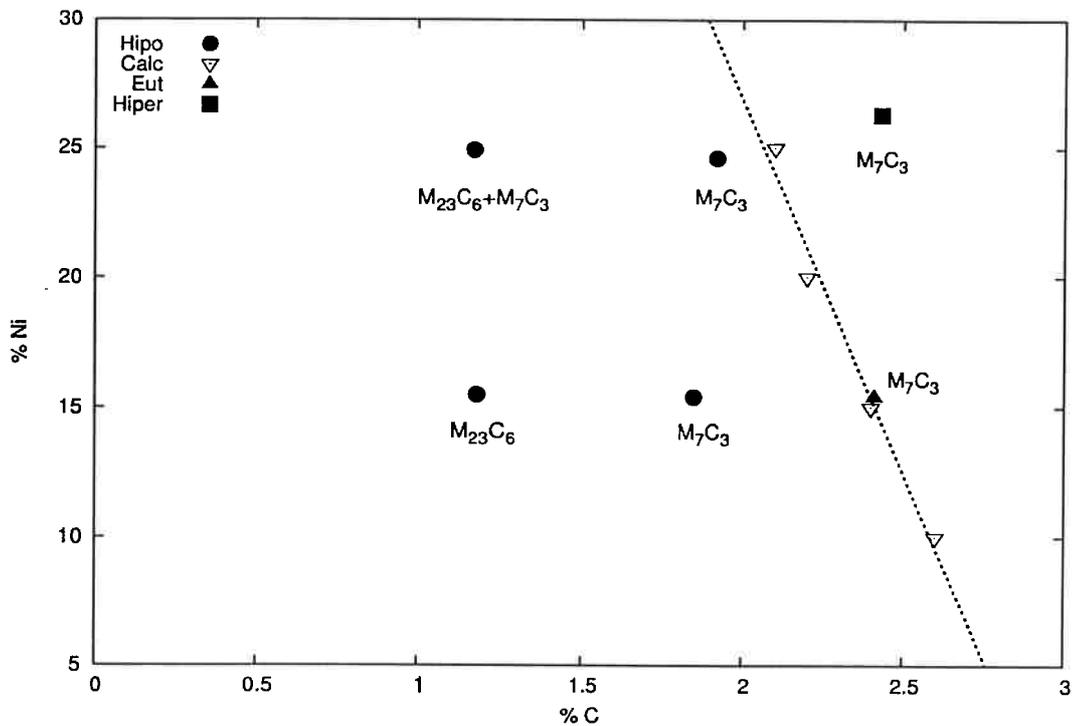


Figura 5.18: Diagrama de estrutura para ligas do sistema Fe-Cr-C-Ni com 25% de cromo

desloca o campo trifásico  $\gamma + M_7C_3 + M_{23}C_6$  para menores teores de carbono aumentando o campo de estabilidade do carboneto  $M_7C_3$ . É interessante observar que a solubilidade do níquel é maior no carboneto  $M_{23}C_6$  do que no  $M_7C_3$ . Apesar disto, a elevação do teor de níquel favorece a formação do  $M_7C_3$  em detrimento ao  $M_{23}C_6$ . Este aparente discrepância também foi observada por Waldenström [110] que sugeriu que a formação de um ou outro carboneto estaria ligada à variação da atividade do carbono com a elevação do teor de níquel.

### 5.1.2 Sistemas com 35% de cromo

As ligas 1,2,5,6 e 9 apresentam teor de cromo de 35% e teores de níquel de aproximadamente 15 ou 25%. Os diagramas de equilíbrio calculados correspondentes a estas composições são apresentados na figura 5.19.

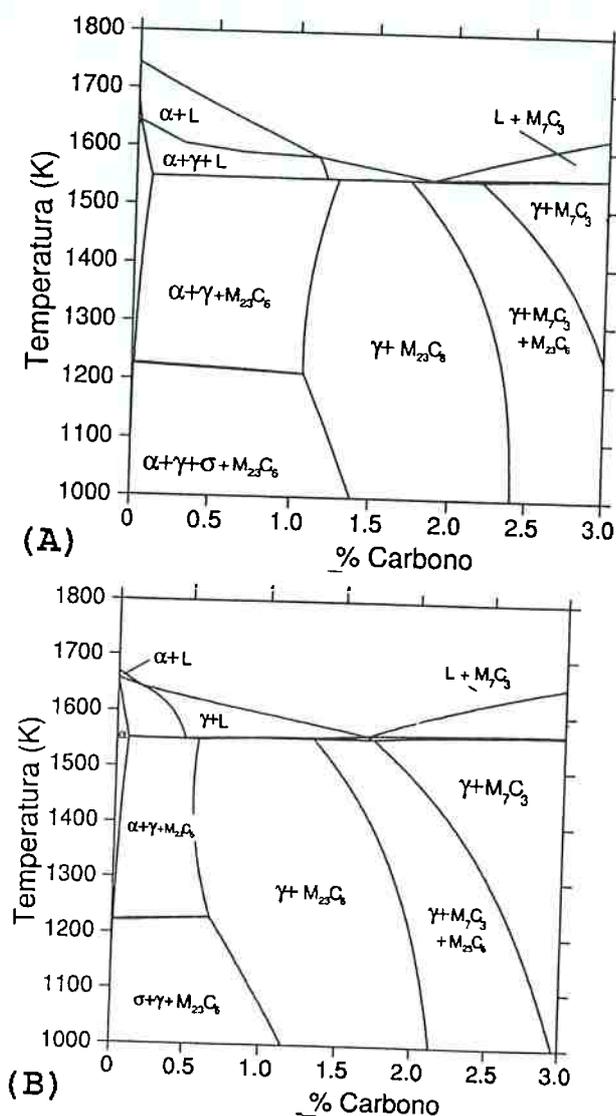


Figura 5.19: Diagramas de equilíbrio calculados para o sistema Fe-Cr-Ni-C para teores de cromo de 35% e 15% níquel (A) e 25% (B)

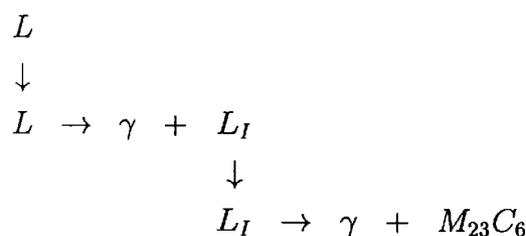
Comparando-se os diagramas dos sistemas com 35% e 25% de cromo, observa-se que a elevação do teor de cromo promove um aumento da estabilidade da ferrita (fase  $\alpha$ ). Para o sistema com 35% de cromo e 15% de níquel pode-se ter ferrita primária para teores de carbono de até aproximadamente 1,1%. Com a elevação do teor de níquel para 25% a composição limite para a formação de ferrita primária é reduzida

para 0,17%. A exemplo do que ocorre nos sistemas com 25% de cromo, existe um campo de equilíbrio trifásico envolvendo a austenita e os carbonetos  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$  no estado sólido. A elevação do teor de níquel provoca um aumento do campo de  $M_7C_3$ , deslocando o campo trifásico para menores teores de carbono e diminuindo a temperatura de transformação de  $M_7C_3$  para  $M_{23}C_6$  neste campo. A exemplo dos sistemas com 25% de cromo a fase hipereutética é o carboneto  $M_7C_3$ .

O ponto eutético destes sistemas depende do teor de níquel e o aumento do teor deste elemento desloca o eutético para menores teores de carbono. Para o sistema com 15% de níquel o eutético está localizado a 1,8% de carbono e 1551 K e para o sistema com 25% de níquel se localiza a 1,6% de carbono e 1557 K. A elevação do teor de níquel não altera significativamente a temperatura da reação eutética. É interessante observar que as temperaturas do eutético são as mesmas dos sistemas com 25% de cromo.

Uma vez que as ligas deste trabalho apresentam teor de carbono sempre superiores a 1%, a discussão dos diagramas será feita para composições acima deste valor.

Para as ligas com teores de carbono da ordem de 1,2% (ligas 5 e 6) pode-se ter dois caminhos de solidificação dependendo do teor de níquel. Para a liga 5 (com teor de carbono de 1,21%) a solidificação se inicia com a precipitação de austenita primária seguida da precipitação da fase eutética. O caminho de solidificação pode ser descrito pelas reações:



Diferente do que acontece para os sistemas com 25% de cromo, a formação do carboneto  $M_{23}C_6$  não se dá por meio de reações no estado sólido mas sim diretamente da solidificação.

Os diagramas prevêm duas reações de solidificação para a ligas 5:  $L \rightarrow \gamma + L_I$  e  $L_I \rightarrow \gamma + M_{23}C_6$  cuja existência é confirmada pelo termograma (mostrados na figura 5.20). A solidificação se inicia com a precipitação da fase primária a um temperatura de 1306,7 °C e sua velocidade máxima de precipitação ocorre a 1294,6 °C. À temperatura de 1286,0 °C se inicia a precipitação do eutético que atinge velocidade máxima de precipitação a 1262,6 °C. A transformação que ocorre à temperatura de

1216,7 °C não pode ser explicada pelo diagrama.

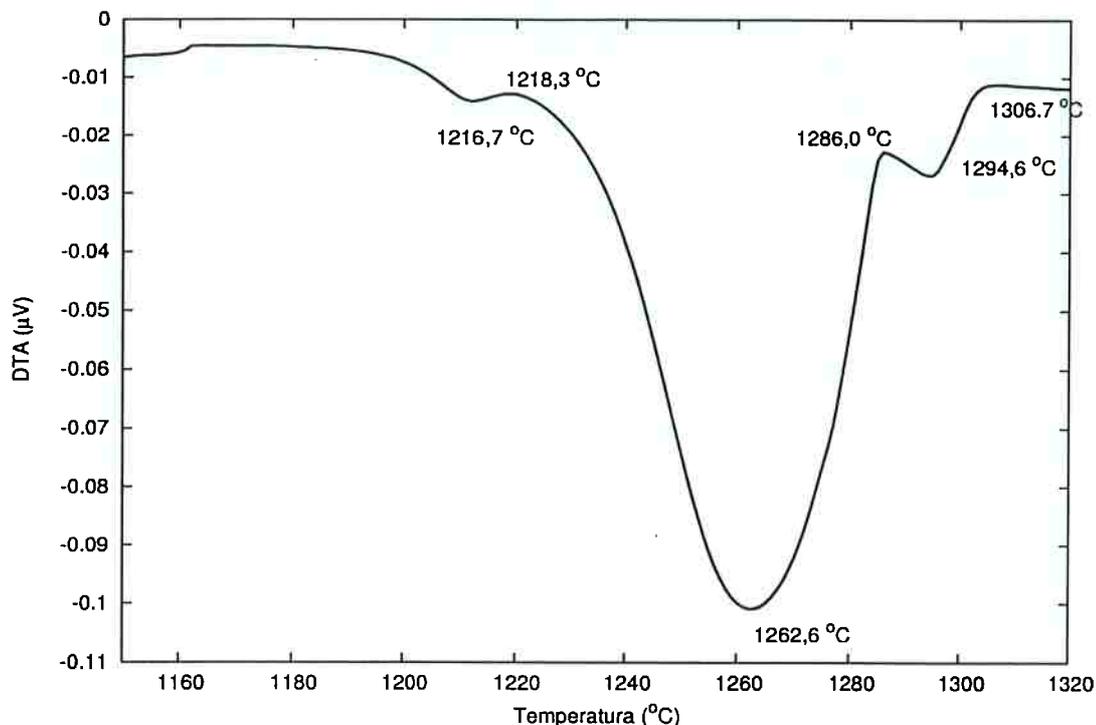


Figura 5.20: Resultado do ensaio de análise térmica diferencial (DTA) para a liga 5 (35% Cr-25% Ni-1,21% C).

A temperatura liquidus calculada é 1310 °C e está 3,3 °C acima da temperatura determinada pelo DTA. O termograma também indica um intervalo de temperatura para a reação eutética de aproximadamente 9 °C e este resultado é consistente com a simulação realizada. A microestrutura desta liga é apresentada nas figuras 5.21.

A liga 5 apresenta microestrutura composta por uma matriz austenítica e carbonetos eutéticos. Os resultados da difração de raios X indicam que estão presentes austenita e o carboneto  $M_{23}C_6$ , conforme mostra a figura 5.22.

A solidificação da liga 6 apresenta um caminho de solidificação mais complexo em relação à liga 5. Analisando o diagrama de equilíbrio calculado para sistemas com 15% de níquel (figura 5.19-A, página 81) nota-se que o teor de carbono da liga 6 (1,13%) está próximo ao teor limite de formação de ferrita primária. Além disso foram desconsiderados na simulação os elementos silício, molibdênio, vanádio e tungstênio todos formadores de ferrita. Pode-se considerar então que a liga 6 solidifica-se de acordo com a seqüência:

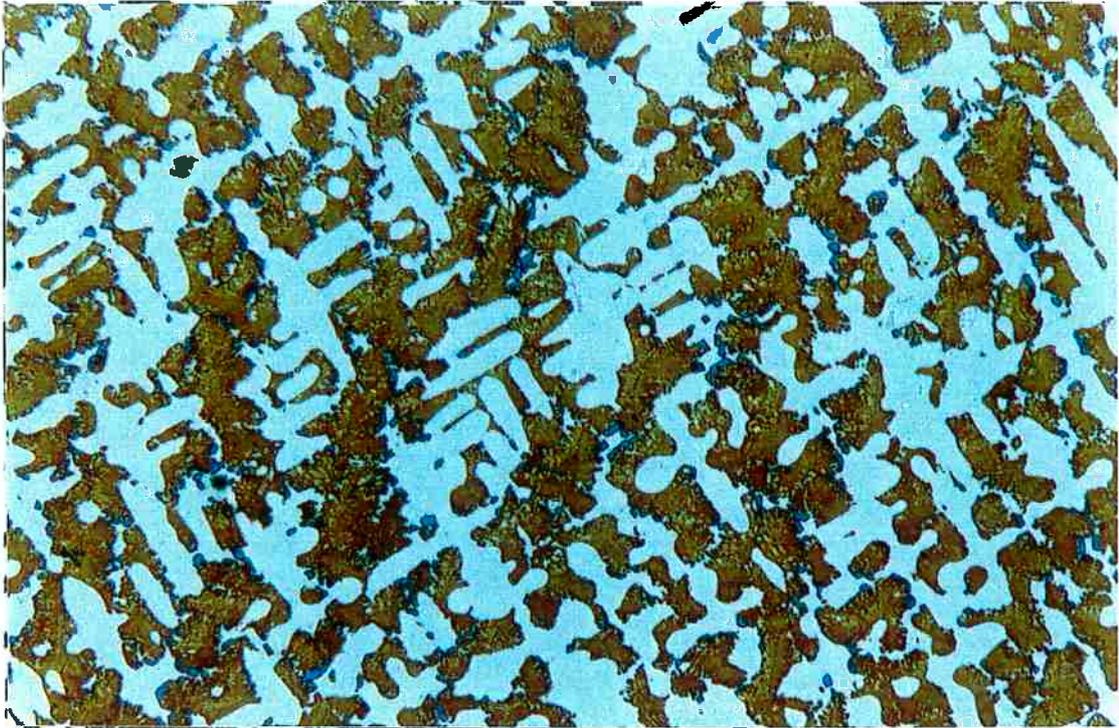


Figura 5.21: Microestrutura da liga 5 com 25% de níquel e 1,21% de carbono (Ataque Groesbeck - 100 X)

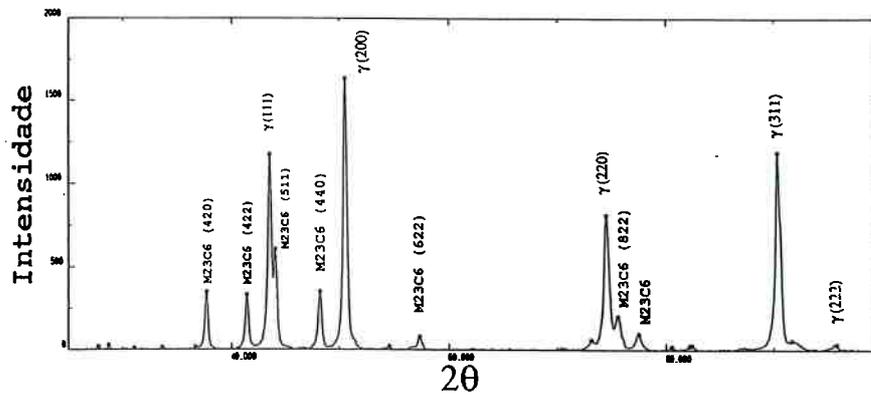
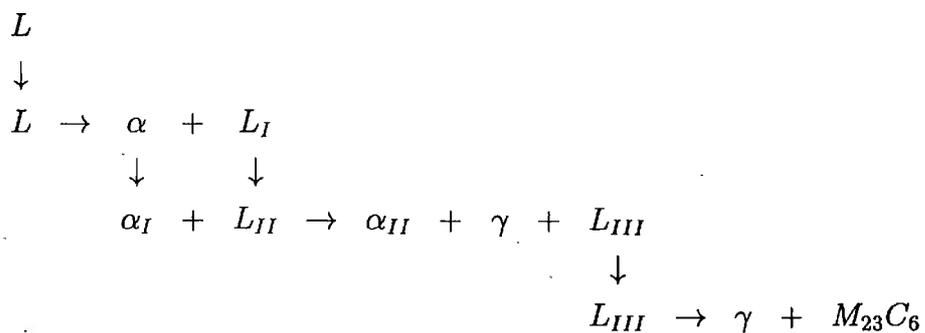


Figura 5.22: Difração de raios X para a liga 5 com 25% de níquel e 1,21% de carbono



Numa primeira etapa a ferrita se forma a partir do líquido e com o decréscimo da temperatura este líquido atinge a composição peritética ( $L_{II}$ ) assim como a fase alfa ( $\alpha_I$ ). Ambas reagem formando austenita, ferrita ( $\alpha_{II}$ ) e líquido ( $L_{III}$ ). A observação do diagrama sugere que esta liga é hipoperitética e portanto a ferrita é fase estável nesta temperatura. Com o decréscimo da temperatura o líquido se decompõem pela reação eutética formando austenita e  $M_{23}C_6$ . A seqüência de solidificação descrita pelas reações acima é similar àquelas que se observam nos aços inoxidáveis [111, 112] ou em aços ferramenta contendo vanádio [104]. Quando a solidificação de ligas do sistema Fe-Cr-Ni se inicia com a precipitação de ferrita primária, ocorre uma intensa segregação de elementos estabilizadores da fase  $\gamma$  para o líquido remanescente. Começa então a acontecer a precipitação de austenita por meio de uma reação peritética. A reação peritética ocorre na interface líquido/ferrita, de maneira similar aos sistemas binários e prossegue até que a ferrita seja coberta pela fase pró-peritética [113]. A partir deste ponto a austenita pode crescer em duas frentes: a partir do líquido segregando elementos alfacênicos para o líquido e consumindo a ferrita primária por meio de uma transformação de estado sólido. O crescimento da austenita em direção a ferrita primária ocorre devido a uma maior estabilidade da fase  $\gamma$  em relação a ferrita com a diminuição da temperatura [114].

A microestrutura da liga 6 (figura 5.23) mostra três regiões distintas: uma região eutética formada por carbonetos e austenita, uma região de matriz monofásica e contém em sua maior parte ao eutético e uma região bifásica mais clara, situada em geral no centro da região dendrítica. Na figura 5.24 com maior aumento destacam-se as duas últimas regiões.

Por analogia ao que ocorre em aços inoxidáveis duplex é provável que a região central mais clara seja composta por austenita e fase sigma [115] ou austenita e carbonetos. Neste caso, a ferrita teria se decomposto em austenita e uma segunda fase. De acordo com o diagrama esta segunda fase é a fase sigma.

A difração de raios X para esta liga (figura 5.25) mostrou a presença de carbonetos  $M_{23}C_6$  e austenita. Nem todos os picos da difração puderam ser identificados e não se descarta a possibilidade da presença das fases  $\sigma$  e  $\alpha$ .

Elevando-se o teor de carbono para aproximadamente 2% o carboneto eutético passa do  $M_{23}C_6$  para o carboneto  $M_7C_3$ . Prevê-se para a liga 1, por meio dos digramas da figura 5.19, o seguinte caminho de solidificação:

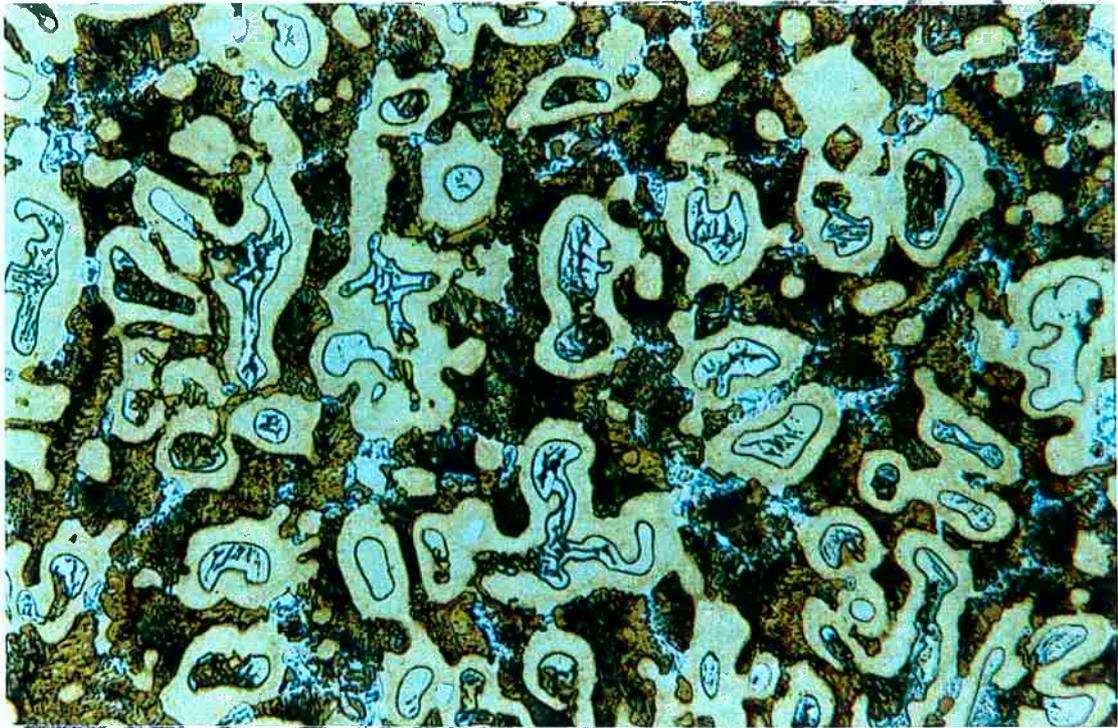
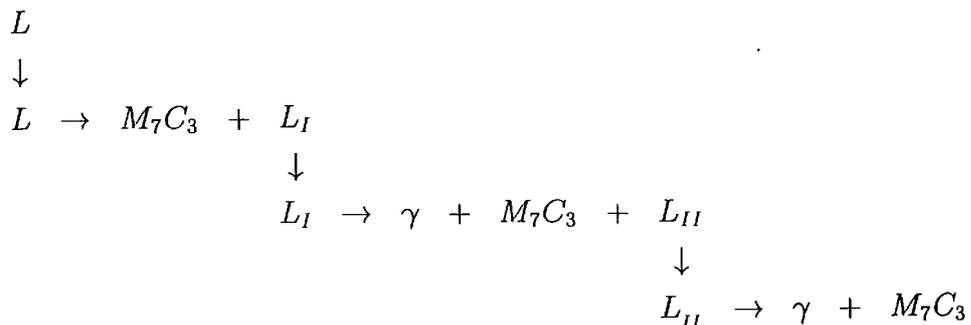


Figura 5.23: Microestrutura da liga 6 com 15% de níquel e 1,13% de carbono (Ataque Behara II + Groesbeck - 200 X)



Após o fim da solidificação a microestrutura da liga 1 deve ser constituída por austenita e  $M_7C_3$  formando-se o  $M_{23}C_6$  no estado sólido. A microestrutura da liga 1 é apresentada na figura 5.26.

A figura 5.26 mostra que a liga 1 tem uma microestrutura constituída por carbonetos hexagonais, característica de  $M_7C_3$  primário. A presença de austenita ao redor destes carbonetos sugere que a solidificação do eutético é precedida da formação de austenita de forma semelhante ao que ocorre nos ferros fundidos brancos de alto cromo [102].



Figura 5.24: Microestrutura da liga 6 com 15% de níquel e 1,13% de carbono (Ataque Behara II + Groesbeck - 500 X)

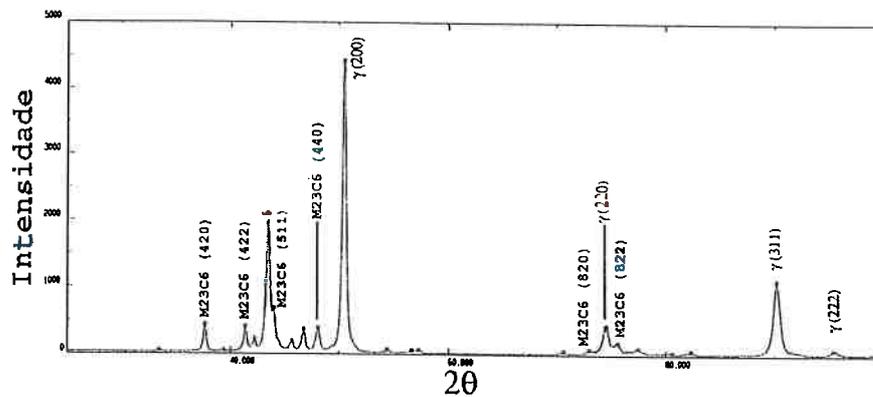


Figura 5.25: Difração de raios X para a liga 6 com 15% de níquel e 1,13% de carbono

Após a precipitação da austenita e com o decréscimo da temperatura a fase líquida é enriquecida em cromo até a composição eutética seja atingida. Devido às mudanças na composição do líquido com a diminuição da temperatura acontece um super resfriamento do líquido que permite a formação do  $M_7C_3$  nas dendritas de austenita. A precipitação desta fase provoca alteração desloca a composição do líquido para a zona de crescimento acoplado onde as fases crescem de forma cooperativa. Este eutético tem a morfologia característica do  $M_{23}C_6$  das ligas 5 e 8. Em algumas regiões o euté-

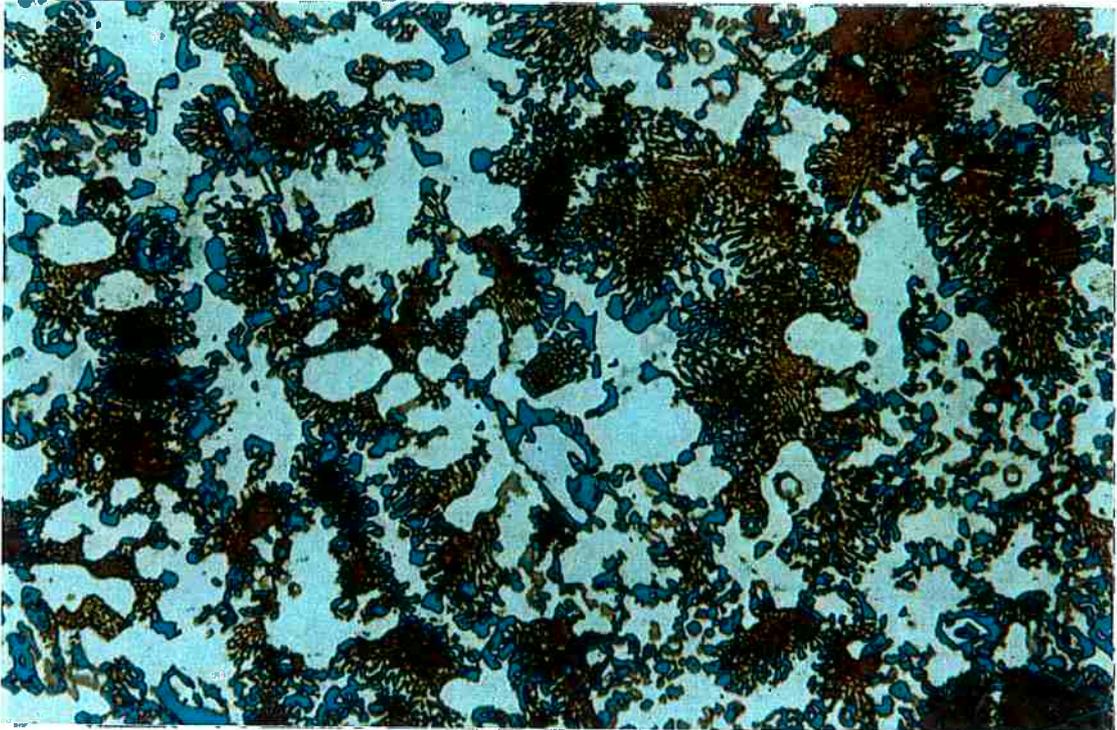
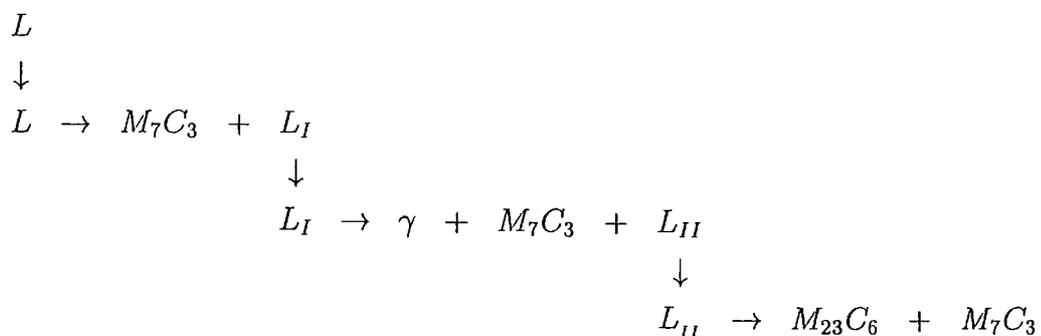


Figura 5.26: Microestruturas das ligas 1 com 25% de níquel e 1,98% (Ataque Groesbeck - 200X)

tico é significativamente mais grosseiro com morfologia semelhante à das liga 7, 10 e 11 que são constituídas de  $M_7C_3$ . Esta microestrutura não é coerente com as previsões computacionais, uma vez que estas não prevêm a formação de  $M_{23}C_6$  do líquido e prevêm a aniquilação do  $M_7C_3$  para temperaturas relativamente baixas.

Para a liga 2 o caminho de solidificação prevista por meio dos diagramas calculados seria:



Deste modo na liga 2, ao fim da solidificação, coexistiriam as três fases, austenita,  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$  prevendo-se a eliminação do  $M_7C_3$  no estado sólido em temperaturas mais altas que para as ligas com 15% de níquel.

O resultado de DTA para liga 2 mostra que a curva obtida apresenta uma forma tipicamente eutética conforme mostra a figura 5.27, sugerindo grande proximidade da composição desta liga com a região eutética ou pequena liberação de calor na formação do primário. O termograma indica que a solidificação se inicia com a 1289,3 °C enquanto que a simulação indica 1285 °C, resultado bastante razoável considerando os efeitos de composição não incluídos no cálculo e o efeito da velocidade de resfriamento.

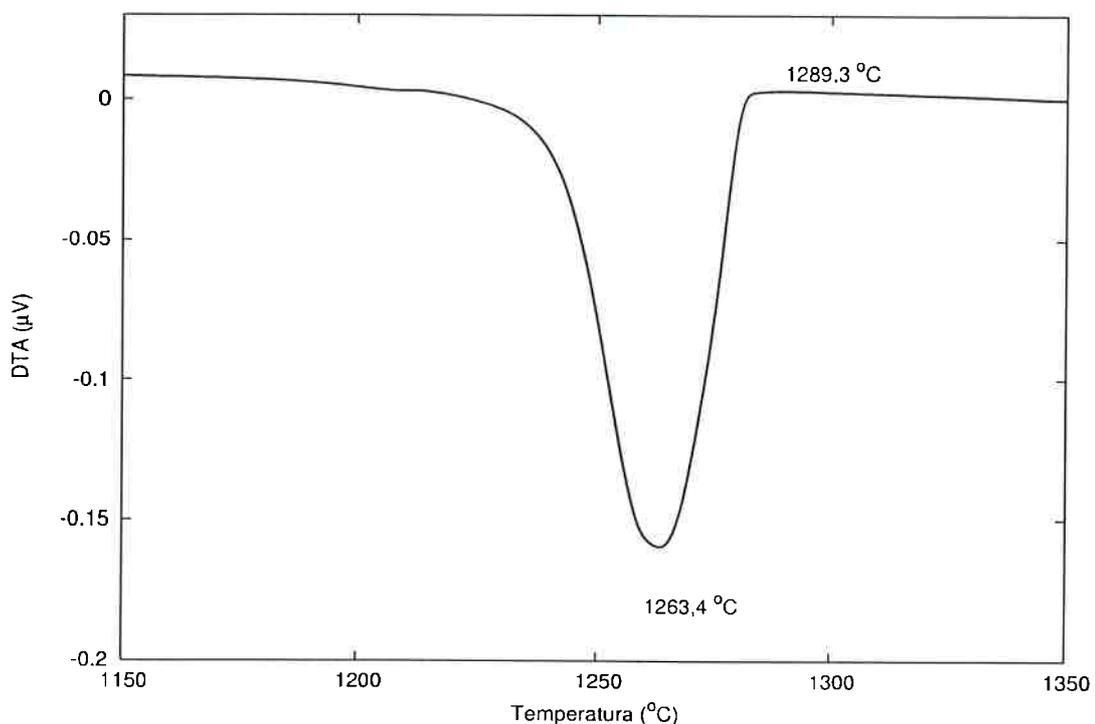


Figura 5.27: Resultado do ensaio de análise térmica diferencial para a liga 2 (35% Cr-15% Ni-1,97% C).

A figura 5.28 mostra a microestrutura obtida para a liga 2. Esta figura sugere que a solidificação se iniciou diretamente com a formação do eutético. Com o crescimento deste ocorreu aumento progressivo do espaçamento dos carbonetos eutéticos e o engrossamento destes nos contornos das células. Observa-se ainda que as células eutéticas são decoradas por austenita.

Os resultados de difração de raios X para as ligas 1 e 2 (figuras 5.29 e 5.30) mostram que a liga 1 e a liga 2 apresentam apenas austenita e carbonetos  $M_{23}C_6$ . O fato de a difração indicar a presença de somente o carboneto  $M_{23}C_6$  deve-se provavelmente ao fato de que a transformação do  $M_7C_3$  em  $M_{23}C_6$  ocorre em altas temperaturas como previsto ou devido à pequena quantidade do  $M_7C_3$ .

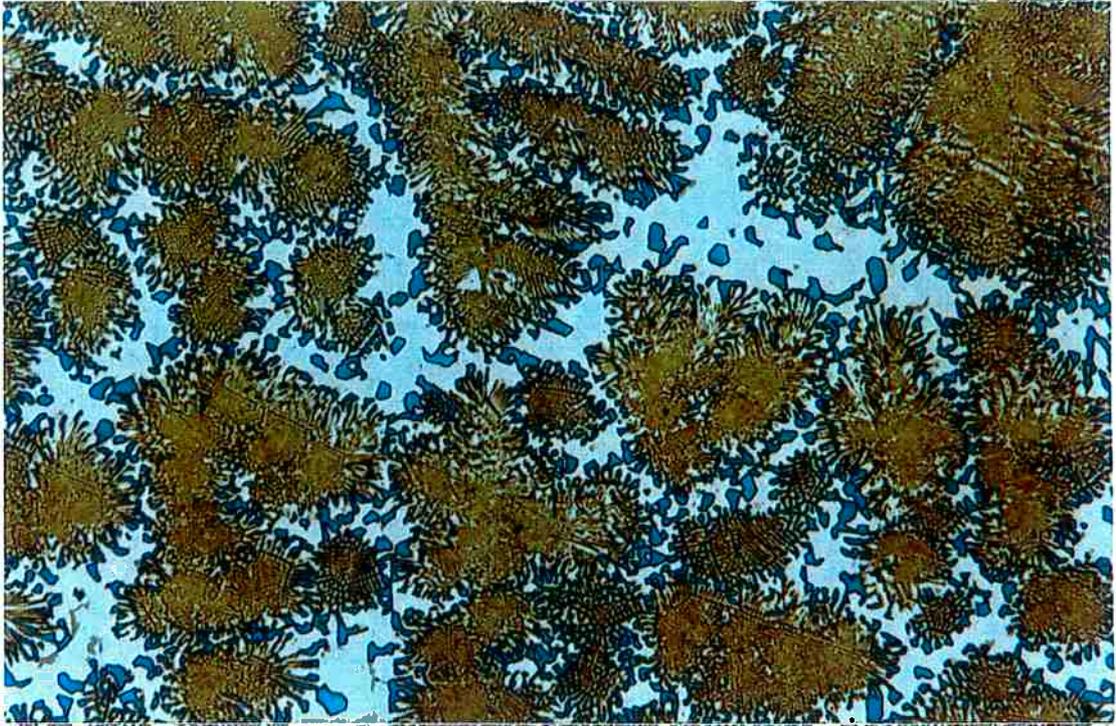


Figura 5.28: Microestrutura da liga 2 com 15% de níquel e 1,97% de carbono. (Ataque Groesbeck - 200X)

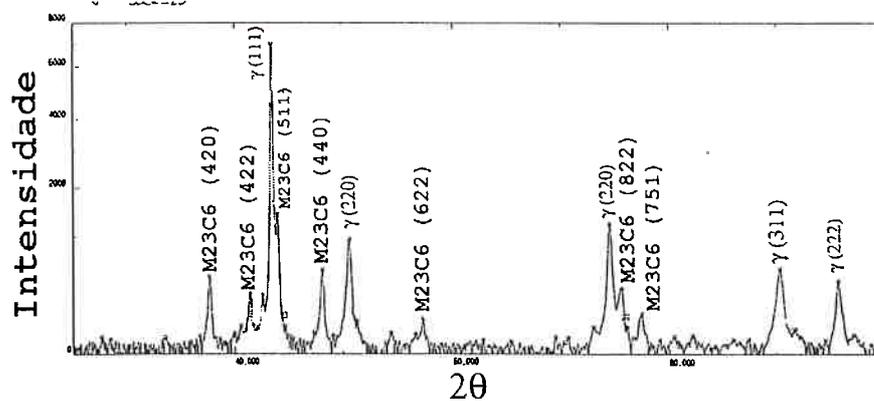


Figura 5.29: Difração de raios X para a liga 1 com 25% de níquel e 1,98% de carbono

Para a liga 9 prevê-se a formação de  $M_7C_3$  primário seguido do eutético  $\gamma + M_7C_3$ . No estado sólido, parte do  $M_7C_3$  transforma-se em  $M_{23}C_6$  mantendo-se estas três fases até o limite das previsões computacionais.

A figura mostra carbonetos primários hexagonais envolvidos por eutético carboneto+austenita. A difração de raios X mostrou apenas a presença de austenita e carbonetos  $M_{23}C_6$  (figura 5.32). Este resultado contraditório com as previsões computacionais que previam a presença de  $M_{23}C_6$  e  $M_7C_3$  pode-se dever à pequena fração

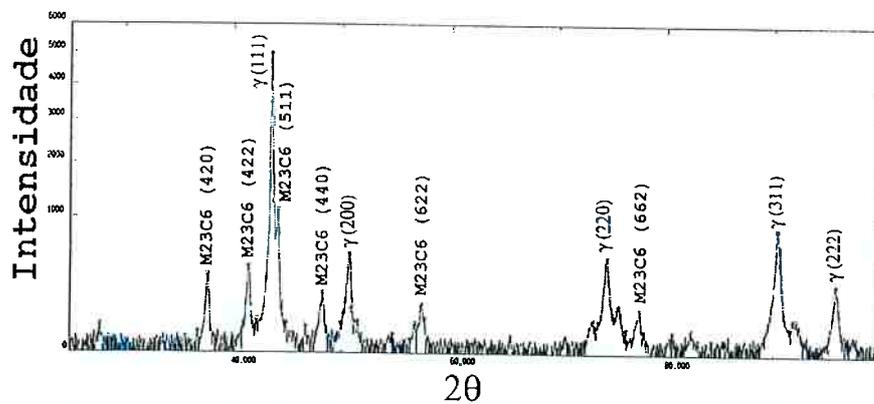


Figura 5.30: Difração de raios X para a liga 2 com 15% de níquel e 1,97% de carbono

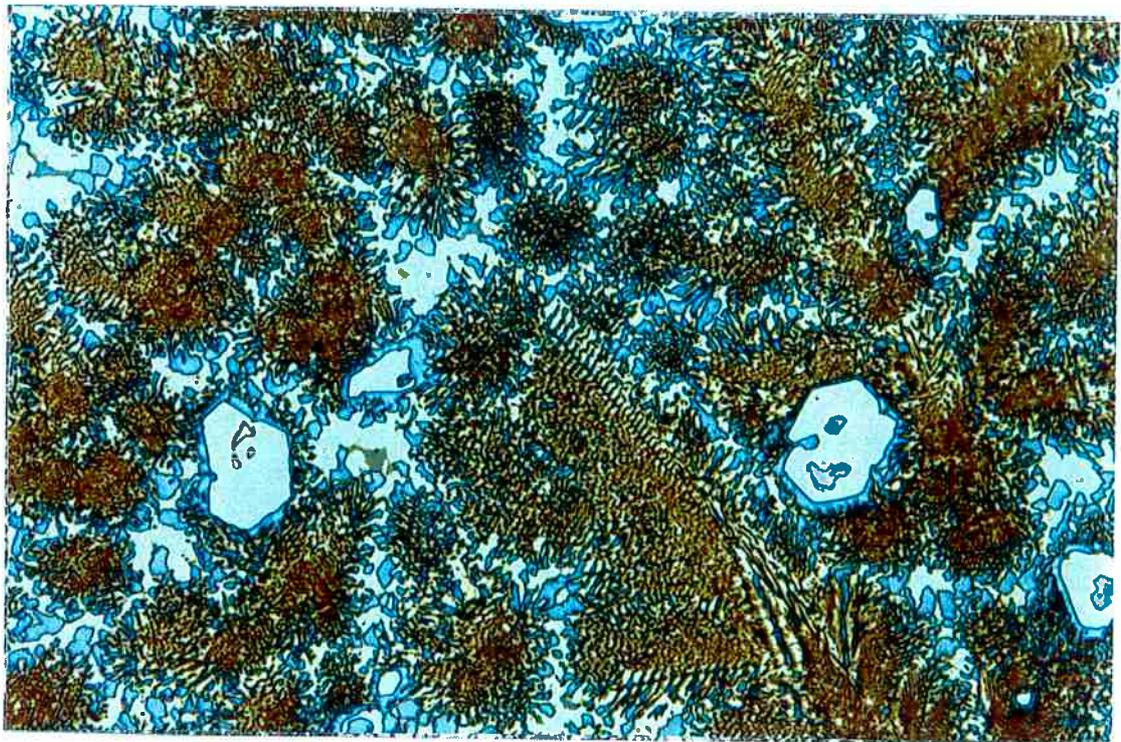


Figura 5.31: Microestrutura da liga 9 com 15% níquel e 2,43% de carbono (Groesbeck 200X)

volumétrica deste carboneto ou a um erro da previsão computacional.

Em resumo, as previsões computacionais foram mais úteis na interpretação das microestruturas das ligas com 25% de cromo nas quais o carboneto formado é o  $M_7C_3$ , exceto a liga 8. Já para as ligas com 35% de cromo cujo carboneto de solidificação é o  $M_{23}C_6$ , a simulação forneceu apenas uma orientação geral para a interpretação das microestruturas. Verificou-se também que a elevação dos teores de níquel e carbono promovem a formação do carboneto  $M_7C_3$  em detrimento do  $M_{23}C_6$ .

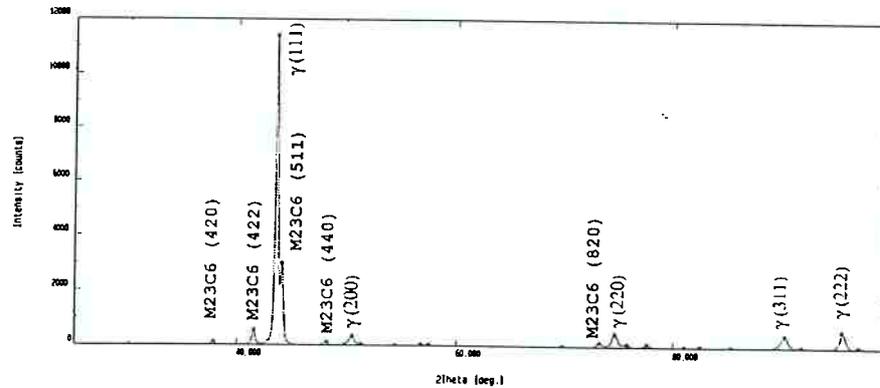


Figura 5.32: Difração de raios X para a liga 9 com 15% de níquel e 2,37% de carbono

## 5.2 Propriedades mecânicas dos microconstituintes

Os resultados obtidos para as propriedades mecânicas dos microconstituintes são apresentados na tabela 5.1. A discussão sobre estes resultados será dividida em dois ítems: dureza e fração volumétrica e propriedades elasto-plásticas da austenita.

Tabela 5.1: Dureza das ligas, fração de carbonetos, microdureza e propriedades elasto-plásticas da austenita

Liga	Dureza (HV 30 kgf)	$M_xC_y$ (%)	$E$ (GPa)	Dureza matriz (GPa)	$\sigma_y$ (GPa)	$n$
5 (35Cr25Ni1, 21C)	310 ± 10	33 ± 3	190 ± 10	3,5 ± 0,2	0,35 ± 0,03	0,27 ± 0,03
1 (35Cr25Ni1,98C)	380 ± 20	39 ± 4	210 ± 20	4,3 ± 0,6	0,41 ± 0,1	0,29 ± 0,06
6 (35Cr15Ni1, 13C)	345 ± 5	34 ± 1	220 ± 40	5,2 ± 0,3	0,34 ± 0,1	0,40 ± 0,1
2 (35Cr15Ni1, 97C)	410 ± 10	42 ± 1	260 ± 20	5,4 ± 0,1	0,36 ± 0,04	0,47 ± 0,1
9 (35Cr15Ni2, 73C)	450 ± 10	44 ± 2	—	—	—	—
7 (25Cr25Ni1, 17C)	240 ± 5	21 ± 1	180 ± 10	3,5 ± 0,3	0,36 ± 0,04	0,27 ± 0,04
3 (25Cr25Ni1, 92C)	285 ± 5	26 ± 3	130 ± 20	3,7 ± 0,4	0,38 ± 0,04	0,38 ± 0,04
10 (25Cr25Ni2, 43C)	320 ± 10	29 ± 3	200 ± 10	3,9 ± 0,4	0,36 ± 0,1	0,27 ± 0,05
8 (25Cr15Ni1, 18C)	300 ± 10	31 ± 3	190 ± 30	3,7 ± 0,9	0,38 ± 0,1	0,26 ± 0,04
4 (25Cr15Ni1, 85C)	300 ± 5	27 ± 3	180 ± 10	4,5 ± 0,5	0,39 ± 0,1	0,34 ± 0,03
11 (25Cr15Ni2, 41C)	330 ± 10	36 ± 1	210 ± 10	4,7 ± 0,2	0,42 ± 0,1	0,32 ± 0,02

### 5.2.1 Dureza e fração volumétrica

Os valores de dureza são apresentados na 5.2. De maneira geral, observa-se que as ligas com 35% de cromo apresentam valores de dureza superiores às das ligas com 25% de cromo.

Tabela 5.2: Valores de dureza das ligas (HV)

	25%Cr		35%Cr	
15%Ni	Liga 8	300 ± 10	Liga 6	345 ± 5
	Liga 4	300 ± 5	Liga 2	410 ± 10
	Liga 11	330 ± 10	Liga 9	450 ± 10
25%Ni	Liga 7	240 ± 5	Liga 5	310 ± 10
	Liga 3	285 ± 5	Liga 1	380 ± 20
	Liga 10	320 ± 10		

Para teores constantes de cromo, a elevação do teor de níquel de 15 para 25% provoca uma diminuição na dureza. Para mesmos teores de cromo e níquel, a dureza aumenta com o aumento do teor de carbono, exceto para a liga 4. A tabela 5.3 apresenta a fração volumétrica dos carbonetos. Observa-se que a fração volumétrica de carbonetos é maior nas ligas com 35% de cromo do que nas ligas com 25% de cromo.

Tabela 5.3: Fração volumétrica de carbonetos (valores em %)

	25% Cr		35% Cr	
15% Ni	Liga 8	31 ± 3	Liga 6	34 ± 1
	Liga 4	27 ± 3	Liga 2	42 ± 1
	Liga 11	36 ± 1	Liga 9	44 ± 2
25% Ni	Liga 7	21 ± 1	Liga 5	33 ± 3
	Liga 3	26 ± 3	Liga 1	39 ± 1
	Liga 10	29 ± 3		

Para teores constantes de cromo a elevação do teor de níquel diminui a fração volumétrica de carbonetos. Para teores constantes de cromo e níquel, o aumento do teor de carbono aumenta a fração de carbonetos como era de se esperar (exceto para liga 4). Pode-se dizer que, para estas ligas, a dureza é controlada pela fração volumétrica de carbonetos  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$  independentemente da presença ou não de ferrita, fase sigma, ou de outros carbonetos.

A tabela 5.4 apresenta os valores da dureza da austenita e pode-se verificar que a microdureza da matriz das ligas com 35% de cromo é superior à das ligas com 25% de cromo, para teores constantes de níquel. Para teores constantes de cromo a elevação do teor de níquel diminui a microdureza da matriz. Para teores constantes de cromo e níquel, a dureza da matriz aumenta com o teor de carbono.

Os valores de dureza apresentados são semelhantes àqueles obtidos pelo autor em trabalho anterior para materiais de composição similar [2] e superiores, em alguns ca-

Tabela 5.4: Dureza da matriz (valores em GPa)

	25% Cr		35% Cr	
15% Ni	Liga 8	$3,7 \pm 0,9$	Liga 6	$5,2 \pm 0,3$
	Liga 4	$4,5 \pm 0,5$	Liga 2	$5,4 \pm 0,1$
	Liga 11	$4,7 \pm 0,2$	Liga 9	–
25% Ni	Liga 7	$3,5 \pm 0,3$	Liga 5	$3,5 \pm 0,2$
	Liga 3	$3,7 \pm 0,4$	Liga 1	$4,3 \pm 0,6$
	Liga 10	$3,9 \pm 0,4$		

so aos valores de dureza de austenitas de ferros brancos de alto cromo que apresentam valores entre 3,5 – 4,0 GPa [117].

Deve-se observar que existe uma diferença fundamental entre os valores de dureza medidos de forma convencional e os valores obtidos em ensaios instrumentados de dureza [118]. A dureza obtida por meio de ensaios de penetração é sistematicamente superior àquelas obtidas no ensaio Vickers. No ensaio Vickers a dureza é obtida medindo-se o valor das diagonais da impressão residual e não leva em consideração os efeitos de afundamento e empilhamento do material ao longo do penetrador, conforme discutido no capítulo *Materiais e Métodos*. Embora a comparação de valores absolutos entre os dois ensaios não seja possível, a diferença na dureza entre duas amostras é mantida: se um material apresenta dureza Vickers maior do que outro, a dureza medida com o método empregado aqui também será mais alta para este material.

Os valores de dureza obtidos para os carbonetos  $M_7C_3$  são apresentados na tabela 5.5. Os valores de dureza dos carbonetos  $M_{23}C_6$  não puderam ser determinados por apresentarem uma morfologia muito fina.

Tabela 5.5: Valores de dureza e módulo de elasticidade para os carbonetos  $M_7C_3$  (\* primário)

Liga	$E$ (GPa)	Dureza (GPa)
1 (35Cr – 25Ni – 1,98C)*	$310 \pm 20$	$21 \pm 3$
3 (25Cr – 25Ni – 1,92C)	$260 \pm 20$	$17 \pm 2$
4 (25Cr – 15Ni – 1,85C)	$280 \pm 30$	$19 \pm 1$
7 (25Cr – 25Ni – 1,17C)	$300 \pm 30$	$23 \pm 3$
9 (35Cr – 25Ni – 1,92C)*	$340 \pm 50$	$22 \pm 2$
10 (25Cr – 25Ni – 2,41C)*	$320 \pm 20$	$22 \pm 4$
10 (25Cr – 25Ni – 2,41C)	$310 \pm 20$	$20 \pm 2$
11 (25Cr – 15Ni – 2,43C)	$300 \pm 30$	$21 \pm 4$

Os valores de dureza para os carbonetos variam pouco, exceto para as ligas 3 e 4. Como visto na descrição da microestrutura destas ligas, é possível que os carbonetos destas ligas sejam metaestáveis ou que tenha ocorrido mudança na estrutura cristalina do  $M_7C_3$ . Estas suposições, caso verificadas, podem explicar a baixa dureza destes carbonetos nestas ligas. Os valores de dureza dos carbonetos são um pouco superiores àqueles encontrados na literatura que é de aproximadamente  $1,7 \text{ GPa}$  para o  $M_7C_3$  [2], [117], e podem ser explicados pelos maiores teores de cromo presente nas ligas deste trabalho, embora a comparação entre as durezas obtidas por métodos diferentes seja limitada. O valor do módulo de elasticidade dos carbonetos apresenta pouca variação exceto para as ligas 3 e 4. Para as demais é próximo ao valor determinado por Sinatora [117] para o carboneto  $M_7C$  que é de aproximadamente  $340 \text{ GPa}$  e  $300 \text{ GPa}$  para o carboneto  $M_3C$ .

### 5.2.2 Propriedades elasto-plásticas

Observa-se da tabela 5.6 que o módulo de elasticidade das matrizes das ligas com 35% de cromo é maior do o das ligas com 25%.

Tabela 5.6: Módulo de elasticidade da matriz (valores em GPa)

	25% Cr		35% Cr	
15% Ni	Liga 8	$190 \pm 30$	Liga 6	$220 \pm 40$
	Liga 4	$180 \pm 10$	Liga 2	$260 \pm 20$
	Liga 11	$210 \pm 10$	Liga 9	–
25% Ni	Liga 7	$180 \pm 10$	Liga 5	$190 \pm 10$
	Liga 3	$130 \pm 20$	Liga 1	$210 \pm 20$
	Liga 10	$200 \pm 10$		

Para teores constantes de cromo, a elevação do teor de níquel provoca uma diminuição no valor do módulo de elasticidade. Para teores constantes de cromo e níquel, a elevação do teor de carbono aumenta o módulo de elasticidade. Apenas a liga 3 apresenta um valor muito baixo para esta propriedade. Os valores de módulo de elasticidade determinados para a matriz são próximos aos dos aços inoxidáveis da série 300 que variam  $175$  a  $215 \text{ GPa}$  [116].

A tabela 5.7 mostra os valores para a tensão de escoamento da matriz e indica que não existe uma diferença sistemática entre as ligas.

Os valores de tensão de escoamento são substancialmente maiores do que o dos aços inoxidáveis da série 300 que variam entre  $0,2$  e  $0,3 \text{ GPa}$  [116]. Para teores mais

Tabela 5.7: Tensão de escoamento da matriz (valores em GPa)

	25%Cr		35% Cr	
15% Ni	Liga 8	$0,38 \pm 0,1$	Liga 6	$0,34 \pm 0,1$
	Liga 4	$0,39 \pm 0,1$	Liga 2	$0,36 \pm 0,04$
	Liga 11	$0,42 \pm 0,1$	Liga 9	–
25% Ni	Liga 7	$0,36 \pm 0,04$	Liga 5	$0,35 \pm 0,03$
	Liga 3	$0,38 \pm 0,04$	Liga 1	$0,41 \pm 0,1$
	Liga 10	$0,36 \pm 0,1$		

elevados de cromo como os aços inoxidáveis fundidos CC50, CD4M e CE30 (com teores de cromo dentre 25 e 30%) a tensão de escoamento é de aproximadamente 0,7 GPa [116] mais distante ainda dos valores medidos neste trabalho.

A tabela 5.8 apresenta os valores do coeficiente de encruamento da matriz e indica que as ligas do grupo 35Cr-25Ni (ligas 6 e 2), apresentaram coeficiente de encruamento significativamente maiores que as demais. Para teores de cromo e níquel constantes, não fica claro qual é a relação entre o teor de carbono e o coeficiente de encruamento.

Tabela 5.8: Coeficiente de encruamento da matriz

	25% Cr		35% Cr	
15% Ni	Liga 8	$0,26 \pm 0,04$	Liga 6	$0,40 \pm 0,1$
	Liga 4	$0,34 \pm 0,03$	Liga 2	$0,47 \pm 0,1$
	Liga 11	$0,32 \pm 0,02$	Liga 9	–
25% Ni	Liga 7	$0,27 \pm 0,04$	Liga 5	$0,26 \pm 0,03$
	Liga 3	$0,38 \pm 0,04$	Liga 1	$0,29 \pm 0,06$
	Liga 10	$0,27 \pm 0,05$		

Conforme discutido no item materiais e métodos, o modelo para calcular as propriedades elasto-plásticas apresentado na referência [98] utiliza uma hipótese inválida. A tabela 5.9 compara os valores obtidos para a tensão de escoamento e coeficiente de encruamento utilizando as equações propostas na referência [98] e as equações derivadas aqui conforme descrito no item materiais e métodos.

Os resultados mostram que os valores da tensão de escoamento e coeficiente de encruamento calculados conforme a referência [98] são sistematicamente maiores do que aqueles calculados por meio das equações propostas neste trabalho enquanto que, os valores da tensão de escoamento são substancialmente maiores.

Para verificar melhor o método utilizado na determinação das propriedades elasto-plásticas, duas amostras foram encruadas por meio de lixamento seguido de polimento

Tabela 5.9: Comparação entre os valores de tensão de escoamento e coeficiente de encruamento calculados conforme descrito na referência [98] e conforme proposto neste trabalho (\* valores calculados conforme proposto na referência [98])

Liga	$\sigma_y$ (GPa)	$\sigma_y^*$ (GPa)	$n$	$n^*$
5 (35Cr25Ni1,21C)	0,35 ± 0,03	0,58 ± 0,06	0,26 ± 0,03	0,28 ± 0,07
1 (35Cr25Ni1,98C)	0,41 ± 0,1	0,67 ± 0,13	0,29 ± 0,06	0,32 ± 0,08
6 (35Cr15Ni1,13C)	0,34 ± 0,1	0,41 ± 0,10	0,40 ± 0,1	0,49 ± 0,08
2 (35Cr15Ni1,97C)	0,36 ± 0,04	0,47 ± 0,06	0,47 ± 0,1	0,44 ± 0,08
9 (35Cr15Ni2,73C)	—	—	—	—
7 (25Cr25Ni1,17C)	0,36 ± 0,04	0,59 ± 0,1	0,27 ± 0,04	0,29 ± 0,06
3 (25Cr25Ni1,92C)	0,38 ± 0,04	0,61 ± 0,1	0,38 ± 0,04	0,41 ± 0,08
10 (25Cr25Ni2,43C)	0,36 ± 0,1	0,59 ± 0,1	0,27 ± 0,05	0,34 ± 0,03
8 (25Cr15Ni1,18C)	0,38 ± 0,1	0,63 ± 0,1	0,26 ± 0,04	0,29 ± 0,07
4 (25Cr15Ni1,85C)	0,39 ± 0,1	0,63 ± 0,1	0,34 ± 0,03	0,38 ± 0,06
11 (25Cr15Ni2,41C)	0,42 ± 0,1	0,67 ± 0,1	0,32 ± 0,02	0,36 ± 0,08

em pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$  e a seguir suas propriedades mecânicas foram determinadas. Os resultados destes ensaios são apresentados na tabela 5.10.

Tabela 5.10: Comparação entre valores de propriedades elasto-plásticas da austenita das ligas 5 e 8 antes e após encruamento

	$E$ (GPa)	$\sigma_y$ (GPa)	$H_\gamma$ (GPa)	$n$	
Liga 5	190	0,35	3,5	0,26	sem
Liga 8	190	0,38	3,7	0,26	encruamento
Liga 5	190	0,46	4,5	0,32	com
Liga 8	190	0,48	4,7	0,32	encruamento

Observa-se da tabela 5.10 que como esperado o módulo de elasticidade permanece constante após o encruamento enquanto que os valores de dureza, tensão de escoamento e coeficiente de encruamento da austenita aumentam.

Em resumo, para estas ligas, a dureza é controlada pela fração volumétrica de carbonetos  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$ . As propriedades elasto-plásticas da austenita não apresentaram variação clara com a composição química. Verificou-se que o método de determinação de  $\sigma_y$  e  $n$  da literatura apresentava um erro de formulação que foi corrigido mediante um novo modelo. Por fim verificou-se que o método de medida de propriedades elasto-plásticas apresentou resultados coerentes quando aplicado à amostras encruadas e não encruadas.

## 5.3 Ensaios de cavitação

### 5.3.1 Resultados de perda de massa

As figuras 5.33 e 5.34 mostram as curvas de perda de massa obtidas para as ligas deste trabalho. A discussão destes resultados será dividida nos ítems seguintes onde as possíveis correlações entre a perda de massa e microestrutura e as propriedades mecânicas da matriz serão realizadas.

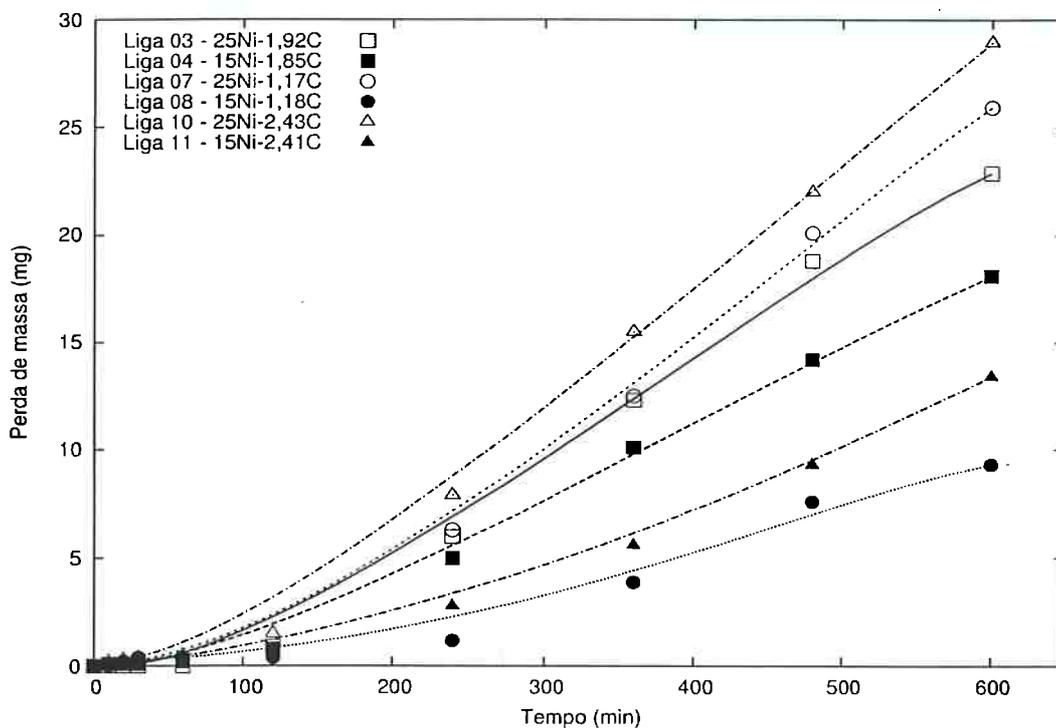


Figura 5.33: Curvas de perda de massa obtidas para as ligas do grupo com 25% de cromo

### 5.3.2 Comparação entre taxas de desgaste

As taxas de desgaste obtidas para as ligas deste trabalho variaram entre 0,01 e 0,05  $mg/min$ . Na tabela 5.11, comparam-se estes valores com resultados obtidos para outros materiais.

Observa-se da tabela 5.11 que as ligas deste trabalho apresentam um desempenho muito superior à de materiais monofásicos exceto o cobalto que apresenta a maior resistência à cavitação de todos os materiais metálicos. As diferenças entre a resistência à cavitação dos aços apresentadas na tabela 5.11 podem ser explicadas em função da microestrutura de cada material.

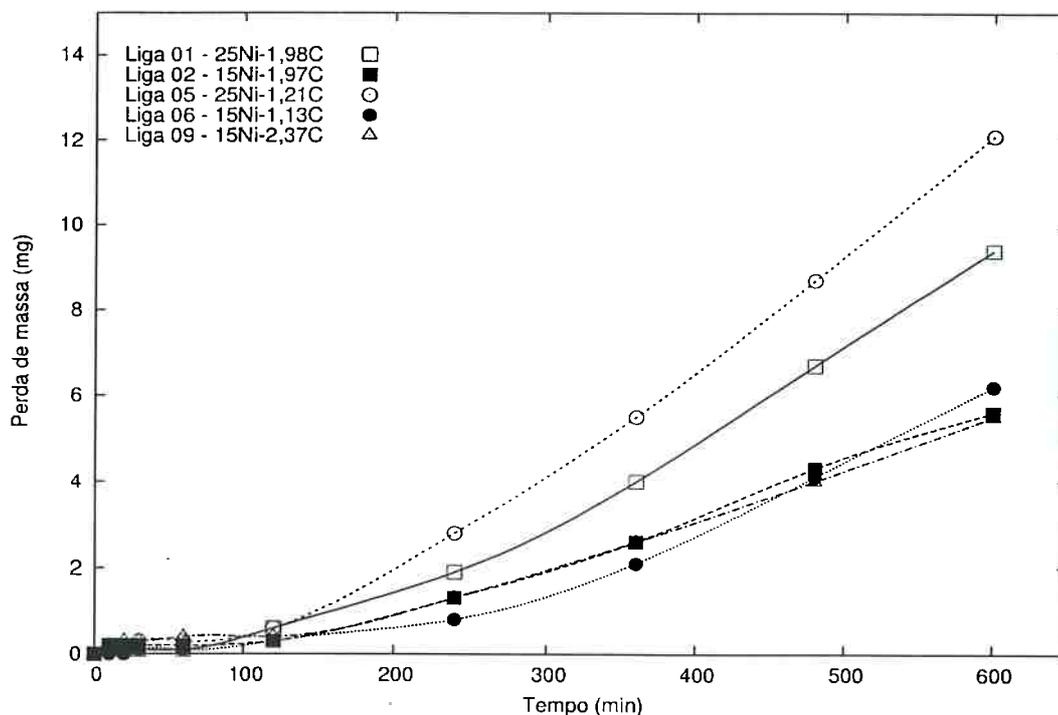


Figura 5.34: Curvas de perda de massa obtidas para as ligas do grupo com 35% de cromo

Tabela 5.11: Taxas de desgaste obtidas em ensaio de cavitação para diversos materiais (\* amostras ensaiadas para comparação, exceto as referenciadas)

Material	Estrutura	Taxa de desgaste (mg/min)
Alumínio	monofásico - CFC	0,50
Cobre	monofásico - CFC	0,67
Níquel	monofásico - CFC	0,29
Zinco	monofásico - HC	1,67
Cobalto (ref [62])	monofásico - HC	0,002
AISI 304	austenita	0,03
SAE 1045	ferrita + perlita	0,06
AISI 347 (12% ferrita)	austenita + ferrita	0,04
Aço duplex (ref [119])	austenita + ferrita	0,03 - 0,19
Este trabalho	austenita + carbonetos	0,01 - 0,05

Os aços AISI 304 e 347 apresentam composição química semelhante uma vez que o AISI 347 corresponde à classe dos 18Cr-8Ni fundidos. O ensaio foi feito com a amostra no estado bruto de fundição e sua microestrutura apresentava um teor de ferrita de aproximadamente 12%. Como visto na revisão bibliográfica, a ferrita é a fase arrancada preferencialmente à austenita em microestruturas duplex, motivo pelo qual a taxa de desgaste para o AISI 304 é superior à do 347. Por esta mesma razão, o desempenho dos aços inoxidáveis duplex depende da fração de ferrita presente, como

mostrado na referência [119], e que quanto maior o teor de ferrita maiores as taxas de desgaste. Para o aço 1045 verifica-se fato semelhante e a ferrita pró-eutetóide é a fase arrancada preferencialmente à perlita e nesta a ferrita é arrancada preferencialmente ao carboneto [60].

Os materiais deste trabalho apresentam microestrutura constituída por austenita e carbonetos e apresentam desempenho comparável ao dos aços da tabela 5.11. As menores taxas de desgaste destes materiais, em torno de 0,01 mg/min, são aproximadamente três vezes inferiores às menores taxas de desgaste obtidas para aços. Por outro lado as maiores taxas, em torno de 0,05 mg/min são superiores às aços inoxidáveis 304 e 347. Para explicar esta grande variação e para que se possa então compreender o papel da segunda fase dura no desgaste é necessário incluir na análise fatores tais como:

- Fração volumétrica da fase mais dura
- Distribuição e morfologia das fases
- Propriedades mecânicas (tensão de escoamento e encruamento) da matriz

Para triar quais os fatores dentre fração de carbonetos, dureza, dureza da matriz, tensão de escoamento, coeficiente de encruamento e módulo de elasticidade da matriz com a perda massa efetuou-se uma regressão linear entre aquelas propriedades e a perda de massa. A tabela 5.12 apresenta o coeficiente de correlação obtido. Verifica-se que a perda de massa não pode ser correlacionada, nesta abordagem geral, com as propriedades da matriz. Apenas a dureza e em especial a fração volumétrica de carbonetos tem correlação com o desgaste.

Tabela 5.12: Coeficientes de correlação ( $r^2$ ) entre perda de massa e propriedades mecânicas

Propriedade	Coeficiente de correlação ( $r^2$ )
Fração carbonetos	0,92
Dureza	0,65
Módulo de elasticidade	0,07
Tensão escoamento da matriz	0,05
Coeficiente de encruamento	0,01
Dureza da matriz	0,13

A tabela 5.13 apresenta a perda de massa média obtida para os grupos com diferentes composições bem como os valores médios de fração de carbonetos e dureza.

Tabela 5.13: Valores médios de perda de massa, fração volumétrica de carbonetos e dureza

		25% Cr	35% Cr
15% Ni	$\Delta m$	13,6	5,8
	$\%M_xC_y$	31,3	40
	$HV$	310	401
25% Ni	$\Delta m$	25,9	10,75
	$\%M_xC_y$	25,3	36
	$HV$	280	345

Para teores constantes de níquel, as ligas com 35% de cromo tem menor desgaste que as com 25%. Para teores constantes de cromo, as ligas com 15% de níquel apresentam menor desgaste do que as com 25% deste elemento. As ligas do grupo 25Cr-25Ni apresentam desempenho inferior ao de um aço AISI 304 mesmo com fração média de carbonetos de 25% enquanto que, as ligas 35Cr-15Ni apresentam desgaste cerca de três vezes menor do que o AISI 304. Esta melhoria de cinco vezes na resistência ao desgaste entre as ligas do grupo 25Cr-25Ni e 35Cr-15Ni foi obtida pela elevação da fração de carbonetos de 15% neste último.

Os resultados apresentados na tabela 5.13 confirmam os resultados da regressão linear (tabela 5.12) que mostraram a relação entre o desgaste e a fração volumétrica de carbonetos. A figura 5.35 ilustra melhor esta relação.

A boa correlação entre fração volumétrica de carbonetos explica, ao menos em parte, a correlação entre perda de massa e dureza, uma vez que a dureza das amostras neste caso depende apenas da fração de carbonetos. Da mesma forma, o módulo de elasticidade das amostras obtido pela regra das misturas também se correlaciona bem com o desgaste. Os resultados apresentados até aqui apenas estabelecem a relação entre carbonetos e resistência ao desgaste e não explicam como essa influência ocorre. Esta discussão será feita no item seguinte.

### 5.3.3 Relação entre resistência à cavitação e a microestrutura

Os resultados individuais de perda de massa obtidos para as ligas deste trabalho, são apresentados na tabela 5.14.

A tabela 5.14 mostra que a perda de massa média das ligas com 35% de cromo é menor do que a das ligas com 25% de cromo para cada um dos teores de carbono estudados, acompanhando diretamente a variação da fração de carbonetos. Com teores constantes de cromo verifica-se que para ligas com mesmo teor de carbono as ligas

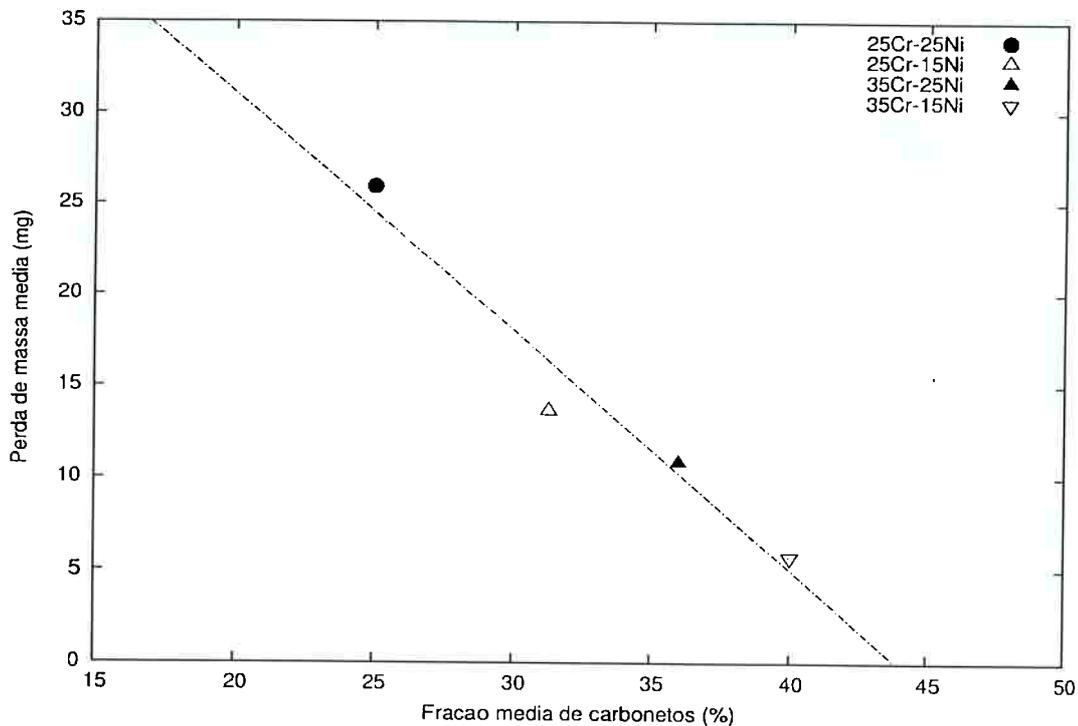


Figura 5.35: Relação entre fração volumétrica média de carbonetos e perda de massa para as ligas estudadas

Tabela 5.14: Valores de perda de massa, fração volumétrica e morfologia de carbonetos obtidos para as ligas em estudo

25% Cr	% $M_xC_y$	Micro	$\Delta m$	35% Cr	% $M_xC_y$	Micro	$\Delta m$	
Liga 8	31 ± 3	hipoeutética	9,30	Liga 6	34 ± 1	hipoeutética	6,20	
		$M_{23}C_6$				$M_{23}C_6$		
15% Ni	Liga 4	27 ± 3	hipoeutética	18,10	Liga 2	42 ± 1	eutética	5,60
			$M_7C_3$				$M_{23}C_6$	
Liga 11	36 ± 1	hipoeutética	13,4	Liga 9	44 ± 1	eutética	5,50	
			$M_7C_3$				$M_{23}C_6$	
Liga 7	21 ± 1	hipoeutética	25,9	Liga 5	33 ± 3	hipoeutética	12,10	
			$M_7C_3$				$M_{23}C_6$	
25% Ni	Liga 3	26 ± 3	hipoeutética	22,9	Liga 1	39 ± 4	hipereutética	9,40
			$M_7C_3$				$M_7C_3 + M_{23}C_6$	
Liga 10	29 ± 3	hipereutética	28,9					
			$M_7C_3 + M_7C_3$ primário					

com maiores teores de níquel apresentam sempre maiores perda de massa, neste caso as variações da fração de carbonetos não são tão significativa como no caso da variação do teor de cromo. Para teores constantes de cromo e níquel verifica-se que elevação do teor de carbono reduziu a perda de massa nas ligas com 35% de cromo e que para

as ligas com 25% de cromo as amostras com maiores teores de carbono são as que apresentam maiores perda de massa.

A tabela 5.14 mostra também que para as ligas com 25% de cromo o carboneto presente é o  $M_7C_3$  exceto para a liga 8 que é a que apresenta a maior resistência ao desgaste deste grupo. Em contraste o  $M_{23}C_6$  está presente nas ligas com 35% de cromo exceto, para a liga 1 que apresenta  $M_7C_3$  primário. Esta amostra e a liga 5 apresentaram as piores perdas de massa dentre as ligas com 35% de cromo. Comparando a liga 1 e a liga 5 pode-se sugerir que o pior desempenho desta se deve à menor fração volumétrica de carbonetos uma vez que na liga 1 o  $M_7C_3$  aparece em pequena quantidade ao ponto de não ser detectado na difração de raios X. Para teores constantes de níquel a elevação do teor de cromo favorece a formação do  $M_{23}C_6$  em detrimento ao  $M_7C_3$  como se viu na figura 5.18 na página 80. Estes dois carbonetos apresentam morfologias bastante distintas sendo o  $M_{23}C_6$  mais refinado do que o  $M_7C_3$  e pode ser este o fator responsável pela perda de massa observada. Para que seja possível estabelecer esta correlação com mais detalhe é necessário então verificar os mecanismos de desgaste atuantes, tópico que será apresentado no próximo item.

### 5.3.4 Mecanismos de desgaste

A análise dos mecanismos de desgaste será dividida em dois itens conforme o tipo de carboneto  $M_7C_3$  ou  $M_{23}C_6$  presente na microestrutura.

#### 5.3.4.1 Ligas com carbonetos $M_7C_3$

As ligas com 25% de cromo mostrada apresentam carbonetos  $M_7C_3$  exceto a liga 8 que apresenta  $M_{23}C_6$ . Por esta razão, esta liga será excluída da análise que se segue.

A liga que apresentou a menor resistência dentre todas as deste trabalho foi a liga 10 (2,43C-25Cr-25Ni). A investigação dos mecanismos de desgaste nesta amostra apontou um ataque preferencial dos carbonetos primários, conforme mostra a figura 5.36.

A simulação por elementos finitos da microestrutura da liga 10 mostrou que existe uma distribuição de tensões diferente entre os carbonetos e a matriz, conforme mostram as figuras 5.37 e 5.38. Nestas figuras verifica-se que a matriz suporta um nível menor da tensão enquanto os carbonetos são submetidos a tensões mais altas. Este resultado está de acordo com análises semelhantes encontradas na literatura [78, 79, 80, 81] que mostram que para compósitos de matriz metálica submetidos a carregamento quasi-estáticos as maiores tensões ocorrem na segunda fase que é mais rígida.

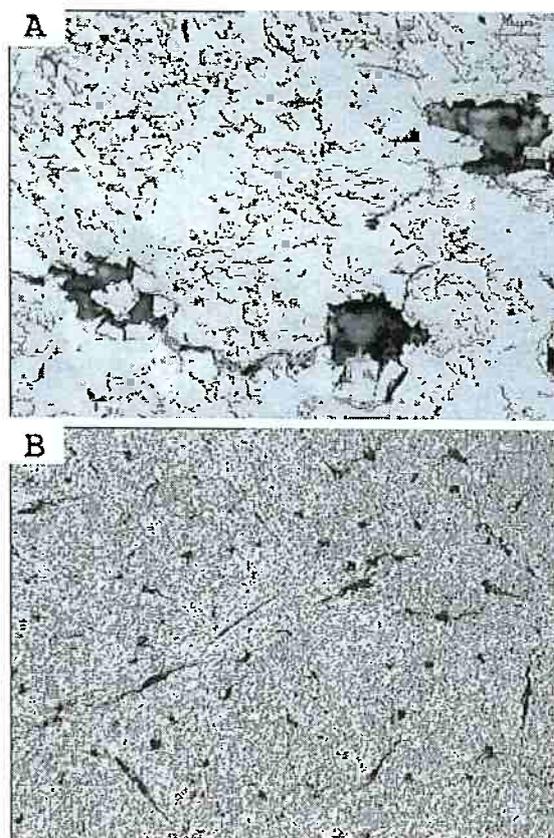


Figura 5.36: Amostra da liga 10 após 1 minuto (A) e 10 minutos (B) de ensaio

É interessante observar que os carbonetos de tamanho intermediário são submetidos a tensões maiores do que os carbonetos primários. O arrancamento do primário pode ser explicado pelo fato de que o maior tamanho desta fase implica em uma maior probabilidade de defeitos que podem iniciar as trincas e o conseqüente arrancamento deste carboneto. A medida que o desgaste prossegue os carbonetos eutéticos são arrancados e devido a serem menores que os primários, as trincas decorrentes deste arrancamento provocam menores efeitos de concentração de tensões que os primários.

Comparando-se os resultados obtidos para as ligas 10 e 11 de teor de carbono semelhante (tabela 5.14) e com microestrutura do eutético muito semelhante, pode-se verificar que apesar destas duas ligas apresentarem uma diferença de apenas 6% na mesma fração volumétrica de carbonetos, a liga 10 apresenta uma perda de massa duas vezes superior à da liga 11. A diferença de resultados pode ser explicada pela presença de carbonetos primários que, quando arrancados, geram “trincas” que concentram tensões provocando um desgaste mais severo. Este resultado mostra que não só a fração volumétrica de carbonetos, mas também sua morfologia, influi na resistência ao desgaste. Estas simulações apoiam o mecanismo observado na figura 5.36 de remoção

preferencial de carbonetos primários.

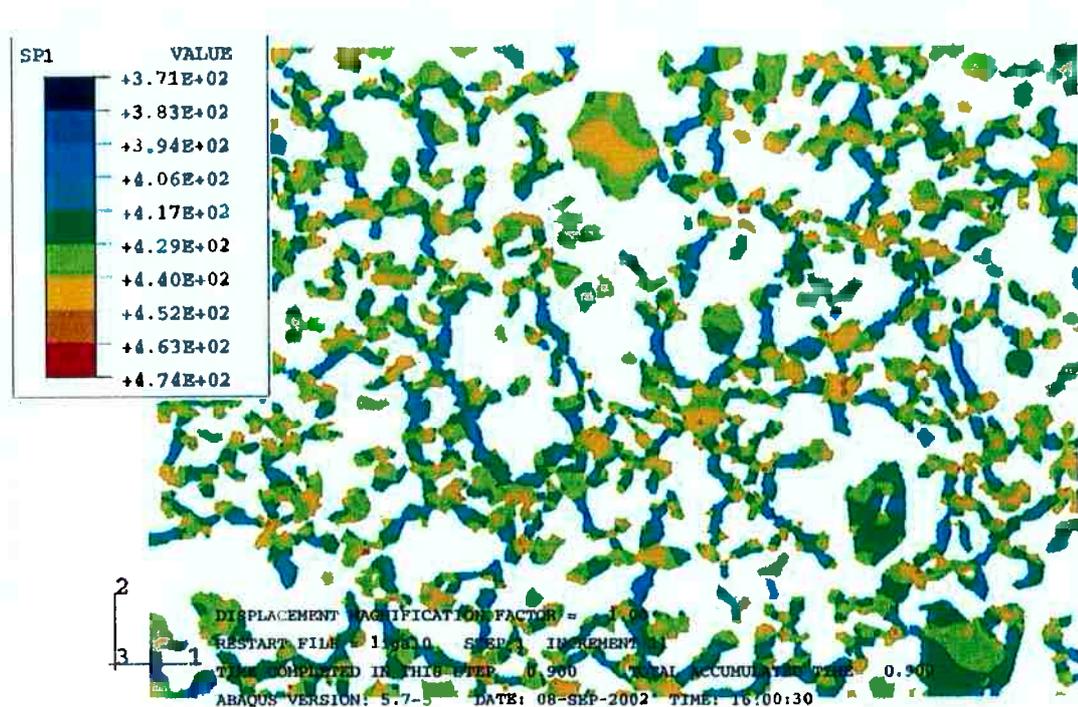


Figura 5.37: Distribuição da tensão máxima principal nos carbonetos da liga 10 (0,13% de deformação)

Quando não existem primários nas microestruturas que apresentam apenas carbonetos  $M_7C_3$ , o carboneto eutético é arrancado e o desgaste também se inicia nesta fase como mostra a figura 5.39.

As ligas 3, 4 e 7 apresentam microestrutura hipoeutética com carbonetos predominantemente do tipo  $M_7C_3$ . Comparando-se inicialmente os resultados para as ligas 3 e 4 podemos verificar que estas duas amostras apresentam microestruturas muito semelhantes e diferenças significativas na resistência ao desgaste. A liga 3 tem 26% de fração de carbonetos e apresenta perda de massa acumulada em dez horas de ensaio de 23 mg. Já a liga 4 apresenta 27% de fração de carbonetos e perda de massa de 18 mg para a mesma duração de ensaio. A liga 7 apresenta a menor fração volumétrica de todas as ligas deste grupo (21%) e perda de massa de 26 mg. Destes resultados pode-se concluir que a diminuição da fração de carbonetos provoca um aumento da perda de massa para estas três ligas. A observação das superfícies de desgaste destas ligas mostrou que ocorre arrancamento do carboneto enquanto a matriz praticamente não sofre dano, como se vê na figura 5.39.

A tendência da diminuição do desgaste com o aumento da fração dos carbonetos é contraditória ao mecanismo verificado que mostra o ataque preferencial dos carbone-

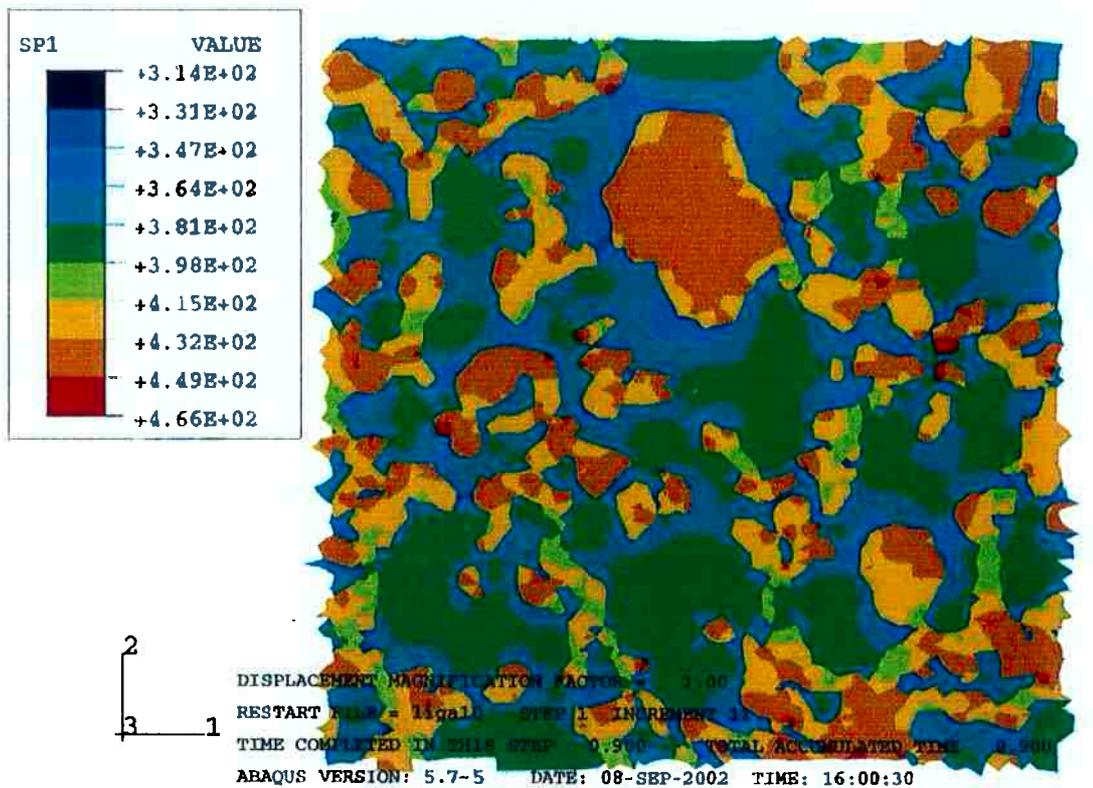


Figura 5.38: Distribuição da tensão máxima principal na matriz da liga 10 (0,13% de deformação)

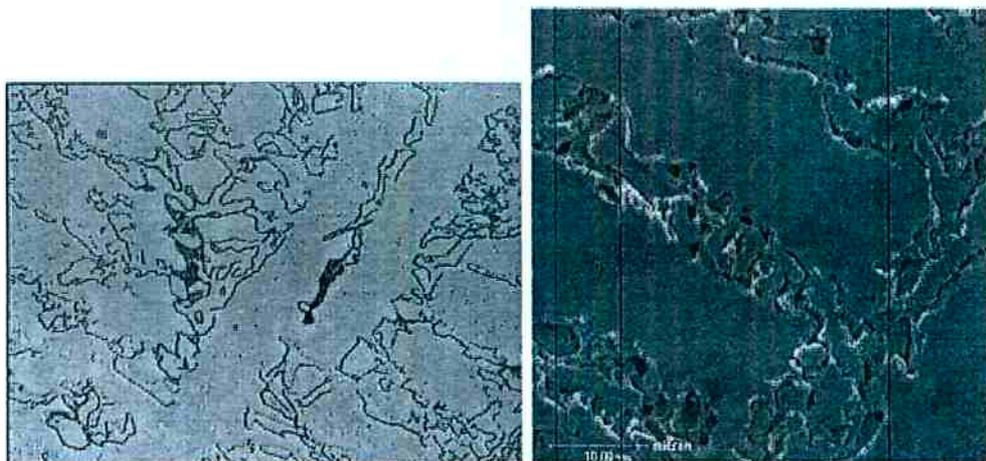


Figura 5.39: Micrografia da liga 3 após 1 e 20 minutos de ensaio

tos. Com o arrancamento dos carbonetos, a resistência ao desgaste passa a depender das propriedades da matriz e é então necessário incluir na análise as propriedades desta fase.

A principal propriedade a ser investigada, quando o mecanismo de desgaste é o

arrancamento do carboneto, é a capacidade da matriz de suportar solicitações mesmo na presença de trincas. A capacidade de um material suportar um carregamento na presença de trincas é dada pela sua tenacidade à fratura ( $K_{Ic}$ ). Para uma dada geometria da trinca e carregamento pode-se escrever [53]:

$$K_{Ic} = f\sigma\sqrt{\pi d} \quad (5.1)$$

onde  $f$  é uma constante que depende da geometria da trinca,  $\sigma$  é a tensão necessária para a propagação da trinca e  $d$  é o tamanho crítico da trinca.

Se considerarmos duas amostras de um mesmo material, porém com diferentes tamanhos de trincas, aquele que apresentar trincas menores (menor valor de  $d$ ) será capaz de resistir a um carregamento maior. Este raciocínio pode ser aplicado para explicar o efeito do tamanho da segunda fase e interpretar os resultados que mostram que a presença de carbonetos primários é prejudicial. Porém a estimação do  $K_{Ic}$  das matrizes dos materiais ensaiados não pode ser realizada de maneira simples.

Com os dados da tabela 5.1 na página 92, relacionaram-se as propriedades da matriz das ligas com  $M_7C_3$  e suas respectivas perdas de massa. A tabela 5.15 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 5.15: Coeficientes de correlação ( $r^2$ ) entre perda de massa e propriedades mecânicas da matriz das ligas do grupo de 25% de cromo com carbonetos  $M_7C_3$

Propriedade	Coefficiente de correlação ( $r^2$ )
Coefficiente de encruamento	0,23
Tensão de escoamento	0,94
Módulo de elasticidade	0,03
Dureza	0,18
Dureza matriz	0,72

Verifica-se que as propriedades que melhor se correlacionam com o desgaste são a tensão de escoamento e a dureza da matriz. Esta melhor correlação não surpreende uma vez que dureza e tensão de escoamento expressam a resistência à deformação plástica da matriz.

A figura 5.40 ilustra melhor mostra a correlação entre perda de massa e a tensão de escoamento da matriz.

As correlações da tabela 5.15 devem ser vistas com reserva uma vez que a faixa de variação da tensão de escoamento e da dureza da matriz é pequena e a dispersão dos valores é muito grande. Mesmo com estas considerações, a relação entre tensão

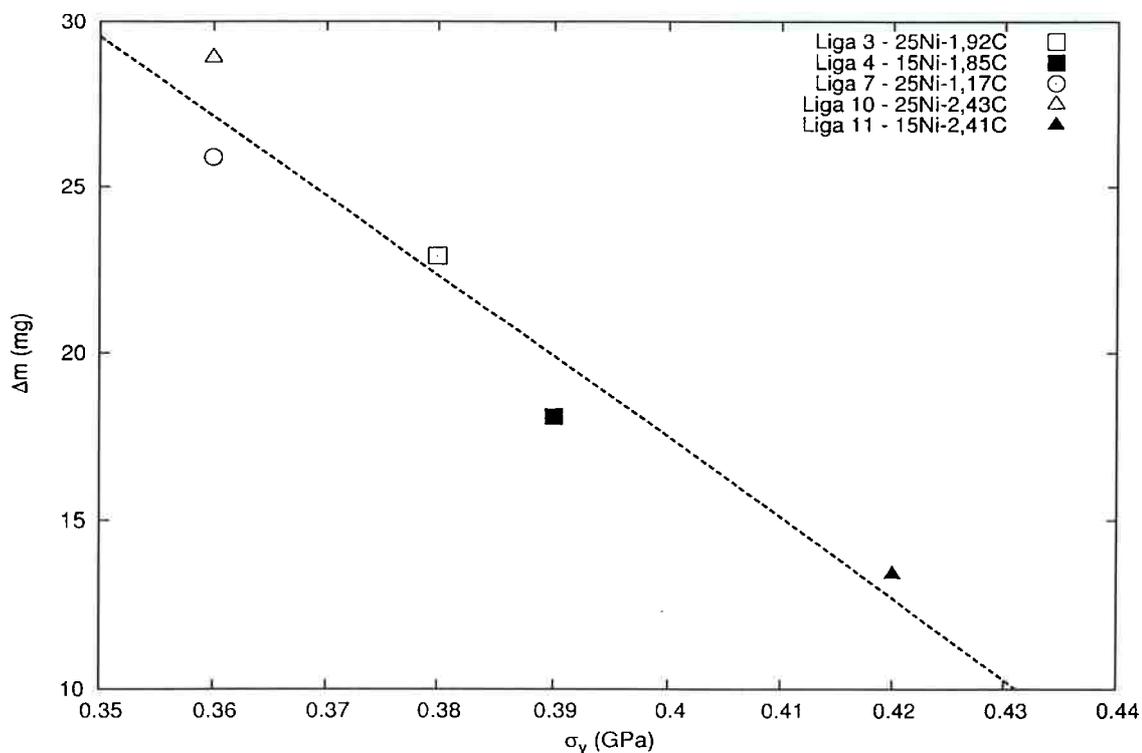


Figura 5.40: Relação entre tensão de escoamento da matriz e resistência ao desgaste para ligas com 25% de cromo

de escoamento e dureza e resistência à cavitação é razoável se considerarmos que um material com maior tensão de escoamento, é capaz de suportar um carregamento maior apresentando menor deformação plástica.

Deve-se observar que a boa correlação entre tensão de escoamento e resistência ao desgaste é válida para um dado mecanismo. Não foi possível obter um relação geral entre tensão de escoamento (ou qualquer outra propriedade da matriz) conforme verificado na tabela 5.12 na página 100. A falta de correlação entre propriedades mecânicas e resistência à cavitação sempre foi explicada na literatura com base nas diferenças entre propriedades mecânicas medidas de maneira estática e dinâmica. O presente trabalho sugere que este insucesso pode ter-se devido aos autores desconsiderarem nas investigações o mecanismo de desgaste atuante.

#### 5.3.4.2 Ligas com carbonetos $M_{23}C_6$

A análise dos resultados das ligas do grupo com 25% excluiu a liga 8 que, como dito anteriormente, apresenta carbonetos  $M_{23}C_6$  de morfologia mais fina. O grupo com 25% de cromo apresenta uma resistência ao desgaste baixa quando comparado

ao grupo com 35% de cromo. A liga 8, no entanto, apresenta a maior resistência ao desgaste das ligas com 25% de cromo e tem desempenho comparável às ligas do grupo com 35% de cromo. A observação das superfícies de desgaste das ligas que apresentam carbonetos  $M_{23}C_6$  de morfologia mais fina (liga 8 e todas as ligas do grupo com 35% de cromo) indicou que a fase arrancada preferencialmente é a austenita e não o carboneto. A figura 5.41 apresenta a microestrutura da liga 5 após 60 minutos de ensaio e mostra que a matriz é severamente atacada enquanto que os carbonetos praticamente não sofrem dano.



Figura 5.41: Liga 5 após 1 hora de ensaio (1000 X)

As marcas de deformação presentes na matriz da liga 5 assemelham-se à maclação e não foram verificadas em nenhuma outra liga. Marcas de deformação semelhantes a estas já foram identificadas na literatura tanto como bandas de escorregamento [63], [54] ou como maclas [56], [59]. Porém em nenhum caso foi realizado um estudo cristalográfico mais profundo para resolver esta dúvida. Esta questão, portanto, permanece em aberto. Procurou-se determinar a orientação dos planos cristalinos por meio de difração de elétrons retro-espalhados e verificar se era possível obter uma relação entre planos típicas da maclação. Porém, a condição superficial da amostra não permitiu obter nenhum resultado e esta questão foi abandonada. É sabido que metais CFC podem

apresentar maclação quando solicitados à baixas temperaturas ou sob altas taxas de carregamento (como as encontradas na cavitação). Assim, o surgimento destas maclas não parecer ser de todo improvável e esta terminologia será adotada aqui.

Analisando com maior cuidado a amostra da liga 5 foi observado que o arrancamento de material ocorre nas intersecções de maclas conforme mostra a figura 5.42.



Figura 5.42: Formação de trincas na amostra da liga 5 após 90 minutos de ensaio (MEV)

O arrancamento de material parece estar relacionado com a concentração de tensão nesta região. A presença destas maclas age como uma barreira para a movimentação de discordâncias que se acumulam ali. Com a continuação do ensaio, a tensão acumulada atinge a tensão de ruptura do material o que provoca o arrancamento do debri. A observação dos mecanismos de desgaste da liga 2 (5.43) também mostra que a austenita sofre ataque preferencial.

A figura 5.43 mostra que a austenita sofre ataque, preferencialmente no contorno de célula eutética, enquanto os carbonetos tendem a resistir mais ao desgaste. Mesmo após 10 horas de ensaio é possível distinguir carbonetos presentes na microestrutura conforme mostra a figura 5.44.

Comparando-se os mecanismos de desgaste atuantes nas ligas com 25 e 35% de

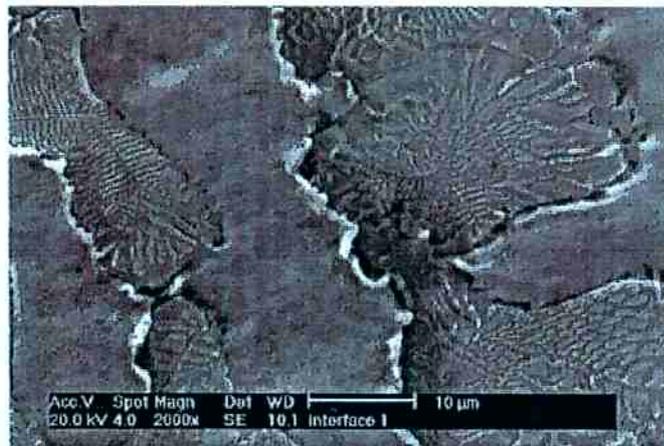


Figura 5.43: Arrancamento de material no contorno de célula eutética da liga 2 após 60 minutos de ensaio (MEV)

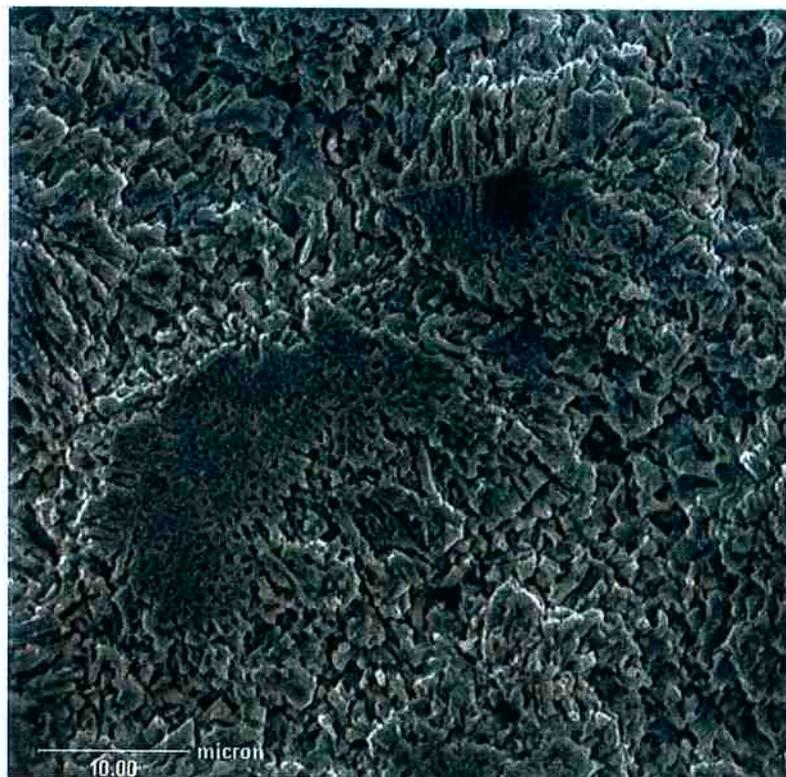


Figura 5.44: Superfície da liga 2 após 10 horas de ensaio onde é possível observar a presença de carbonetos

cromo, observa-se que a mudança de morfologia do carboneto implica em mudança no mecanismo de desgaste. Carbonetos grossos levam ao arrancamento desta fase enquanto que para microestruturas mais refinadas ocorre o arrancamento da austenita. Uma hipótese para explicar a mudança de mecanismo que ocorre com a mudança de

morfologia, seria a de mudança de distribuição de tensão entre as fases.

Para verificar a o efeito do refino do carboneto na distribuição de tensões na microestrutura, foram realizadas simulações para a liga 8. As simulações mostraram que para a liga 8 (figura 5.45), os carbonetos suportam uma parcela maior da tensão à qual a amostra é submetida. Porém, não foi possível verificar os efeitos da morfologia mais fina dos carbonetos desta liga. Isto se deve ao fato de que a estrutura dos carbonetos desta liga apresenta lamelas intercaladas muito finas e por isso não foi possível gerar uma malha adequada a este caso. A solução para este problema foi simular em separado o carboneto.

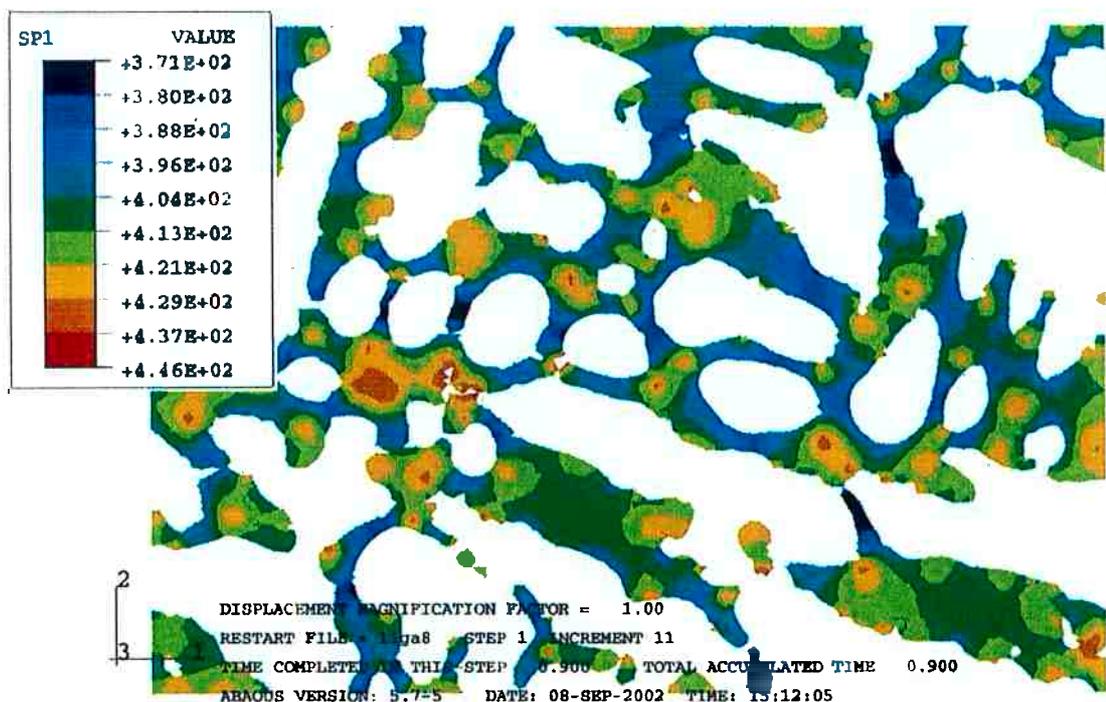


Figura 5.45: Tensão máxima principal para os carbonetos da liga 8 (0,13% de deformação)

As figuras 5.46 e 5.47 mostram que, como verificado nas ligas com 25% de cromo, os carbonetos suportam boa parte da tensão. Sabe-se que o campo de tensões em torno de uma segunda fase depende de sua geometria e propriedades [80]. A distribuição da segunda fase na microestrutura influencia o comportamento mecânico na medida em que os campos de tensão das fases individuais começam a interagir [78]. Esta influência depende naturalmente do espaçamento destas fases. Com a diminuição do espaçamento o ponto de tensão máxima é deslocado para uma distância intermediária

entre as duas fases [79]. Observamos no entanto que a tensão efetiva<sup>1</sup> para a matriz é mais alta quando os carbonetos apresentam a morfologia lamelar. A tensão de Mises é uma medida da distorção do material e indica que a austenita que está no interior das lamelas sofre uma deformação maior do que a austenita primária.

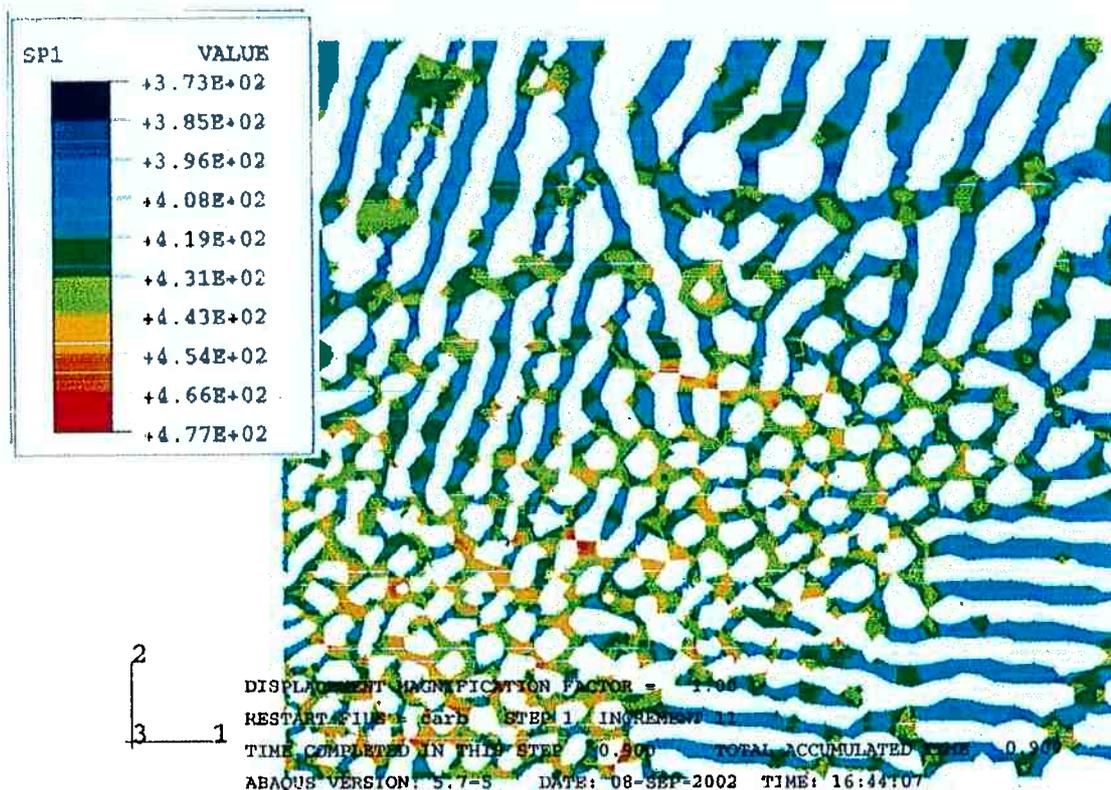


Figura 5.46: Tensão máxima principal para os carbonetos (0,13% de deformação)

Uma vez identificado o mecanismo de desgaste atuante nas ligas com carbonetos  $M_{23}C_6$ , pode-se tentar obter uma propriedade que seja correlacionada com o desgaste. Com os dados da tabela 5.1 na página 92, os coeficientes de correlação entre as propriedades da matriz das ligas que apresentam carbonetos  $M_{23}C_6$  e suas respectivas perdas de massa. A tabela 5.16 apresenta os resultados obtidos.

Observa-se da tabela 5.16 que as ligas com 35% apresentam, de maneira geral, melhores correlações entre perda de massa e propriedades mecânicas. É interessante observar que no caso das ligas com 35% de cromo não existe relação entre desgaste e tensão de escoamento ao contrário do que se observou nas ligas com 25% de cromo. Das propriedades que melhor se correlacionam com o desgaste destacam-se a dureza

<sup>1</sup>tensão de Mises dada por  $\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2]^{1/2}$  onde  $\sigma_i$  são as tensões principais

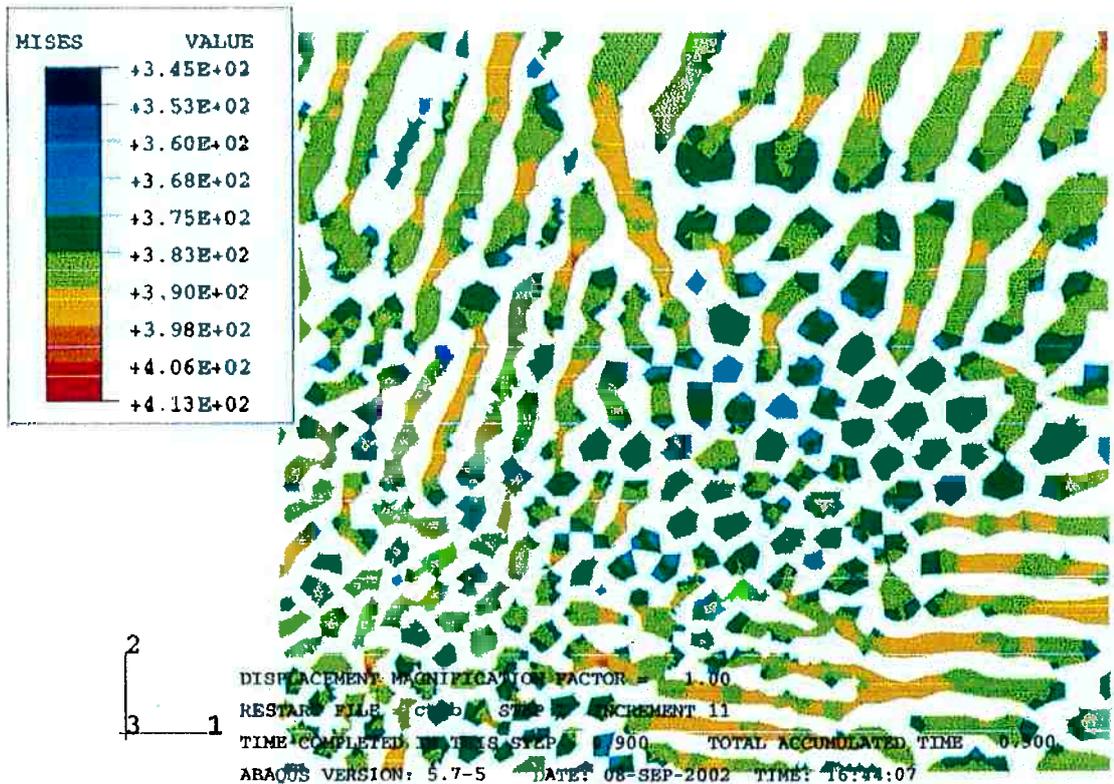


Figura 5.47: Tensão de Mises para a matriz (0,13% de deformação)

Tabela 5.16: Coeficientes de correlação ( $r^2$ ) entre perda de massa e propriedades mecânicas da matriz das ligas com carbonetos  $M_{23}C_6$

Propriedade	Coeficiente de correlação ( $r^2$ )
Coeficiente de encruamento	0,82
Tensão de escoamento	0,02
Módulo de elasticidade	0,7
Dureza	0,5
Dureza da matriz	0,9

da matriz e o coeficiente de encruamento. As figuras 5.48 e 5.49 ilustram melhor esta correlação.

Novamente verifica-se que uma propriedade derivada da medida de dureza, o coeficiente de encruamento, se correlaciona bem com o desgaste. Porém deve-se observar que a faixa de variação do coeficiente de encruamento é pequena e apresenta uma alta dispersão. Tendo em mente estas ressalvas, podemos observar da figura 5.48 que a resistência ao desgaste aumenta com o aumento do coeficiente de encruamento. Este resultado é razoável se considerarmos que, para uma mesma tensão aplicada, a eleva-

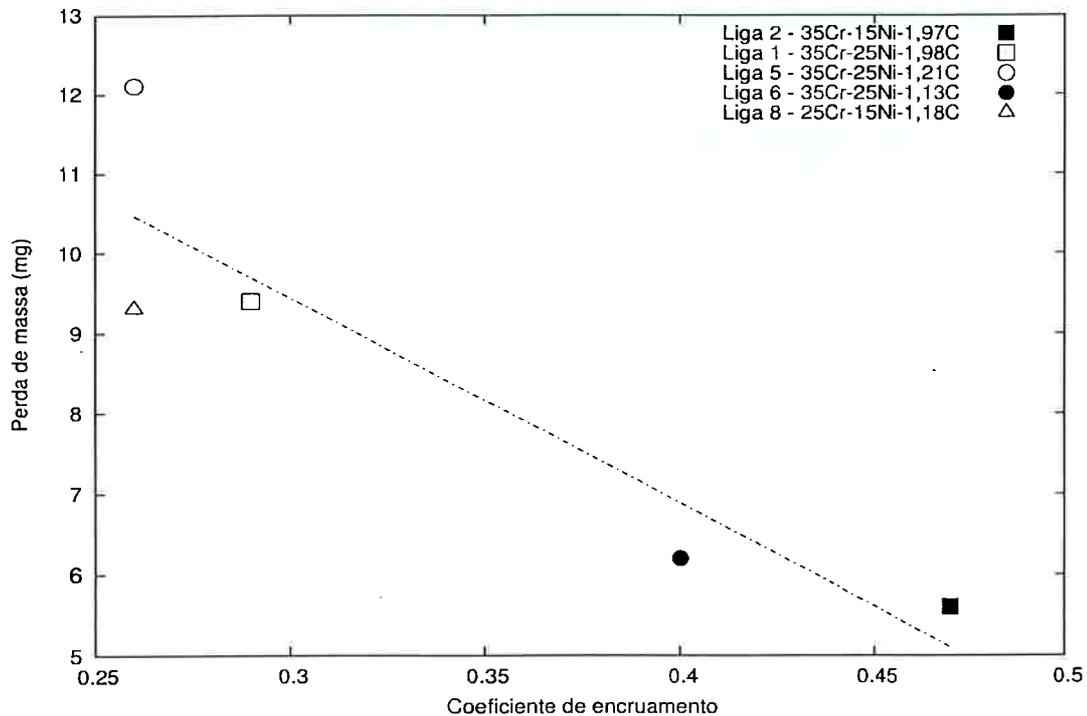


Figura 5.48: Relação entre desgaste e coeficiente de encruamento para as ligas com carbonetos  $M_{23}C_6$

$M_7C_3$  são maiores do que a das ligas com  $M_{23}C_6$ . Para o caso dos carbonetos  $M_7C_3$  o desgaste se inicia com a fratura e remoção destes enquanto que para ligas com  $M_{23}C_6$ , o desgaste de inicia com a ruptura da matriz. Em ambos os casos foi possível correlacionar as propriedades mecânicas da matriz com a resistência ao desgaste.

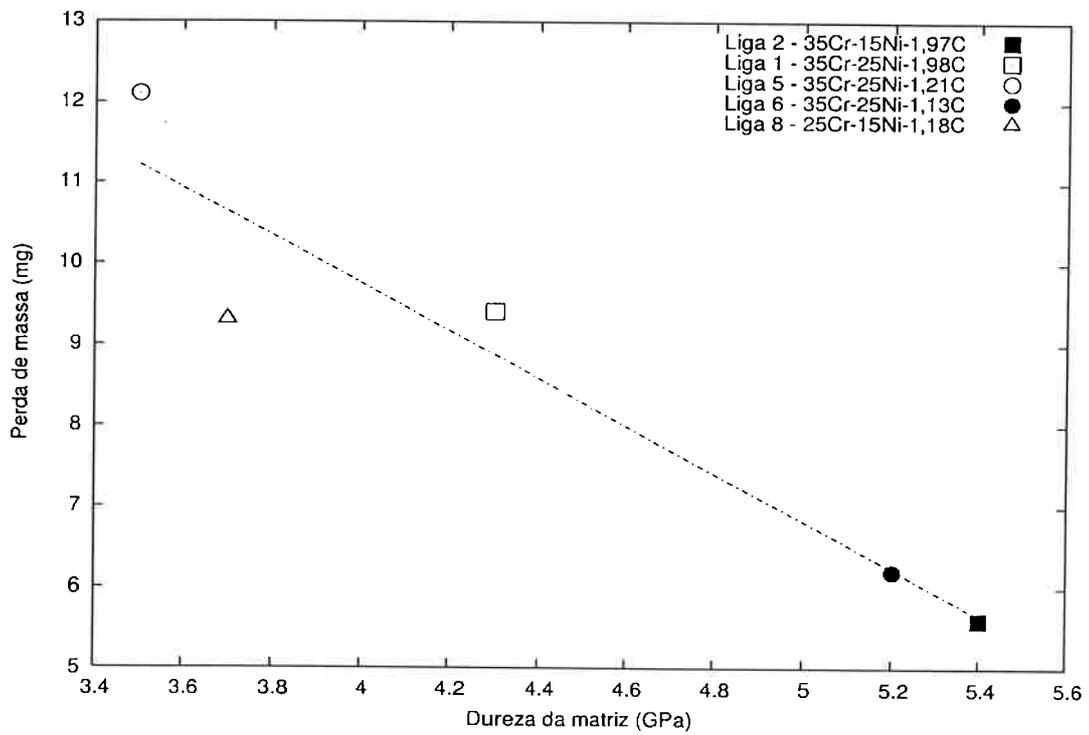


Figura 5.49: Relação entre desgaste e dureza da matriz para as ligas com carbonetos  $M_{23}C_6$

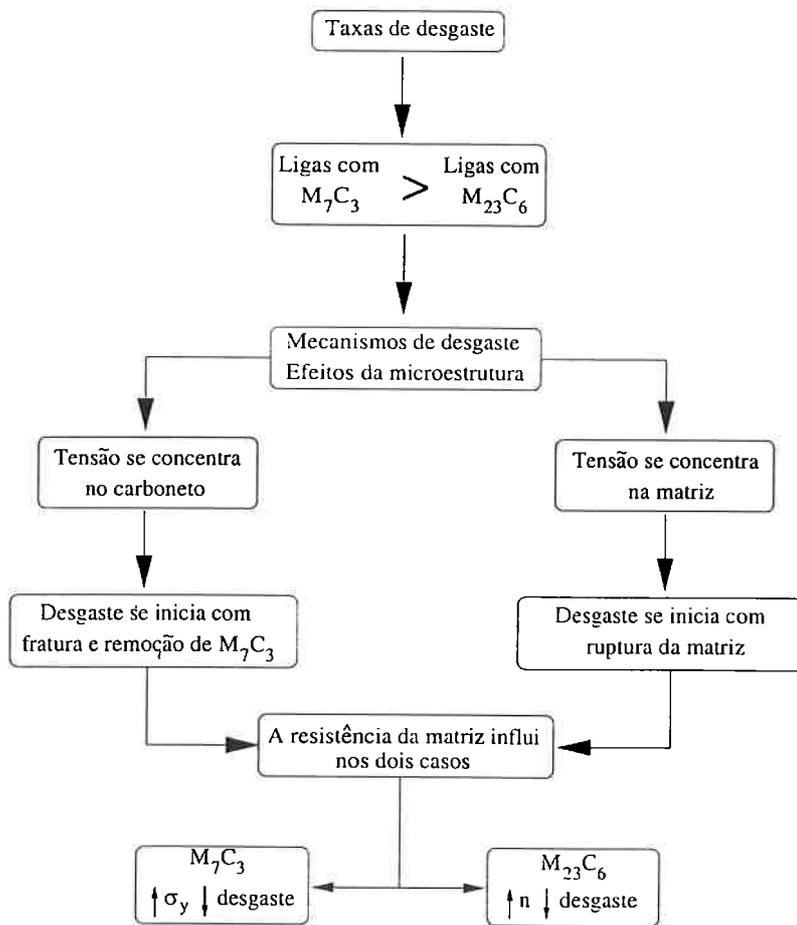


Figura 5.50: Quadro resumo dos resultados de desgaste

# Capítulo 6

## Conclusões

1. A elevação do teor de cromo favorece a formação de carbonetos  $M_{23}C_6$ . Em contra partida a elevação do teor de níquel e carbono promovem a formação de carbonetos  $M_7C_3$ .
2. Foi proposto um novo modelo para a determinação de  $\sigma_y$  e  $n$  empregando ensaios de dureza instrumentados. Mostrou-se que este método apresenta resultados coerentes quando aplicado à amostras encruadas e não encruadas.
3. As ligas elaboradas neste trabalho apresentam um melhor desempenho comparadas à materiais comumente utilizados em situações onde é necessária uma boa resistência à cavitação como o AISI 304.
4. A resistência ao desgaste dos materiais estudados neste trabalho depende fundamentalmente de sua microestrutura e em especial da morfologia dos carbonetos.
5. O método dos elementos finitos revelou-se uma ferramenta importante na determinação das tensões e deformações às quais as diferentes fases de uma microestrutura são submetidas na cavitação contribuindo para um melhor entendimento do mecanismo de desgaste.
6. A morfologia dos carbonetos está diretamente ligada ao mecanismo de desgaste atuante no material. O carboneto  $M_7C_3$  que apresenta uma morfologia grossa é arrancado em detrimento à matriz e gera concentradores de tensão na matriz que aumentam o desgaste da liga. Por outro lado, a presença do carboneto  $M_{23}C_6$ , com morfologia mais fina, eleva a resistência ao desgaste do material. Por este motivo as ligas com  $M_{23}C_6$  apresentam maior resistência ao desgaste que as ligas com  $M_7C_3$ .

7. Obteve-se correlação entre resistência ao desgaste e propriedades mecânicas medidas na escala microestrutural para um dado mecanismo.

## Capítulo 7

### Trabalhos futuros

1. Estudar o refino dos carbonetos  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$  na resistência ao desgaste por cavitação.
2. Aprimorar os métodos de medidas e análise de propriedades mecânicas em escala microestrutural.
3. Aprimorar a aplicação dos métodos de elementos finitos para a análise de esforços na cavitação.
4. Estudar da solidificação do sistema Fe-Cr-Ni-C e a aplicabilidade do ThermoCalc na interpretação das microestruturas.

## Referências Bibliográficas

- [1] BOY, J. H., KUMAR, A., MARCH, P., WILLIS, P., HERMAN, H., Cavitation and Erosion-Resistant Thermal Spray Coatings, *US ARMY CORPS OF ENGINEERS - CONSTRUCTION ENGINEERING RESEARCH LABORATORIES*, TECHNICAL REPORT 97/118, July 1997.
- [2] CUPPARI, M. G. DI V., **Relação entre microestrutura e Resistência à Cavitação de Aços Inoxidáveis Fundidos**, Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo 1998.
- [3] HSIEH, D. Y. Some Analytical Aspects of Bubble Dynamics, *TRANSACTIONS OF THE ASME, JOURNAL OF BASIC ENGINEERING*, December 1965, pag. 991-1005.
- [4] FLYNN, H. G. Cavitation Dynamics I - A Mathematical Formulation, *JOURNAL OF THE ACOUSTICAL SOCIETY OF AMERICA*, Vol. 57, No. 6, Part, June 1975 pag. 1379-1396.
- [5] RAYLEIGH, LORD On the Pressure Developed in a Liquid During the Collapse of a Spherical Cavity, *PHILOSOPHICAL MAGAZINE*, vol. 34, August 1917, pag. 94-98.
- [6] BRENNEN, C. E. *Cavitation and Bubble Dynamics*, Oxford University Press 1995.
- [7] NOLTINGK, B. E., NEPPIRAS, E. A. Cavitation Produced by Ultrasonics, *PROCEEDINGS OF THE PHYSICAL SOCIETY LONDON*, Sec B, 1950, pag. 674-685.
- [8] FLORSCHUETZ, L. W., CHAO, B. T. On the Mechanics of Vapor Bubble Collapse, *TRANSACTIONS OF THE ASME, JOURNAL OF HEAT TRANSFER*, May 1965, pag. 209-218.

- [9] HICKLING, R. Some Physical Effects of Cavity Collpase in Liquids, *TRANSACTIONS OF THE ASME, JOURNAL OF BASIC ENGINEERING*, March 1966, pag. 229-235.
- [10] FOX, McDONALD, *Introdução à Mecânica dos Fluidos*, Ed. Guanbara Dois, 1986
- [11] PLESSET, M. S. The Dynamics of Cavitation Bubbles *TRANSACTIONS OF THE ASME, JOURNAL OF APPLIED MECHANICS*, September 1949 pag. 277-282.
- [12] HAMMIT ,F. G. *Cavitation and Multiphase Flow Phenomena*, McGraw-Hill 1980.
- [13] LAUTERBORN, W., OHL, C. D. The Peculiar Dynamics of Cavitation Bubbles, *APPLIED SCIENTIFIC RESEARCH*, 58, 1998, pag. 63-76.
- [14] TRILLING, L. The Collpase and Rebound of a Gas Bubble *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, vol. 23, No. 1, January 1952, pag. 14-17
- [15] GILMORE, F. R. The Growth or Collapse of a Spherical Bubble or Cavity in a Viscous Compressible Liquid, *CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY*, HYDRODYNAMICS LABORATORY REPORT, 26-4, 1952.
- [16] HUNTER, C. On the Collapse of an Empty Cavity in Water, *JOURNAL OF FLUID MECHANICS* vol. 8, 1960, pag. 241-263.
- [17] HICKLING, R., PLESSET, M. S Collapse and Rebound of a Spherical Bubble in Water *THE PHYSICS OF FLUIDS*, vol. 7, No.1, January 1964, pag. 7-14.
- [18] IVANY, R. D., HAMMIT, F. G. Cavitation Bubble Collapse in Viscous Compressible Liquids - Numerical Analysis, *TRANSACTIONS OF THE ASME, JOURNAL OF BASIC ENGINEERING*, December 1965, pag 977-985.
- [19] COURANT, R., FRIEDERICHS, K. O. *Supersonic Flow and Shock Waves*, Interscience Publishers, 1948.
- [20] MORCH, K. A Dynamics of Cavitation Bubbles and Cavitating Liquids in *TRE-ATISE ON MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY, VOL. 16 EROSION*, Academic Press 1979, pag. 309-355.

- [21] PLESSET, M. S., MITCHELL, T. P. On the Stability of the Spherical Shape of a Vapor Cavity in a Liquid, *QUARTERLY APPLIED MATHEMATICS*, Vol. 13, 1956, No.4, pag. 419-430.
- [22] KORNFELD, M., SUVOROV, L. On the Destructive Action of Cavitation, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, vol. 15, June 1944, pag. 495-505.
- [23] NAUDÉ, C. F, ELLIS, A. T. On the Mechanism of Cavitation Damage by Non-hemispherical Cavities Collapsing in Contact With a Solid Boundary, *TRANSACTIONS OF THE ASME, JOURNAL OF BASIC ENGINEERING*, December 1961, pag. 648-656.
- [24] SHUTLER, N. D., MESLER, R. B. A Photographic Study of the Dynamics and Damage Capabilities of Bubbles Collapsing Near Solid Boundaries, *TRANSACTIONS OF THE ASME, JOURNAL OF BASIC ENGINEERING*, June 1965, pag.511-517.
- [25] BENJAMIN, T. B., ELLIS, A. T. The Collapse of Cavitation Bubbles and the Pressures Thereby Produced Against Solid Boundaries, *PHILOSOPHICAL TRANSACTIONS OF THE ROYAL SOCIETY* vol. A260, 1966, pag. 221-240.
- [26] PLESSET, M. S, CHAPMAN, R. B. Collaspe of an Initially Spherical Vapour Cavity in the Neighbourhood of a Solid Boundary, *JOURNAL OF FLUID MECHANICS*, vol 47, part 2, 1971, pag. 283-290.
- [27] LAUTERBORNE, W., BOLLE, H. Experimenteal Investigations of Cavitation-Bubble Collapse in the Neighbourhood of a Solid Boundary, *JOURNAL OF FLUID MECHANICS*, vol 72, part 2, 1975, pag. 391-399.
- [28] SHIMA, A., NAKAJIMA, K. The Collapse of a Non-Hemispherical Bubble Attached to a Solid Wall, *JOURNAL OF FLUID MECHANICS*, vol 80, part 2, 1977, pag. 369-391.
- [29] FUJIKAWA, S., AKAMATSU, T. Effects of the Non-Equilibrium Condensation of Vapour on the Pressure Wave Produced by the Collpase of a Bubble in a Liquid, *JOURNAL OF FLUID MECHANICS*, vol. 97, part 3, 1980, pag. 481-512.
- [30] VYAS, B., PREECE, C. M. Stress Produced in a Solid by Cavitation, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, Vol. 47, No. 12, December 1976 pg. 5133-5138.

- [31] HANSSON, I., MORCH, K. A. The Dynamics of Cavity Clusters in Ultrasonic (Vibratory) Cavitation Erosion, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, vol.51, No. 9, September 1980, pag. 4651-4658.
- [32] OKADA, T., HATTORI, S., SHIMIZU, M. A Fundamental Study of Cavitation Erosion Using a Magnesium Oxide Single Crystal (Intensity and Distribution of Bubble Collapse Impacts), *WEAR* 186-187 (1995) pag. 437-443.
- [33] RAO, P. V., BUCKLEY, D. H. Predictive Capability of Long-Term Cavitation and Liquid Impingement Erosion Models, *WEAR*, 94 (1983) pag.259-274.
- [34] LUSH, P. A., ANGELL B. Correlation of Cavitation Erosion and Sound Pressure Level, *TRANSACTIONS OF THE ASME, JOURNAL OF FLUIDS ENGINEERING*, September 1984, Vol.106, pag. 347-351.
- [35] BAJIC, B., KELLER, A. Spectrum Normalization Method in Vibro-Acoustical Diagnostic Measurements of Hydroturbine Cavitation, *TRANSACTIONS OF THE ASME, JOURNAL OF FLUIDS ENGINEERING*, December 1996, Vol.118, pag. 756-761.
- [36] DE, M. K., HAMMIT, F. G. New Method for Monitoring and Correlating Cavitation Noise to Erosion Capability, *TRANSACTIONS OF THE ASME, JOURNAL OF FLUIDS ENGINEERING*, Vol. 104, December 1982, pag. 434-442.
- [37] OKADA, T, IWAI, Y., AWAZU, K. A Study of Cavitation Bubble Collapse Pressures and Erosion Part 1: A Method for Measurement of Collapse Pressures, *WEAR* 133 (1989) pag. 219-232.
- [38] *1992 ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS*, Standard Test Methods for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus, G32-92.
- [39] MATHIAS, M., GÖCKE, A., POHL, M. The Residual Stress, Texture and Surface Changes in Steel Induced by Cavitation, *WEAR* 150 (1-2) 1991 pag. 11-21
- [40] SIRAMAN, M. R., VASUDEVAN, R. Influence of Ultrasonic Cavitation on Surface Residual Stresses in AISI 304 Stainless Steels *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* 33 (1998) pag. 2899-2904
- [41] KRAUSE, H., MATHIAS, M. Investigation of Cavitation Erosion Using X-Ray Residual Stress Analysis in *INTERNATIONAL CONFERENCE ON WEAR OF MATERIALS*, 1987 Vol. 2 pag. 807-812.

- [42] HATTORI, S., MORI, H., OKADA, T. Quantitative Evaluation of Cavitation Erosion *TRANSACTIONS OF THE ASME, JOURNAL OF FLUIDS ENGINEERING*, Vol. 120, March 1998, pag. 179-185
- [43] STELLER, J. International Cavitation Erosion Test and Quantitative Assessment of Material Resistance to Cavitation, *WEAR* 233-255 (1999) pag. 51-64.
- [44] THIRUVENGADAM, A. A unified Theory of Cavitation Damage, *TRANSACTIONS OF THE ASME, JOURNAL OF BASIC ENGINEERING*, September 1963, pag. 365-376.
- [45] FELLER, H. G., KHARRAZI, Y. Cavitation Erosion of Metals and Alloys, *WEAR*, 93 (1984), pag. 249-260.
- [46] CLIFTON, R. J. Response of Materials Under Dynamic Loading, *INTERNATIONAL JOURNAL OF SOLIDS AND STRUCTURES*, 37 (2000) pag. 105-113.
- [47] REGAZZONI, G., KOCKS, U. F., FOLLANSBEE, P. S. Dislocation Kinetics at High Strain Rates, *ACTA METALLURGICA ET MATERIALIA*, Vol. 35 No. 12, pag. 2865-2875, 1987.
- [48] MEYERS, M. A. *Dynamic Behavior of Materials*, John Wiley and Sons, 1994
- [49] KANEL, G. I., Some New Data on Deformation and Fracture of Solids Under Shock-Wave Loading, *JOURNAL OF MECHANICS AND PHYSICS OF SOLIDS*, Vol 46, No 10, pag 1869-1886.
- [50] HONEYCOMBE, R. W. K. *The Plastic Deformation of Metals*, Edward Arnold, 2o. Ed, 1984.
- [51] HERTZBERG, R. W., *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, 2o. Ed., John Wiley & Sons 1994.
- [52] CALLISTER, W. D., *Materials Science and Engineering an Introduction*, 5o. Ed., John Wiley & Sons 1995.
- [53] DIETER, G. E., *Mechanical Metallurgy*, McGraw Hill, SI Metric Edition, 1988.
- [54] VYAS, B., PREECE, C. M., Cavitation Induced Deformation of Aluminum in *ERSOSION, WEAR AND INTERFACES WITH CORROSION*, ASTM Special Technical Publication STP 567, 1974, pag. 77-105.

- [55] HANSON, C. M., HANSON, L. H., Cavitation Erosion *ASM HANDBOOK*, 10 ed., Vol. 18, FRICTION LUBRICATION AND WEAR TECHNOLOGY, pag. 214-200.
- [56] PREECE, C. M., Cavitation Erosion in *TREATISE IN MATERIALS SCIENCE TECHNOLOGY*, Vol. 16 EROSION, Academic Press, 1979, pag. 249-307.
- [57] HUCINSKA, J., GLOWACKA, M., Cavitation Erosion of Copper and Copper-Based Alloys *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*, Vol. 32A, June 2001, pag. 1325-1333.
- [58] KARIMI, A., MAAMOURI, M., Microscopy Study of Cavitation Erosion Behavior in Copper and Cu-5.7 wt%Al Single Crystals, *WEAR* (139) 1993 pag. 149-169.
- [59] RAO, B. C. S., BUCKLEY, D. H., Deformation and Erosion of FCC Metals and Alloys Under Cavitation Attack, *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING*, 67 (1984) pag. 55-67.
- [60] WADE, E. H. R., PREECE, C. M., Cavitation Erosion of Iron and Steel, *METALLURGICAL TRANSACTIONS A*, Vol. 9A, September 1978 pag. 1299-1310.
- [61] VAIDYA, S., PREECE, C. M., Cavitation Induced Multiple Slip, Twinning and Fracture in Zinc Monocrystals, *SCRIPTA METALLURGICA*, Vol. 11, pag. 1143-1146, 1977.
- [62] VAIDYA, S., MAHAJAN, S., PREECE, C. M., The Role of Twinning in the Cavitation Erosion of Cobalt Single Crystals, *METALLURGICAL TRANSACTIONS A*, Vol. 11A, July 1980, pag. 1139-1150.
- [63] KARIMI, A., MARTIN, J. L., Cavitation Erosion of Materials, *INTERNATIONAL MATERIALS REVIEWS*, 1986 Vol. 31 No.1 pag. 1-26.
- [64] WOODFORD, D.A., Cavitation-Erosion-Induced Phase Transformations in Alloys, *METALLURGICAL TRANSACTIONS*, Vol. 3 May 1972 pag. 1137-1145.

- [65] RICHMAN, R. H., McNAUGHTON, W. P., Correlation of Cavitation Erosion Behavior with Mechanical Properties of Metals, *WEAR*, 140 (1990), pag. 63-82
- [66] HEATHCOCK, C. J., PROTHEROE, B. E., BALL, A. Cavitation Erosion of Stainless Steels, *WEAR*, 81 (1982) pag. 311-327.
- [67] SIMONEAU, R., LAMBERT, P., SIMONEAU, M., DICKSON, J. I., L ESPÉ- RANCE, Cavitation Erosion and Deformation Mechanisms of Ni and Co Austenitic Stainless Steels in *PROCEEDINGS OF THE SEVENTH INTERNATIONAL CONFERENCE EROSION BY LIQUID AND SOLID IMPACT*, 1987 (Conference Proceedings, J.E FIELD, J. P. DEAR EDITORS) pag. 32-1 a 32-8.
- [68] TSAKIRIS, V., EDMONDS, D. V., Martensite and Deformation Twinning in Austenitic Steels, *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A*, Vol. 273-275, (1999) pag. 430-436.
- [69] MARATRAY, F. *High Carbon Manganese Austenitic Steels*, The International Manganese Institute, 1995.
- [70] KARAMAN, I., SEHITOGLU, H., GALL, K., CHUMLYAKOV, Y.I., MAIER, H.J. Deformation of Single Crystal Hadfield Steel by Twinning and Slip, *ACTA MATERIALIA* 48 (2000) pag. 1345-1359.
- [71] FALLEIROS, I. G. S., **Microestruturas de um Latão Alfa-Beta Resultantes de Encruamento e Recozimento**, Tese (Livre Docência), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1982.
- [72] AERNOUDT, E., VAN HOUTTE, P., LEFFERS, T. Deformation and Textures of Metals at Large Strain in *MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY - A COMPREHENSIVE TREATMENT*, Vol. 6 Plastic Deformation and Fracture of Materials (H. Mughrabi Volume Editor) pag. 90-136.
- [73] SINCLAIR, C. W., EMBURY, J. D., WEATHERLY, G. C., Basic Aspects of the Co-Deformation of bcc/fcc Materials, *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A*, Vol. 272, pag. 90-98, 1999.
- [74] ESHELBY, J. D. The Determination of the Elastic Field of an Ellipsoidal Inclusion and Related Problems, *PROCEEDINGS OF THE ROYAL SOCIETY A*, Vol. 241, pag. 376-396, 1957.

- [75] ESHELBY, J. D., The Elastic Field Outside an Ellipsoidal Inclusion, *PROCEEDINGS OF THE ROYAL SOCIETY A*, Vol. 252, pag. 561-569, 1959.
- [76] MOSCHOVIDIS, Z. A., MURA, T., Two-Ellipsoidal Inhomogeneties by the Equivalent Inclusion Method, *TRANSACTIONS OF THE ASME, JOURNAL OF APPLIED MECHANICS*, December 1975 pag. 847-852.
- [77] HUANG, Y., HU, K. X., A Generalized Self- Consistent Mechanics Method for Solids Containing Elliptica Inclusions, *TRANSACTIONS OF THE ASME, JOURNAL OF APPLIED MECHANICS*, Vol. 62, September 1995, pag. 566-572.
- [78] XU, X. Q., WATT, D. F., Basic Role of a Hard Particle in a Metal Matrix Subjected to Tensile Loading, *ACTA METALLURGICA ET MATERIALIA*, Vol. 42 (1994), pag. 3717-3729.
- [79] WATT, D. F., XU, X. Q., LLOYD, D. J., Effects of Particle Morphology and Spacing on the Strain Fields in a Platically Deforming Matrix, *ACTA MATERIALIA*, Vol. 44 (1996), n. 2, pag. 789-799.
- [80] ANTRETTTER, T., FISCHER, F. D., The Stress State Around Two Spatially Arranged Ellipsoidal Inclusion - A Case Study for High-Speed Tool Steel, *COMPUTATIONAL MATERIALS SCIENCE*, Vol. 7 (1996), pag. 247-252.
- [81] YILMAZ, S., ARAN, A., Finite Element Analysis of Deformation Behavior in Ductile Matrix Containing Hard Particles, *MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY*, Vol. 14, November 1998, pag. 1154-1162.
- [82] OKADA, T., IWAI, Y., YAMAMOTO, A. A Study of Cavitation Erosion of Cast Iron, *WEAR* 84 (1983) pag. 297-312.
- [83] TOMLINSON, W. J., TALKS, M. G., Cavitation Erosion of Heat-Treated Low Alloy Cast Irons, *WEAR* , 137 (1990) pag. 143-146.
- [84] TOMLINSON, W. J., MEGAW, J. H. P. C., GIRARDI, M., The Effect of Laser Surface Melting on The Cavitation Wear of Gray Cast Iron and In Distilled Water and 3% Salt Waters, *WEAR* 119 (1987) pag. 13-27.
- [85] ZHIZHONG, L., JIN, Z., ZHONGBIN, X., Effect of Laser Processing on The Cavitation Erosion of Cr-Mo-Cu Alloy Cast Iron, *WEAR* 116 (1987) pag. 249-260.

- [86] HEATHCOCK, C. J, BALL, A., PROTHEROE, B. E, Cavitation Erosion of Cobalt-Based Stellite Alloys, Cemented Carbides and Surface Treated Low Alloy Steels, *WEAR* 74 (1981-1982) pag. 11-26.
- [87] TOMLINSON, W. J., TALKS, M. G. Laser Surface Processing and The Cavitation Erosion of a 16 wt% Cr White Cast Iron, *WEAR* 139 (1990) pag. 269-284.
- [88] TOMLINSON, W. J., MATTHEWS, J. Cavitation Erosion of Aluminium Alloys *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, 29 (1994) pag. 1101-1108.
- [89] KARIMI, A. Cavitation Erosion of a Duplex Stainless Steel, *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING*, 86 (1987) pag. 191-203
- [90] KWOK, C. T., MAN, H. C., CHENG, F. T. Cavitation Erosion and Damage Mechanisms of Alloys With Duplex Structures, *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A*, Vol. 242 (1998) pag. 108-120.
- [91] Metallic Materials - Instrumented indentation test for hardness and materials parameters, Norma ISO/FDIS 14577-1:2002(E), pag. 1-25
- [92] DOERNER, M. F., NIX, W. D. A Method for Interpreting the Data form Depth-Sensing Indentation Instruments, *JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH*, 1 (4), July/August 1986, pag. 601-609.
- [93] GIANNAKOPOULOS, A. E., SURESH, S., Determination of Elastoplastic Properties by Instrumented Sharp Indentation, *SCRIPTA MATERIALIA*, Vol. 40, n. 10, pag. 1191-1198, 1999.
- [94] GIANNAKOPOULOS, A. E., LARSSON, P. L., VESTERGAARD, R., Analysis of Vickers Indentation, *INTERNATIONAL JOURNAL OF SOLIDS AND STRUCTURES*, Vol. 31, n. 19, pag. 2679-2708, 1994
- [95] HARDING, J. W., SENEDDON, I. N., The Elastic Stress Produced by the Indentation of the Plane Surface of a Semi-Infinite Elastic Solid by a Rigid Punch, *PROCEEDINGS OF THE CAMBRIDGE PHILOSOPHICAL SOCIETY*, Vol. 41, 1945, pag. 16-26.
- [96] KING, R. B., Elastic Analysis of Some Punch Problems for a Layered Medium, *INTERNATIONAL JOURNAL OF SOLIDS AND STRUCTURES*, Vol. 23, n. 12, 1987, pag. 1657-1664.

- [97] PHARR, G. M., OLIVER, W. C., BROTZEN, F. R., On the Generality of the Relationship Among Contact Stiffness, Contact Area and Elastic Modulus During Indentation, *JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH*, Vol. 7, n. 3, March 1992, pag. 613-617.
- [98] DAO, M., CHOLLACOP, N., VLIET, J. V., VENKATESH, V. A., SURESH, S. Computational Modeling of the Forward and Reverse Problems in Instrumented Sharp Indentation, *ACTA MATERIALIA*, 49 (2001) pag. 3899-3918.
- [99] ZENG, K., CHIU, C., An Analysis of Load-Penetration Curves from Instrumented Sharp Indentation, *ACTA MATERIALIA*, 49 (2001), pag. 3539-3551.
- [100] NOYAN, I. C., COHEN, J. B., *Residual Stress - Measurement by Diffraction and Interpretation*, Springer-Verlag, 1987.
- [101] WISCHNOWSKI, F. **Einfluss mikrostruktureller Gefügeveränderungen auf die Korrosionsresistenz von nichtrostenden ferritisch-austenitischen Duplex-Stählen**, Tese (Doutorado), Ruhr Universität, Bochum, 1995.
- [102] SINATORA, A., Eutectic Nucleation of High Chromium Cast Irons, *Anais International Congress on Abrasion Wear Resistant Alloyed White Cast Iron for Rolling and Pulverizing Mills*, Japan Foundry Society - Kiushu Branch, Fukuoka, Japan, August 16-20, 2002, pag. 23-31.
- [103] HILLERT, M., QIU, C. Thermodynamic Assessment of Fe-Cr-C-Ni System, *METALLURGICAL TRANSACTIONS*, Vol. 22A (1991) pag. 2187-2198.
- [104] BOCCALINI, M. J. **Estudo da solidificação do Aço Rápido AISI M2: Efeitos da Composição Química e da Velocidade de Resfriamento Sobre a Microestrutura Bruta de Fundição**, Tese (Doutorado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996
- [105] ANDERSSON, J. O., A thermodynamic Evaluation of the Fe-Cr-C System *METALLURGICAL TRANSACTIONS*, Vol. 19A (1988) pag. 627-636.
- [106] HILLERT, M., STAFFANSSON, L. I, The Regular Solution Model for Stoichiometric Phases and Ionic Melts, *ACTA CHEMICA SCANDINAVICA* 24 (1970) pag. 3618-3626.

- [107] SUNDMAN, B., AGREN, J. A Regular Solution Model for Phases With Several Components and Sublattices, Suitable for Computer Applications, *JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS*, Vol. 42, pag. 297-301, 1981.
- [108] LEE, B. J., On The Stability of Cr Carbides, *CALPHAD*, Vol. 16, No. 2, pag. 121-149, 1992.
- [109] LEE, B. J., Revision of Thermodynamic Descriptions of The Fe-Cr & Fe-Ni Liquid Phases, *CALPHAD*, Vol. 17, pag. 251-268, 1993.
- [110] WALDENSTRÖM, M., An Experimental Study of Carbide\_austenite Equilibria in Iron-Base Alloys with Mo, Cr, Ni and Mn in the Temperature Range 1173 to 1373 K, *METALLURGICAL TRANSACTIONS A*, Vol. 8A, December 1977, pag.1963-1977.
- [111] FREDRIKSSON, H., STJERNDAHL, J., Solidification of Iron-Base Alloys, *METAL SCIENCE*, Vol. 16, December 1982, pag. 575-585
- [112] FREDRIKSSON, H., TheSolidification Sequence in an 18-8 Stainless Steel, Investigated by Directional Solidification, *METALLURGICAL TRANSACTIONS*, Vol. 3, November 1972, pag. 2989-2997.
- [113] KERR, H. W., KURZ, W., Solidification of Peritectic Alloys, *INTERNATIONAL MATERIALS REVIEWS*, Vol. 41, n. 4, 1996, pag. 129-168.
- [114] KOSEKI, T., FLEMINGS, M.C., Solidification of Undercooled Fe-Cr-Ni Alloys: Part II. Microstructural Evolution, *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*, Vol. 27A, October 1996, pag. 3226-3240.
- [115] MAEHARA, Y., OHMORI, Y., FUJINO, N., KUNITAKE, T., Effects of Alloying Elements on  $\sigma$  Phase Precipitation in  $\delta - \gamma$  Duplex Phase Stainless Steels, *METAL SCIENCE*, Vol. 17, November 1983, pag. 541-547.
- [116] DAVIS, J. R., *ASM Specialty Handbook - Stainless Steels*, ASM International, 1994.
- [117] SINATORA, A., **Efeito do Silício na Solidificação e Tratamentos Térmicos dos Ferros Fundidos Brancos com Alto Cromo**, Tese (Livre Docência), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1996

- [118] CUPPARI, M. G. DI V., TANAKA, D. K., SINATORA, A., Comparação entre Medidas de Dureza Convencionais e Ensaio de Indentações Dinâmicas, *ANAIS* 2º Congresso Internacional da ABM, São Paulo, Outubro 1997.
- [119] IBACH, A. **Verschleissverhalten von nichtrostenden ferritsch-austenischen Duplex Stählen - Abrasion und Erosion**, Tese (Doutorado), Ruhr Universität Bochum, 1994.