Cv UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

BRUNO ROBERTO SPIRANDELI

Influência da Adição de NbC e Al_2O_3+TiO_2 nos desempenhos de revestimentos a base de Ni-Al produzidos por aspersão térmica

São Carlos

2013

BRUNO ROBERTO SPIRANDELI

Influência da Adição de NbC e Al_2O_3+TiO_2 nos desempenhos de revestimentos a base de Ni-Al produzidos por aspersão térmica

Versão Corrigida

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Casteletti

São Carlos

2013

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.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento

da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

Spirandeli, Bruno Roberto

L768maa

Influência da Adição de NbC e Al_2O_3+TiO_2 nos desempenhos de revestimentos a base de Ni-Al produzidos por Aspersão térmica. / Bruno Roberto Spirandeli ; orientador Luiz Carlos Casteletti. -- São Carlos, 2013.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais)-- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2013.

1. Aspersão térmica. 2.Liga de Ni-Al 3. Liga de Al_2O_3+TiO_2. 4. Liga de NbC. 5. Micro-desgaste. I. Influência da Adição de NbC e Al_2O_3+TiO_2 nos desempenhos de revestimentos a base de Ni-Al produzidos por Aspersão térmica

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Tecnólogo **BRUNO ROBERTO SPIRANDELI.**

Título da dissertação: "Influência da adição de NbC e Al2O3+TiO2 nos desempenhos de revestimentos a base de Ni-Al produzidos por aspersão térmica".

Data da defesa: 10/02/2014

Comissão Julgadora:	**Resultado:**
Prof. Titular **Luiz Carlos Casteletti (Orientador)** (Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)	Aprovado
Profa. Dra. **Vera Lucia Arantes** (Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)	Aprovado
Prof. Dr. **Alessandro Fraga Farah** (Faculdade de Tecnologia do Estado de São Paulo/FATEC)	Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:
Prof. Titular **Waldek Wladimir Bose Filho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Titular **Denis Vinicius Coury**

AGRADECIMENTOS

A minha família, pelo apoio, paciência e companheirismo;

Ao orientador, Prof. Dr. Luiz Carlos Casteletti, pela orientação, paciência e ensinamentos indispensáveis não somente para a elaboração deste texto, mas para a minha formação como futuro professor;

Aos técnicos do Departamento de Engenharia de Materiais (SMM), pelo apoio em alguns aspectos práticos dos experimentos, em especial ao técnico de microscopia Wagner Rafael.

Aos amigos do Laboratório de Engenharia de Superfície, Frederico, Letícia, e Juno pelo companheirismo;

Ao CNPQ, pela concessão da bolsa de estudos;

E a todos aqueles que estiveram envolvidos, direta ou indiretamente, na realização deste trabalho.

SPIRANDELI B. R. **Influência da Adição de NbC e Al_2O_3+TiO_2 nos desempenhos de revestimentos a base de Ni-Al produzidos por aspersão térmica.** 2014. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

RESUMO

Aspersão térmica é um processo de produção de revestimentos metálicos, poliméricos, cerâmicos ou compósitos sobre superfícies previamente preparadas que objetiva na maioria das vezes a prevenção contra o desgaste e/ou corrosão e também a recuperação dimensional de superfícies desgastadas. Ligas de Ni-Al são extensivamente empregadas na aspersão térmica para reconstrução dimensional e como camada de ligação como materiais que não se ligam adequadamente à superfície a ser revestida. A baixa dureza e resistência ao desgaste (principalmente em aplicações de reconstrução dimensional) desta liga poderiam ser contornadas pela adição de partículas ou compostos de altas durezas na matéria prima em pó antes da aspersão. Neste trabalho avaliou-se a influência da adição de NbC e do composto cerâmico Al_2O_3+TiO_2 no desempenho ao desgaste de revestimentos de Ni-Al, bem como verificou-se as alterações microestruturais, químicas, e mecânicas decorrentes. Para tanto se adicionou 25%p de NbC ou 25%p do composto Al_2O_3+TiO_2 à liga base de Ni-Al, formando-se dois materiais compósitos: Ni-Al + NbC e Ni-Al + (Al_2O_3 + TiO_2). Utilizou-se microscópio eletrônico de varredura com EDS para caracterizar as matérias primas e os revestimentos produzidos, assim como determinar o mecanismo de desgaste nos ensaios de micro-abrasão tipo “esfera-livre” e “esfera-fixa”. Mediram-se as durezas superficiais e as microdurezas das fases por meio dos ensaios Rockwell Superficial e microdureza Vickers. Avaliou-se a resistência ao desgaste por meio de ensaios de micro-abrasão nas modalidades “esfera-livre” e “esfera-fixa”. As adições dos materiais citados na liga a base de níquel alteraram características microestruturais importantes, como aumento do percentual de óxidos, bem como a composição química e distribuição dos elementos nas camadas formadas; ocorreram também aumentos significativos das durezas e nas resistências ao desgaste dos revestimentos.

Palavras Chaves: Aspersão Térmica; Ni-Al, Al_2O_3+TiO_2; NbC; Desgaste.

SPIRANDELI B. R. **Influence of addition of Al_2O_3 + TiO_2 and NbC coatings on the performance of the Ni-Al base produced by thermal spraying.** 2014. Dissertation (MSc) - School of Engineering of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2014.

ABSTRACT

Thermo Spray is a metallic, polymeric, ceramic and composite coating process applied over a previously prepared surface usually seeking to improve wear and/or corrosion resistance. It is also used to repair worn surfaces restoring the original dimensions. Ni-Al alloys are used as a primer coating to promote the adhesion between surface and incompatible coatings and also extensively in the reconstruction of worn surfaces. The low hardness and wear resistance (when used in reconstruction applications) of this alloy could be improved by the addition of hard particles/composites to the powdered raw material prior to the spray operation. In this work the influence of NbC and Al_2O_3+TiO_2 additions to Ni-Al alloys were evaluated concerning wear performance and the resulting changes in microstructure, chemical and mechanical behavior. The experimental procedure included the preparation of samples of the Ni-Al base alloy with additions of 25wt% of NbC or 25wt% of Al_2O_3+TiO_2, what resulted in two different sprayed composite materials: Ni-Al + NbC e Ni-Al + (Al_2O_3 + TiO_2). SEM with EDS microprobe was used to characterize the raw materials, the sprayed coating samples and the type of wear mechanism occurring in the wear tests of the type “free sphere” and “fixed sphere” micro abrasion that were used to evaluate the wear resistance of the samples. Surface hardness and micro hardness of the different phases in the coatings were evaluated using Rockwell and Vickers micro hardness testing machines respectively. The addition of the hard phases promoted important changes in the Ni-Al base alloy, decreasing the porosity level and increasing the percentage of oxides. Hardness were significantly increased as well as the wear resistance of the coatings.

Key words: thermo spray; Ni-Al, Al_2O_3+TiO_2; NbC; wear

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Pistola de aspersão pelo processo Flame Spray.....	26
Figura 2 -	Representação ilustrativa de um revestimento depositado por aspersão térmica.....	30
Figura 3 -	(a) Cratera de desgaste mostrando o aspecto do modo de Abrasão a dois corpos..... (b) Cratera de desgaste mostrando o aspecto do modo de abrasão a três corpos.....	38
Figura 4 -	Técnicas para medida de partículas com formatos irregulares.....	40
Figura 5 -	Dimensões da calota em um ensaio de micro-abrasão.....	44
Figura 6 -	Ilustração do testes de micro-abrasão com “esfera-livre”.....	6
Figura 7 -	Diagrama de forças atuantes no ensaio de micro-abrasão no equipamento “esfera-livre”.....	46
Figura 8 -	Ilustração do equipamento de ensaio por micro-abrasão com “esfera-fixa”.....	47
Figura 9 -	Fluxograma de procedimentos experimentais.....	49
Figura 10 -	Equipamento de desgaste tipo “esfera-livre”.....	55
Figura 11 -	Equipamento de desgaste tipo “esfera-fixa”.....	56
Figura 12 -	Micrografia eletrônica mostrando as partículas da liga L_1.....	58
Figura 13 -	Micrografia eletrônica mostrando com alta ampliação a superfície de uma partícula da liga L1.....	58
Figura 14 -	Micrografia eletrônica de varredura mostrando das partículas de NbC.....	60
Figura 15 -	Micrografia eletrônica de varredura com maior ampliação de uma partícula do pó de NbC.....	60
Figura 16 -	Micrografia eletrônica de varredura da liga L_2	61
Figura 17 -	Micrografia eletrônica do composto cerâmico Al_2O_3 + TiO_2	62

adicionado para formação da liga L_3.....

Figura 18 - Partículas mistas formadas simultaneamente com Al_2O_3+TiO_2..... 63

Figura 19 - Micrografia eletrônica de varredura da liga L_3..... 64

Figura 20 - Partículas do abrasivo SiC..... 65

Figura 21 - Micrografia eletrônica de varredura usada na determinação do tamanho médio das partículas do abrasivo de SiC..... 65

Figura 22 - Micrografia eletrônica de varredura do revestimento formado na deposição da liga L_1..... 66

Figura 23 - Micrografia eletrônica de varredura com contraste de composição do revestimento formado com a liga L_1..... 67

Figura 24 - Micrografia eletrônica de varredura do revestimento L_2..... 68

Figura 25 - Micrografia eletrônica de varredura da liga L_2 com destaque para as partículas de NbC..... 69

Figura 26 - Micrografia eletrônica de varredura do revestimento L_3..... 70

Figura 27- Microanálise em linha do revestimento L_1..... 72

Figura 28- Mapeamento EDS do revestimento da liga L_1

(a) Composição - legenda de cores.....
(b) Mapeamento para o Ni.....
(c) Mapeamento para o Al.....
(d) Mapeamento para o O.....
(e) Mapeamento para o Mo..... 73

Figura 29 - Microanálise em linha do revestimento depositado com a liga L_2..... 74

Figura 30 - Mapeamento EDS do revestimento L_2

(a) Composição – legenda de cores.....
(b) Mapeamento para o Ni.....
(c) Mapeamento para o Al.....
(d) Mapeamento para o O.....
(e) Mapeamento para o Mo.....
(f) Mapeamento para o Nb..... 75

Figura 31 - Microanálise química em linha do revestimento depositado com a liga L_3 77

Mapeamento EDS do revestimento L_3

Figura 32 - (a) Micrografia eletrônica com contraste de composição do revestimento L_3..... (b) Composição – legenda de cores..... (c) Mapeamento do Ni..... (d) Mapeamento do O..... (e) Mapeamento do Al..... (f) Mapeamento do Mo..... (g) Mapeamento do titânio..... 79

Figura 33 - Micrografia eletrônica de varredura do revestimento L_1 com microdurezas das fases..... 81

Figura 34- Micrografia eletrônica de varredura do revestimento L_2 com identificação das microdurezas das fases..... 82

Figura 35 - Micrografia eletrônica de varredura do revestimento L_3 com identificação das microdurezas das fazes..... 83

Figura 36 - Gráfico do volume de desgaste pela distância de deslizamento no ensaio tipo "esfera-livre" dos revestimentos L_1, L_2 e L_3..... 84

Figura 37- Micrografias eletrônicas de varredura das calotas de desgaste nos testes tipo "esfera-livre" dos revestimentos L_1, L_2, L_3
(a) Calota do revestimento L_1 após 5 minutos de teste.....
(b) Calota do revestimento L_1 após 40 minutos de teste.....
(c) Calota do revestimento L_2 após 5 minutos de teste.....
(d) Calota do revestimento L_2 após 40 minutos de teste.....
(e) Calota do revestimento L_3 após 5 minutos.....
(f) Calota do revestimento L_3 após 40 minutos de teste..... 85

Figura 38 - Microanálises das calotas produzidas nos testes com "esfera-livre" após 40 minutos:
(a) Revestimento L_1.....
(b) Revestimento L_2.....
(c) Revestimento L_3..... 87

Figura 39 - Gráfico do volume de desgaste pela distância de deslizamento no ensaio tipo "esfera-fixa" dos revestimentos L_1, L_2 e L_3..... 88

Figura 40 - Micrografias eletrônicas de varredura das calotas de desgaste nos testes tipo "esfera-fixa" dos revestimentos L_1, L_2, L_3 89
(a) Revestimento L_1 após 5 minutos de teste.....
(b) Revestimento L_1 após 40 minutos de teste.....

(c) Revestimento L_2 após 5 minutos de teste.....
(d) Revestimento L_2 após 40 minutos de teste.....
(e) Revestimento L_3 após 5 minutos de teste.....
(f) Revestimento L_3 após 40 minutos de teste.....

Figura 41 - Calota de desgaste com mecanismo misto de abrasão..... 91

Microanálises das calotas produzidas nos testes com “esfera-fixa” após 40 minutos:
Figura 42 - (a) Revestimento L_1..... 91
(b) Revestimento L_2.....
(c) Revestimento L_3.....

.

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Composição nominal do aço AISI 1020 50

Tabela 3.2 - Composição nominal da liga L_1 50

Tabela 3.3- Composição nominal do composto cerâmico Al_2O_3+TiO_2..... 50

Tabela 3.4 - Parâmetros de aspersão..... 52

Tabela 4.1 - Microanálise da partícula da liga L_1..... 59

Tabela 4.2 - Microanálise da partícula de NbC..... 61

Tabela 4.3 - Microanálise da partícula de Al_2O_3+TiO_2..... 63

Tabela 4.4 - Espessura, porcentual de porosidade, e porcentual de óxidos do revestimento L_1..... 67

Tabela 4.5 - Espessura, porcentual de porosidade, e porcentual de óxidos do revestimento L_2..... 69

Tabela 4.6 - Espessura, porcentual de porosidade, e porcentual de óxidos do revestimento L_3..... 71

Tabela 4.7 - Microdurezas e durezas superficiais dos revestimentos L_1, L_2 e L_3..... 79

Tabela 4.8 - Microdurezas das fases no revestimento L_1..... 80

Tabela 4.9 - Microdurezas das fases no revestimento L_2..... 81

Tabela 4.10 - Microdurezas das fazes no revestimento L_3..... 82

Tabela 4.11 - Tabela 4.11 – Microanálise da calota de desgaste no ensaio com “esfera-livre” do revestimento L_1..... 87

Tabela 4.12 - Tabela 4.12 – Microanálise da calota de desgaste no ensaio com “esfera-livre” do revestimento L_2..... 87

Tabela 4.13 - Microanálise da calota de desgaste no ensaio com “esfera-livre” do revestimento L_3..... 87

Tabela 4.14 - Microanálise da calota de desgaste no ensaio com “esfera-fixa” do revestimento L_1..... 91

Tabela 4.15 Microanálise da calota de desgaste no ensaio com “esfera-fixa” do revestimento L_2..... 92

Tabela 4.16 Microanálise da calota de desgaste no ensaio com “esfera-fixa” do revestimento L_3..... 92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al	Alumínio
Mo	Molibdênio
% p.	Porcentagem em peso
% a.	Porcentagem atômica
SiC	Carboneto de Silício
Fe	Ferro
TiO_2	Dióxido de titânio (titânia)
SiO_2	Dióxido de silício
Al_2O_3	Óxido de alumínio (Alumina)
NbC	Carboneto de nióbio
F_N	Força normal aplicada
p	Peso da esfera
θ_1	Ângulo da amostra com a base do equipamento tipo “esfera-livre”
θ_2	Ângulo calculado a partir dos raios da esfera e do eixo motor no equipamento “esfera-livre”
μ_1	Coeficiente de fricção entre a esfera e a amostra
V	Volume de desgaste
μ_2	Coeficiente de fricção entre a esfera e o eixo motor no equipamento “esfera-livre”
b	Diâmetro da calota formada nos ensaios de micro-abrasão

R	Raio da esfera
P	Pressão de contato entre a esfera e a amostra
v	Velocidade de deslizamento
D	Distância percorrida nos teste
CP	Corpo de provas
~	Aproximadamente

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	23
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.1-	Aspersão térmica.....	25
2.2 -	Processos de Aspersão Térmica por Combustão.....	25
2.2.1-	Processo Flame Powder Spray.....	25
2.2.2 –	Processo Wire Flame Spray.....	26
2.2.3 –	Processo Detonation Gun.....	27
2.2.4 –	Processo High Velocity Oxigen Fuel (HVOF).....	27
2.3 –	Processos Elétricos de Aspersão…….....	28
2.3.1 –	Aspersão a Arco Elétrico…….....	28
2.3.2 –	Processo a Plasma de Arco Transferido…….....	29
2.3.3 –	Aspersão a Plasma de Arco Não-transferido.....	29
2.4 –	Processo Flame Powder Spray – Microestrutura e Propriedades.....	29
2.5 –	Preparação do substrato.....	32
2.5.1–	Limpeza da Superfície.....	32
2.5.2 –	Rugosidade Superficial.....	33
2.5.3 –	Pré-aquecimento do substrato.....	34
2.6 –	Principais Aplicações dos Processos de Aspersão térmica.....	35
2.7 -	Tribologia e Desgaste dos Materiais.....	36
2.7.1-	Mecanismos de desgaste.....	37
2.8 –	Testes e Caracterizações dos Revestimentos.....	39
2.8.1 –	Análises das Matérias Primas.....	40
2.8.2 –	Análises das Propriedades Microestruturais.....	41
2.8.3 –	Análises das Propriedades Mecânicas e Tribológicas.....	42
2.8.3.1 –	Ensaios de Dureza Superficial e Microdureza.....	42
2.8.3.2 –	Ensaios de Desgaste por Micro-abrasão.....	43

2.9 -	Materiais Compostos e Aumento da Resistência.....	47
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
3.1 -	Materiais do Substrato e do Revestimento.....	50
3.2 -	Métodos.....	51
3.2.1 -	Aspersão das ligas.....	51
3.2.2 -	Caracterização dos revestimentos.....	52
3.2.2.1 -	Análises por Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura.....	52
3.2.2.2 -	Microanálises Químicas.....	53
3.2.2.3 -	Durezas e Microdurezas.....	54
3.2.2.4-	Ensaios de Micro-abrasão tipo “esfera-livre” e “esfera-fixa”.....	54
4 -	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
4.1 -	Análises das Matérias Primas Utilizadas nas Aspersões.....	57
4.1.1 -	Morfologia e Composição da Partícula - Liga L_1.....	57
4.1.2 -	Morfologia e Composição da Partícula da Liga L_2.....	59
4.1.3 -	Morfologia e Composição da Partícula da Liga L_3	62
4.1.4 -	Caracterização do Abrasivo de SiC	64
4.2 -	Análise Microestrutural dos Revestimentos.....	66
4.2.1 -	Análise Microestrutural do Revestimento L_1.....	66
4.2.2 -	Análise Microestrutural do Revestimento L_2.....	68
4.2.3 -	Análise Microestrutural do Revestimento L_3.....	70
4.3 -	Análises das Composições Químicas.....	72
4.3.1 -	Microanálise química do Revestimento L_1.....	72
4.3.2 -	Microanálise Química do Revestimento L_2.....	74
4.3.3 -	Microanálise Química do Revestimento L_3.....	77
4.4 -	Dureza e Microdureza dos Revestimentos L_1, L_2 e L_3.....	79
4.5 -	Avaliação do Desempenho ao Desgaste.....	83
4.5.1 -	Testes de micro-abrasão modalidade “esfera-livre”.....	84
4.5.2 -	Testes de micro-abrasão modalidade “esfera-fixa”.....	88

5 - CONCLUSÕES..... 94

6 – BIBLIOGRAFIA..... 96

INTRODUÇÃO

A superfície de um componente mecânico é uma região de fundamental importância, pois, é por meio dela que ocorre o contato com o ambiente e com outros componentes, estando assim sujeita a avarias decorrentes de solicitações triboquímicas (desgaste, corrosão e fadiga). Desgaste é um dos principais problemas que levam ao dano superficial nos materiais. Apesar de não ser um processo catastrófico, reduz paulatinamente a eficiência de um componente durante o trabalho devido a perdas crescentes de potência, aumento do consumo de óleos lubrificantes e de energia e por fim pode levar a prejuízos devido à parada de produção para troca do componente desgastado. O combate ao desgaste apresenta considerável significado econômico, visando-se sempre diminuir a quantidade de paradas para manutenção e reduzir as trocas de componentes desgastados.

A Engenharia de Superfícies desenvolveu-se em decorrência da necessidade de proteger as superfícies de danos causados a elas durante solicitações de trabalhos ou devido a exposições a ambientes corrosivos. Ela se preocupa em desenvolver superfícies tecnologicamente modificadas ou revestidas com novos materiais, de tal maneira que a superfície resultante apresente um desempenho tribológico que os materiais envolvidos não poderiam fornecer isoladamente.

Foram desenvolvidos diversos processos visando ao endurecimento superficial como uma forma de reduzir as perdas por desgaste. Dentre os principais tratamentos de endurecimento destacam-se: PVD (deposição física de vapor), CVD (deposição química de vapor), deposição eletrolítica, nitretação, cementação, boretação e aspersão térmica. Os tratamentos termoquímicos(nitretação, cementação, boretação) apresentam o inconveniente de serem realizados em altas temperaturas (à exceção da nitretação a plasma), e os tratamentos PVD e CVD apresentam custos elevados, produzindo camadas com pequenas espessuras, pouco eficientes contra o desgaste por partículas abrasivas grandes (além do que o tratamento por CVD ser realizado em altas temperaturas). A deposição eletrolítica (cromo duro) produz cromo hexavalente (altamente cancerígeno).

Dessa forma a aspersão térmica destaca-se como uma alternativa adequada, de menor custo e menos severa em termos metalúrgicos aos tratamentos termoquímicos e demais tratamentos de superfície citados. Diversos são os fatores que tornam a aspersão térmica uma

alternativa interessante aos tratamentos já citados: grande diversidade de aplicações possíveis uma vez que a seleção de materiais é praticamente ilimitada, pois qualquer material que funda sem se decompor, seja ele metálico, cerâmico, polimérico ou composto, pode ser termicamente aspergido sobre quase qualquer substrato; os processos de aspersão não impõem aquecimento excessivo aos substratos, evitando transformações metalúrgicas indesejáveis; apresentam possibilidade de revestir peças grandes com geometria complicada, que não poderiam ser revestidas nos outros processos, devido a restrições dimensionais; custo relativamente baixo; alta taxa de deposição de material e facilidade para revestir peças no próprio local de trabalho, com pouca ou nenhuma desmontagem dos componentes. Adicionalmente, a deposição de revestimentos por aspersão térmica leva a uma redução na exploração de minerais escassos e/ou de alto valor como o cobalto, cromo, níquel e outros, uma vez que se pode aplicar o revestimento apenas nas áreas desgastadas, evitando desperdício de recursos.

Neste trabalho utilizou-se uma liga a base de níquel-alumínio auto-aderente de baixa dureza, aplicada para recuperação dimensional de peças submetidas à compressão e desgaste friccional, e como camada de ligação para ligas que não possuem auto-aderência. Esta liga apresenta grande capacidade de aderência e a possibilidade de ser depositada com grandes espessuras (até 6,3mm), porém os revestimentos formados por ela possuem baixa resistência ao desgaste. Uma forma de se aumentar a resistência ao desgaste destes revestimentos seria adicionar à liga elementos de reforço, formando-se assim um composto com matriz metálica (CMM) reforçado com partículas. O reforço pode melhorar a rigidez, a resistência mecânica, a resistência à abrasão, a resistência à fluência, a condutividade térmica e a estabilidade dimensional, originando um revestimento com características mais nobres do que aquele sem reforço. Outra alternativa seria a adição de materiais formadores de fases de alta dureza, como os óxidos metálicos.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da adição de NbC e Al_2O_3+TiO_2 no desenvolvimento da microestrutura (aspecto microestrutural, espessura e teor de óxidos), na composição e distribuição de elementos, na dureza superficial, na microdureza das fases e no desempenho quanto ao desgaste dos revestimentos formados por uma liga auto-aderente a base de Ni-Al. Os materiais de adição foram escolhidos em virtude de suas altas durezas e resistências ao desgaste.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Aspersão Térmica

A aspersão térmica engloba um conjunto de processos nos quais partículas de um material no estado fundido ou semi-fundido são impulsionadas por jatos de gás do processo ou ar comprimido contra um substrato metálico previamente preparado. As partículas colidem contra o substrato se deformando plasticamente e assumindo a forma de "partículas achatadas", comumente chamadas "splats". O material a ser aspergido pode estar na forma de pó ou arame e a forma de aquecimento classifica os processos de aspersão em dois grupos: aquecimento por combustão ou aquecimento elétrico[1].

2.2 – Processos de Aspersão Térmica por Combustão

Os processos que utilizam aquecimento por combustão são: Flame Powder Spray, Wire Flame Spray, High-Velocity Oxy-Fuel e Detonation Gun.

2.2.1 – Processo Flame Powder Spray

O processo Flame Powder Spray utiliza a energia obtida pela combustão dos gases acetileno e oxigênio para fundir o material de adição que se encontra na forma de pó. As partículas do material são fundidas ou semi-fundidas na chama e aceleradas pelos gases do processo ou por ar comprimido em direção ao substrato. A temperatura da chama no processo varia de 2700 a 3100ºC e as partículas podem atingir velocidade de até 100 m/s [2]. O material de adição na forma de pó é alimentado para a tocha a partir de um depósito montado sobre a mesma, sendo que o pó é aspirado ou transportado para a chama pelo fluxo de oxigênio, por gravidade ou por um sistema de alimentação de ar-comprimido. Neste processo a taxa de alimentação do pó varia de 50 a 100 g/min e a taxa de fluxo do gás de transporte de 3 a 5

l/min. O processo se caracteriza por baixas velocidades e temperaturas das partículas, produzindo revestimentos com menores resistências adesivas e coesivas e maiores porcentagens de porosidades quando comparados com os principais processos de aspersão[1, 2]. Na figura 1 apresenta-se um esquema ilustrativo da tocha de aspersão[2].

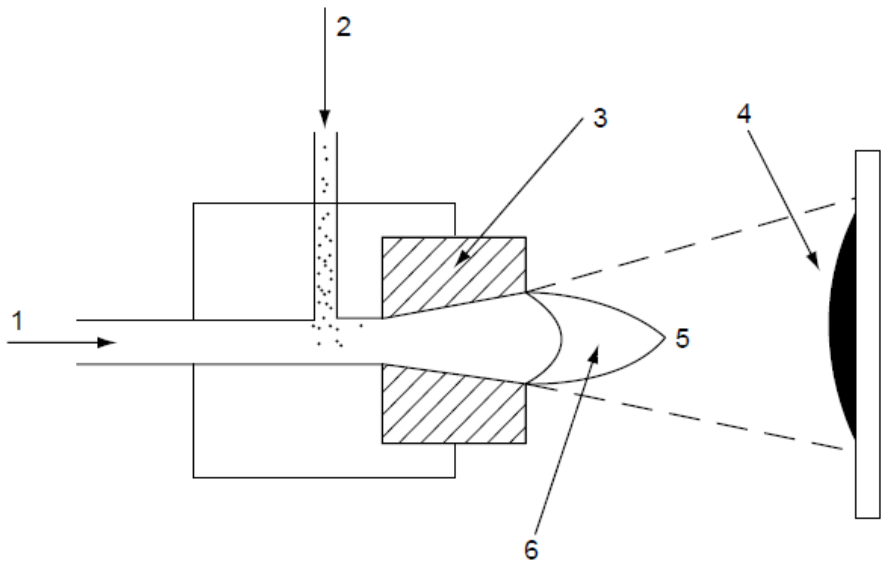


Figura 1 – Esquema ilustrativo da pistola de aspersão por chama com material de aspersão na forma de pó: (1) entrada de combustível e oxigênio, (2) entrada de pó, (3) bico da tocha, (4) revestimento depositado, (5) fluxo de pó, (6) chama [2].

2.2.2 – Processo Wire Flame Spray

O processo Wire flame Spray utiliza material de adição na forma de arame. O arame é alimentado por rolos direcionadores na parte superior da pistola de aspersão, sendo que os rolos são acionados na maioria das vezes por motor elétrico com controle de velocidade que direcionam o arame até a chama onde é fundido. Um jato de ar comprimido atomiza e impulsiona o material fundido ou semi-fundido contra o substrato. Os arames possuem diâmetros que vão de 3 a 6 mm e a taxa de alimentação vai de 40 a 650 g/min[2]. A temperatura da chama e as velocidades das partículas são similares ao processo flame powder spray.

2.2.3 – Processo Detonation Gun

A aspersão por Detonação (Detonation Gun) foi inicialmente desenvolvida na década de 1950 pela Union Carbide, atual Praxair Surface Technology[1,2]. O equipamento de aspersão consiste em um longo tubo refrigerado a água, onde ocorre a mistura de oxigênio, acetileno, e uma carga de pó; a mistura de gases é inflamada (por meio de uma vela elétrica), explode, e expele as partículas de pó contra o substrato, resultando em camadas densas e aderentes devido às altas temperaturas e velocidades das partículas. Nitrogênio é utilizado como gás de purga entre as detonações, e os ciclos de purga, injeção e detonação acontecem em uma freqüência de 3 a 6 Hz; as partículas atingem velocidades até 800 m/s[1,3]. Os revestimentos obtidos por este processo geralmente apresentam durezas, densidades e resistências ao desgaste superiores aos obtidos por processos como HVOF e Plasma Spray[4,5,6].

No processo de aspersão por detonação não se obtém uma camada contínua de uma só vez, mas cada explosão forma um círculo de revestimento de aproximadamente 25 mm de diâmetro que deve ser continuamente sobreposto para a formação da camada. Revestimentos obtidos por este processo apresentam níveis de porosidade inferiores a 0,3%[6].

2.2.4 – Processo High Velocity Oxygen Fuel (HVOF)

O processo HVOF foi desenvolvido no fim da década de 1950 pela Union Carbide e aplicado industrialmente no final de 1970, tornando-se atualmente a técnica padrão para aspersões de carbonetos na indústria aeroespacial, em substituição da técnica de cromo eletrolítico, que gera como resíduo cromo tetravalente, altamente cancerígeno[7]. O processo é semelhante à aspersão por detonação, com a diferença de que é um processo contínuo. Apresenta melhores condições para a aspersão de carbonetos quando comparado com o processo a plasma, pois utiliza temperaturas de chama bem menores (2500 a 3100ºC[1]), diminuindo a degradação das partículas aspergidas durante o vôo. O processo HVOF baseia-se na transferência de energia térmica e cinética pela fusão e aceleração das partículas do pó em direção ao substrato[1,8]. Nele um gás combustível (propano, propileno, metil-acetileno-propadieno, hidrogênio ou querosene) entra em combustão na presença de gás oxigênio a alta pressão, gerando um jato de gás com velocidades supersônicas (1600 a 2000 m/s no bocal de

saída) impulsionando as partículas fundidas ou semi-fundidas com velocidades em torno de 550 a 800 m/s [1].

Esta técnica permite a obtenção de revestimentos com altas densidades, altas adesões aos substratos, boas resistências de ligações e baixos níveis de porosidade (máx 1%) e de óxidos em comparação aos processos flame spray e plasma [9].

2.3 – Processos Elétricos de Aspersão Térmica

A aspersão com aquecimento elétrico compreende os processos a arco elétrico, plasma de arco transferido e plasma de arco não-transferido.

2.3.1 – Aspersão a Arco Elétrico

Na aspersão por arco elétrico dois arames são movidos de forma automática e independente até se encontrarem em um ponto determinado. O encontro dos arames abre um arco elétrico que os leva à fusão e um gás atomiza as partículas fundidas e as impulsiona contra o substrato.

A temperatura de fusão do arco é bastante superior à temperatura de fusão das ligas aspergidas, devendo-se ter o cuidado para que o material não atinja seu ponto de volatilização. Apesar das altas temperaturas atingidas no arco, o substrato apresenta menor aquecimento do que no processo flame powder spray, devido à ausência dos gases de combustão[10]. As altas temperaturas das partículas podem levar ao estabelecimento de ligação metalúrgica, zona de difusão ou ambas as coisas após o impacto com o substrato, dando origem a pequenas zonas “soldadas” e resultando em um revestimento com alta resistência adesiva e coesiva, podendo atingir 70 MPa para camadas de ligação metálica (Ni-Al-Mo)[2]. Este processo apresenta níveis de porosidade menores do que o processo flame powder spray por exemplo, sendo comuns porcentuais de porosidade entre 1 e 5,7% [11].

2.3.2 – Aspersão a Plasma de Arco Transferido

O processo a plasma de arco transferido une soldagem e aspersão térmica: durante a aspersão uma corrente secundária é estabelecida entre o eletrodo da tocha e o substrato ocorrendo fusão superficial do mesmo. Esta corrente do arco secundário controla a fusão do substrato e a profundidade de penetração. O material de aspersão pode estar na forma de arame ou de pó. A ligação estabelecida entre o substrato e o revestimento é do tipo metalúrgica, os revestimentos apresentam altas densidades[12], altas resistências adesivas e coesivas (atingindo 80 MPa), além de um nível de porosidade inferior a 1%[13].

2.3.3 – Aspersão a Plasma de Arco Não-Transferido

No processo a plasma de arco não-transferido o material de adição na forma de pó é fundido por um arco plasma. No processo um arco elétrico não transferido é constringido entre um eletrodo de tungstênio coaxialmente alinhado e um bocal de constrição. A zona central do plasma é formada por um gás inerte (argônio ou nitrogênio) envolvido por um gás inerte de proteção (argônio, hélio, nitrogênio, hidrogênio ou misturas). As velocidades de saída dos gases na pistola podem chegar a mais de 800 m/s enquanto as velocidades das partículas ficam entre 300 m/s e 500 m/s [14].

2.4 – Processo Flame Powder Spray – Microestrutura e Propriedades

Revestimentos termicamente aspergidos produzem estruturas tipicamente lamelares, formadas por “splats”, partículas não fundidas, poros, inclusões de óxidos, trincas e interfaces de ligação[1,2,15]. A figura 2 ilustra um esquema da microestrutura desse tipo de revestimento.

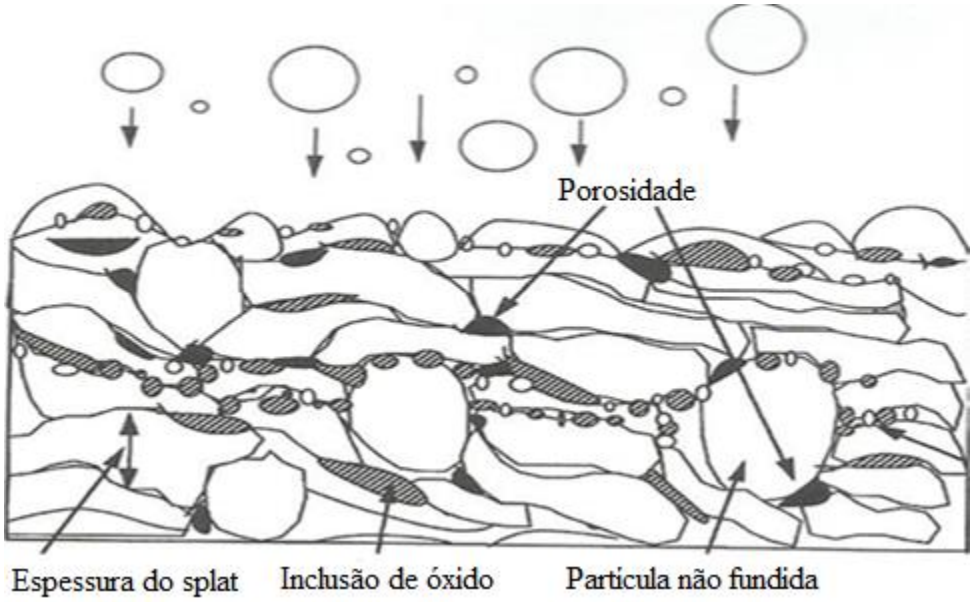


Figura 2 – Ilustração de um revestimento depositado por aspersão térmica. A heterogeneidade da camada aspergida é evidente, constituída por poros, óxidos e partículas não fundidas[1].

"Splat" é o termo usado para descrever a partícula fundida ou semi-fundida após o impacto com uma superfície previamente preparada, onde a mesma adquire uma forma achatada, característica deste tipo de revestimento. Uma grande quantidade de "splats" sobrepostos vão se solidificando e aderindo uns aos outros, formando as camadas contínuas do revestimento. Os "splats" são as unidades estruturais básicas destes revestimentos[1]. As gotas do material de aspersão chegam à superfície do substrato no estado fundido ou semi-fundido e geralmente possuem formato esférico e ao se chocarem com o substrato sofrem espalhamento e vão preenchendo os interstícios da camada em formação. A estrutura do "splat" é indicativa do grau de fusão das partículas durante o vôo e permite afirmar que as gotículas atomizadas ainda não tinham solidificado antes do impacto; o grau de fusão destas partículas no momento do impacto determina em grande parte a coesão, grau de porosidade e demais propriedades dos revestimentos[16]. A ligação das partículas ao substrato se dá por meio de três mecanismos: ancoramento mecânico, que acontece no momento do impacto das partículas fundidas e aceleradas contra o substrato; ligação metalúrgica, que é função essencialmente do material de aspersão e da fonte de calor e consiste na difusão atômica de material da camada em formação em direção ao revestimento; e ligação física, advinda das forças de Van der Waals, onde as ligações entre as moléculas são estabelecidas por meio de interações entre dipolos elétricos[17].

A estrutura deste tipo de revestimento se forma por um processo que apresenta alta taxa de resfriamento, sendo que a partícula perde calor ao se chocar com o substrato e se solidifica de forma extremamente rápida, podendo resultar numa série de estados do material, desde uma estrutura amorfa até uma estrutura metaestável. Isso significa que as altas taxas de resfriamento levam a “splats” com características internas altamente anisotrópicas[18].

Os óxidos aparecem nos revestimentos geralmente em tons de cinza escuro, com formato alongado, paralelos à superfície do substrato. Eles são produzidos devido à interação da partícula fundida com a atmosfera: um maior tempo de permanência na atmosfera e/ou uma maior temperatura das partículas elevam a quantidade de óxidos nas camadas. Óxidos tendem a aumentar a dureza dos revestimentos, mas uma rede abundante e contínua de óxidos pode provocar falhas coesivas [19]. A quantidade de óxidos na camada pode ser minimizada por uma escolha adequada de parâmetros: uso de gás inerte, redução da temperatura média das partículas (por meio da redução da capacidade calorífica do jato de aspersão), redução do tempo de permanência das partículas em contado com o ar (por meio da redução da distância de aspersão), aumento da velocidade do jato de partículas aspergidas ou redução da temperatura do substrato/revestimento, e utilização de pó com tamanho de partícula adequado, pois partículas maiores possuem uma área de superfície bastante inferior à proporção de volume, o que minimiza a quantidade de óxido formada[1].

Certo nível de porosidade é comum em revestimentos aplicados por aspersão térmica. Revestimentos não fusíveis apresentam normalmente de 10 a 20% de porosidade[2,20,21], mas com a otimização dos parâmetros de aspersão alguns pesquisadores obtiveram revestimentos com níveis menores (entre 3 e 7%)[11,]. O nível de porosidade de um revestimento é influenciado pela distância de aspersão, taxa de alimentação de pó e pelo processo de aspersão utilizado. O aumento nos níveis de porosidade diminui a condutividade térmica e o módulo de elasticidade dos revestimentos[22].

Também é comum a presença de microtrincas induzidas pelas tensões de resfriamento durante a solidificação. Estas microtrincas ocorrem com maior frequência em revestimentos cerâmicos, não sendo observadas em materiais metálicos, uma vez que nos mesmos a deformação térmica é acomodada pela deformação plástica.

A ligação entre o revestimento e o substrato e a coesão entre as lamelas são afetadas por diversos fatores, como por exemplo: tensão interna residual, fusão localizada entre as

superfícies de contato das partículas e entre o substrato e partículas adjacentes, forças atrativas de nível atômico (forças de Van der Waals) [1].

2.5 – Preparação do Substrato

A preparação adequada do substrato é uma etapa crucial do processo de revestimento por aspersão térmica, uma vez que o principal mecanismo de aderência é o ancoramento mecânico. Ela compreende os passos de limpeza, criação de rugosidade superficial (texturização), pré-aquecimento da superfície e aplicação de camada de ligação, este último sendo necessário para uma eficiente adesão de ligas não auto-aderentes [1,2,23].

2.5.1 – Limpeza da Superfície

O processo de limpeza tem como objetivo a remoção de gorduras, óleos, graxas etc. A presença destes elementos entre o substrato e o revestimento minimiza o contato metal-metal diminuindo a resistência adesiva. Uma superfície limpa ao receber um revestimento por aspersão térmica apresenta melhor contato inter-atômico e possíveis interações metalúrgicas entre o substrato e as partículas aspergidas[1]. A limpeza é feita basicamente de duas formas: química e mecânica. Dentro destas duas grandes áreas pode-se destacar: vapor desengraxante, baking (cozimento), limpeza ultrassônica, brunimento a vapor, jateamento a vapor, jateamento abrasivo úmido, brunimento liquido e jateamento abrasivo seco.

O vapor desengraxante é usado para remover óleos, graxas e outros compostos orgânicos. É um processo rápido, econômico e eficiente. Primeiramente a superfície é limpa em um solvente sendo em seguida colocada em uma máquina de desengorduramento a vapor[24]. Os principais solventes utilizados neste procedimento são: tricloro-etileno, methil-ethil-cetona, acetona, e soluções contendo acido acético [2,24]. O cozimento é utilizado quando o vapor desengraxante não surte efeito em materiais porosos, então “cozinha-se” a superfície da peça entre 315 e 345ºC durante algumas horas para remover a impregnação de óleo[1]. Limpeza ultra-sônica pode ser usada para remover contaminantes alojados em áreas escondidas da

superfície do material, como grãos residuais aprisionados após jateamento abrasivo[25]. Os processos de brunimento a vapor, jateamento a vapor, jateamento abrasivo úmido e brunimento líquido são aplicados por meio de soluções aquosas contendo abrasivos que são impulsionados contra a peça por jatos de ar. O material abrasivo mais indicado para estes procedimentos é o óxido de alumínio com granulação de 200 US Mesh. São bastante eficientes para retirar rebarbas leves, pinturas, graxas e óleos [1,23]. O jateamento abrasivo a seco é um processo mais severo de limpeza do que o brunimento a vapor, sendo usado para remover revestimentos antigos, carepas, tintas e rebarbas, produtos de corrosão e óxidos. Neste processo, partículas abrasivas são impulsionadas por jatos de ar comprimido a alta pressão contra a superfície do substrato. Este tem sido o modo predominante de preparação de superfícies desde os primórdios dos processos de aspersão térmica [1, 2, 23,26].

2.5.2 Rugosidade Superficial

A segunda etapa de preparação do substrato é a obtenção de rugosidade superficial ou texturização, a fim de facilitar o ancoramento mecânico dos “splats” e eliminar os planos preferenciais de cisalhamento que existem nas camadas depositadas. Um procedimento cuidadoso nesta etapa talvez seja o passo mais importante para se conseguir uma boa adesão do revestimento ao substrato. Muitas vezes a rugosidade necessária à boa adesão já é obtida durante o jateamento abrasivo de limpeza, quando este é usado[26].

Algumas Normas nacionais discorrem sobre aspectos relativos à avaliação da rugosidade superficial, como por exemplo a ABNT NBR 6405[27] e a N-2568 da Petrobrás[28]. Elas definem alguns parâmetros micro-geométricos importantes para avaliação, a saber: rugosidade média (Ra), rugosidade média parcial (Rz), e máxima distância pico vale (Ry). Ra é a média dos valores absolutos das ordenadas de afastamento dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do percurso de medição; Rz é a média aritmética de cinco valores de rugosidade parcial, definida como a soma dos valores absolutos dos pontos de maior afastamento acima e abaixo da linha média. Este valor corresponde à altura entre os pontos máximos e mínimos do perfil; Ry é o maior valor das rugosidades parciais que se apresentam no percurso de medição, em outras palavras, é a soma da máxima altura e profundidade de rugosidade dentro do comprimento de avaliação. O parâmetro geralmente

avaliado é Ry, e a Norma Petrobrás N-2568 estabelece que a superfície do substrato após obtenção de rugosidade deve apresentar um valor de rugosidade Ry entre 75µm e 120µm[28].

São três os principais métodos utilizados para a obtenção desta rugosidade: processo mecânico (ou de macro-rugosidade), jateamento abrasivo a seco e aplicação de camada de ligação[1]. O processo mecânico consiste basicamente em se realizar sulcos ou roscas de usinagem no corpo a ser revestido, pois as ranhuras usinadas são eficientes em promover o ancoramento mecânico do revestimento, permitindo assim a deposição de maiores espessuras de camadas.. Geralmente este processo é acompanhado também por jateamento abrasivo[1]. No jateamento abrasivo as partículas abrasivas são impulsionadas contra a superfície do substrato em velocidades relativamente altas; o impacto das partículas angulares cria pequenas irregularidades no substrato, deformando plasticamente a superfície da peça[29]. A aplicação de uma camada de ligação consiste na deposição de ligas com características especialmente desenvolvidas para este tipo de operação e que possuam boas afinidades com os materiais dos substratos. As ligas utilizadas são auto-ligantes, isto é, elas estabelecem reações com o substrato dando origem a microscópicas camadas do material ligadas de formas física, inter-atômica ou por difusão. Em decorrência da boa adesão e coesão destas ligas são aplicadas na recuperação dimensional de peças de aço e ligas de níquel desgastadas (tais como barramentos de máquinas, anéis de desgaste e peças ajustadas sobre pressão[30]), podendo ser depositadas grandes espessuras de camadas (até 6,3 mm) Este mecanismo de ligação independe da existência de rugosidade superficial, o que é significativo quando o substrato é um aço endurecido, difícil de deformar plasticamente[31]. Camadas formadas por estas ligas aceitam operações de usinagem e retificação sem apresentarem destacamento[1].

Antes da aplicação do revestimento é necessário ainda remover cantos vivos com ângulos agudos e bicos afiados, caso existam, pois estes dificultam a aspersão, uma vez que a adesão se torna menor devido às altas concentrações de tensões térmicas nos interiores dos revestimentos aspergidos [32].

2.5.3 – Pré-aquecimento do substrato

O pré-aquecimento tem como objetivo proporcionar a queima e volatilização de graxas, óleos e da umidade que ficam retidos na superfície do metal, e favorecer a redução de

tensões internas, melhorando a adesão do revestimento. No momento da colisão das partículas com o substrato, ocorre um resfriamento rápido seguido pela contração do material depositado. Por outro lado, o substrato aquece após a absorção da energia cinética do impacto e da energia transmitida pela chama ou plasma. Assim, o pré-aquecimento pode reduzir ou distribuir estas tensões térmicas na interface substrato-revestimento[27]. Entretanto, expor o substrato a altas temperaturas por tempos prolongados podem resultar na produção de espessas camadas de óxidos[28].

O aquecimento pode ser realizado pela chama da própria pistola de aspersão térmica, por um maçarico especial de aquecimento (maçarico "chuveiro") ou em forno. As temperaturas recomendadas para o substrato dependem das ligas que serão aspergidas, mas geralmente se encontram na faixa de 90 a 150°C para ligas não-fusíveis e 200 a 300ºC para ligas fusíveis[30,32].

2.6 – Principais Aplicações dos Processos de Aspersão Térmica

Existem diversas atividades nos setores industriais que fazem uso dos processos de aspersão térmica, tais como: aeroespacial[33]; automotivo[34]; químico e petroquímico[35]; biomédico, ortopédico e odontológico[36]; vidros e cerâmicos; infra-estrutura marinha[37] e terrestre; revestimento de sacrifício; materiais e dispositivos eletrônicos; indústrias têxtil e de plásticos[26]. Em geral os revestimentos são aplicados com os seguintes objetivos: prevenção ao desgaste; reparos dimensionais; isolamento térmico; resistência à corrosão; resistência à oxidação; lubrificação e baixa fricção de superfícies e blindagem eletromagnéticas [2].

No campo automotivo uma das aplicações mais promissoras da aspersão térmica consiste no desenvolvimento de revestimentos para os interiores dos cilindros dos blocos do motor. Revestimentos para este tipo de aplicação devem apresentar baixo coeficiente de atrito e baixo desgaste contra o anel do pistão além de boa resistência a choques térmicos. Além destas, podem-se destacar a deposição de revestimento (molibdênio) para prevenir escoriações em pistões de alumínio, revestimentos em anéis de pistões, em girabrequins, e em engrenagens de transmissão traseira[2].

Revestimentos para barreira térmica (TBCs –Thermal Barriers Coatings) aplicados pelo processo de deposição a plasma tem sido largamente usados no setor aeroespacial, tanto civil quanto militar[2]. O revestimento usado para barreira térmica consiste num material cerâmico ligado ao substrato por uma camada de ligação metálica. A camada cerâmica em geral é composta por zircônia (ZrO_2) estabilizada com Itria (Y_2O_3), enquanto a camada de ligação metálica é uma liga MCrAlY, onde o metal geralmente é níquel ou cobalto[38].

Adicionalmente, os processos de aspersão possuem diversas outras aplicações tecnológicas, como em revestimentos biomédicos para implantes ortopédicos ou dentários, recuperações dimensionais de peças desgastadas em serviço, circuitos eletrônicos, indústria química (onde têm sido testados com sucesso) e têxtil[2].

2.7 - Tribologia e Desgaste dos Materiais

Tribologia é um campo da ciência definido em 1965 por uma comissão criada pela Economic Cooperation and Development e diz respeito ao estudo das relações entre atrito, desgaste e lubrificação de superfícies interagindo por meio de movimentos relativos. O termo tribologia deriva da palavra grega “tribos”, que significa deslizamento, atrito, e a ciência tribologia trata de problemas de grande importância econômica como manutenção, confiabilidade e desgaste de equipamentos dos mais variados tipos, desde eletrodomésticos até naves espaciais [39].

Uma definição abrangente de desgaste , segundo Stachowiak, seria o dano a uma superfície sólida envolvendo a perda progressiva de material devido ao movimento relativo entre duas superfícies ou à presença de partículas abrasivas entre duas superfícies ou, ainda, uma superfície e estas partículas[40]. A norma DIN 50320 nos dá uma definição mais sucinta: desgaste é a perda progressiva de material da superfície de um corpo sólido, líquido ou gasoso[41].

2.7.1 - Mecanismos de Desgaste

De acordo com Zum Gahr, são 4 os tipos básicos de desgaste: abrasivo, adesivo, por fadiga de superfície e reação triboquímica[42].

O desgaste abrasivo pode ser definido como a remoção de material causada pela presença de partículas duras movendo-se entre duas superfícies em movimento relativo[42]. A literatura descreve dois mecanismos (ou modos) básicos de desgaste abrasivo: abrasão a dois corpos e abrasão a três corpos [39,43] podendo ocorrer também um mecanismo misto de abrasão, onde se observam características destes dois modos de desgaste. As partículas abrasivas podem ser detritos, óxidos metálicos ou pó presente entre as superfícies em contato. Na prática o desgaste abrasivo ocorre em terraplanagem, mineração, beneficiamento mineral, agricultura, produção de alimentos e combustíveis e muitas outras situações.

O termo modo (ou mecanismo) de desgaste abrasivo se refere à maneira como as partículas de desgaste interagem com a superfície de contato. Consideram-se três modos básicos de desgaste abrasivo: abrasão a dois corpos e abrasão a três corpos[39] e mecanismo misto. No modo de desgaste abrasivo a dois corpos (abrasão por riscamento) as partículas do abrasivo aderem firmemente em uma das superfícies em contato riscando a outra superfície, agindo como uma ferramenta de corte e produzindo uma série de riscos finos e paralelos na superfície da amostra[44]. No modo de desgaste abrasivo a três corpos (abrasão por rolamento) as partículas do abrasivo não se incorporam à superfície da esfera, rolando livremente entre as duas superfícies e produzindo uma superfície fortemente deformada e sem evidencias de direcionalidade[43,44,45,46]. Em ensaios de desgaste em micro-escala de amostras de aço ferramenta, Trezona et. al. observam ainda que em situações com cargas de valores intermediários e/ou baixas concentrações de abrasivos em relação àquelas usadas nos ensaios onde se obtiveram abrasão a dois ou a três corpos proporcionam crateras de desgaste com caráter misto, com a presença simultânea dos dois modos de abrasão[45]. A maioria dos problemas de desgaste abrasivo que surgem na agricultura e em equipamentos industriais é de abrasão a três corpos, enquanto a abrasão a dois corpos é encontrada principalmente em operações de remoção de material[46].

As figuras 3(a) e 3(b) mostram os aspectos característicos das superfícies onde se observa abrasão a dois e a três corpos, respectivamente.

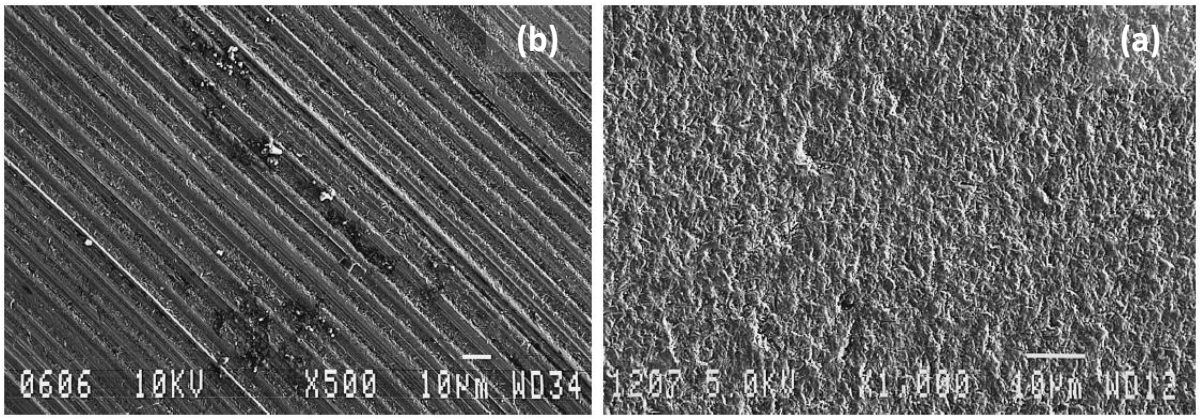


Figura 3 – Crateras de desgaste formadas em ensaios de micro-abrasão de aço ferramenta temperado e revenido: A figura 3(a) mostra o aspecto do modo de abrasão a dois corpos e a figura 3(b) do modo de abrasão a três corpos[45].

O modo de desgaste abrasivo tem efeito fundamental na taxa de desgaste de um tribosistema[47]; o desgaste apresenta magnitude menor para o modo de abrasão a três corpos, em relação ao modo de abrasão a dois corpos. Isso ocorre porque o modo de abrasão a dois corpos tem que competir com outros mecanismos, como por exemplo o mecanismo de desgaste adesivo[39], já partículas em rolamento ou deslizamento livres causam menor perda por desgaste, uma vez que apenas uma pequena porção de abrasivo tem ação efetiva no desgaste devido a variação no ângulo de ataque das partículas[42]. Há evidências de que o modo de abrasão a três corpos conduza a resultados de testes mais reprodutíveis, enquanto o modo de abrasão a dois corpos tenda a produzir testes menos reprodutíveis[48]. Extrusora de processamento de plásticos e dentes de britadores são exemplos de equipamentos sujeitos a desgaste no modo de abrasão a três corpos.

Desgaste por adesão é uma forma grave de desgaste caracterizada por altas taxas de desgaste e grande instabilidade no valor do coeficiente de atrito. Corpos deslizando em contato podem ser rapidamente danificados pelo desgaste adesivo, sendo que em casos mais graves o movimento pode ser impedido por valores muito grandes de coeficientes de atrito[39]. Neste tipo de desgaste ocorre transferência de metal de uma superfície para a outra durante o movimento relativo; uma vez que as superfícies dos materiais não são perfeitamente lisas, mas possuem asperezas que levam os materiais a estarem em contato somente em pequenos pontos, nos quais ocorrem altas tensões, pois a área real de contato é muito menor do que a área aparente, podendo levar a deformação plástica e adesão localizada dos materiais [42,49]. Esse tipo de desgaste ocorre entre materiais metálicos, cerâmicos, poliméricos ou compósitos.

Fadiga de superfície pode ser definida como a formação e propagação de uma trinca causada por carregamentos repetitivos e alternados de superfícies sólidas. Contato por rolamento e/ou deslizamento de sólidos ou o desgaste por impacto de partículas líquidas em superfícies sólidas também podem causar fadiga na superfície[42]. As superfícies reais não possuem planicidade perfeita, mas são formadas por vários picos e vales. Durante o contato com outras superfícies as tensões reais atuantes nas áreas reais de contato (inferior à área total da superfície) são tão elevadas que podem se aproximar do limite elástico dos materiais envolvidos. Quando isto ocorre podem surgir pites, lascas (ou cavidades) e trincas sub-superficiais de fadiga que iniciam e propagam até a superfície, produzindo uma partícula de desgaste[50].

Desgaste tribo-químico é aquele em que ocorre contato com atrito entre duas superfícies sólidas que reagem com um ambiente corrosivo, que pode ser gasoso ou líquido. O processo de desgaste se desenrola com a contínua remoção de material e formação de nova camada de reação no contato entre as superfícies. O desgaste tribo-químico pode ser dividido em quatro categorias[42]:

1- Contato metálico entre as asperezas da superfície com camadas de remoção do metal durante a adesão;
2- Reações químicas dos metais com o meio podem resultar em camadas protetivas na superfície que reduzem o contato metálico;
3- Trincas nas camadas protetoras resultantes da alta pressão localizada ou de micro-fadiga causada por partículas de desgaste não metálicas;
4- A ação abrasiva pode tornar ásperas as superfícies de contato, ao que se segue nova formação de camada protetora tornando a superfície lisa novamente.

2.8 – Testes e caracterizações dos revestimentos

Revestimentos com qualidade obtidos por aspersão térmica requerem entendimento, desenvolvimento e utilização adequada de métodos de teste e caracterização. Devido ao fato da microestrutura ser lamelar e altamente anisotrópica, podem ocorrer grandes variações nas propriedades numa mesma região do revestimento, o que torna importante a análise microestrutural e mecânica dos depósitos. A análise pode ser feita por meio de microscópios

ópticos ou eletrônicos de varredura, este último se destacando em função da grande quantidade de informações que pode fornecer por meio de uma única análise (morfologia e composição química). As propriedades mecânicas de dureza, microdureza, e resistência ao desgaste são importantes na medida em que determinam as condições de trabalhos permissíveis às camadas depositadas e podem ser estimadas por meio de ensaios já bem estabelecidos.

2.8.1 – Análises das Matérias Primas

As análises das partículas dos pós de aspersão podem ser efetuadas por diversos processos, mas a microscopia é considerado o método mais preciso de análise do tamanho e forma da partícula, pois as partículas individuais são observadas e medidas uma a uma. Tanto a forma quanto o tamanho são considerados características primárias dos pós e propriedades comportamentais tais como a taxa de fluxo, a densidade aparente, compressibilidade, e sinterização, são influenciados por elas[51].

As dimensões das partículas são muitas vezes caracterizadas pelos diâmetros médios (Figuras 4 a–f), que correspondem à soma dos diâmetros dividida pelo número de partículas[2]; vários diâmetros podem ser considerados para a caracterização: diâmetro de Ferret (Fig. 4a), diâmetro de Martin (Fig. 4b), diâmetro da área de projeto (Fig. 4c), dimensão superior (Fig. 4d), diâmetro do perímetro (Fig. 4e) e interceptação horizontal máxima(Fig. 4f) . o diâmetro de Ferret é em geral o mais utilizado, e pode ser definido como o comprimento máximo da partícula traçado em uma direção fixa[51]. A figura 4 (a-f) ilustra algumas técnicas utilizadas na determinação dos tamanhos.

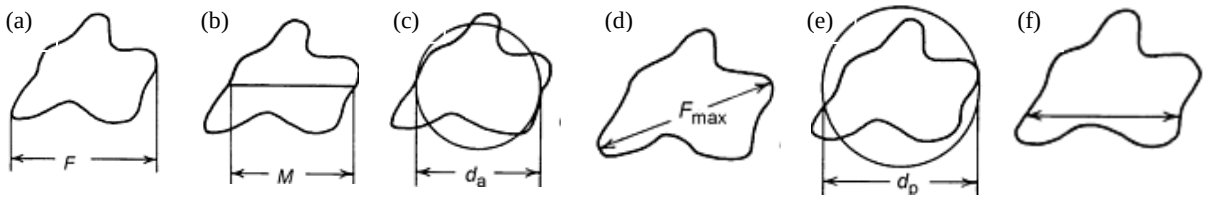


Figura 4 – Técnicas para medidas dos tamanhos de partículas de formatos irregulares[51].

2.8.2 – Análise das Propriedades Microestruturais

A análise microestrutural consiste na observação da seção transversal ou longitudinal da camada por meio de microscópios ópticos ou eletrônicos (MEV, MET) com o objetivo de determinar e quantificar[2]:

- A presença de poros, óxidos, e segundas fases;
- A presença de trincas e micro trincas;
- Evidências de destacamento;
- Determinação da espessura do revestimento;
- Determinação da composição química por meio da microanálise em microscópio eletrônico de varredura;
- Determinação do volume ou massas removidos em ensaios de desgaste.
- Observação da morfologia de pequenos cristais (MET).

O processo de preparação de amostras aspergidas para análise metalográfica deve ser muito cuidadoso, pois devido às características intrínsecas ao próprio revestimento podem ocorrer trincas, delaminação, arrancamento, deformações e incrustações de materiais de polimento. É comum um mesmo revestimento conter lamelas com altas e baixas durezas, sendo necessária a aplicação de diferentes técnicas de polimento. É extremamente difícil preparar uma amostra de um revestimento termicamente aspergido que preserve a verdadeira estrutura da camada, pois o processo de preparação (corte, lixamento e polimento) invariavelmente insere porosidade artificial, principalmente em revestimentos frágeis como é o caso dos cerâmicos[52,53].

O microscópio óptico é usado de forma rotineira. Ele fornece informações básicas sobre as microestruturas do revestimento e do substrato e permite observar a presença de:

• vazios;

• partículas não fundidas;

• deformação (mecânica ou térmica) do substrato e do revestimento;

• fases diferentes no revestimento, tais como metal e cerâmica em um revestimento de cermet;

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza feixes de elétrons com energias de até 50 keV e diâmetros de feixe de até 5 nm para análise da morfologia da camada. As amostras de MEV devem ter superfícies condutoras, para tanto se necessário pode-se recobrir a superfície da mesma com ouro ou carbono. A análise por MEV permite[2]:

- Observação isolada de uma única lamela (ou "splat");
- Observação da superfície de fratura de um revestimento degradado por fadiga térmica ou desgaste;
- Mapeamento, eterminação pontual e em linha da composição química (por meio de análise EDS).

2.8.3 – Análises das Propriedades Mecânicas e Tribológicas

Algumas propriedades mecânicas e tribológicas são rotineiramente avaliadas no controle de qualidade do revestimento depositado, como por exemplo a dureza superficial, microdureza e resistência ao desgaste.

2.8.3.1 – Ensaios de Dureza Superficial e Microdureza

A avaliação das durezas superficiais de revestimentos aspergidos tem grande importância prática, pois se pode relacionar esta propriedade com outras como desgaste, fadiga e corrosão. O método da indentação é utilizado para avaliar esta propriedade: são realizadas indentações com penetrador padrão de diamante escolhendo-se uma carga determinada.

É comum uma grande variação nos valores das medidas de durezas de revestimentos depositados por aspersão térmica devido às características altamente anisotrópicas destes revestimentos, que possuem estrutura lamelar com a presença de poros e óxidos. Utilizam-se ensaios de micro ou de macrodureza. Os ensaios de microdureza são aplicados para a medição de fases isoladas na estrutura lamelar, enquanto os de macrodureza (dureza superficial) fornecem uma medida representativa da dureza do revestimento como um todo.

Revestimentos depositados por aspersão térmica possuem superfícies um pouco ásperas em relação a materiais forjados e fundidos. Esta rugosidade deve ser minimizada com

o uso de lixas antes do ensaio de macrodureza. Para o ensaio de microdureza as amostras devem passar obrigatoriamente por preparação metalográfica (lixamento e polimento).

2.8.3.2 – Ensaios de desgaste por micro-abrasão

São muitas as situações industriais (exploração de petróleo, equipamentos de papel e celulose, equipamentos de usinas sucroalcooleiras e moedores de carvão) que submetem os mais diversos materiais (inclusive revestimentos depositados por aspersão térmica) a condições de desgaste com altas cargas e presença de partículas abrasivas de diversos tamanhos e formas. Desta forma é importante determinar o desempenho quanto ao desgaste dos materiais em testes que simulem os mecanismos de desgaste encontrados nestas situações. Isto pode ser feito através de ensaios de desgaste por micro-abrasão.

Ensaios de desgaste por micro-abrasão podem ser divididos basicamente em dois tipos, a depender do equipamento de teste utilizado: micro-abrasão tipo “esfera-livre” e micro-abrasão tipo “esfera-fixa”. Testes de micro-desgaste foram desenvolvidos para a avaliação do desempenho frente ao atrito e desgaste de revestimentos finos em laboratório. Eles podem ser utilizados para a avaliação de um grande número de camadas protetoras, como películas poliméricas, revestimentos cerâmicos finos, revestimentos metálicos, revestimentos termicamente aspergidos de grande espessura e materiais em geral. Além da avaliação quanto ao desgaste estes ensaios são também usados para medições precisas das espessuras de revestimentos finos [47,54,55]. Estes ensaios consistem basicamente em uma esfera que, impulsionada por um eixo acionado eletricamente, gira em contato com a amostra que se deseja avaliar, criando na região de contato uma calota com as dimensões ilustradas na figura 5. Esta cratera pode ter seu diâmetro medido para o cálculo do volume de desgaste [47,56].

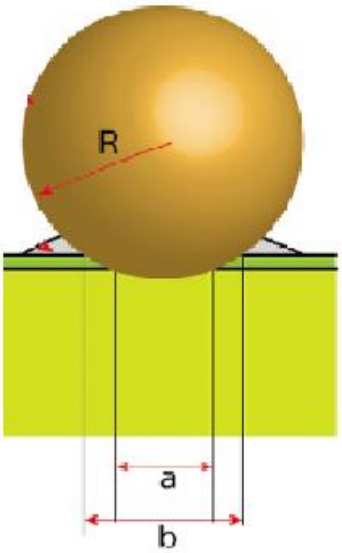


Figura 5 – Dimensões da calota no ensaio de micro-abrasão. Na ilustração ***a*** é o diâmetro interno da calota, ***b*** o diâmetro externo e ***R*** o raio da esfera[56].

O ensaio de micro-abrasão modalidade "esfera-livre" é um teste de desgaste em micro-escala onde é introduzida uma solução abrasiva entre a esfera que gira e a amostra testada. O carregamento se resume unicamente na força normal exercida pela esfera sobre a amostra. Os abrasivos mais utilizados nos testes são SiC[47,57,58], alumina e diamante[59]. A figura 6 ilustra o equipamento de micro-abrasão tipo "esfera-livre". A amostra fica presa ao porta-amostra inclinado. O eixo motor acionado eletricamente impulsiona a esfera que desliza em contato com a amostra.

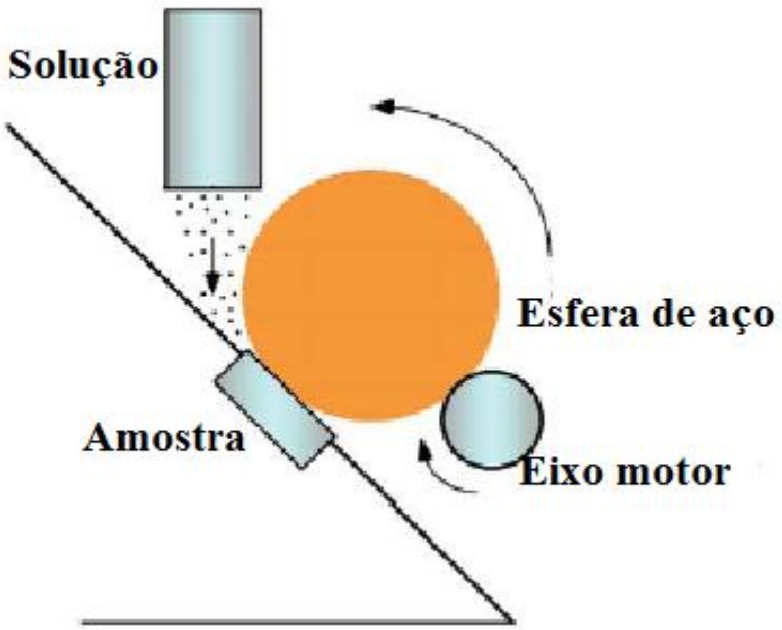


Figura 6 – Ilustração do teste de micro-abrasão modalidade “esfera-livre” com abrasivo.

Diversos parâmetros afetam os ensaios de desgaste por micro-abrasão, como por exemplo[44,57]:

- Material abrasivo;
- Tamanho e forma do abrasivo;
- Fluido da suspensão abrasiva;
- Carga usada;
- Velocidade relativa da superfície;
- Material da esfera;
- Condição superficial da esfera e do corpo de provas.

Os Diâmetros das calotas formadas são medidos com o auxilio de um microscópio óptico (ou por perfilometria) e por meio da equação (1) pode-se determinar o volume de material removido durante o teste [45, 60,61].

$$V \approx \frac{\pi \cdot b^4}{64 \cdot R} \qquad \text{Equação (1)}$$

Onde:

V: volume removido no teste;

b: diâmetro da calota de desgaste formada;

R: raio da esfera.

A carga normal à qual o revestimento está sujeito no teste modalidade “esfera-livre” é função do peso da esfera e do ângulo de inclinação da mesa do porta-amostra, e pode ser calculada por meio da equação 2[47].

$$F_N = \frac{p\,sin\theta_2}{[(sin\theta_2)(cos\theta_1 + \mu_1(sin\theta_1 + sin\theta_2)) + (cos\theta_2)(sin\theta_1 - \mu_1(cos\theta_1 - cos\theta_2))]} \quad \text{Equação 2}$$

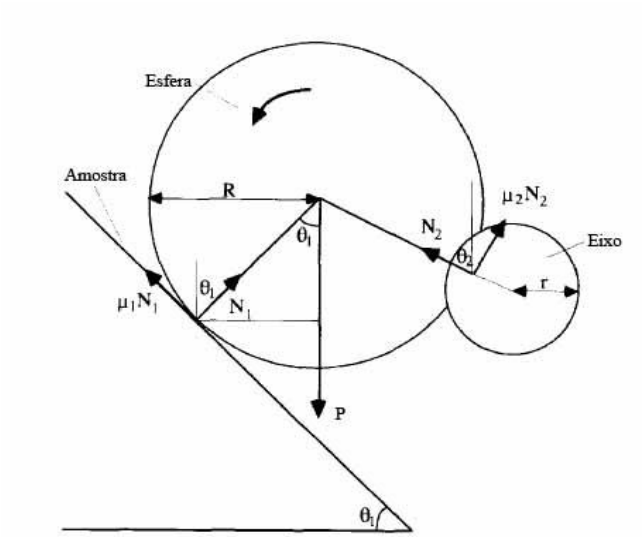
Na equação temos:

P: peso da esfera

Θ_1 e Θ_2: ângulos mostrados na figura 7;

μ_1 e μ_2 são os coeficientes de atrito entre a amostra e a esfera e entre a esfera e o eixo motor, respectivamente;

A figura 7 nos mostra o esquema de forças atuantes durante o ensaio de micro-abrasão modalidade “esfera-livre”.



P: peso da esfera

Θ_1: ângulo da amostra com a base do equipamento

Θ_2: o ângulo calculado a partir dos raios da esfera e do eixo

μ_1 e μ_2: coeficientes de atrito entre a amostra e a esfera e entre a esfera e o eixo motor, respectivamente

R: raio da esfera maior

r: raio da esfera menor

Figura 7- Diagrama de forças atuantes no ensaio de micro-abrasão no equipamento “esfera-livre” [47].

Já no teste de micro-abrasão modalidade “esfera-fixa” a esfera é presa a um eixo que gira e colocada em contato deslizante com a amostra. Podem-se aplicar cargas elevadas e em faixas mais amplas nesta modalidade de teste. A figura 8 mostra uma ilustração do equipamento de micro-abrasão modalidade “esfera-fixa”[44].

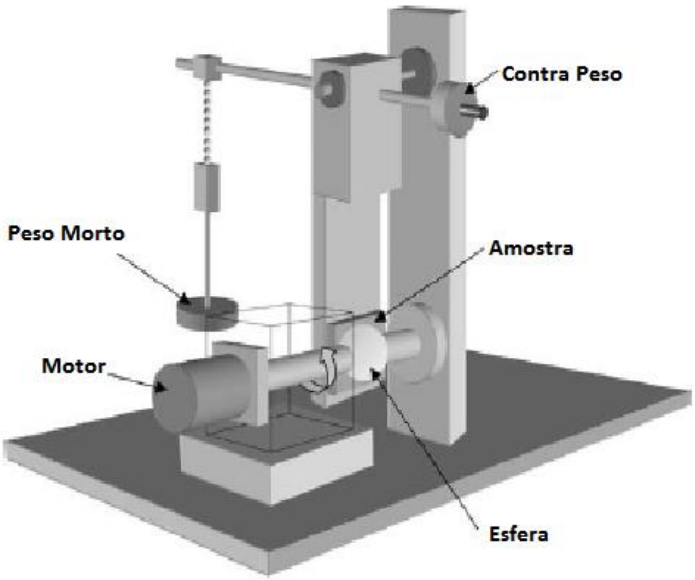


Figura 8 – Ilustração do equipamento de ensaio por micro-abrasão com “esfera-fixa” [44].

Os ensaios de micro-abrasão deixam padrões de danos nas superfícies das crateras de desgaste, que servem de base para a classificação dos modos de desgaste abrasivo em abrasão a dois corpos e abrasão a três corpos. As calotas de desgaste também podem exibir simultaneamente características dos dois modos de desgaste, sendo então chamado modo (ou mecanismo) misto de abrasão. O modo de abrasão dominante é determinado pela carga usada, fração volumétrica do abrasivo, material do qual é feito[45], material da esfera, material do revestimento[62] e das condições da superfície da esfera[60]. No presente trabalho os únicos fatores dentre estes relatados que sofreram variações foram o material do revestimento e as condições das superfícies das esferas.

2.9 – Materiais Compostos e Aumento da Resistência

Uma alternativa para melhorar as propriedades de dureza e resistência ao desgaste de revestimentos de Ni-Al depositados pelo processo flame spray seria a produção de revestimentos compostos com fases de reforço de materiais mais duros e rígidos incorporados a matriz. O revestimento resultante poderia alcançar um amplo espectro de propriedades, atingindo uma proporção entre dureza e tenacidade impossíveis de serem alcançadas pelos materiais isoladamente.

Diversos estudos produziram revestimentos compostos com matrizes dúcteis por meio de adições de fases particuladas de altas durezas, sendo que dentre os materiais que podem ser adicionados para a produção destes materiais compostos, destacam-se: Al_2O_3, WC-Co, SiC, TiC e NbC[63]. O reforço ocorre devido à restrição oferecida pelas partículas duras as deformações que possam ocorrer na fase matriz dúctil: quando o compósito é submetido a uma carga externa, a matriz é aliviada de uma parte da carga pela presença das partículas de reforço[64]. Dessa forma podem ocorrer aumentos nas durezas e resistências ao desgaste dos revestimentos compostos em relação aqueles que não receberam fases de reforço[64,65].

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Na figura 9 apresenta-se o fluxograma detalhado dos procedimentos experimentais referentes aos trabalhos desenvolvidos.

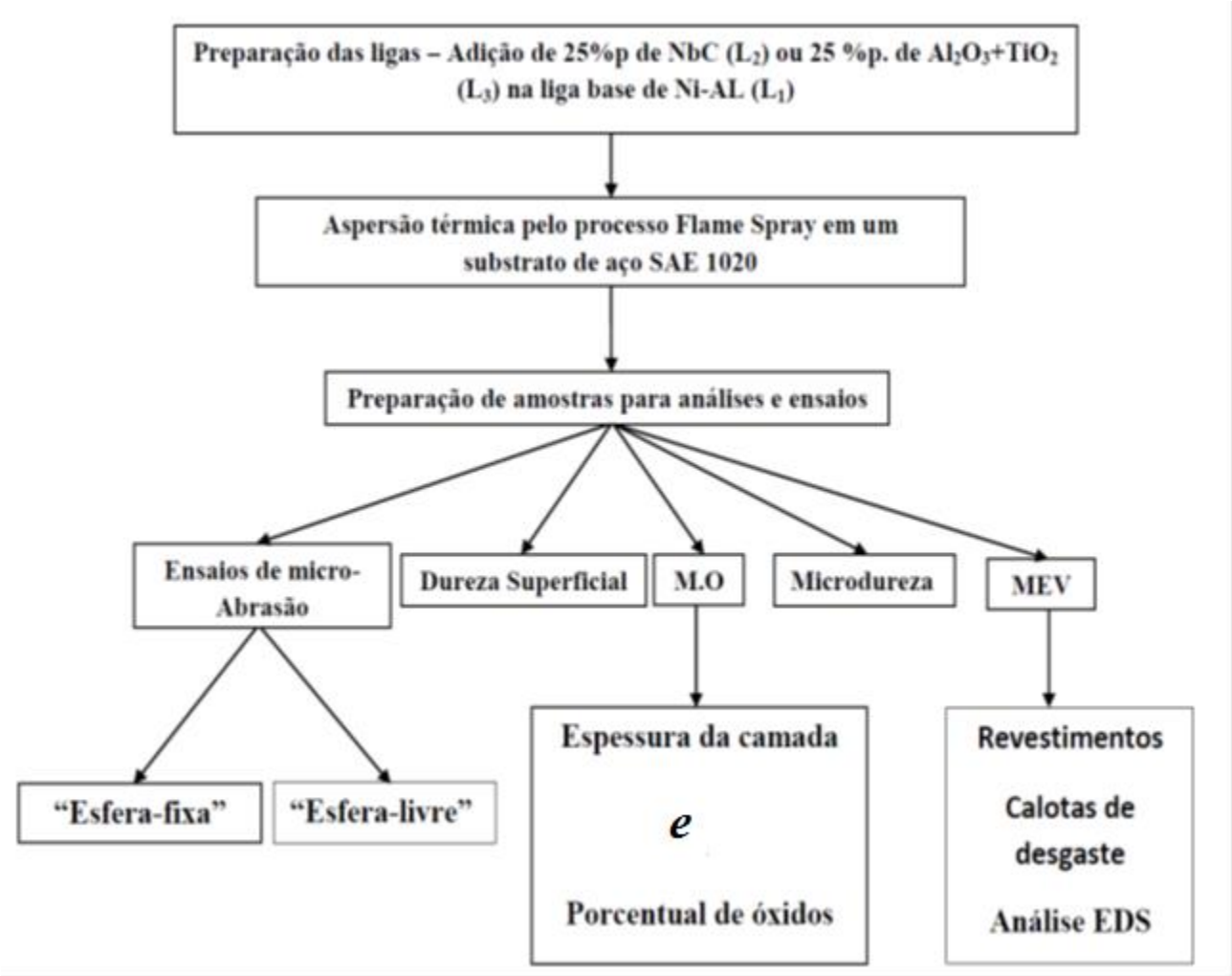


Figura 9 – Fluxograma de procedimentos experimentais.

3.1 Materiais do Substrato e do Revestimento

O material usado como substrato foi um aço AISI 1020 cuja composição química nominal esta especificada na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Composição nominal do aço AISI 1020.

Composição aço AISI 1020 (%p)			
Fe	C	Mn	S
Bal.	0,2	0,5	0,3

Neste trabalho empregou-se na aspersão uma liga de Ni-Al, doravante denominada L_1, auto-aderente e de baixa dureza (165HB)[30] aplicada normalmente em reconstituições de peças submetidas à compressão e a desgaste friccional e como camada de ligação para ligas não auto-aderentes. Na tabela 3.2 indica-se a sua composição química.

Tabela 3.2 – Composição química fornecida pelo fabricante da liga L_1

Composição química - Liga L_1 (%p)			
Ni	Al	Mo	B
Bal.	6	5	0,1

À liga $\mathbf{L_1}$ foram adicionados 25%.p de NbC ou 25%p. do composto cerâmico Al_2O_3 + TiO_2 , formando-se assim as ligas compostas $\mathbf{L_2}$ (Ni-Al + 25% p. NbC) e $\mathbf{L_3}$ (Ni-Al+ 25% p. Al_2O_3+TiO_2); na tabela 3.3 indica-se a composição química do composto adicionado para produção de L_3. Após as misturas, realizou-se as aspersões utilizando os parâmetros apresentados na tabela 3.4. As nomenclaturas L_1, L_2 e L_3 serão usadas neste texto tanto para se referir aos pós a serem aspergidos como para os revestimentos produzido com os mesmos.

Tabela 3.3 – Composição química fornecida pelo fabricante do composto cerâmico Al_2O_3 +TiO_2.

Composição química do composto cerâmico Al_2O_3 +TiO_2 (%p)	
Al_2O_3	TiO_2
87%	13%

O composto cerâmico Al_2O_3 + TiO_2 adicionado para formação da liga L_3 é aplicado para proteção contra desgaste e corrosão e em recobrimentos de rotores, selos de bombas e turbinas de pressão, sendo que os depósitos obtidos exclusivamente com esta liga podem apresentar durezas de até 60 HRC, e espessuras máximas de 0,5 mm[30]. Não é uma liga auto-aderente, sendo necessária a aplicação de uma camada de ligação antes da aspersão da

mesma. Neste trabalho esta liga foi adicionada à liga L_1 (auto-aderente) para produção da liga L_3.

Nos ensaios de micro-abrasão modalidade “esfera-livre” foi usada uma suspensão de SiC com tamanho nominal de partícula de 325 US Mesh, o que corresponde nominalmente a 44µm . Este material obtido por sinterização é um composto cerâmico de Si e C ligados covalentemente, com alta dureza. Sua principal aplicação industrial é como um composto sintético abrasivo. Estudou-se a morfologia e calculou-se a média dos tamanhos das partículas deste material (com base nas medidas diretas por análise de imagem de 680 partículas) para confirmação das informações fornecidas pelo fabricante.

3.2 Métodos

3.2.1 Aspersões das Ligas

O processo de aspersão térmica utilizado foi o Flame Powder Spray. Os parâmetros utilizados na aspersão são apresentados na tabela 3.4. Antes de receber o revestimento as superfícies das chapas (dimensões: 100 *x* 100 *x* 5 mm) passaram por esmerilhamento para obtenção de rugosidade superficial, foram limpas em thinner para remoção de gorduras, óleos e poeira, e tiveram as bordas esmerilhadas para remoção de cantos vivos. As chapas foram pré-aquecidas a 40°C acima da temperatura ambiente imediatamente antes da deposição. Durante o processo de deposição a temperatura do substrato foi controlada com o auxilio de um pirômetro a laser Minipa modelo MT 360 com faixa de trabalho de -30° a 550°C, tendo-se o cuidado de não deixar a temperatura ultrapassar 250ºC, temperatura máxima de aquecimento do substrato recomendada pelo fabricante. Cada passe de recobrimento foi realizado sobrepondo-se a camada precedente depositada em movimentos contínuos da pistola de aspersão nos sentidos esquerda-direita e de cima para baixo até que toda a superfície tivesse sido recoberta com uma camada de revestimento, ao passo que reiniciava-se o procedimento até um total de 15 passes de recobrimento.

Tabela 3.4 – Parâmetros de aspersão.

Parâmetros de Aspersão	
Oxigênio (bar)	4
Acetileno (bar)	0,7
Ar comprimido (bar)	1
Distância de Aspersão (mm)	150
Pré-aquecimento (°C)	~ 65

3.2.2 Caracterizações dos Revestimentos

Após a deposição dos revestimentos as chapas foram seccionadas em amostras (uma para cada análise ou ensaio) para análise por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, ensaios de micro-abrasão modalidades "esfera-livre" e "esfera-fixa", dureza superficial (HR15N), microdureza Vickers (Lamelas da fase matriz, partículas e lamelas de óxidos). Todas as amostras passaram pelo seguinte procedimento de preparação metalográfica antes dos ensaios:

- Lixamento com lixas 80, 120, 220, 320, 400, 500, 600, 800 e 1200 Mesh;
- Polimento em pano de feltro com alumina 0,5 e 0,05 μm;
- Limpeza ultra-sônica por 15 minutos.
- As amostras para MEV receberam recobrimento com pó de ouro.

3.2.2.1 Análises por Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura

Para as análises por microscopia óptica utilizou-se um microscópio óptico marca Zeiss modelo Axiotech com filtro Normanski, que gera contraste por interferência diferencial e um microscópio Zeiss modelo AxioLab, com câmera integrada e programa analisador de imagens AxioVision. As imagens obtidas no primeiro foram inseridas no software livre ImageJ para medidas das espessuras dos revestimentos e dos diâmetros das calotas obtidas nos testes de micro-abrasão modalidades"esfera-livre" e "esfera-fixa". As imagens obtidas no AxioLab

foram utilizadas para determinação do percentual de óxidos das camadas, com o software AxioVision. As avaliações das porcentagens de óxidos foram realizadas por meio da análise digital de 20 imagens de microscopia óptica da seção transversal do revestimento.

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para obterem-se imagens com altas resoluções e profundidades de foco dos interiores das calotas formadas nos ensaios de micro-abrasão para classificar o(s) mecanismo(s) de desgaste(s) atuante(s) e/ou identificar possíveis alterações nos mecanismos com a variação dos parâmetros de testes. O equipamento utilizado foi um microscópio FEI, modelo F-50, equipado com sistema FEG (Field Emission Gun). As amostras onde foram produzidas as calotas de desgaste foram recobertas com uma fina película condutora de ouro em um equipamento de recobrimento modelo Sputtering Q150R ES, da Quorum Technologies**.** A técnica de microscopia eletrônica de varredura também foi utilizada para caracterizar as morfologias e tamanhos médios das partículas de aspersão e abrasivas Os tamanhos foram medidos utilizando-se o diâmetro de Ferret [51,66].

3.2.2.2 Microanálises Químicas

Foram realizadas microanálises químicas por EDS (semi-quantitativo) nos interiores das calotas de desgaste formadas nos ensaios de micro-abrasão modalidades “esfera-livre” e “esfera-fixa”, nas seções transversais dos revestimentos e nas matérias primas utilizadas para aspersão. Nas calotas de desgaste a microanálise foi pontual, objetivando identificar os materiais aderidos na superfície, enquanto na seção transversal dos revestimentos realizou-se microanálise em linha e também mapeamento composicional. Nos pós empregados como matérias primas de aspersão a microanálise obetivou a determinação da composição para a identificação das partículas.

3.2.2.3 Durezas e Microdurezas

Os ensaios de dureza Rockwell Superficial foram realizados em um durômetro universal marca Leco modelo RT-240 com carga de 15N; foram realizadas 50 indentações na

superfície das amostras previamente polidas. As medidas de microdureza foram realizadas em um microdurômetro digital modelo 1600 - 6300 da Buehler, com carga de 50 gf para regiões da fase matriz e 100 gf para partículas de NbC no revestimento L_2 e as fases duras formadas no revestimento L_3; o tempo de penetração foi de 15 segundos. O teste de dureza superficial proporciona menor dispersão nos valores de dureza do revestimento, devido provavelmente ao maior diâmetro do penetrador que possibilita a abrangência de uma área maior, o que é bastante significativo para camadas heterogêneas; enquanto a microdureza permite avaliar separadamente as diversas fases presentes, não sofrendo influência de poros, óxidos nem partículas de segundas fases.

3.2.2.4 Ensaios de Micro-abrasão em máquinas tipo “esfera-livre” e “esfera-fixa”

O desempenho quanto ao desgaste dos revestimentos foi avaliado por meio de ensaios de desgaste em uma máquina de micro-abrasão tipo “esfera-livre” e outra do tipo “esfera-fixa”, mostradas nas figuras 10 e 11, respectivamente. As esferas usadas nos equipamentos “esfera-livre” e “esfera-fixa” foram de aço AISI 52100 com 25,4 mm de diâmetro e 63 HRC de dureza.

Nos ensaios realizados na máquina tipo “esfera-livre” utilizou-se solução abrasiva de SiC produzida em uma concentração de 0,1 g de abrasivo para cada 1 ml de água destilada e gotejada sobre a esfera a uma taxa de 4 gotas por minuto. A carga e a rotação utilizadas nos testes foram de 0,17 N (calculada por meio da equação 2) e 300 RPM, respectivamente; empregaram-se seis tempos de ensaio, 5, 10, 15, 20, 30 e 40 minutos, o que corresponde a distâncias de deslizamento de 120 m, 240 m, 361 m, 482 m, 722 m e 963 m.

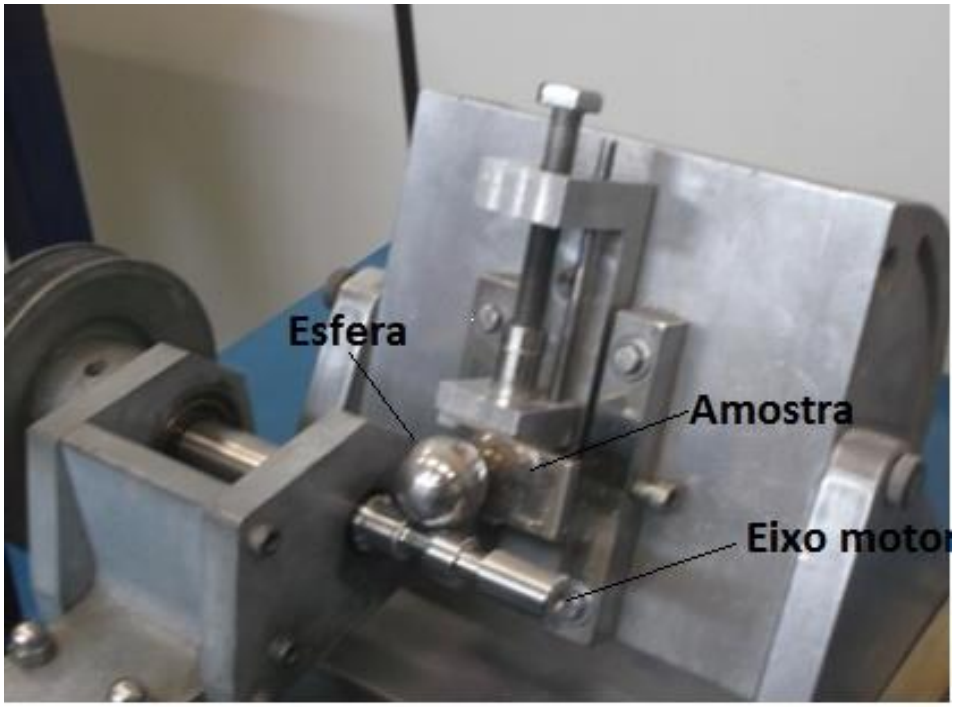


Figura 10 – Equipamento de ensaio de desgaste por micro-abrasão tipo “esfera-livre”.

Os ensaios de micro-abrasão modalidade “esfera-fixa” foram realizados com velocidades de 300 RPM e carga de 3N. Neste equipamento a amostra foi fixada em um porta-amostra que por sua vez foi montado verticalmente em um braço articulado em forma de L e carregado contra a esfera (que roda fixa entre dois eixos motores) por um peso morto (de 300 g) pendurado na alavanca horizontal; a configuração do equipamento possibilitava que a amostra se movimentasse horizontalmente no porta-amostra, e este possuía liberdade de movimento vertical ao longo do braço de alavanca, permitindo o ensaio em diversas regiões do revestimento. Nesta configuração de teste não foi utilizada solução abrasiva.

Figura 11 – Equipamento de ensaio de desgaste por micro-abrasão tipo “esfera-fixa”.

Os diâmetros das calotas formadas tanto nos ensaios com “esfera-livre” quanto naqueles com “esfera-fixa” foram medidos por métodos ópticos e o volume de material removido (V) foi calculado usando-se a equação 1.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Análises das Matérias Primas Utilizadas nas Aspersões

Foram obtidas micrografias eletrônicas de varredura das matérias primas utilizadas com o objetivo de se determinar alguns parâmetros básicos dos pós, como a morfologia e os tamanhos das partículas; análises por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) foram realizadas para verificação das composições químicas. Os pós são caracterizados pelos fabricantes e certificados de caracterização podem ser exigidos pelos clientes, no entanto erros sempre podem ocorrer e por isto é recomendado verificação de alguns parâmetros das matérias primas utilizadas nas aspersões[2]. O Diâmetro de Ferret foi escolhido para medida dos tamanhos médios das partículas.

4.1.1 – Morfologias e Composições das Partículas da Liga L_1

A figura 12 apresenta uma micrografia eletrônica de varredura do pó da liga L_1. As partículas apresentam formatos irregulares com superfícies rugosas, com uma aparência retorcida, indicando que o pó foi produzido pelo processo de atomização a água[1,2,51,66].

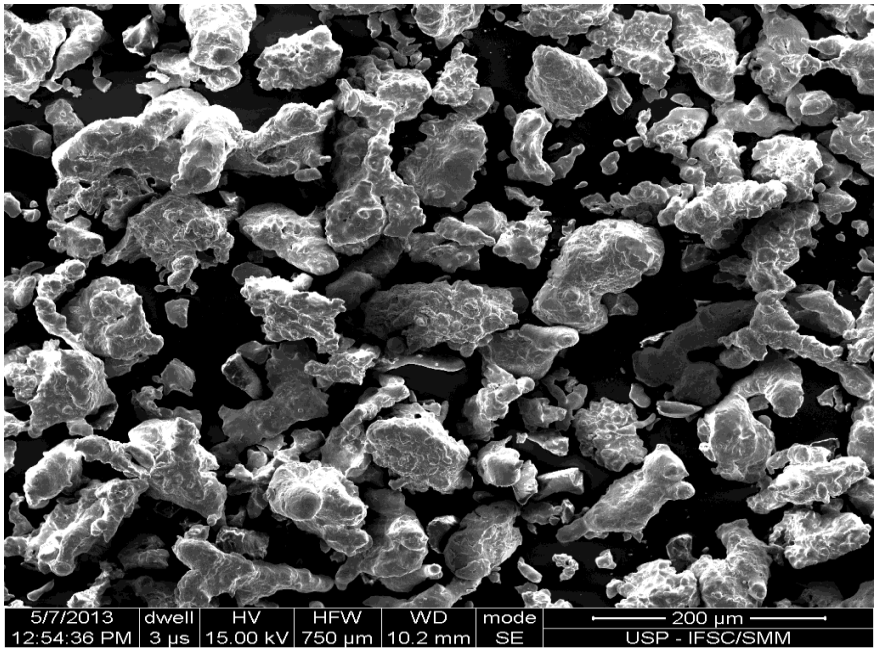


Figura 12 – Micrografia eletrônica mostrando as partículas da liga L_1.

As partículas apresentaram baixa porosidade e alta compactação interna, como se pode observar na micrografia da figura 13, o que denota boas características de fluxo, de compressibilidade e menor reatividade em relação a pós produzidos por outros processos[1,51].

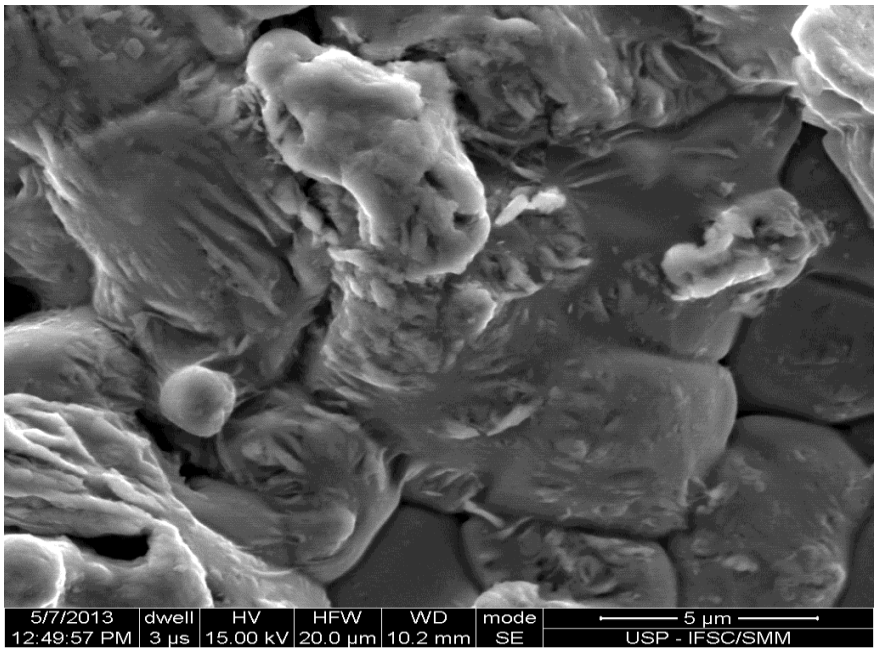


Figura 13 – Micrografia eletrônica de varredura mostrando a microestrutura superficial de uma partícula da liga L_1. Aspecto característico de pós produzidos por atomização a água.

A microanálise de uma partícula da liga L_1 pode ser vista na tabela 4.1. As partículas apresentaram em sua composição os elementos Ni, Al e Mo além de oxigênio. O oxigênio é

oriundo do processo de produção por atomização[1] que geralmente resulta em pós com teor relativamente alto deste elemento[51].

Tabela 4.1 – Resultado da microanálise de uma partícula da liga L_1.

Partícula da Liga L_1		
Elemento	% Peso	% Atômica
O	5	14
Al	8	14
Mo	3	2
Ni	Bal.	Bal.

As medidas dos tamanhos das partículas da liga L_1 deram como resultado um tamanho médio de partículas de 50µm, sendo que os tamanhos encontrados na amostragem utilizada ficaram compreendidos entre 10 e 140 µm, em conformidade com a faixa de tamanhos especificados na literatura para pós produzidos pelo processo de atomização (entre 10 e 250µm[1] , mas na maioria das vezes inferiores a 150 µm[51]).

4.1.2 – Morfologias e Composições das Partículas da Liga L_1

A figura 14 apresenta um micrografia eletrônica de varredura do pó de NbC adicionado para produção da liga composta L_2. As partículas possuem superfícies externas angulares, sendo um material tipicamente sinterizado[2,51].

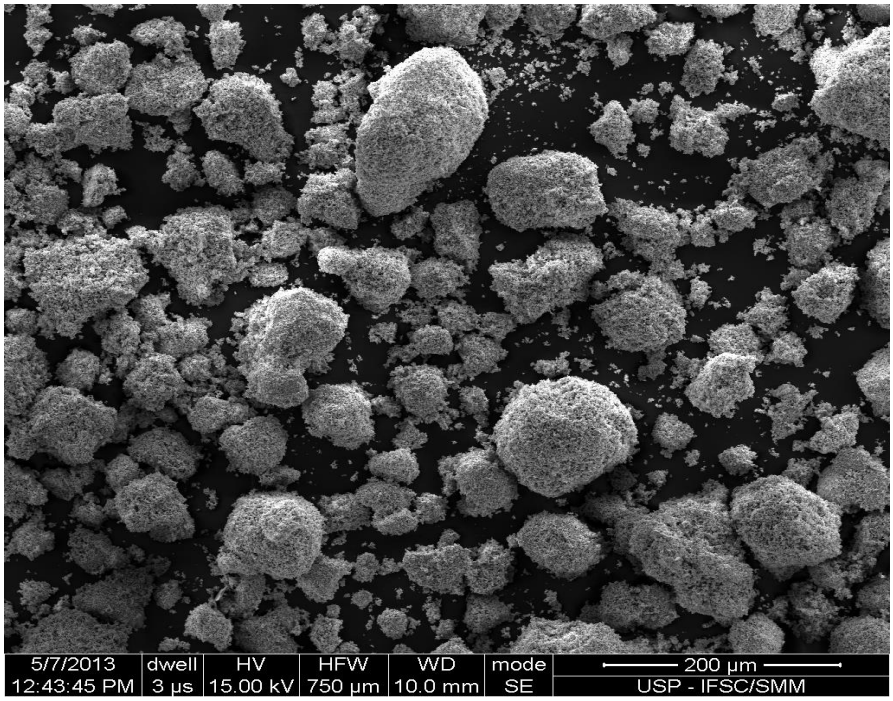


Figura 14 – Micrografia eletrônica mostrando as partículas do pó de NbC adicionado para formação da liga L_2.

A micrografia da figura 15 mostra a superfície de uma partícula de NbC com maior ampliação, onde se observa um nível de compactação inferior ao da partícula da liga L_1 (figura 12). O resultado da microanálise da partícula de NbC é apresentado na tabela 4.2.

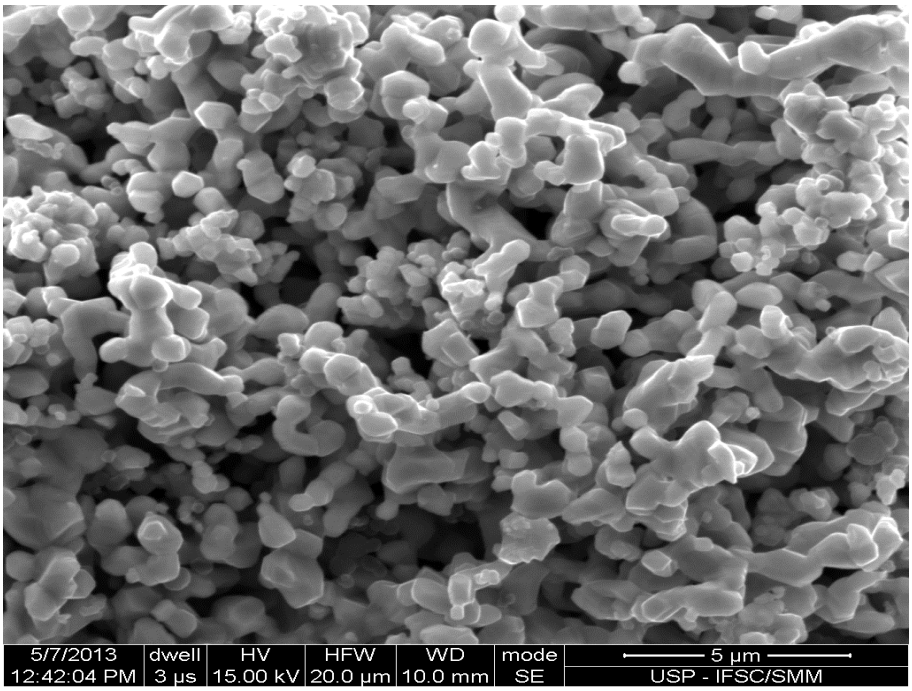


Figura 15– Micrografia eletrônica com maior ampliação da superfície da partícula do pó de NbC.

Tabela 4.2 – Composição por elemento químico obtido na microanálise de uma partícula de NbC.

Composição da partícula de NbC		
Elemento	% Peso	% atômica
O	7	31
Al	0,4	1
Nb	Bal.	Bal.
Ni	3	4

As medidas dos tamanhos de partículas revelaram diâmetros compreendidos entre 20 e 120µm, enquanto o diâmetro médio foi de 60 µm.

A proximidade dos tamanhos médios das partículas para os dois pós (NbC e Ni-Al) favoreceram a uniformidade das dimensões da matéria prima formada (liga L_2). Esta uniformidade favorece um bom fluxo de pó no momento da aspersão[1, 2, 51, 66]. Na figura 16 pode-se observar as partículas da liga L_2.

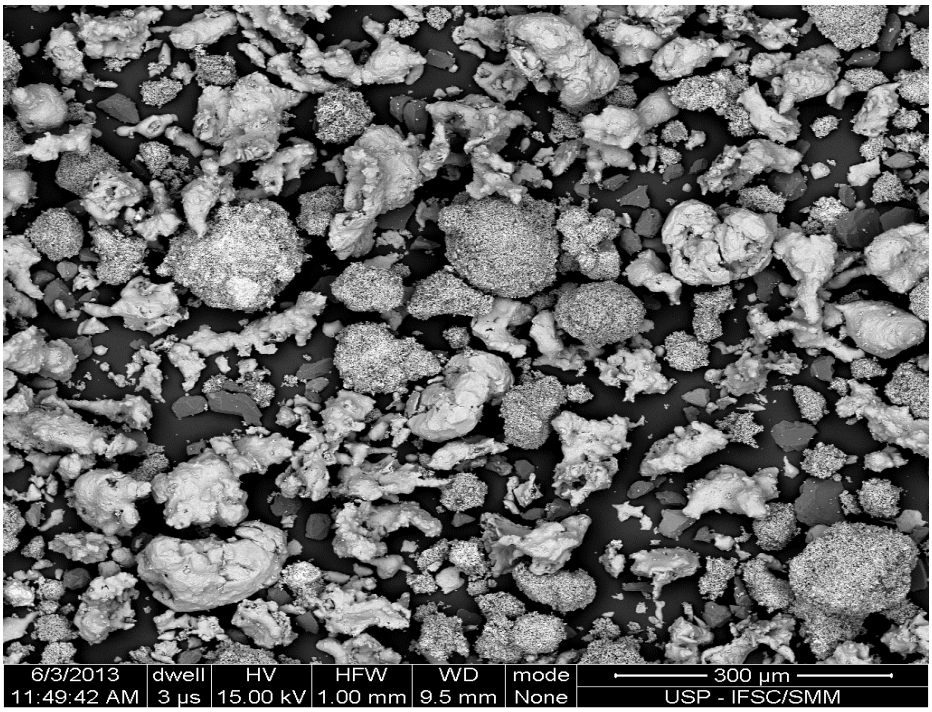


Figura 16– Micrografia eletrônica de varredura da liga L_2.

4.1.3 – Morfologias e Composições das Partículas da Liga L_3

A morfologia das partículas do composto cerâmico adicionado à liga L_1 para produção da liga L_3 pode ser vista na figura 17. As partículas cerâmicas apresentam formato de blocos angulares, densas e provavelmente produzidas pelo processo de fusão e esmagamento[2,67].

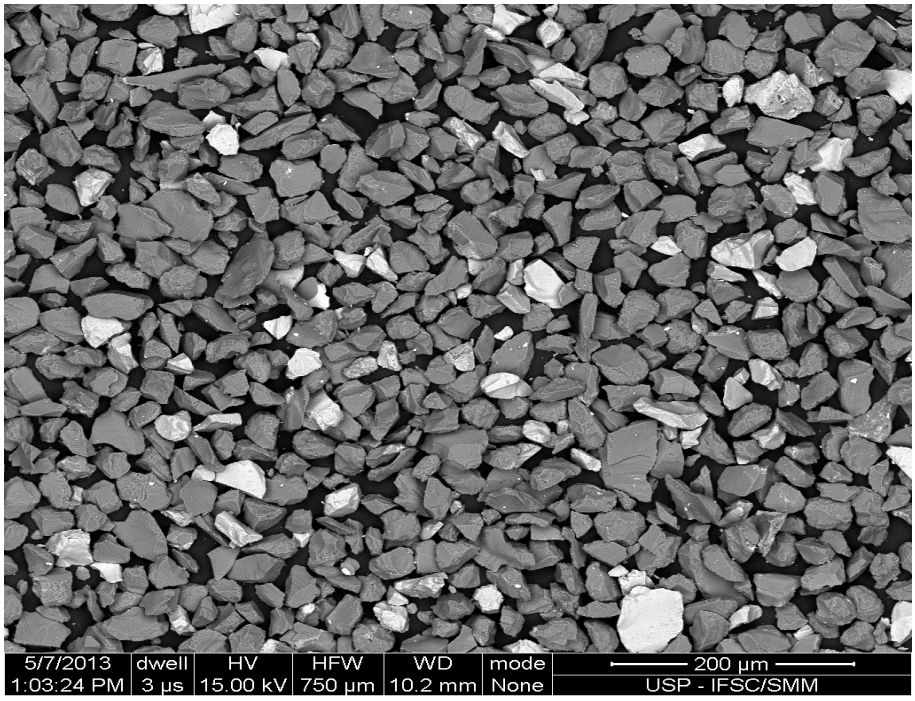


Figura 17 – Micrografia eletrônica do composto cerâmico Al_2O_3 + TiO_2 adicionado para formação da liga L_3.

As análises em microscópio eletrônico indicaram a presença de partículas de alumina-titânia (mostradas na figura 17). A alumina aparece com tonalidade cinza na imagem, enquanto a alumina-titânia aparece branca.

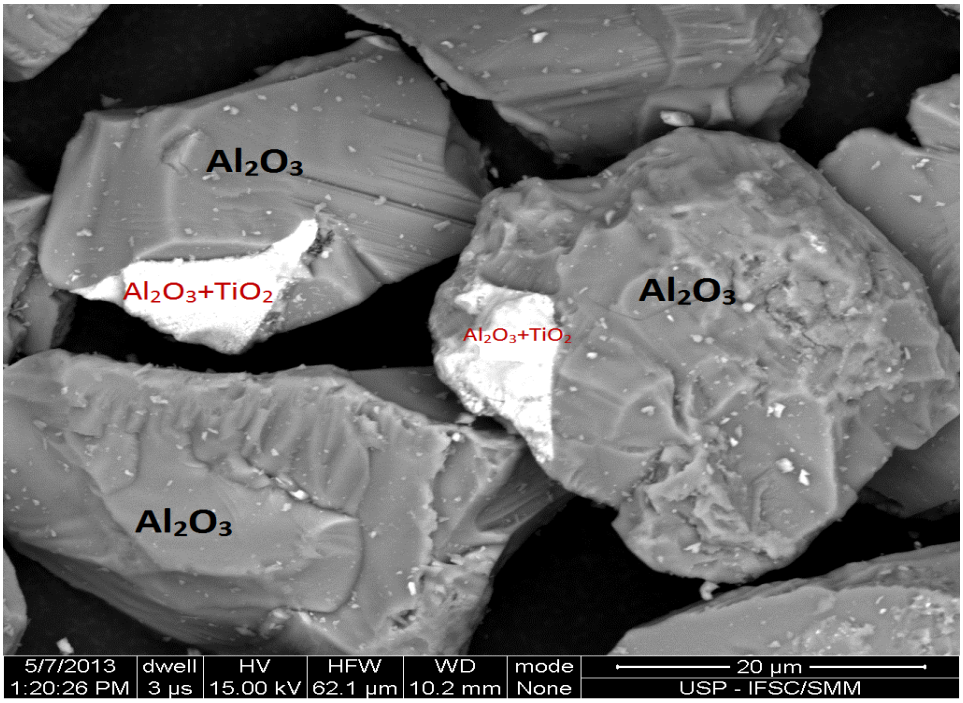


Figura 18 – Partículas mistas formadas por Al_2O_3 somente (regiões cinzas), e por Al_2O_3+TiO_2 (regiões brancas), observa-se micro partículas de TiO_2 aderidas as superfícies dos partículas maiores.

Os resultados das microanálises apresentados na tabela 4.3 demonstram boas equivalências com a composição química especificada pelo fabricante do composto cerâmico (tabela 3.3).

Tabela 4.3 – Microanálise nas duas regiões observadas nas partículas da figura 18.

	Microanálise partícula Al_2O_3+TiO_2		Microanálise partícula Al_2O_3	
Elemento	% Peso	% Atômica	% Peso	% Atômica
O	Bal.	Bal.	42	Bal.
Al	10	8	Bal.	42
Ti	31	14	6	3
Si	0,3	0,3		

O tamanho médio das partículas foi de 30µm, enquanto a faixa de tamanhos encontrada ficou compreendida entre 10 e 80µm, o que está em conformidade com os valores de tamanhos relatados para este material. Dejang et. al. [67] e Gee et. al[68], caracterizando um composto semelhante encontraram resultados similares tanto na morfologia quanto nas distribuições de tamanhos das partículas. A liga L_3 é mostrada na micrografia eletrônica da figura 19.

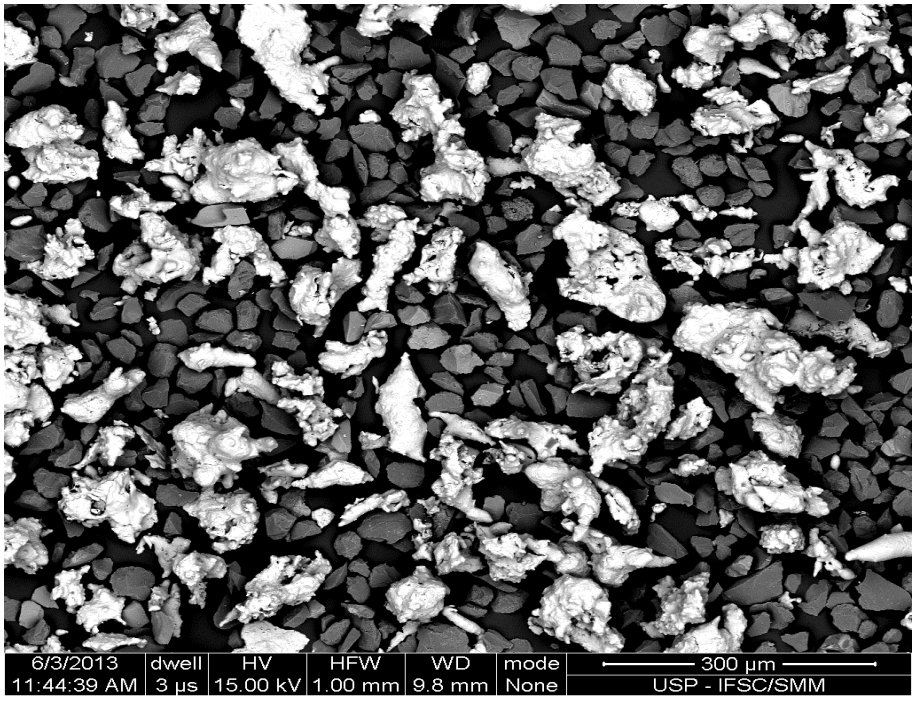


Figura 19 – Micrografia eletrônica de varredura da liga L_3.

4.1.4 – Caracterização do abrasivo SiC

Na figura 20 verifica-se uma microscopia eletrônica de varredura do pó abrasivo de SiC utilizado nos ensaios tipo “esfera-livre”. As partículas apresentam formatos angulares.

Diversos trabalhos utilizaram soluções com diversas concentrações deste material abrasivo em testes de micro-abrasão [69,70,71,72,73,74]. Allsopp et al.[60] empregaram solução de SiC com tamanho médio de partícula de 4,5µm em estudo a respeito da influência da rugosidade da superfície da esfera nos testes de micro-abrasão, observando que partículas angulares muito duras tendem a deformar plasticamente tanto a esfera quanto a amostra.

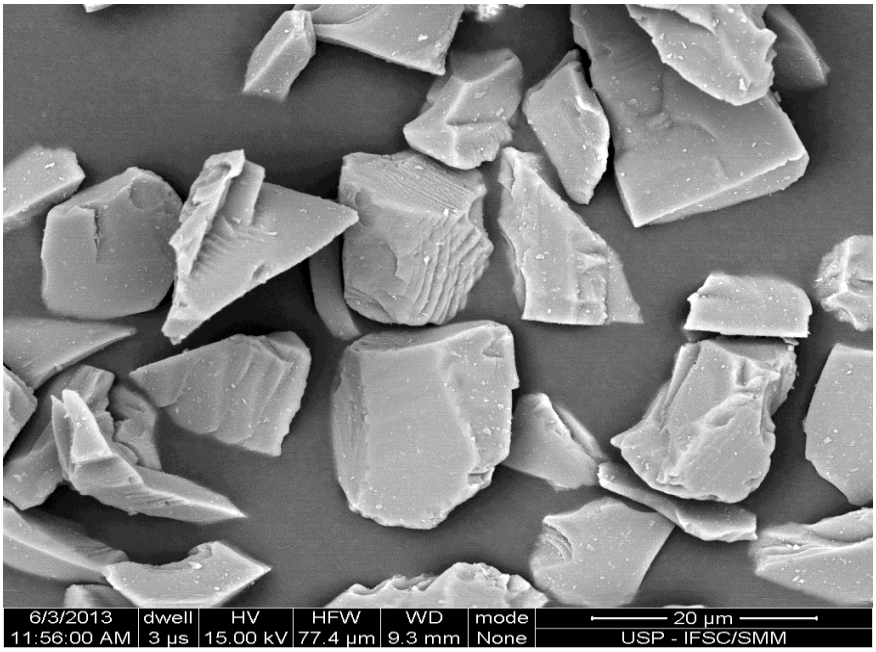


Figura 20– Partículas do abrasivo utilizado nos ensaios de micro-abrasão.

Mediu-se os diâmetros de um total de 680 partículas do abrasivo SiC na micrografia da figura 21, encontrando-se um tamanho médio de partículas de 8µm, enquanto a faixa de tamanhos encontradas ficou entre 10 e 40µm. A análise revelou baixa correspondência entre a medida dos tamanhos das partículas especificadas pelo fabricante (325 US Mesh) e os tamanhos reais verificados.

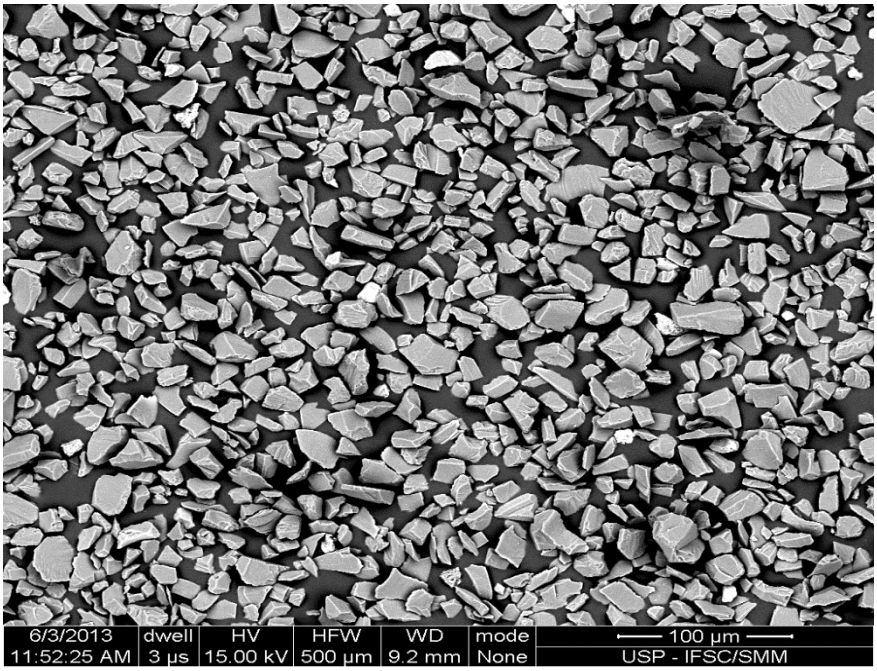


Figura 21– Micrografia eletrônica das partículas do abrasivo de SiC usada para determinação do tamanho médio de partícula.

4.2 – Análises Microestruturais

4.2.1 – Análise Microestrutural do revestimento L_1

Na figura 22 é mostrada a micrografia obtida por microscopia eletrônica do revestimento formado pela liga L_1. A imagem foi realizada com uma distância de trabalho de 9,7 mm e HFW de 500 µm, englobando uma região significativa do revestimento.

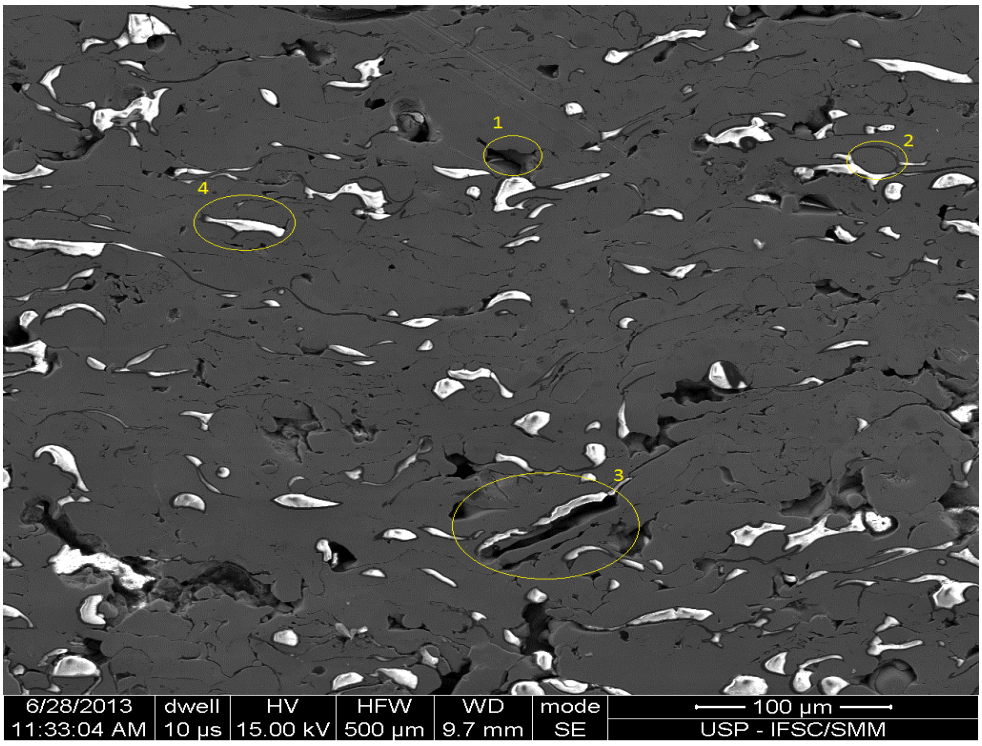


Figura 22 – Micrografia eletrônica do revestimento formado na deposição da liga L_1. Na figura temos: 1 – Poro globular; 2 – Partícula metálica não fundida; 3 – Poro lamelar; 4 – Lamela de óxido.

A análise microscópica do revestimento depositado revelou microestrutura com lamelas da fase matriz em tonalidade cinza escuro, lamelas de óxidos (partículas brancas), partículas não fundidas, poros globulares (formas arredondadas) e poros inter-lamelares (formas alongadas). A tabela 4.4 indica as incidências de óxidos e a espessura da camada. A camada formada apresentou ainda boa homogeneidade de espessuras [75,76,77].

Tabela 4.4 – Medidas da espessura, porcentual de porosidade e porcentual de oxidação do revestimento L_1.

Revestimento formado pela liga L_1		
	Média	Desvio Padrão
Espessura da Camada (mm)	0,5	0,1
Óxidos (%)	16,5	3,2

A análise atenta dos "splats" que formam a camada sugere que a oxidação pode ter ocorrido durante o vôo das partículas (oxidação em vôo). Isto ocorre, pois as partículas são introduzidas na chama da pistola de aspersão, fundidas e aceleradas contra o revestimento e, conforme a temperatura da partícula cai durante a etapa final do vôo, grandes quantidades de óxidos começam a se solidificar e a formar uma fina casca ao redor da gotícula. A elevada área de óxidos segregados em vôo provoca resfriamento na extremidade frontal da partícula e os óxidos formados começam a segregar para esta região frontal. Quando a partícula envolta em uma "casca" de óxido se choca com o substrato esta casca pode se espalhar formando segregações (2) e finas "conchas" (1) de óxidos que separam as lamelas[75]. As segregações e as conchas de óxidos podem ser vistas na micrografia da figura 23.

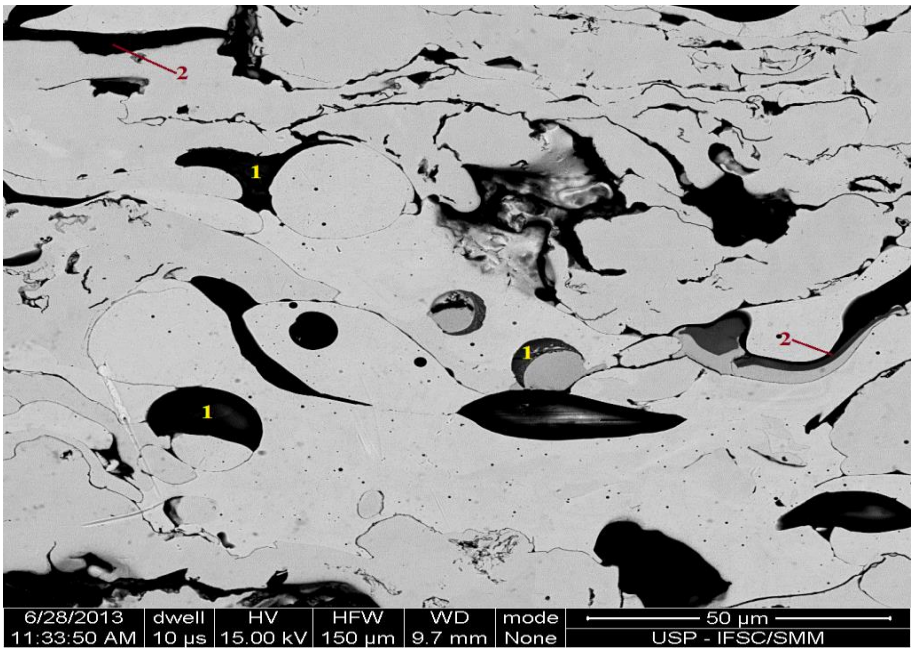


Figura 23 – Micrografia eletrônica de varredura do revestimento formado com a liga L_1. Imagem composicional onde se veem: (1) conchas de óxidos formadas entre as lamelas e (2) segregações de óxidos nas extremidades de algumas lamelas.

4.2.2– Análise Microestrutural do Revestimento L_2

Na figura 24 verifica-se a micrografia eletrônica do revestimento formado pela deposição da liga L_2. A imagem revela partículas não fundidas da fase matriz, lamelas de óxido, porosidade globular e lamelar e partículas não fundidas de NbC. O revestimento obtido com a deposição da liga composta L_2 apresentou mudanças microestruturais significativas em relação àquele depositada com a liga L_1. Observou-se uma maior quantidade de partículas não fundidas da liga matriz (Ni-Al), além de partículas de NbC dispersas na camada.

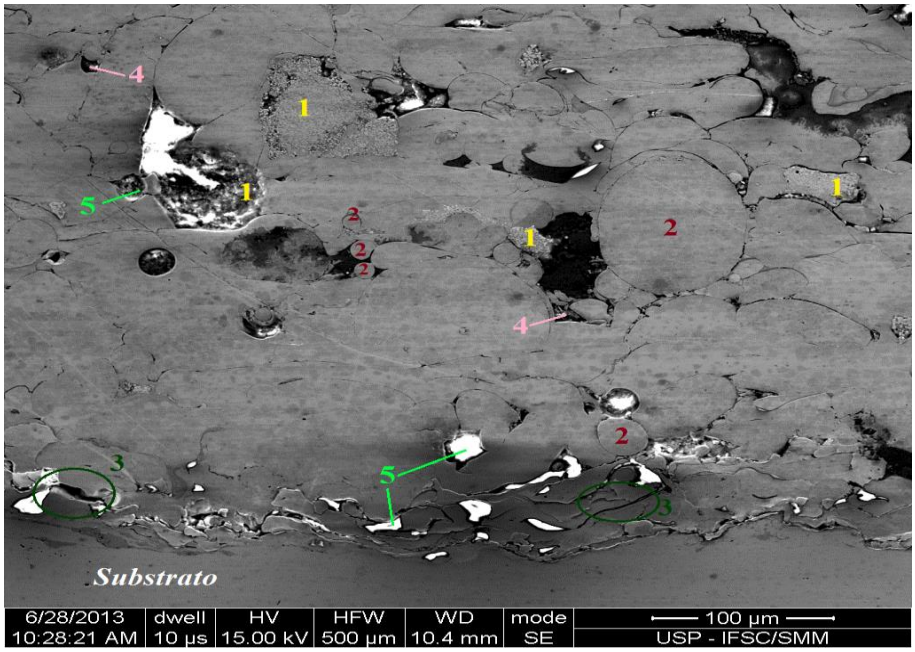


Figura 24 – Micrografia eletrônica de varredura do revestimento L_2. Na micrografia temos: 1 – partícula de NbC; 2 – partículas metálicas não fundidas; 3 – poro lamelar; 4 – poro globular; 5 – partícula de óxido.

A interface entre substrato e o revestimento apresentou bom aspecto, não sendo observada a presença de grande quantidade de poros lamelares ou destacamentos severos na região, o que denota uma boa adesão da camada ao substrato[1]. A espessura média da camada depositada foi de 0,77mm.

Tabela 4.5 – Medida da espessura, do porcentual de porosidade e do porcentual de oxidação do revestimento L_2.

Revestimento formado pela liga L_2		
	Média	Desvio Padrão
Espessura da Camada (mm)	0,8	0,2
Oxidos (%)	22,7	5,8

Medidas dos diâmetros das partículas não fundidas de NbC presentes na camada foram realizadas na micrografia da figura 25, obtendo-se valores entre 20 e 30 µm, o que corresponde em boa medida aos tamanhos encontrados na análise do pó de NbC, na seção 4.1.3. Não ocorreu fusão das partículas de NbC em virtude do alto ponto de fusão deste material combinado a relativamente baixa temperatura da chama no processo flame powder spray (temperatura da chama: 3500°C[1]; temperatura atingidas pelas partículas: 2500°C[1]; ponto de fusão do NbC: 3600°C[70]).

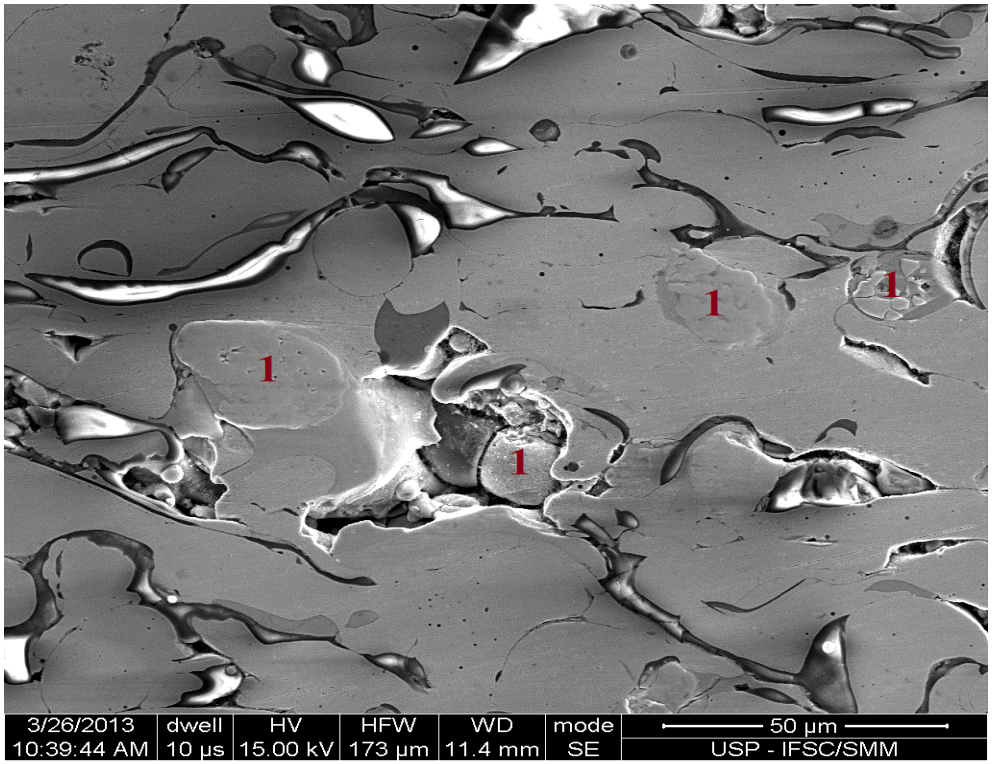


Figura 25– Revestimento obtido com a liga L_2. Pode-se notar varias partículas não fundidas de NbC (1).

4.2.3 – Análise Microestrutural da Liga L_3

A figura 26 apresenta uma micrografia eletrônica do revestimento L_3. Revestimentos aspergidos pelo processo Flame Powder Spray apresentam grande quantidade de óxidos em virtude das características intrínsecas ao processo, uma vez que as partículas fundidas ou semifundidas atravessam a atmosfera antes de impactar contra o substrato. No caso da liga L_3, que recebeu adição de 25% de Al_2O_3+TiO_2, observou-se uma quantidade de óxidos bastante superior às formadas quando da deposição das ligas L_1 e L_2. Partículas da liga matriz não fundidas, e uma pequena quantidade de porosidade globular e lamelar. Não se observaram porosidade globular , lamelar ou destacamentos severos na região de interface, denotando boa adesão do revestimento ao substrato.

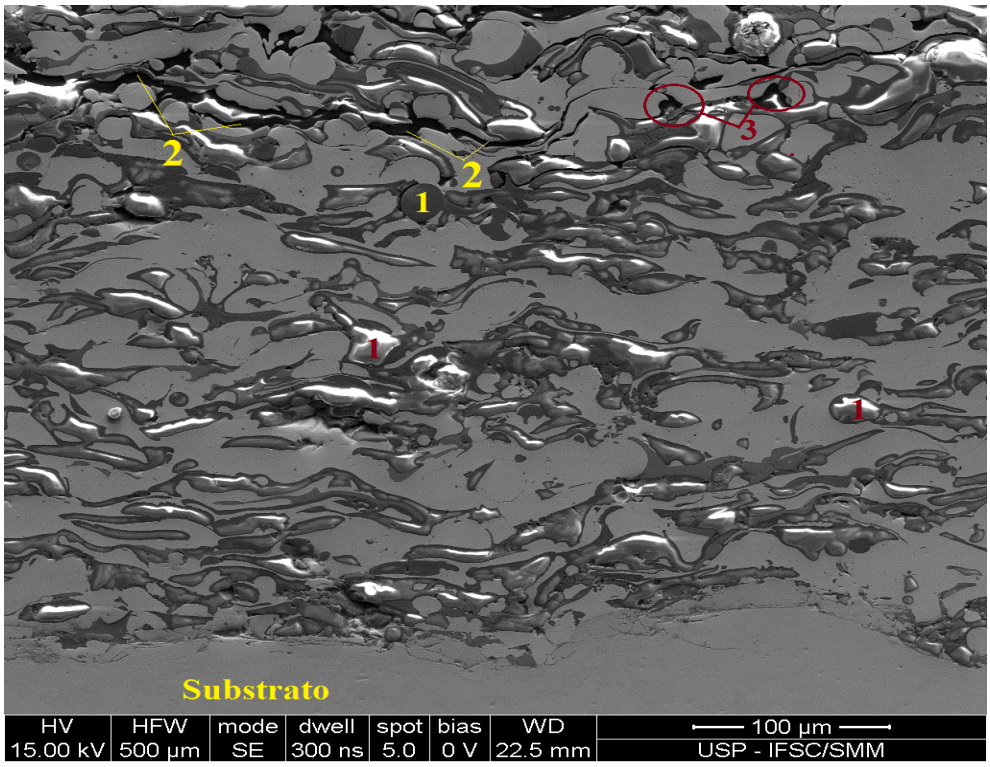


Figura 26 – Micrografia eletrônica de varredura do revestimento formado pela aspersão da liga L_3. Na imagem temos: 1 – partícula cerâmica não fundida; 2 – porosidade lamelar; 3 – porosidade globular.

Medidas dos diâmetros das lamelas indicam que os tamanhos das partículas incrustadas na matriz coincidem com os tamanhos das partículas encontrada na análise do pó de Al_2O_3+TiO_2. Os valores das medidas de espessura e porcentual de óxidos do revestimento formado por esta liga podem ser vistos na tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Medidas da espessura e porcentual de oxidação da liga L_3.

Revestimento formado pela liga L_3		
	Média	Desvio Padrão
Espessura da Camada (mm)	0,5	0,03
Óxidos (%)	41,4	9,0

Foi observada grande heterogeneidade entre os revestimentos L_1, L_2 e L_3. Isto resulta da dispersão das partículas que podem estar em diferentes velocidades e temperaturas durante a aspersão, e é uma característica inerente ao processo de aspersão térmica[63]. Esta dispersão causa uma elevada variação das características microestruturais ao longo da seção transversal do revestimento[78]. A presença de porosidade é inerente a revestimentos aspergidos e ocorre devido à forma como as partículas fundidas se acomodam na superfície que esta recebendo o revestimento [79,80]. As espessuras dos três revestimentos apresentaram boa uniformidade, o que assegura uma boa aderência da camada ao substrato[78].

4.3– Análises das composições químicas

4.3.1 – Microanálise Química do Revestimento L_1

A figura 27 mostra o perfil de composição química obtido por microssonda eletrônica sobre uma linha de varredura de 240µm de comprimento em uma região da seção transversal do revestimento L_1. Os traços de composição obtidos (linhas coloridas sobre a micrografia) correspondem aos elementos O, Al , Mo e Ni e denotam variações de composição ao longo da linha de análise (linha retilínea verde).

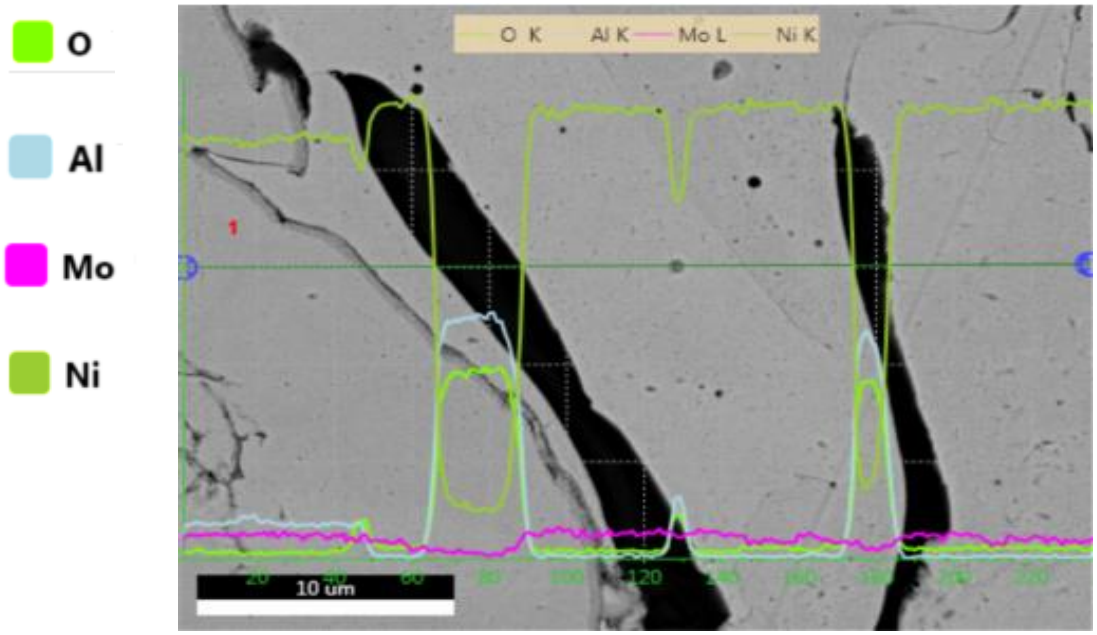
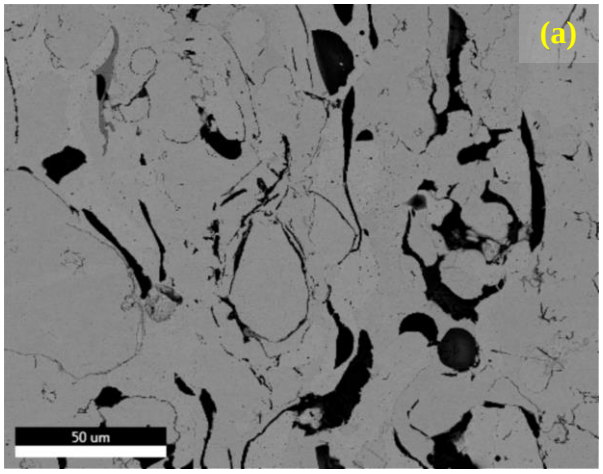
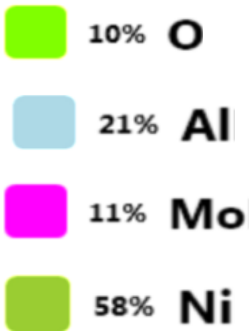


Figura 27 – Microanálise em linha do revestimento L_1.

Os mapeamentos EDS do revestimento são mostrados nas figuras 28(a), (b), (c) e (d), (e). Observa-se que as posições ocupadas pelo alumínio são bem complementadas pelo oxigênio (figuras 28(c) e 28(d)) indicando a presença de óxido de alumínio nestes locais; na linha de varredura da figura 27 também se observam oscilações na linha de composição do alumínio juntamente com a do oxigênio. Adicionalmente, onde o níquel está presente o oxigênio e o alumínio não estão. O molibdênio se apresenta totalmente disperso na fase matriz de níquel (figura 28(e)); observa-se ainda que a linha do molibdênio na figura 27 apresenta declínio quando corta uma lamela de óxido, indicando ausência deste elemento nestas regiões.





(b)

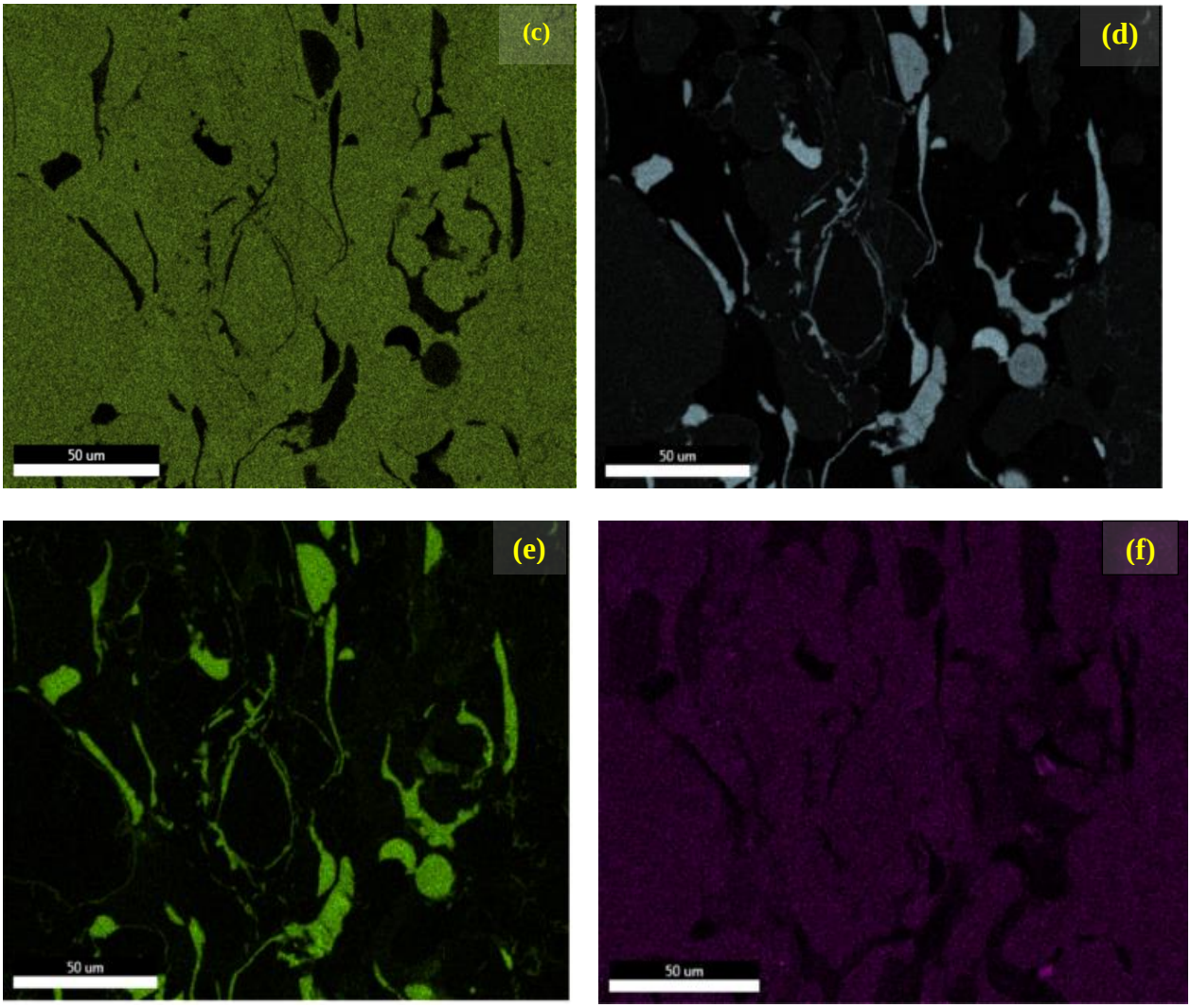


Figura 28 – Mapeamento EDS do revestimento da liga L_1 seccionado transversalmente. (a) Micrografia eletrônica com contraste de composição. (b) - legenda de cores: elementos encontrados no mapeamento. (c) Ni K. (d) Al K. (e) O K. (f) Mo L.

4.3.2 – Microanálise Química do revestimento L_2

O perfil de composição química obtido da análise com microssonda eletrônica no revestimento depositado com a liga L_2 pode ser visto na figura 29, onde uma linha de varredura com 185 µm foi traçada sobre uma região da seção transversal do revestimento.

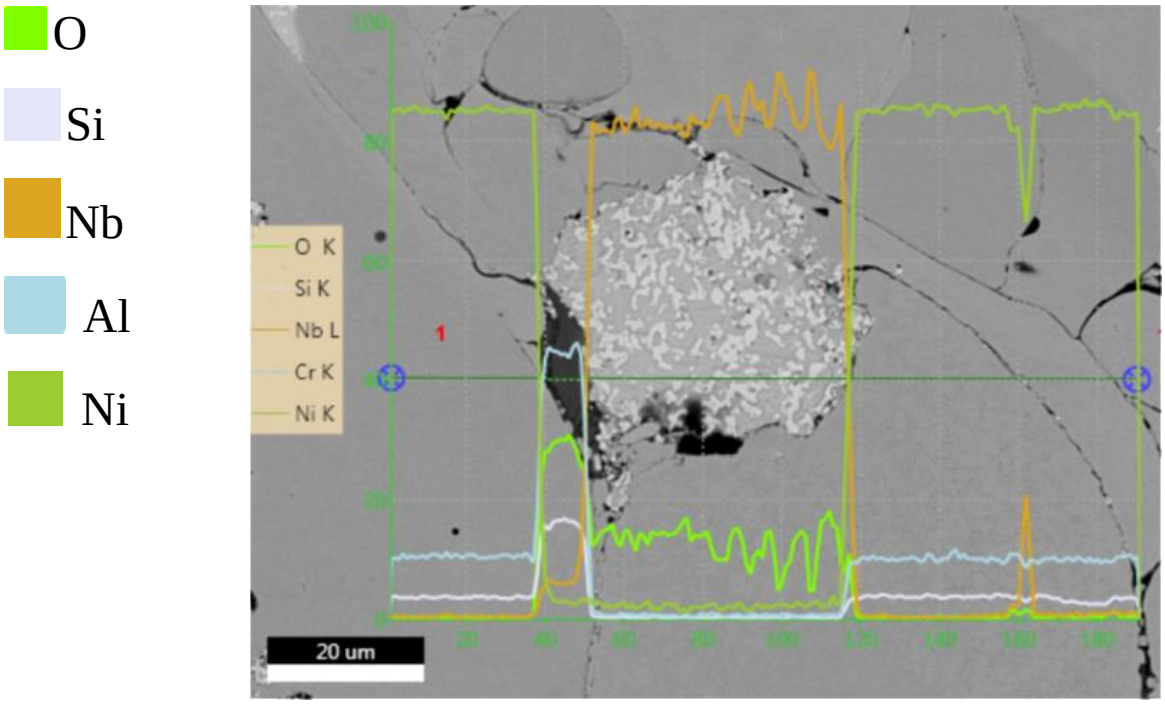
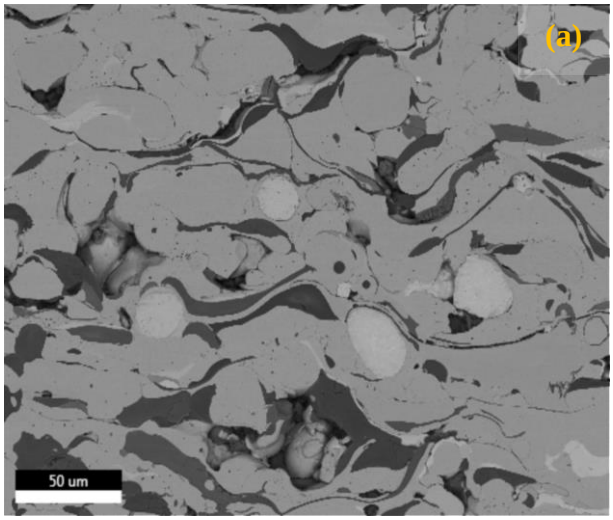


Figura 29– Microanálise em linha do revestimento depositado com a liga L_2.

Os traços de composição obtidos revelaram a presença dos elementos O, Si, Nb, Al e Ni. As figuras 30 (a) a (f) mostram o mapeamento EDS da seção transversal da camada. Onde o níquel está presente o NbC, o oxigênio e o alumínio não estão, e vice versa. As regiões ocupadas pelo alumínio também estão bem complementadas pelo oxigênio (como L_1), indicando a presença de óxido de alumínio nestas áreas. O molibdênio da liga L_2 se encontra não somente disperso na matriz de níquel (como no revestimento da liga L_1), mas combinado com o NbC, envolvendo as partículas e em lamelas finas e alongadas entre as lamelas de Ni-Al, o que ocorre devido a tendência do Mo a formar carbonetos complexos. Na figura 30 pode-se constatar ainda que as partículas de NbC sofreram oxidação superficial, como demonstra a variação observada na linha do oxigênio.



(b)

1% C

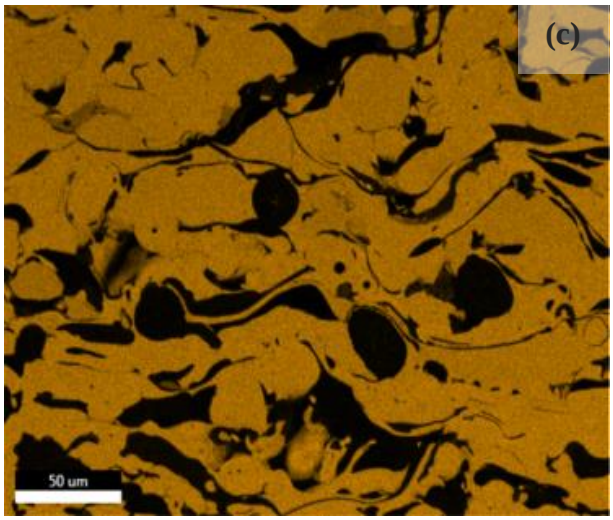
8% O

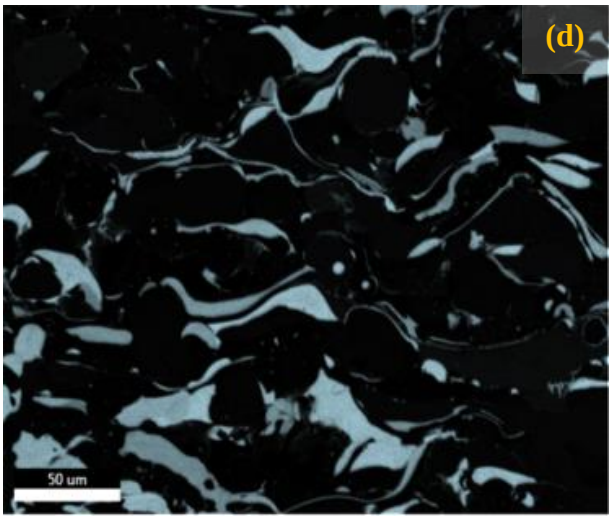
20% Al

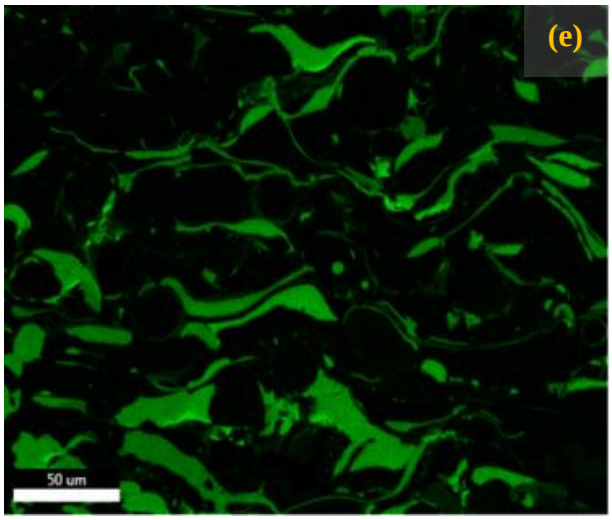
10% Nb

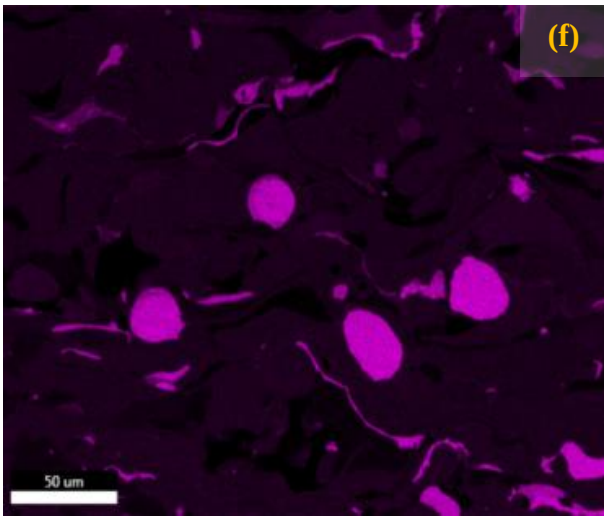
13% Mo

48% Ni









(g)

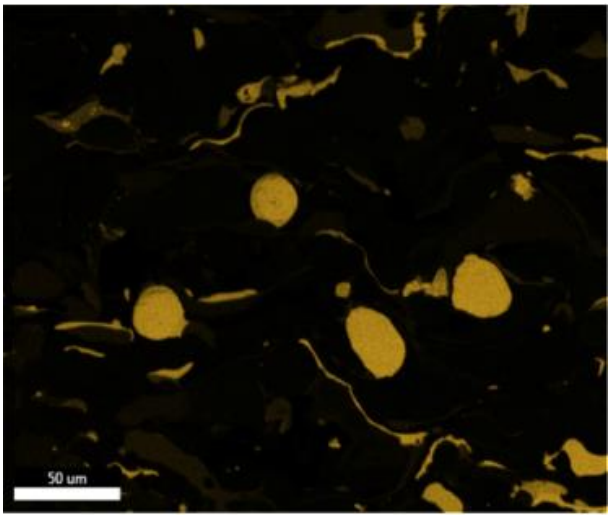


Figura 30 – Mapeamento EDS do revestimento da liga L_2 seccionado transversalmente. (a) Micrografia eletrônica com contraste de composição. (b) legenda de cores: elementos encontrados no mapeamento (b) Composição - legenda de cores. (c) Ni K. (d) Al K. (e) O K. (f) Mo L. (g) Nb L.

Comparando-se os dados de composição da camada formada pela liga L_1 com aqueles da liga L_2 observou-se diminuição do teor de Ni na camada, o que ocorreu devido a substituição de 25%p. do Ni por NbC.

4.3.3 – Microanálise Química do Revestimento L_3

Na figura 31 vemos o perfil de composição química obtida na microanálise em linha (linha de varredura de 140 µm) do revestimento L_3, enquanto nas figuras 32 (a)-(g) têm-se o mapeamento por EDS de sua seção transversal.

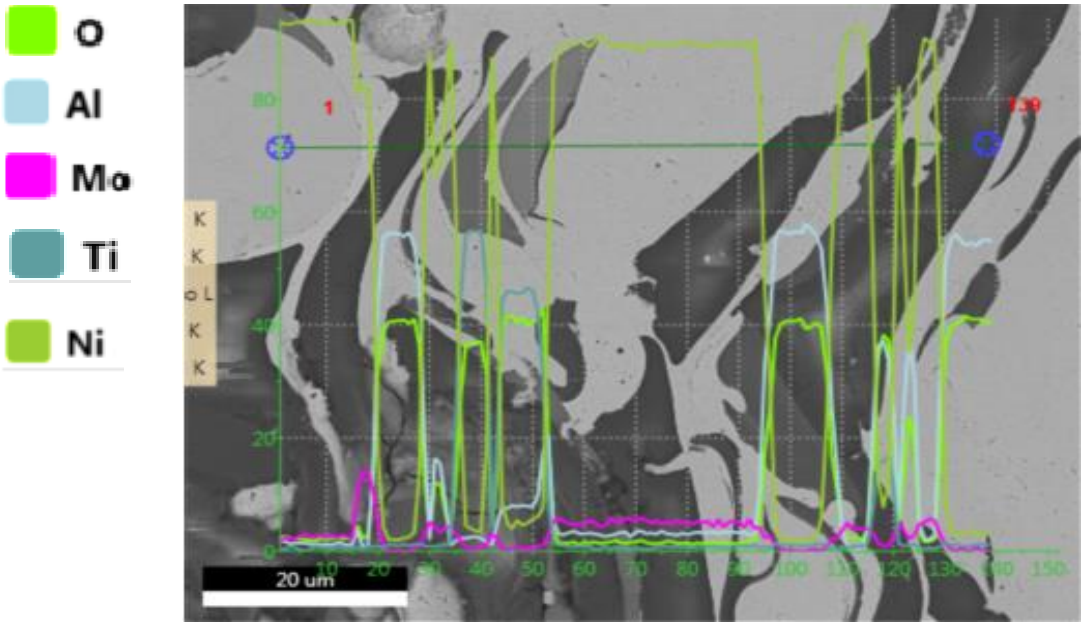
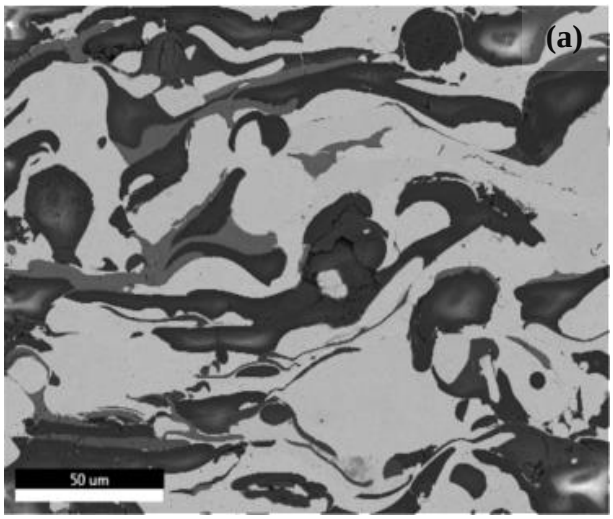
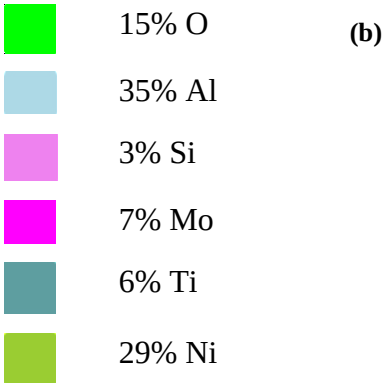


Figura 31 – Microanálise química em linha do revestimento depositado com a liga L_3.

Das análises das figuras 31 e 32 observa-se que nas regiões onde o níquel da fase matriz esta presente, Al, O e Ti estão ausentes e vice-versa; todo o oxigênio aparece ou combinado com o alumínio, ou com o titânio, formando as fases cerâmicas Al_2O_3 e TiO_2, respectivamente. Estes resultados mostram que o Al_2O_3 + TiO_2 adicionado como reforço manteve sua identidade química na matriz de níquel, o que está de acordo com observações de outros autores[65] . Da mesma forma que no revestimento L_1, todo o molibdênio aparece disperso na fase matriz, como fica claro no mapa da figura 32 (f).





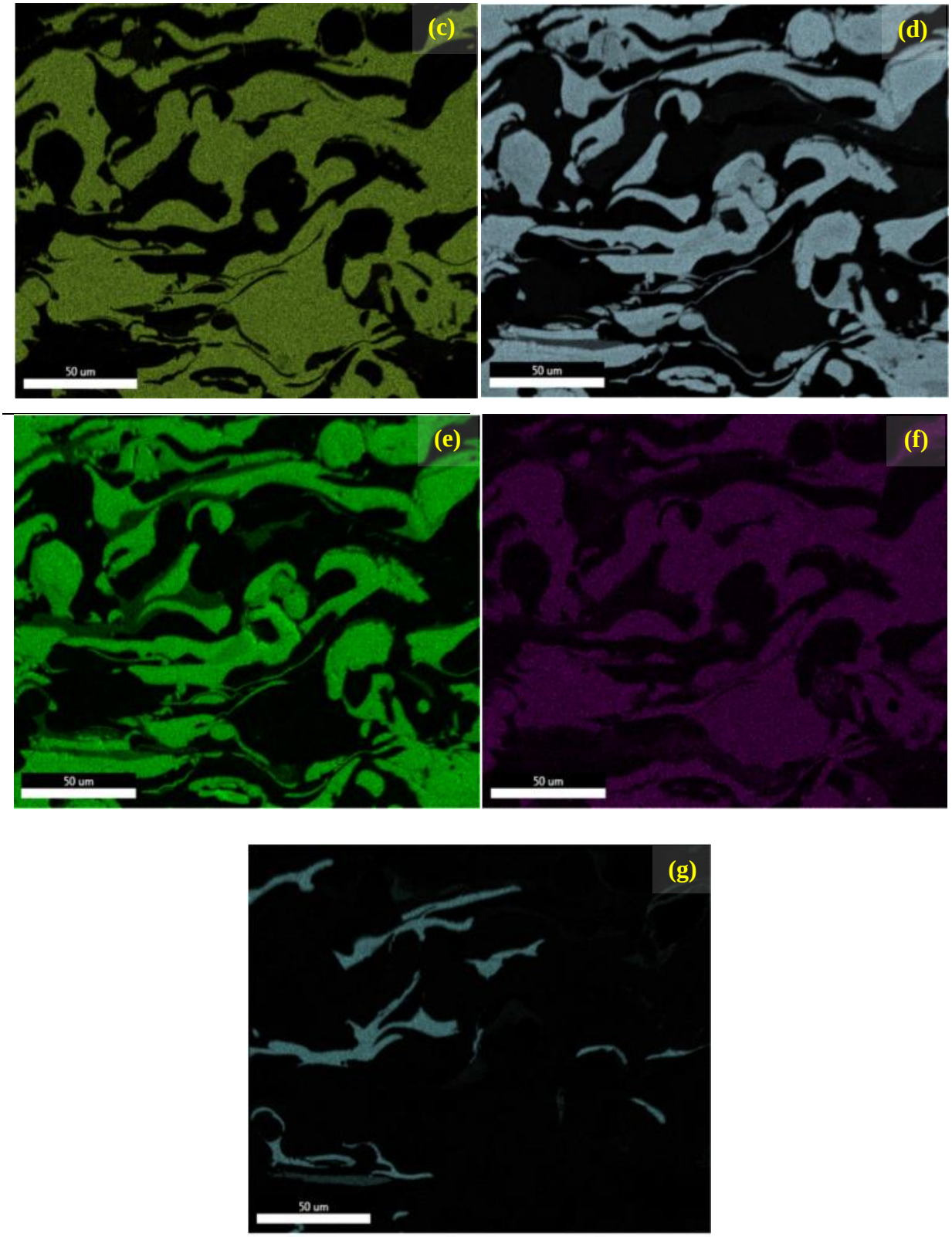


Figura 32 – Mapeamento EDS do revestimento L_3 seccionado transversalmente (a) Micrografia eletrônica com contraste de composição, em tons de cinza, do revestimento L_3. (b) Composição - legenda de cores. (c) Ni K. (d) O K. (e) Al K. (f) Mo L. (g) Ti K.

Com adição do composto de reforço Al_2O_3+TiO_2 na liga L_1 para formação da liga L_3 observou-se uma aumento no teor de alumínio e oxigênio da camada formada em relação a liga L_1, enquanto o teor de níquel diminuiu. Pode-se afirmar que a adição deste composto alterou significativamente a estrutura química e microestrutural do revestimento, levando ao aumento acentuado da porcentagem de óxidos, como indicado na tabela 4.6. Este aumento no teor de óxidos de altas durezas foi provavelmente o responsável pelo aumento da dureza e da resistência ao desgaste avaliados nos ensaios e apresentados na sequência.

4.4 - Durezas e Microdurezas dos Revestimentos L_1, L_2 e L_3.

Na tabela 4.7 têm-se as médias e os desvios padrões dos valores de microdurezas Vickers (fase matriz) e durezas superficiais HR15N dos revestimentos formados pelas ligas L_1, L_2 e L_3.

...Conclusão Tabela 4.7 – Microdurezas das fases matriz e durezas superficiais das ligas L_1, L_2 e L_3.

Liga	Microdureza (HV)		Dureza Superficial (HR15N)	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
L_1	162	26	50	1
	Média	Desvio Padrão	Média	Des
L_2	272	16	58	1
L_3	258	14	63	1

Continua...

As ligas as quais foram adicionados elementos de reforço, L_2 e L_3, mostraram aumentos significativos em suas durezas superficiais e microdurezas. As microdurezas medidas nas fases matriz dos revestimentos formados pelas ligas L_2 e L_3 foram bastante próximas. L_2 apresentou um aumento na microdureza de 41% enquanto a liga L_3 apresentou aumento de 37%, em relação a L_1. A dureza superficial do revestimento obtido com a liga L_3 teve um incremento de 20%, enquanto L_2 aumentou 14%.

A dureza média obtida no ensaio de microdureza Vickers do revestimento da liga L_1 corresponde bem aos valores relatados na literatura e pelo fabricante da liga [30,81]. As microdurezas das fases formadas no revestimento foram medidas separadamente e podem ser vistas na tabela 4.8. As regiões indicadas na tabela estão identificadas na micrografia da figura 33.

Tabela 4.8– Microdurezas das fases matriz e óxidos da liga L_1.

Região	Fase	Faixa de microdureza (HV)
1	Matriz	136 a 188
2	Óxidos	802 a 1035

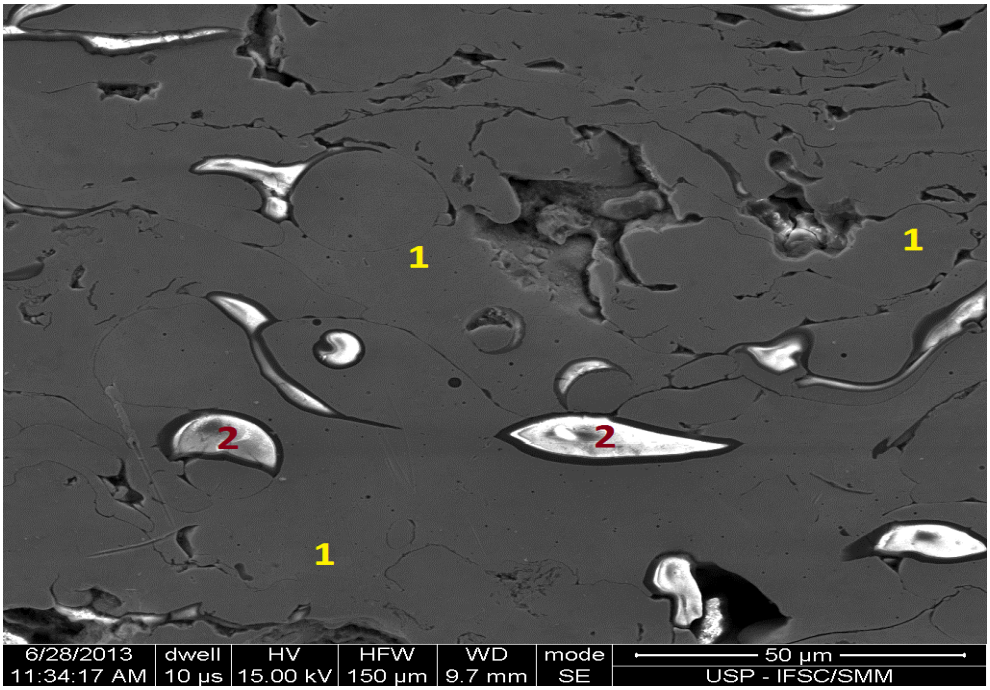


Figura 33 - Micrografia eletrônica da secção transversal do revestimento produzido com a liga L_1 com fases numeradas para consulta de suas microdurezas na tabela 4.8.

Na micrografia da figura 34 são identificadas as fases onde foram medidas as microdurezas no revestimento L_2 e os valores obtidos foram reunidos na tabela 4.9. As partículas de NbC apresentaram valores de durezas acima de 1400HV, bastante superiores aos da fase matriz.

Tabela 4.9– Faixas de microdurezas das regiões numeradas na micrografia da figura 34 (liga L_2).

Região	Fase	Faixa de microdureza (HV)

1	Partículas de NbC	1430 a 1855
2	Matriz	241 a 299
3	Óxidos	1464 a 1821

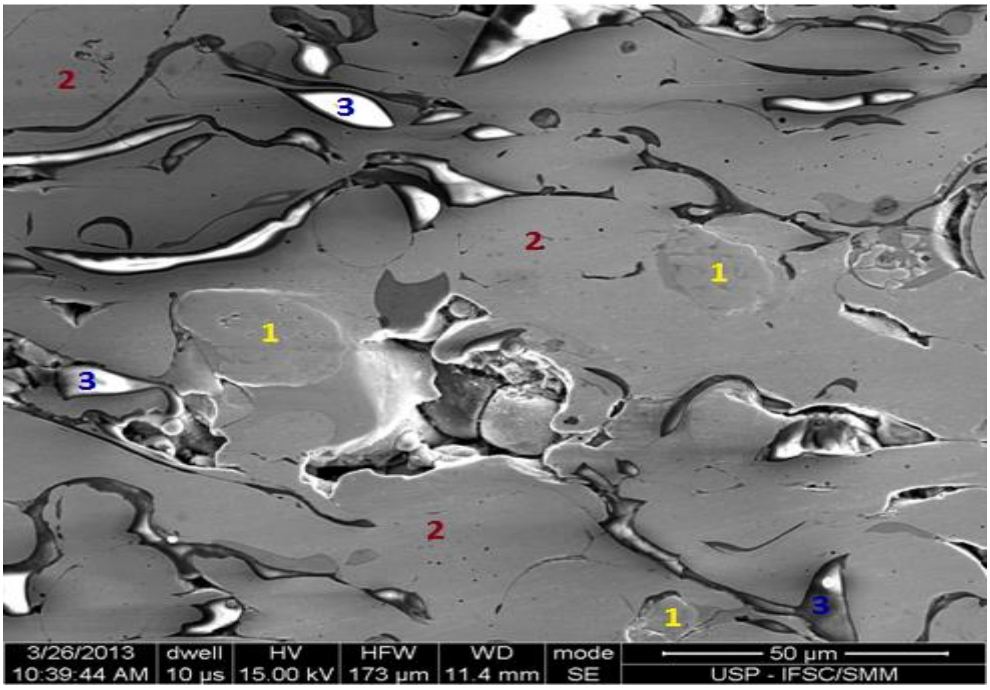


Figura 34 – Micrografia eletrônica de varredura da secção transversal do revestimento L_2 com diversas fases identificadas para consultas de suas microdurezas na tabela 4.9.

A tabela 4.10 apresenta as faixas de microdureza das regiões de interesse da camada revestida com a liga L_3. As regiões numeradas na tabela estão identificadas na micrografia eletrônica da figura 35. A adição do composto cerâmico resultou na formação de lamelas de óxidos de Al_2O_3+TiO_2 com altas durezas (1043 a 1331 HV).

Tabela 4.10– Faixas de microdurezas das regiões numeradas na micrografia da figura 35 (liga L_3).

Região	Fase	Faixa de microdureza (HV)
1	Óxidos	1043 a 1331
2	Matriz	238 a 280

Não foi possível mensurar a microdureza isolada de lamelas de TiO_2, uma vez que elas aparecem na maioria das vezes como estreitas faixas paralelas às lamelas de Al_2O_3.

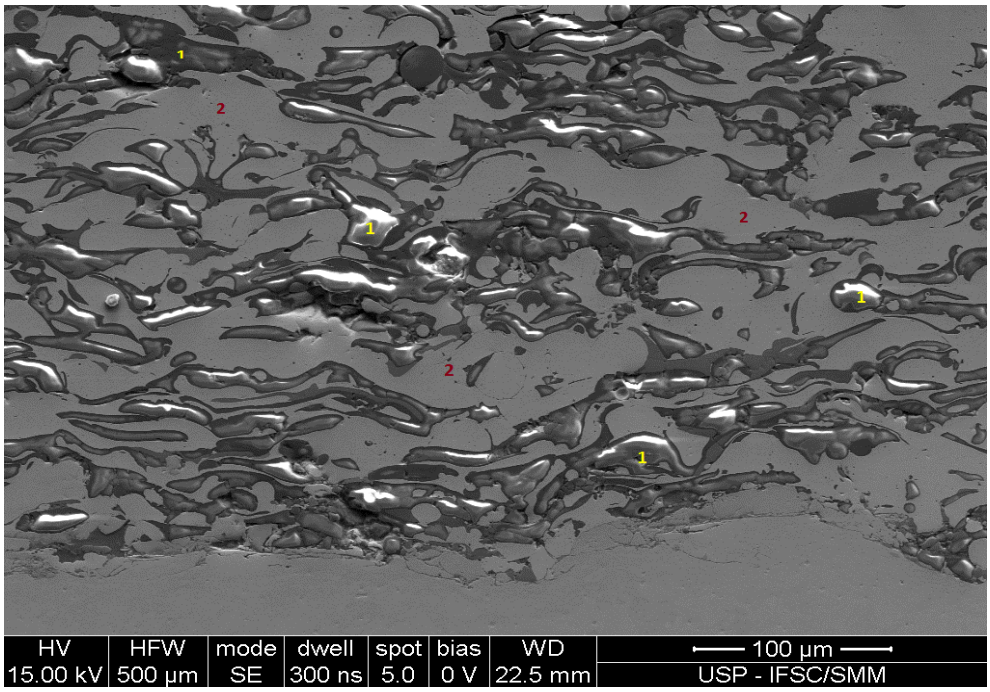


Figura 35 - Micrografia eletrônica de varredura do revestimento produzido com a liga L_3 com diversas fases identificadas para consulta de suas microdurezas na tabela 4.10.

O aumento na dureza do revestimento L_2 ocorreu provavelmente devido à resistência à deformação plástica oferecida pelas partículas de reforço de alta dureza distribuídas na matriz dúctil de níquel. Quando um material compósito é submetido a uma carga externa, a matriz é aliviada de uma porção substancial da carga pela presença do reforço, aumentando assim os valores de dureza do revestimento [64]. A adição de partículas de Al_2O_3+TiO_2 foi o responsável pelos aumentos na dureza do revestimento L_3, uma vez que as partículas de Al_2O_3+TiO_2 também atuaram como uma fase de reforço[82], aumentando a resistência a deformação plástica da matriz[65].

4.5 – Análises dos desempenhos ao desgaste

4.5.1 – Testes de micro-abrasão modalidade “esfera-solta”

Os resultados dos testes de micro-abrasão com “esfera-livre”, o mecanismo de desgaste atuante e a identificação por microanálise das partículas aderidas nas calotas de desgaste para os três revestimentos são apresentados na sequência. O gráfico da figura 36 contém as curvas obtidas nos ensaios dos três revestimentos.

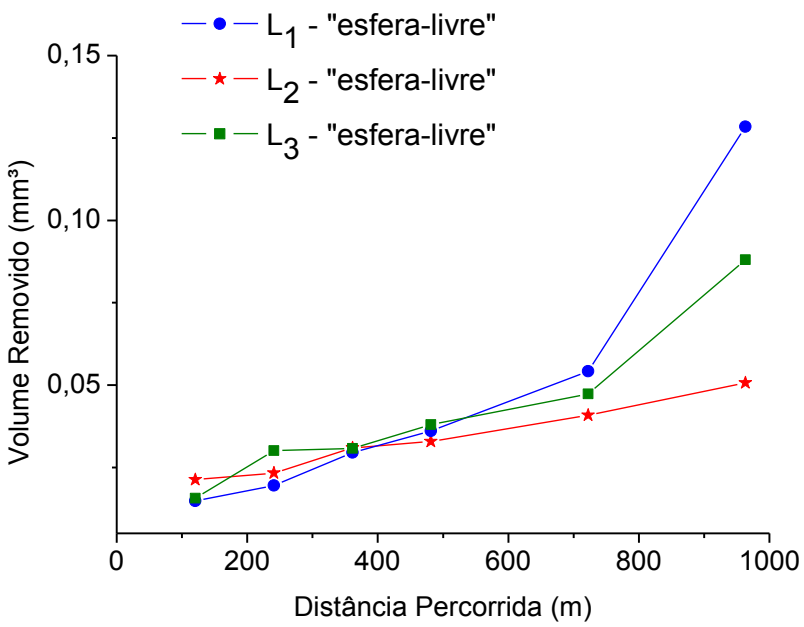


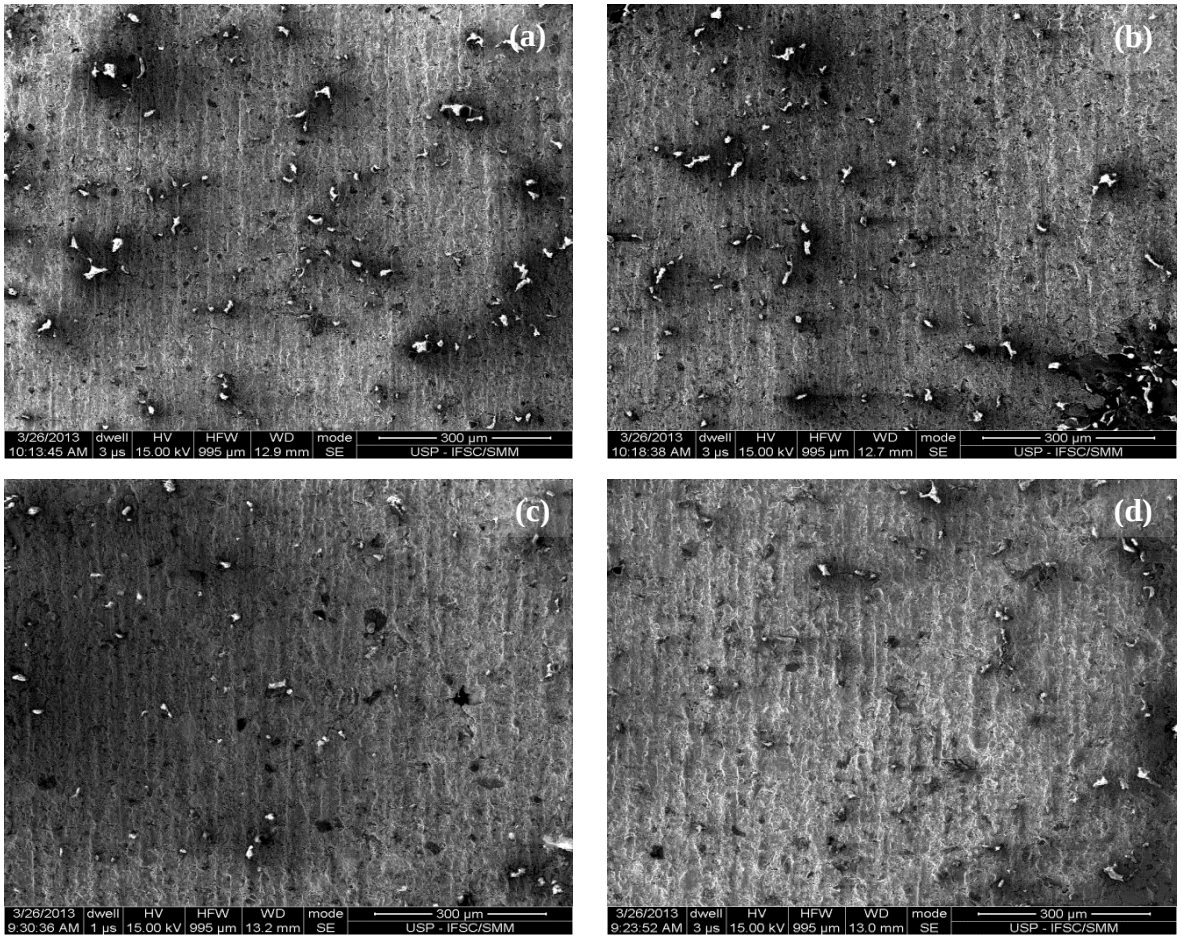
Figura 36 - Volumes de desgaste plotados em função das distâncias de deslizamento nos ensaios de micro-abrasão tipo esfera-livre dos revestimentos L_1, L_2 e L_3.

Diferenças acentuadas nos comportamentos ao desgaste dos revestimentos só ocorreram a partir de maiores tempos de teste. Isto aconteceu provavelmente em função da maior dificuldade das partículas em adentrarem na região de contato devido à baixa rugosidade inicial da superfície da esfera, que no começo se encontra totalmente lisa e com um polimento espelhado. Diversos autores têm relatado sobre a ineficiência de esferas novas em “arrastarem” as partículas abrasivas para a região de contato, resultando em um baixo volume de material removido [60,83]. Os comportamentos similares das curvas no inicio dos testes podem estar associados, portanto, ao deslizamento da esfera em contato direto com a amostra, com poucas partículas abrasivas efetivamente adentrando a região de contato[60]. Arrastamento deficiente das partículas tem como consequência taxas de desgaste reduzidas, quando comparadas com aquelas observadas quando o arrastamento ocorre de forma eficaz[83]. Além da esfera com alta dureza (comparada a do substrato) e superfície lisa, uma baixa concentração da solução abrasiva também pode levar a um arrastamento ineficiente[84]. Conforme o diâmetro da calota aumenta com maiores tempos de teste mais partículas podem

entrar na região de contato, intensificando o desgaste e aumentando o volume de material removido[83]; desta forma, após determinadas distâncias de testes as taxas de desgaste podem vir a aumentar, ao invés de se manterem constantes.

Os revestimentos L_2 e L_3, aos quais se adicionaram NbC e Al_2O_3+TiO_2, respectivamente, apresentaram após a distância máxima de teste resistências ao desgaste bastante superiores as do revestimento L_1. A liga L_2 apresentou uma melhora na resistência ao desgaste de 60% em relação à liga L_1, enquanto que para a liga L_3 em relação a L_1, esta melhora foi de 32%.

Nas figuras 37 (a, b), (c, d), e (e, f) apresentam-se micrografias eletrônicas das superfícies das calotas de desgaste produzidas nos revestimentos L_1, L_2 e L_3, respectivamente.



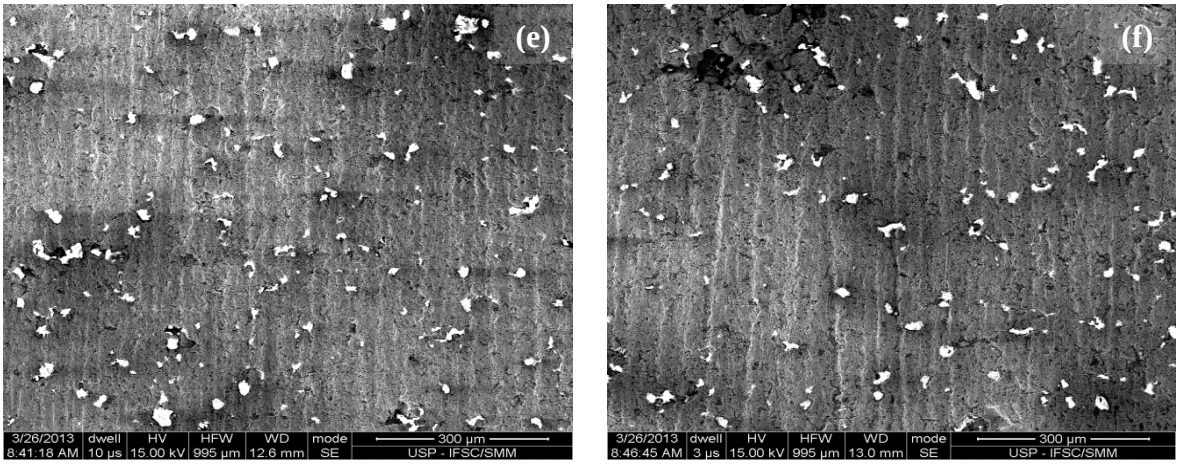


Figura 37 – Micrografias eletrônicas das superfícies das calotas de desgaste nos testes de micro-abrasão tipo "esfera-livre". (a) Calota produzida no revestimento L_1 após 5 minutos de teste. (b) Calota produzida no revestimento L_1 após 40 minutos. (c) Calota produzida no revestimento L_2 após 5 minutos de teste. (d) Calota produzida no revestimento L_2 após 40 minutos. (e) Calota produzida no revestimento L_3 após 5 minutos de teste. (f) Calota produzida no revestimento L_3 após 40 minutos.

As superfícies desgastadas dos três revestimentos apresentaram riscos paralelos orientados na direção do deslizamento das esferas, caracterizando o mecanismo de abrasão por riscamento a dois corpos. Neste mecanismo de desgaste as partículas abrasivas aderem à superfície da esfera ou da amostra, riscando as superfícies envolvidas no desgaste e deixando marcas de riscos verticais, orientadas paralelamente a direção de deslizamento [60,73,45,54]. Não foram observadas transições do mecanismo de desgaste com as adições de NbC e Al_2O_3+TiO_2, nem com os aumentos das distâncias de deslizamento.

As microanálises químicas realizadas nas regiões mostradas nas micrografias (a-c) da figura 38 após tempo máximo de teste estão apresentadas nas tabelas 4.11, 4.12 e 4.13. Após a distância máxima de ensaio nos revestimentos L_1(38a), L_2(38b) e L_3(38c) observaram-se traços de Fe e Si, indicando que nos ensaios de todos os revestimentos houve desgaste da esfera de aço (AISI 52100) e incorporação nas superfícies das amostras, enquanto a presença de silício pode ser associada às incrustações do abrasivo utilizado nos ensaios.

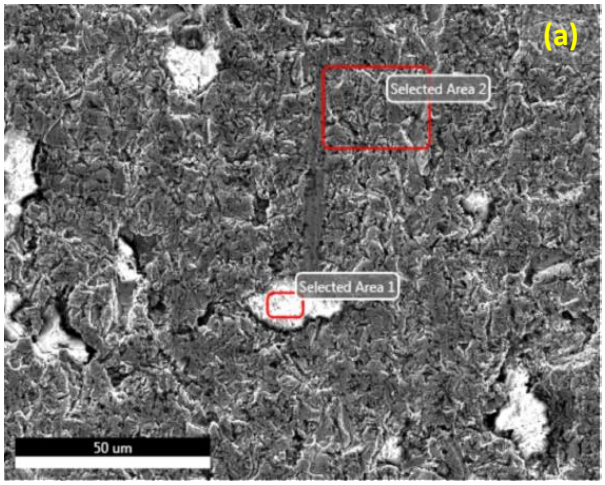


Tabela 4.11 – Microanálise da calota de desgaste no ensaio com "esfera-livre" do revestimento L_1.

Select Area 1		Select Area 2	
Elemento	% Peso	Elemento	% Peso
C	7	Mo	3
O	41	O	6
Al	Bal.	Al	4
Si	1	Si	7
Ni	9	Ni	Bal.
-	-	Fe	2

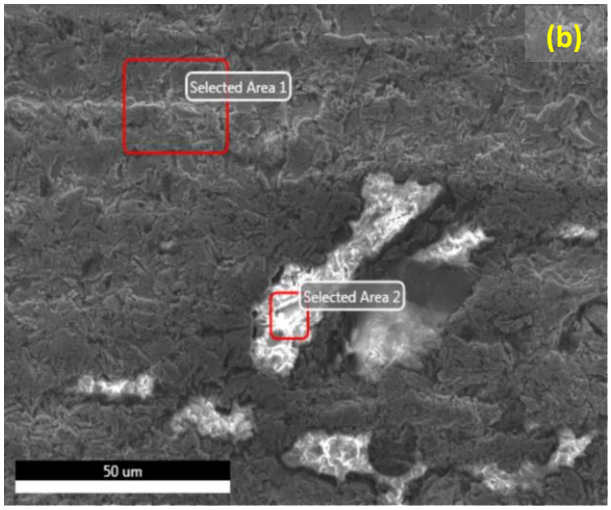


Tabela 4.12 – Microanálise da calota de desgaste no ensaio com "esfera-livre" do revestimento L_2.

Select Area 1		Select Area 2	
Elemento	% Peso	Elemento	% Peso
O	6	O	45
Al	2	Al	Bal.
Si	5	Si	0,5
Mo	4	Nb	2
Fe	2	Ti	1
Ni	Bal.	Ni	5

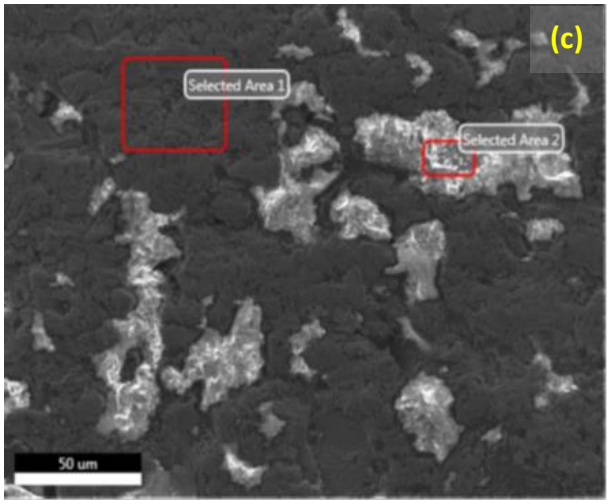


Tabela 4.13 – Microanálise da calota de desgaste no ensaio com "esfera-livre" do revestimento L_3.

Select Area 1		Select Area 2	
Elemento	% Peso	Elemento	% Peso
O	6	O	Bal.
Al	3	'Al	40
Si	7	Si	2
Mo	3	Mo	4
Fe	2	Fe	4
Ni	Bal.	Ni	7

Figura 38 – Microanálises das calotas de desgaste produzidas nos revestimentos L_1, L_2 e L_3 após distância máxima de teste com "esfera-livre": (a) calota produzida no revestimento L_1. (b) Calota produzida no revestimento L_2. (c) Calota produzida no revestimento L_3.

4.5.2 – Testes de micro-abrasão modalidade "esfera-fixa"

Os testes de micro-abrasão do tipo "esfera-fixa"[73, 55, 60, 44, 45, 85] foram realizados utilizando-se os mesmos parâmetros de distância de deslizamento e velocidade de rotação dos ensaios com "esfera-livre". Também foram obtidas micrografias das superfícies das calotas de desgaste no início e no final dos testes para verificação do mecanismo de desgaste atuante, juntamente com microanálise química por EDS. Os resultados dos ensaios de desgaste estão apresentados no gráfico da figura 39.

Tomando-se a maior distância de deslizamento como referência, pode-se afirmar que as ligas L_2 e L_3 apresentaram desempenhos bastante superiores à liga L_1, apresentando menores volumes removidos em função das distâncias percorridas. A diminuição do volume removido no teste da liga L_3 em relação à liga L_1, foi de 53%, enquanto que para a liga L_2 em relação a L_1 a redução foi de 79%.

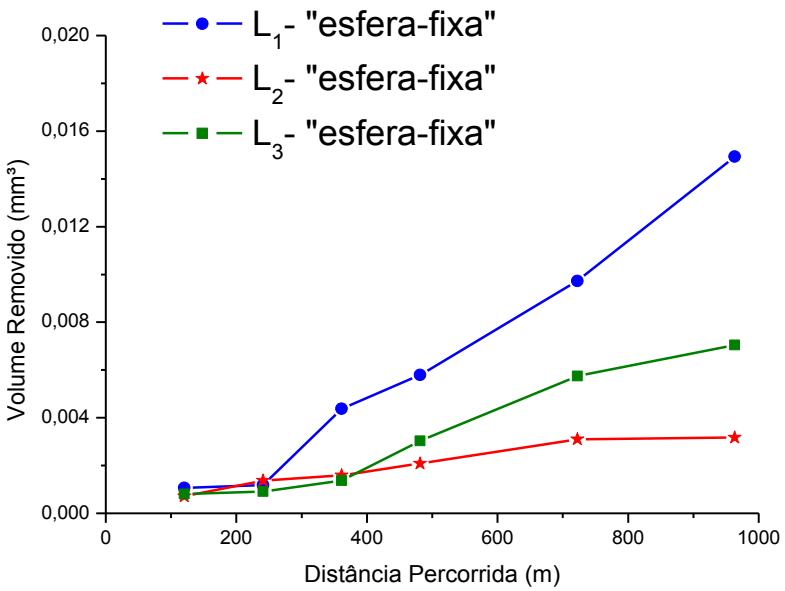
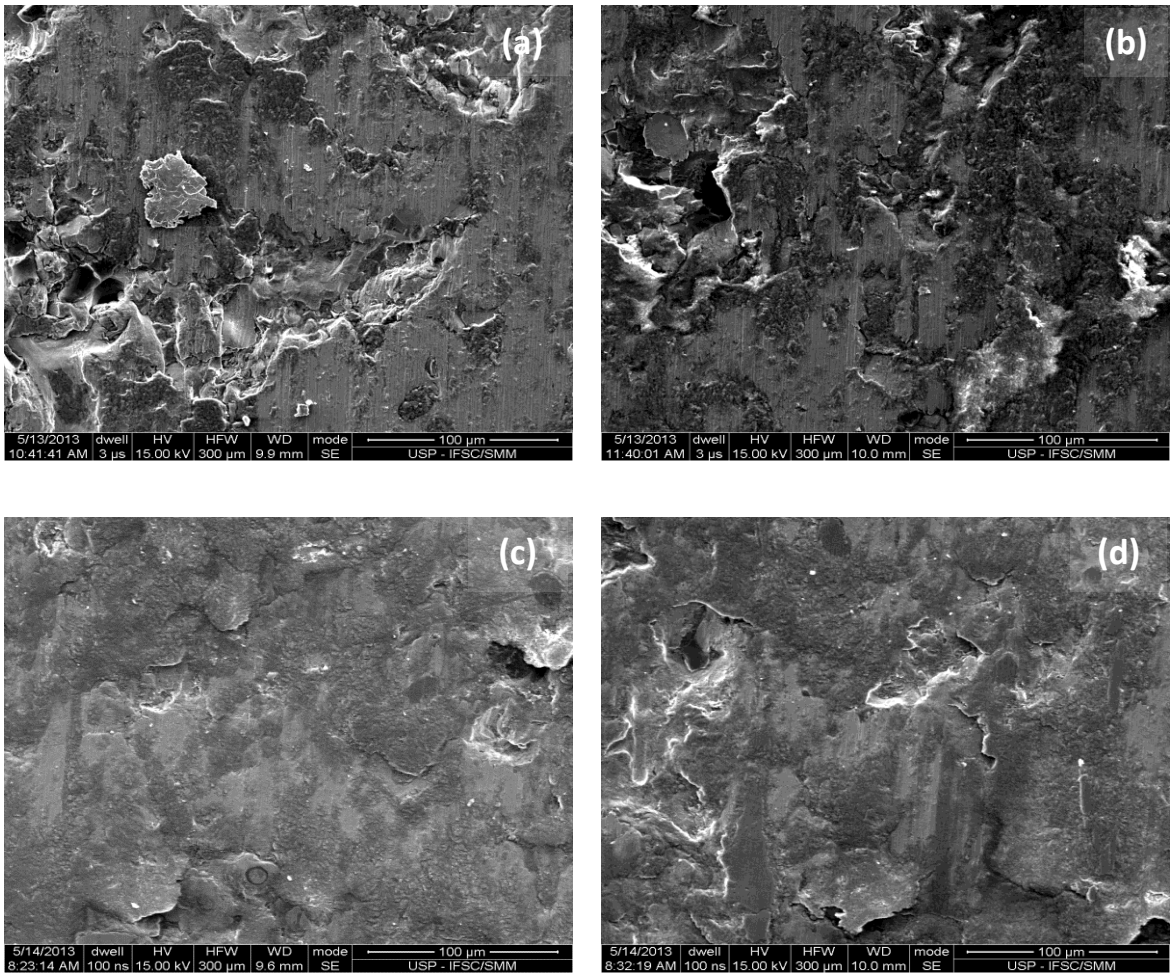


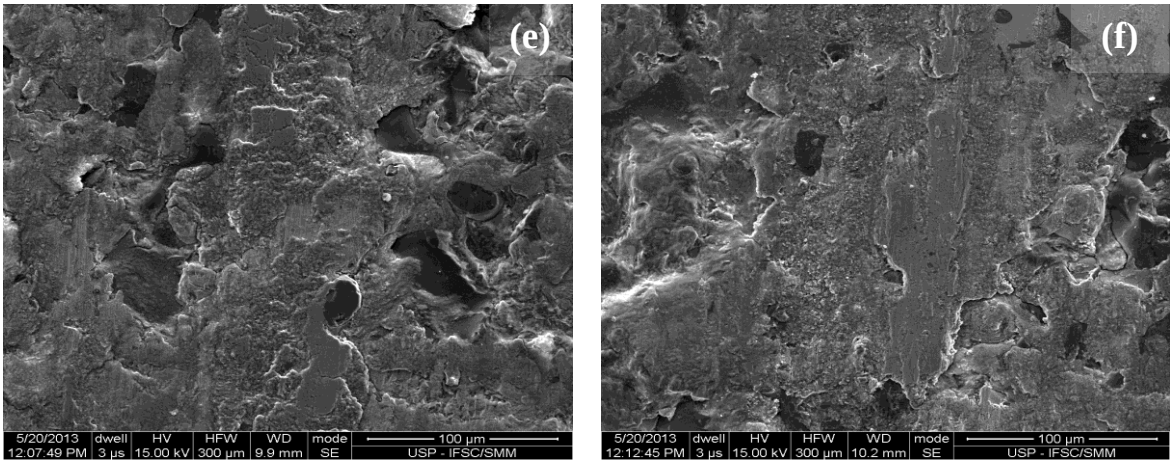
Figura 39 – Curvas do volume de desgaste plotado em função da distância de deslizamento nos ensaios de micro-abrasão modalidade "esfera-fixa" dos revestimentos L_1, L_2 e L_3.

Tanto a adição de partículas de NbC (liga L_2) quanto do composto cerâmico de Al_2O_3+TiO_2 (liga L_3) resultaram em melhora significativa da resistência ao desgaste avaliada no teste com "esfera-fixa". No caso do revestimento L_2 este aumento pode ser atribuído à

presença de partículas duras bem como a sua boa ligação com a matriz de níquel. Já para o revestimento L_3, o aumento deveu-se a formação de regiões de altas durezas na estrutura lamelar, uma vez que a presença de regiões mais duras como os óxidos de alumínio pode promover aumento na resistência ao desgaste do material.

As figuras 40 (a-f) mostram as superfícies das calotas de desgaste dos revestimentos L_1 (a, b), L_2 (c, d) e L_3 (e, f), no início do teste (5 minutos) e ao final (40 minutos), respectivamente. O mecanismo de desgaste atuante em todos os casos foi um mecanismo misto, com regiões em que ocorreu adesão, regiões com abrasão por riscamento a dois corpos e regiões com abrasão por rolamento a três corpos; as quantidades relativas de regiões com abrasão a dois e a três corpos variaram de um revestimento para outro. As regiões onde observou-se adesão (principalmente nos revestimentos L_1 e L_2 foram na sequência desgastadas através de um mecanismo de abrasão por riscamento a dois corpos.





40 – Micrografias eletrônicas de varredura das calotas de desgaste dos revestimentos L_1 (a, b), L_2 (c, d) e L_3 (e, f), após 5 e 40 minutos de testes.

Pela observação das figuras 40(a) e 40(b), que correspondem às superfícies das calotas de desgaste formadas no início e ao final dos testes do revestimento L_1 percebe-se grande predominância de regiões que sofreram abrasão por riscamento a dois corpos. Áreas que sofreram desgaste pelo mecanismo de abrasão por rolamento a três corpos aparecem em menor quantidade enquanto as regiões com adesão foram mínimas.

A figura 41 apresenta uma micrografia com maior ampliação da superfície de uma calota no revestimento L_1. Observa-se duas lamelas adjacentes que sofreram abrasão por riscamento a dois corpos (do lado esquerdo) e por rolamento a três corpos (do lado direito). As partículas que promoveram os riscos nas regiões que sofreram desgaste pelo mecanismo de riscamento a dois corpos são produtos de desgaste das próprias superfícies em contato, uma vez que não foi usada solução abrasiva nos testes com “esfera-fixa”.

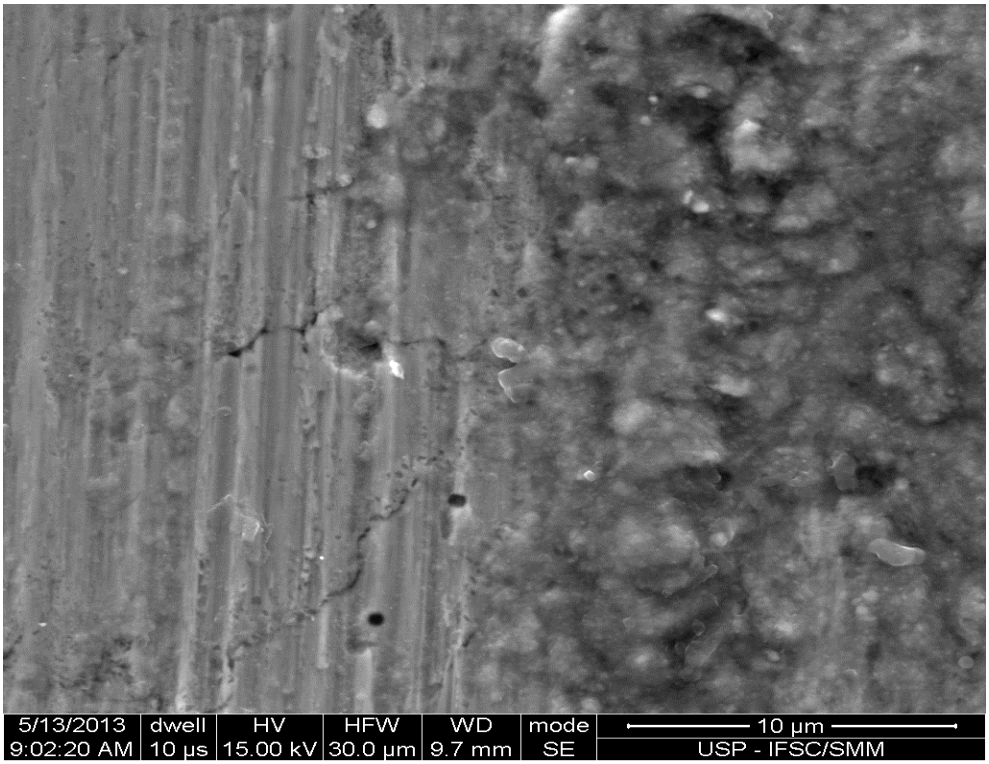


Figura 41 – Interior de uma calota de desgaste do revestimento L_1 mostrado a interface entre duas lamelas adjacentes.

As microanálises realizadas nas micrografias das figuras 42a, 42b e 42c são apresentadas nas tabelas 4.14, 4.15 e 4.16

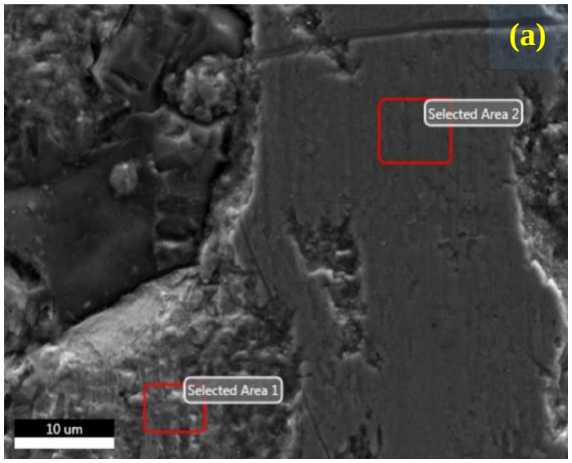


Tabela 4.14 – Microanálise da calota de desgaste do ensaio com "esfera-fixa" no revestimento L_1

Select Area 1		Select Area 2	
Elemento	% Peso	Elemento	% Peso
Al	1	Al	1
Mo	4	Si	0,3
Fe	23	Fe	Bal.
Ni	Bal.	Ni	2

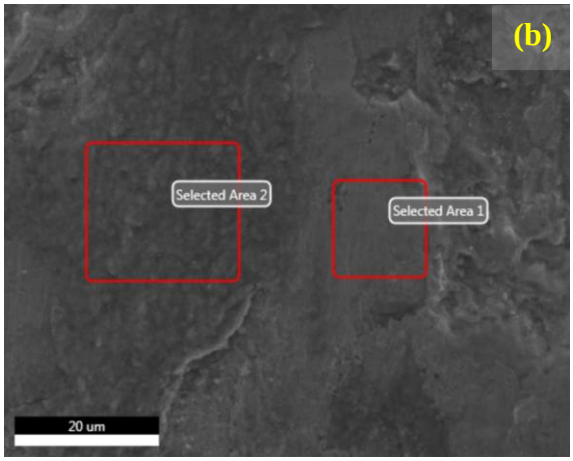


Tabela 4.15 – Microanálise da calota de desgaste do ensaio com "esfera-fixa" no revestimento L_2.

Select Area 1		Select Area 2	
Elemento	% Peso	Elemento	% Peso
O	10	O	32
Al	3	Al	1
Mo	3	Si	0,4
Fe	6	Fe	Bal.
Ni	Bal.	Ni	4

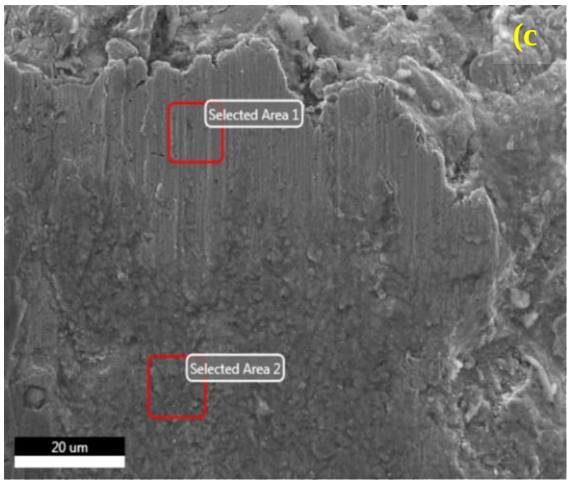


Tabela 4.16 – Microanálise da calota de desgaste do ensaio com "esfera-fixa" no revestimento L_3.

Select Area 1		Select Area 2	
Elemento	% Peso	Elemento	% Peso
O	3	O	30
Al	5	Al	0,24
Mo	3	Mo	0,5
Fe	2	Fe	Bal.
Ni	Bal.	Ni	5

Figura 42 - Micrografia eletrônica de varredura de uma calota de micro-abrasão produzida na modalidade esfera fixa no revestimento L_1(a), L_2 (b) e L_3 (c), mostrando as regiões onde foram realizadas as microanálises químicas.

A superfície da calota do revestimento L_1 mostrada na micrografia da figura 42 (a) apresentou grande quantidade de ferro indicando que houve certo desgaste da esfera seguido de adesão de material na superfície da calota. A micrografia da figura 42(b) e 43(b) apresentam as regiões da superfície da calota da liga L_2 e L_3 respectivamente, onde foram realizadas as microanálises pontuais. Para os dois revestimentos também observou-se a presença de certa quantidade de ferro, indicando que também no ensaio do revestimento L_2 ocorreu desgaste do material da esfera seguida de adesão do mesmo na superfície da calota.

5 – CONCLUSÕES

A adição de NbC e a do composto cerâmico Al_2O_3+TiO_2 nos teores utilizados neste trabalho promoveram alterações significativas na microestrutura, composição química, dureza e microdureza, e resistência ao desgaste dos revestimentos formados pelas ligas L_2 e L_3.

Nos revestimentos L_2 e L_3 observou-se aumento do teor de óxidos, o que possivelmente contribuiu para o aumento da dureza superficial da camada. A microestrutura do revestimento L_2 apresentou grande quantidades de partículas de NbC dispersas de maneira homogênea, e isto pode ter contribuído para aumento da dureza e da resistência ao desgaste.

A distribuição de molibdênio na camada foi o principal aspecto químico modificado com a adição de NbC, com o elemento aparecendo não somente disperso na fase matriz como na liga L_1, mas também combinado com o NbC ao redor das partículas e em lamelas individuais.

As durezas superficiais foram aumentadas. A adição de Al_2O_3+TiO_2 promoveu maior dureza superficial do que a de NbC. Acredita-se que isto tenha ocorrido devido à quantidade superior de óxidos de alta dureza produzidos no revestimento composto L_3. A adição de NbC teve maior efeito endurecedor sobre a matriz de Ni-Al do que a adição de Al_2O_3+TiO_2

Tanto a adição de NbC quanto a de Al_2O_3+TiO_2 promoveram aumento significativo nas resistências ao desgaste nas duas modalidade de teste de micro-abrasão: com “esfera-fixa” e com “esfera-livre”.

6 – BIBLIOGRAFIA

[1] AMERICAN SOCIETY FOR METALS (2005). Handbook of thermal spray technology. Thermal Spray Society. 2nd ed.

[2] L. Pawlowski (2008). Science and Engineering of Thermal Spray Coatings. West Sussex: John Wiley & Son.

[3] – R. Irving et al. (1993). The HVOF Process – the hottest topic in the thermal spray industry, Welding Journal, v. 72, n. 7, p. 25-30.

[4] J.K.N Murthy et al. (2001). Effect of grinding on the erosion behaviour of a WC–Co–Cr coating deposited by HVOF and detonation gun spray processes. v. 249, n.7, p. 592-600.

[5] Y. Wang, (1993). Friction and wear performances of detonation-gun and plasma sprayed ceramic and cermet hard coatings under dry friction. Wear, Tampere, v. 161, n. 1-2, p. 69-78.

[6]H. Du et al. (2005). Influence of process variables on the qualities of detonation gun sprayed WC–Co coatings. Materials Science and Engineering, Shenyang, v. 408, n. 1-2, p. 202–210.

[7] P. M. Natishan, et al. (2000). Salt fog corrosion behavior of high-velocity oxygen-fuel thermal spray coatings compared to electrodeposited hard chromium. Surface and Coating Technology, Washington, v. 130, n. 2-3, p. 218-223.

[8] J.C. Tan et al. (1999). Component repair using HVOF thermal spraying. Journal of Materials Processing Technology, Dublin, v. 92-93, p. 203-208.

[9] Li et (2005). Multi-scale modeling and analysis of an industrial HVOF thermal spray process. Chemical Engineering Science, Los Angeles, v. 60, n. 13, p. 3649-3669.

[10] A.P. Newberya et al. (2005). The velocity and temperature of steel droplets during electric arc spraying. Surface & Coatings Technology, Oxford, v.195, n. 1, p. 91 – 101.

[11] R. M. H. P. Rodriguez et al. (2007). Comparison of aluminum coatings deposited by flame spray and by electric arc spray. Surface & Coatings Technology, Curitiba, v. 202, n. 1, p. 172–179.

[12] R. L. Deuis et al. (1998). Metal matrix composite coatings by PTA surfacing. Composites and science and technology, South Australia, v. 58, n 2, p.299 a 309;

[13] Y. Gao et al. (2002). High hardness alumina coatings prepared by low power plasma spraying. Surface and Coatings Technology, Dalian City, v. 154, n. 2-3, p. 189–193.

[14] I Ahmed, T. L. Bergman (1999). Three-dimensional simulation of thermal plasma spraying of partially molten ceramic agglomerate. Journal of Thermal Spray Technology, v. 9, p. 205-224.

[15] R. Molins et al. (2003). Inter-lamellar boundary characterization in Ni-based alloy thermally sprayed coating. Materials Science and Engineering, Paris, v. 351, n. 1-2, p. 325-333.

[16] K. Alamara et al. (2011). Splat taxonomy of polymeric thermal spray coating. Surface & Coatings Technology, Hawthorn, v. 205, n. 21-22, p. 5028–5034.

[17] S. Brossarda et al. (2010). Study of the splat formation for plasma sprayed NiCr on aluminum substrate as a function of substrate condition. Surface & Coatings Technology, Sidney, v. 204, n. 16-17, p. 2647–2656.

[18] P. Fauchais et al. (1996). Plasma Spray: Study of the Coating Generation. Ceramics International, Limoges Cedex, v.22, n. 4, p. 295-303.

[19] C. Li, G. Yang. (2013). Relationships between feedstock structure, particle parameter, coating deposition, microstructure and properties for thermally sprayed conventional and nanostructured WC–Co. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Xi'an Shaanxi, v. 39, p. 2–17.

[20] R. Asthana et al. (2006). Coatings and surface engineering. Materials Processing and Manufacturing Science. P. 313–395.

[21] O. Redjdal et al. (2013). Characterization of thermal flame sprayed coatings prepared from FeCr mechanically milled powder. Journal of Materials Processing Technology, Alger, v. 213, n. 5, p. 7798-790.

[22] Z. Wang et al. (2003). Effects of pores and interfaces on effective properties of plasma sprayed zirconia coatings. Acta Materialia, Stony Brook, v. 51, n. 18, p. 5319–5334.

[23] R. McPHERSON (1989). A review of microstructure and properties of plasma sprayed ceramic coatings. Surface and Coatings Technology. Clayton, v. 3940, n. 1, p. 173- 181.

[24] J. Bishopp (2005). Surface pre-treatment for structural bonding, Chapter 4. Handbook of Adhesives and Sealants, v. 1, p. 163–214.

[25] S. B. Awad (2004). Aqueous ultrasonic cleaning and corrosion protection of steel components. Metal Finishing, Trenton, v.102, n. 9, p. 56-61.

[26] D.Z. Guo et al. (1995). Effects of post-coating processing on structure and erosive wear characteristics off flame and plasma spray coatings. Surface and CoatingsTechnology. Xian, v. 73, n. 1-2, p. 73-78.

[27] Associação Brasileira de Normas Técnicas (1988). NBR 6405: Rugosidade da superfície.

[28] Comissão de Normas Técnicas Petrobrás (2004). Norma N-2568: Revestimentos anticorrosivos aplicados por aspersão térmica.

[29] K. P.Chander et al. (2009). Effects of grit blasting on surface properties of steel substrates. Materials and Design, West Bengal, v. 30, n.8, p. 2895–2902.

[30] EUTECTIC CASTOLIN, Manual de Aplicações em Soldagem, 2009.

[31] D. H. James (1984). A review of experimental findings in surface preparation for thermal spraying. Journal of Mechanical Working Technology, West Midlands (England), v. 10, n. 2, p. 221-232.

[32] R.S.C. Paredes et al. (2006) . The effect of roughness and pre-heating of the substrate on the morphology of aluminum coatings deposited by thermal spraying. Surface & Coatings Technology, Curitiba, v. 200, n. 9, p. 3049 – 3055.

[33] F. Robitaille et al. (2009). Metallic coating of aerospace carbon/epoxy composites by the pulsed gas dynamic spraying process. Surface & Coatings Technology. Ottawa, v. 203, n. 19, p. 2954–2960.

[34] S. Uozato et al. (2005). Evaluation of ferrous powder thermal spray coatings on diesel engine cylinder bores. Surface and Coatings Technology, Fujisawa-shi, v. 200, n. 7, p. 2580–2586.

[35] D.W. Wheeler, R.J.K. Wood (2005). Erosion of hard surface coatings for use in offshore gate valves. Wear, Southampton, v. 258, n. 1-4, p. 526–536.

[36] A. K. Bhadang, K. A. Gross (2004). Influence of fluorapatite on the properties of thermally sprayed hydroxyapatite coatings. Biomaterials, Victória, v. 25, n. 20, p. 4935–4945.

[37] Y. Wanga et al. (2011). Slurry erosion–corrosion behaviour of high-velocity oxy-fuel (HVOF) sprayed Fe-based amorphous metallic coatings for marine pump in sand-containing NaCl solutions. Corrosion Science, Shenyang, v. 53, n. 10, p. 3177–3185.

[38] C.V. Cojocaruet et al. (2013). Performance of thermally sprayed Si / mullite / BSAS environmental barrier coatings exposed to thermal cycling in water vapor environment. Surface & Coatings Technology, Boucherville, v. 216, p. 215–223.

[39] A. W. Bachelor, G. W. Stachowiak, (2005), Engineering Tribology, 3ª edição, editora Elsevier.

[40] G. W. Stachowiak (2005). Wear – materials mechanisms and practice. Ed. John Wiley & Sons Ltda.

[41]DIN 50320. Análise Sistemática dos Processos de desgaste. Classificação dos Fenômenos de Desgaste. Deutsches Institut für Normung. Alemanha. (1959).

[42] Z. Gahr, K. Heinz (1987). Microstructure and Wear of Materials. v. 10, Amsterdam, editora Elsevier.

[43] A. Misra, I. Finnie (1980). A classification of three-body abrasive wear and design of a new tester. Wear, Berkeley, v. 60, n. 1, p. 111 – 121.

[44] K. Adachi, I.M. Hutchings (2003). Wear-mode mapping for the micro-scale abrasion test. Wear, Cambridge, v. 255, n. 1-6, p. 23–29.

[45] R.I Trezona et al. (1999). Transitions between two-body and three-body abrasive wear: influence of test conditions in the micro-scale abrasive wear test. Wear, Cambridge, v. 225–229, n. 1, p. 205–214.

[46] M. A. Moore (1974). A review of two-body abrasive wear. Wear**,** Silsoe, v. 27, n.1, p. 77-93.

[47] K.L. Rutherford; I.M. Hutchings (1996). A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems. Surface and Coatings Technology, Cambridge, v. 79, n. 1-3, p. 231-239.

[48] E. Rabinowicz et al. (1961). A study of abrasive wear under three-body condition. Wear, Medway, v. 4, n. 1-4, p. 245 – 255.

[49] D.V. Keller (1963). Adhesion Between solid metal. Wear**,** New York, v. 6, n. 5, p. 353–365.

[50] K. G. Budinski. Guide to friction, wear, and erosion testing. ASTM. Stock Number: MNL56.

[51] Handbook ASM, v. 7: Powder Metal Technologies and applications. ASM International (1998).

[52] R. P. Krepski (1993). Thermal Spray coatings application in the chemical process industries. Houston, Nace International, p. 97 e 98.

[53] C. R. C Lima et al. (2004). Metallographic evaluation and process correlation of thermally sprayed coating. In ITSC - International Thermal Spray Conference – ASM International – TSS.

[54] M.G. Gee et al. (2003). Progress towards standard of ball cratering. Wear, Teddington, v. 255, n. 1-6, p. 1–13.

[55] M.G. Gee , M.J. Wicks (2000). Ball crater testing for the measurement of the un-lubricated sliding wear of wear-resistant coatings. Surface and Coatings Technology, Teddington, v. 133-134, p. 376-382.

[56] A. J. Gant, M. G. Gee (2011)**.** A review of micro-scale abrasion testing. Journal of Phys. D: Appl. Phys, Teddington, v. 44.

[57] M. H. Staia et al. (1998). Application of ball cratering method to study abrasive wear. Surface Engineering, v. 14, p. 49-54.

[58] V. Thompson et al. (1979). The determination of composition depth profiles using spherical erosion and scanning Auger electron spectroscopy. Surface Technology. Coventry, v. 8, n. 5, p. 421–428.

[59] F.J.G. Silva et al. (2011). Role of abrasive material on micro-abrasion wear tests. Wear, Porto, v. 271, n. 9-10, p. 2632–2639.

[60] D.N. Allsopp et al. (1998). The effects of ball surface condition in the micro-scale abrasive wear test. Tribol. Lett. Cambridge, v. 5, n. 4, p. 259–264.

[61] M.G. Gee, et al. (2005). Results from an interlaboratory exercise to validate the micro-scale abrasion test. Wear, Cambridge, v. 259, n. 1-6, p. 27–35.

[62] R.I. Trezona , I.M. Hutchings (1999). Three-body abrasive wear testing of soft materials. Wear, Cambridge, v. 233–235, p. 209–221.

[63] K.A. Habib et al. (2006) .Comparison of flame sprayed Al_2O_3/TiO_2 coatings: Their microstructure, mechanical properties and tribology behavior. Surface and Coatings Technology, Castellón, v. 201, n. 3-4, p. 1436–1443.

[64] T.W. Clyne (1996). Metallic Composite Materials. Physical Metallurgy (Fourth edition), v. 3, p. 2567-2625.

[65] H.S. Grewal et al. (2013). Microstructural and mechanical characterization of thermal sprayed nickel–alumina composite coatings. Surface & Coatings Technology, Rupnagar, v. 216, p. 78–92.

[66] V. Chiaverini (2001). Metalurgia do Pó, 4ª edição, Associação brasileira de metalurgia e materiais.

[67] N. Dejang et al. (2010). Fabrication and properties of plasma-sprayed Al_2O_3/TiO_2 composite coatings: A role of nano-sized TiO_2 addition. Surface & Coatings Technology, Chiang Mai, v. 204, n. 9-10, p.1651–1657.

[68] M. Gell et al. (2001). Development and implementation of plasma sprayed nano-structured ceramic coatings. Surface and Coatings Technology, Storrs, v. 146 – 147. p. 48–54.

[69] M. F.C. Andrade et al. (2009). Influence of the abrasive particles size in the micro-abrasion wear tests of TiAlSiN thin coatings. Wear, Porto, v. 267, n. 1-4, P. 12–18.

[70] F. Fernandes et al. (2012). Mapping the micro-abrasion resistance of a Ni-based coating deposited by PTA on gray cast iron. Wear, Coimbra, v. 292–293, p. 151-158.

[71] R. V. Camerini (2011). Ball cratering test on ductile materials. Wear**,** Porto Alegre, v. 271, n. 5-6, p. 770–774.

[72] G.B. Stachowiak et al. (2006). Ball-cratering abrasion tests with large abrasive particles. Tribology International, Crawley, v. 39, n. 1, p. 1-11.

[73] M.M. Stack, M. Mathew (2003). Micro-abrasion transitions of metallic materials. Wear, Glasgow, v. 255, n. 1-6, p. 14–22.

[74] R. C. Cozza, C. G. Schon (2012). Existe o terceiro modo de desgaste abrasivo? 20° CBCIMAT – 2012.

[75] S. Deshpande et al. (2006). Spray coatings - Case study for Ni–Al. Surface & Coatings Technology, Stony Brook, v. 200, n. 18-19, p. 5395 – 5406.

[76] C. Xua et al. (2011). The effect of Al content on the galvanic corrosion behaviour of coupled Ni/graphite and Ni–Al coatings. Corrosion Science, Beijing, v. 53, n. 6, p. 2066–2074.

[77] B. Uyulgan et al. (2007). Wear behaviour of thermal flame sprayed FeCr coatings on plain carbon steel substrate. Buca, v. 190, n. 1–3, p. 204–210.

[78] R.A. Mahesh et al. (2009). Microstructural characterization and hardness evaluation of HVOF sprayed Ni–5Al coatings on Ni- and Fe-based super-alloys. Journal of Materials Processing Technology**,** Roorkee**,** v. 209, n. 7, p. 3501–3510.

[79] S. Deshpande et al. (2004). Application of image analysis for characterization of porosity in thermal spray coatings and correlation with small angle neutron scattering. Surface & Coatings Technology, Stony Brook, v. 187, n. 1, p. 6–16.

[80] K.A. Habib et al. (2006). Comparison of flame sprayed Al2O3/TiO2 coatings: Their microstructure, mechanical properties and tribology behavior. Surface & Coatings Technology, Castellón, v. 201, n. 3-4, p. 1436–1443.

[81] S. Yılmaz et al. (2005). The effect of bond coat on mechanical properties of plasma-sprayed Al_2O_3 and Al_2O_3–13 wt% TiO_2 coatings on AISI 316L stainless steel. Vacuum. v. 77. p. 315-321.

[82] H. X. Hu et al. (2011). Cavitation, erosion and jet impingement erosion mechanism of cold sprayed Ni-Al_2O_3 coating. Nuclear and engineering and design, Shenyang, v. 241, n. 12, p. 4929-4937.

[83] G. B. Stachowiak et al. (2006). Ball-cratering abrasion tests whit large abrasive particles. Tribology International, Crawley, v. 39, n. 1, p. 01-11.

[84] P.H. Shipway, J.J. Hogg (2007). Wear of bulk ceramics in micro-scale abrasion—The role of abrasive shape and hardness and its relevance to testing of ceramic coatings. Wear, Nottingham, v. 263, n. 7-12, p. 887–895.

[85] P.H Shipway, C.J.B Hodge (2000). Microabrasion of glass – the critical role of ridge formation. Wear, Nottingham, v. 237, n. 1, p. 90–97.