UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

GLADSTON TORRES DE MESQUITA ALENCAR

EFEITOS DA ADIÇÃO DE CARBONETOS NA RESISTÊNCIA AO DESGASTE
E À CORROSÃO DE UMA LIGA AUTO-FLUXANTE DEPOSITADA POR
ASPERSÃO TÉRMICA

São Carlos

2009

Universidade de São Paulo
Escola de Engenharia de São Carlos
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

EFEITOS DA ADIÇÃO DE CARBONETOS NA RESISTÊNCIA AO DESGASTE
E À CORROSÃO DE UMA LIGA AUTO-FLUXANTE DEPOSITADA POR
ASPERSÃO TÉRMICA

Dissertação apresentada a Escola
de Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo como
parte dos requisitos para obtenção
do título de Mestre em Engenharia
Mecânica

Orientador: Prof. Associado Dr. Luiz Carlos Casteletti

São Carlos

2009

**AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE
TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO,
PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.**

FOLHA DE APROVAÇÃO

Gladston Torres de Mesquita Alencar

**EFEITO DA ADIÇÃO DE CARBONETOS NA RESISTÊNCIA AO DESGASTE E
À CORROSÃO DE UMA LIGA AUTO-FLUXANTE DEPOSITADA POR
ASPERSÃO TÉRMICA**

Dissertação apresentada à Escola
de Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo como
parte dos requisitos para obtenção
do título de Mestre em Engenharia
Mecânica

Área de concentração: Materiais

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. Luiz Carlos Casteletti

Instituição: USP - São Carlos

Assinatura:

Prof. Dr. Loralice Franceschini Canale

Instituição: USP - São Carlos

Assinatura:

Prof. Dr. Maria Clara Felipini Ierardi

Instituição: UNICAMP

Assinatura:

DEDICATÓRIA

Em primeiro lugar a Deus pela capacitação e por estar sempre cuidando de minha vida.

A meus pais, Ariosto (in memoriam) e Maria do Socorro, por me incentivarem e por terem mostrado o valor da educação.

Pai...

“Viver é um livro de esquecimento... eu só quero lembrar de você até perder a memória!”

Aos meus irmãos Cléa, Jefferson, Charles, Cleides e Gutemberg pelo apoio moral e espiritual durante a elaboração deste trabalho.

Ao meu irmão Salomão, em especial, pelas horas de trabalho em meu lugar enquanto me dedicava a este projeto, parte de minha vida.

“O temor a Deus é o princípio da sabedoria”

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Luiz Carlos Casteletti, meu orientador, pelo incentivo, paciência e por acreditar na realização deste trabalho.

Ao amigo Antônio Carlos Bomfim Mattioli que me incentivou na realização deste trabalho.

Aos meus amigos Frederico Augusto Pires Fernandes, Eder Bernardes da Silva, Gustavo Satoru Takeya e Stênio Cristaldo Heck pela cooperação na realização dos ensaios, uso de softwares e preparação das amostras.

Ao amigo Eliezer (Tico) pela prestatividade, amizade e ajuda na obtenção e preparo dos corpos de prova.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Desenho esquemático do processo de aspersão térmica.....	24
Figura 2 – Desenho esquemático de seção transversal de um revestimento produzido por aspersão térmica.....	25
Figura 3 - Estrutura típica de revestimento por aspersão térmica.....	26
Figura 4 - Microscopia eletrônica de varredura mostrando danos de superfície por formação de cavaco, deformação plástica e absorção de fragmentos de partículas de cerâmica desgastando a superfície de cobre	38
Figura 5 - Esquema do modo de desgaste abrasivo a dois corpos.....	39
Figura 6 - Esquema do modo de desgaste abrasivo a três corpos.....	40
Figura 7 - Diagrama esquemático do ensaio de desgaste micro-abrasivo com a esfera “livre”	48
Figura 8 - (a) Diagrama esquemático do ensaio de desgaste micro-abrasivo com a esfera “fixada”; (b) Mesmo ensaio, destacando a esfera, a amostra e o abrasivo.....	49
Figura 9 - a) Vista de uma cratera de desgaste mostrando o diâmetro “d” da mesma; b) profundidade de penetração “h” da esfera de ensaio.....	50
Figura 10 - Superfície de desgaste típica para o modo de abrasão a dois corpos. Observa-se a presença de riscos paralelo.....	53
Figura 11 - Superfície de desgaste típica do modo de abrasão a três corpos.....	53
Figura 12 - Taxas de corrosão de um metal não passivável.....	57
Figura 13 - Taxas de corrosão de um metal passivável.....	57
Figura 14 - Potencial anódico e catódico.....	59
Figura 15 - Curva de polarização anódica e catódica.....	60
Figura 16 - Fluxograma dos experimentos	62
Figura 17 - Equipamento utilizado no ensaio de desgaste micro-abrasivo com a esfera “livre” (CALOTEST), mostrando o eixo, a esfera e a	67

amostra.....	
Figura 18 – Fotomicrografia do substrato - Ataque: Nital 1%. Microestrutura constituída de ferrita e perlita.....	71
Figura 19 – Fotomicrografia da interface e recobrimento da amostra adicionada de SiC. Ataque: Nital 1%. Na interface, presença de óxidos....	71
Figura 20 - Fotomicrografia da camada produzida, sem adição de carbonetos.....	72
Figura 21 – Fotomicrografia da camada adicionada com B_4C , sem ataque.....	72
Figura 22 – Fotomicrografia da camada produzida com a adição de SiC, sem ataque.....	73
Figura 23 – Fotografia da superfície da amostra adicionada de carboneto de silício – tempo de 2,5 minutos – ensaio de desgaste com esfera presa.	74
Figura 24 - a) Fotografia da calota para amostra sem adição de carbonetos, para o tempo de ensaio de 2,5 minutos – b) Para o tempo de 20 minutos.....	75
Figura 25 - a) Fotografia da calota para a camada com adição de carbonetos de boro para o tempo de ensaio de 2,5 minutos. b) Para o tempo de 20 minutos.....	76
Figura 26 - a) Fotografia da calota para amostra com adição de carbonetos de silício para o tempo de ensaio de 2,5 minutos. b) Para o tempo de 20 minutos.....	77
Figura 27 - Gráfico do volume perdido x distância para o abrasivo alumina de $5\mu m$	78
Figura 28 - a) Fotografia da calota para amostra sem adição de carbonetos para o tempo de 2,5 minutos. b) Para o tempo de 20 minutos.	80
Figura 29 - a) Fotografia da calota para amostra com adição de carboneto de boro para o tempo de 2,5 minutos. b) Para o tempo de 20 minutos.....	81
Figura 30 - a) Fotografia da calota para amostra com adição de carboneto de silício para o tempo de 2,5 minutos. b) Para o tempo de 20 minutos.....	82
Figura 31 - Gráfico do volume perdido x distância para o abrasivo diamante de $1\mu m$	83
Figura 32 - Fotografia da calota para amostra sem adição de carbonetos	84

para o tempo de 20 minutos.....	
Figura 33 - Fotografia da calota para amostra com adição de carboneto de boro para o tempo de 20 minutos.....	85
Figura 34 - Fotografia da calota para amostra com adição de carboneto de silício para o tempo de 20 minutos.....	85
Figura 35 - Gráfico do volume perdido x distância para esfera presa.....	86
Figura 36 – Fotografias das superfícies da camada sem adição de carbonetos. a) 2,5 minutos - alumina. b) 20 minutos – alumina. c) 2,5 minutos – diamante. d) 20 minutos – diamante.....	87
Figura 37 – Fotografias das superfícies da amostra com adição de carboneto de boro. a) 2,5 minutos - alumina. b) 20 minutos – alumina. c) 2,5 minutos – diamante. d) 20 minutos – diamante.....	88
Figura 38 – Fotografias das superfícies da amostra com adição de carboneto de silício. a) 2,5 minutos - alumina. b) 20 minutos – alumina. c) 2,5 minutos – diamante. d) 20 minutos – diamante.....	89
Figura 39 – Fotografias das superfícies da amostra sem adição de carbonetos. a) 2,5 minutos b) 20 minutos.....	90
Figura 40 – Fotografias das superfícies da amostra com adição de carbonetos de boro. a) 2,5 minutos b) 20 minutos.....	90
Figura 41 – Fotografias das superfícies da amostra com adição de carbonetos de silício. a) 2,5 minutos b) 20 minutos.....	91
Figura 42 – Curvas de polarização potenciodinâmicas das amostras.....	92
Figura 43 - Aspectos das superfícies após corrosão: a) S. adição; b) B ₄ C; c) SiC.....	93

LISTA DE SIGLAS

AISI – American Iron and Steel Institute

ASM - American Society for Metals

CCDM - Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais

CVD - Deposição Química de Vapor (“Chemical Vapour Deposition”)

EDS – Espectroscopia de dispersão de energia (“Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy”)

EESC – Escola de Engenharia de São Carlos

EFC – Elemento Formador de Carboneto

EPMA – Sonda de Microanálise Eletrônica (“Electron Probe Micro-Analyzer”)

EVA – Etil Vinil Acetato

GDOS – “Glow Discharge Optical Spectroscopy”

HV – Microdureza Vickers

HVOF – High Velocity Oxy-Fuel

IFSC – Instituto de Física de São Carlos

IQSC – Instituto de Química de São Carlos

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PMMA – Poli Metacrilato de Metila

PVD - Deposição Física de Vapor (“Physical Vapour Deposition”)

SEM – Microscopia Eletrônica de Varredura (“Scanning Electron Microscope”)

SMM – Departamento de Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística

TD – “Toyota Diffusion”

TRD – Termo-Reativo de Deposição e Difusão

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos

XRD – Difração de Raio X (“X-Ray Diffraction”)

LISTA DE SÍMBOLOS

d	Diâmetro médio da calota de desgaste
D	Diâmetro da esfera
d_1, d_2	Diâmetros da calota de desgaste
D_s	Distância de deslizamento
e	Espessura da camada
e_1	Espessura da camada medida no microdurômetro com um micrômetro acoplado
e_2	Espessura da camada determinada por meio do ensaio de desgaste micro-abrasivo
F_N	Força normal de contato
h	Profundidade de penetração da esfera de ensaio
HK	Dureza Knoop
HV	Dureza Vickers
k	Constante da taxa de crescimento da camada
η	Rotação da esfera
N_R	Número de revoluções da esfera de desgaste
R	Raio da esfera
r	Raio esférico do topo da partícula
R_a	Rugosidade média
R_{max}	Maior distância medida entre um pico e um vale da rugosidade
t	Tempo
t_s	Tempo do experimento
V	Volume da calota de desgaste
w	Espessura da ranhura

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Composição química da liga auto-fluxante (% peso).....	63
Tabela 4.1 – Dureza Vickers (VHN) calculado pela média de 10 medidas.	70

RESUMO

ALENCAR, G. T. M. **Efeitos da adição de carbonetos na resistência ao desgaste e à corrosão de uma liga auto-fluxante depositada por aspersão térmica**. 2009. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

Neste trabalho, visando-se melhorar o desempenho ao desgaste e/ou à corrosão de revestimentos de ligas auto-fluxantes, amostras de aço SAE 1020 foram revestidas pelo processo de aspersão térmica, sendo que uma delas foi revestida apenas com uma liga auto-fluxante a base de níquel (NiCrBSiC) e outras duas, às quais aplicou-se essa liga com adições de carboneto de boro ou carboneto de silício. As camadas foram caracterizadas por meio de ensaios micrográficos ópticos e eletrônicos, microdurezas, corrosão e de microdesgaste. A camada adicionada com carboneto de boro apresentou o maior nível de dureza e melhor desempenho ao desgaste, seguida pela camada com carboneto de silício e a liga auto-fluxante pura. As amostras adicionadas de carboneto de boro e silício apresentaram comportamentos similares à corrosão, com potenciais de corrosão superiores ao da amostra sem adição.

Palavras-chave: auto-fluxantes (NiCrBSiC), SiC, B₄C, aspersão térmica, carbonetos, corrosão, desgaste.

ABSTRACT

ALENCAR, G. T. M. **Effect of carbides addition in the wear and corrosion resistance of a self-fluxing coating deposited by thermal spraying**. 2009. 100 f. Dissertation (Master's Degree) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

In this work, aiming to improve the wear and/or corrosion performance of self-fluxing alloys coatings, samples SAE 1020 steel were coated by thermal spray process, one of them was coated only with a self-fluxing nickel-based (NiCrBSiC) alloy and two others, in which was applied this alloy with additions of boron carbide or silicon carbide. The coatings were characterized by means of optical and electronic micrography, microhardness, corrosion and microwear tests. The coating added with boron carbide showed the highest level of hardness and the better wear performance, followed by the coating with silicon carbide and the pure self-fluxing alloy. The samples added with boron or silicon carbide showed similar corrosion performance, with higher corrosion potential in comparison to that presented by the sample without addition.

Keywords: self-fluxings (NiCrBSiC), SiC, B₄C, thermal spraying, corrosion, wear.

SUMÁRIO

1 Introdução.....	19
2 Revisão bibliográfica.....	21
2.1 Revestimentos produzidos por aspersão térmica.....	23
2.2 Processos de aspersão térmica.....	28
2.2.1 Parâmetros do processo.....	29
2.2.1.1 Preparação da superfície.....	30
2.2.1.2 Taxa de deposição.....	31
2.2.1.3 Limitações da espessura de revestimento.....	32
2.2.1.4 Adesão do material de revestimento.....	32
2.2.1.5 Método de acabamento do revestimento.....	33
2.3 Tipos de aspersão por chama.....	33
2.4 Aspersão por chama e fusão.....	34
2.5 Desgastes de materiais.....	36
2.5.1 Desgaste abrasivo.....	37
2.5.1.1 Variáveis que podem influenciar os mecanismos de desgaste abrasivo.....	41
2.5.1.2 Efeito da dimensão do grão abrasivo.....	41
2.5.1.3 Efeito do tamanho do grão em uma fase reforçada.....	43
2.5.1.4 Elementos reforçadores de fases.....	45
2.6 Ensaio de desgaste micro-abrasivo.....	47
2.7 Corrosão.....	54
2.7.1 Passivação.....	56
2.7.2 Curvas de polarização.....	58
3 Procedimento experimental.....	62

3.1 Materiais/Revestimento.....	63
3.2 Caracterização das amostras.....	64
3.2.1 Microscopia óptica.....	64
3.2.2 Micodureza Vickers.....	65
3.2.3 Ensaio de desgaste em micro-escala com a “esfera livre”.....	65
3.2.4 Ensaio de desgaste em micro-escala com a “esfera presa”.....	68
3.2.5 Ensaio corrosivo.....	69
4 Resultados.....	70
4.1 Microdurezas da amostras.....	70
4.2 Desgastes / calotas.....	74
4.2.1 Análise micrográfica das calotas.....	87
5 Conclusões.....	94
REFERÊNCIAS.....	97

1 INTRODUÇÃO

A superfície constitui-se numa região fundamental no desempenho dos componentes mecânicos, pois é por meio dela que os mesmos entram em contato com os meios ambiente e de trabalho, podendo falhar a partir dos defeitos iniciados na mesma e que se propagam de forma a comprometer toda a estrutura. Para se evitar a ocorrência ou minimizar problemas tais como fadigas e desgastes prematuros de componentes mecânicos, novas tecnologias e materiais de revestimentos combinados ou isolados têm sido aplicados.

Dentre os processos disponíveis para a deposição de revestimentos protetores, destaca-se a aspersão térmica, devido às facilidades de processo, custo relativamente baixo e por não apresentar limitação quanto aos tamanhos das peças a serem tratadas.

O uso de revestimentos protetores, produzidos por aspersão térmica, resulta num material compósito com propriedades inatingíveis pelos materiais de base ou superficial isoladamente e pode atender aos requisitos de desempenho em muitos ambientes severos, tais como os encontrados na indústria química, petroquímica e de petróleo (Novinski, 1981).

Revestimentos desse tipo, depositados por chama exibem aproximadamente 3 a 20% de porosidade e apenas ligação mecânica com o substrato. No caso de alguns revestimentos específicos, a sua fusão reduz a porosidade para 0,3 a 5% e cria ligações metalúrgicas dentro do revestimento e entre o revestimento e o substrato, melhorando significativamente o

desempenho do conjunto (Bell, 1976; Lugscheider et al, 1993 e Moskowitz et al, 1980).

No caso particular onde resistências à corrosão e ao desgaste em temperaturas baixas e moderadas são requeridas, o uso de ligas a base de Ni auto-fluxantes, depositadas por aspersão térmica, tem sido amplamente utilizado. As principais ligas dessa classe aquelas à base de NiCrBSiC, que são resultantes da adição de ligantes às ligas tradicionais a base de Ni (Kim et al, 2003).

Para se aumentar o desempenho dessas camadas quanto ao desgaste, existe a possibilidade de se adicionar ao pó, previamente à aspersão, partículas de carbonetos de elevadas durezas, produzindo-se assim um compósito constituído de uma matriz e uma segunda fase de reforço (Zum Gahr, 1987). A função da matriz na maioria dos casos é distribuir homogeneamente as tensões do compósito. A adição de partículas duras à matriz pode aumentar a dureza do revestimento e a resistência ao desgaste homogeneamente. Isto é particularmente adequado no caso de temperaturas elevadas onde as ligas à base de Ni não podem suportar condições de desgaste severo.(Kim et al, 2003; Acker et al, 2005; Sari et al, 2006)

Quando este material é aspergido e impacta o substrato, as partículas de carboneto se encaixam na matriz do revestimento e produzem alta resistência de ligação e tensões residuais compressivas dentro do revestimento, o que pode melhorar o seu desempenho. O **objetivo** deste trabalho se constitui na avaliação do efeito da adição de carbonetos de boro ou de silício em uma liga auto-fluxante visando-se o melhoramento do seu

desempenho ao desgaste, bem como a influência dessas adições nas características de corrosão.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Componentes estruturais manufaturados com metais ou compostos estão sujeitos a cargas, temperaturas, ambientes corrosivos, tensões cíclicas, fricções, desgastes, etc, principalmente em suas regiões superficiais. Devido a estes problemas, modificações dessas superfícies podem ser uma solução eficaz para prevenir falhas operacionais.

As técnicas de modificações desenvolvidas inicialmente para tal fim foram: cementação, têmpera superficial e nitretação. A partir da década de 80, novos processos de modificações de superfícies foram desenvolvidos e na sua maioria, utilizam feixes de alta energia (elétrons, lasers e íons), campos elétricos e magnéticos e ambientes de vácuo, resultando num aumento significativo de tecnologias para a modificação de superfícies (Krauss, 1997).

A possibilidade de se criar estruturas superficiais especiais, torna-se praticamente ilimitada devido à possibilidade de se depositar quase qualquer tipo de material pelas técnicas listadas a seguir:

- PVD (Physical Vapor deposition),
- CVD (Chemical Vapor Deposition),
- níquel químico (electroless),
- polímeros (teflon, EVA, nylon),
- revestimentos orgânicos (tintas e vernizes),
- eletrodeposição (cromo duro, cromo decorativo, cobreamento),
- soldagem,
- imersão a quente ou imersão em banho fundido,
- deposição por explosão e co-laminação (Clading) e

- aspersão térmica e a frio.

A seleção apropriada e a aplicação dos vários processos de superfícies levaram ao desenvolvimento de atividades interdisciplinares, que resultaram no surgimento da Engenharia de Superfícies, que é definida como (Bell et al, 1988) :

“Engenharia de superfícies envolve a aplicação de tecnologias tradicionais ou inovadoras para os componentes de engenharia e materiais, de forma a se produzir um material composto com propriedades inatingíveis, tanto pelo material base como pelo material de superfície”.

Aspersão térmica é um termo genérico usado para um grupo de processos usados para a aplicação de revestimentos metálicos e não metálicos e é o método mais moderno e versátil no que se refere ao tipo de materiais, tamanhos e geometrias das peças a serem revestidas e gama de aplicações, permitindo aplicação rápida de materiais de alto desempenho em camadas que variam de milésimos de milímetros a camadas superiores a 25 mm de espessura. Utiliza a energia térmica gerada por meio químico (combustão) ou por meio elétrico (plasma ou arco voltaico) para fundir ou amolecer finas dispersões de partículas ou gotas resultantes, que serão aceleradas para velocidades na ordem de 50 a 1000 m/s. A alta temperatura e a velocidade alcançada pela partícula resultam numa deformação significativa das gotículas que impactam a superfície e que se conformam como lamelas, produzindo as camadas. Uma gota individual se resfria a taxas muito elevadas (superior a 10^6 K/s para metais) e após solidificada, tem uma espessura da ordem de 1 a 20 μm . Virtualmente qualquer material que se funda sem se decompor pode ser usado. Existe também a facilidade de se aplicar o revestimento sobre o

material de base sem a necessidade de alto consumo de energia. Outra vantagem é a possibilidade, em alguns casos, da retirada do recobrimento de peças recobertas gastas ou danificadas, para reparo posterior (ASM, 1995). A aspersão térmica, devido à sua versatilidade, facilidade de aplicação, baixo custo de investimento e a possibilidade de se preparar previamente o pó, de acordo com as propriedades desejadas, apresenta um uso crescente em várias áreas industriais, tais como: química, petroquímica, petróleo, biomédico, alimentícia, agrícola, naval, saneamento básico , movimentação de terra, etc.

2.1 Revestimentos produzidos por aspersão térmica

O esquema geral do processo de aspersão térmica está mostrado na figura 1 e consiste do seguinte:

- material a ser aspergido - pó ou sólido (vareta, barra ou arame),
- fonte de calor para fusão do material – arco elétrico, chama, plasma .
- aceleração da partícula,
- impacto no substrato e revestimento.

Figura 1 – Desenho esquemático do processo de aspersão térmica.

A principal característica do revestimento produzido por aspersão térmica é a sua diversidade de aplicação e há duas razões principais para isto (Kutner, 1988). Primeira, a seleção de materiais é quase ilimitada. Segunda, o processo de aspersão, devidamente controlado, transfere pouco calor ao substrato, cuja temperatura atingirá a faixa de 100 a 260°C, evitando mudanças metalúrgicas, distorções e oxidações. Isto permite que a aspersão seja aplicada em substratos variados (metais, plásticos, compostos, etc.).

Geralmente os materiais adequados para aplicações no processo de aspersão térmica são aqueles estáveis em elevadas temperaturas. Materiais que desagregam, decompõem-se ou sublimam tendem a não serem candidatos para este tipo de aplicação. Assim, a maioria dos metais, intermetálicos, ligas e várias formas de materiais cerâmicos, incluindo óxidos, boretos, silicetos, cermets e alguns polímeros podem ser aspergidos por um ou mais processos de aspersão térmica, por meio de pó, arame ou vareta (Smith, 1992).

A alimentação para a produção do revestimento é normalmente feita por meio de pó ou arame. Quando o material a ser aspergido na forma de pó, entra em contato com o jato, algumas partículas podem não se fundir, e uma vez agregadas ao revestimento podem criar porosidades. O uso de arame e materiais em barra produz distribuição de diferentes tamanhos das partículas devido a não uniformidade do calor e da força de arrastamento destes materiais, a qual cisalha o material na alimentação. O nível de defeitos deste revestimento varia dependendo do processo de aspersão térmica utilizado, condições operacionais selecionadas e do material a ser recoberto.

A figura 2 mostra esquematicamente, com maior detalhamento, um processo de consolidação da camada produzida por aspersão térmica, onde é possível notar detalhes genéricos da camada e a microestrutura típica da deposição.

Figura 2 – Desenho esquemático de seção transversal de um revestimento produzido por aspersão térmica.

Na figura 3 é mostrada esquematicamente, com maior detalhamento, uma estrutura de camada, caracterizada por vários gradientes de temperatura

e velocidade. A alimentação é feita por meio de pó com uma distribuição dos tamanhos das partículas. Quando este material em pó alimenta o bico, porções dele adquirem trajetórias de acordo com a sua inércia; desta forma algumas partículas podem não fundir por completo e criarem porosidades ou se tornarem retidas no revestimento. Uma simples gota fundida impactando a superfície a ser revestida recebe o nome de “splat”. Durante o processo de revestimento, várias gotas impactam a superfície e, dependendo da temperatura e da velocidade das mesmas, ocorrerão diferentes morfologias de lamelas, quando do processo de adesão e solidificação de uma gota sobre a outra, num processo contínuo de formação do revestimento. Partículas com maiores velocidades e maiores graus de fusão resultarão em lamelas mais finas e extensas e em contrapartida, partículas com menores velocidades e/ou menores graus de fusão apresentarão características mais arredondadas e menos extensas (Davis, 2004).

Figura 3 – Estrutura típica de revestimento por aspersão térmica.

O teor de óxido varia de acordo com o processo – arco arame, plasma ou HVOF. As inclusões de óxidos em revestimentos metálicos se apresentam geralmente em cores escuras, alongadas e paralelas ao substrato, conforme mostrado na figura 3. Os óxidos são produzidos pela interação entre a partícula e a atmosfera e/ou o aquecimento da superfície durante a deposição. Interação das partículas aquecidas com o ambiente na qual se encontra, geralmente ar, permite a oxidação ou a formação de filmes de nitretos sobre a superfície da partícula. Outro fator importante é a velocidade de impacto das partículas sobre a superfície. O aumento progressivo da velocidade da partícula resulta em um menor tempo de permanência de contacto da mesma com o ar, ocasionando diferentes níveis de óxidos e graus divergentes de dispersão de óxidos na camada. Os óxidos podem aumentar a dureza do revestimento, a resistência ao desgaste e prover lubrificação. Inversamente, a excessiva e contínua formação de óxidos pode levar à redução na resistência à tração do revestimento e contribuir para o aumento de formação de detritos no desgaste. Óxidos podem também aumentar a resistência à corrosão. Tais comportamentos são importantes para a escolha do material, processo de revestimento e parâmetros do processo, que permitem o controle do nível de óxido e estrutura a níveis aceitáveis para determinada aplicação. Camadas lamelares de óxidos podem produzir baixas taxas de desgaste e atrito, devido a lubricidade de alguns óxidos (Davis, 2004).

Porosidade é outro fator importante nas características do revestimento, e tal como a inclusão de óxidos a porosidade pode ser uma característica desejável em algumas aplicações específicas. A porosidade cria revestimentos

com baixa coesão, o que resulta em taxas elevadas de desgaste e corrosão. Revestimentos produzidos por aspersão térmica podem conter níveis variáveis de porosidade, dependendo do processo de aspersão, velocidade e distribuição dos tamanhos das partículas e a distância do bico de aspersão (Davis, 2004).

A porosidade pode ser benéfica em algumas aplicações tribológicas devido à retenção de filme de óleo lubrificante e aplicações em implantes biomédicos. A resistência à tração dos depósitos aspergidos varia entre 10 e 60% do valor do mesmo material fundido ou forjado, dependendo do processo utilizado. A aspersão feita sob condições de atmosfera controlada resulta em aproximadamente 60% da resistência à tração, porém requer o aquecimento posterior à deposição. O fator principal da adesão e coesão é a tensão residual, resultante da rápida solidificação das partículas; e esta mesma tensão acumulada limita a formação da camada de revestimento (Knight e Smith, 1998).

2.2 Processos de aspersão térmica

O processo de aspersão térmica é agrupado em quatro categorias principais (Knight e Smith, 1998):

- aspersão com chama.
- aspersão com arco elétrico.
- aspersão com arco plasma.

- aspersão fria.

Dentre elas ocorrem subdivisões, dependendo do uso de pó ou arame e tipos de bocais ou combustíveis utilizados.

A aplicação correta do método de aspersão térmica é determinada por meio das seguintes características:

- material de revestimento requerido,
- desempenho desejado para o revestimento,
- tamanho da superfície a ser revestida,
- economia.

2.2.1 Parâmetros do processo.

Muitos fatores importantes devem ser considerados, ainda no processo de seleção de um método apropriado de aspersão térmica (ASM, 1995):

- Preparação da superfície.
- Taxa de deposição.
- Limitações da espessura da cobertura.
- Adesão do material de revestimento.
- Método de acabamento do revestimento.

2.2.1.1 Preparação da superfície

O processo de aspersão térmica requer uma preparação mínima do material de base, podendo ser aplicado em campo aberto e em peças ou componentes, tais como: anéis de pistões, mancais, cascos de navios, caixas de transformadores, pás de extrusoras, pontes suspensas, etc (Novinski, 1981):

Na preparação da superfície, a adesão do revestimento por aspersão térmica ocorre por meio das forças de interações mecânicas entre o revestimento aspergido e o material do substrato. A rugosidade da superfície aumenta a área de contato com o revestimento, aumenta a aderência e promove saliências que fixam as partículas aspergidas. Uma superfície com baixo índice de rugosidade não promove uma aderência adequada do revestimento, devido às pequenas dimensões das saliências que não são capazes de fixar as partículas fundidas. Um elevado perfil de rugosidade pode ocasionar a presença de vazios na interface revestimento/substrato, diminuindo a aderência. A faixa recomendada de rugosidade para superfícies preparadas para aspersão térmica situa-se entre 65 – 105 μmR_a . Superfícies não porosas devem ser limpas de forma que ocorra a remoção da contaminação orgânica. Esta limpeza é feita por meio de vapor desengraxante ou pela lavagem com soluções de detergentes. Superfícies limpas devem ser jateadas para que ocorra a condição mínima de rugosidade final, utilizando-se óxido de alumínio ou grãos abrasivos angulares de aço. O grão e o ar utilizados devem ser livres de óleo para que a superfície limpa não seja contaminada novamente. As peças a serem revestidas devem ser manuseadas com luvas limpas e

protegidas de sujeiras da oficina, até a operação de revestimento. A operação de aspersão deve ser realizada dentro de 2 horas. As peças devem ser novamente jateadas caso este intervalo de tempo seja excedido (ASM, 1995).

2.2.1.2 Taxa de deposição

A taxa de deposição é limitada em função do método usado e o ponto de fusão do material de revestimento. Também devem ser consideradas a eficiência da deposição e a eficiência almejada. A eficiência da deposição é a quantidade de material de revestimento depositado em relação à quantidade que está sendo aspergida. A eficiência almejada está relacionada à área de aspersão padrão comparada à área almejada. Ambos os fatores influenciam o custo do revestimento (ASM, 1995).

Vários parâmetros devem ser levados em consideração antes de se iniciar o processo de aspersão para se aumentar a eficiência da deposição. Os parâmetros são (Davis, 2004):

- pressão do jato,
- temperatura do jato,
- taxa de vazão do gás,
- taxa de alimentação do pó,
- distância do jato,
- consumo de pó e
- tamanho da partícula do pó.

2.2.1.3 Limitações da espessura de revestimento

A limitação da espessura de cobertura está relacionada às tensões internas que ocorrem na aspersão térmica durante o processo de endurecimento do revestimento. Estas tensões se acumulam de acordo com o crescimento da espessura de revestimento e resultam em tensões de cisalhamento na interface com o substrato. Materiais de revestimentos dúcteis tendem a exibir baixos níveis de tensões superficiais, ao contrário do que ocorre com materiais de revestimentos duros tais como carbonetos ou cerâmicos. Materiais de revestimentos muito porosos apresentam baixos níveis de tensões quando comparados aos revestimentos mais densos. Quando a tensão interna é superior à força de adesão o revestimento pode ser delaminado do substrato ou quebrar. Os equipamentos de aspersão normalmente informam os limites de espessura para cada tipo de material de aspersão (ASM, 1995).

2.2.1.4 Adesão do material de revestimento

Materiais de revestimentos formam adesões metalúrgicas com o substrato, (ASM, 1995) e as forças de ligações entre o revestimento e o substrato são afetadas por (Davis, 2004):

- Tensões residuais no revestimento.
- Fusão e superfície de contato entre as partículas e entre o substrato e partículas adjacentes.

- Difusão do revestimento na região aspergida.
- Forças de atração atômica (van der Waals).
- Interação mecânica.

2.2.1.5 Método de acabamento do revestimento

O método de acabamento do revestimento por aspersão, dentro das dimensões requeridas, pode ser feito por esmerilhamento ou retífica. Materiais duros como cerâmicas ou carbonetos são restritos ao acabamento final com o auxílio de rebolos diamantados. A maioria dos revestimentos por aspersão exibe determinados graus de porosidades. Em geral, os revestimentos depositados por aspersão térmica podem ser usinados para acabamento com rugosidade na ordem de 1 a 2 $\mu\text{m Ra}$ e que podem ainda ser melhoradas para 0,25 a 0,5 $\mu\text{m Ra}$ por meio de retificação. ASM, 1995).

2.3 Tipos de aspersão por chama

Aspersão por chama inclui chama-pó de baixa velocidade (LVOF), chama bastão ou vareta, chama arame e processos de alta velocidade tal como HVOF e detonação (Thorpe, 1993).

O processo chama-pó de baixa velocidade amplia o campo de revestimentos disponíveis e subseqüentes aplicações por incluir cerâmicas, cermets, carbonetos e revestimentos duros que podem ser fundidos. Utilizando

a alimentação por gravidade ou pressurização, o pó é aspirado, fundido e projetado pelo jato do gás sobre a superfície preparada (Davis, 2004). De forma geral, o método mais comum utilizado para a alimentação é por meio da gravidade. Quando se faz necessário um revestimento mais uniforme ou altas taxas de aspersão utiliza-se a alimentação pressurizada do pó. Pistola oxi-combustível para pó é o equipamento mais barato de aspersão e o mais fácil para a alimentação e troca de materiais de revestimento. O processo chama-pó é muito usado para manutenções rápidas de equipamentos (E. R. Novinski, 1981).

A velocidade das partículas é considerada baixa ($<100\text{m/s}$) e a força de adesão do depósito é inferior a do processo de alta velocidade (HVOF – high velocity oxyfuel). A porosidade pode ser alta e a força coesiva geralmente é baixa. A taxa de aspersão é de 0,5 a 9 kg/h. A temperatura da superfície do substrato pode subir em consequência do bombardeamento das partículas aquecidas (Thorpe, 1993).

2.4 Aspersão por chama e fusão

Aspersão seguida de aquecimento com chama é uma modificação do processo original descrito anteriormente. Os materiais utilizados para os revestimentos são auto-fluxantes. As ligas auto-fluxantes são quaisquer ligas usadas em aspersão térmica que não requerem um fundente extra, de forma a molhar o substrato e coalescer o material. As ligas NiCrBSi são resultantes da adição de ligantes às ligas tradicionais a base de Ni de maneira a melhorar

certas propriedades. O cromo (Cr) promove resistência à oxidação e corrosão a altas temperaturas e aumenta a dureza do revestimento pela formação de precipitados duros. O boro (B) abaixa as temperaturas de fusão e contribui para a formação de fases duras. O silício (Si) é adicionado para aumentar as propriedades auto-fluxantes. O carbono (C) produz carbonetos de elevadas durezas e melhora a resistência ao desgaste do revestimento (Miguel et al, 2003).

Ligas de Ni, contendo quantidades substanciais de boro (B) e silício (Si) possuem a interessante propriedade de serem auto-fluxantes (Sandt, 1986; Budinski, 1988). Em temperaturas elevadas ambos aditivos reagem com oxigênio ou óxidos para formarem borosilicatos (Baker e Patal, 1988) de baixo ponto de fusão, o que previne posterior oxidação de elementos ativos nas ligas. Simultaneamente surge o eutético de baixo ponto de fusão Ni-Ni₃B (Schobel e Stadelmaier, 1965; Knotek e Lugscheider, 1974), o qual juntamente com o borosilicato altamente molhável produz fusão e densificação em baixas temperaturas. Desta maneira, o aporte térmico para o substrato pode ser decrescido. Se as ligas contêm cromo, boro e carbono, então carbonetos e boretos duros aumentarão sua resistência ao desgaste. Portanto, as ligas são adequadas para aplicações requerendo resistências à corrosão e ao desgaste (Clark, 1985; Nicoll, 1982).

O processo de aspersão térmica de baixa velocidade (LVOF) convencional tem como característica alto teor de porosidade, para se resolver este tipo de problema se faz necessário um tratamento térmico posterior para a redução da porosidade. A fusão posterior à aspersão é uma solução muito utilizada na prática. O processo chama e fusão possui duas variantes:

aspersão e fusão e aspersão-fusão. No primeiro caso, a fusão é feita após a deposição, usando uma das várias técnicas, tais como chama ou tocha, indução ou dentro de fornos. No segundo caso, a deposição e fusão são realizadas simultaneamente. As ligas fundem geralmente entre 1010 e 1175 °C, dependendo da composição do pó. Aspersão e fusão são usadas em aplicações onde desgaste excessivo combinado com alta tensão sobre o revestimento/substrato (cisalhamento ou impacto) é problemático. A dureza do revestimento pode alcançar até 65 HRc. Alguns fabricantes de pós produzem estas ligas misturadas com carboneto de tungstênio ou de cromo para aumentar a resistência ao desgaste por abrasão, por “fretting” e erosão. O uso da técnica aspersão e fusão são limitados para materiais cujo substrato possa tolerar temperaturas de fusão entre 1010 e 1175°C. A temperatura de fusão pode alterar as propriedades de tratamento térmico de algumas ligas. Entretanto, caso necessário, o revestimento normalmente suporta o tratamento térmico adicional do substrato. Baixas taxas de resfriamento devem ser utilizadas para se reduzir a possibilidade de quebra ou fissuração, quando camadas espessas de revestimentos são requeridas ou onde ocorra diferença substancial no coeficiente de expansão térmica entre o revestimento e o substrato (ASM, 1992).

2.5 Desgastes de materiais.

Desgaste pode ser definido como um dano a uma superfície sólida, que geralmente envolve a perda de material, ocasionado pelo movimento relativo entre duas superfícies de contato. O desgaste pode ser provocado por uma

outra superfície sólida ou por partículas duras, que podem deslizar, rolar ou colidir contra uma superfície sólida (Tylczak, 1992).

Os materiais podem sofrer desgaste por meio de uma variedade de mecanismos, como abrasão, adesão, fadiga, corrosão, oxidação e erosão, os quais são influenciados por fatores como ambiente, temperatura, condições de carregamento e superfícies de contato (Bayer, 1985).

2.5.1 Desgaste abrasivo

Davis (2005) define desgaste abrasivo como um desgaste que ocorre devido às partículas duras ou protuberâncias duras forçadas contra e/ou movendo-se ao longo de uma superfície sólida. Este desgaste ocorre com partículas tais como detritos metálicos, óxidos metálicos ou pó presentes entre as superfícies de contato. Estas partículas desgastam o material de ambas superfícies (Tylczak, 1992).

Esta forma de desgaste em metais é comumente causada por materiais não metálicos, porém partículas metálicas duras podem também causar abrasão. Geralmente, um material é seriamente desgastado ou riscado apenas por partículas mais duras que este material conforme mostra na figura 4.

Figura 4. Microscopia eletrônica de varredura mostrando danos de superfície por formação de cavaco, deformação plástica e absorção de fragmentos de partículas de cerâmica desgastando a superfície de cobre. [Adaptado de Davis, 2005]

O custo estimado anual com reparos causados pelo desgaste abrasivo é da ordem de 1% a 4% do produto bruto nacional de uma nação industrializada, gastos estes principalmente em áreas como agricultura, mineração, processamento de minerais e outras atividades relacionadas (Davis, 2005).

De acordo com Briscoe e Adams (1987), o crucial para todos os mecanismos de desgastes, abrasivo ou outros, é se conhecer o caminho, ou seja, a direção na qual o material se deforma sob a aspereza penetrante ou a partícula dura que entra em contato com o material. Estas partículas podem remover material por meio de microcortes, microfraturas ou arrancamento de grãos. O próprio material removido da superfície de desgaste pode agir como partículas abrasivas (Stachowiak e Batchelor, 1993).

O desgaste abrasivo pode ser classificado basicamente como desgaste abrasivo a dois corpos e a três corpos, dependendo da maneira como as partículas atuam sobre a superfície de desgaste. O modo de desgaste abrasivo a dois corpos ocorre quando uma aspereza dura da superfície de contato (contra corpo) ou uma partícula rigidamente fixada a esta (Figura 5), desliza sobre a superfície de desgaste como uma ferramenta de corte, sendo caracterizado pela presença de sulcos ou ranhuras lineares na direção de deslizamento.

Figura 5 – Esquema do modo de desgaste abrasivo a dois corpos [Adaptado de Stachowiak e Batchelor, 1993].

No desgaste abrasivo a três corpos a partícula de desgaste está livre para rolar (assim como para deslizar) na região de contato (Figura 6). Neste caso, a superfície de desgaste normalmente apresenta uma topografia aleatória, sem características de direcionalidade (Trezona *et al.*, 1999; Stachowiak e Batchelor, 1993).

Figura 6 – Esquema do modo de desgaste abrasivo a três corpos [Adaptado de Stachowiak e Batchelor, 1993].

Baseado nestes conhecimentos, a seleção correta de materiais para aplicação sob condições de desgaste abrasivo deve ser criteriosa para se atingir os objetivos requeridos.

Os seguintes fatores de desempenhos devem ser considerados:

- O revestimento deve ser forte, em particular a dureza do revestimento deve ser superior à dureza dos grãos presentes.
- O abrasivo mais comum é a sílica (areia) com uma dureza aproximada de 820 HK.
- Informações sobre o abrasivo como tipo, dureza, tamanho, são muito importantes na seleção do revestimento para se estimar o seu desempenho.
- Se o sistema for fechado, os detritos criados pelo processo de desgaste também irão contribuir para a taxa de desgaste e devem ser considerados.
- O revestimento deve mostrar-se resistente para o serviço sob condições de temperaturas mais elevadas.

2.5.1.1 Variáveis que podem influenciar os mecanismos de desgaste abrasivo

Segundo Mondal et al (1998), a taxa de desgaste abrasivo e os mecanismos de desgaste podem ser influenciados por vários fatores como: o tamanho do grão abrasivo, a carga aplicada, a dureza dos materiais utilizados e a tenacidade da fratura.

De acordo com Souza (2002), uma variedade de parâmetros influencia nos mecanismos de desgaste no geral, sendo que os principais são:

- parâmetros do material: composição, tamanho do grão, módulo de elasticidade, condutividade térmica, dureza, etc.
- parâmetros de projetos: forma, carregamento, tipo de movimento, aspereza, vibração, número de ciclos, etc.
- parâmetros do meio ambiente: temperatura, contaminação, umidade, atmosfera, etc.
- parâmetros de lubrificação: tipo de lubrificante, estabilidade, tipo de fluido, lubrificação, etc.
- presença ou ausência de desgaste interno.

2.5.1.2 Efeito da dimensão do grão abrasivo

Mondal et al (1998), embora afirmem que a taxa de desgaste depende do tamanho do grão abrasivo, existe um valor crítico de tamanho de grão abrasivo acima do qual a taxa de desgaste se torna independente do tamanho

do grão. Também ressalta-se que as diferenças nas durezas entre os dois corpos atritantes influenciam diretamente o tamanho crítico do grão abrasivo.

Deuis et al (1996), indicaram que o tamanho de um grão abrasivo tem uma influência direta nos mecanismos associados de desgaste. Eles caracterizaram o efeito do grão abrasivo pela relação w/r , onde w representa a espessura da ranhura e r representa o raio esférico do topo da partícula (grão). Dependendo desta relação, a partícula de grão abrasivo irá deformar plasticamente ou cortar a superfície. Como as partículas desgastadas tornam-se arredondadas ou o tamanho da partícula diminui, o mecanismo de desgaste exibe uma transição do corte para o desgaste de delaminação. Isto explica o comportamento de muitas pequenas partículas abrasivas que mostraram o comportamento de um desgaste com micro sulcamento. Para ambos os tipos de desgaste abrasivo (dois e três corpos), um tamanho crítico da partícula pode ser observado. O desgaste volumétrico aumenta com o aumento do tamanho do grão abrasivo para esta dimensão crítica.

Nesta dimensão crítica do grão Deuis et al (1996) relataram a máxima ação abrasiva em termos de tamanho dos detritos produzidos pelo desgaste. Para este valor crítico, a taxa de desgaste é independente do tamanho do grão abrasivo. A diferença entre a dureza das partículas abrasivas e do material a ser desgastado influencia esta dimensão crítica do grão.

Em um estudo de desgaste abrasivo a três corpos publicado por Rabinowicz e Mutis (1965) o mecanismo de desgaste foi similar ao relatado para um desgaste abrasivo a dois corpos. Neste caso, a taxa de desgaste poderia ser descrita de acordo com a teoria de desgaste de Archard (1953),

onde se aumentando a carga também se aumenta o número e o tamanho da área de contato.

2.5.1.3 Efeito do tamanho do grão em uma fase reforçada

Axén e Zum Gahr (1992) estudaram a resistência ao desgaste abrasivo dos substratos de aços revestidos a laser com partículas de TiC e concluíram que a resistência ao desgaste abrasivo era influenciada pelo tamanho do grão. Zum Gahr (1987) enfatizou o papel das partículas da segunda fase provendo áreas localizadas com altas tensões de concentração que influenciaram o fluxo de tensões e a taxa de desgaste. A maior resistência ao desgaste foi obtida em microestrutura finas, com partículas dispersas. A influência dos carbonetos na resistência ao desgaste depende de sua dureza em relação à dureza da matriz. Para materiais caracterizados de carbonetos, dispersos em uma matriz macia, uma diminuição do caminho livre médio pela redução do tamanho do carboneto resulta em maiores resistências ao desgaste. Uma redução do tamanho do grão aumenta a dureza e também conduz ao aumento da resistência ao desgaste.

Muitos pesquisadores têm investigado a resistência ao desgaste de ligas NiCrBSiC reforçadas com partículas de carboneto de tungstênio (WC). Na pesquisa de Acker et al (2005), a influência do tamanho da partícula de carboneto de tungstênio e sua distribuição sobre a resistência ao desgaste de um revestimento de uma liga WC/Ni foi investigada, sendo comprovada que a sua resistência ao desgaste melhorou quando uma pequena concentração de WC foi adicionada, foi também verificado que 5% do volume de partículas de WC é suficiente para reduzir o desgaste por um fator de aproximadamente 10.

Kim et al (2003) verificaram que a adição de 35% em volume de WC ao pó de uma liga auto-fluxante NiCrBSiC consiste na melhor proporção em termos de qualidade de revestimento, referente à dureza e porosidade obtidas e também descobriram que a adição de 25% de WC à mesma liga resultou na melhor resistência ao desgaste no teste Sugaru de desgaste abrasivo a dois corpos, enquanto que a adição de 40% de WC mostrou a melhor resistência para o teste de desgaste abrasivo em roda de borracha a seco.

Hutchings (1991) descobriu que se a dureza do grão abrasivo fosse 1,2 vezes maior que a da superfície ensaiada, então o abrasivo riscaria a superfície. Moore e King (1980), também comentaram que a dureza do material determina a profundidade da indentação das partículas abrasivas, influenciando a profundidade relativa penetrada. Onde esta profundidade for maior que a profundidade de indentação crítica para fratura, a taxa de desgaste é alta.

A prevenção ao desgaste abrasivo é possível através da seleção apropriada do material e a utilização de tratamentos de superfícies. Um número de famílias de materiais tem demonstrado boa resistência ao desgaste abrasivo, são materiais que resistem a riscos e incluem materiais cerâmicos, carbonetos, ligas de ferros com carbonetos de cromo e ligas de aços endurecidos (Davis, 2005).

2.5.1.4 Elementos reforçadores de fases

Os revestimentos produzidos por aspersão térmica apresentam um amplo campo de aplicação, tais como: prevenção de oxidação em ambientes com temperaturas elevadas, redução de corrosão, redução de desgaste, etc. Para se atingir esta gama de aplicações, a tecnologia de produção do pó é uma das principais ferramentas utilizadas, por permitir a criação de ligas especiais com diferentes características, que vem ao encontro às necessidades específicas de um projeto determinado. Em alguns casos relacionados a proteção à corrosão, o alumínio, zinco e ligas zinco-alumínio são amplamente utilizados e nos casos de redução de desgaste abrasivo o uso de carbonetos de tungstênio aglomerados com cobalto, tem sido aplicados (Davis, 2004).

Elementos de elevadas durezas têm sido aplicados em alta escala quando se trata de melhorias na resistência ao desgaste. Dentre eles, destacam-se os carbonetos aglomerados com ligantes e carboneto de boro ou carboneto de silício adicionados a ligas auto-fluxantes.

O carboneto de boro é um material cerâmico extremamente duro (3200HV). Atualmente é produzido em escala industrial pela redução carbotérmica do trióxido de boro em fornos de arco elétrico a 2400°C

Algumas aplicações do carboneto de boro estão listadas abaixo:

- Abrasivo de alto desempenho para retífica, lapidação e polimento de metais duros, vidros, materiais cerâmicos e gemas sintéticas.
- Abrasivo para corte com água.
- Insumos para eletrodos de solda.

- Revestimentos de substratos metálicos por aspersão térmica, plasma, etc.
- Matéria prima para processos de boretação.
- Fonte de boro para outros materiais.
- Usinagem por ultra-som.
- Sinterização de cerâmicas.
- Blindagens balísticas.
- Absorção de nêutrons (Zaparolli, 2008).

O carboneto de silício ou carborundum é considerado o mais importante dos carbonetos devido a sua grande dureza (2600 HV), alta resistência a quente, resistência ao ataque de ácidos e bases, grande resistência à oxidação e baixo coeficiente de dilatação térmica. Estas propriedades favorecem sua aplicação em diversas áreas da engenharia, química e outras, tais como:

- Fabricação de rebolos e discos de corte
- Polimentos de pedras (como ardósia, mármore, granito e outras)
- Polimento de lentes
- Blindagem de sistemas aeronáuticos e aeroespaciais
- Produção de cerâmicas sintéticas.
- Revestimentos de materiais (Werheit, 2003).

A efetividade das camadas superficiais reforçadas, em uma determinada liga, pode ser avaliada por meio de ensaios de desgaste e/ou corrosão.

2.6 Ensaio de desgaste micro-abrasivo

O ensaio de desgaste micro-abrasivo (“micro-abrasive” ou “ball cratering”) é um método de avaliação da resistência ao desgaste de materiais (Gee *et al.*, 2003).

O ensaio consiste na rotação de uma esfera, com a adição de um abrasivo, contra uma superfície da amostra, o que resulta numa área desgastada com o formato de uma calota ou cratera de desgaste (“wear crater”). O volume da calota de desgaste é calculado e definido como volume de desgaste (Rutherford e Hutchings, 1996; Gee *et al.*, 2003).

Existem duas variantes desse teste: ensaio com a esfera “livre” e ensaio com a esfera “fixada” (Gee *et al.*, 2003). Ambos são mostrados esquematicamente nas figuras 7 e 8, respectivamente. No primeiro caso, a esfera é apoiada sobre a amostra e um eixo motor, pela ação de seu próprio peso. O eixo gira e transmite rotação à esfera, ocasionando seu deslizamento sobre a superfície da amostra. Esse tipo do ensaio é também conhecido como “Calotest” ou “Calowear” (Stachowiak e Stachowiak, 2004; Staia *et al.*, 1998; Badisch e Mitterer, 2003; Jones, 2005). A carga aplicada é determinada pelo peso da esfera, pela posição lateral do eixo e pela inclinação da amostra, sendo limitada a pequenos valores (Gee *et al.*, 2003).

Figura 7 – Diagrama esquemático do ensaio de desgaste micro-abrasivo com a esfera “livre” (Adaptado de Stachowiak e Stachowiak, 2004).

No ensaio de desgaste micro-abrasivo com a esfera “fixada”, esta é rigidamente presa entre dois eixos co-axiais, conforme mostrado na figura 8, e gira exatamente na mesma rotação dos eixos. Neste caso, pode-se aplicar uma grande variedade de cargas (F_N) na região de contato, bastando para isso variar o peso suspenso. Neste ensaio não existe a possibilidade de deslizamento da esfera, como pode ocorrer no tipo esfera livre (Gee *et al.*, 2003).

Figura 8 – (a) Diagrama esquemático do ensaio de desgaste micro-abrasivo com a esfera “fixada”; (b) Mesmo ensaio, destacando a esfera, a amostra e o abrasivo (Adaptado de Adachi e Hutchings, 2003).

A figura 9 mostra uma cratera de desgaste gerada em um ensaio de micro-abrasão.

Figura 9 – a) Vista de uma cratera de desgaste mostrando o diâmetro “d” da mesma (Kelly e Hutchings, 2001); b) profundidade de penetração “h” da esfera de ensaio.

A profundidade de penetração (h) da esfera de ensaio e o volume (V) de desgaste são calculados por meio das equações 1 e 2.

- Profundidade de penetração da esfera de ensaio (h):

$$h = 12,7 - \sqrt{161,29 - 0,25d^2} \quad (\text{eq. 1})$$

Unidades: $h \rightarrow [\text{mm}]$ e $d \rightarrow [\text{mm}]$

$$V = (\pi \cdot d^4 / 64R) \quad (\text{eq. 2})$$

A equação 1 foi deduzida para uma esfera de ensaio de diâmetro 25,4 mm. e está apresentada nos trabalhos publicados por Batista et al., (2000); Hutchings, (1998); Rutherford e Hutchings, (1996); Rutherford e Hutchings, (1997). A equação 2 é utilizada para o cálculo do volume removido pela esfera e foi apresentada por Allsopp et al (1998).

Geralmente o volume perdido é representado graficamente em função da distância D percorrida pela esfera:

$$D = 2 \cdot \pi \cdot R \cdot \eta \cdot t$$

Onde, R é o raio da esfera, η é a rotação da esfera pode ser relacionada a do eixo motor (rpm) e t o tempo do ensaio.

O ensaio de desgaste micro-abrasivo apresenta muitas vantagens em comparação a outros testes/ensaio de desgaste, tais como: pequena área necessária para o ensaio, facilidade de operação, preparação muito simples das amostras e versatilidade. O par amostra/esfera pode ser facilmente trocado, o equipamento é relativamente barato e as amostras podem ser pequenas (Gee *et al.*, 2003; Rutherford e Hutchings, 1996; Staia *et al.*, 1998). O ensaio pode ser utilizado também para medir espessuras de camadas (Steia *et al.*, 1998; Allsopp e Hutchings, 2001). O método pode ser adaptado para ensaiar amostras em temperaturas elevadas, como por exemplo, a 350°C (Allsopp e Hutchings, 2001).

A pequena área da amostra requerida para o teste, juntamente com a pequena profundidade de penetração, torna o ensaio adequado ao estudo de pequenas amostras e de componentes tratados superficialmente (Rutherford e Hutchings, 1996). Por exemplo, o método permite avaliar a resistência ao desgaste de camadas de TiN, (Ti,Al)N e Ti(C,N) obtidas por PVD, com espessuras entre 1 e 5 μ m, ou de fitas amorfas, com dimensões de 2mm x 5mm x 40 μ m (Rutherford e Hutchings, 1997).

Inicialmente desenvolvido para o estudo de revestimentos duros, o teste de desgaste micro-abrasivo é usado também para avaliar a resistência ao desgaste de materiais do substrato, assim como de materiais sem revestimentos. Como exemplos de materiais analisados, incluem-se aços ferramentas (Trezona *et al.*, 1999; Jones, 2005), aços carbono (Steia *et al.*, 1998), ferro-fundido (Stachowiak e Stachowiak, 2004), carboneto duro

sinterizado (Chen *et al.*, 2005), alumínio comercialmente puro e poli-metacrilato de metila - PMMA (Trezona e Hutchings, 1999).

As esferas comumente usadas são de aço para rolamento temperado (AISI 52100) com 25,4mm de diâmetro (Bose e Wood, 2005, Trezona *et al.*, 1999, Batista *et al.*, 2002), sendo também utilizadas esferas do aço inoxidável 440C (Shipway, 1999). Esferas de polipropileno foram usadas por Adachi e Hutchings (2005) para ensaiar amostras de PMMA.

O modo de desgaste micro-abrasivo pode ocorrer a dois corpos ou a três corpos, dependendo da presença ou não de partículas abrasivas na região de contato entre a esfera e a superfície da amostra (Bose e Wood, 2005).

Stack e Mathew (2003) estudaram o comportamento ao desgaste de aço-carbono, alumínio e cobre, utilizando uma suspensão de SiC como abrasivo, e verificaram que o desgaste abrasivo a três corpos puro raramente existe, e que este é quase sempre acompanhado pelo mecanismo de desgaste a dois corpos, provocado por partículas presas ao contra corpo, que são arrastadas sobre a superfície de desgaste.

Adachi e Hutchings (2003) observaram uma mudança no modo de desgaste, de abrasão a três corpos para abrasão a dois corpos, com o aumento da carga e a diminuição da concentração de abrasivo.

Trezona *et al.* (1999) avaliaram os mecanismos de desgaste em função da carga aplicada e da concentração do abrasivo, utilizando três tipos de abrasivos: SiC, Al₂O₃ e diamante. O desgaste abrasivo a dois corpos foi dominante para altas cargas e/ou baixas concentrações de abrasivos, para os três tipos de abrasivos utilizados. Esse modo de desgaste ocorre quando as partículas são incrustadas na superfície da esfera e agem como uma ponta

cortante, produzindo uma série de riscos paralelos na superfície da amostra, de acordo com a figura 10. Em condições de baixas cargas e/ou elevadas concentrações do abrasivo, o modo de desgaste a três corpos foi dominante. Neste caso, as partículas ficaram livres para rolar na área de contato, produzindo uma superfície de desgaste sem evidência de direcionalidade, como mostrado na figura 11.

Figura 10 - Superfície de desgaste típica para o modo de abrasão a dois corpos. Observa-se a presença de riscos paralelos.

Figura 11 - Superfície de desgaste típica do modo de abrasão a três corpos (Trezona *et al.*, 1999).

O modo de desgaste pode ser influenciado também pelo material da esfera e da amostra (Adachi e Hutchings, 2003). No caso de esfera mole, pode-se ter uma maior quantidade de partículas aderidas à sua superfície, o que promove o desgaste por riscamento (Gee *et al.*, 2003).

A superfície de desgaste pode ainda apresentar uma característica mista, com abrasão a dois e a três corpos (Adachi e Hutchings, 2003; Trezona *et al.*, 1999).

2.7 Corrosão.

Segundo Gentil (1982) corrosão é a deterioração de um material, geralmente metálico, pela ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos. A deterioração produz alterações prejudiciais indesejáveis no material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais. A deterioração de materiais não metálicos, tais como concreto, borracha, polímeros e madeira, devida à ação do meio ambiente, é considerada também, por alguns autores, como corrosão. Sendo a corrosão um processo espontâneo, os materiais encontram-se em constante processo de transformação, comprometendo suas durabilidades e desempenhos.

A corrosão está muito presente nos metais e suas ligas e têm importância fundamental na vida moderna, exemplos:

- nas estruturas metálicas enterradas ou submersas: minerodutos, oleodutos, gasodutos, adutoras, cabos de comunicação e de energia elétrica, emissários submarinos;

- nos meios de transportes: trens, automóveis, caminhões, ônibus, embarcações em geral, navios;
- nas estruturas metálicas sobre solos ou aéreas: torres e postes e linhas de transmissão de energia elétrica, postes de iluminação, linhas telefônicas, tanques de armazenamento, instalações químicas, viadutos, passarelas, pontes;
- nos meios de comunicação: transmissão de estações de rádio, TV, repetidoras, radar, antenas, etc.

Em alguns casos, pode-se admitir a corrosão como o inverso do processo metalúrgico, cujo objetivo principal é a extração do metal a partir de seus minérios ou de outros compostos, ao passo que a corrosão tende a oxidar o metal. Assim, o produto da corrosão de um metal é bem semelhante ao minério do qual é originalmente extraído.

Fontana et al (1978) classificam a corrosão em molhada e seca (ou a seco). Corrosão molhada ocorre na presença de um líquido, geralmente envolve soluções ou eletrólitos, como exemplo a corrosão do aço por meio de água. A corrosão seca ocorre sem a presença de uma fase líquida ou em ambientes com temperatura acima do ponto de orvalho. Geralmente vapores e gases são corrosivos. Corrosão seca está associada, na maioria das vezes, a elevadas temperaturas e um exemplo prático é o ataque que sofre o aço em fornos a gás.

Aspectos eletroquímicos e suas ocorrências, tais como reações eletroquímicas (oxi-redução), passivação e polarização estão diretamente associadas ao processo de corrosão.

2.7.1 Passivação

Fontana et al (1978) define passivação como a modificação do potencial de um eletrodo no sentido de menor atividade (mais catódico ou mais nobre) devido à formação de uma película de produto de corrosão. Esta película é denominada película passivante. Os metais e ligas metálicas que se passivam são os formadores de películas protetoras. Como exemplos podem ser citados:

- Cromo, níquel, titânio, aço inoxidável, monel que se passivam na grande maioria dos meios corrosivos, especialmente na atmosfera,
- chumbo que se passiva na presença de ácido sulfúrico;
- ferro que se passiva na presença de ácido nítrico concentrado e não se passiva na presença de ácido nítrico diluído;
- A maioria dos metais e ligas passivam-se na presença de meios oxidantes, com exceção dos metais anfóteros (Al, Zn, Pb, Sn e Sb).

As figuras 12 e 13 mostram respectivamente o comportamento de um metal não passivável e passivável num ensaio controlado de corrosão em laboratório.

Figura 12 - Taxas de corrosão de um metal não passivável
(Fontana et al (1978))

Figura 13 - Taxas de corrosão de um metal passivável (Fontana et al (1978))

Na figura 12 está esquematizado o comportamento de um metal não passivável, onde a taxa de corrosão é proporcional ao potencial de eletrodo, e o processo de corrosão é contínuo. A figura 13 mostra o comportamento de um metal que apresenta efeito da passividade, o qual pode ser dividido em três regiões, ativa, passiva e transpassiva. Na região ativa o comportamento é similar ao de um metal não passivável, no qual um leve aumento no potencial de oxidação ocasiona um rápido aumento na taxa de corrosão. Caso ocorra o

acréscimo no potencial de eletrodo, a taxa de corrosão mostra uma queda repentina. Isto corresponde ao início da região passiva, onde em função da formação da película protetora, ocorre uma estabilização de taxa de corrosão. Ao final dessa região, ocorre o rompimento dessa película, e a taxa de corrosão volta a apresentar um comportamento de corrosão contínua. Esta região é denominada de transpassividade (Fontana et al (1978)).

2.7.2 Curvas de polarização

Segundo Pimenta (2004), polarização é a modificação do potencial de um eletrodo devido a variações de concentração, sobrevoltagem de um gás ou variação de resistência ôhmica. As modificações no potencial de eletrodo, resultantes da polarização, provocam mudanças no valor deste potencial alterando o ponto de equilíbrio, fazendo com que o potencial anódico se desloque no sentido catódico e vice-versa. A determinação experimental da curva de polarização de certo material, num dado eletrólito, pode ser feita por dois métodos distintos, galvanostático e potenciostático.

O método galvanostático é caracterizado pelo fato de ter como variável de controle a intensidade da corrente que circula no sistema, a qual é variada por meio de uma resistência.

O método potenciostático apresenta como variante o método potenciocinético. Este método é caracterizado pelo fato de ter como variável de controle o potencial e não a intensidade da corrente, como no modo galvanostático. A célula de polarização é semelhante à anterior, porém a aparelhagem requerida é diferente. Para se variar o potencial aplicado ao corpo

de prova é necessário um potenciostato e por meio dele se varia, no sentido anódico ou catódico, o potencial do metal em relação ao eletrodo de referência. Para cada valor do potencial imposto, o sistema demanda uma certa corrente que é suprida pelo próprio potenciostato. A curva de polarização catódica obtida por este método é semelhante à obtida pelo método galvanostático, porém a curva anódica para metais que apresentam a transição ativo/passivo, tem aspecto completamente diferente. Curvas deste tipo não poderiam ser obtidas pelo método galvanostático. A figura 14 mostra o potencial anódico e catódico do zinco e do cobre e a figura 15 mostra uma curva de polarização anódica e catódica.

Figura 14 - Potencial anódico e catódico.

Figura 15 - Curva de polarização anódica e catódica.

Zhao et al (2004) realizaram experimentos de corrosão com amostras de um substrato de aço baixo carbono revestidas com uma liga auto-fluxante. Estas foram imersas em uma solução com 3,5% de NaCl com pH ajustado para 3, por meio da adição de ácido acético. Por meio de algumas técnicas, tais como microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise espectral, sonda de microanálise eletrônica (EPMA) e difração de raio X, verificaram que a corrosão de revestimentos à base de NiCrBSi ocorre primeiro em torno das partículas que não se fundiram durante o processo de aspersão e alguns defeitos tais como porosidade, inclusões e microtrincas e logo vai aumentando ao longo dos caminhos formados pelos poros, microtrincas e estrutura lamelar, resultando em esfoliações ou escamações.

As composições químicas das amostras foram comparadas antes e depois da corrosão. Foi notado que não houve alteração nas composições e as possíveis explicações para este evento foram:

- As deposições de revestimentos à base de liga auto-fluxante pelo processo HVOF apresenta excelente resistência à corrosão,

devido ao baixo percentual de porosidade, o que não permitiu que ocorresse a penetração do meio corrosivo para o revestimento.

- A corrosão dos revestimentos à base de NiCrBSi não é seletiva, isto é, existe Na (+), Cl (-), H (+), ácido (-) e H₂O no meio corrosivo e após a imersão na solução ácida contendo 3,5% de NaCl por 60 dias, alguns elementos constituintes do revestimento foram para a solução na forma de íons onde se combinaram entre si, para formar produtos de corrosão sólida e se equilibraram, de forma a não permitir a evolução da corrosão.

Muitos pesquisadores, tais como Acker et al (2005) e Kim et al (2003), têm investigado a resistência ao desgaste de ligas auto-fluxantes reforçadas com partículas de carbonetos de tungstênio (WC). Assim sendo, pelo fato de não haver publicações de pesquisas semelhantes, envolvendo adição de outros tipos de carbonetos em ligas auto-fluxantes, este trabalho foi motivado de forma a analisar o comportamento de uma liga auto-fluxante adicionada de carbonetos de boro ou de silício, tanto em ensaios de resistência ao desgaste quanto em ensaio de corrosão.

3. Procedimento experimental

Na figura 17 apresenta-se um fluxograma das operações realizadas no presente trabalho.

Fig.16 – Fluxograma dos experimentos

3.1 Materiais/Revestimento

- As amostras foram revestidas pelo processo de aspersão térmica, utilizando-se o equipamento TERODYN 2000, sendo aplicados os seguintes parâmetros:
- Oxigênio: 3, 5 bar
- Acetileno: 7,5 bar
- Ar comprimido: 2,1 bar
- Distância de aplicação: 120 mm

A tabela 3.1 apresenta a composição química da liga auto-fluxante aplicada na produção do revestimento:

Tabela 3.1. Composição química da liga auto-fluxante (% peso)

Pó	Ni	Cr	B	Si	Fe	C
balanço		16,4	3,25	4,32	2,96	0,65

Para este experimento foi adicionado ao pó da liga auto-fluxante NiCrBSiC, na proporções de 3:1 (três partes dessa liga), uma parte de carboneto de boro (B_4C), ou carboneto de silício (SiC) .

Após o processo de aspersão foi feito a fusão por chama para a fusão da camada usando-se maçarico oxi-acetilênico.

Materiais e equipamentos utilizados para a preparação micrográfica:

- lixas 220, 320, 400, 600 e 1200,
- placas de vidro para suporte das lixas,
- pasta de diamante para polimento com 1 μ e 3 μ ,
- politrizes,
- Nital 1%,
- microscópio óptico e
- ultra-som para limpeza.

Os corpos de prova foram preparados para posteriores ensaios de desgaste.

As superfícies foram lixadas iniciando-se pela lixa 220 até a 1200 e para melhor acabamento foi utilizada uma politriz rotativa com pasta de diamante para eliminação de riscos e porosidades superficiais. Por meio de microscopia óptica, as superfícies foram analisadas para melhor preparação para os ensaios posteriores. Todas as amostras, após passarem por estes processos, passaram pelo ultra-som por 10 minutos para limpeza final.

3.2 Caracterização das amostras

3.2.1 Microscopia óptica

Após este procedimento as amostras foram cortadas transversalmente às camadas e preparadas na seguinte seqüência:

- embutimento em baquelite,

- lixamento com lixa 220 até 1200,
- polimento em pasta de diamante 1 μm ,
- ataque com reagente Nital 1%.

Após estes procedimentos as amostras foram analisadas e fotografadas usando-se um microscópio óptico Carl-Zeiss, modelo Axiotech com uma câmera fotográfica digital Sony 7.2 Mpixel acoplada.

3.2.2 Micodureza Vickers

As medidas de microdurezas Vickers foram obtidas utilizando-se um microdurômetro digital Buehler modelo 1600-6300 com carga de 300 gf para análise das respectivas durezas do substrato e do revestimento. Foram feitas 10 medições para cada amostra.

3.2.3 Ensaio de desgaste em micro-escala com a “esfera livre”

Para a realização deste ensaio foram utilizados os seguintes materiais e equipamentos:

- esfera de aço 52100 com diâmetro de 1 polegada sem ataque,
- esfera de aço 52100 com diâmetro de 1 polegada, atacada com Nital 10%,
- tacômetro digital Minipa modelo MDT-2238A,

- diamante suspensão 1 μ Arotec (diluído 1 parte de solução para 4 de água destilada em volume),
- alumina em pó Buehler Aluminum Oxide Powder 5 μ (diluído 1 parte de pó para 4 de água destilada em volume) e
- máquina de ultrassom para limpeza das amostras,
- máquina de teste para desgaste.

Previamente aos testes de desgaste, a máquina foi calibrada com um tacômetro digital para 500 rotações por minuto e foi também assegurado o nível da bancada da máquina, para se evitar vibrações e variações da posição da esfera em relação à amostra.

Foi padronizado o uso de apenas uma esfera por corpo de prova para se evitar variações nos resultados em função do desgaste que ocorre na esfera após a conclusão de cada ensaio.

Para os ensaios, utilizou-se os seguintes critérios:

- esfera atacada com Nital 10% e usado diamante de 1 μ m como abrasivo, O ataque da esfera tornou-se necessário em função da pequena efetividade da ação abrasiva do diamante usando-se a esfera lisa, sem ataque. O ataque propicia um aumento na rugosidade superficial e conseqüentemente um maior arraste das partículas abrasivas.
- esfera sem ataque e alumina 5 μ m.

Conforme a figura 18, o corpo de prova é fixado na morsa e a esfera é colocada em contato junto ao corpo de prova e ao um eixo que transmite

rotação à mesma, sendo adicionado o abrasivo entre a esfera e o corpo de prova. Para estes ensaios foram utilizados tempos de ensaio de 2 minutos e 30 segundos, 5 minutos, 10 minutos e 20 minutos sucessivamente por amostra.

Estes procedimentos foram repetidos para a alumina e o pó de diamante e em cada troca de esfera e abrasivo, as amostras eram limpas numa máquina de ultra-som por 5 minutos.

Após este procedimento as calotas produzidas nos corpos de prova foram fotografadas para posterior análise.

Figura 17 – Equipamento utilizado no ensaio de desgaste micro-abrasivo com a esfera “livre” (CALOTEST), mostrando o eixo, a esfera e a amostra.

Todas as calotas foram mapeadas para melhor controle e posterior análise.

3.2.4 Ensaio de desgaste em micro-escala com a “esfera presa”

Para a realização deste tipo de ensaio foram utilizados os seguintes materiais e equipamentos:

- esfera de aço 52100 com diâmetro de 1 polegada sem ataque,
- tacômetro digital Minipa modelo MDT-2238A,
- máquina de ultrassom para limpeza das amostras,
- massas de 121 g e 125 g, massa total 246 g,
- máquina de teste para desgaste.

Antes de iniciar os testes de desgaste, a velocidade de rotação da máquina foi calibrada com um tacômetro digital para 500 rotações por minuto, sendo também assegurado o nível da bancada da máquina para se evitar vibrações e variações no contato entre a amostra e a esfera.

Para este ensaio foram utilizados tempos de 5, 10, 15 e 20 minutos, porém em função do desgaste e formação de trilhas de desgastes nas esferas, foi utilizada uma esfera para os ensaios de 5, 10 e 15 minutos, que era deslocada de posição entre cada ensaio, e outra esfera para o ensaio de 20 minutos. Este procedimento foi adotado para que os resultados não fossem comprometidos devido às alterações das superfícies das esferas.

Os mesmos critérios adotados para os testes realizados com a esfera solta foram também adotados para a esfera presa no que se refere aos mapeamentos das calotas obtidas.

3.2.5 Ensaio corrosivo

Para a realização deste ensaio foram utilizados os materiais abaixo conforme segue:

- célula eletroquímica,
- água do mar natural,
- potenciostato modelo Autolab VGSTAT-302,

Para os testes de corrosão os materiais foram preparados por meio de técnicas micrográficas manuais convencionais, até obtenção de uma superfície isenta de riscos. A célula eletroquímica utilizada para a obtenção das curvas de polarização potencioestáticas, consta de um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e um eletrodo auxiliar de platina. O eletrólito empregado foi água do mar natural (PH 8,0) obtida em alto mar da praia da Boa Viagem em Recife - PE. Para o acompanhamento dos testes foi empregado um potenciostato modelo Autolab-VGSTAT-302. A velocidade de varredura usada foi de 1mV/s.

4. Resultados e discussões

4.1 Microdurezas da amostras

Na tabela 4.1 são apresentados os resultados dos ensaios de microdureza.

Tabela 4.1 – Dureza Vickers (VHN) calculado pela média de 10 medidas.

Revestimento	Dureza Vickers (VHN)	Desvio Padrão
NiCrBSiC	706	44
SiC	835	37
B4C	864	21

Com base nos resultados de dureza da tabela 1, pode-se verificar que a adição de partículas duras promoveu um aumento considerável nos níveis de durezas do revestimento. A adição de carboneto de silício aumentou em 18% a dureza e na amostra adicionada de carboneto de boro esse aumento foi de aproximadamente 23%.

Nas figuras 18 a 22 são apresentadas as fotomicrografias do substrato e das camadas produzidas.

Figura 18 – Fotomicrografia do substrato - Ataque: Nital 1%. Microestrutura constituída de ferrita e perlita.

Figura 19 – Fotomicrografia da interface e recobrimento da amostra adicionada de SiC. Ataque: Nital 1%. Na interface, presença de óxidos.

Figura 20 - Fotomicrografia da camada produzida, sem adição de carbonetos.

Figura 21 – Fotomicrografia da camada produzida com a adição de B_4C , sem ataque

Figura 22 – Fotomicrografia da camada produzida com a adição de SiC, sem ataque.

Na análise das figuras 20 a 22 verifica-se a presença de porosidades e de óxidos nos revestimentos. Estas características são típicas do processo de aspersão térmica sem proteção ou controle da atmosfera. Como ocorreu a posterior fusão da camada produzida, não é possível a visualização dos “splats”, que são produzidos quando do impacto das partículas semi-fundidas no processo de aspersão. Nota-se também a presença de carbonetos em relevo nos revestimentos. Segundo Zhao et al (2004) a pequena quantidade de poros não inter-conectados, devido à fusão, contribui para o melhoramento das características de resistência à corrosão das camadas.

A figura 23 apresenta uma característica estrutural própria da aspersão térmica, porosidades e respingos em forma lamelar. Nota-se também a forma aleatória da distribuição dos respingos e a esfoliação causada pelo contato abrasivo que tende a retirar partes resistentes à abrasão da superfície de contato.

Figura 23 – Fotografia da superfície da amostra adicionada de carboneto de silício – tempo de 2,5 minutos – ensaio de desgaste com esfera presa.

4.2 Desgastes / calotas

Nas figuras 24 a 26 são apresentadas as calotas obtidas nos ensaios de desgaste com a esfera solta e abrasivo alumina com 5 µm.

Figura 24 - a) Fotografia da calota para amostra sem adição de carbonetos, para o tempo de ensaio de 2,5 minutos – b) Para o tempo de 20 minutos.

Figura 25 - a) Fotografia da calota para a camada com adição de carbonetos de boro para o tempo de ensaio de 2,5 minutos. b) Para o tempo de 20 minutos.

Figura 26 - a) Fotografia da calota para amostra com adição de carbonetos de silício para o tempo de ensaio de 2,5 minutos. b) Para o tempo de 20 minutos.

Verifica-se que o menor desgaste, indicado pelo menor diâmetro das calotas, ocorreu para o revestimento adicionado de carboneto de boro, que também apresentou dureza superior a das demais amostras, seguido do revestimento adicionado de carboneto de silício. No caso do carboneto de silício, o mesmo apresenta um comportamento inibidor da deformação plástica e à fratura da matriz de dureza inferior, o que contribui para o melhoramento da

resistência ao desgaste microabrasivo (Wan, 2007). O pior desempenho ocorreu para o revestimento sem adição de carbonetos, como esperado.

A figura 27 indica o volume perdido de material nas amostras, em função da distância percorrida pela esfera solta, utilizando-se o abrasivo alumina de 5 μm .

Figura 27 - Gráfico do volume perdido x distância para o abrasivo alumina de 5 μm .

Os volumes perdidos em mm^3 para a distância de 375 m das amostras foram:

- sem adição - 0,071
- carboneto de silício - 0,052

- carboneto de boro – 0,029.

Verifica-se que a amostra sem adição de carbonetos apresentou uma perda volumétrica aproximadamente 2,5 superior a da amostra adicionada de carboneto de boro e 1,4 vezes superior a da amostra com carboneto de silício, confirmando em ambos os casos a eficácia da adição dos mesmos na resistência ao desgaste.

Nas figuras 28 a 30 estão apresentadas as calotas produzidas nos ensaios utilizando-se diamante de 1 μm como abrasivo. Em função do tamanho reduzido das calotas obtidas para o tempo de 2,5 minutos, utilizou-se uma escala de 200 μm . As setas indicam a direção de deslizamento da esfera sobre as amostras.

Figura 28 - a) Fotografia da calota para amostra sem adição de carbonetos para o tempo de 2,5 minutos. b) Para o tempo de 20 minutos.

Figura 29 - a) Fotografia da calota para amostra com adição de carboneto de boro para o tempo de 2,5 minutos. b) Para o tempo de 20 minutos.

Figura 30 - a) Fotografia da calota para amostra com adição de carboneto de silício para o tempo de 2,5 minutos. b) Para o tempo de 20 minutos.

Nas figuras 28 a 30 é possível notar o acabamento mais fino nas calotas produzidos pelo diamante, em comparação com as produzidas usando-se alumina.

Na figura 31 mostra-se os gráficos correspondentes aos volumes de material perdido pelas amostras, em função da distância percorrida pela esfera solta utilizando-se o diamante de 1 µm.

Figura 31 - Gráfico do volume perdido x distância para o abrasivo diamante de 1μm.

Os volumes perdidos em mm³ para a distância de 375 m das amostras foram:

- sem adição - 0,022
- carboneto de silício - 0,014
- carboneto de boro – 0,010.

Verifica-se que a amostra sem adição de carbonetos apresentou uma perda volumétrica aproximadamente 2,3 superior a da amostra adicionada de carboneto de boro e 1,5 vezes superior a da amostra com carboneto de silício.

No caso do desgaste com diamante, as amostras apresentaram comportamentos semelhantes ao desgaste com alumina.

Comparando-se, os volumes das calotas produzidas por ambos abrasivos, verifica-se que volume perdido com a alumina de 5 μm foi aproximadamente 3 vezes superior ao produzido com o diamante de 1 μm . Isto indica que o fator tamanho do grão do abrasivo foi mais efetivo que o fator dureza nos desgastes ocorridos.

Após os ensaios de esfera livre foram realizados os ensaios com a esfera presa.

Nas figuras 32 a 34 estão apresentadas as calotas produzidas nos ensaios utilizando-se a esfera presa e massa de 246 g. As setas indicam a direção de deslizamento da esfera sobre as amostras.

Figura 32 - Fotografia da calota para amostra sem adição de carbonetos para o tempo de 20 minutos.

Figura 33 - Fotografia da calota para amostra com adição de carboneto de boro para o tempo de 20 minutos.

Figura 34 - Fotografia da calota para amostra com adição de carboneto de silício para o tempo de 20 minutos.

Nas figuras 32 a 34 é possível notar o acabamento obtido dentro das calotas produzidas, nota-se uma topografia e circunferência irregulares e formação de micro sulcos.

Verifica-se que o menor desgaste, indicado pelo menor diâmetro das calotas, ocorreu para o revestimento adicionado de carboneto de boro, seguido do revestimento adicionado de carboneto de silício e da amostra sem adição.

Na figura 35 mostra-se os gráficos correspondentes aos volumes de material perdido pelas amostras em função da distância percorrida pela esfera presa, sem adição de abrasivos.

Figura 35 - Gráfico do volume perdido x distância para esfera presa.

Na análise do gráfico da figura 35, é possível notar que o melhor desempenho ocorreu para a amostra adicionada de carboneto de boro seguida da amostra adicionada de carboneto de silício e o pior resultado foi da amostra sem adição de carbonetos. Tal comportamento foi semelhante ao apresentado no caso dos ensaios com esfera livre.

4.2.1 Análise micrográfica das calotas

As figuras seguintes foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

As figuras 36 a 38 são fotomicrografias obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura nas calotas, para o caso das amostras submetidas a ensaios com alumina ou diamante, com a esfera solta.

Figura 36 – Fotografias das superfícies da camada sem adição de carbonetos. a) 2,5 minutos - alumina. b) 20 minutos – alumina. c) 2,5 minutos – diamante. d) 20 minutos – diamante.

Figura 37 – Fotografias das superfícies da amostra com adição de carboneto de boro. a) 2,5 minutos - alumina. b) 20 minutos – alumina. c) 2,5 minutos – diamante. d) 20 minutos – diamante.

Figura 38 – Fotografias das superfícies da amostra com adição de carboneto de silício. a) 2,5 minutos - alumina. b) 20 minutos – alumina. c) 2,5 minutos – diamante. d) 20 minutos – diamante.

As figuras 36a, 37a e 38a apresentam as regiões de desgastes usando-se alumina de 5 µm. As características são típicas de abrasão a dois corpos, com os sulcos ou ranhuras lineares na direção de deslizamento. As figuras 36b, 37b e 38b apresentam regiões de desgastes produzidas pela alumina de 5 µm num tempo de 20 minutos. As características são típicas de abrasão a três corpos, indicando que as partículas abrasivas rolaram livremente sobre a superfície, tornando a topografia de desgaste aleatória. As superfícies de desgaste produzidas com o uso de diamante indicaram comportamentos semelhantes aos obtidos com a alumina, porém as topografias foram menos acentuadas, devido ao menor tamanho da partícula abrasiva.

As figuras 39 a 41 foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura nas calotas produzidas nos ensaios com esfera presa, sem o uso de abrasivos.

Figura 39 – Fotografias das superfícies da amostra sem adição de carbonetos. a) 2,5 minutos b) 20 minutos.

Figura 40 – Fotografias das superfícies da amostra com adição de carbonetos de boro. a) 2,5 minutos b) 20 minutos.

Figura 41 – Fotografias das superfícies da amostra com adição de carbonetos de silício. a) 2,5 minutos b) 20 minutos.

As figuras 39a, 40a e 41a apresentam as regiões de desgastes usando-se a esfera presa sem a adição de abrasivos para o tempo de 2,5 minutos. As características são típicas de desgaste adesivo e apresentam esfoliações. As figuras 39b, 40b e 41b apresentam regiões de desgastes produzidas pela esfera presa num tempo de 20 minutos nas respectivas amostras. Nota-se que possivelmente o material retirado da superfície, adicionado ao material retirado do revestimento da esfera agiram como detritos entre os corpos, tendo-se como resultado topografias típicas de desgaste a três corpos.

A Figura 42, mostra as curvas de polarização anódicas potenciodinâmicas obtidas para a camada sem adição de carbonetos e camadas com adição de B_4C e SiC . Observa-se que as amostras com adições de carbonetos apresentaram comportamentos semelhantes à corrosão e superiores ao da amostra sem adição, que apresentou o menor potencial de corrosão. As correntes de corrosão foram semelhantes para o caso das camadas com adições de carbonetos e levemente inferior no caso da camada sem adição.

Figura 42 – Curvas de polarização potenciodinâmicas das amostras

As superfícies dos recobrimentos após os ensaios de corrosão em meio à água do mar natural são mostrados na Figura 43. Observa-se que os seus aspectos são semelhantes, com a amostra sem adições apresentando uma leve degradação em relação às demais, o que está de acordo com o comportamento mostrado na Figura 42.

Figura 43 - Aspectos das superfícies após corrosão: a) S. adição; b) B₄C; c) SiC.

Zhao et al (2004), realizaram ensaios corrosivos em amostras revestidas com ligas auto-fluxantes, aplicadas pelo processo HVOF e obtiveram bons resultados, que atribuíram ao baixo percentual de porosidade inerente ao processo, o que não permitiu que ocorresse a penetração do meio corrosivo até o revestimento. A corrosão dos revestimentos à base de NiCrBSi não é seletiva uma vez que os elementos constituintes do revestimento adentram na solução, na forma de íons que se combinam entre si, e formam produtos de corrosão sólida que dificultam a evolução da corrosão.

No presente trabalho, o processo utilizado com aspersão por meio de chama-pó, com posterior fusão de modo a reduzir a porosidade, resultou também em boa resistência à corrosão, conforme indicado nos gráficos da Figura 42.

5. Conclusões

Neste trabalho verificou-se o efeito da adição de carbonetos de boro ou de silício em uma liga auto-fluxante visando-se o melhoramento do seu desempenho ao desgaste, bem como a influência dessas adições nas características de corrosão.

A adição de carbonetos aumentou a dureza dos revestimentos na ordem de 20%, o que constituiu-se provavelmente no fator que contribuiu para o aumento das resistências ao desgaste das mesmas.

No caso dos ensaios de desgaste com a esfera solta, verificou-se inicialmente a ocorrência de desgaste pelo mecanismo a dois corpos, que passou com o decorrer do ensaio para o tipo três corpos. Já no caso do ensaio com esfera presa, ocorreu desgaste do tipo adesivo que posteriormente passou para o tipo três corpos. Em ambos tipos de ensaios, as camadas apresentaram comportamentos similares ao desgaste.

Comparando-se, os volumes das calotas produzidas pelos dois tipos de abrasivos utilizados, verificou-se que volume perdido usando alumina de 5 μm foi aproximadamente 3 vezes superior ao produzido com o diamante de 1 μm . Isto indica que o fator tamanho do grão do abrasivo foi mais efetivo que o fator dureza nos desgastes ocorridos.

A camada adicionada com carboneto de boro apresentou o maior nível de dureza e melhor desempenho ao desgaste, seguida pela camada com carboneto de silício e a liga auto-fluxante pura.

As amostras adicionadas de carboneto de boro e silício apresentaram comportamentos similares à corrosão, com potenciais de corrosão superiores ao da amostra sem adição.

REFERÊNCIAS

- ALLSOPP, D.N.; TREZONA, R. I.; HUTCHINGS, I. M., The effect of ball surface in the micro-scale abrasive wear test, Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, Pembroke Street, Cambridge CB2 #QZ, UK, 16 july 1998.
- ALLSOPP, D.N.; HUTCHINGS, I.M. Micro-scale abrasion and scratch response of PVD coatings at elevated temperatures. *Wear*, vol. 251, p. 1308-1314, 2001.
- ACKER, K. V.; VANHOYWEGHEN, D.; PERSOONS, R.; VANGRUNDERBEEK, J., Influence of tungsten carbide particle size and distribution on the wear resistance of laser clad WC/Ni coatings, *Wear*, vol. 258, p. 194-202, 2005.
- ARCHARD, J. F., Contact and Rubbing of Flat Surfaces, *Journal of Applied Phisics*, vol. 24, august 1953.
- ASM Handbook, Vol. 18. Friction, Lubrication, and Wear Technology, Thermal Spray Coatings, p. 829-834, March 1995.
- AXÉN, N.; ZUM GAHR, Abrasive wear of TiC steel composite clad layers on tool steel, *Wear*, vol. 157, Issue 1, p. 189-201, 14 august 1992.
- BADISCH, E.; MITTERER, C. Abrasive wear of high speed steels: Influence of abrasive particles and primary carbides on wear resistance. *Tribology International*, vol. 36, p.765-770, 2003.
- BAKER, J. W., PATAL, M. S., Proc. 8th. Int. Thermal Spray Conf., American Welding Society, Miami Beach, FL, NJ, 1988.
- BAYER, R.G. Wear testing. *Metals Handbook*, ASM International, Materials Park, OH, vol. 8, p. 601-608, 1985.
- BELL, G. R., Eighth International Thermal spraying Conference, Miami, Florida, USA, p. 396-406, 1976.
- BOSE, K.; WOOD, R.J.K. Optimum tests conditions for attaining uniform rolling abrasion in ball cratering tests on hard coatings. *Wear*, vol. 258, p.322-332, 2005.
- BRISCOE, B. J.; ADAMS, M. J., "Tribology in particulate technology", IOP Publishing Ltd, p. 319, 1987.
- BUDINSKI, K. G., *Surface Engeneering for Wear Resistance*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1988.

CLARK., W. P., Weld J., vol. 64, p. 798, 1985.

DAVIS, J. R., Handbook of Thermal Spray Technology, Prepared under the direction of the Thermal Spray Society Training Committee, ASM International, p. 47-53, September, 2004.

DAVIS, J. R., Principles of Friction and Wear, Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance, ASM International, p. 57-61, february 2005.

DEUIS, R. L., SUBRAMANIAN, C., YELLUP, J. M., "Abrasive wear of alumimium composites – a review", Wear abrasive, vol. 201, p. 132-144, 1996.

FONTANA, M. G.; GREENE, N. D., Corrosion Engineering, , 2nd edition, McGraw Hill International Book Company, p. 1-6 e 16-18, 1978.

GEE, M.G. et al. Progress towards standardization of ball cratering. Wear, vol. 255, p. 1-13, 2003.

GENTIL, V., Corrosão, Segunda Edição, Editora Guanabara Dois, p. 1-6, 1982.

HUTCHINGS, I. M., Proc. Conf. Advanced Materials and Processes University of Cambridge, 22-24 July, p. 56, 1991.

JONES, A. H. Micro-scale abrasive wear of silicon nitride, sialon-TiB₂ composites and D2 tool steel using a multiple load method. Wear, v. 258, p. 942-952, 2005.

KIM, H. J.; HWANG, S. Y.; LEE, C. H.; JUVANON, P., Assessment of wear performance of flame sprayed and fused Ni-based coatings. Surface and Coatings Technology. vol. 172, p. 262-269, 2003.

KNIGHT, R.; SMITH, R. W., Thermal Spray Forming of Materials, Powder Metal Technologies and Applications, vol. 7, ASM Handbook, ASM International, p. 408-419, 1998.

KNOTEK, O.; LUGSCHEIDER, E. J. Vac. Sci. Technol., vol. 11, p. 798, 1974.

KRAUSS, G., Steels: Heat Treatment and Processing Principles, ASM INTERNATIONAL, OHIO, p. 319-320, december 1997.

KUTNER, G. L., THERMAL Spray by Design, Adv. Mater. Proc. Met. Prog., p. 67, Oct 1988.

- MIGUEL, J. M., GULEMANY, VIZCAINO, S., Tribological study of NiCrBSi coating obtained by different processes, Tribol. Int. 36, p. 181-187, 2003.
- MONDAL, D. P.; DAS, S.; JHA, A. K.; YEGNESWARAN, A. H. "Abrasive wear of Al alloy - Al_2O_3 partile composite: a study on the combined effect of load and size of abrasive", Wear abrasive, vol. 223, 1998.
- MOORE, M. A.; KING, F. S., Abrasive wear of brittle solids, vol. 60, Issue 1, p. 123-140, april 1980.
- MOSKOWITZ, L. N.; KLAR, E., Conference on Modern Developments in Powder Metallurgy, Washington, USA, vol. 14, p. 435-454, 1980.
- NICOLL, A. R., Thin Solid Films, vol. 95, p. 285, 1982.
- NOVINSKI, E. R., Application of Thermal Spray Processes to Conserve Critical Materials, Workshop on Conservation and Substitution Technology for Critical Materials, Conference Proceedings, Vanderbilt University, 16 june 1981.
- PIMENTA, M.G. et al. Progress towards standardization of ball cratering. Wear, vol. 255, p. 1-13, 2003.
- RABINOWICZ, E.; MUTIS, A., Effect of abrasive particle size on wear, Wear, vol. 8, Issue 5, p. 381-390, set. – out. 1965.
- RUTHERFORD, K.L.; HUTCHINGS, I.M. A micro-abrasive wear test, with particular application to coated system. Surf. Coat. Technol., vol. 79, p. 231-239, 1996.
- RUTHERFORD, K.L.; HUTCHINGS, I.M. Theory and application of a micro-scale abrasive wear test. J. of Testing and Evaluation, vol. 25, n. 2, p. 250-260, 1997.
- THORPE, M. L., Thermal Spray: Industry in Transition, Adv. Mater. Process., vol. 143, p. 50-56, 1993.
- THORPE, M. L., Thermal Spray Becomes a Design Tool, Mach. Des., 24 nov. 1993
- TYLCZAK, J.H. Abrasive wear. ASM Handbook, ASM International, Materials Park, OH, USA, vol. 18, p. 185-190, 1992.

SANDT, A, Surf. J. Int., vol. 1, p. 133, 1986.

SARI, N. Y.; YILMAZ, M. Investigations of abrasive and erosive wear behavior of surface hardening methods applied to AISI 1050 steel. Materials and Design. 27, p. 470-478, 2006.

SCHOBEL, J. D.; STADELMAIER, H. H., Z. Mettalkde, vol. 56, p. 856, 1965.

SHIPWAY, P.H. The role of test conditions on the micro-abrasive wear behaviour of soda-lime glass. Wear, vol. .233-235, p. 191-199, 1999.

SMITH, R. W., Thermal Spray Technology – “Equipment and Theory”, Lesson 2, ASM International, 1992.

SOUZA, R. C., “Estudo do comportamento em fadiga do aço ABNT 4340 revestido com WC-12Co, WC-17Co, WC-10Co-4Cr e WC-10Ni pelo sistema HVOF/HP, Tese de doutorado, Lorena – SP, Brasil, set. 2002.

STACHOWIAK, G.W.; BATCHERLOR, A.W. Engineering Tribology. Amsterdam, Elsevier Science Publishers B.V., 1993.

STACHOWIAK, G.B.; STACHOWIAK, G.W. Wear mechanisms in ball-cratering tests with large abrasive particles. Wear, v.256, p. 600-607, 2004.

STACK, M.M.; MATHEW, M. Micro-abrasion transitions of metallic materials. **Wear**, v.255, p. 14-22, 2003.

STAIA, M.H. et al. Application of ball cratering method to study abrasive wear. Surf. Eng., vol.14, n.1, p. 49-54, 1998.

TREZONA, R.I.; ALLSOPP, D.N.; HUTCHINGS, I.M. Transitions between two-body abrasive wear: influence of test conditions in the microscale abrasive wear test. Wear, vol. 225-229, p. 205-214, 1999.

TREZONA, R.I.; HUTCHINGS, I.M. Three-body abrasive wear testing of soft materials. Wear, vol. 233-235, p. 209-221, 1999.

WAN, D. T.; HU, C. F.; BAO; ZHOU, Y. C., Effect of SiC particles on the friction and wear behavior of TiSi(Al)C – based composites, Wear, Issues 7-8, vol. 262, p. 826-832, 15 march 2007.

WERHEIT, H.; SCHWETZ, K.A., Comparative optical investigations of sintered and monocrystalline black and green silicon carbide (SiC), a Solid State Physics Laboratory, Experimental Physics, Gerhard Mercator University, D-47048 Duisburg, Germany WACKER CERAMICS, D-87437 Kempten, Germany, Received 14 June 2002; received in revised form 22 April 2003; accepted 29 April 2003

ZHAO, W.; WANG, Y.; HAN, T.; WU, K.; XUE, J., Electrochemical evaluation of corrosion resistance of NiCrBSi coatings deposited by HVOF, Surface and Coatings Technology, Vol. 183, Issue 1, p. 118-125, 1 may 2004.

ZAPAROLLI, D., Tratamento de superfícies, Revista Química e Derivados, Ed. 473, maio 2008.

ZUM GAHR, K. H, Microstructure and Wear of Materials, p.222, 1987.