WANDERSON SANTANA DA SILVA

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO E TRIBOLÓGICO DE LIGAS
NI-Cr-Al-C.**

**Tese Apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para a Obtenção do
Título de Doutor em Engenharia.**

São Paulo

2006

WANDERSON SANTANA DA SILVA

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO E TRIBOLÓGICO DE LIGAS
NI-Cr-Al-C.**

**Tese Apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para a Obtenção do
Título de Doutor em Engenharia.**

**Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais**

**Orientador:
Hélio Goldenstein.**

**São Paulo
2006**

FICHA CATALOGRÁFICA

Silva, Wanderson Santana da
Avaliação do Comportamento Mecânico e Tribológico de
Ligas Ni-Cr-Al-C /

W.S. da Silva. -- São Paulo, 2006.
206 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Mate-
riais.

1.Ligas metálicas (Propriedades mecânicas) 2.Tribologia
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento
de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

**“Só é cantador quem traz no peito o cheiro e a cor de sua terra, a marca de
sangue de seus mortos e a certeza de luta de seus vivos...”
do Cantador François Silvestre.**

BEM-VINDO É TEU FILHO

de Ramiro Conceição.

”Meu amigo,

chegará o tempo em que a vida lhe perguntará:

“...Papai, o Sol foi embora, ele voltará?

E você, meu caro amigo, responderá:

“Sim, meu filhinho, ele voltará!

E as lágrimas cairão sobre o teu rosto

duma maneira que você, meu amigo, nunca saberá!”

Dedico este trabalho:

Ao meu filho **Gabriel** pela alegria quotidiana. Que estejamos à altura de sua juventude!!!!!!

À minha mulher **Tattiany Tasse** pelo amor, paciência, carinho e camaradagem. Aos seus pais **Jair** e **Nilma** e irmãos **Wernestty** e **Pâmella** e cunhada **Juliana** pela solidariedade permanente.

A meus pais **Miguilim** e **Rosinha**, meus irmãos **Késser**, **Fabiana** e **Fernanda** e a todos os **SOBRINHOS** e a todos os membros dos poderosos Clãs dos **Santana** e dos **Bernardes**.

À minha professora primária **Dona Juventina Tavares** pelas insuperáveis e eternas lições de respeito e solidariedade.

Ao professor **Zé Xico** e aos inesquecíveis amigos da República “**Balaio de Gatos**” pelos inigualáveis anos da **ETFOP**. Aos Amigos da República “**Pulgatório**” pelos memoráveis tempos nas estreitas ruas de **Ouro Preto**.

Aos companheiros de luta, apesar dos eventuais desencontros: **Tânia**, **Geraldo Matipó**, **Ailton Sertãozinho**, **Tasso**, **Milton**, **Brandão**, **Valdemir** e **Mazé Cutinhola** e a todos os verdadeiros marxistas, que seguem comprometidos com a revolução social.

Aos Trabalhadores e à Juventude de Todo o Mundo!!!!

AGRADECIMENTOS

Ao orientador e amigo Professor Dr. Hélio Goldenstein, pela solidariedade e convivência fraternal, pelas discussões, pela orientação democrática e pela confiança demonstrada.

Este trabalho foi possível pela colaboração de uma grande rede de amigos, sem a qual seria impossível termos alcançado os objetivos aos quais nos propomos. A todos estes inestimáveis colaboradores meus sinceros agradecimentos, especialmente:

Ao Márcio Kasahara pela convivência e por sua inestimável contribuição nos procedimentos de fundição. À Lígia Passos pela sua contribuição decisiva na execução experimental do projeto. Ao Alexandre B. Farina pela amizade, pela contribuição nas simulações termodinâmicas e pela ajuda na finalização do trabalho.

À Clarice Kunioshi pela inestimável ajuda na execução dos ensaios de erosão e de oxidação, bem como na caracterização dos resultados por MEV e pela ajuda nas discussões. Ao Olandir pela colaboração na execução dos ensaios de oxidação e erosão.

Ao Marcos F. de Campos pela realização das medidas de difração de R-X nas amostras dos tratamentos térmicos preliminares e nos carbonetos extraídos e pela solidariedade. Ao amigo Isaac J. Sayeg pela permanente ajuda e contribuições nas caracterizações por MEV das superfícies desgastadas.

Aos colegas do PMT/EPUSP pela convivência e solidariedade inabaláveis: Abel, Diana, Carlos Mário, Mário e Cláudia Patrícia. Aos técnicos Cláudio, Ivo e Lívio por sua contribuição. Aos colegas do LFS pela colaboração na execução de parte dos ensaios de desgaste em especial ao Leonardo Villabon (abrasivo) e Raquel (FALEX), Leandro e Jovânio, bem como aos Professores Amilton Sinatora e Roberto Martins por nos permitir o acesso às instalações do LFS. Aos colegas da DIMET/IPT pela contribuição em muitos dos experimentos de fundição e ao Marcelo Ferreira pelo interesse em executar os ensaios de carburação. Ao Professor Daniel Ferreira do IPT pela execução dos ensaios de análise térmica

Aos Professores Itamar Ferreira e Rubens Caram, bem como aos colegas José Luiz Lisboa e Peterson Ferrandini pelo auxílio na execução dos ensaios de compressão a quente e de dureza a quente na FEM/UNICAMP. À toda a equipe liderada pelo Professor José Daniel B. de Mello pela acolhida na FEMEC/UFU para a realização dos ensaios preliminares de deslizamento alternado.

À CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado, à FAPESP, pela concessão do auxílio à pesquisa (processo 98/14.770-0), que viabilizaram a realização deste trabalho, ao FVA-CNPq (processo 400631/2004-0) e aos Professores Cláudio Kiminami, Claudemiro Bolfarini e ao Doutor Aroldo Mourisco.

SUMÁRIO

	PÁGINA
LISTA DE TABELAS.....	III
LISTA DE FIGURAS.....	IV
RESUMO.....	XII
ABSTRACT.....	XIV
INTRODUÇÃO.....	01
1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	08
1.1 - SUPERLIGAS.....	08
1.1.1 - SUPERLIGAS A BASE DE COBALTO.....	11
1.1.2 - SUPERLIGAS A BASE DE FERRO.....	12
1.1.3 - SUPERLIGAS A BASE DE NÍQUEL.....	13
1.1.4. LIGAS IC15 E IC218 - <i>OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY</i>	14
1.2 - TERMODINÂMICA.....	15
1.3 - PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DAS SUPERLIGAS.....	19
1.3.1 – OXIDAÇÃO.....	19
1.3.2 – CARBURAÇÃO.....	25
1.3.2.1 - CARBURAÇÃO CATASTRÓFICA (“METAL DUSTING”).....	29
1.4 - CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE TRIBOLOGIA.....	32
1.2.1 - INTRODUÇÃO.....	32
1.4.1.1 – ATRITO.....	33
1.4.1.2 - TRIBO-SUPERFÍCIE DE MATERIAIS METÁLICOS.....	34
1.4.1.3 - INTERAÇÕES DURANTE O PROCESSO DE DESLIZAMENTO.....	35
1.4.2 - EROÇÃO.....	36
1.4.2.1 - EROÇÃO POR PARTÍCULA SÓLIDA.....	38
1.4.2.2 - EROÇÃO-OXIDAÇÃO.....	44
1.4.3 - ABRASÃO.....	46
1.4.4 – DESLIZAMENTO.....	49
1.4.5 - DESGASTE LUBRIFICADO.....	50
2. OBJETIVOS.....	55
3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	56
3.1 – MATERIAIS.....	56
3.2 – FUNDIÇÃO DAS LIGAS NICRALC.....	58
3.2.1 - FUNDIÇÃO DE PRECISÃO.....	58
3.2.2 - DEPOSIÇÃO POR “SPRAY”.....	62
3.3 - CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	63
3.3.1 – MICROSCOPIA.....	63
3.3.2 - CARACTERIZAÇÃO DE CAMADAS CARBURADAS, OXIDADAS E ERODIDAS	64
3.3.3 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X	64
3.3.3.1 - EXTRAÇÃO DE PRECIPITADOS.....	65
3.3.4 - MEDIDA DE DENSIDADE	66
3.4 - TRATAMENTOS TÉRMICOS.....	67
3.4.1 - I SÉRIE-SOLUBILIZAÇÃO E ENVELHECIMENTO–LIGA NICRALC C1.....	67
3.4.2 - II SÉRIE – SOLUBILIZAÇÃO E ENVELHECIMENTO – LIGAS NICRALC C5-1 E C5-2.....	67
3.4.3 - TRATAMENTOS TÉRMICOS DOS FERROS FUNDIDOS	68
3.5 - ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (ATD).....	69
3.6 - SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA.....	69
3.7 - ENSAIOS MECÂNICOS.....	71

3.7.1 – RESISTÊNCIA AO ESCOAMENTO SOB COMPRESSÃO.....	71
3.7.2 - TENACIDADE À FRATURA.....	72
3.7.2.1 - CRITÉRIOS DE VALIDAÇÃO DOS ENSAIOS.....	74
3.7.3 – DUREZA A QUENTE.....	78
3.7.4 - MEDIDAS DE MICRODUREZA INSTRUMENTADA.....	80
3.7.4.1 - MÓDULO DE ELASTICIDADE.....	80
3.7.4.2 - DUREZA VICKERS.....	82
3.8 - RESISTÊNCIA AO DESGASTE.....	83
3.8.1 – ABRASIVO	83
3.8.2 – DESLIZAMENTO LUBRIFICADO - FALEX	85
3.8.3 – EROSÃO-OXIDAÇÃO	87
3.8.4 – DESLIZAMENTO ALTERNADO	90
3.8.5 – EROSÃO POR CAVITAÇÃO	92
3.9 – ESTABILIDADE SUPERFICIAL	93
3.9.1 – OXIDAÇÃO	93
3.9.2 – CARBURAÇÃO.....	94
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	96
4.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	96
4.1.1 - ESTRUTURA BRUTA DE FUNDIÇÃO.....	96
4.1.2 - INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS SOBRE A MICROESTRUTURA DAS LIGAS NICRALC.....	102
4.2 - SIMULAÇÕES TERMODINÂMICAS.....	108
4.3 - EXTRAÇÃO DE PRECIPITADOS NAS LIGAS NICRALC DA ÚLTIMA SÉRIE.....	111
4.4 – ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (ATD).....	114
4.5 - SOLIDIFICAÇÃO DAS LIGAS NICRALC 05, 07, 10, 13.....	115
4.6 – CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS DEPOSITADAS POR SPRAY.....	118
4.6.1 – LIGA NICRALC.....	118
4.6.2 - FERROS FUNDIDOS.....	119
4.7 - ENSAIOS MECÂNICOS.....	120
4.7.1 - DUREZA A QUENTE.....	120
4.7.2 - LIMITE DE ESCOAMENTO.....	122
4.7.3 – TENACIDADE À FRATURA.....	126
4.7.4 – RESUMO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	134
4.8 - ENSAIOS DE DESGASTE.....	135
4.8.1 – DESLIZAMENTO LUBRIFICADO - FALEX.....	135
4.8.1.1 – I SÉRIE DE EXPERIMENTOS - ENSAIOS PRELIMINARES.....	135
4.8.1.2 – II SÉRIE DE EXPERIMENTOS – ENSAIOS FINAIS.....	138
4.8.2 – DESGASTE ABRASIVO.....	145
4.8.3 – DESLIZAMENTO ALTERNADO.....	151
4.8.4 – EROSÃO-CAVITAÇÃO.....	158
4.8.5 - EROSÃO-OXIDAÇÃO.....	162
4.9 – ESTABILIDADE SUPERFICIAL.....	177
4.9.1 - OXIDAÇÃO.....	177
4.9.1.1 - SÉRIE DE EXPERIMENTOS.....	177
4.9.1.2 - SÉRIE DE EXPERIMENTOS.....	183
4.9.2 - ENSAIOS DE CARBURAÇÃO.....	185
5. CONCLUSÃO.....	195
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	198
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	199

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Relações matemáticas para o crescimento de camada de óxidos [62]	21
Tabela 1.2 - Propriedades termodinâmicas dos óxidos que podem ser formados nas ligas NICRALC a 1000°C [63].....	23
Tabela 3.1 – Composição química das ligas estudadas.....	56
Tabela 3.2 – Séries de experimentos de fundição.....	59
Tabela 3.3 – Tratamentos Térmicos de Solubilização e Envelhecimento das ligas Nicralc C1 e C5-1 e C5-2	68
Tabela 3.4 – Características geométricas dos corpos de prova <i>chevron</i>	77
Tabela 3.5 – Parâmetros utilizados nos ensaios FALEX.....	87
Tabela 3.6 – Estimativa da Pressão de contato presentes nos ensaios de deslizamento alternado.....	91
Tabela 4.1 - Composição química das fases calculada e experimental para a liga NICRALC C1 envelhecida a 700°C por 10 ³ s.....	101
Tabela 4.2 - Resultados das análises por DR-X das ligas NICRALC C1, C5-2 e C5-2, submetidas aos diferentes tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento.	107
Tabela 4.3 - Carbonetos presentes nas ligas NICRALC da última série de experimentos detectados pelo Método de Rietveld em precipitados extraídos.....	114
Tabela 4.4 - Resultados de análise térmica diferencial (ATD).....	117
Tabela 4.5 – Síntese de todos os resultados de tenacidade à fratura das ligas avaliadas neste trabalho.....	127
Tabela 4.6 – Resumo das propriedades mecânicas na temperatura ambiente das ligas estudadas neste trabalho.....	134
Tabela 4.7 – Síntese dos resultados da primeira série de experimentos – Perda de Volume (mm ³ /m) ocorrida nos Ensaios FALEX.....	136
Tabela 4.8 - Ensaios FALEX da II Série de Experimentos (N=400 RPM; W=600N) em que estão apresentados os valores de perda de massa tanto das amostras quanto dos rolamentos, bem como os coeficientes de atrito medidos.....	139
Tabela 4.9 – Resultados dos ensaios de abrasão para ligas NICRALC C1 e STELLITE.....	145
Tabela 4.10 – Resultados obtidos nos ensaios de deslizamento alternado das ligas STELLITE, NICRALC e NICRALC OSPRAY utilizando contra-corpos esféricos de WC-Co e aço AISI 52100.....	152
Tabela 4.11 – Rugosidade Ra [µm] medida na região de máxima velocidade de impacto, das amostras de erosão, ensaiadas a temperatura ambiente, a 300, a 600 e a 800°C.....	162
Tabela 4.12 – Perda de massa das amostras de erosão ensaiadas a temperatura ambiente, a 300, 600 e 800°C.....	162
Tabela 4.13 – Ganho de massa de amostras NICRALC oxidadas em diferentes temperaturas e tempos.....	180
Tabela 4.14 – Ganho de massa das Amostras de Carburação após 100 h de ensaio nas temperaturas de 900, 1000 e 1100°C.....	187

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Aspectos gerais da microestrutura de uma liga NICRALC (Ni-6.6Al-26.3Cr-2.3C, % em peso) solidificada direcionalmente.....	05
Figura 2 - Diagrama pseudo-ternário (Ni+Al)-Cr-C, que apresenta esquematicamente os campos das principais fases observadas, adaptada de [27].....	06
Figura 3 – Variação da resistência ao escoamento com a temperatura de ensaio para ligas NICRALC [37], plotados juntamente com dados disponíveis na literatura [38] e com a liga IC22-M.....	07
Figura 1.1 – Representação da estrutura L1 ₂ , na qual esferas azuis simbolizam os átomos de níquel e as vermelhas de alumínio (Adaptada de [29]).....	10
Figura 1.2 - Microestrutura esquemática representando a evolução microestrutural das superligas à base de níquel ao longo dos anos [48].....	11
Figura 1.3 – Variação do limite de escoamento em função da temperatura entre ligas alumínio-cromo-níquel com diferentes frações volumétricas da fase ordenada γ' [53]	14
Figura 1.4 - Isoterma de 1000 °C do sistema Ni-Al-C [58].....	17
Figura 1.5 – Diagrama de fase Ni-Al em átomos por cento com aproximação na região líquido, γ , γ' e β [59].....	17
Figura 1.6 - Isoterma de 1000°C do sistema Ni-Al-C [58]. Curva em vermelho refere-se aos equilíbrios de interesse para o desenvolvimento das ligas NICRALC.....	18
Figura 1.7 - Resultado da simulação termodinâmica de uma liga NICRALC utilizando o banco de dados termodinâmicos ALCCRIN [33]....	19
Figura 1.8 - Micrografia obtida através de análise de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal de um corpo de prova da liga Inconel 625Si oxidada a 1000°C ao ar [66].....	23
Figura 1.9 - Diagrama esquemático da progressão da carburação em função do tempo de exposição [82].....	28
Figura 1.10 - Diagrama esquemático do mecanismo de carburação catastrófica em ligas resistentes ao calor [87].....	31
Figura 1.11 - Classificação dos modos de desgaste segundo Hokkirigawa <i>et al.</i> [90].....	36
Figura 1.12 - Variação da taxa de erosão com o ângulo de impacto. (a) Al 1100 e Al ₂ O ₃ , sob impacto de partículas de SiC (127 m) a 152 m.s-1 [98]. (b) (c) Al 1100, vidro Pyrex 7740 e aço ferramenta apenas temperado, sob impacto de partículas de SiC (9 m) a 152 m.s-1. A erosão máxima foi utilizada para normalizar as curvas [97].....	40
Figura 1.13 - Variação da taxa de erosão com o tamanho de partícula para um aço, utilizando ângulo de impacto normal e diferentes velocidades de impacto [96].....	40
Figura 1.14 - Influência do ângulo de impacto sobre a taxa de erosão, utilizando partículas esféricas e angulares [99].....	41

Figura 1.15 - Resistência à erosão como uma função da dureza Vickers prévia com partículas de SiC (60 #) com ângulo de impacto de 20°, a de 76 m/s [100].....	42
Figura 1.16 - Taxa de erosão do aço AISI-SAE 1078 em função do ângulo de impacto, e para diferentes microestruturas. Partículas de alumina, velocidade de impacto 99 m/s [88].....	43
Figura 1.17 - Variação da taxa de erosão com a temperatura para vários aços e ligas metálicas [101].....	44
Figura 1.18 - Exemplos de mapas de erosão oxidativa.....	46
Figura 1.19 – Micromecanismos de perda de material típicos do processo de desgaste por abrasão.....	47
Figura 1.20 – Regimes de Lubrificação e desgaste no deslizamento lubrificado de metais em função do fator λ , de acordo com [116].....	53
Figura 1.21 – Representação esquemática do diagrama de Stribeck, que avalia o coeficiente de atrito em função da relação $\eta V/W$ [89].....	54
Figura 1.22 – Diagrama de Lubrificação IRG [117].....	54
Figura 3.1 – Desenho esquemático da montagem de carga conforme adaptação do procedimento <i>Exomelt</i> [17].....	61
Figura 3.2 – Fotografia dos diferentes tipos de modelo utilizados nos experimentos de fundição. (a) C1-IPT; (b) detalhe da introdução de filtro cerâmico para conter a drossa de Al; (c) C3-1PT; (d) e (e) C4-1PT; (f) PMT3.....	62
Figura 3.3 – Desenho esquemático dos procedimentos de deposição por SPRAY do DEMA/UFSCar. Adaptado de Mourisco <i>et al.</i> [35]....	63
Figura 3.4 – Configuração do ensaio de tenacidade à fratura <i>chevron</i> . Dispositivo de ensaio (garras) construído em aço 4340, com 40 HR _C . As dimensões são as determinadas na norma ASTM E1304 –97 (130).....	73
Figura 3.5 – Tipos de curvas típicos que podem ser obtidos durante ensaios <i>chevron</i> [132].....	75
Figura 3.6 – Ciclos de carregamento/descarregamento durante um ensaio com entalhe <i>chevron</i> . Note a presença das tangentes médias.	76
Figura 3.7 – Características geométricas do corpo de prova <i>chevron</i> . (a) Perspectiva; (b) Vistas, em que está demarcada a área a ser usinada por EDM [126].....	78
Figura 3.8 – Dispositivo de medição de dureza em altas temperaturas desenvolvido no DEMAT-FEM/UNICAMP [119]. (a) Vista geral dos equipamentos; (b) detalhe da câmara de Dureza.....	79
Figura 3.9 – Modelo de curva obtida durante ensaio de indentação instrumentada. Adaptada de Franco [138].....	81
Figura 3.10 – (a) Penetrador Vickers: $A_c(d)=1/2d^2$, $\beta [\equiv (180 - 2\alpha)/2] = 22^\circ$, $d=2a$. (b) Sob carregamento, o ângulo vértice a vértice do penetrador Vickers, 2ψ , é de 148° (Adaptada de Franco [138])..	83
Figura 3.11 - Imagem mostrando detalhes do equipamento de ensaio de desgaste abrasivo roda de borracha do LFS-PME/EPUSP. À direita mostra-se a configuração geral e á esquerda mostra-se o detalhe do sistema tribomecânico, no qual se tem a	

introdução por gravidade do abrasivo entre a amostra e a roda de borracha (Adaptada de [111]).....	84
Figura 3.12 - Detalhes da configuração atual da máquina de ensaio de desgaste por deslizamento metal-metal FALEX.....	86
Figura 3.13 – Aparato de Ensaio Erosão-Oxidação do CCTM/IPEN-CNEN. (a) Vista geral do Equipamento; (b) Desenho esquemático detalhando a disposição e o funcionamento do aparato experimental [60, 118]. No detalhe de (b) verifica-se as possibilidades de relação de redução do sistema de polias....	89
Figura 3.14 – Desenho esquemático (vistas) dos corpos de prova de erosão. Além das dimensões médias dos corpos de prova, estão mostradas as posições onde foram feitas as medidas de rugosidade, que são correspondentes às velocidades Baixa (VB), Média (VM) e Alta V(A).....	90
Figura 3.15 – Desenho esquemático do aparato de ensaio de Carburização adaptado de Ferreira <i>et al.</i> [73].....	94
Figura 4.1 - Microestruturas das ligas no estado bruto de fundição (a) C1; (b) STELLITE 6; (c) C5-1; (d) C5-2. Ataque Marble; MO - aumento de 500X.....	97
Figura 4.2 - Microestrutura das ligas NICRALC 07 convencional (a, c) e solidificada direcionalmente (b, d), NICRALC 13 convencional (e) e solidificada direcionalmente (f) no estado bruto de fundição.....	98
Figura 4.3 – Detalhe da estrutura bruta de fundição, em que se verifica a coexistência de dois carbonetos de cromo, o Cr_7C_3 e o M_3C_2 . Liga NICRALC 5.2 no estado bruto de fundição (BF). Imagens por ER-MEV sem ataque químico.....	100
Figura 4.4 - Micrografias em MEV típicas para os estados (a) bruto de fusão e (b) solubilizado a 1200°C por 72h.....	102
Figura 4.5 - Aspectos da morfologia da fase ordenada γ' nos diferentes tratamentos de envelhecimento da liga C1 solubilizada a 1200°C. (a) 800-10 ³ s, (b) 900-10 ³ s, (c) 800-10 ⁴ s, (d) 900-10 ⁴ s, (e) 800-10 ⁵ s, (e) 900-10 ⁵ s.....	103
Figura 4.6 - Aspectos da morfologia da fase ordenada γ' nos diferentes tratamentos de envelhecimento da liga das ligas C5-1 e C5-2 submetidas a diferentes tratamentos térmicos. (a) C5-1 BF; (b;) C5-2 BF; (c) C5-1 TTI; (d) C5-2 TTI; (e) C5-1 TTII; (f) C5-2 TTII, (g) C5-1 TTIII, (h) C5-2 TTIII, (i) C5-1 TTV, (j) C5-2 TTV. Imagens por MEV. Ataque Marble.....	105
Figura 4.7 - Micrografias em MEV para a liga C1 solubilizada a 1200°C por 72 h e envelhecida por 10 ³ s a (a) 700°C, (b) 800°C e (c) 900°C. Micrografias em MEV sem ataque químico.....	106
Figura 4.8 - Variação da dureza da liga NICRALC com as condições de tratamento térmico. BF (Bruta de Fundição); Solub. (Solubilizada); E (Envelhecimento); K (1000s).....	108
Figura 4.9 - (a) Diagrama de equilíbrio da liga C1. (b) Isopleta do diagrama de equilíbrio da liga C1, calculada com o programa ThermoCalc utilizando-se o banco de dados NICRALC.....	110
Figura 4.10 - (a) Diagrama de solidificação calculado utilizando-se o modelo de Scheil-Gulliver para a liga C1. (b) Projeção da	

superfície <i>liquidus</i> para a liga C1. Diagramas calculados com o programa ThermoCalc utilizando-se o banco de dados NICRALC. Na mesma, estão sobrepostas as posições das ligas NICRALC 05 (N05), NICRALC 07 (N07) e NICRALC 13 (N13).....	111
Figura 4.11 - Difração de Raios X dos carbonetos extraídos da Liga NICRALC 05. Os picos de difração correspondentes aos ângulos 2θ apontados em vermelho são característicos do carboneto M_7C_3 , enquanto que os apontados em azul são característicos do carboneto M_3C_2	113
Figura 4.12 - Resultados de Análise Térmica Diferencial para as ligas NICRALC 05, 07, 10 e 13.....	115
FIGURA 4.13 - Aspectos gerais da microestrutura das Ligas NICRALC 05 (a), 07 (b), 10 (c) e 13(d), no estado bruto de fundição. Microscopia Ótica. Ataque Marble. Aumento de 500X.....	116
Figura 4.14 – Cálculo de simulação de solidificação da liga C6, similar à 13, feito por Silva [29], com versão anterior do banco de dados NICRALC no qual a linha 2 representa a fase γ' , a linha 1 a fase γ , a linha 5 a fase líquida, a linha 3 é a fase M_3C_2 e a linha 4 é a fase Grafita (em quantidade mínima). A seqüência de solidificação 6 é o resumo da simulação 10, identificando as reações que estão ocorrendo.....	117
Figura 4.15 – Simulação termodinâmica da liga NICRALC 07, usando-se o banco de dados NICRALC.....	118
Figura 4.16 - Liga Nicralc OSP submetida ao tratamento de solubilização e envelhecimento TTII. (a) detalhe da distribuição de carbonetos; (b) detalhe da zona isenta de carbonetos.....	119
Figura 4.17 - Microestruturas típicas dos ferros fundidos produzidos por “spray” – FOFO OSP (a) e convencional – FOFO CONV b).....	119
Figura 4.18 – Valores de dureza HV_{10} em diferentes temperaturas para diferentes ligas NICRALC, STELLITE e Ferro Fundido Branco Alto Cromo temperado e revenido.....	120
Figura 4.19 – Avaliação da variação da macro-dureza Vickers (HV_5) com a temperatura de ensaio para as ligas NICRALC 05, 07, 13, 13 solidificada direcionalmente, ambas no estado bruto de fundição (BF) e o ferro fundido branco alto Cr temperado e revenido (FOFO CONV TR).....	121
Figura 4.20 – Variação do Limite de Escoamento [0,2%] com a temperatura de ensaio de compressão para liga NICRALC C1 solubilizada a 1200°C por 72 h e envelhecida por diferentes tempos nas temperaturas de 700, 800 e 900°C.....	123
Figura 4.21 – Variação do Limite de Escoamento [0,2%] com a temperatura de ensaio de compressão para as ligas NICRALC C5-1 e C5-2, submetidas a diferentes tratamentos de solubilização e de envelhecimento nas temperaturas ambiente, de 300, 600, 700 e 800°C e do STELLITE no estado bruto de fundição.....	124
Figura 4.22 – Variação do Limite de Escoamento [0,2%] com a temperatura de ensaio de compressão para ligas NICRALC com diferentes teores de carbono no estado bruto de	

fundição, STELLITE e Ferros Fundidos nas temperaturas ambiente, de 300, 600, 700 e 800°C.....	124
Figura 4.23 – Variação do Limite de escoamento com a temperatura de ensaio para as ligas NICRALC 05, 07, 10 e 13 submetidas ao tratamento II (24 h 1200° C + 24 h a 760°C) e a liga NICRALC OSP no estado bruto de deposição.....	126
Figura 4.24 – Mecanismos de fratura em corpos de prova chevron. (a) e (c) Apresentam imagem de plano transversal ao plano de trinca mostrando o caminho de trinca das ligas no estado bruto de fundição NICRALC e STELLITE, respectivamente; (b) e (d) mostram o micromecanismo de fratura das ligas NICRALC e STELLITE, respectivamente.....	129
Figura 4.25 – Formato das curvas típicas obtidas nos ensaios de tenacidade à fratura das ligas NICRALC C1 (a) e STELLITE (b), ambas no estado bruto de fundição.....	131
Figura 4.26 – Formato das curvas típicas obtidas nos ensaios de tenacidade à fratura para os ferros fundidos no estado recozido (a) e temperado e revenido.....	131
Figura 4.27 – Aspecto do caminho de trinca verificado nos ensaios chevron das ligas NICRALC 05 (a) e NICRALC (13).....	132
Figura 4.28 – Caminho de trinca verificado nas ligas NICRALC 05 (b) e NICRALC 13 (b). Notar a forte fragmentação dos carbonetos do tipo M_3C_2 na liga 13 com a passagem da trinca.....	133
Figura 4.29 – Perda de Volume em ensaio de desgaste por deslizamento lubrificado bloco sobre anel Falex.....	136
Figura 4.30 – Marcas de desgaste por deslizamento lubrificado bloco sobre anel FALEX. (a) e (c) Liga NICRALC ensaiada a 200 rpm x 600 N e 400 rpm x 600 N, respectivamente; (b) e (d) liga STELLITE ensaiada a 200 rpm x 600 N e 400 rpm x 600 N, respectivamente. Lupa, aumento de 50 x.....	137
Figura 4.31 – Micromecanismo de desgaste por deslizamento lubrificado FALEX. (a) Liga NICRALC; (b) Liga STELLITE..	138
Figura 4.32 - Aspectos Gerais das marcas de desgaste por deslizamento lubrificado FALEX. (a) NICRALC 07; (b) NICRALC 13; (c) FOFO OSP.....	140
Figura 4.33 – Aspecto da superfície desgastada – Ensaio Falex. (a) e (b) liga NICRALC 07; (c) e (d) liga NICRALC 13; (e) e (f) FOFO OSP BF. No detalhe da Figura (a) tem-se uma partícula, que segundo o espectro de EDS (g), deve ser uma mistura de óxidos, matriz e carbonetos que provoca microcorte.....	141
Figura 4.34 – Localização dos ensaios Falex realizados do ponto de vista do diagrama IRG.....	143
Figura 4.35 – Marcas de desgaste FALEX. Ligas NICRALC 05 (a); Liga 07 (b); Liga 10 (c); Liga 13 (d); STELLITE (f).....	144
Figura 4.36 – Comportamento do coeficiente de atrito durante ensaio de abrasão roda de borracha das ligas NICRALC, STELLITE e FOFO CONV TT.....	146
Figura 4.37 – Aspecto macroscópico das marcas de desgaste por abrasão nas Ligas NICRALC C1, STELLITE, NICRALC 05, NICRALC 07, NICRALC 10 e NICRALC 13.....	147

Figura 4.38 – Aspecto da superfície desgastada da liga NICRALC C1.....	147
Figura 4.39 – Aspecto da superfície desgastada da liga STELLITE.....	148
Figura 4.40– Aspectos gerais da superfície abradida. (a) Liga NICRALC 05; (b) Liga NICRALC 07; (c) Liga NICRALC 13. MEV.....	150
Figura 4.41 – Detalhes do Aspecto da superfície desgastada por abrasão em roda de borracha. (a) e (b) Liga NICRALC 05; (c) e (d) Liga NICRALC 07; (e) e (f) Liga NICRALC 13; (g) Detalhe de dano causado em carboneto. MEV- Elétrons Retro-espalhados.....	151
Figura 4.42 – Variação do coeficiente de atrito com o tempo de ensaio de deslizamento alternado para as ligas NICRALC C1, NICRALC OSPRAY e STELLITE 6.....	153
Figura 4.43 – Correlação entre o coeficiente de atrito e o potencial de contato para uma liga NICRLAC C1.....	153
Figura 4.44 – Características topológicas da marca de desgaste de amostras das ligas NICRALC (a) e (b) e STELLITE (c) e (d) – Esfera de aço AISI 52100.....	155
Figura 4.45 – Características topológicas da marca de desgaste de amostras das ligas NICRALC (a) e (b) e STELLITE (c) e (d) - Esfera de WC-Co.....	156
Figura 4.46 – Marca de desgaste por deslizamento alternado. (a) e (b) liga NICRALC x WC-Co; (c) e (d) liga STELLITE x WC-Co.....	157
Figura 4.47 – Análise por MEV/EDS dos resíduos de desgaste por deslizamento alternado não lubrificado. (a) Par NICRALC C1/contra-corpo AISI 52100; (b) Par NICRALC C1/contra-corpo WC-Co; (c) Par STELLITE/contra-corpo AISI 52100; (d) Par STELLITE /contra-corpo WC-Co.....	158
Figura 4.48– Liga NICRALC. (a) Isenta de Cavitação; (b) (c) e (d) Região cavitada com diferentes aumentos; (e) Isenta de cavitação, mostrando detalhes da matriz; (f) Região cavitada, mostrando detalhes dos danos sofridos pela matriz.....	159
Figura 4.49 – Liga STELLITE. (a) Isenta de Cavitação; (b) (c) e (d) Região cavitada com diferentes aumentos; (e) e (f) Região cavitada, mostrando detalhes dos danos sofridos pela matriz e pelos carbonetos.....	161
Figura 4.50 – Variação da Rugosidade Ra, após os ensaios de erosão-oxidação em diferentes temperaturas por 5h.....	164
Figura 4.51 – Perda de massa [mg/m ²] e variação da rugosidade Ra (μm), após os ensaios de erosão oxidativa em diferentes temperaturas por 5h. Ensaios até 600°C.....	165
Figura 4.52 – Aspecto da superfície erodida a 600°C por 5 h. (a) Fofo recozido ensaiado a 600°C; (b) Fofo temperado e revenido. MEV-ES, 2000X.....	166
Figura 4.53 – Morfologia das superfícies erodidas das ligas NICRALC (a, c, e) e STELLITE (b, d, f), ensaiadas a 25, 600 e 800° por 5h. Imagens por MEV/ER.....	167
Figura 4.54 – Morfologia das superfícies erodidas por 5h. (a) Fofo TR a 600°C. (b) Liga NICRALC e (c) Stellite a 800°C Imagens por MEV/ES.....	168
Figura 4.55 – Variação da rugosidade Ra (μm) com a temperatura de ensaio. (a) V1B; (b) V1M; (c) V1A.....	169

Figura 4.56 – Variação da rugosidade Ra (μm) com a velocidade de ensaio a 600°C. (a) Ligas NICRALC 5-1 e 5-2; (b) Ferros fundidos; (c) Ligas NICRALC 05, 07, 10, 13 e OSP e STELLITE.....	171
Figura 4.57 – Aspecto das superfícies erodidas das ligas NICRALC 05 (a) (b) e 13 (c) (d), STELLITE (e) (f), e FOFO OSP BD (g) (h). Na coluna da direita temos imagens produzidas por elétrons secundários, e na da esquerda imagens por elétrons retro-espalhados. As regiões em preto são óxidos remanescentes...	172
Figura 4.58 – Aspectos da morfologia superficial das amostras erodidas: (a) e (b) liga NICRALC 05, (c) e (d) STELLITE, e (e) e (f) Fofo T. Imagens obtidas por MEV com detectores de elétrons secundários (ES) e elétrons retro-espalhados das mesmas áreas.....	173
Figura 4.59 – Seção transversal do corpo de prova de erosão-oxidativa das ligas NICRALC 13, FOFO CONV TT e STELLITE. MEV Elétrons Retro-Espalhados em amostra embutida em resina a frio, sem ataque, recoberta com ouro.....	175
Figura 4.60 – Variação da Perda de massa com a velocidade de ensaio de erosão-oxidativa a 600°C por 5 horas das ligas NICRALC, STELLITE e FOFOs.....	176
Figura 4.61 – Ganho de massa com o tempo a 700, 850 e 900°C das ligas NICRALC e STELLITE em ensaio de 5 h.....	178
Figura 4.62 – Aspectos da morfologia da camada de óxidos na liga STELLITE a 700°C (a), 850°C (b) e 900°C (c).....	178
Figura 4.63 – Aspectos da morfologia da camada de óxidos na liga NICRALC a 700°C (a), 850°C (b) e 900°C (c).....	179
Figura 4.64 – Ganho de massa de amostras NICRALC oxidadas em diferentes temperaturas e tempos.....	180
Figura 4.65 – Aspectos da camada de óxidos presente na liga NICRALC. (a) e (b) liga tratada a 1000°C por 72 h; (c) e (d) liga tratada a 800°C por 24h.....	181
Figura 4.66 – Avaliação das espécies presentes na camada de óxido na liga NICRALC C1. Análises por MEV/EDS indicam a presença óxido de Ni (NiO) na superfície externa, de espinélio na zona intermediária, e óxido de Al (Al_2O_3) na interface substrato (material) camada de óxido).....	182
Figura 4.67 – Aspecto da superfície oxidada da liga NICRALC C1 ensaiada ao forno (atmosfera natural) por 72 h, mostrando no detalhe superior o início da oxidação interna na interface carboneto-matriz γ/γ'	183
Figura 4.68 – Ganho de massa com o tempo de ensaio das ligas NICRALC oxidadas a 800°C (a), 900°C (b) e 1000°C (c) por 24 horas.....	185
Figura 4.69 - Aspecto Geral da microestrutura de ligas submetidas ao ensaio de carburação por 100 h a 1000°C. (a) NICRALC C1-I; (b) NICRALC 5.2 (com adição de Si); (c) STELLITE e (d) liga ferrosa de referência. Vista de topo das amostras cortadas transversalmente – MEV/ES.....	186
Figura 4.70 – Aspectos microestruturais da camada carburada típica da liga STELLITE. (a) vista geral; (b) detalhe da zona próxima à	

superfície. Vista de topo das amostras cortadas transversalmente.....	188
Figura 4.71 – Aspectos microestruturais da camada carburada típica das ligas NICRALC C1 a 1000°C por 100 h. (a) Vista geral da camada; (b) detalhe da camada mostrando os três estratos; (c) detalhe em maior aumento de (b); d) detalhe da zona de fragmentação. MEV.....	188
Figura 4.72 – Variação do ganho de massa decorrente da carburação para as diferentes ligas estudada com as temperaturas de ensaio por 100 h em ambiente redutor ($a_c > 1$).....	189
Figura 4.73 - Avaliação da profundidade da camada carburada através de medições de microdureza da matriz. (a) Liga HP45; (b) STELLITE; (c) Liga NICRALC 13.....	191
Figura 4.74 – Avaliação do teor de carbono com a profundidade através de MEV/WDS das ligas NICRALC 05 e 13, tratadas a 900 e 1000°C respectivamente.....	192
Figura 4.75 – Modelos de mecanismos para a ocorrência do “ <i>metal dusting</i> ”, segundo Szakálos [147]. (a) Tipo I, em que se verifica a fragmentação da matriz pela decomposição do M_3C . (b) Tipo II, em que se verifica a fragmentação da matriz pela grafitização do carbono em saturação nesta mesma matriz.....	193

RESUMO

Este trabalho traz contribuições à linha de pesquisa “**Nova Família de Ligas Baseada no Sistema Ni-Al-Cr-C Resistentes ao Desgaste em Elevadas Temperaturas**”, estudando o comportamento mecânico, tribológico e a estabilidade superficial destas ligas.

Esta família de ligas fundidas, denominada NICRALC – busca conjugar algumas características das *superligas à base de níquel e dos ferros fundidos brancos*, aliando ao comportamento mecânico anômalo do Ni_3Al (γ') - aumento da resistência mecânica com a temperatura, até valores da ordem de 800°C – a uma dispersão de carbonetos de cromo de alta dureza. Desta forma, busca-se desenvolver uma alternativa às ligas ferrosas nas temperaturas acima das quais estas ligas perdem significativamente sua resistência mecânica (notadamente 600°C), assim como uma alternativa mais econômica às ligas a base de cobalto resistentes ao desgaste, em virtude das altas cotações e instabilidades no preço deste elemento.

Neste trabalho foram avaliadas as propriedades mecânicas em elevadas temperaturas (compressão e dureza), tenacidade à fratura na temperatura ambiente, comportamento tribológico (cavitação, abrasão, deslizamento e erosão) e a resistência à oxidação ao ar e à carburação em atmosfera redutora, em temperaturas elevadas, de ligas Ni-Al-Cr-C (NICRALC) fundidas.

Ligas NICRALC fundidas com diferentes teores de carbono e submetidas a diferentes tratamentos tiveram seu comportamento mecânico e tribológico comparado ao comportamento do STELLITE 6 fundido, a uma liga NICRALC produzida por deposição por “SPRAY”, a um ferro fundido branco alto cromo fundido convencionalmente e a um ferro fundido branco alto cromo depositado por “SPRAY”.

Os ensaios de compressão confirmaram o comportamento anômalo da matriz ordenada Ni_3Al . As ligas NICRALC apresentaram aumento ou manutenção da resistência ao escoamento com o aumento da temperatura de ensaio. A mesma tendência foi encontrada nos ensaios de dureza a quente.

As demais ligas apresentaram tendência de queda da resistência ao escoamento e da dureza com o aumento da temperatura de ensaio. Esta tendência é mais acentuada na liga STELLITE, desta forma, as ligas NICRALC apresentaram

em altas temperaturas maior resistência ao escoamento e maior dureza que o STELLITE.

Os diferentes ensaios de desgaste mostraram, em geral, uma maior resistência do STELLITE em comparação com as ligas NICRALC na temperatura ambiente. Nestas condições verifica-se que a menor resistência mecânica da matriz ordenada nas ligas NICRALC é determinante para definir uma menor resistência ao desgaste na temperatura ambiente. Nos ensaios de erosão-oxidativa realizados a 600 e 800°C as ligas NICRALC mostraram perdas de massa menores que as experimentadas pelo STELLITE e pelos ferros fundidos.

As ligas NICRALC com microestrutura de carbonetos mais homogênea, próxima do eutético, mostraram melhor comportamento sob desgaste abrasivo e erosivo se comparadas às ligas NICRALC 05 e 13.

Os ensaios de resistência à oxidação mostraram que as ligas NICRALC são mais resistentes à oxidação que o STELLITE. Além disso, observou-se grande propensão ao destacamento dos filmes de óxidos formados nos STELLITES em temperaturas acima de 800°C.

Os ensaios de resistência à carburação mostraram que no caso das ligas NICRALC ocorreu a precipitação de um depósito de grafita e, subjacente a esta, a formação de uma zona de fragmentação microestrutural, na qual se observa empobrecimento ora do Al ora do Cr, que aparentemente impede o avanço do processo. No caso do STELLITE verificou-se a ocorrência do aumento da fração volumétrica de carbonetos, típico dos casos clássicos de carburação.

Os procedimentos de simulação termodinâmica utilizados indicam a necessidade de se implementar a descrição da solubilidade do carbono na fase ordenada de forma a permitir o pleno uso do software THERMOCALC no projeto e aprimoramento de ligas NICRALC.

ABSTRACT

EVALUATION OF THE MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL BEHAVIOUR OF NI-Cr-Al-C ALLOYS.

This work contributes to the research line “**New Family of High Temperature Wear Resistant Alloys based on the Ni-Al-Cr-C System**”, studying the mechanical and tribological behaviour and the surface stability of these alloys.

This family of foundry alloys, called NICRALC, tries to unite some of the characteristics of the Ni based superalloys and the high-chromium-white-cast-irons, associating the anomalous behaviour of the ordered intermetallic phase Ni_3Al (γ') - which increases its strength with the increase of temperature – with a dispersion of hard chromium carbides. The aim is to develop an alternative to iron-based wear resistant alloys at temperatures where they lose significantly their strength, as well as substituting cobalt based high temperature wear resistant alloys, which suffer from the instability and high cost of the Co metal.

The high temperature mechanical properties (hardness and compression), room temperature fracture toughness, tribological behaviour (cavitation, abrasion, sliding and erosion) and resistance to high temperature oxidation and carburization of cast Ni-Al-Cr-C (NICRALC) alloys are studied.

Cast NICRALC alloys with different C contents and different heat treatments were compared with a cast STELLITE 6, a conventionally cast high chromium white cast iron, a spray formed high chromium white cast iron and a spray formed NICRALC.

Mechanical tests in compression confirmed that NICRALC alloys share the anomalous behaviour of the ordered intermetallic phase Ni_3Al , increasing or maintaining their yield strength with increased testing temperature. The same occurred with hot hardness tests.

STELLITE and all other alloys showed loss of strength with increased testing temperatures. Thus NICRALC alloys showed higher strength and hardness than STELLITE at high temperatures.

All wear tests showed a higher wear resistance of STELLITE in comparison with NICRALC at room temperature. This result can be explained by the higher matrix hardness of STELLITE at room temperature.

Oxidative-erosion tests run at 600 and 800° C showed that NICRALC suffered smaller mass loss than STELLITE and the white cast irons.

NICRALC alloys with more homogeneous carbide distributions (eutectic alloys) obtained the best results under severe oxidation-erosion conditions.

NICRALC alloys were more oxidation resistant than STELLITE alloy, which tended to break and detach the oxide layer formed above 800°C under air.

During carburization essays in a reducing atmosphere the NICRALC alloys tended to form a coke-like graphite layer, over a layer with a fragmented microstructure depleted alternatively in chromium and aluminum, which effectively stopped the advance of the process. The STELLITE alloy suffered an increase in carbide volume fraction, a classic carburizing behaviour.

The thermodynamic simulation results show that it is still needed to introduce the solubility of carbon on the ordered Ni_3Al γ' phase in the model in order to be able to fully calculate the NICRALC phase diagrams.

INTRODUÇÃO

Na última década, observamos o ressurgimento do interesse em materiais baseados em compostos intermetálicos como materiais com propriedades mecânicas interessantes, principalmente para aplicações estruturais em altas temperaturas. Dentre estes compostos intermetálicos, tem recebido considerável atenção a fase **Ni₃Al**, uma fase ordenada a longa distância com estrutura baseada no CFC (tipo L1₂). Esta fase apresenta o comportamento anômalo de aumentar o seu limite de escoamento com o aumento da temperatura. É a fase responsável pelo endurecimento e melhoria da resistência à fluência da maioria das superligas à base de Ni (fase γ') [1].

O interesse em materiais baseados em Ni₃Al surgiu após o trabalho de Aoki e Izumi [2], que demonstraram que pequenas adições de boro inibiam a fratura frágil intergranular, tornando o **Ni₃Al** policristalino dúctil e tenaz a temperatura ambiente.

Monocristais de Ni₃Al são dúcteis ao passo que policristais apresentam-se geralmente frágeis. Estudos iniciais apontaram a causa desta fragilidade como sendo segregação de enxofre para os contornos de grão [3]. Estudos posteriores mostraram que esta fragilidade persistia mesmo sem a presença de elementos fragilizantes, o que se levou a acreditar que os contornos de grão do Ni₃Al policristalino eram intrinsecamente frágeis [4]. Assim, o efeito ductilizante do boro seria o de aumentar a resistência à coesão destes contornos e também o de facilitar a transmissão de escorregamento através dos contornos (nucleação de fontes de discordâncias) [5, 6]. Outros estudos [7, 8, 9] propuseram que a ductilidade do Ni₃Al é sensível ao ambiente e que a umidade da atmosfera seria a responsável pela fragilização do Ni₃Al policristalino solicitado ao ar e assim os contornos de grão não seriam intrinsecamente frágeis. Desta forma, o principal efeito do boro seria, portanto, o de suprimir a fragilização pelo ambiente. Esta fragilização estaria relacionada com o hidrogênio [7, 10]. Este assunto permanece como uma fronteira do conhecimento atual, e com grande frequência são publicados artigos relacionados ao assunto em revistas internacionais dedicadas à Física dos Metais e Ciência dos Materiais.

Embora o Ni_3Al policristalino dopado com Boro exiba boa ductilidade à temperatura ambiente, sua ductilidade em temperaturas elevadas é sensível ao ambiente de ensaio. A ductilidade acima de 300°C é menor quando o material é ensaiado ao ar do que no vácuo e um valor mínimo é observado entre 600 e 850°C . A perda de ductilidade é acompanhada por uma mudança no modo de fratura de transgranular para intergranular [11]. Acredita-se que a diminuição da ductilidade se deva a um efeito combinado e simultâneo da penetração de gás oxigênio e tensão de tração nos contornos de grão, que leva a um enfraquecimento destes [12, 13]. A adição moderada de Cromo (6 a 10 at%) alivia esta fragilização dinâmica devida ao ambiente pela formação de filmes de óxido de cromo protetores [6, 14].

As ligas propostas pelo grupo do Prof. C. T. Liu do *Oak Ridge National Laboratory* (ORNL), EUA, têm em geral 8,0 at% de Cr substituindo 4 at% de Al da composição do Ni_3Al . Além da adição de Cr, o ORNL sugere a adição de pequenas quantidades de Hf, Zr, Mo e Ti para aumentar a resistência mecânica a altas temperaturas por endurecimento por solução sólida [11]. Embora as propriedades destas ligas baseadas em Ni_3Al alcancem às das superligas, a maioria das ligas baseada na fase Ni_3Al não se propõe a substituir as superligas em aplicações de motores de aeronaves. Entretanto existem potenciais de aplicação em turbinas de gás, água e vapor, turbo-compressores automotivos, pistões e válvulas, foles flexíveis para juntas de dilatação em ambientes corrosivos, ferramentas e moldes permanentes [14]. Uma exceção é a liga IC6, desenvolvida na década passada na China, baseada na fase Ni_3Al e contendo 14% de Mo, que está sendo usada em turbinas aeronáuticas [15].

Em meados da década de 90 [16], iniciou-se a produção em escala piloto de peças fundidas de ligas baseadas em Ni_3Al para aplicações em ferramentas de conformação a quente, mobília de fornos de alta temperatura e fornos de cementação, equipamentos para a indústria petroquímica, etc. Elas são propostas como uma alternativa com melhores propriedades às ligas ferrosas resistentes ao calor da série H, como ASTM HK e HH.

Esta família de ligas superou, recentemente, o estágio experimental e está sendo utilizada na fabricação de rolos de fornos de reaquecimento contínuo de

placas na siderúrgica americana *Bethlelen Steel's Burns Harbour*, a partir de um desenvolvimento conjunto do ORNL e a empresa *Delphi Automotive Systems Corporation*. Neste caso, a liga IC 22M utilizada apresenta desempenho superior em comparação com o material convencionalmente utilizado (Aço HP fundido por centrifugação, com 25% de Cr e 35%Ni), diminuindo os tempos de parada para retífica da superfície dos rolos, eliminando o rebaixamento de especificação dos aços tratados em função dos danos superficiais (“*blister*”) causados por carepa incrustada na superfície dos rolos, além de estender a vida útil dos mesmos. Desta forma, apesar do maior custo relativo das ligas à base de níquel, os ganhos de produtividade justificaram sua utilização [17]. Seguindo esta tendência, a empresa *Schmidt-Clemens* do Brasil, sediada em Jundiaí/SP, está em fase de início de produção de tubos centrifugados a partir de ligas Ni-Al-Cr com diferentes teores de carbono, conforme informação do engenheiro de desenvolvimento Luís Monobe. Segundo o Engenheiro Monobe pretende-se com estas novas ligas, permitir maiores temperaturas de trabalho em fornos de tratamentos térmicos contínuos, em comparação com as atuais em que são utilizados rolos de aços da série HK, através da diminuição da fluência e do desgaste a quente.

Existem possibilidades de se incrementar ainda mais as propriedades mecânicas das ligas baseadas em Ni_3Al pela incorporação de segundas fases [14, 18]. Neste sentido, têm sido investigados compósitos de matriz intermetálica (CMI's), onde ligas baseadas em Ni_3Al são reforçadas com fases cerâmicas, como SiC e Al_2O_3 . A produção de CMI's, além de ser onerosa, apresenta dificuldades como a elevada temperatura de fusão dos intermetálicos, que causa reações indesejáveis com os reforços, e a dificuldade de se obter distribuições uniformes dos reforços [19, 20].

Não existem muitos estudos sobre ligas de Ni_3Al endurecidos por partículas de segunda fase obtidas por metalurgia convencional, como fundição. Ao se comparar os diagramas Ni-Cr-C [21] e Fe-Cr-C [22], observou-se presença de campos semelhantes, como fase γ (CFC) e carbonetos complexos M_7C_3 e M_{23}C_6 , além de campos com Grafita e outros carbonetos. Esta semelhança sugeriu a possibilidade

de se produzir, a partir do sistema Ni-Al-Cr-C, uma liga similar do ponto de vista microestrutural aos ferros fundidos brancos de alto cromo, com a diferença de que, neste caso a matriz seria constituída pelo composto intermetálico ordenado Ni_3Al , ao invés de martensita mais austenita retida, encontrada nos ferros fundidos. Alguns estudos mostram a viabilidade desta concepção. Bullock *et al.* [23], no estudo de um compósito $\text{Ni-Ni}_3\text{Al-Cr}_3\text{C}_2$ produzido *in situ* por solidificação direcional (79%Ni-6,9%Al-12,3%Cr-1,8%C, % em peso), observaram que este apresentou maior resistência à fluência que a matriz. Nemoto *et al.* [24] produziram ligas $\text{Ni}_3(\text{Al,Cr})$ policristalinas com baixos teores de carbono (até 0,12% em peso) e observaram, após tratamentos de solubilização e envelhecimento, precipitados finos de M_{23}C_6 que aumentaram fortemente o limite de escoamento a altas temperaturas. Estes resultados indicam que o sistema Ni-Al-Cr-C pode apresentar características interessantes para produção de intermetálicos multifase por fundição.

Neste contexto, uma nova classe de ligas intermetálicas baseadas no sistema Ni-Al-Cr-C compostas por uma matriz de fase γ' ordenada, $\text{Ni}_3(\text{Al,Cr})$, com uma dispersão de carbonetos de cromo eutéticos foi proposta [25]. Pretendia-se com isso obter uma elevada resistência à abrasão dos carbonetos associada à resistência mecânica a altas temperaturas da matriz, além de resistência à corrosão, oxidação e carburação proporcionada pela adição do Cr. Sendo uma liga próxima do eutético, deveria ter também uma boa fluidez e pequeno intervalo de solidificação, facilitando a obtenção de peças por fundição. A esta família de ligas para fundição foi proposto o nome de Compostos Intermetálicos Fundidos Brancos ou '*White Cast Intermetallic Compounds - WCIC*' [26, 27, 28], ou ainda mais recentemente NICRALC [29, 30, 31, 32, 33]. Uma das possibilidades de microestrutura avaliada está apresentada na figura 1.

Os trabalhos realizados anteriormente no desenvolvimento desta família de ligas foram voltados basicamente para a compreensão de sua complexa microestrutura, usando técnicas de caracterização microestrutural por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e difração de Raios X, aliadas à análise térmica (DTA) e modelação termodinâmica computacional usando o protocolo

CALPHAD (THERMOCALC) [29, 30, 31, 33]. O diagrama pseudo-ternário empírico (Ni+Al)-Cr-C, concebido então, tem servido de ferramenta para o projeto preliminar de ligas (**figura 2**).

FIGURA 1 – Aspectos gerais da microestrutura de uma liga NICRALC (Ni-6,6Al-26,3Cr-2,3C, % em peso) solidificada direcionalmente [29].

FIGURA 2 - Diagrama pseudo-ternário (Ni+Al)-Cr-C, que apresenta esquematicamente os campos das principais fases observadas nas ligas NICRALC, adaptada de Silva *et al.* [27].

Paralelamente, um grupo de pesquisa do Departamento de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMA-UFSCar) estudou ligas NICRALC produzidas por “*spray forming*” com diferentes relações gás metal [34] quanto à resistência ao desgaste abrasivo pino sobre disco na temperatura ambiente, comparando os resultados com ligas NICRALC produzidas convencionalmente (fusão ao ar) e com ferros fundidos de alto cromo [35, 36]. Os resultados obtidos indicaram boas perspectivas das ligas NICRALC, uma vez que tanto para amostras fundidas convencionalmente quanto para as amostras produzidas por *spray*, estes são comparáveis ou até mesmo melhores que os obtidos para os ferros fundidos brancos de alto cromo nas mesmas condições de ensaios. Interessante notar neste caso que as ligas NICRALC apresentavam durezas da ordem de 550 HV enquanto as do ferro fundido branco de alto cromo apresentava dureza da ordem de 650 HV.

Foram também realizados ensaios mecânicos (flexão em três pontos) a altas temperaturas em colaboração com o Professor Seiji Miura na *Hokkaido University* do Japão [28]. Os resultados obtidos para ligas NICRALC com diferentes teores de carbono e adição de boro mostram maiores valores de limite de escoamento em diferentes temperaturas [37], em comparação com os resultados disponíveis na literatura para o *Stellite 6B* [38] (**figura 3**).

Mais recentemente, esta linha de pesquisa se deparou com o desafio de produzir peças por fundição convencional, utilizando moldes de cera perdida das ligas NICRALC [39], para a indústria petrolífera. Os resultados obtidos indicam importantes limitações desta técnica de fundição do ponto de vista da qualidade das peças fundidas. Defeitos como micro e macro-rechupes, trincas de solidificação, juntas frias e porosidades mostraram-se persistentes nos diferentes procedimentos e variáveis empregados.

Sem dúvida nenhuma, a linha de investigação que permeia o desenvolvimento das ligas NICRALC já realizou grande esforço do ponto de vista da compreensão da microestrutura e da sequência de solidificação. A continuidade deste desenvolvimento depende, por um lado, de um aspecto tecnológico fundamental, que é a superação das limitações de fundibilidade das ligas NICRALC, e, por outro lado, do estabelecimento de parâmetros mínimos no que diz respeito ao comportamento

mecânico e tribológico. Uma vez que os princípios que nortearam a “invenção” das ligas NICRALC se mantém bastante atuais em função das elevadas cotações das *commodities* estratégicas como o Co [39], este trabalho se propõe a contribuir com um incremento nos conhecimentos do comportamento mecânico e tribológico das ligas NICRALC, sempre tomando como parâmetro de referência os materiais tradicionalmente indicados para a resistência ao desgaste em altas temperaturas.

FIGURA 3 – Variação da Resistência ao escoamento com a temperatura de ensaio para ligas NICRALC, plotados juntamente com dados disponíveis na literatura [37] e com a liga IC22-M. Dados das ligas NICRALC não publicados [37]. Os dados relativos às ligas NICRALC foram obtidos em ensaios de flexão, enquanto os demais foram obtidos por compressão.

1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 - SUPERLIGAS

A maioria das ligas metálicas tem uma estrutura cristalina desordenada, com átomos distribuídos ao acaso. Entretanto, há uma série de materiais em que os átomos tendem a ocupar sítios preferenciais, gerando uma estrutura cristalina ordenada à longa distância abaixo da temperatura crítica de ordenação (T_c). Quando a ligação entre os átomos não é inteiramente metálica, mas parcialmente iônica, têm-se os compostos intermetálicos [40].

Um composto intermetálico tem algumas características próprias: i) devido à relação entre os diâmetros atômicos dos elementos que o compõem, os átomos ocupam apenas posições substitucionais; ii) o sólido apresenta entalpia de mistura negativa, ou seja, a reação entre os componentes é exotérmica; iii) os átomos de uma determinada espécie ocupam sítios específicos no reticulado cristalino de forma a ter o maior número de ligações com os átomos de outra espécie.

Além disso, os compostos intermetálicos se diferenciam dos demais materiais pela sua estrutura de discordâncias próprias. Enquanto nos materiais comuns, as discordâncias encontradas se dividem em parciais, gerando uma falha de empilhamento na região confinada entre estas parciais. Neste caso, as discordâncias parciais coplanares, durante a deformação plástica, se reagrupam com facilidade permitindo a mobilidade da discordância por escorregamento por desvio na família de sistemas de deslizamento. Já as discordâncias encontradas nas estruturas ordenadas são pares de superdiscordâncias que definem uma região chamada contorno de antifase (APB). A deformação nos materiais de estrutura ordenada está relacionada ao deslocamento de pares de superdiscordâncias, nos quais a primeira discordância cria uma fronteira de domínio de antifase e a segunda discordância restaura a ordem original [41].

Com isso, os compostos intermetálicos ordenados apresentam uma característica muito particular que é o fato de seu limite de escoamento elevar-se com o aumento da temperatura. Este fenômeno de endurecimento ocorre devido à existência de uma mudança no sistema de escorregamento de acordo com a

temperatura que a amostra é ensaiada. Em baixas temperaturas o sistema de escorregamento é o $\langle 110 \rangle \{111\}$ e em altas temperaturas $\langle 110 \rangle \{100\}$. Neste último caso, uma discordância em hélice ao sofrer escorregamento cruzado (“*cross slip*”) de $[\bar{1}01](111)$ para o plano (010), antes móvel no plano (111), se torna estática no plano (010) [42, 43, 44].

A solução sólida de Ni desordenada é denominada γ e o Ni_3Al recebe o nome de γ' por ser considerada solução sólida de Ni ordenada a longa distância. A estrutura do γ' é a $L1_2$, na qual os átomos de Al ocupam os vértices da célula cúbica e os átomos de Ni ocupam as faces desta mesma célula (**figura 1.1**) [45]. Em outras palavras, a estrutura $L1_2$ pode ser modelada em quatro sub-reticulados cúbicos simples, cada um dos quais ocupados apenas por uma espécie atômica. Os átomos de Ni ocupam três sítios localizados nas faces da célula primitiva cúbica de face centrada de forma que tem quatro átomos de Al e oito átomos de Ni como primeiros vizinhos. Já o Al ocupa os sítios localizados nos vértices da célula primitiva de forma que tem como primeiros vizinhos apenas átomos de Ni (**figura 1.1**).

A fase γ' é também conhecida com uma fase intermetálica do tipo A_3B , sendo que o elemento representativo A é essencialmente níquel, devido à sua relativa eletronegatividade, podendo ser substituído parcialmente por cobalto ou ferro. O elemento B é o alumínio, devido à sua relativa eletropositividade, podendo ser substituído por nióbio, titânio ou tântalo [45, 46].

Do ponto de vista prático, o termo superligas engloba um conjunto de ligas com características específicas, capazes de manter sua estabilidade estrutural e suas propriedades em temperaturas elevadas e sob altas tensões. Do ponto de vista de sua constituição tratam-se de ligas ricas em pelo menos um dos seguintes elementos: Níquel, Cobalto, Titânio, Nióbio e/ou Ferro [47].

Do ponto de vista histórico, pode-se dizer que o campo de conhecimento das ligas para altas temperaturas teve início com a chamada “lenda do molde extra”, na qual acidentalmente se obteve liga Stellite 21, durante uma série de tentativas empíricas de se obter ligas para aplicações em altas temperaturas, nos anos 1920.

Antes disso, existem citações do uso de ferro fundido com cromo para aplicações em turbinas a gás no início do desenvolvimento destes equipamentos [47].

FIGURA 1.1 – Representação da estrutura $L1_2$, na qual esferas azuis simbolizam os átomos de níquel e as vermelhas de alumínio [Adaptada de 29].

Os desenvolvimentos subseqüentes estão associados à introdução de novos processos de fabricação, como dos fornos a vácuo. Os esforços efetuados durante a Segunda Guerra Mundial de americanos e ingleses também contribuíram significativamente para consolidar os estudos de ligas para altas temperaturas.

O desenvolvimento de novas técnicas de fabricação vem ocorrendo devido à crescente procura de materiais de alta confiabilidade e desempenho, aliada às exigências de especificações industriais, principalmente a aeroespacial e de defesa, especialmente voltadas para a produção de turbinas, cujo desenvolvimento se confunde com o das superligas [47, 48, 49]. Nos E.U.A, praticamente 90% de toda a produção de superligas está ligada à fabricação de turbinas, seja para a produção de energia, seja para turbinas de avião.

Na **figura 1.2** está representada a evolução cronológica da microestrutura das superligas. Nesta Figura é observado o contínuo aumento da fase γ' durante os anos e a redução dos carbonetos. Esses carbonetos têm presença maior em materiais para fundição convencional do que a verificada em materiais orientados cristalograficamente e, com o passar dos anos, desaparecem nos materiais monocristalinos. Desta forma, os nódulos eutéticos γ - γ' , abundantes em fundição convencional, desaparecem com o avanço tecnológico, quando grandes precipitados

de γ' cúbicos aparecem. É possível ainda observar a presença de fases indesejáveis como Laves, sulfetos, η , σ , μ e outras [48].

Do ponto de vista da classificação, as superligas são geralmente distinguidas pelo elemento que apresenta o maior teor. Neste sentido existem as superligas à base de ferro, à base de níquel e as superligas à base de cobalto. Elementos de liga são adicionados para incrementar o comportamento mecânico, como o carbono, o boro, e a resistência à oxidação, como o Cr, Y, Ta etc, das diferentes superligas.

FIGURA 1.2 - Microestrutura esquemática representando a evolução microestrutural das superligas à base de níquel ao longo dos anos [48].

1.1.1 - SUPERLIGAS A BASE DE COBALTO

A composição química das superligas à base de cobalto é semelhante a dos aços inoxidáveis, sendo o principal elemento de liga o cromo com percentual em peso entre 20 e 30%, contribuindo com a resistência à corrosão e, em parte, com o endurecimento por solução sólida. O carbono, outro elemento de liga adicionado, promove o endurecimento por precipitação, formando vários tipos de carbonetos principalmente com o cromo. Outros elementos como tungstênio e molibdênio são utilizados como endurecedores por solução sólida, enquanto o tântalo, nióbio, zircônio e háfnio têm maior efeito na formação de carbonetos devido às suas baixa

solubilidade na matriz e alta reatividade com o carbono [49, 50, 51]. O alumínio tem sido adicionado nas superligas à base de cobalto para forjamento e para fundição, como exemplo, a liga S-57 e a AR-213, respectivamente. Esta adição é em torno de 5% em peso e tem a finalidade de melhorar a resistência à oxidação e à corrosão. Essas ligas são resistentes à deformação pela precipitação do CoAl, cuja interface não é coerente com a matriz. A partir de 760°C o engrossamento dos precipitados causa o superenvelhecimento da liga, isto é, a dureza diminui. A adição de tungstênio na liga AR-215 e tântalo na liga S-57 estabiliza o CoAl em altas temperaturas. A adição de titânio desenvolve um precipitado coerente do tipo $(\text{Co,Ni})_3\text{Ti}$ com propriedades muito semelhante a fase γ' das superligas à base de níquel. Essa fase se torna instável acima de 704°C [49, 50, 51].

Uma das sub-classes das superligas à base de Co mais conhecida é constituída por ligas resistentes ao desgaste em altas temperaturas. A liga comercialmente mais difundida é o STELLITE, com larga aplicação na produção de recobrimentos para pás de turbinas diversas em que são requeridas as resistências à corrosão e à erosão e erosão-cavitação. Outra aplicação clássica dos Stellites está no recobrimento de válvulas de motor, nas regiões submetidas a altas temperaturas e a solicitação de desgaste abrasivo.

Estudos mais recentes têm buscado melhoria no desempenho dos STELLITES através de modificações na sua composição química base. A substituição de parte do W por Mo permitiu sensíveis ganhos na resistência ao desgaste abrasivo e à corrosão [51]. O uso continuado dos Stellites tem sido ameaçado pelas constantes elevações dos preços desta *commoditie* [39].

1.1.2 - SUPERLIGAS A BASE DE FERRO

Em muitos casos, as ligas a base de Fe são também chamadas de à base de Fe-Ni, uma vez que são muito semelhantes às superligas à base de níquel com a diferença de que parte do níquel é substituída por ferro, contendo entre 25 e 60% de níquel e de 15 a 60% de ferro [49, 51].

O principal mecanismo de endurecimento das superligas à base de níquel-ferro é a precipitação de partículas coerentes do tipo A_3B na matriz CFC. Existem duas possibilidades de fases endurecedoras: a fase ordenada γ' (Ni_3Al), tipicamente presente nos Incolloys e a fase γ'' (Ni_3Nb - tetragonal de corpo centrado), tipicamente presente no Inconel 718 [49, 51]. Outras ligas endurecidas por carbonetos e carbonitretos da série CRM são classificadas como a base de Fe, assim como aços inoxidáveis modificados.

1.1.3 - SUPERLIGAS A BASE DE NÍQUEL

Entre as diferentes superligas, aquelas à base de Ni apresentam as melhores propriedades em elevadas temperaturas. Têm como característica principal o endurecimento pela precipitação da fase ordenada γ' e elevada resistência à oxidação e/ou corrosão, incrementada pelas adições de Cr.

Como já citado anteriormente, no caso das superligas a base de Ni o composto intermetálico ordenado Ni_3Al , fase γ' , apresenta comportamento anômalo de aumentar o seu limite de escoamento com a elevação da temperatura. Este aumento ocorre reversivelmente e possui um pico ao redor dos 800°C. Dependendo do elemento de liga ou dopante este pico é alterado, podendo ocorrer em temperaturas menores ou maiores e com maior ou menor intensidade [44]. Este comportamento é responsável pelo endurecimento e melhoria da resistência à fluência da maioria das superligas à base de Ni atuais [52].

A literatura clássica [53] apresenta o comportamento do limite de escoamento em função da temperatura para diferentes frações volumétricas de γ e de γ' em ligas ternárias alumínio-cromo-níquel, nas quais o diâmetro do precipitado varia entre 0,2 e 0,8 micrômetro. Conforme mostrado na **figura 1.3**, quanto maiores as frações volumétricas de γ' , menores serão os limites de escoamento na temperatura ambiente e maiores os picos e maiores as temperaturas nas quais estes vão ocorrer. Desta forma, uma liga com 100% de fração volumétrica de γ' apresenta um baixo limite de escoamento à temperatura ambiente e um máximo em temperaturas da ordem de 900°C. Por outro lado, uma liga que apresenta 100 % de fração

volumétrica de γ apresenta limite de escoamento muito menor nesta mesma faixa de temperatura [46, 53]. Além disso, a presença da fase ordenada incrementa linearmente os valores das tensões necessárias para levar o material à ruptura em diferentes temperaturas de ensaio de fluência.

FIGURA 1.3 – Variação do limite de escoamento em função da temperatura entre ligas alumínio-cromo-níquel com diferentes frações volumétricas da fase ordenada γ' [53].

1.1.4. LIGAS IC15 E IC218 - OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY

A partir de 1984 o grupo liderado pelo professor C.T. Liu no ORNL vem publicando uma série de trabalhos propondo ligas baseadas na fase Ni_3Al com adições de B, Cr, Zr e Hf [5, 6, 14]. Estas ligas, denominadas de ligas IC, em geral têm o teor de C e N reduzido ao mínimo, na tradição dos projetistas de superligas que consideram os elementos intersticiais deletérios por reduzir a temperatura *solidus* das ligas.

Liu e Stigler [14] afirmam que os esforços para o desenvolvimento de ligas baseadas no intermetálico Ni_3Al estão focados em quatro áreas: i) melhoria da ductilidade na temperatura ambiente; ii) desenvolvimento de resistência em altas temperaturas por solução sólida; iii) diminuição da fragilização dinâmica em ambientes oxidantes; e iv) fabricação e desenvolvimento de peças e equipamentos. Dentro destas áreas de pesquisa as ligas matrizes são: IC15 (Ni-24,0at.%Al-0,24at.%B), IC50 (Ni-23at.%Al-0,5at.%Hf-0,2at.%B), IC218 (Ni-16,5at.%Al-8,0 at.%Cr-0,4 at.%Zr-0,1 at.% B) e IC221 (Ni-16at.%Al-8,0 at.%Cr-1 at.%Zr-0,1 at.% B). Entre estas ligas, a mais citada é a IC218 que contém basicamente 8,4% em peso de alumínio e 7,8% de cromo e sua estrutura é uma matriz de γ com uma distribuição de partículas de γ' . Todo o γ' desta liga é proveniente de ordenação no estado sólido e o cromo é adicionado para melhorar a resistência à corrosão em temperaturas intermediárias [54].

A liga IC15 é praticamente composta por Ni-Al e sua microestrutura contém γ' primário, que pode aparecer após a reação peritética prevista no diagrama ou após uma reação eutética metaestável do tipo líquido dando $\gamma + \gamma'$ [55].

As ligas IC15 e IC218 foram utilizadas por Liu e Stigler [14] para a produção de compósitos de matriz metálica com fibras de alumina. Para isto, foram produzidas por prensagem a quente dos pós das ligas IC15 e IC218 com as fibras, sob pressão isostática de 20 MPa e temperatura entre 1250-1350°C, por uma hora. Neste caso foram obtidas amostras com baixa porosidade e alta densidade do material. Entretanto, as fibras apresentaram-se quebradas, o que não era desejado.

1.2 - TERMODINÂMICA

O desenvolvimento da linha de pesquisa ora apresentada neste trabalho tem como um de seus eixos o estudo do equilíbrio termodinâmico. Fundamental para o projeto de novas ligas, este estudo tem sido feito através da termodinâmica computacional, utilizando o consolidado software Thermocalc. Atualmente existe uma limitação para a simulação do equilíbrio do sistema quaternário Al-C-Cr-Ni, uma vez

que não dispomos da descrição otimizada da solubilidade do carbono no banco de dados do sistema [29, 33].

O desenvolvimento do banco de dados ALCCRNi, relativo ao sistema Al-C-Cr-Ni, iniciou-se a partir do banco de dados NICRALC [29, 30], que é fruto da fusão dos bancos de dados alcrni.tdb [56] e SSOL (versão de 1997) [57], desenvolvido pelo STGE, pertencente ao software ThermoCalc. A fusão destes bancos de dados une os sistemas Al-Cr-Ni e C-Cr-Ni, gerando o sistema Al-C-Cr-Ni. Devido a incompatibilidades entre os modelos termodinâmicos empregados em cada um dos bancos de dados, foi necessária a escolha das fases a serem unidas. Tal escolha reflete-se na forma de desvios no banco de dados, visto que esta fusão gerou uma única fase quaternária, a fase líquida.

Como mostrado por Schuster e Nowotny [58], as fases γ , γ' e β são fases quaternárias, e possuem limite de solubilidade superior a 5% em átomos de carbono (figura 1.4). Ao compararem-se estes limites de solubilidade e as microestruturas das ligas fundidas com as respectivas simulações termodinâmicas, verificaram-se desvios no banco de dados NICRALC, em sua maior parte, devidos à falta da descrição do carbono nas fases da matriz (γ , γ' e β). Tais desvios proporcionam um aumento da fração de carbonetos (Cr_3C_2 , $(\text{Cr},\text{Ni})_7\text{C}_3$ e $(\text{Cr},\text{Ni})_{23}\text{C}_6$), e estabilidade da fase grafita em ligas com teores de carbono superiores a 1% em peso.

Os sistemas binários Al-Cr, Al-Ni e Cr-Ni foram compilados a partir do banco de dados alcrni.tdb. Estes sistemas não apresentam desvios significativos, e se mostram coerentes com as descrições apresentadas pela literatura [56, 59]. O diagrama de equilíbrio Ni-Al é apresentado na figura 1.5. Os sistemas ternários foram desenvolvidos a partir da união dos sistemas binários, com a adição dos parâmetros ternários provenientes dos bancos de dados SSOL (versão de 1997) [57], TCFE (versão de 1997) [60] e alcrni.tdb [56]. Apenas o sistema Al-Cr-Ni foi extraído integralmente, e sem alterações, do banco de dados alcrni.tdb. A isoterma de 1000° C do diagrama de equilíbrio de fases ternário para o sistema Al-Cr-Ni é apresentada na figura 1.6.

FIGURA 1.4 - Isoterma de 1000 °C do sistema Ni-Al-C [57]. Está destacada em vermelho a linha solvus das diferentes fases ternárias.

FIGURA 1.5 – Diagrama de fase Ni-Al em % at. mostrando as principais fases do sistema: líquido, γ , γ' e β [58].

FIGURA 1.6 - Isoterma de 1000 °C do sistema Ni-Al-Cr [57]. Curva em vermelho refere-se aos equilíbrios que se deseja obter com a fundição das ligas.

A descrição termodinâmica do sistema quaternário Al-C-Cr-Ni foi construída a partir da união dos dados dos sistemas ternários. As fases γ' e γ são estáveis somente nos sistemas contendo Al e Ni, porém para uma correta descrição termodinâmica dos demais sistemas, estas fases devem existir como fases instáveis. Um outro fator de importância para este sistema é a relação entre as fases FCC_A1 e FCC_L12 e entre as fases BCC_A2 e BCC_B2, que são relacionadas através de reações de transformação de fases do tipo ordem-desordem e, portanto, obrigatoriamente devem existir em todos os sistemas binários e ternários [61], bem como no sistema quaternário. Assim, os sistemas binários, ternários e o sistema quaternário foram estudados separadamente, iniciando-se pelos sistemas binários, e gerando os sistemas ternários a partir destes e o quaternário a partir dos ternários. Um exemplo de resultado obtido está apresentado na **figura 1.7**.

FIGURA 1.7 - Resultado da simulação termodinâmica de uma liga NICRALC utilizando o banco de dados termodinâmicos ALCCRIN [33].

1.3 - PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DAS SUPERLIGAS

1.3.1 – OXIDAÇÃO

Ligas metálicas utilizadas em altas temperaturas devem apresentar, além de adequadas propriedades mecânicas, como resistências à fluência e à fratura, boas propriedades físicas e químicas quando em contato com o meio. Não é difícil deduzir que nem sempre todos esses requisitos são encontrados em um mesmo material. Muitas dessas ligas são à base de Fe, Ni ou Co, uma vez que possuem temperaturas de fusão relativamente elevadas. Infelizmente, os óxidos desses metais não são suficientemente protetores em meios oxidantes e em temperaturas acima de 550 °C. Dessa forma, a maioria das ligas comerciais de alta temperatura contém outros elementos de liga, em quantidade suficiente, que permitam a formação de camadas de óxido mais protetora, como Cr_2O_3 , Al_2O_3 ou SiO_2 [62].

Quando um metal é exposto em um meio gasoso oxidante em temperaturas elevadas, pode ocorrer corrosão por reação direta com o gás sem a necessidade da

presença de um eletrólito [63]. A velocidade com que esta reação ocorre aumenta fortemente com a temperatura. Tem-se a formação de uma camada de óxidos, cujo crescimento inicial é muito rápido. A espessura desta camada aumenta na medida em que ocorrem reações nas interfaces camada de óxido/gás e/ou metal/camada de óxido decorrente do transporte de massa (cátions e ânions) através destas.

Desta forma, as características da camada, como a sua estabilidade termodinâmica e sua morfologia, determinam a resistência de um determinado material à oxidação, num meio específico. Se se tem uma camada estável, contínua e não porosa e o transporte iônico é controlado pela difusão destes íons através desta camada, à medida que a camada cresce diminui a velocidade de seu crescimento, atendendo a uma lei parabólica [63].

Do ponto de vista termodinâmico, a oxidação pode ser tratada de forma simplificada através da análise da reação genérica [64]:

Cuja constante de equilíbrio é:

$$K = [\text{MeO}_2] / [\text{Me}][\text{O}_2] \quad (2)$$

Como $[\text{MeO}_2] = [\text{Me}] = 1$ (substâncias sólidas)

$[\text{O}_2] = \text{PO}_2$ = pressão parcial de O_2 em atm tem-se que:

$$K_p = 1 / \text{PO}_2 \quad (3)$$

E pode-se demonstrar:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (4)$$

onde ΔG^0 corresponde à variação de energia livre padrão da reação e T a temperatura absoluta.

A pressão parcial de oxigênio PO_2 , quando o sistema está em equilíbrio, é chamada de pressão de dissociação do óxido. Ou seja, teremos condições de prever o comportamento do óxido do ponto de vista termodinâmico a partir da análise da energia livre do meio submetido a uma pressão parcial de oxigênio $\text{P}'\text{O}_2$:

$$\Delta G = -RT \ln [\text{P}'\text{O}_2 / \text{PO}_2] \quad (5)$$

Desta forma, se $\text{P}'\text{O}_2 = \text{PO}_2$, $\Delta G = 0$, ou seja, teremos uma situação de equilíbrio e tanto o óxido quanto o metal são estáveis. Por outro lado, se temos $\text{P}'\text{O}_2 < \text{PO}_2$, temos que o óxido se tornará instável, sofrendo dissociação, pois neste caso

temos $\Delta G > 0$. Por fim, se $P'O_2 = PO_2$, $\Delta G < 0$, teremos a oxidação espontânea do metal.

Quando existir a possibilidade de formação de vários óxidos (por exemplo, no sistema Fe-O, onde podem se formar o FeO, Fe₃O₄ e Fe₂O₃) os mesmos terão pressões parciais de dissociação distintas e aquele óxido mais rico em oxigênio se dissociará num óxido menos rico antes de se dissociar em metal.

As condições de equilíbrio em outros casos de oxidação podem ser tratadas de forma semelhante. No caso em que se tem a presença de vapor, as condições de equilíbrio dependem da relação entre a pressão parcial de vapor (P_{H_2O}) e a pressão parcial de hidrogênio (P_{H_2}). Desta forma, se a relação entre as pressões parciais (P_{H_2O}/P_{H_2}) for menor que a relação de equilíbrio, então a mistura irá reduzir o óxido. Do contrário, o metal será oxidado.

Além das considerações sobre a variação da energia livre envolvida no processo de oxidação, que determina as espécies presentes, necessitamos compreender os parâmetros cinéticos envolvidos, para termos condições de prever plenamente o resultado final do processo. A cinética da reação de oxidação depende principalmente da temperatura e da pressão parcial de oxigênio. A **tabela 1.1** apresenta as relações matemáticas que descrevem o comportamento da oxidação.

Tabela 1.1 – Relações Matemáticas para o Crescimento de Camada de Óxidos [62].

Relação		Equação Típica
Camadas Finas em Baixas Temperaturas		
Logarítmica	$y = A \ln t$	(6)
Inversa Logarítmica	$1/y = A - B \ln t$	(7)
Assintótica	$y = A[1 - \exp(-Bt)]$	(8)
Camadas Espessas em Altas Temperaturas		
Parabólica	$y^n = At$ para $n \geq 2$	(9)
Linear	$y = At$	(10)

Em altas temperaturas a cinética de oxidação tende a ser parabólica [63, 64]. Neste caso, a existência de um gradiente de concentração e de um gradiente de potencial elétrico na película promove a reação. O primeiro determina a difusão iônica e o segundo determina a migração iônica através da película. A velocidade

determinada pelas duas contribuições é inversamente proporcional à espessura da película e pode ser assim definida:

$$dy/dt = K_{CP}/y \quad (11)$$

onde, K_{CP} é a constante de crescimento parabólico determinado pela soma das contribuições relativas à difusão (K_d) e à migração (K_m).

Como em temperaturas elevadas K_m é desprezível se comparado a K_d , tem-se que $K_{CP} = K_d$. Como a oxidação se trata de um processo termicamente ativado, K_{CP} pode ser determinado por uma equação do tipo Arrhenius:

$$K_{CP} = K_0 \exp [-Q/RT] \quad (12)$$

Onde, Q é a energia de ativação do processo de oxidação controlado por difusão e K_0 é uma constante que depende do material e do meio.

A avaliação da oxidação em ligas complexas como as ligas NICRALC não é tema trivial, uma vez que os diferentes elementos de liga apresentam diferentes afinidades com o oxigênio, isto é, diferentes energias livres de formação de seus respectivos óxidos. Desta forma diferentes óxidos são formados, que apresentam diversas solubilidades e mobilidade das espécies envolvidas. A comparação entre as constantes de crescimento típicas de metais puros disponíveis na literatura com os dados obtidos podem ajudar na definição de qual espécie controla o processo.

A termodinâmica nos ajudará a determinar quais óxidos serão seletivamente formados (**tabela 1.2**). Entretanto, a morfologia e a quantidade serão definidas pelo coeficiente de crescimento parabólico. Desta forma, em que pese a alumina apresentar-se mais estável (menor energia livre de formação) teremos o crescimento mais rápido de outros óxidos como o NiO.

Verifica-se que termodinamicamente o óxido de Al se forma preferencialmente. Entretanto, observa-se que o mesmo tem um menor coeficiente de crescimento parabólico que os óxidos de Ni, Cr e Si, de forma que deve apresentar uma cinética de crescimento menor.

No entanto, para muitos materiais, a formação de uma camada que seja contínua e protetora é difícil devido à limitação do teor máximo do elemento formador de um destes óxidos. Se nenhuma camada protetora é formada na superfície, ou trincas ou outros tipos de defeitos que permitem o transporte de espécies corrosivas,

como oxigênio, nitrogênio, carbono ou enxofre através da camada, haverá conseqüentemente a formação de uma zona de precipitação interna, o que causa uma considerável diminuição da vida de serviço dos componentes. Um exemplo de camada de óxido em uma liga IN718 é apresentado na **figura 1.8** [66], em que se vê a formação do óxido de Cr imediatamente na superfície; de uma região intermediária enriquecida em óxido de Si; e da formação na interface material/camada de uma zona de óxido de Al. Além disso, verifica-se a formação deste óxido nos contornos de grão do material, configurando a chamada oxidação interna.

Tabela 1.2 - Propriedades Termodinâmicas dos Óxidos Formados nas Ligas Nicralc a 1000°C [65]

Elemento Químico	Óxido Formado	ΔG de Formação [KJ/mol de O_2]	log PO_2
Ni	NiO	-60,0	-10,3
Cr	Cr_2O_3	-127,0	-14,9
Si	SiO_2	-163,0	-28,0
Al	Al_2O_3	-202,0	-34,7
Co	CoO	-69,3	-11,9

Onde PO_2 é a pressão de dissociação do Óxido.

FIGURA 1.8 - Micrografia obtida através de análise de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal de um corpo de prova da liga Inconel 625Si oxidada a 1000°C ao ar [66].

Considerando tanto os fatores termodinâmicos e cinéticos de formação do óxido protetor na superfície do metal, de forma ideal, para aplicações em altas temperaturas, este óxido deve apresentar as seguintes características [62, 67]:

- (a) ser adequadamente estequiométrico, de modo que o transporte dos íons metálicos ou de oxigênio através do reticulado cristalino do óxido seja lento;
- (b) ser livre de poros, trincas ou defeitos, impedindo, dessa forma, o transporte de reagentes, oxigênio e outros, através do óxido;
- (c) ser livre de tensões na temperatura de trabalho;
- (d) ser resistente à descamação na temperatura de trabalho ou durante ciclagem térmica;
- (e) não reagir com o meio e formar produtos voláteis.

Camadas de óxido com as características acima, são praticamente impossíveis de serem obtidas e muitas ligas de alta temperatura são susceptíveis à falhas como fratura e descamação. Em alguns casos, após a falha, o óxido é novamente formado, e a proteção é mantida. Entretanto, se a liga se torna empobrecida do elemento formador do óxido protetor, óxidos menos protetores são formados, levando a uma rápida degradação do material pelo processo de oxidação [62, 68].

Além disso, muitos dos óxidos protetores, como Cr_2O_3 , apresentam susceptibilidade à descamação, especialmente sob ciclagem térmica. Esta baixa adesão do óxido à liga se deve às elevadas tensões desenvolvidas durante o processo de oxidação e às tensões devido às diferenças de coeficientes de expansão térmica entre o óxido e o substrato metálico, durante o resfriamento.

Durante o crescimento do óxido, as tensões podem aumentar, também, devido a outros fatores, como (a) variações volumétricas durante a transformação metal-óxido, (b) efeitos de solubilidade de oxigênio na estrutura cristalina da liga, (c) formação de óxidos internos dentro dos grãos da liga, e (d) mudanças de composição química, tanto na liga como na camada de óxido [62, 69]. E as possíveis formas de alívio dessas tensões de crescimento incluem deformações do óxido ou do substrato (liga) e a fratura e descamação da camada de óxido.

Além disso, alguns óxidos como o Cr_2O_3 em temperaturas mais elevadas reagem com O_2 , formando CrO_3 , que é um produto volátil [70] após longos tempos

de exposição em temperaturas acima de 1000°C. No caso da existência de um fluxo de gás com velocidade elevada, o fenômeno também pode ganhar importância em temperaturas mais baixas [71].

No caso de ligas que apresentam em sua composição o W, a partir de 650 °C observa-se a formação do óxido de WO_3 , cuja camada não é protetora, uma vez que é solta e não densa. De acordo com análises de difração de raios X, em temperaturas entre 700 e 800 °C, ocorre a formação de NiO e NiWO_4 , em pequena escala, e a quantidade de WO_3 aumenta. A partir de 750 °C, a taxa de oxidação aumenta razoavelmente, observando-se o aparecimento de trincas, poros, defeitos e a expansão da camada de óxido [62].

Vicente [71] verificou para uma liga NICRALC X a existência de camada de óxido formada por Al_2O_3 , NiO e Cr_2O_3 , em amostras ensaiadas a 1000°C por 24 h. Interessante notar que ele identifica em amostras tratadas pelo mesmo tempo, em temperaturas mais elevadas, picos de substrato, o que pode ser um indício da descamação de parte dos óxidos. Outro fato importante é que se verifica que a termodinâmica indica que na composição da liga NICRALC X o único óxido de equilíbrio é a alumina. No mesmo trabalho, não foram identificados por Difração de Raios X indícios do surgimento de óxidos em temperaturas abaixo de 1000°C na liga INCONEL 713C. Neste caso, parece razoável afirmar que a presença do Mo nesta última liga atua significativamente na resistência à oxidação.

Além dessas considerações, a avaliação da cinética de oxidação sugere que para tempos curtos e em temperaturas menores, verificou-se que a lei de crescimento logarítmica demonstrou melhor ajuste com os dados experimentais. O autor avalia isto como um indício de que o primeiro óxido a se formar é o NiO [71].

1.3.2 – CARBURAÇÃO

Um importante campo de aplicação de materiais resistentes ao calor é a fabricação de tubos para fornos de pirólise e de reforma empregados na indústria petroquímica para a produção de etileno (C_2H_4) e de hidrogênio (H_2), respectivamente. As condições de operação destes fornos petroquímicos, que

geralmente utilizam tubos centrifugados, caracterizam-se por elevadas temperaturas e atmosferas redutoras, submetendo-os aos fenômenos de fluência e de corrosão a altas temperaturas, mais especificamente, à carburação e à carburação catastrófica com pulverização de metal (“*metal dusting*”) [72, 73, 74]. De maneira geral, o fenômeno da carburação associado ao da fluência determina a vida útil destes equipamentos.

O “estado da arte” hoje, utiliza para estas aplicações aços inoxidáveis fundidos, ligas ferrosas com altos teores de Ni e Cr contendo ainda adições de outros elementos de liga, como C, Nb, Ti, Zr e Terras Raras, em conjunto ou isoladas. A tecnologia destas ligas refratárias vem sofrendo *melhorias incrementais* durante as últimas quatro décadas, evoluindo dos aços HK40 usados nas décadas de 60 a 80, para os aços HP45. E mais recentemente, aços HP45 modificados com adições de Nb, Ti, Zr e TR utilizados atualmente; desenvolvimentos recentes incluem adições de Y como modificador da morfologia dos eutéticos [72].

As adições destes elementos, em quantidades balanceadas com o teor de C, promovem a modificação da morfologia dos carbonetos eutéticos, aumentando significativamente a resistência à fluência destas ligas. Com relação à resistência a carburação, alguns autores afirmam que a adição destes elementos modificadores não provoca nenhum efeito. Entretanto, outros afirmam, por exemplo, que a adição individual de Nb ou combinada com Ti nas faixas de 0,1 a 1,8% e de 0,1 a 1,0%, respectivamente, têm efeito benéfico, inibindo a difusão do carbono [75, 76, 77].

O ataque por carburação é um fenômeno que ocorre em meios carburantes (atividade de carbono igual a 1) a temperaturas superiores a 900°C . Consiste na penetração de carbono no componente metálico, via difusão e decorrente formação de carbonetos de forma generalizada na sua microestrutura, fragilizando a liga.

Como resultado da carburação do componente metálico, tem-se [78]: i) o aumento do teor de carbono dissolvido na matriz e a precipitação generalizada de carbonetos; ii) aumento do volume do material metálico carburado e a conseqüente geração de tensões entre regiões carburadas e não-carburadas, que é apontada como a principal razão para a ocorrência de trincas intergranulares que surgem na

metade externa da parede de tubos em fornos de pirólise; iii) diminuição da ductilidade e da ductilidade sob fluência provoca a fragilização do material em temperatura ambiente e em temperaturas elevadas.

A influência da carburação sobre a resistência à fluência, mais precisamente sobre o tempo até a ruptura, é conflitante e depende das condições de carburação, da morfologia e do tamanho dos carbonetos precipitados [79]. Alguns trabalhos apresentam uma redução do tempo até a ruptura [80] e outros apresentam um aumento deste para a condição carburada [81]. Entretanto, parece haver consenso quanto ao fato de que a carburação provoca uma redução drástica na ductilidade medida no ensaio de fluência ou em ensaios de tração.

A escolha de estratégias para se buscar o aumento da resistência à carburação depende das condições de operação dos fornos, notadamente a existência de atmosfera carburante em que a atividade de C é unitária, ou seja, em que ocorre a precipitação de C sólido da atmosfera. Nestas situações, que são as mais comuns em fornos de pirólise, distinguem-se dois grupos de ligas:

- Ligas que são capazes de formar camada de óxido protetora, porém de características instáveis;
- Ligas que são capazes de formar e manter uma camada de óxido protetora (óxido estável).

A resistência à carburação das ligas metálicas depende da resistência oposta à penetração e à difusão de carbono. No caso das ligas Ni-Cr-Fe resistentes ao calor, a resistência à penetração do carbono é conseguida através de duas estratégias:

- Adição de elementos que propiciem a formação de camadas de óxidos estáveis, aderentes e compactas que, quando rompidas, tenham a capacidade de se formar novamente (casos do cromo e do silício);
- Adição de elementos que diminuam a solubilidade e/ou coeficiente de difusão do C na liga (os efeitos positivos de adições de nióbio, titânio e tungstênio, entre outros, são atribuídos a este fator).

As ligas resistentes ao calor à base de Ni, Cr e Fe, quando submetidas à atmosfera carburante e a temperaturas superiores a 900°C pertencem ao grupo de

ligas cuja camada de óxido de cromo normalmente presente torna-se instável. O carbono proveniente da atmosfera reage com o cromo na superfície da liga formando um carboneto do tipo M_3C_2 (considerando atividade de carbono suficientemente elevada na superfície para a formação de tal carboneto). A formação preferencial deste carboneto, mais estável que o óxido, causa uma diminuição do teor de cromo da liga, impedindo, assim, nova formação da camada de óxido de cromo. Nestas ligas, o silício cumpre um papel importante ao propiciar a formação de óxidos mais estáveis que o óxido de cromo, aumentando a resistência à carburação.

Ligas que não desenvolvem proteção por camada de óxidos

Ligas que desenvolvem proteção por camada de óxidos estável

FIGURA 1.9 - Diagrama esquemático da progressão da carburação em função do tempo de exposição [82].

Ligas à base de Ni, Cr e Al que apresentam camada de óxido com características protetoras (formam óxido de alumínio) e que conseguem mantê-la mesmo em atmosferas redutoras apresentam outro mecanismo de carburação. Neste caso, pode-se observar a penetração de uma pequena quantidade de carbono

através da camada de óxido o que resulta na precipitação de uma pequena quantidade de carbonetos. Nesta condição, é possível a formação de uma camada protetora de óxido efetiva contra a difusão de carbono na liga, o que previne a precipitação generalizada de carbonetos [83, 84]. Como resultado, ligas capazes de formar camada de óxido estável e de mantê-la, apresentarão boa resistência à carburação, conforme ilustra o diagrama esquemático da **figura 1.9**. Além do desenvolvimento de novas ligas, uma outra possibilidade bastante empregada nos últimos tempos tem sido o emprego de revestimentos resistentes à carburação a base de sílica e intermetálicos [85]. No Brasil, o uso em caráter experimental de revestimento a base de alumínio em tubos de fornos de pirólise teve bastante êxito, uma vez que, após mais de dois anos, não se verificou o fenômeno da carburação [86].

1.3.2.1 - CARBURAÇÃO CATASTRÓFICA (“*METAL DUSTING*”)

O “*metal dusting*” é um fenômeno conhecido como carburação catastrófica envolvendo desintegração do metal. Este fenômeno ocorre em atmosferas altamente carburantes a temperaturas relativamente elevadas (350° a 1000°C), mas geralmente inferiores quando comparadas com as da carburação (superiores a 900 °C). O fenômeno provoca rápida inutilização do componente metálico, sendo que os produtos provenientes do ataque são constituídos por uma mistura de grafita com finas partículas do próprio metal e carbonetos [72]. A carburação catastrófica pode se manifestar através de diversas maneiras, como a formação de pites, observada geralmente em ligas à base de níquel e em aços de alta liga contendo níquel e cromo, os quais possuem a capacidade de manter a camada de óxido de cromo mesmo em atmosferas redutoras. Além disso, provoca a redução uniforme da espessura do metal submetido a fluxo de gases elevado, resultando num efeito combinado de pulverização metálica associada à erosão, observada, geralmente, em aços baixa liga. Não raro, ocorre a combinação dos dois processos.

Uma das hipóteses apresentadas afirma que uma etapa importante do fenômeno do “*metal dusting*” está relacionada com a formação de um carboneto

intermediário do tipo M_3C , de natureza metaestável que, portanto, sofre decomposição quando submetido às severas condições de uso. Para que se verifique o fenômeno, é necessário que a atividade de carbono seja maior que a atividade crítica para a formação de carbonetos metaestáveis do tipo M_3C (a_{crit}). Quando a atividade de carbono é inferior a a_{crit} , ocorre enriquecimento do metal com carbono sem a ocorrência de carburação catastrófica e para atividade de carbono maior do que a_{crit} verifica-se, além do enriquecimento do metal com carbono, a formação de carboneto do tipo M_3C (metastável) e carburação catastrófica.

Portanto, a condição necessária para a ocorrência da carburação catastrófica é a formação de carbonetos metaestáveis. A pulverização do material ocorre devido à decomposição destes carbonetos. No caso de ligas resistentes ao calor, a carburação catastrófica ocorre de maneira localizada sendo o mecanismo de ocorrência semelhante ao descrito, porém com duas etapas iniciais a mais, conforme ilustra o diagrama esquemático da **figura 1.10** [87].

Confrontando-se, agora, o fenômeno da carburação e da carburação catastrófica (*“metal dusting”*), conclui-se que no primeiro caso ocorre a formação somente de carbonetos estáveis que permanecem na microestrutura do material fragilizando-o e alterando sua resistência à fluência. Na carburação catastrófica, ocorre a formação de carbonetos metaestáveis e sua posterior decomposição em grafita e partículas metálicas [72].

- Quebra da camada protetora de óxido de maneira localizada;
- Penetração de carbono no metal (somente nos locais onde ocorreu quebra da camada passiva) e formação de carbonetos estáveis (do tipo M_7C_3 e M_{23}C_6), pois o metal contém elementos formadores deste tipo de carbonetos (M sendo, geralmente, cromo);
- Formação de carbonetos metaestáveis após a formação dos carbonetos estáveis, em decorrência da redução do teor de cromo dissolvido na matriz;
- Decomposição dos carbonetos metaestáveis formando partículas metálicas e grafita;
- Crescimento localizado do coque pela deposição de carbono da atmosfera sobre o núcleo pré-existente de grafita.

FIGURA 1.10 - Diagrama esquemático do mecanismo de carburação catastrófica em ligas resistentes ao calor [87].

1.4 - CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE TRIBOLOGIA

1.4.1 - INTRODUÇÃO

O desgaste pode ser definido como "a perda progressiva de material da superfície de um corpo sólido devido à ação mecânica, isto é, o contato e o movimento relativo entre este corpo e um contra-corpo sólido, líquido ou gasoso" [88]. Desta forma, a compreensão e a análise de um processo específico de desgaste, necessita da caracterização do tribossistema em que ele se insere.

Segundo Bayer [89], o desgaste para fins de engenharia é descrito como sendo um dano superficial provocado por uma interação mecânica com outra superfície, corpo ou fluido. Nesta interação, atuam os chamados mecanismos de desgaste, que envolvem uma série de fenômenos físicos e químicos e se torna preocupante na medida em que o dano causado interfere no funcionamento adequado do componente em questão. Segundo o autor pode-se classificar o processo de desgaste a partir da aparência da trilha; dos mecanismos físicos de remoção de material como adesão, abrasão, oxidação e delaminação; e as condições que envolvem a situação de desgaste propriamente dita, ou seja, se o desgaste é lubrificado, se a seco, se do tipo metal-metal, se por deslizamento, se por rolamento, se em altas temperaturas.

Entende-se por tribossistema (sistema tribomecânico) o conjunto de fatores que influenciam no fenômeno do desgaste como: a natureza dos materiais em contato, sua microestrutura, resistência, dureza, o acabamento superficial de cada superfície ou a microtopografia, as camadas de reações superficiais e/ou filmes adsorvidos, as camadas intencionalmente intercaladas - lubrificantes, líquidos, gases ou sólidos - a velocidade relativa de movimento, as forças aplicadas às superfícies e a temperatura.

Neste sentido, escolher um material para a fabricação de um certo componente sujeito ao desgaste torna-se tarefa não trivial, uma vez que não existe uma classificação da resistência relativa ao desgaste dos diferentes materiais. Em outras palavras, esta não é uma propriedade intrínseca e não depende única e exclusivamente das propriedades fundamentais do material, mas também das

características de projeto do componente e das condições operacionais que compõem o ambiente de desgaste em que o componente se insere.

Não existe consenso quando se trata de definir e classificar os muitos processos de desgaste. Esta classificação pode ser baseada em diferentes aspectos do fenômeno de desgaste: tipo de movimento relativo entre o material em questão e o contra-corpo, como no desgaste por escorregamento ou por rolamento; tipo de mecanismo que ocasiona a perda de material, caracterizando o desgaste por fadiga ou adesão; estado físico do contra-corpo, como na erosão por partícula sólida; ou ainda como uma combinação das classificações anteriores, que é o caso do desgaste por erosão devido ao impacto de partículas líquidas (cavitação).

Os processos de desgaste podem ser descritos por quatro principais mecanismos ou suas combinações, sendo eles: adesão, fadiga superficial, reação triboquímica e abrasão [88].

1.4.1.1 - ATRITO

Em situações que envolvem o deslizamento ou rolamento relativo entre corpos, um termo associado ao desgaste é o atrito. Este pode ser definido como a força que se opõe ao movimento relativo entre duas superfícies e sua magnitude é descrita em termos de um coeficiente de atrito, estabelecido pela razão entre a força de atrito e a força normal, que pressiona os corpos entre si. Esta definição é a mais utilizada para caracterizar o atrito presente num dado sistema tribológico. Modernamente, o atrito é considerado como sendo uma variável dependente dos parâmetros operacionais que envolvem o tribossistema como umidade, temperatura, velocidade relativa e pressão de contato; da presença de lubrificantes; das propriedades dos substratos e dos filmes superficiais. Em outras palavras, o atrito não pode ser tratado com uma propriedade intrínseca de um dado material ou de uma combinação de materiais [89], de forma que valores tabelados disponíveis devem apenas servir como orientação e sua utilização em projetos deve ser objeto de criteriosa análise.

De maneira resumida, Bayer [89] descreve o atrito como sendo a soma de todas as forças que atuam no sentido de oposição ao movimento relativo entre duas

superfícies, como forças de adesão, abrasão, fadiga e forças viscosas. Neste sentido é razoável imaginar que o atrito é afetado pelos mesmos fenômenos que controlam o desgaste. Ou seja, o monitoramento do comportamento durante um dado ensaio pode dar informações sobre os fenômenos e regimes de desgaste.

Entretanto, a experiência diz que nem sempre as tendências verificadas para o atrito o são para o desgaste. Esta incoerência aparente decorre do fato de que o atrito está associado à energia total dissipada pelo sistema, que por sua vez é constituída por duas contribuições, sendo uma associada à dissipação de calor e outra associada ao desgaste. E como a contribuição destas duas partes varia com o sistema e com os mecanismos de desgaste, a contribuição do desgaste é pequena em comparação à energia devida à dissipação de calor [89].

1.4.1.2 - TRIBO-SUPERFÍCIE DE MATERIAIS METÁLICOS.

Bayer [89] mostra que, sendo o desgaste um fenômeno essencialmente de superfície, as propriedades das superfícies envolvidas são os fatores fundamentais na definição de seu comportamento sob desgaste. Durante o processo de desgaste, as superfícies podem experimentar mudanças geométricas, com as quais ocorrem mudanças nas características de contato, através da deformação das asperezas em sistemas deslizantes em geral. O desgaste inicial tende a aumentar o raio de curvatura destas asperezas de forma a promover uma distribuição mais uniforme dos esforços envolvidos.

Além disso, podem ocorrer mudanças na composição química e na microestrutura. O exemplo mais direto de mudança na composição química é o que ocorre durante o desgaste oxidativo. Além disso, mudanças estruturais decorrentes da deformação plástica, que podem causar aumento da densidade de discordâncias (encruamento) e influenciar no tamanho de grãos (recristalização) junto à superfície. O surgimento de maclas de deformação é verificado em ligas à base de Co.

Outra característica importante a ser considerada numa tribo-superfície é a temperatura envolvida. Esta depende do calor gerado pelo atrito, as condutividades térmicas dos materiais envolvidos, os caminhos de condução de calor para fora da superfície e a temperatura ambiente. No caso de deslizamento entre superfícies, a

energia térmica gerada pelo atrito provoca um aumento nas temperaturas superficiais, que passa a ser maiores que as dos substratos, de forma que afetam a natureza do ponto de vista de suas propriedades mecânicas, que dependem da temperatura, especialmente no caso de polímeros. Além disso, os processos termicamente ativados passam a ser facilitados, como difusão, reatividade, mudanças de fase e plasticidade [89].

É importante mencionar ainda a formação de tribofilmes, que são materiais originados de partículas de desgaste dos próprios materiais do par, que são aderidos à superfície de forma que o deslizamento ocorre entre estas camadas. Bayer mostra que filmes tendem a ocorrer em geral na superfície do material menos duro e geralmente atuam no sentido de diminuir o desgaste.

1.4.1.3 - INTERAÇÕES DURANTE O PROCESSO DE DESLIZAMENTO

Hokkrigawa *et. al.* [90], desenvolveram, a partir da abordagem do contato plano-plano de um sistema deslizando real em termos geométricos, a descrição das possíveis interações entre os corpos devido à inclinação entre as superfícies. Estas fazem com que o contato real ocorra na verdade em uma pequena região. O mesmo raciocínio é aplicado na descrição da interação entre asperezas com a superfície oposta. A **figura 1.11** mostra as possíveis interações mecânicas entre estas asperezas durante o deslizamento.

FIGURA 1.11 - Classificação dos modos de desgaste segundo Hokkirigawa et al. [90].

1.4.2 - EROSÃO

O desgaste erosivo está presente numa ampla variedade de campos da engenharia, desde componentes metálicos em máquinas hidráulicas até dispositivos de limpeza para materiais cerâmicos, passando por bombas, sistemas de dragagem e componentes da indústria petroquímica e petrolífera, etc [62].

Podemos definir a erosão como o fenômeno físico que consiste na degradação de uma superfície pela ação de choque de partículas transportadas por um fluido, ou seja, pela ação de um sistema fluido-partículas, que pode ser do tipo: i) líquido contendo partículas sólidas como água e areia; ii) líquido contendo bolhas de vapor (gás) como água e vapor de água; iii) gás ou vapor contendo partículas sólidas ou líquidas como ar e gotas de chuva; iv) gás ou líquido escoando de forma descontínua.

Outro conceito que aparece é o da erosão-cavitação em que um líquido seja contínuo ou descontínuo num meio gasoso, choca contra uma superfície. Dentro de certas condições de pressão no líquido, ele pode virar vapor localmente e gerar um fenômeno de cavitação sobre a superfície. Nesse caso o material da superfície pode ser removido pela ação de partículas líquidas chocando sobre ela, e/ou pela ação de bolhas de vapor destruindo-se perto dela (o choque das bolhas com a superfície não é assumido como o mecanismo de remoção de material). Esses fenômenos combinados ocorrem em bombas de dragagem, bombas para transporte de minérios, etc.

Do ponto de vista dos mecanismos de erosão, estes dependem principalmente da natureza dos materiais, se dúcteis ou frágeis. Quando se trata de material dúctil, podemos identificar os mecanismos de corte e arrancamento dúctil do material. No caso de materiais frágeis verifica-se a ocorrência de fratura frágil e desprendimento de material devido à formação e propagação de trincas depois de certo nível de deformação plástica.

Por outro lado, faz-se a simples diferenciação entre falhas do tipo dúctil ou frágil, as quais não necessariamente estão ligadas às características de ductilidade e fragilidade macroscópicas do material. A fratura dúctil corresponde à situação na qual o material é removido com presença de deformações plásticas na escala do tamanho das partículas abrasivas, enquanto que a fratura frágil tem a ver com desprendimento de “lascas” de material, após ele ter atingido altos níveis de encruamento.

Diversas são as variáveis que influenciam o fenômeno da erosão, que podem ser subdivididas em três grupos [62]:

- Variáveis que dependem da natureza do material: dureza, densidade, temperatura de fusão, calor latente de fusão, rugosidade, microestrutura, nível de encruamento, módulo elástico, entre outras.
- Variáveis que dependem da natureza das partículas: dureza, tamanho, densidade, forma e tenacidade.
- Variáveis que dependem do fluxo: ângulo de impacto, velocidade de impacto, rotação das partículas e energia cinética das partículas.

1.4.2.1 - EROÇÃO POR PARTÍCULA SÓLIDA

A erosão por partícula sólida é um processo de desgaste definido como a remoção de material pelo impacto de material particulado, que se move a velocidades maiores que $1,0 \text{ m.s}^{-1}$, constituindo um importante mecanismo de desgaste observado em uma grande variedade de condições industriais.

É importante ressaltar que a erosão por partícula sólida é diferente de outras formas de erosão, como erosão por impacto de líquidos, erosão em lama, erosão por cavitação e outras. O desgaste promovido pela erosão por partícula sólida é consequência de uma série de eventos de impacto, essencialmente similares e independentes [62]. Dessa forma, o contato entre as partículas duras e a superfície do material é muito rápido e, desse ponto de vista, também, a erosão é completamente diferente de outros processos de desgaste, como abrasão, desgaste por deslizamento e usinagem, onde o contato entre o abrasivo e o material é contínuo.

Para caracterizar o processo de erosão por partícula sólida é preciso observar as condições do processo, como velocidade e ângulo de impacto, tamanho, forma e dureza da partícula, propriedades mecânicas e físicas do alvo e temperatura.

Necessariamente, a análise do processo de erosão por partícula sólida envolve partículas muito mais duras que o alvo (metal), que, por sua vez, sofre deformação plástica com o impacto dessas partículas a velocidades que variam de dezenas a centenas de metros por segundo. Este trabalho de deformação promove o endurecimento da superfície metálica, até um nível crítico, onde se inicia a formação e a fratura de fragmentos. Dessa forma, observa-se que existe um 'período de incubação' durante o processo de erosão, antes da perda de material, e este período é tanto menor quanto maior a velocidade de impacto e menor a ductilidade do metal [91]. O que tem sido verificado é a incrustação dessas partículas na superfície, gerando a formação de uma camada de compósito metal/partícula, cuja influência nos mecanismos de erosão tem sido alvo de muitas pesquisas.

Enquanto todos concordam que é necessário um considerável cisalhamento plástico antes do início da remoção de material, existe uma apreciável discussão a

respeito de quais propriedades, ou quais critérios são críticos para especificar a resistência à erosão do material [91].

Segundo Sundararajan [92], para estabelecer qualquer proposição de modelo ou mecanismo de erosão, em estado de equilíbrio, diversos parâmetros devem ser considerados na análise do fenômeno da erosão. O mais importante deles é a velocidade de impacto, devido ao seu drástico efeito sobre a taxa de erosão, E , que pode ser expressa em termos da velocidade de impacto, V , como:

$$E = k.V^n \quad (13)$$

onde n está na faixa de 2,2 a 3,0.

Hutchings [93] encontrou um valor de expoente em torno de 2,4 para condições de impacto oblíquo em metais e ligas, enquanto Sundararajan e Shewmon [94] indicaram um valor médio de n de 2,55 para impacto normal. Por isso, não é possível afirmar que a taxa de erosão seja diretamente proporcional à energia cinética da partícula. Além disso, o expoente da velocidade depende do ângulo de impacto [95], do tamanho de partícula [96] da temperatura e da forma da partícula erosiva [97].

Do ponto de vista da influência do ângulo de impacto sobre o processo de erosão de metais tem-se, no caso de materiais dúcteis, um máximo de erosão para ângulos dentro da faixa de 15 e 30° e a erosão diminui de um fator de 2 ou 3, à medida que se aproxima do ângulo normal [98] (**figura 1.12-a**). Já os materiais frágeis, como cerâmicas e vidros, exibem máxima taxa de erosão sob ângulo de impacto normal. (**figura 1.12-b**) [97].

Em relação ao tamanho das partículas, a taxa de erosão aumenta com o aumento do tamanho até valores da ordem de 100 μm , a partir do qual torna-se independente daquele, no caso de abrasivos de SiC e Al_2O_3 [96] (**figura 1.13**). Do ponto de vista do formato das partículas, verifica-se uma diminuição dos valores de ângulo de impacto correspondente à máxima taxa de erosão de 90° para 30° quando esferas de vidro são substituídas por vidro moído. A utilização de partículas angulares de SiC em ensaios das mesmas ligas de Cu provocaram a mudança do comportamento frágil para o dúctil [99] (**figura 1.14**). Dessa forma, pode-se afirmar

que, em geral, partículas angulares são mais eficientes que partículas esféricas e, também, quanto maior a angularidade da partícula, menor é o ângulo de impacto no qual a máxima taxa de erosão ocorre [62].

FIGURA 1.12 - Variação da taxa de erosão com o ângulo de impacto. (a) Al 1100 e Al_2O_3 , sob impacto de partículas de SiC (127 m) a 152 m.s^{-1} [98]. (b) Al 1100, vidro Pyrex 7740 e aço ferramenta apenas temperado, sob impacto de partículas de SiC (9 m) a 152 m.s^{-1} [97].

FIGURA 1.13 - Variação da taxa de erosão com o tamanho de partícula para um aço, utilizando ângulo de impacto normal e diferentes velocidades de impacto [96].

FIGURA 1.14 - Influência do ângulo de impacto sobre a taxa de erosão, utilizando partículas esféricas e angulares [99].

Também controla a taxa de erosão o fluxo de partículas. Se idealmente pode-se afirmar que a erosão é consequência do impacto independente e eficiente de uma série de partículas, na prática se verifica que um aumento nas concentrações de partículas pode levar a uma diminuição da taxa de erosão devido à interferência de fragmentos e de partículas defletidas pela superfície do material alvo sofrida pelas partículas incidentes [62].

Do ponto de vista da dureza do material alvo, verifica-se que a resistência à erosão de metais dúcteis (com estrutura CFC recozidos e um número de outros metais recozidos) submetidos ao impacto de partículas de SiC (250 μm), com ângulo de 20° a velocidade de 76 m/s, é diretamente proporcional à dureza antes da erosão [100] (**figura 1.15**). Nesse caso, a dureza Vickers, que pode ser associada ao valor da tensão de escoamento em baixa deformação, deverá ser aproximadamente proporcional à tensão de escoamento em deformações elevadas, características dos processos de corte e erosão. No caso dos aços, verifica-se que um aumento na dureza, induzido por tratamento térmico, não tem, efetivamente, nenhum efeito sobre a resistência à erosão. Isto se deve, em parte, ao decréscimo do encruamento com o aumento da resistência ao escoamento, e assim, o metal passa a exibir, eventualmente, um comportamento frágil. Não foram encontrados indícios de relação

direta entre a taxa de erosão e parâmetros de resistência ou ductilidade para materiais metálicos endurecidos [62].

FIGURA 1.15 - Resistência à erosão como uma função da dureza Vickers prévia com partículas de SiC (60 #) com ângulo de impacto de 20°, a 76 m/s [100].

Comparando-se aços com diferentes teores de carbono e com diferentes microestruturas, verifica-se que a dureza não é determinante, mas sim, o tipo, a distribuição e a morfologia das fases presentes. Aços com microestrutura esferoidizada apresentam máxima resistência à erosão, enquanto aços com microestrutura martensítica, a mínima.

Esse mesmo comportamento é apresentado na **figura 1.16**, para ângulos de impacto maiores que 40° [88]. Ou seja, para pequenos ângulos de impacto tem-se um comportamento sob erosão independente das diferentes microestruturas. Por outro lado, para ângulos de impactos maiores, tem-se que a erosão é mais elevada no caso de estruturas menos dúcteis.

Do ponto de vista da influência da temperatura [101], a literatura mostra que se pode classificar a dependência da taxa de erosão com a temperatura em três grupos. No primeiro, a taxa de erosão inicialmente diminui com o aumento da temperatura, atinge um mínimo e, então, começa a elevar com o aumento da temperatura (5Cr-0,5Mo, aços inoxidáveis 17-4PH e AISI 410, Ti-6Al-4V e W). O segundo grupo, exibe uma independência da taxa de erosão com a temperatura até

que a mesma torna-se crítica, a partir da qual a taxa de erosão aumenta com a elevação da temperatura (Ta, Pb, aços inoxidáveis AISI 310 e AISI 304 sob impacto oblíquo, aço SAE 1018 e Al 1100 sob impacto normal). E o terceiro grupo abrange os materiais como aço carbono, aço 2,25Cr-1Mo, Pb e Al 2024, no qual verifica-se sempre um aumento da taxa de erosão com o aumento da temperatura (**figura 1.17**).

FIGURA 1.16 - Taxa de erosão do aço AISI-SAE 1078 em função do ângulo de impacto, e para diferentes microestruturas. Partículas de alumina, velocidade de impacto 99 m/s [88].

FIGURA 1.17 - Variação da taxa de erosão com a temperatura para vários aços e ligas metálicas [98].

1.4.2.2 - EROSÃO-OXIDAÇÃO

Em diversas indústrias ocorrem problemas relacionados com a degradação de materiais, devido a efeitos combinados de erosão e oxidação, principalmente em temperaturas elevadas. Uma das formas utilizadas para evitar e/ou minimizar este efeito, é a aplicação de revestimentos resistentes à erosão-oxidação. Kunioshi [62] estudou revestimentos de NiCr com e sem partículas cerâmicas (WC e Cr₃C₂).

A erosão por partícula sólida em metais e ligas sob temperaturas elevadas é resultado de diferentes mecanismos de interação entre erosão e oxidação, dependendo da natureza, espessura, adesão e morfologia do óxido formado. Além disso, os mecanismos de erosão-oxidação dependem das propriedades das partículas erosivas (tamanho, dureza, forma, velocidade, ângulo de impacto), do alvo (dureza, ductilidade, resistência à corrosão/oxidação) e do ambiente (temperatura, pressão parcial dos gases presentes) [102].

Assim, como o fenômeno da carburação, o desgaste de ligas devido a efeitos combinados de erosão e oxidação é um sério problema observado em muitos

processos industriais, como sistemas de quebra catalítica na separação de óleo e gás, sistemas de conversão de carvão, como combustão sob pressão em leito fluidizado. Em palhetas de turbinas de motores a jato, está presente o desgaste erosivo causado pela ingestão de material particulado disperso na atmosfera, ou pelo acúmulo de material resultante do processo de corrosão/oxidação [103].

Poucos são os estudos sobre processos de desgaste em que estão combinados os fenômenos da erosão e da oxidação. Alguns dos resultados disponíveis mostram uma forte sinergia entre os dois fenômenos [97], ou seja, a degradação causada pela erosão e oxidação combinadas pode ser maior que quando os dois processos operam separadamente. Em outros casos, verificou-se que a formação de produtos de oxidação pode inibir a erosão [102], isto é, a velocidade de erosão/oxidação pode ser menor que a velocidade de erosão na ausência da oxidação.

Estas observações contraditórias significam que os modelos desenvolvidos para erosão por partículas sólidas e a oxidação na ausência de erosão não descrevem adequadamente muitos processos de erosão-oxidação. Por estas razões, em anos recentes, existe crescente interesse sobre os mecanismos de interação entre os processos de erosão e oxidação, sob atmosferas oxidantes.

Os regimes de erosão/oxidação atuantes são descritos através de mapas que ora correlacionam a velocidade de impacto das partículas com a temperatura, ora correlacionam a taxa de erosão com a temperatura. Dentre os diversos modelos apresentados, verifica-se que a transição do regime 'dominado pela erosão' para o regime onde a oxidação começa a modificar o comportamento de desgaste é similar para todos os mecanismos propostos. Por outro lado, a transição para um regime em que o desgaste é devido à erosão do óxido depende dos critérios definidos e utilizados, o que justifica, também, o número de regimes propostos. Além disso, o conhecimento dos mecanismos e regimes do processo de erosão-corrosão em temperaturas elevadas é útil para identificar as regiões de alto e baixo desgaste, requisitos básicos para a elaboração de mapas de erosão-oxidação.

Estes podem ser do tipo mais simplificado, nos quais são estabelecidos do ponto de vista morfológico os diferentes regimes em que num extremo se tem a

oxidação pura e no outro se tem a erosão pura, entre os quais são apresentadas diversas zonas intermediárias [104] (figura 1.18-a). Em outros casos [105] se estabelece uma descrição mais precisa dos regimes de erosão-corrosão (figura 1.18-b):

1. Erosão do metal.
2. Erosão afetada pela oxidação.
3. Erosão do óxido
 - (a) erosão controlada pela oxidação, quando o óxido é aderente e maleável.
 - (b) erosão controlada pela oxidação, quando o óxido é aderente e frágil.

FIGURA 1.18 - Exemplos de mapas de erosão oxidativa.

1.4.3 - ABRASÃO

O desgaste abrasivo, por sua vez, se dá pela perda progressiva de massa provocada por partículas ou protuberâncias duras, quando forçadas e movidas em relação à superfície de um sólido, de acordo com a definição da norma ASTM G-40 [106].

Os mecanismos de dano que tem lugar durante um processo abrasivo são o microsulcamento e a formação de proa. Já a definição dos mecanismos de remoção de material depende das características mecânicas dos materiais desgastados. No

caso de materiais dúcteis temos microcorte e a microfadiga, enquanto que nos materiais frágeis tem lugar o processo de microtrincamento (**figura 1.19**).

FIGURA 1.19 – Micromecanismos de perda de material típicos do processo de desgaste por abrasão.

O contato entre abrasivo e corpo é classificado em abrasão a dois corpos e em abrasão a três corpos. Na abrasão a dois corpos tem-se um sistema tribomecânico no qual as partículas ou as asperidades estão rigidamente fixas no contra-corpo de forma que penetram, riscam o corpo. Já na abrasão a três corpos os abrasivos estão livres para rolaem na interface corpo/contracorpo. Desta forma, nem toda energia é gasta no desgaste do corpo e com isso, os ensaios a dois corpos apresentam taxas de desgaste até uma ordem de grandeza maiores que as observadas em ensaios a três corpos [107].

Existem mecanismos secundários de desgaste abrasivo, comumente denominados por micromecanismos. Estes micromecanismos podem ser classificados em dois tipos: os que são controlados por deformação plástica e aqueles controlados por fratura frágil [108].

Em materiais dúcteis, os micromecanismos observados são denominados de sulcamento, formação de proa e corte. Em materiais frágeis há um micromecanismo de falha adicional aos controlados por deformação plástica, denominado microtrincamento. A ocorrência de um ou de outro vai depender das condições

geométricas do contato (profundidade de penetração do abrasivo) e da resistência ao cisalhamento na interface abrasivo corpo. Por exemplo, se se introduz no sistema algum lubrificante, o microcorte passa a prevalecer.

A sucessão de interações posteriores sob ação do mecanismo de microsulcamento pode resultar em perda de massa como consequência de um processo de fadiga de baixo ciclo, ou seja, um acúmulo sucessivo de danos no material, até que seja atingida uma deformação plástica suficiente para a geração de cavacos.

A severidade do desgaste abrasivo depende da relação entre a razão da dureza do abrasivo e da dureza do material desgastado (H_A/H). Para baixas relações H_A/H têm-se mecanismos associados à fadiga de baixo ciclo, característicos de regime de desgaste moderado, enquanto que o microcorte pode ser associado com o regime severo e altas razões H_A/H .

Em relação à distinção entre regime de desgaste severo e moderado, existe uma região de transição, definida por uma faixa de valores da razão H_A/H_{max} , que depende das características dos materiais envolvidos. No caso de materiais encruados a literatura apresenta transição compreendida entre 0,8 e 1,2 [109]. Outros apresentam que o valor mínimo da razão H_A/H para que ocorra desgaste severo é de 1,5 [88].

A avaliação da resistência à abrasão geralmente é feita através de ensaios de abrasão num equipamento chamado Roda de Borracha (ASTM G65) [110]. Convencionalmente este ensaio é tratado como sendo do tipo que simula o chamado desgaste a três corpos, fechado, no qual o material é submetido a esforços relativamente pequenos, se tomarmos como parâmetro de comparação os ensaios que utilizam roda de aço. Esta definição, entretanto vem sendo revista nos últimos anos, uma vez que muitos especialistas em desgaste preferem diferenciar o fenômeno de desgaste não do ponto de vista dos corpos presentes (se dois ou três corpos), mas sim do ponto de vista do movimento das partículas (se está presente rolamento, deslizamento, etc). Nos últimos anos o LFS/PME-EPUSP tem dado importante contribuição na compreensão do desgaste abrasivo. Ramos [111] verificou que o coeficiente de atrito em ensaios de desgaste abrasivo em três corpos

(roda de borracha) de corpos de prova fabricados em aço 1020 independe da carga de ensaios, do tamanho do abrasivo (sílica) da velocidade de ensaio e das características da borracha (dureza e composição química).

1.4.4 – DESLIZAMENTO

A literatura aponta ao menos quatro possibilidades de desgaste por deslizamento [88]: adesão, abrasão, fadiga e desgaste triboquímico. O desgaste em função do tempo ou da distância percorrida vai depender de qual destes mecanismos é predominante. Para o bom funcionamento de um certo componente é desejável que o desgaste ocorra de forma constante, controlável.

Do ponto de vista da interface, o fenômeno do desgaste por deslizamento pode ser dividido no desgaste oxidativo, a seco, sem lubrificação e na presença do oxigênio atmosférico e no desgaste lubrificado. Existem na literatura demonstrações de que ocorre o aparecimento de óxidos na interface mesmo no caso de desgaste lubrificado. As interações superficiais controlam o desempenho de grande parte dos sistemas mecânicos, sendo que grande parte desses trabalham sob deslizamento lubrificado. A função fundamental do lubrificante é atuar no sentido de diminuir o atrito e o desgaste entre os componentes deslizantes. A presença de lubrificantes na interface de contato, mesmo que em camadas de espessura molecular, altera as respostas tribológicas do sistema [112].

A natureza química do lubrificante altera a resposta de atrito do sistema. Por exemplo, quanto maior o número de átomos de carbono na cadeia molecular principal, menor é o coeficiente de atrito. A introdução de aditivos traz sensíveis diferenças no comportamento ao desgaste de um par lubrificado. Além destas considerações, ao se tratar do desgaste por deslizamento lubrificado, faz-se necessário verificar a presença de contaminação do lubrificante por substância abrasiva [113].

As respostas de desgaste e de atrito do tribossistema dependem do modo ou regime de lubrificação atuante, uma vez que os mecanismos de interação das superfícies se alteram com estes regimes. Os modelos que relacionam a lubrificação com a ocorrência do atrito e do desgaste mais utilizados se baseiam na

determinação de faixas de valores da relação entre a viscosidade do lubrificante, a velocidade de deslizamento e a carga normal.

De maneira simplificada, pode-se apontar três mecanismos típicos para a atuação de um lubrificante na interface do contato e que influenciam tanto no atrito quanto no desgaste: i) adsorção; ii) modificação química das superfícies; iii) separação física das superfícies. Nos dois primeiros casos o lubrificante atua no sentido de reduzir a resistência das ligações nas junções adesivas, enquanto que a separação física tende a reduzir o número das junções. Além destes efeitos, outros efeitos secundários dos lubrificantes se fazem notar, como o resfriamento da interface, as modificações das tensões associadas ao contato e a eliminação da zona de contato dos resíduos de desgaste.

No desgaste por deslizamento alternado, alguns resultados da literatura mostram que a taxa de desgaste depende do material do contra-corpo da carga aplicada e das condições ambientais (temperatura de ensaio, umidade, pressão parcial de oxigênio) [114, 115]. Outro aspecto importante a ser considerado é a presença de camadas de óxidos, que podem atuar no sentido de diminuir o atrito entre as superfícies, de forma a diminuir a taxa de desgaste. A presença destes óxidos depende da combinação entre cargas e velocidades de deslizamento, os quais definem a geração de calor e, portanto, a natureza bem como o crescimento dos óxidos formados, que têm consequência direta sobre os mecanismos de desgaste.

1.4.5 - DESGASTE LUBRIFICADO

Em sistemas mecânicos deslizantes, a introdução de um lubrificante na interface leva a uma diminuição do desgaste e do atrito. Entretanto, atua de forma distinta sobre estes dois parâmetros. Enquanto reduz o atrito de um fator que pode variar de $\frac{1}{2}$ a $\frac{1}{4}$, proporciona diminuições no desgaste de até uma ordem de grandeza. Resumidamente, pode-se considerar três possibilidades de atuação de lubrificantes na interface, influenciando tanto no atrito quanto no desgaste: adsorção nas superfícies; modificação química das superfícies e separação física das superfícies. As primeiras atuam no sentido de reduzir a resistência das junções

adesivas enquanto que a última atua no sentido de reduzir o número destas junções. Além disso, o lubrificante atua no resfriamento da interface, modificando as tensões de contato e eliminando resíduos de desgaste da zona de contato.

Por fim, podemos estabelecer que a separação física entre duas superfícies nada mais é que a resposta mecânica do lubrificante confinado entre estas, quando em movimento relativo. Durante este movimento o fluido deve suportar o esforço externo e garantir a separação entre as superfícies. A espessura mínima do filme lubrificante resultante é dependente da carga normal aplicada, da velocidade de deslizamento, da geometria de contato e das propriedades reológicas do fluido.

Dentre as propriedades de um fluido atuando na separação de duas superfícies, a principal delas é a sua viscosidade, que é uma medida de sua resistência ao cisalhamento. Para fluidos newtonianos, a viscosidade é definida em função da deformação por cisalhamento γ [116] e, de maneira geral, a viscosidade diminui com a temperatura. Segundo Bayer [89], a espessura mínima de um filme h para o um fluido newtoniano, depende da carga, da velocidade e da viscosidade, conforme a equação:

$$h \sim (\eta V/W')^m (14)$$

onde: h é a espessura mínima do filme [m]

η é a viscosidade do fluido [Pa.s]

V é a velocidade relativa [m/s]

W' é a carga normal por unidade de comprimento [N/m]

m : é um fator que varia entre 0,5 e 1,0 com a geometria.

Sob certas condições, uma pressão suficiente pode ser produzida no fluido, de tal maneira que, a superfície sólida pode ser deformada, resultando em mudanças locais em sua geometria. Duas são as possibilidades para a lubrificação: i) a chamada lubrificação hidrodinâmica (HD) na qual os corpos deslizam em um filme sem sofrerem deformação; ii) lubrificação elasto-hidrodinâmica, na qual após a formação do filme na interface, os corpos sólidos sofrem deformação elástica. Neste caso, as pressões locais podem atingir alguns GPa, de tal forma que, faz-se necessário considerar aumento tanto na viscosidade, quanto na deformação elástica das superfícies [116].

O estudo com elementos de máquinas lubrificadas e sujeitos a tensões elevadas, como engrenagens e elementos rolantes mostraram que a abordagem clássica sobre a lubrificação hidrodinâmica (HD) não se aplicava satisfatoriamente, uma vez que trataria o problema do contato apenas do ponto de vista da viscosidade do lubrificante, desconsiderando as interações físicas entre as superfícies em contato. Em meados do século XX, os conceitos de lubrificação elasto-hidrodinâmica (EHL ou EHD) foram iniciados. Auxiliados por técnicas interferométricas disponíveis à época, pesquisadores verificaram que a espessura do filme lubrificante é contínua na região de contato, diminuindo junto à saída deste, devido à existência de um pico de pressão na interface de contato nesta saída [113].

A literatura [116, 89], define o chamado fator de filme λ (**equação 15**), que serve para avaliar o desempenho da lubrificação por filme fluído nos regimes HD e EHL, no caso de superfícies rugosas:

$$h = \lambda \cdot (\sigma_1 + \sigma_2)^{1/2} \text{ ou } \lambda = h/\sigma \quad (15)$$

onde: λ é o fator de filme

σ_1 e σ_2 são as rugosidades das superfícies 1 e 2 em contato [μm]

σ e a rugosidade equivalente das superfícies = $(\sigma_1 + \sigma_2)^{1/2}$

Quando se têm valores elevados de λ , não há interação entre os corpos e o desgaste é pequeno, estando restrito aos mecanismos de fadiga associada a pressão transmitida pelo fluido. Para a faixa de $1 < \lambda < 3$, o regime é denominado misto, em que se considera a ocorrência de contato entre asperezas, isto é, existe interação física entre os corpos, nas regiões de ruptura do filme lubrificante. Em condições de pressões mais altas e velocidades mais baixas tem-se a situação em que as forças hidrodinâmicas são insuficientes para manter o filme fluído íntegro entre as superfícies de forma que ocorre contato direto entre as superfícies. Em situações onde $\lambda < 1$, tem-se a ocorrência do chamado regime limítrofe, em que a lubrificação ocorre sem a presença de um filme fluído. Neste caso, a forma com a qual o fluido lubrificante atua contra a adesão através da formação de camadas absorvidas física e quimicamente [89]. A relação entre o fator de filme λ e o coeficiente de atrito e ainda o coeficiente de desgaste está apresentada na **figura 1.20**.

FIGURA 1.20 – Regimes de Lubrificação e desgaste no deslizamento lubrificado de metais em função do fator λ , de acordo com [116].

No caso de um sistema lubrificado, o atrito depende da carga, da velocidade e da viscosidade do lubrificante. Do ponto de vista prático, o coeficiente de atrito pode ser considerado como uma função da relação $\eta V/W$ conforme sintetizado pelo diagrama de Stribeck (**figura 1.21**). Como já apresentado, esta relação é proporcional à espessura mínima do filme e é possível distinguir os três regimes de lubrificação: limítrofe para pequenas relações $\eta V/W$ em que se tem ou o contato direto entre as superfícies ou um aumento na viscosidade do fluido; mista para valores intermediários; e fluida para valores de relação altos.

Outra forma utilizada para estabelecer os regimes de lubrificação, determinados através de observações do atrito é o chamado diagrama de lubrificação IRG [117]. Este diagrama estabelece três situações distintas para os regimes de lubrificação: I (mista), caracterizada pelo assentamento das superfícies, na qual o coeficiente de atrito varia entre 0,05 e 0,1, com duração de 0,001h ; II

(limítrofe) em que a curva de atrito começa num patamar elevado e diminui após o pleno assentamento iniciado na região I, com duração de aproximadamente 0,01h; III, em que a curva de atrito mantém-se em um nível alto. Os valores típicos para o coeficiente de atrito estão apresentados na **figura 1.22**.

FIGURA 1.21 – Representação esquemática do diagrama de Stribeck, que avalia o coeficiente de atrito em função da relação $\eta V/W$ [89].

FIGURA 1.22 – Diagrama de Lubrificação IRG [117].

2 - OBJETIVOS

Este trabalho tem um objetivo específico que é o de estudar aspectos relativos ao comportamento mecânico, ao comportamento tribológico e à estabilidade superficial das novas ligas NICRALC fundidas, apresentando diferentes morfologias de carbonetos (estruturas hipoeutética, próximas do eutético e hipereutética) dispersas numa matriz predominantemente constituída pela fase ordenada γ' .

No contexto deste objetivo específico busca-se:

- i) Estabelecer a relação entre as diferentes microestruturas e as propriedades mecânicas em diferentes temperaturas (resistência ao escoamento sob compressão e dureza) e a tenacidade à fratura de ligas NICRALC.
- ii) Estabelecer a relação entre as diferentes microestruturas e o comportamento tribológico na temperatura ambiente (resistência à abrasão em areia-roda de borracha e à erosão em leito fluidizado de partículas de alumina); a 100°C (resistência ao desgaste por deslizamento lubrificado FALEX); e em altas temperaturas (resistência à erosão-oxidativa em leito fluidizado de partículas de alumina) de ligas NICRALC;
- iii) Avaliar a resistência à carburação de Ligas NICRALC e avaliar a resistência à oxidação em altas temperaturas de ligas NICRALC

Além disso, este trabalho tem um objetivo estratégico, no qual se busca consolidar o desenvolvimento da família de ligas NICRALC como uma alternativa tecnológica e econômica, especialmente, às ligas comerciais à base de cobalto resistentes ao desgaste a quente (*Stellite's*). Neste sentido, os resultados obtidos para as ligas NICRALC nos ensaios mecânicos, de desgaste e de estabilidade superficial são comparados com os resultados obtidos simultaneamente para os outros materiais utilizados usualmente em componentes fundidos resistentes ao desgaste (ferros fundidos brancos de alto cromo) e a altas temperaturas (STELLITE 6 e Aço HP45, nos ensaios de carburação). Neste contexto, pretende-se avaliar a as vantagens da sinergia entre a resistência anômala da matriz ordenada e da resistência ao desgaste dos carbonetos de cromo presentes nas ligas NICRALC sobre a resistência mecânica e resistência ao desgaste em altas temperaturas.

3- MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – MATERIAIS

Os materiais avaliados neste trabalho estão apresentados na **tabela 3.1**, bem como suas respectivas composições químicas. As composições químicas foram obtidas da seguinte forma: i) os elementos metálicos por espectroscopia de emissão de massa; ii) o carbono e o enxofre, por combustão; iii) além de estabelecida por espectroscopia de emissão de massa, a presença do boro foi avaliada por WDS nas ligas NICRALC 05 e 13 e confirmada por plasma na ligas 05.

Tabela 3.1 – Composição química das ligas estudadas.

Material	Elementos (% em peso)											
	C	Ni	Cr	Al	B	Si	Fe	Co	Mn	Mo	W	Nb
Ligas NICRALC Preliminares												
Nicralc C1	0,84	Bal	12,18	7,63	-	2,29	1,44	-	-	-	-	-
Nicralc C4-1	0,93	Bal	9,97	7,78	-	-	11,32	-	-	-	-	-
Nicralc C4-2	0,97	Bal	11,53	8,84	-	0,38	2,59	-	-	-	-	-
Nicralc C5-1	1,02	Bal	12,40	8,55		-	-	-	-	-	-	-
Nicralc C5-2	0,96	Bal	12,38	7,37		2,05	-	-	-	-	-	-
Materiais de Referência												
STELLITE 6	1,2	3,0	30,0	-	-	2,0	3,0	Bal	1,0	1,5	4,5	-
Nicralc OSP*	0,5	Bal	8,0	9,44	0,06			-	-	-	-	-
FOFO OSP	2,62	1,25	16,32	-	-	0,45	Bal	-	1,03	1,19	-	1,85
FOFO CONV	2,62	1,25	16,32	-	-	0,45	Bal	-	1,03	1,19	-	1,85
HP45	0,40	35,0	25,0	-	-	1,5	-	-	-	-	-	< 2,0
Ligas NICRALC Finais												
Nicralc 05	0,565	Bal	7,097	10,081	0,014	0,030	-	-	0,040	-	-	-
Nicralc 07	0,666	Bal	11,075	9,207	0,039	0,045	-	-	0,040	-	-	-
Nicralc 10	0,860	Bal	12,012	8,547	0,019	0,052	-	-	0,045	-	-	-
Nicralc 13	1,312	Bal	11,100	9,284	0,045	0,047	-	-	0,040	-	-	-

* A liga NICRALC OSP foi produzida utilizando-se como fonte de B uma liga mãe para fundição Al-Ti-B. Micro-análise por EDS mostrou a presença de finíssimos carbonetos do tipo TiC.

A classificação das ligas NICRALC apresentadas na **tabela 3.1** está associada às diferentes etapas realizadas como parte do esforço para se produzir estas ligas a partir do processo de fundição de precisão ao ar. Neste sentido, a letra C utilizada na classificação das ligas diz respeito à corrida, de forma que C1 e C4, representam os experimentos de fundição um e quatro, respectivamente. Para facilitar a racionalidade da análise dos experimentos realizados, as ligas estudadas

neste trabalho estão divididas em três categorias: i) ligas NICRALC preliminares; ii) materiais de referência; iii) ligas NICRALC finais.

Como poderá ser visto no próximo item, as ligas preliminares são resultados de estudos executados para o aprimoramento da fundição das ligas NICRALC ao ar.

Os materiais de referência são aqueles utilizados para balizarem a avaliação do resultado das ligas NICRALC, nos diferentes ensaios. O STELLITE, como dito nos objetivos deste trabalho, tem em suas propriedades e comportamento um dos paradigmas do desenvolvimento da família de ligas NICRALC. A liga NICRALC OSP produzidas por deposição por “*spray*”, estudada anteriormente [34-36], foi introduzida para se avaliar a influência das características da microestrutura sobre o comportamento destas ligas, bem como confirmar o bom desempenho das ligas NICRALC produzidas por “*spray*” obtido em ensaios de desgaste abrasivo pino-lixia, em comparação com os ferros fundidos brancos de alto cromo.

Os ferros fundidos brancos de alto cromo foram incluídos nas avaliações para subsidiarem uma das indagações do trabalho: a temperatura limite, a partir da qual o uso de ligas ferrosas se torna não indicado em função da deterioração de suas propriedades com a temperatura.

O aço HP45, por sua vez, foi introduzido nos ensaios de carburação por ser um material de referência para a aplicação em situações que requerem a resistência à carburação.

As ligas NICRALC da série final são classificadas de acordo com o teor de carbono (05 significa 0,5%; 13 significa 1,3 % em peso de C e assim por diante). Com isso, pretendia-se avaliar o comportamento de ligas NICRALC, não só com diferentes teores de carbono, mas principalmente com diferentes distribuições de microconstituintes primários e eutéticos. Neste caso, como poderá ser visto nos resultados, tem-se: a liga 05 hipoeutética; as ligas 07 e 10 ligeiramente hipoeutéticas; e a liga 13 hipereutética.

3.2 – FUNDIÇÃO DAS LIGAS NICRALC

As ligas NICRALC C1, C5-1, C5-2, 05, 07, 10 e 13 e o STELLITE apresentadas na **tabela 3.1** foram obtidos por fundição em molde de casca cerâmica ou fundição de precisão ao ar [39].

As ligas NICRALC OSP e o ferro fundido FOFO OSP foram produzidos por deposição por “spray” no Laboratório de Fundição do DEMA/UFSCar [34-36]. A Liga HP45 é uma liga comercial produzida por fundição por centrifugação, gentilmente doada pela **Schmidt & Clemens Brasil Ltda**, enquanto que o ferro fundido convencional FOFO CONV, foi produzido no IPT por fundição convencional em molde de areia.

3.2.1 - FUNDIÇÃO DE PRECISÃO

A obtenção de corpos de prova para os diferentes ensaios mecânicos e tribológicos foi feita através de fundição de precisão ao ar, utilizando moldes cerâmicos produzidos pelo método da cera perdida. Desta forma, pretende-se implantar uma rota de produção economicamente competitiva das ligas NICRALC [39].

Em linhas gerais, o processo de fundição de precisão pode ser assim resumido: i) inicialmente são produzidos os modelos (tanto dos corpos de prova, quanto dos canais de vazamento e de ataque e bacia de vazamento) injetados em cera previamente fundida em temperaturas acima de 60°C; ii) em seguida, executa-se a montagem da árvore de cera, constituída pelos corpos de prova, canais de vazamento e ataque, bem como bacia de vazamento; iii) prosseguindo, tem-se o procedimento de revestimento com 5 ou até 8 camadas de cerâmica por imersão em barbotina de argila (zirconita) desta árvore; iv) terminada a etapa do revestimento cerâmico, avança-se para a obtenção do molde cerâmico através da desceragem, ou seja, da retirada da cera constituinte dos modelos, que ocorre sob pressão em autoclave a uma temperatura da ordem de 220°C; v) feito isso, o molde cerâmico será sinterizado em temperatura da ordem de 1000°C para adquirir resistência

mecânica e estabilidade térmica; vi) tem-se, por fim, o molde cerâmico consolidado pronto para ser utilizado.

Antes da realização dos primeiros experimentos de fundição, não se esperava limitações críticas que impedissem a direta aplicação do processo de fundição de precisão ao ar para a produção de peças a partir de ligas NICRALC previamente desenvolvidas [27-29]. Para se atingir uma condição de fundição minimamente adequada à obtenção dos corpos de prova utilizados neste trabalho, foram necessárias diversas séries de experimentos, buscando a superação de defeitos de fundição, como falta de preenchimento, macro e micro rechupes, juntas frias e trincas de solidificação, marcas conhecidas nos procedimentos de ligas que tem o alumínio em sua composição [118]. Essas séries estão apresentadas na **tabela 3-2**.

Tabela 3.2 – Séries de experimentos de fundição.

Série	Liga	Local	Metodologia	Denominação
Stellite	STELLITE	JANDINOX	Casca Cerâmica ao ar	STELLITE
1	NICRALC	DIMET/IPT	Casca Cerâmica ao ar	C1*
2	NICRALC	PMT/EPUSP	Casca Cerâmica ao ar	PMT1
3	NICRALC	DIMET/IPT	Casca Cerâmica ao ar	C2
4	NICRALC	PMT/EPUSP	Casca Cerâmica ao ar	PMT2
5	NICRALC	DIMET/IPT	Casca Cerâmica ao ar	C3
6	NICRALC	DIMET/IPT	Casca Cerâmica ao ar	C4-1 e C4-2
7	NICRALC	DIMET/IPT	Casca Cerâmica ao ar	C5-1 e C5-2
Final	NICRALC	PMT/EPUSP	Casca Cerâmica ao ar	05; 07; 10 e 13**

*A letra C utilizada na classificação das ligas diz respeito à corrida.

** A classificação da série Final trata do teor de carbono especificado para cada uma das ligas (05 significa 0,5% em peso de Carbono).

Como ponto de partida, escolheu-se, entre as ligas NICRALC estudada em trabalho anterior [29], uma que apresentasse microestrutura similar à da liga STELLITE 6 fundida, além de apresentar maiores frações de microconstituente eutético. Desta forma foram concentrados esforços na fundição da liga que passamos a denominar NICRALC C1. Todas as fundições posteriores das chamadas séries preliminares são variantes desta liga. As fundições PMT1, PMT2, C2 e C3 foram realizadas para auxiliar na otimização de moldes e procedimentos de vazamento e montagem de carga. As fundições C4 e C5 foram utilizadas para avaliar a introdução de outros elementos de liga como o Fe (C4) e o Si (C5) sobre os

resultados de fundição. O Fe foi introduzido através de Fe-Cr de alto carbono utilizado como fonte de Cr e C com o objetivo de se melhorar a incorporação deste último no banho. O Si por sua vez foi introduzido com o objetivo de se verificar sua influência sobre a fluidez do banho líquido.

Todos os experimentos foram realizados em fornos de indução, com proteção do banho com atmosfera dinâmica de argônio. No caso do Laboratório de Fundição da DIMET/IPT, foi utilizado um forno de indução de 40 KW de potência, com cadinho de 12kg revestido em zirconita, com proteção do banho com cortina Argônio (99,99% de pureza) proporcionada por tampa difusora com vazão de 1 L/min. No caso dos experimentos realizados no PMT/EPUSP, foi utilizado um forno com 35 KW de potência com proteção de argônio introduzido por lança cerâmica em vazão de 10 L/min. A temperatura de vazamento objetivada foi de 1550°C em todos os casos, de forma a se trabalhar com um super-aquecimento da ordem de 200°C. As matérias-primas utilizadas foram: Ni metálico (99,99%); Al comercialmente puro; Cr eletrolítico (99,99%) e grafita. A presença de impurezas nestas matérias-primas foi descartada através de análise de EDS. O boro foi introduzido na forma de uma pré-liga Al-4,3%B, gentilmente cedida pela empresa Companhia Industrial Fluminense.

Um dos aspectos importantes da fundição de ligas à base de Ni com Al em sua composição é a possibilidade de se aproveitar o calor latente da reação de ordenação liberado quando o Al líquido entra em contato com o Ni. Este aproveitamento pode ser mais bem explorado utilizando-se na montagem da carga a distribuição proposta pela técnica patenteada *EXOMELT* [17], conforme desenho esquemático apresentado na **figura 3.1**.

Resumidamente, a montagem da carga segue os seguintes passos: i) já com o forno e a proteção de Ar ligados, forma-se uma “cama” composta por uma camada de parte do Cr metálico, seguida de uma camada de Ni, para evitar que o Carbono deixe de se dissolver ao ficar diretamente em contato com a soleira do cadinho; ii) carregamento de toda a Grafita sobre a “cama” de Ni + Cr; iii) introdução de uma camada de Ni; iv) introdução da primeira camada de Al; v) introdução de camadas sucessivas de Ni, o restante do Cr e de Al, de forma que, a última camada de material a ser introduzida no forno, seja de Al.

FIGURA 3.1 – Desenho esquemático da montagem de carga conforme adaptação do procedimento *Exomelt* [17] desenvolvida em [39].

Esta montagem de carga, a partir da observação dos diferentes experimentos de fundição [39], apresentou o melhor desempenho do ponto de vista de ciclo total de fusão e vazamento pelo menor tempo necessário para a fusão, decorrente da reação exotérmica do Al líquido como o Ni. Nesse caso, reduziu-se todo o ciclo de, até uma hora de duração, para no máximo 20 minutos. Além disso, confere a melhor dissolução do C.

Foram utilizadas diferentes configurações de moldes no decorrer dos experimentos de fundição. Pode-se verificar que o primeiro experimento foi feito utilizando moldes com padrões industriais, segundo o mesmo procedimento realizado para fundir o STELLITE (**figuras 3.2-a e b**). Posteriormente, os moldes tiveram seu tamanho reduzindo para possibilitar a redução da altura de vazamento. No último experimento foi utilizado um molde no qual buscou-se suprimir as restrições mecânicas para a livre contração das peças, buscando-se evitar o fenômeno da trinca a quente (**figura 3.2-f**).

FIGURA 3.2 – Fotografia dos diferentes tipos de modelo utilizados nos experimentos de fundição. (a) C1-IPT; (b) detalhe da introdução de filtro cerâmico para conter a drossa de Al; (c) C3-IPT; (d) e (e) C4-IPT; (f) PMT3.

Amostras das ligas NICRALC 07 e NICRALC 13 foram refundidas e solidificadas direcionalmente em equipamento do DEM/FEM-UNICAMP com os seguintes parâmetros: temperatura de fusão de 1550°C; velocidade de solidificação de 100 mm/h e gradiente de 100°C/cm [119]. Antes dos procedimentos de fundição direcional, as amostras no estado bruto de fundição convencional, na forma de cilindros de 6,35 mm de diâmetro e 110 mm de comprimento, foram usinadas em cilindros de 6,00 por 110 mm de comprimento, de forma a retirar resíduos superficiais de fundição e se adequar às dimensões da câmara de refusão e solidificação direcional.

3.2.2 - DEPOSIÇÃO POR “SPRAY”.

A liga NICRALC OSP utilizada neste trabalho, foi preparada pelo Dr. Aroldo Mourisco em seu trabalho de pós-doutoramento no DEMA/UFSCar, por conformação por “*spray*”. A **figura 3.3** abaixo apresenta uma visão esquemática e geral do processo. A liga em questão foi produzida utilizando-se os seguintes parâmetros: i) cargas de 4kg utilizando-se cromo e níquel eletrolíticos, Al 1100 e a adição de Boro na forma da liga mãe comercial Al-Ti-B; ii) Vazamento com a liga superaquecida a

1600°C e atomizada com uso de nitrogênio; iii) distância de vôo ajustada para 360mm e relação gás metal (RGM) de 0,12. Os mesmos procedimentos foram utilizados na obtenção do ferro fundido FOFO OSP.

FIGURA 3.3 – Desenho esquemático dos procedimentos de deposição por SPRAY do DEMA/UFSCar [34-36].

3.3 - CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

3.3.1 – MICROSCOPIA

Todas as ligas estudadas neste trabalho foram caracterizadas do ponto de vista microestrutural utilizando-se de técnicas de microscopia ótica (Laboratório de Metalografia do PMT/EPUSP), microscopia eletrônica de varredura e microanálise por EDS (Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do PMT/EPUSP).

A preparação metalográfica foi feita segundo os procedimentos clássicos: i) corte de amostras em cortadeira ISOMET utilizando disco abrasivo; ii) embutimento a quente com resina baquelite; iii) lixamento seqüencial em lixas de carbetto de silício com grana de 100, 180, 220, 320, 400, 600, 1000 e 1200 *mesh* por no máximo 30 s

por lixa em meio úmido, em lixadeira mecânica do PMT/EPUSP; iv) lavagem por agitação ultrassônica por 5 minutos; v) polimento por pasta diamantada nas granulometrias de 6, 3 e 1 μm , com tempo de um minuto por pano; vi) lavagem por agitação ultrassônica por 5 minutos; vii) polimento de acabamento em solução de sílica coloidal de granulometria de 0,25 μm por 5 minutos.

3.3.2 - CARACTERIZAÇÃO DE CAMADAS CARBURADAS, OXIDADAS E ERODIDAS

Amostras submetidas a ensaio de oxidação, de carburação e de erosão-oxidativa foram preparadas obedecendo à mesma seqüência descrita acima, com a exceção da etapa do embutimento que, neste caso, foi feito a frio utilizando resina de cura lenta para evitar eventuais danos do procedimento sobre a camada de óxido ou carburada ou erodida.

Em relação ao ataque químico metalográfico, em todas as situações foi utilizado o reagente de Marble (dissolução de 10g de sulfato de cobre numa solução de 50mL de ácido clorídrico e 50mL de água destilada). Esse ataca principalmente a fase desordenada γ , suavemente a fase ordenada γ' e não interfere nos carbonetos [29].

3.3.3 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A avaliação das fases presentes em algumas das ligas estudadas neste trabalho foi feita utilizando-se a difração de raios-X (Laboratório de Difração de Raios-X do INMETRO-RJ), utilizando os seguintes parâmetros: Radiação Cu $K\alpha$, 33 KV, 50 mA, com passo de 0,2 e varredura de 0,5 s, num equipamento Brüker D8 Focus. A análise dos difratogramas foi realizada com auxílio do programa *Match!* – v.1.0a unido à base de dados JCPDS de 2001.

Foram avaliadas amostras submetidas aos diferentes tratamentos térmicos preliminares, neste caso, sobre a superfície polida e sem ataque. Além disso, os carbonetos presentes nas ligas NICRALC 05, 07, 10 e 13 foram avaliados após procedimento de extração de precipitados. Nesse caso, os carbonetos extraídos foram avaliados através da análise de Rietveld, usando-se o software TOPAS 3.0.

3.3.3.1 - EXTRAÇÃO DE PRECIPITADOS

O procedimento de extração de precipitados em amostras das ligas NICRALC 05, 07, 10 e 13, foi uma adaptação de esquema desenvolvido em trabalho anterior [29], segundo as etapas de execução:

- i) Preparação das amostras metálicas através do esmerilhamento de amostras para a retirada de camadas de óxidos oriundos da fundição; corte de amostras com massas variando entre 3 e 4 g, seguido de lavagem e desengraxamento, para posterior pesagem;
- ii) Imersão em solução de corrosivo forte (água régia) com excesso de ácido nítrico, ou seja, constituída de três partes de ácido clorídrico (72 mL) para duas partes de ácido nítrico (48 mL) em volume, totalizando 120mL, dispostos em um *beaker*.
- iii) Após 24 h de imersão, e garantido o repouso do sistema, aproximadamente 1/3 da solução “velha” era extraída e substituída pelo mesmo volume de solução nova. Em seguida fazia-se a agitação em ultra-som por 10 minutos. Após 24 h, esta operação era repetida e após o procedimento de agitação em ultra-som por 10 minutos tinha início o procedimento de filtração dos precipitados depositados no fundo do *beaker*.

Este procedimento é constituído das seguintes etapas:

- i) Montagem do sistema de filtração constituído por um Kitassato, placa vítrea porosa, sobre a qual se sustenta o filtro de teflon, neste caso com porosidade de 0,450 μm ; funil para a solução e presilha de fixação do conjunto Kitassato, placa porosa/filtro, funil; e sistema tipo venture para sucção.
- ii) Filtragem propriamente dita, em que todas as partes de solução utilizadas na extração dos precipitados eram novamente misturadas no funil. Em média, após 60 minutos de operação, tinha-se o fim da filtragem de todo o volume inicial.
- iii) Em seguida, o precipitado depositado no filtro passava por duas lavagens com 50 mL de solução de água régia cada. Extraída a solução do kitassato, passava-se à lavagem dos precipitados ainda depositados no filtro utilizando-se

de álcool etílico de pureza analítica. Ao menos três operações de lavagem com 50 mL de álcool foram realizadas.

- iv) Secagem utilizando lâmpadas de 500W por pelo menos 120 minutos seguida de pesagem em balança analítica com 0,0001 g de resolução.

3.3.4 - MEDIDA DE DENSIDADE

As densidades dos materiais estudados neste trabalho foram estabelecidas com o objetivo de se permitir a conversão das perdas de massa por desgaste em perda por volume. Para facilitar a execução das medidas foram utilizados corpos de prova com as mesmas características daqueles utilizados nos ensaios de erosão. Estas densidades foram determinadas pelo método de Arquimedes, isto é, através da diferença entre a massa da amostra ao ar (massa seca) e imersa na água (massa imersa). Essa diferença corresponde ao empuxo e ; o volume de líquido deslocado pela peça é o valor do empuxo (massa de água deslocada) dividido pela densidade da água nas condições do teste. A densidade é, então, determinada através da divisão da massa seca pelo volume de líquido deslocado, conforme mostra a **equação 16**:

$$\rho = \frac{m_{seca}}{m_{seca} - m_{imersa}} \cdot \rho_{H_2O} \quad (16)$$

onde ρ é a densidade da amostra, m_{seca} é a massa seca, m_{imersa} é a massa imersa e ρ_{H_2O} é a densidade da água na temperatura do ensaio.

As massas foram determinadas em balança analítica com precisão até 0,1 mg (Mettler, H35AR), utilizando água deionizada como meio de imersão. A temperatura da água foi medida através de um termômetro de mercúrio com menor escala de 0,2°C. A densidade da água em função da temperatura foi obtida na norma (*BS EN 623-2: 1993 - Advanced technical ceramics - Monolithic ceramics - General and textural properties - Part 2. Determination of density and porosity*). Para a determinação da massa imersa os corpos-de-prova foram suspensos por um fio de cobre, cuja massa foi descontada nos cálculos, e imersos em água num béquer apoiado sobre um suporte acima do prato da balança.

3.4 - TRATAMENTOS TÉRMICOS

Por se tratarem de ligas em desenvolvimento, não se dispunha de informações consistentes sobre a resposta das ligas NICRALC aos tratamentos térmicos. Para superar esta lacuna foram realizadas duas séries de ensaios preliminares de tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento, a partir das quais foram estabelecidas as condições que foram utilizadas nas ligas finais NICRALC 05, 07, 10 e 13. Os ciclos térmicos executados nestas duas séries estão sistematizados na **tabela 3-3**.

3.4.1 - I SÉRIE - SOLUBILIZAÇÃO E ENVELHECIMENTO – LIGA NICRALC C1

Na primeira série, avaliou-se o comportamento da liga C1, submetida a um tratamento de solubilização a 1200°C por 72 h seguido de diversos tempos de tratamentos de envelhecimento nas temperaturas de 700, 800 e 900°C, de forma a repetir os procedimentos utilizados em trabalho com liga também baseada no sistema Ni-Al-Cr-C, realizado por Tian *et al.* [24]. Tanto após a solubilização, quanto após o envelhecimento, as amostras foram resfriadas ao ar calmo.

3.4.2 - II SÉRIE – SOLUBILIZAÇÃO E ENVELHECIMENTO – LIGAS NICRALC C5-1 E C5-2

Na segunda série de experimentos, as ligas NICRALC C5-1 e C5-2 foram submetidas a diferentes ciclos de tratamentos de solubilização e envelhecimento. Nesta série buscou-se repetir ciclos de tratamentos térmicos similares ao proposto na literatura clássica para as ligas à base de Ni.

Todos os tratamentos, tanto de solubilização, quanto de envelhecimento, foram realizados em fornos tubulares, utilizando atmosfera dinâmica de argônio (4,0 L/min). Além disso, para se evitar os efeitos da oxidação/descarbonetação sobre os resultados, nas séries preliminares, previamente aos tratamentos térmicos, foram usinados corpos de prova de 5,5 mm de diâmetro por 70 mm de comprimento, que permitiriam posteriormente a retirada de corpos de prova de compressão nas dimensões de 4,0 mm de diâmetro por 5,0 mm de altura, isentos de influência da decarbonetação. Os corpos de prova da série final, do STELLITE e dos ferros

fundidos por facilidade de processamento, foram usinados nas dimensões de 3,6x3,6x5,0 mm³, a partir de blocos maiores para se evitar os efeitos da descarbonetação.

Tabela 3.3 – Tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento das ligas NICRALC C1 e C5-1 e C5-2.

Tratamentos	Solubilização		Envelhecimento	
	Temperatura [°C]	Tempo [h]	Temperatura [°C]	Tempo
Primeira Série – Liga NICRALC C1				
TT A	1200	72	700	10 ³ s
TT B			700	10 ⁴ s
TT C			800	10 ³ s
TT D			800	10 ⁴ s
TT E			800	10 ⁵ s
TT F			900	10 ³ s
TT G			900	10 ⁴ s
TT H			900	10 ⁵ s
Segunda Série – Ligas NICRALC 5-1 e 5-2				
TT I	1200	24	850	24 h
TT II	1200	24	760	24 h
TT III	1175	1	800	8 h
TT IV	1200[I]/935[II]	4/4	760	24 h
TT V	1160[a]/1085[b]/935[c]	4/4/24	760	16 h

[a], [b], [c]: Tratamentos de Solubilização Primário, Secundário e Terciário, respectivamente.

Após os tratamentos tanto de solubilização quanto de envelhecimento, as amostras foram resfriadas ao ar calmo.

A partir dos resultados de resistência à compressão (a serem apresentados no próximo item) obtidos nas amostras submetidas aos tratamentos preliminares, as ligas NICRALC 05, 07, 10 e 13 foram submetidas ao tratamento de solubilização e envelhecimento TT II (solubilização a 1200°C por 24 h, seguida de resfriamento ao ar calmo; envelhecimento a 760°C por 24 h, seguido de resfriamento ao ar calmo).

3.4.3 - TRATAMENTOS TÉRMICOS DOS FERROS FUNDIDOS

Os ferros fundidos convencional e depositado por “*spray*” foram avaliados em ensaios de compressão e dureza a quente, tanto no estado de entrega (recozido e bruto de deposição, respectivamente), quanto na condição de austenitizado a 1050°C por 1 h, seguido de resfriamento ao ar calmo; e duplamente revenido a

540°C por 1 h, seguido de resfriamento ao ar calmo. Ambos tratamentos foram realizados em forno tubular com atmosfera dinâmica de Ar (4,0 L/min).

3.5 - ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (ATD)

Para dar subsídios à análise da solidificação das liga NICRALC 05, 07, 10 e 13, Análises térmicas diferenciais (ATD) foram realizadas para se determinar as temperaturas *solidus* e *liquidus* no resfriamento. Para todas as ligas ensaiadas no ATD aplicou-se o seguinte ciclo: (aquecimento rápido) 30°C/min até 1000°C - (aquecimento lento) 5°C/min até 1500°C – manutenção no patamar por 5 minutos- (resfriamento lento) 5°C/min até 1000°C. Todos os ciclos térmicos foram realizados sob um fluxo dinâmico (pressão positiva) de argônio de forma a proteger as amostras contra a oxidação. Não foram observadas alterações aparentes da quantidade e morfologia dos carbonetos nas amostras metalográficas obtidas das amostras solidificadas no ATD, quando comparadas com as elaboradas no forno de indução. As temperaturas de inflexão foram determinadas utilizando a derivada das curvas fornecidas pelo ATD.

3.6 - SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA

Todos os cálculos termodinâmicos foram realizados com auxílio do programa ThermoCalc, aliado ao banco de dados termodinâmicos NICRALC. Este foi construído pela união dos dados dos bancos de dados termodinâmicos alcrni.tdb [56], SSOL [57], TCFE [60] e de dados termodinâmicos disponíveis na literatura [33, 120, 121], especialmente para a descrição das ligas da família NICRALC. Este banco de dados já foi parcialmente validado para as ligas NICRALC [29, 121, 122] de onde se verificou a necessidade da inclusão do sistema ternário Al-C-Ni, para que a descrição termodinâmica seja mais precisa em relação à solubilidade de carbono nas fases da matriz das ligas da família NICRALC, porém, a avaliação da solubilidade nestas fases não é de fundamental importância para as análises realizadas neste trabalho.

O banco de dados NICRALC foi construído segundo o protocolo CALPHAD [123], o qual estabelece uma série de critérios para a determinação e otimização dos

parâmetros termodinâmicos das fases. O modelo termodinâmico utilizado para a descrição de todas as fases presentes no banco de dados NICRALC é o modelo de sub-reticulados ou CEM (“*Compound Energy Model*”). Este modelo se baseia no modelo de soluções não ideais. A equação geral da energia livre molar de uma dada fase é dada pela equação abaixo.

$$G_m = {}^{referência}G + {}^{mistura}G + {}^{excesso}G \quad (17)$$

Nessa equação, ${}^{referência}G$ é a energia livre de referência, ${}^{mistura}G$ é a energia livre de mistura mecânica (ideal) e ${}^{excesso}G$ é a energia livre de excesso da fase. A energia livre de excesso é a parcela que avalia o desvio da idealidade da fase. O modelo CEM introduz o conceito de sub-reticulado para a avaliação da energia livre da fase. O sub-reticulado por definição é um conjunto de locais de uma cela (ou conjunto de celas) de um cristal de simetria qualquer. Para cada simetria (CFC, CCC, HCP, etc.) é adotado um conjunto de sub-reticulados, com um certo número de sítios em cada um. Por exemplo, cita-se a simetria CFC (A_1) na qual temos dois sub-reticulados sendo um substitucional e um intersticial, onde temos número de sítios igual a 1.0 e 1.0, respectivamente, para cada sub-reticulado. No sub-reticulado substitucional, temos as espécies químicas como o Ni, o Fe, o Cr, etc. No sub-reticulado intersticial, temos as lacunas, notadas por Va, e espécies como o C, N, H, etc. Assim, por exemplo, para a fase γ presente no sistema Ni-Al, temos a seguinte notação: $(Ni,Al)_{1.0}(C,Va)_{1.0}$. Considerando a fase γ' (Ni_3Al), deste mesmo sistema, que possui estrutura CFC ($L1_2$), a notação é feita por: $(Ni,Al)_{0.75}(Ni,Al)_{0.25}(C,Va)_{1.0}$, apresentando então três sub-reticulados, mostrando a dependência do número de sítios em cada sub-reticulado em função da estequiometria do composto modelado. No caso da fase γ' há uma alteração de sua descrição visto que ela é tratada como a parcela ordenada da fase γ [121].

A energia livre de excesso da fase é modelada segundo uma expansão em série de potências a qual é denominada expansão de *Redlich-Kister* [124]. Esta expansão permite descrever o desvio da idealidade das fases, quer seja este desvio, positivo ou negativo, somente entálpico ou entrópico ou uma mistura de ambos.

3.7 - ENSAIOS MECÂNICOS

3.7.1 – RESISTÊNCIA AO ESCOAMENTO SOB COMPRESSÃO

Em função das dificuldades encontradas nos procedimentos de fundição, os ensaios de compressão se colocaram como a alternativa encontrada para se avaliar o comportamento mecânico das ligas NICRALC em função das pequenas dimensões das amostras.

Os ensaios de compressão foram realizados utilizando a máquina universal de ensaios MTS de 100 KN do Laboratório de Ensaios Mecânicos do DEMA-FEM/UNICAMP. Os parâmetros utilizados nos ensaios foram os seguintes:

- i) Dimensões dos corpos de prova circulares de 4,0 mm de diâmetro e 5,0 mm de comprimento ou quadrados de 3,6 x 3,6 x 5 mm³, em ambos os casos com tolerância de +/- 0,05 mm;
- ii) Velocidade de ensaio de 2,0 mm/min, até deformações da ordem de 0,2, que representou uma taxa de deformação de aproximadamente $6,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ no regime plástico;
- iii) Temperaturas de ensaio: ambiente, 300, 600, 700, 800 e 900°C.
- iv) No caso dos ensaios a quente foi utilizado um forno a resistência *Kanthal* da marca MTS em atmosfera natural. Para garantir a reprodutividade das condições de ensaio, as amostras antes de serem deformadas sempre foram “encharcadas” na temperatura especificada por 5 minutos.
- v) Em todas as séries de experimentos foram ensaiadas duas amostras por condição de tratamento térmico. Além disso, em função do limite recomendado de 20.000 N para as placas de compressão da máquina MTS quando em ensaios em temperaturas elevadas, as mesmas sofreram deformações de no máximo de 0,2.

Foram realizadas quatro séries de experimentos de compressão.

- i) Na primeira série foram ensaiados os corpos de prova das ligas NICRALC C1, submetidos aos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento descritos na **tabela 3.3** do item anterior.

- ii) Na segunda série foram ensaiados os corpos de prova das ligas C5-1 e C5-2, submetidas aos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento descritos na **tabela 3.3** do item anterior.
- iii) Na terceira série foi avaliada a influência do carbono sobre as propriedades das ligas NICRALC através do ensaio das ligas 05, 07, 10 e 13 no estado bruto de fundição. Como comparação foram avaliados os comportamentos do STELLITE (bruto de fundição) e dos ferros fundido brancos de alto cromo, tanto no estado bruto quanto no estado temperado e revenido.
- iv) Na quarta série de experimentos, as ligas NICRALC 05, 07, 10 e 13 e NICRALC OSP foram avaliadas após serem submetidas aos tratamentos de solubilização e envelhecimento TT II (1200°C por 24 h e 760°C por 24 h).

3.7.2 - TENACIDADE À FRATURA.

Os ensaios de tenacidade à fratura foram realizados utilizando-se a metodologia chevron, de acordo com os desenvolvimentos realizados em trabalhos anteriores descritos em trabalhos anteriores [125, 126]. Esta metodologia traz uma grande facilidade para a determinação da tenacidade à fratura. O desenvolvimento matemático e experimental realizado no final dos anos 1970 e início dos anos 1980 [127], permitiu estabelecer os valores de tenacidade à fratura tomando a carga máxima verificada durante o ensaio, conforme a equação:

$$K_{ICV} = \frac{P_{Máx}}{B\sqrt{W}} Y_C^* \quad (18)$$

onde: K_{ICV} é a tenacidade à fratura do material, medida pela metodologia *chevron*; $P_{MÁX}$ a carga máxima obtida durante o ensaio; B e W dimensões dos corpos de prova e Y_C^* , o fator de intensificação de tensão geométrico mínimo, definido pela geometria do corpo de prova, ou seja, independente do material.

No caso dos corpos de prova circulares, o fator Y_C^* foi estabelecido a partir da calibração proposta por Bubsey *et al.* [128] para as relações geométricas encontradas neste trabalho, ou seja, $0,2 \leq \alpha_0 \leq 0,5$ e $\alpha_1 = 1$ e $W/B = 1,5$:

$$Y_C^* = 12,37 + 110,1 \alpha_0 - 258,5 \alpha_0^2 + 338,5 \alpha_0^3 \quad (19)$$

onde, α é a relação entre o tamanho de trinca (a) e o comprimento (W) do corpo de prova; α_0 é a relação entre a distância da ponta do entalhe chevron à linha de aplicação de carga (a_0) e o comprimento (W) do corpo de prova. Os parâmetros geométricos relativos ao entalhe chevron estão detalhados na **figura 3.4-a**.

No caso dos corpos de prova retangulares, o fator Y_C^* foi estabelecido a partir das considerações feitas por Munz *et al.* [129], que estabeleceu polinômios para corpos de prova retangulares cujas características geométricas são as seguintes: $3,0 \leq W/H \leq 4,0$; $\alpha_0 = 0,2; 0,3; 0,4$; e $\alpha_1 = 1$:

$$Y_C^* = 4,08 + 3,95W/H + 0,5(W/H)^2 + [-23,15 + 1,15W/H + 1,3(W/H)^2]\alpha_0 + [172,5 - 43,5W/H + 3(W/H)^2]\alpha_0^2 \quad (20)$$

Estes ensaios foram realizados na máquina eletromecânica Instron TT-DML de 100.000 N de capacidade e a velocidade de avanço do carro da máquina também foi de 0,2 mm/min. Os dispositivos de ensaio (garras) foram fabricados em aço de alta resistência mecânica, tratado para dureza acima de 40 HR_C (**figura 3.4-b**).

(a)

(b)

FIGURA 3.4 – Configuração do ensaio de tenacidade à fratura chevron. (a) Características geométricas do entalhe chevron; (b) Dispositivo de ensaio (garras) construído em aço 4340, com 40 HR_C. As dimensões são as determinadas na norma ASTM E1304 –97 [130].

3.7.2.1 - CRITÉRIOS DE VALIDAÇÃO DOS ENSAIOS

Do ponto de vista da validação dos resultados obtidos foram tomados os critérios aplicados anteriormente [125, 126]: i) planicidade do caminho de trinca; ii) forma da curva; iii) grau de plasticidade “ p ” experimentado pela amostra; iv) o atendimento do limite fundamental da mecânica da fratura elástico-linear apresentado na seguinte equação:

$$B \approx (W - a) \approx 1,25 \cdot \left(\frac{K_{IC}}{\sigma_{YS}} \right)^2 \quad (21)$$

onde B, W são a largura e o comprimento útil do corpo de prova, respectivamente; a é o tamanho de trinca ou profundidade de entalhe; K_{IC} é a tenacidade à fratura medida, válida e σ_{YS} é o limite de escoamento medido.

A planicidade do caminho de trinca diz respeito ao ângulo que este faz com a direção de carregamento. Em linhas gerais, espera-se que a trinca avance segundo uma direção de 90° em relação à aplicação de carga (modo I de carregamento). No caso dos ensaios chevron, as normas ASTM E 1304–97 [130] e ASTM B 771–87 [131], determinam que a trinca deve estar no plano do entalhe pelo menos até o ponto em que seu tamanho se torna crítico, o que na maioria das configurações de corpos de prova está localizado a aproximadamente 1/3 do comprimento do entalhe.

Em relação à forma da curva obtida durante o ensaio toma-se como referência a **figura 3.5**. O formato da (a) indica que ocorreu dificuldades na nucleação da trinca na ponta do entalhe, de forma que a carga necessária para esta nucleação foi maior que a carga máxima correspondente ao ponto de trinca crítica. Desta forma, este ensaio deve ser desconsiderado para se evitar uma super avaliação da tenacidade à fratura [132]. Estas interferências podem ter origem em tensões residuais compressivas, decorrentes da preparação do corpo de prova e tratamentos térmicos, tipo do entalhe (se por corte abrasivo ou por eletroerosão) singularidade (agudeza) e centralidade da ponta do entalhe, originadas nos tratamentos térmicos e/ou usinagem. Por sua vez, em (c) estaria representada uma curva “ideal” para um ensaio com entalhe *chevron*. A curva (b) apresenta uma instabilidade (“*pop in*”) durante a nucleação da trinca, mas a energia introduzida não é suficiente para

superar a resistência do material, de forma que este ainda experimenta um crescimento estável de trinca.

FIGURA 3.5 – Tipos de curvas típicos que podem ser obtidos durante ensaios *chevron*. Adaptada de [132]

A plasticidade experimentada pela amostra durante o ensaio é definida de acordo com a norma ASTM 1304-97 [130], na qual sugere que se faça pelo menos dois ciclos de carregamento e descarregamento da carga durante o ensaio, antes e depois de chegar na carga máxima, para se definir o grau de plasticidade (p) do corpo-de-prova [127], uma vez que esta é definida pela relação entre distância entre as tangentes médias de dois ciclos adjacentes de descarregamento/carregamento tomada na abscissa, isto é, com carga nula (Δx_0) e a tomada no ponto médio das cargas máximas de cada um dos ciclos de carregamento e descarregamento (Δx) (figura 3.6). Ou seja:

$$p = \Delta x_0 / \Delta x \quad (22)$$

Se p tende a zero, tem-se a situação em que nenhuma atividade inelástica esteve presente durante o ensaio; do outro extremo, se p tende a unidade, tem-se a situação hipotética de que toda a energia presente no sistema foi consumida em deformação plástica e nenhuma superfície de trinca foi criada. No primeiro caso, se aplicam plenamente os conceitos da mecânica da fratura elástico-linear (MFEL).

Baker [127] avaliou que variações de “ p ” entre $-0,05$ e $0,10$ ¹ permitem que ainda sejam atendidas as considerações da MFEL, desde que se aplique uma correção da “*plastificação*” do material. A norma ASTM E1304 – 97 [129], por sua vez, utiliza esta faixa de valores de p apenas como um parâmetro de validação do ensaio, não recomendando a correção do valor da tenacidade à fratura. A norma ASTM C1421-99 [132], por outro lado, estabelece o uso da correção plástica (ou inelástica) do valor da tenacidade à fratura. No caso de ensaios em concreto Bittencourt *et al.* [133] também utilizam a correção “inelástica”, mas enfatiza ao final do trabalho a necessidade de mais estudos para garantir a “*acuracidade*” do método e superar a “*subjetividade de análise*”.

FIGURA 3.6 – Ciclos de carregamento/descarregamento durante um ensaio com entalhe *chevron*. Note a presença das tangentes médias. Adaptada de [135].

Mais recentemente, Miserez e Mortensen [135] passaram a questionar a consistência do uso da faixa de valores de p proposta inicialmente por Barker [127] e assumida pela norma ASTM 1304-97 [130]. Estes pesquisadores verificaram que, mesmo em situações em que a atividade plástica, medida por métodos foto-elásticos, se mostrava baixa, dentro dos limites da linearidade elástica, os valores obtidos de

¹ A norma ASTM E771-87 [131], que trata da tenacidade à fratura de carbonetos de tungstênio sinterizados toma o intervalo $-0,15 \leq p \leq 0,15$. A norma ASTM C1421-99 [133], que trata dos cerâmicos não propõe a correção dos fenômenos inelásticos. Bittencourt *et al.* [134] apresentam resultados para concretos estruturais obtidos em que p varia entre 0,09 e 0,45.

“*p*” graficamente mostraram-se acima de 0,20. Discutem a necessidade, a partir de tratamentos analíticos que as relações de dimensões previstas na norma devem ser revistas e o grande trunfo dos ensaios chevron, que são as reduzidas dimensões dos corpos de prova, deve ser reconsiderado. De qualquer forma, demonstram que, para os corpos de prova de seção reduzida sugeridos pela norma valores de “*p*” de até 0,25 são aceitáveis para o estabelecimento da tenacidade à fratura K_{ICV} .

Por facilidade de obtenção de amostras, foram utilizados neste trabalho corpos de prova com geometria retangular, com as seguintes dimensões: comprimento 20,33 mm, altura e 11,05 mm e largura de 12,7 mm atendendo os requisitos dimensionais da norma ASTM E-1304. A **figura 3.7** mostra o detalhamento da geometria de um corpo de prova chevron de seção retangular. Foram usinados corpos de prova cujas características geométricas estão apresentadas na **tabela 3.4** e descritas na **figura 3.7**. Para cada uma das condições avaliadas foram realizados 3 ensaios.

Tabela 3.4 – Características geométricas dos corpos de prova chevron.

Parâmetros (definidos na figura 3.7)	Símbolo	Dimensões	Tolerância
Largura do corpo de prova (CP)	B	12,7 mm	0,05
Comprimento útil do CP	W	18,42 mm	0,05
Distância da extremidade do CP à linha de carga	X	1,27 mm	0,05
Comprimento Total do CP	(W+X)	20,33 mm	0,05
Altura do Corpo de Prova	2H	11,05 mm	0,05
Distância entre Linha de Carga e Ponta do Entalhe	a₀	6,11 mm	0,05
Distância entre Extremidade do CP e Ponta do Entalhe	a₀ + X	7,38 mm	0,03
Profundidade da “Boca” do Corpo de Prova	S	1,91 mm	0,03
Altura da “Boca” do Corpo de Prova	T	4,45 mm	0,05
Espessura do Entalhe (eletro-erosão a fio)	t	0,38 mm	-----
Ângulo do Entalhe Chevron	φ	55°	0,5°

Os corpos de prova *chevron* foram entalhados por eletro-erosão a fio (EDM) conforme procedimento desenvolvido por Mendanha [126]. O ângulo do entalhe *chevron* especificado foi de 55° e abertura de entalhe de no máximo 0,38 mm. Foram realizadas quatro séries de ensaios de tenacidade à fratura:

- i) Na primeira série, foi avaliada a tenacidade à fratura das ligas STELLITE na condição bruta de fundição e a liga NICRALC C1, tanto no estado bruto de

fundição quanto submetida aos tratamentos TTI, TTII, TTIII e TTIV, apresentados na **tabela 3.3**.

- ii) Na segunda série, foram ensaiadas amostras das ligas NICRALC 5-1 e 5-2, tanto no estado bruto de fundição, quanto submetidas ao tratamento TTII descrito na **tabela 3.3**.
- iii) Na terceira série, foram ensaiadas amostras das ligas FOFO CONV R, FOFO CONV TR, FOFO OSP BD e FOFO OSP TR.
- iv) Na quarta série, foram ensaiadas as ligas NICRALC 05, 07, 10 e 13 na condição de tratadas termicamente (TTII, conforme **tabela 3.3**).

FIGURA 3.7 – Características geométricas do corpo de prova chevron mostradas através de três vistas. Na vista superior está demarcada a área usinada por eletro-erosão a fio (EDM) [125, 126].

3.7.3 – DUREZA A QUENTE.

Os ensaios de dureza em diferentes temperaturas foram realizados no Laboratório de Ensaios Mecânicos do DEMA-FEM/UNICAMP, utilizando um dispositivo acoplado a uma máquina universal de ensaios mecânicos servo-hidráulica da marca MTS desenvolvido por Ferrandini [119]. Os detalhes do dispositivo estão

apresentados na **figura 3.8**. Neste dispositivo, podem ser realizados ensaios até a temperatura de 800°C, utilizando penetradores piramidais Vickers de diamante.

FIGURA 3.8 – Dispositivo de medição de dureza em altas temperaturas desenvolvido no DEMAT-FEM/UNICAMP [118]. (a) vista geral dos equipamentos; (b) detalhe da câmara de Dureza.

Os ensaios foram executados nas temperaturas ambiente, 300, 600, 700 e 800°C, utilizando-se um procedimento de carregamento idêntico àqueles realizados em durômetros convencionais, ou seja, com carregamento a taxa constante e de

manutenção deste carregamento por 10 s. A taxa utilizada foi de 0,2 mm/min e a carga máxima utilizada foi de 98 N. A amostra foi introduzida no forno, feita a indentação à temperatura ambiente e em seguida se aquecia para 300°C e a amostra era deslocada de 1,0 mm de distância da primeira indentação. Executava-se a indentação a 300°C e se deslocava a amostra e se aquecia o forno até a próxima temperatura e assim sucessivamente até se varrer todas as temperaturas desejadas. Para cada condição de ensaio foram realizadas duas identificações.

3.7.4 - MEDIDAS DE MICRODUREZA INSTRUMENTADA

Recentemente, o ensaio instrumentado de dureza, no qual a profundidade de penetração é monitorada ao longo do ensaio, se consolidou como uma poderosa técnica experimental na caracterização de propriedades mecânicas de materiais. Tem como vantagem fundamental o fato de permitir determinar a dureza intrínseca de microconstituintes específicos, tais como: filmes finos, revestimentos, partículas de segunda fase, ou fases propriamente ditas, devido às pequenas profundidades de penetração atingidas [136]. Além disso, outras técnicas complementares, como microscopia eletrônica ou óptica usadas para medir parâmetros geométricos da impressão residual, são dispensadas.

O módulo de elasticidade (E) e a dureza (H) são determinados a partir de análises dos parâmetros da curva de descarregamento, desde que aceitas duas considerações fundamentais que tornam possível a aplicação de equações da Mecânica do Contato, que são:

- Material apresentando recuperação elástica;
- Área de contato entre penetrador e amostra constante durante o descarregamento.

3.7.4.1 - MÓDULO DE ELASTICIDADE

No ensaio de indentação instrumentado, se obtém uma curva conforme esquematizado na **figura 3.9**. No método proposto por Pharr [137], toma-se a parte

superior da curva de descarregamento e considera-se o comportamento como sendo descrito por uma equação potencial do tipo:

$$P = A (h - h_f)^m \quad (23)$$

onde P é a carga de ensaio, m e A são constantes empíricas obtidas após ajustes dos dados de descarregamento; h_f é a profundidade de penetração residual e h a profundidade de penetração elástica. Estas variáveis estão mostradas na **figura 3.9**.

A **figura 3.9** mostra ainda os seguintes parâmetros: $h_{m\acute{a}x}$ que corresponde à profundidade máxima de indentação; h_f que corresponde à profundidade residual; h_c à profundidade de contato; e h_s à profundidade de deflexão da superfície ao redor do perímetro de contato penetrador/superfície da amostra; S corresponde à rigidez de contato para $h=h_{m\acute{a}x}$.

FIGURA 3.9 – Modelo de curva obtida durante ensaio de indentação instrumentada (Adaptada de Franco [136]).

A rigidez do contato S é obtida derivando-se a função P em relação a h :

$$S = dP/dh_{P_{M\acute{A}X}} = dP/dh \quad (24)$$

Uma das soluções de Sneddon para a indentação de um plano (semi-espaço elástico) por punção cilíndrica, pode ser expressa como:

$$\frac{dP}{dh} = S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{Ac} E_r \quad (25)$$

onde S , rigidez; A_c , área de contato penetrador/amostra e E_r , módulo de elasticidade reduzido.

A **equação 25** mostra que a relação entre a rigidez de contato S no descarregamento inicial e a área de contato A_c não depende da geometria do penetrador. Para o penetrador de simetria não axial Vickers, a solução:

$$E_r = \beta \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad (26)$$

onde $\beta=1,0124$ para o penetrador Vickers (pirâmide de base quadrada).

Desta forma, o módulo de elasticidade E pode ser determinado diretamente a partir da tangente de descarregamento inicial dP/dh , quando fornecido o coeficiente de Poisson ν e conhecida a área de contato A_c , a qual pode ser medida independentemente em função da profundidade de contato h_c . Mas o módulo de elasticidade do indentador não é infinito. Então, a **equação 26** deve ser expressa em termos do módulo de elasticidade do conjunto amostra/indentador (E_r), que de pode ser expresso de acordo com a equação de Hertz:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (27)$$

onde E e E_i são os módulos de elasticidade da amostra e do penetrador respectivamente; enquanto que ν e ν_i são os coeficientes de Poisson da amostra e do penetrador respectivamente.

3.7.4.2 - DUREZA VICKERS

A dureza na escala *Vickers* (HV) se baseia na área projetada da impressão residual, determinada com base nas diagonais da impressão residual:

$$HV = \frac{P}{A_{Vickers}} \quad (28)$$

onde P é a carga máxima de ensaio e $A_{Vickers}$ a área da impressão residual.

Conforme se pode ver na **figura 3.10**, sob carregamento máximo, a área projetada de contato, A_c , pode ser expressa em termos da diagonal, d na altura de contato assim:

$$A_c = \frac{1}{2}d^2 \quad (29)$$

Como não há recuperação de diagonal após alívio e remoção do carregamento, mas somente recuperação de profundidade, pode-se prever o comprimento médio das diagonais da impressão residual d para a determinação da área da impressão. Basta simplesmente substituir essa expressão na **equação 26** (**equação de Sneddon**) para determinar o comprimento médio da diagonal de indentação. Então, substituindo (29) em (26), obtém-se a equação de Loubet *et al.* [138]:

$$d = \beta \frac{S}{E_r} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \quad (30)$$

FIGURA 3.10 – (a) Penetrador Vickers: $A_c(d)=1/2d^2$, $\beta \equiv [(180 - 2\alpha)/2] = 22^\circ$, $d=2a$. (b) Sob carregamento, o ângulo vértice a vértice do penetrador Vickers, 2ψ , é de 148° (Adaptada de Franco [136]).

3.8 - RESISTÊNCIA AO DESGASTE

3.8.1 - ABRASIVO

Neste trabalho, realizamos ensaios de abrasão em equipamento tipo Roda de Borracha pela classificação da norma ASTM G65 desenvolvido por Ramos [111]. Segundo a classificação de Misra e Finnie [107], trata-se de um ensaio de desgaste a três corpos, fechado, no qual o material é submetido a esforços relativamente

pequenos, se tomarmos como parâmetro de comparação os ensaios que utilizam roda de aço. O aparato utilizado para realizar estes ensaios, desenvolvido por Ramos [111], está apresentado na **figura 3.11**. Com este aparato é possível controlar o esforço normal, mantendo-o constante através de um servo-motor. Além disso, é possível monitorar a força tangencial, o número de rotações da roda e a temperatura ambiente. A taxa de aquisição de dados durante o ensaio foi de 1 Hz.

FIGURA 3.11 - Imagem mostrando detalhes do equipamento de ensaio de desgaste abrasivo roda de borracha do LFS-PME/EPUSP. À direita mostra-se a configuração geral e à esquerda mostra-se o detalhe do sistema tribomecânico, no qual se tem a introdução por gravidade do abrasivo entre a amostra e a roda de borracha (Adaptada de [111]).

Foram realizadas duas séries de experimentos:

- i) Preliminar, cujas condições de ensaios foram as seguintes: a) carga normal de 130 N; b) velocidade de ensaio de 200 rpm; c) tempo de ensaio de 300 e 600 s, utilizando como material abrasivo areia de fundição AFS 100. Foram avaliadas as ligas NICRALC C1 e STELLITE, ambas na condição bruta de fundição. Para cada condição foram realizados três ensaios. Nestas condições, as distâncias de abrasão são da ordem de 1400 m e 2.800 m para os tempos de 300 e 600 s, respectivamente.

- ii) Final, cujas condições de ensaios foram as seguintes: a) carga normal de 130 N; b) velocidade de ensaio de 200 rpm; c) tempo de ensaio de 600 s, utilizando como material abrasivo areia de fundição AFS 100. Nesta série foram avaliadas as ligas NICRALC C5-1 e 5-2 no estado bruto de fundição e submetidas ao tratamento TTII; Ligas NICRALC 05, 07, 10 e 13 submetidas ao tratamento TTII; ferro fundido FOFOOSP bruto de deposição e ferro fundido FOFOCONV no estado recozido e no estado temperado e revenido. Como na primeira série, para cada condição foram realizados três ensaios.

Devido às limitações nas quantidades de materiais disponíveis, os corpos de prova utilizados tinham dimensões menores que as dos corpos de prova pedidos pela norma ASTM G65. No lugar das dimensões 12,7 x 25,4 x 76,2 normalizados, o corpo de prova utilizado tinha 10,5 x 21,0 x 42,0 mm³. Para se adaptar esta amostras no porta-amostras da máquina, foi confeccionado um dispositivo adaptador em aço, de forma que todo o conjunto amostra/adaptador adquirisse as mesmas dimensões dos corpos de prova da norma.

3.7.2 – DESLIZAMENTO LUBRIFICADO FALEX

Ensaio de desgaste de um par metálico utilizando equipamento denominado FALEX (*block-on-ring*), de acordo com a norma ASTM G 77 [139]. O objetivo do ensaio é verificar o desempenho do material mediante desgaste por deslizamento lubrificado. O interesse neste ensaio surgiu depois de verificado que uma das aplicações possíveis da nova família de ligas é a fabricação de mancais de precisão usados em equipamentos de perfuração de poços de petróleo, em substituição às ligas à base de Cobalto. Neste caso a solicitação maior seria a resistência ao desgaste por deslizamento, em meio severo, isto é, em temperaturas da ordem de 200°C e em contato direto com o petróleo e gás natural.

O equipamento em questão pertence ao Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS/PME-EPUSP). As principais características do equipamento estão apresentadas na **figura 3.12**.

FIGURA 3.12 - Detalhes da configuração da máquina de ensaio de desgaste por deslizamento lubrificado metal-metal FALEX (*block-on-ring*).

Foram realizadas duas séries de ensaios:

- i) Preliminar, cujos parâmetros utilizados nos ensaios foram os seguintes: a) óleo lubrificante AGEKOM 60 PS que apresenta viscosidade a 100°C de 5,4 cSt ou $4,8 \times 10^{-3}$ Pa.s; b) temperatura de ensaio de 100°C; c) velocidades de ensaio de 200 e 400 rpm; iv) cargas normais de 300, 600 e 900 N. Foram avaliadas nesta série, as ligas STELLITE 6 (na condição de bruta de fundição) e NICRALC C1, NICRALC C5.I e C5.II (submetidas aos tratamentos apresentados na **tabela 3.3**).
- ii) Final, cujos parâmetros utilizados nos ensaios foram os seguintes: a) óleo lubrificante AGEKOM 60 PS que apresenta viscosidade a 100°C de 5,4 cSt ou $4,8 \times 10^{-3}$ Pa.s; b) temperatura de ensaio de 100°C; c) velocidades de ensaio de 400 rpm; iv) carga normal de 600 N. Foram avaliadas nesta série, as ligas NICRALC 05, 07, 10, 13 submetidas ao tratamento TTII; as ligas NICRALC OSP, no estado bruto de deposição; os ferros fundidos FOFO OSP e FOFO CONV no estado bruto de deposição e recozido respectivamente.

Em ambas as séries a duração dos ensaios foi fixada em 20.000 ciclos. Desta forma, as distâncias de deslizamento foram sempre da ordem de 2200 m. A **tabela 3.5** apresenta resumidamente as características dos ensaios FALEX preliminares utilizadas neste trabalho.

Tabela 3.5 – Parâmetros utilizados nos ensaios FALEX.

Liga	Largura do Bloco [m]	Diâmetro Anel [m]	Rotação [RPM]	Velocidade [m/s]	Distância Percorrida [m]	Carga [N]	Tensão de Contato [Pa]	E' [Pa]
Stellite	0.00635	0.035	200	0.367	2199.12	300	1.962E+08	1.319E+11
						600	2.774E+08	
						900	3.398E+08	
			400	0.733		300	1.962E+08	
						600	2.774E+08	
						900	3.398E+08	
Nicalc C1	0.00635	0.035	200	0.367	2199.12	300	1.856E+08	1.181E+11
						600	2.625E+08	
						900	3.215E+08	
			400	0.733		300	1.856E+08	
						600	2.625E+08	
						900	3.215E+08	

3.8.3 – EROSÃO-OXIDAÇÃO

Os ensaios de erosão/oxidação foram realizados utilizando o aparato desenvolvido pela Dra. Clarice Kuniishi durante seu doutoramento nos Laboratórios de Corrosão do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do IPEN-CNEN [62, 140] (**figura 3.13-a**). Este aparato foi construído para realizar estudos de erosão-oxidação em temperaturas elevadas, em que as condições da erosão-oxidação são simuladas por meio de um sistema onde os corpos de prova entram e saem de um leito fluidizado de partículas abrasivas.

O gás oxidante é introduzido sob pressão da ordem de **2,6 bar** dentro do forno 1 onde é pré-aquecido, antes de entrar no forno 2 onde arrasta as partículas de Al_2O_3 e cria um leito fluidizado estacionário no interior do forno. As amostras são afixadas no interior do forno em dispositivo acoplado a eixo acionado por uma correia acoplada a um motor (**figura 3.13-b**). Este motor dispõe de uma rotação única de

1730 rpm, ao qual está acoplada uma polia com três reduções com os diâmetros de 0,10, 0,15 e 0,20 m. Por sua vez, o eixo de rotação das amostras tem uma polia idêntica geometricamente à do motor, mas invertida, de forma que é possível estabelecer três níveis de velocidade de rotação das amostras, que na posição de máxima velocidade (T1, na **figura 3.14**) nas amostras são de 7,43; 14,86; e 29,72 m/s.

Foram realizadas duas séries de experimentos:

- i) Preliminar: os parâmetros utilizados nos ensaios foram os seguintes; a) granulometria média das partículas abrasivas de Al_2O_3 de 200 μm (-70+100#); b) velocidades de impacto máxima de até 7,5 m/s, proporcionada pela relação de polias R1; c) ângulo de impacto de 90°; d) corpos de prova com dimensões conforme apresentado na **figura 3.14**; e) foram feitas ao menos três medições de rugosidade para cada região, conforme mostrado na **figura 3.14**; f) foram realizados ensaios nas temperaturas ambiente, 300, 600 e 800°C, em amostras das ligas STELLITE 6 e NICRALC C1 e NICRALC OSP.
- ii) Final: os parâmetros utilizados nos ensaios foram os seguintes; a) granulometria média das partículas abrasivas de Al_2O_3 de 200 μm ; b) além da relação de polias R1 nas temperaturas ambiente, 300 e 600°C, foram utilizadas as relações R2 e R3 a 600°C; c) ângulo de impacto de 90°; d) corpos de prova com dimensões conforme apresentado na **figura 3.14**; e) foram feitas ao menos três medições de rugosidade na transversal dos corpos de prova para cada região, conforme mostrado na **figura 3.14**; f) foram realizados ensaios nas temperaturas ambiente, 300, 600 °C, em amostras das ligas STELLITE; e NICRALC 5-1 e 5-2 e NICRALC C1 na condição bruta de fundição e submetida ao tratamento TTII; NICRALC OSP; liga NICRALC 05, 07, 10 e 13, submetidas ao tratamento TTII; ferro fundido FOFO CONV recozido e temperado e revenido; ferro fundido FOFO OSP no estado bruto de deposição.

FIGURA 3.13 – Aparato de Ensaio Erosão-Oxidação do CCTM/IPEN-CNEN. (a) Vista geral do Equipamento; (b) Desenho esquemático detalhando a disposição e o funcionamento do aparato experimental [62, 140]. No detalhe de (b) verifica-se as possibilidades de relação de redução do sistema de Polias.

FIGURA 3.14 – Desenho esquemático (vistas) dos corpos de prova de erosão. Além das dimensões médias dos corpos de prova, estão mostradas as posições onde foram feitas as medidas de rugosidade, que são correspondentes às velocidades Baixa (VB), Média (VM) e Alta (VA).

3.8.4 – DESLIZAMENTO ALTERNADO

Outra caracterização tribológica que foi realizada utilizou os ensaios de deslizamento do tipo alternado no Laboratório de Tribologia e Materiais da FEMEC/UFU em colaboração com o grupo de pesquisa liderado pelo Prof. Daniel de Mello [114, 115]. Neste procedimento foi utilizado um *Tribômetro Universal TE67 Plint & Partners*, que permite variar durante o ensaio: a velocidade (frequência), distância percorrida (amplitude), a temperatura e a carga. Além disso, permite monitorar (com frequência de aquisição de 1,0 Hz) o potencial de contato e o esforço tangencial que permite estabelecer o coeficiente de atrito.

O monitoramento do potencial de desgaste permite verificar a presença de camadas de óxidos na interface de desgaste pela variação da corrente, uma vez que estes óxidos formados interferem na condutividade elétrica da interface.

O desgaste é medido por interferometria a *laser* e o volume removido de região de contato pode ser estimado por uso de software apropriado para avaliação topográfica [114].

Nos ensaios realizados foram utilizados os seguintes parâmetros: i) esferas de aço SAE 52100 (diâmetro de 4,95 mm e com dureza de 62 HR_C) e de WC-Co (com diâmetro de 4,76 mm); ii) frequência de deslizamento de 6,0 Hz; amplitude de deslizamento de 6,0 mm e carga normal (peso morto) de 10 N. Todos os ensaios tiveram duração de 60 minutos, de forma a permitir uma distância de deslizamento da ordem de 260 m. Todos os ensaios foram realizados na temperatura ambiente, sem lubrificação. A umidade do recinto foi controlada para estar sempre abaixo de 50,0 %. Todas as amostras foram lixadas até a lixa 220 por 5,0 minutos para uniformizar a rugosidade superficial de todas as amostras. Nestes experimentos foram avaliadas amostras das ligas STELLITE, NICRALC C1 e NICRALC OSP1. Para cada condição foram realizados dois ensaios. As características do ensaio estão sistematizadas na **tabela 3.6**.

As pressões nominais de contato presentes durante os ensaios para os diferentes pares foram estimadas utilizando-se as cargas normais aplicadas na área de contato de raio **a**, definida pela equação:

$$a = 0,721 \cdot [(W \cdot D / E')^2]^{1/3} \quad (31)$$

onde: W é a carga normal aplicada [N]

E' é o módulo elástico reduzido do contato de Hertz [Pa], onde:

$1/E' = (1-\nu_1^2)/E_1 + (1-\nu_2^2)/E_2$, com ν_i = coeficiente de Poisson; E_i = módulo elástico [Pa] do material das superfícies ($i = 1, 2 \dots$) em contato.

D é o diâmetro da esfera

Tabela 3.6 – Estimativa da pressão de contato presente nos ensaios de deslizamento alternado.

Esfera	Diâmetro [mm]	E Esfera [GPa]	E Liga [GPa]	Carga Normal [N]	ν (Poisson)	E' [Pa]	Raio da Área de Contato [m ²]	Pressão de Contato [MPa]
NICRALC C1/NICRALC OSP								
52100	0,00494	210	211	10	0,3	1,15659E+11	5,43075E-05	1079,27
WC-Co	0,00476	360	211	10	0,3	1,46187E+11	4,96109E-05	1293,29
Stellite								
52100	0,00494	210	235	10	0,3	1,21867E+11	5,33692E-05	1117,55
WC-Co	0,00476	360	235	10	0,3	1,56247E+11	4,85224E-05	1351,96

Importante ressaltar que o cálculo da pressão elástica de Hertz através da equação que define o raio de contato **a** fornece apenas uma indicação do carregamento atuante, uma vez que o mesmo se baseia numa situação de contato

estática, ou seja, distinta das condições reais de contato, na qual se verificam alterações da área de contato, logo das tensões mecânicas na zona de contato.

3.8.5 – EROSÃO POR CAVITAÇÃO

O ensaio de erosão por cavitação padronizado pela norma ASTM G 32 [141] utiliza um aparato no qual uma amostra sofre danos quando submetida a ondas de choque imerso em líquido. Vibrações de alta frequência (geralmente maiores que 20 KHz) geradas por uma sistema piezo-elétrico geram bolhas e o colapso dessas bolhas junto à superfície do corpo-de-prova leva à erosão de sua superfície. Apesar deste mecanismo de geração de cavitação se diferenciar daqueles muitas vezes verificados em sistemas e máquinas hidráulicas, os mecanismos de falha são bastante similares. Portanto, é um método que permite a comparação das resistências à erosão por cavitação dos diversos materiais, além de permitir o acompanhamento detalhado da natureza e do progresso dos danos causados pela cavitação. Trata-se de um método simples, de fácil controle e compacto que permite verificar o comportamento dos diversos materiais para diferentes condições de uso, inclusive em temperaturas da ordem de 100°C.

Foram realizados dois experimentos preliminares em que avaliamos o comportamento do STELLITE e da liga NICRALC C1 nas dimensões de 16x16x5 mm³. As superfícies das amostras foram preparadas metalograficamente até a pasta de diamante de 1,0 µm. Os parâmetros de ensaio, realizados no cavitômetro TELSONIC 2000 do LFS-PME/EPUSP, foram os seguintes: i) meio: água destilada na temperatura ambiente; ii) frequência de vibração do piezo-elétrico de 20 KHz; iii) amplitude de vibração do piezo-elétrico de 40,0 µm; iv) distância de cavitação de 0,50 mm. Esta distância de cavitação é a distância entre a ponta do aparato de transmissão de onda e a amostra. Ou seja, realizamos ensaios de erosão por cavitação indireta.

3.9 – ESTABILIDADE SUPERFICIAL

3.9.1 – OXIDAÇÃO

Foram realizados duas variantes de ensaio de oxidação [62]. i) em termobalança, realizados no Laboratório de Corrosão do CCTM-IPEN; ii) em forno mufla no PMT/EPUSP. No primeiro caso foram avaliadas as ligas NICRALC C1, 5-1 e 5-2; 05, 07, 10 e 13; NICRALC OSP; e STELLITE através de ensaios de ganho de massa por oxidação isotérmica em termobalança Shimadzu 50, em temperaturas variando entre 700 e 1000°C, com duração de 5 e 24 horas sob fluxo contínuo de 20 mL.min⁻¹ de atmosfera sintética, constituída por 80% de N₂ e 20% em volume de O₂. A taxa de aquecimento até se atingir o patamar de ensaio foi de 20°C.min⁻¹. Antes de cada condição de ensaio foi realizada a obtenção da curva base, em que se faz um “ensaio” em vazio, com as mesmas condições de ensaio. Os valores da curva base, que representam eventuais distorções do sistema mecânico e térmico do equipamento são “descontados” dos resultados dos ensaios.

As amostras foram preparadas segundo a seguinte seqüência: i) corte de amostras aproximadamente cúbicas com arestas da ordem de 2,0 mm de forma a apresentarem massas da ordem de 80 mg, de forma a não se atingir o limite de carga da termobalança; ii) lixamento de todas as faces até a lixa de 600 mesh; iii) medição das arestas para o cálculo da superfície; iv) lavagem ultrassônica com acetona por 5,0 min; v) secagem e pesagem.

Os ensaios de oxidação ao forno foram realizados para ajudar na identificação das espécies presentes na camada de óxidos, uma vez que a caracterização por MEV da camada das amostras ensaiadas na termobalança não proporcionou muitas informações para a plena caracterização dos eventos de oxidação. Neste caso foram realizados ensaios nas temperaturas de 600, 800 e 1000°C durante 6, 24 e 72 h utilizando fornos mufla com atmosfera natural. Os procedimentos de preparação foram os seguintes: i) corte das amostras nas dimensões aproximadas de 5 x 8 x 1,35 mm³ utilizando cortadeira Secotom 10; ii) lixamento de todas as faces até a lixa de 600 mesh; iii) medição das arestas para o

cálculo da superfície; lavagem ultrassônica com acetona por 5,0 min; iv) secagem e pesagem.

3.9.2 - CARBURAÇÃO

Os ensaios de carburação foram realizados no Laboratório de Fundição da DIMET/IPT, nas temperaturas de 900, 1000 e 1100 °C por 100 h, em uma atmosfera constituída por 1,0% em volume de CH_4 e 99,0% em volume de H_2 , de forma que, no interior do forno, havia atividade unitária de carbono [72, 73]. Os procedimentos utilizados na preparação dos corpos-de-prova foram os seguintes: i) torneamento de cilindros nas dimensões de 30,0 mm de comprimento por 6,0 mm de diâmetro; ii) medida do diâmetro nas duas extremidades e na região central; iii) lavagem com acetona em ultra-som por 5 minutos; iv) secagem por ar quente soprado por 1 minuto; v) pesagem.

O esquema do equipamento utilizado nos ensaios está apresentado na **figura 3.15**. O forno utilizado tem uma retorta de alumina selada nas extremidades e, para evitar danos a esta, decorrentes de tensões de origem térmica, os ensaios foram realizados utilizando taxas tanto de subida da temperatura quanto de resfriamento do forno de 20°C/min.

FIGURA 3.15 – Desenho esquemático do aparato de ensaio de Carburação adaptado de Ferreira *et al.* [73].

Foram avaliadas amostras de variantes da liga NICRALC, o STELLITE e uma liga comercial tomada como referência, aqui chamada de HP45, totalizando 10 amostras para cada temperatura de ensaio. As ligas ensaiadas foram as seguintes: **NICRALC C1; C4-1; C4-2; C5-1; C5-2; 05; 07; 13; STELLITE 6; e HP45.**

Após as etapas de pesagem e limpeza, os corpos-de-prova foram secos e colocados sobre um suporte de grafita posicionado no centro do forno tubular. O emprego de alumina no tubo é considerada a prática mais indicada, pois o uso de componentes contendo sílica ou mulita em temperaturas superiores a 900°C sob atmosferas redutoras leva à formação de SiO gasoso, que diminui a cinética de carburação. Antes do início do ciclo térmico, a câmara do forno foi submetida a uma purga com argônio com duração de 60 minutos e vazão de, aproximadamente, 2 L/min. Após esta purga, a mistura carburante passa a ser admitida por mais 60 minutos com vazão de 50 mL/min antes do início do ciclo térmico.

Após os ensaios, os corpos de prova foram lavados primeiramente com água e detergente em ultra-som, até o momento em que o líquido não mais apresentava turbidez. Então, procedeu-se à lavagem final em acetona por 5 min, seguido de secagem por 1 min por ar quente soprado. As amostras ensaiadas foram avaliadas por MEV, EDS e WDS, além de perfil de microdureza e medidas das camadas carburadas por microscopia ótica. Pretendeu-se, com isso, estabelecer a profundidade de carburação e a morfologia e distribuição das espécies presentes na camada carburada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos na caracterização microestrutural das ligas estudadas neste trabalho. É dada ênfase à apresentação das microestruturas típicas das ligas NICRALC objetivando estabelecer os fenômenos que ocorrem durante a solidificação destas ligas. Para tanto, os resultados de difração de raios X (DR-X) dos carbonetos extraídos, dados obtidos por análise térmica diferencial e de simulação termodinâmica são apresentados. Além disso, são apresentadas as microestruturas e dados obtidos por DR-X das ligas NICRALC submetidas aos ensaios preliminares de solubilização e envelhecimento.

4.1.1 - ESTRUTURA BRUTA DE FUNDIÇÃO

As microestruturas típicas das ligas C1, C5-1 e C5-2 e do STELLITE no estado bruto de fundição (BF) são apresentadas na **figura 4.1**. Verifica-se que se tratam de ligas hipoeutéticas. A liga C1 apresenta aspecto dendrítico mais bem definido (**figura 4.1-a**). No caso das ligas C5-1 e C5-2, verifica-se maior fração volumétrica do constituinte eutético (γ/γ' + carbonetos), além da presença do “aglomerado” γ/γ' caracterizado por uma morfologia rosácea (áreas brancas nas **figuras 4.1-c e 4.1-d**). Aparentemente, a presença do Si na liga C5-2 induziu a uma maior precipitação do aglomerado rosáceo. A pretensa melhora na fundibilidade das liga NICRALC com a adição do Si não foi verificada em ensaios de fluidez [39].

Os eutéticos, em ambas as ligas NICRALC, podem ser classificados como do tipo **irregular**, conforme classificação sistematizada na literatura [142]. O STELLITE, por sua vez, apresenta em sua microestrutura característica a presença de matriz hipoeutética de Co e carbonetos de Cr na forma de blocos e eutéticos irregulares (**figura 4.1-b**).

Na **figura 4.2** estão apresentadas as estrutura típicas das ligas NICRALC 07 e 13 produzidas por fundição convencional e produzidas em ensaios iniciais de solidificação direcional. Primeiro, verifica-se que, a liga 07 (**figura 4.2-a e 4.2-c**) é uma liga hipoeutética, com precipitação de γ primário seguido de transformação

eutética γ/γ' + carbonetos com presença do aglomerado rosáceo γ/γ' , microconstituente descrito freqüentemente na matriz de superligas. A liga NICRALC 13 (**figura 4.2-e**), por sua vez, é hipereutética, com a precipitação de grandes plaquetas de carbonetos do tipo M_3C_2 .

FIGURA 4.1 - Microestruturas das ligas no estado bruto de fundição (a) C1; (b) STELLITE 6; (c) C5-1; (d) C5-2. Ataque Marble; MO - aumento de 500X.

Em relação à tentativa de obtenção de ligas NICRALC solidificadas direcionalmente, pode-se concluir que, com os parâmetros utilizados (gradiente de $100^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ e velocidade de solidificação de 100 mm/h), a liga NICRALC 07 (**figura 4.2-b e 4.2-d**) apresenta estrutura direcional característica, enquanto que a liga NICRALC 13 (**figura 4.2-f**) não se diferencia significativamente da liga solidificada convencionalmente, apesar desta última apresentar carbonetos primários maiores que no caso da liga solidificada convencionalmente

FIGURA 4.2 - Microestrutura das ligas NICRALC 07 convencional (a, c) e solidificada direcionalmente (b, d), NICRALC 13 convencional (e) e solidificada direcionalmente (f) no estado bruto de fundição. Microscopia Ótica com diferentes aumentos. Ataque Marble.

As ligas solidificadas direcionalmente não serão discutidas em profundidade, uma vez que não são parte do núcleo principal deste trabalho. Outros estudos devem ser realizados para se determinar os parâmetros ótimos para a obtenção de ligas NICRALC com diferentes composições solidificadas direcionalmente. De qualquer forma, como poderá ser visto no capítulo que trata da resistência ao escoamento sob compressão das ligas estudadas, a refusão seguida de solidificação direcional propiciou significativos ganhos de comportamento mecânico em relação ao material solidificado convencionalmente nas ligas NICRALC 07 e 13.

No estado bruto de fundição as ligas NICRALC apresentam a presença de dois carbonetos de cromo. As microestruturas, os resultados de DR-X, bem como de EDS, comprovam a precipitação do carboneto M_3C_2 . Morfologicamente, verifica-se a possibilidade da ocorrência da reação: $\gamma + M_7C_3 \rightarrow \gamma' + M_3C_2$, incompleta, conforme detalhado na **figura 4.3**.

Os carbonetos duplos com filme de γ' ao redor, podem ser explicados por uma reação peritética de tipo II, isto é, formação de M_7C_3 , seguida da reação de parte deste M_7C_3 com o líquido dando γ' mais M_3C_2 semelhante ao que ocorre em ferros fundidos do sistema Fe-Cr-C [143] e em aços rápidos [142]. Esta reação parece ocorrer da seguinte forma: a solidificação inicia com γ primário (ou M_7C_3 primário) até o líquido atingir a composição da calha eutética, onde se inicia a reação líquido resultando γ ou γ' mais M_7C_3 que continua solidificando ao longo da calha e empobrecendo o líquido remanescente em Cr até atingir a composição em que a reação eutética muda para líquido dando γ' mais M_3C_2 . Neste momento ocorre a reação peritética do tipo II que, porém, não se completa, deixando parte do M_7C_3 retido. Simultaneamente a região em torno dos carbonetos fica enriquecida em Al, que não se dissolve nos carbonetos, criando um halo de γ' em volta de cada carboneto.

FIGURA 4.3 – Detalhe da estrutura bruta de fundição, em que se verifica a coexistência de dois carbonetos de cromo, o Cr_7C_3 e o M_3C_2 . Liga NICRALC 5.2 no estado bruto de fundição (BF). Imagens por ER-MEV. Ataque químico Marble.

Esta presença de carbonetos “duplos” está prevista pela modelação termodinâmica e, como já afirmado, foi confirmada pela difração de raios X. Faz-se fundamental notar a presença dos chamados halos de fase ordenada ao redor dos carbonetos primários e eutéticos. Algumas medidas realizadas por EDS indicam que nestas posições, como seria razoável prever, existe uma queda nos teores de Cr e uma relação Ni/Al que se aproxima da prevista para a precipitação da fase ordenada γ' binária.

A coloração cinza escuro dos carbonetos de do tipo M_3C_2 se deve ao fato de que estes apresentam uma relação Cr/C menor que a apresentada pelo carboneto M_7C_3 , além de não dissolverem o Ni (o M_7C_3 dissolve cerca de 11% de Ni). As composições experimentais dos carbonetos M_3C_2 e M_7C_3 diferem das calculadas pela termodinâmica computacional, quanto ao teor de Ni, uma vez que a descrição termodinâmica do sistema Ni-Al-Cr-C não está completa [122]. A fase γ' , por sua vez,

apresentou composição muito próxima da composição de equilíbrio calculada (tabela 4.1).

Tabela 4.1 - Composição química das fases calculada e experimental para a liga NICRALC C1 envelhecida a 700°C por 10³ s.

Composição Experimental das fases - MEV-EDS (% em peso)					
Fase	C	Cr	Ni	Al	Fe
M ₃ C ₂	13,40	84,10	2,50	-	-
M ₇ C ₃	10,83	76,20	11,87	-	1,10
γ'	-	3,71	84,44	10,68	1,17
Composição Calculada das fases – ThermoCalc (% em peso)					
Fase	C	Cr	Ni	Al	Fe
M ₃ C ₂	13,34	86,66	0,00	0,00	0,00
M ₇ C ₃	8,99	88,90	1,90	0,00	0,20
γ'	0,00	5,12	84,66	8,67	1,55

Além destas considerações sobre a precipitação primária ou eutética de carbonetos nas ligas NICRALC, faz-se necessário fazermos uma rápida consideração sobre a precipitação do microconstituente rosáceo presentes na estrutura de todas as ligas NICRALC estudadas neste trabalho. Trata-se de morfologia típica de superligas para fundição [29] e é explicada pela reação eutética metaestável líquido dando γ mais γ' [29], ou seja, estas ligas possuem γ' eutético com morfologia rosácea.

De acordo com trabalho recente [144] que estuda a morfologia das fases presentes em palhetas monocristalinas de superligas de terceira geração baseados em ligas de Ni, ao contrário do que se discutiu em trabalhos anteriores [29], este microconstituente seria resultado de uma reação peritética incompleta $L + \gamma \rightarrow \gamma'$. Segundo os autores [144], aspectos da transformação como o tamanho do microconstituente γ', aspectos termodinâmicos e a forma convexa da interface γ'/γ, indicam que ao final da solidificação do líquido remanescente existe uma etapa peritética ($L + \gamma \rightarrow \gamma'$) que é seguida por uma reação eutética ($L \rightarrow \gamma + \gamma'$), dando origem ao microconstituente “rosáceo”.

4.1.2 - INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS SOBRE A MICROESTRUTURA DAS LIGAS NICRALC.

No estado solubilizado (**figura 4.4**), verifica-se a perda da angulosidade dos carbonetos eutéticos e sinais da esferoidização de carbonetos intradendríticos. Além disso, em cinza mais claro, evidencia-se o coalescimento das partículas de γ' não solubilizadas. Chama a atenção o fato de os halos pré-existent de γ' em torno dos carbonetos se manterem estáveis durante o tratamento térmico. Portanto, pode-se afirmar que o tratamento a 1200°C por 72 h não foi suficiente para dissolver plenamente a fase ordenada γ' . Este fato está em desacordo com as simulações termodinâmicas para o sistema Ni-Al-Cr-C, que dão conta de que a ordenação tem início em temperaturas ligeiramente abaixo de 1200°C.

FIGURA 4.4 - Micrografia em MEV típicas da liga NICRALC C1 solubilizado a 1200°C por 72h.

Na **figura 4.5** estão apresentados exemplos da influência dos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento sobre as características da fase ordenada, como o tamanho dos domínios de γ' que aumentam com o tempo e a temperatura de envelhecimento e a forma, que muda de esferoidal para cuboidal na liga NICRALC C1 solubilizada e envelhecida em diferentes tempos a 800 e 900°C

FIGURA 4.5 - Aspectos da morfologia da fase ordenada γ' nos diferentes tratamentos de envelhecimento da liga C1 solubilizada a 1200°C. (a) 800-10³s, (b) 900-10³s, (c) 800-10⁴s, (d) 900-10⁴s, (e) 800-10⁵s, (f) 900-10⁵s.

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

FIGURA 4.6 - Aspectos da morfologia da fase ordenada γ' nos diferentes tratamentos de envelhecimento da liga das ligas C5-1 e C5-2 submetidas a diferentes tratamentos térmicos. (a) C5-1 BF; (b;) C5-2 BF; (c) C5-1 TTI; (d) C5-2 TTI; (e) C5-1 TTII; (f) C5-2 TTII, (g) C5-1 TTIII, (h) C5-2 TTIII, (i) C5-1 TTV, (j) C5-2 TTV. Imagens por MEV. Ataque marble.

A **figura 4.6** apresenta, por sua vez, os aspectos das microestruturas das ligas C5-1 e C5-2 submetidas a diferentes tratamentos de solubilização e envelhecimento.

Na **figura 4.7** apresentam-se as micrografias para a liga C1 solubilizada a 1200°C por 72h e envelhecida por 10^3s a 700°C , 800° e 900°C . Nestas micrografias, fica evidenciada a estabilidade tanto do carboneto M_3C_2 (com tonalidade de cinza escuro) como do carboneto M_7C_3 (tonalidade de cinza mais claro). Observa-se,

qualitativamente que, com o aumento da temperatura de envelhecimento houve o crescimento dos carbonetos precipitados e de seus halos.

FIGURA 4.7 - Micrografias em MEV para a liga C1-I solubilizada a 1200°C por 72 h e envelhecida por 10³s a (a) 700°C, (b) 800°C e (c) 900°C. Micrografias em MEV sem ataque químico.

Na **tabela 4.2** apresentam-se os dados obtidos das análises por DR-X para as ligas nas diferentes condições de tratamentos térmicos. Os difratogramas obtidos mostram forte textura decorrente do processo de fundição. As micrografias em MEV, bem como as análises por EDS foram utilizadas para corroborar a presença do carboneto M_3C_2 . Conforme apresentado acima, imagens por elétrons retro-

espalhados mostram a presença de dois carbonetos com diferentes tons de cinza, decorrente da diferença de teor de Ni nestes e da diferença na relação Cr/C.

Tabela 4.2 - Resultados das análises por DR-X das ligas NICRALC C1, C5-1 e C5-2, submetidas aos diferentes tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento.

Ligas	Tratamentos Térmicos	Fases Presentes				
		γ	γ'	β	Cr_3C_2	Cr_7C_3
C1	Bruta de Fundição	ND	D	ND	T	D
	Sol.- 1200°C/72h	T	D	ND	T	D
	E - 700°C - 10 ³ s	ND	D	ND	T	D
	E - 700°C - 10 ⁴ s	ND	D	ND	T	D
	E - 800°C - 10 ³ s	ND	D	ND	T	D
	E - 800°C - 10 ⁴ s	ND	D	ND	T	D
	E - 800°C - 10 ⁵ s	ND	D	ND	T	D
	E - 900°C - 10 ³ s	ND	D	ND	T	D
	E - 900°C - 10 ⁴ s	ND	D	ND	ND	D
	E - 900°C - 10 ⁵ s	ND	D	ND	ND	D
C5-1	Bruta de Fundição	ND	D	ND	T	D
	TTI	ND	D	ND	T	D
	TTII	ND	D	ND	T	D
	TTIII	ND	D	ND	T	D
	TTIV	ND	D	T	T	D
C5-2	Bruta de Fundição	ND	D	ND	T	D
	TTI	ND	D	T	T	D
	TTII	ND	D	T	T	D
	TTIII	ND	D	ND	T	D
	TTIV	ND	D	T	T	D

E: Envelhecimento; D: Detectada; T: Traços; ND: Não Detectada.

Do ponto de vista dos tratamentos térmicos, pode-se afirmar que a morfologia da fase γ' sofreu influência das temperaturas e dos tempos de tratamentos térmicos, mudando de uma condição na qual o parâmetro de desajuste (*misfit*) entre o de precipitado e a matriz γ nos tratamentos a 700 e 800°C por 10³ e 10⁴s e 900°C por 10³s é pequeno, de forma que a partícula de γ' tem morfologia esferoidal e, no caso dos tratamentos a 800°C por 10⁵s e 900°C por 10⁴ e 10⁵s, cuboidal, uma vez que o desajuste aumenta. Nos tratamentos da segunda série, verifica-se uma manutenção da morfologia esferoidal da fase γ' mais refinada que nos tratamentos aplicados à liga C1.

Uma outra conclusão importante que pode ser tirada da análise da **tabela 4.2** é o fato de que as ligas NICRALC C1, C5-1 e C5-2 são constituídas basicamente de uma matriz quase que completamente ordenada (γ') na qual estão dispersos carbonetos de cromo tanto M_7C_3 quanto M_3C_2 . Exceção feita à amostra no estado apenas solubilizado em que se tem também a presença da fase γ .

Do ponto de vista do comportamento mecânico, a liga NICRALC C1 apresentou forte amolecimento da matriz, em relação à condição bruta de fundição, após o tratamento de solubilização, como pode ser visto na **figura 4.8**. De maneira geral, a resistência cresce com o tempo de envelhecimento, nos tratamentos a 700 e 800°C, em relação à condição solubilizada. Por outro lado, verifica-se que, no caso do tratamento a 900°C, ocorre a diminuição da resistência da matriz com o tempo de envelhecimento.

FIGURA 4.8 - Variação da micro-dureza Vickers (HV_{0,1}) na temperatura ambiente da liga NICRALC C1, após submetida a diferentes condições de tratamento térmico. BF (Bruta de Fundição); Solub. (Solubilizada); E (Envelhecimento); K (1000s).

4.2 - SIMULAÇÕES TERMODINÂMICAS

As fases encontradas nas análises por DR-X nas amostras fundidas e tratadas termicamente encontram justificativa nas simulações termodinâmicas. A coexistência

de dois carbonetos de Cr em temperaturas abaixo da eutética, apresentada na **figura 4.3**, é confirmada pela simulação apresentada na **figura 4.9-a**. A temperatura de 1200°C utilizada na solubilização, de acordo com a simulação, deveria ser suficiente para dissolver plenamente a fase ordenada. Entretanto, de acordo com a **figura 4.5**, ainda persistem glóbulos de γ' , mesmo após 72 h de solubilização.

A existência de um *gap* no diagrama da **figura 4.9-b**, no qual a presença do carboneto M_3C_2 não é prevista, inicialmente vista como uma limitação do banco de dados termodinâmicos, foi comprovada tanto pelas análises por DR-X, quanto pela análise por EDS. De qualquer forma, as temperaturas calculadas estão deslocadas em relação à avaliação experimental a ser apresentada abaixo.

Do ponto de vista da seqüência de solidificação, verifica-se uma sensível diferença entre os fenômenos calculados e as evidências experimentais. O ponto eutético aparece deslocado para teores menores de carbono e os campos em que não é prevista a existência do M_3C_2 mostra-se deslocado para temperaturas maiores. Ainda de acordo com a isopleta do diagrama de equilíbrio, **figura 4.9-b**, verifica-se que com o aumento da temperatura de tratamento térmico deveria ocorrer uma diminuição da presença do referido carboneto M_3C_2 .

Do diagrama de solidificação calculado utilizando-se o modelo de *Scheil-Gulliver*, nota-se que a precipitação de células eutéticas γ'/M_3C_2 ocorre no final da solidificação em uma temperatura cerca de 50°C superior a temperatura de ordenação da fase γ em equilíbrio. Evidencia-se na **figura 4.9-b** que a precipitação da fase β , detectada em algumas ligas tratadas termicamente é possível e, pelo modelo, esta surge ao final da solidificação, na forma de um eutético ternário $\beta/\gamma'/M_3C_2$. Como pode ser visto na **tabela 4.2**, a DR-X detectou traços da presença da fase β nas ligas C5-1 e C5-2 após tratamentos térmicos, mas não nas amostras brutas de fundição.

Desta forma, podemos verificar que os bancos de dados termodinâmicos utilizados ainda necessitam de uma descrição mais apurada do carbono na fase matriz, provável causa dos desacordos entre as simulações e os resultados experimentais. De qualquer forma, estas serviram para apresentar as fases presentes, confirmadas pela DR-X e pela análise por EDS.

FIGURA 4.9 - (a) Diagrama de equilíbrio da liga C1. (b) Isopleta do diagrama de equilíbrio da liga C1. Diagramas calculados com o programa ThermoCalc utilizando-se o banco de dados NICRALC.

Uma outra limitação importante da simulação diz respeito à sequência de solidificação da Liga C1. Nas **figuras 4.9 e 4.10** esta liga aparece como hipereutética, cujo primeiro microconstituente primário é o carboneto M_7C_3 . Entretanto, pela **figura 4.1-a**, pode-se afirmar que se trata de uma liga hipoeutética, cujo primeiro microconstituente a se precipitar é a fase γ . Esta discrepância deve estar relacionada à solubilidade do C na fase ordenada γ' , que ainda não está incluída na modelação termodinâmica. Sabe-se da literatura [30] que a solubilidade do C na fase ordenada é maior do que na fase desordenada, portanto provavelmente quando esta solubilidade for incluída no modelo a liga C1 deve se deslocar para o campo hipoeutético. Colocando sobre a *liquidus* (**figura 4.10-b**) as ligas NICRALC 05, 07 e 13 encontram-se resultados coerentes com as suas microestruturas. A liga 13, hipereutética, está no campo M_3C_2 , mas se introduzirmos a solubilidade do carbono na matriz pode eventualmente iniciar sua solidificação pela precipitação de M_7C_3 , logo, substituído pelo M_3C_2 , resultado confirmado pela análise dos carbonetos extraídos, que demonstra que o carboneto dominante nesta liga é o M_3C_2 .

FIGURA 4.10 - (a) Diagrama de solidificação calculado utilizando-se o modelo de Scheil-Gulliver para a liga C1. (b) Projeção da superfície *liquidus* para a liga C1. Diagramas calculados com o programa thermocalc utilizando-se o banco de dados NICRALC. Na mesma, estão sobrepostas as posições das ligas NICRALC 05 (N05), NICRALC 07 (N07) e NICRALC 13 (N13).

4.3 - EXTRAÇÃO DE PRECIPITADOS NAS LIGAS NICRALC DA ÚLTIMA SÉRIE

Os difratogramas originais obtidos da difração de raios X dos resíduos filtrados após dissolução da matriz para extração de precipitados das ligas NICRALC 05, 07, 10 e 13 estão apresentados na **figura 4.11**.

Os resultados obtidos por DR-X interpretados mostram a coexistência dos carbonetos M₇C₃ e M₃C₂ em todas as ligas. Foi possível estabelecer ainda, usando o método de Rietveld, qual destes era o predominante em cada uma das ligas. Nas ligas NICRALC 05, 07 e 10, o carboneto M₇C₃ foi o predominante, acima de 85%, ao passo que, na liga NICRALC 13, o carboneto predominante foi o do tipo M₃C₂, acima de 90%.

A partir da diferença entre a massa da amostra dissolvida e a massa de resíduo obtido durante a extração e utilizando-se as densidades teóricas dos carbonetos detectados, foi possível estimar as frações volumétricas dos carbonetos primários e o teor de carbono na matriz (em solução sólida ou na forma de carbonetos nanométricos precipitados na matriz) [24, 36], conforme descrito na **tabela 4.3**.

FIGURA 4.11 - Difração de Raios X dos carbonetos extraídos das Liga NICRALC. (a) 05; (b) 07; (c) 10; (d) 13. Os picos de difração correspondentes aos ângulos 2θ apontados em vermelho são característicos do carboneto M_7C_3 , enquanto que os apontados em azul são característicos do carboneto M_3C_2 .

Tabela 4.3 - Carbonetos presentes nas ligas NICRALC da última série de experimentos detectados pelo Método de Rietveld em precipitados extraídos e % de carbono estimado na matriz.

Liga	Carboneto Predominante	Fração Volumétrica Calculada*	% em peso de C estimada na matriz**
NICRALC 05	M_7C_3 (>85%)	4,86	0,194
NICRALC 07	M_7C_3 (>85%)	6,79	0,145
NICRALC 10	M_7C_3 (>85%)	6,38	0,221
NICRALC 13	M_3C_2 (>90%)	7,40	0,518

* Calculada utilizando-se as densidades teóricas dos carbonetos M_7C_3 (6,87 g/cm³) e M_3C_2 (6,68 g/cm³). ** Estimada a partir da diferença entre a massa de carbono presente na amostra, definida pela % em peso estabelecida pela análise química e a massa de carbono estabelecida para os precipitados filtrados.

4.4 – ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (ATD)

Os resultados obtidos nos ensaios de ATD estão apresentados na **figura 4.12**. Na **tabela 4.4** estão apresentados os valores obtidos para o início das reações de solidificação primária (*liquidus*) e de fim do processo de solidificação (eutética).

(a)

(b)

(c)

(d)

FIGURA 4.12 - Resultados de Análise Térmica Diferencial para as ligas NICRALC. (a) 05; (b) 07; (c) 10; (d) 13.

Os valores para o fim das reações, ocorridas durante a solidificação, obtidos a partir das etapas de resfriamento, apresentados na **tabela 4.4**, foram estabelecidos pelo método gráfico no qual se determina o chamado início extrapolado. Verifica-se que o aumento no teor de carbono é acompanhado de um aumento na temperatura *liquidus*.

4.5 - SOLIDIFICAÇÃO DAS LIGAS NICRALC 05, 07, 10, 13.

A **tabela 4.4** apresenta uma proposta da sequência de solidificação para as ligas NICRALC baseada nas simulações termodinâmicas, nas análises por ATD (**figura 4.12**), nos espectros de difração de raios X (**figura 4.11**), e na observação das imagens apresentadas na **figura 4.13**. As ligas NICRALC 07 (**figura 4.13-b**) e 10

(figura 4.13-c), assim como as NICRALC 5-1 (figura 4.1-c) e 5-2 (figura 4.1-d) apresentam em suas microestruturas o microconstituente de morfologia rosácea $\gamma + \gamma'$. As simulações, entretanto só dão conta da existência da fase ordenada abaixo da temperatura de ordenação.

FIGURA 4.13 - Aspectos gerais da microestrutura das Ligas NICRALC 05 (a), 07 (b), 10 (c) e 13(d), no estado bruto de fundição. Microscopia Ótica. Ataque Marble. Aumento de 500X.

Na solidificação da liga NICRALC 05 ocorre uma precipitação primária de γ , seguida de uma transformação eutética. A simulação termodinâmica indica que a primeira fase a se solidificar pode ser a γ' . A simulação da seqüência de solidificação de liga similar à da liga NICRALC 13 proposta por Silva [29], mostrado na **figura 4.14**, indica que ocorre inicialmente a solidificação do M_3C_2 seguida da reação eutética resultando em M_3C_2 , Grafita e γ , sendo que a fase Grafita aparece na

Na **figura 4.15** se verifica que a liga NICRALC 07 seria uma liga hipereutética. Mas pela avaliação da microestrutura logo se vê que se trata de uma liga hipoeutética. Este fato já foi identificado para a Liga C1, que aparece na **figura 4.10-b** como hipereutética, enquanto demonstra ser hipoeutética do ponto de vista de sua microestrutura. A falta de uma descrição mais consistente da solubilidade do carbono no banco de dados utilizado nas simulações pode estar deslocando a calha eutética para teores de carbono menores [29].

FIGURA 4.15 – Simulação termodinâmica da liga NICRALC 07, usando-se o banco de dados NICRALC [29].

4.6 – CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS DEPOSITADAS POR SPRAY

4.6.1 – LIGA NICRALC

Verifica-se que existe uma sensível diferença entre as microestruturas das ligas NICRALC produzidas por fundição e as produzidas por deposição por spray. Enquanto nas primeiras há uma distribuição grosseira dos carbonetos, determinadas pela reação eutética, no caso das segundas tem-se uma distribuição mais homogênea destes carbonetos. Ao solubilizar as ligas OSP os carbonetos ficam arredondados e a matriz fica quase toda ordenada, com ilhas de γ desordenada

isentas de carboneto nas regiões interdendríticas. No resfriamento posterior precipitam domínios de γ' nas regiões de γ residual (**figuras 4.16-a e figura 4.16-b**)

FIGURA 4.16 - Liga Nicralc OSP1 submetida ao tratamento de solubilização e envelhecimento TTII. (a) detalhe da distribuição de carbonetos; (b) detalhe da zona isenta de carbonetos.

4.6.2 - FERROS FUNDIDOS

FIGURA 4.17 - Microestruturas típicas dos ferros fundidos produzidos por “spray” – FOFO OSP (a) e convencional – FOFO CONV (b).

As microestruturas dos ferros fundidos estudados neste trabalho estão apresentadas na **figura 4.17**. A diferença fundamental entre eles está na diferença de distribuição, tamanho e tipos dos carbonetos presentes. O ferro fundido produzido por “spray” apresenta um único carboneto de cromo (M_7C_3) bastante refinado,

enquanto o ferro fundido convencional apresenta, além dos carbonetos de cromo, carbonetos de Nb.

4.7 - ENSAIOS MECÂNICOS

4.7.1 - DUREZA A QUENTE

Os resultados obtidos na primeira e segunda série de ensaios de dureza a quente estão apresentados nas **figuras 4.18 e 4.19**, respectivamente. O principal resultado, verificado nestes ensaios, diz respeito à grande distinção entre os comportamentos das ligas NICRALC e STELLITE. Esta última apresenta forte queda nos valores de dureza com a temperatura de ensaio, enquanto que as ligas NICRALC apresentam o comportamento anômalo, típico da fase ordenada, de ter sua resistência mecânica mantida ou incrementada com a temperatura de ensaio.

FIGURA 4.18 – Avaliação da variação da macro-dureza Vickers (HV₅) com a temperatura de ensaio para as ligas NICRALC 05, 07, 13, 13 solidificada direcionalmente, ambas no estado bruto de fundição (BF) e o ferro fundido branco alto Cr temperado e revenido (FOFO CONV TR).

Apesar da distinção entre o comportamento dos resultados de dureza das ligas NICRALC, verifica-se uma tendência à convergência destes na temperatura de 800°C. Aparentemente, este resultado mostra que, o controle da resistência destas

ligas nas temperaturas elevadas é feito pela matriz, uma vez que, apesar destas ligas apresentarem sensível diferença na distribuição e nos tamanhos dos carbonetos em altas temperaturas, diminui a diferença de comportamento entre elas. Matsubara [145] mostra resultados do forte “amolecimento” com o aumento da temperatura de carbonetos de cromo em ligas ferrosas.

As ligas NICRALC 13 e OSP apresentaram, para todas as faixas de temperatura, durezas mais elevadas. No primeiro caso, se atribui o comportamento ao teor de carbono, enquanto que no segundo, se atribui o comportamento à estrutura mais refinada do material. Ao contrário das ligas no estado bruto de fundição, verifica-se que neste caso a liga 13 não experimentou queda tão acentuada na dureza a partir dos 600°C.

FIGURA 4.19 – Avaliação da macro-dureza Vickers (HV_5) com a temperatura de ensaio para as ligas NICRALC 05, 07, 10, 13, submetidas ao tratamento de envelhecimento TTII, OSP, 5-1 e 5-2, STELLITE BF e FOFO OSP no estado bruto de deposição.

Outro aspecto importante, diz respeito ao comportamento do ferro fundido, que manteve sua dureza similar às das ligas NICRALC, mesmo a 700°C, mas caindo abruptamente a 800°C. Esta discussão é importante, uma vez que o estabelecimento de uma temperatura limite para o uso eficiente de aços ferramentas e ferros fundidos

é de grande importância, principalmente se levarmos em conta os baixos custos deste material. Antes de se afirmar que o ferro fundido produzido por spray pode ser um material eficiente a 700°C, é preciso lembrar que as condições experimentais talvez maquiem este resultado, uma vez que o tempo em que a amostra é mantida na temperatura de ensaio é da ordem de 5,0 minutos, não dando tempo, portanto, para que os fenômenos que levam ao amolecimento durante um revenimento em temperaturas da mesma ordem ocorram.

4.7.2 - LIMITE DE ESCOAMENTO SOB COMPRESSÃO

Os resultados para o limite de escoamento [0,2%] sob compressão da primeira série de ensaios estão apresentados na **figura 4.20**. Verifica-se que existe uma forte variação do comportamento da liga **NICRALC C1** com o tratamento de envelhecimento, entretanto, é possível afirmar que existe uma tendência de aumento ou, no mínimo, manutenção da resistência ao escoamento com a temperatura de ensaio, exceto no caso dos ensaios a 300°C em que em algumas amostras apresentaram tendência de queda em relação ao ensaio na temperatura ambiente. Além disso, pode-se verificar que, independentemente da temperatura, tratamentos de envelhecimento por tempos mais curtos tendem a proporcionar maior resistência ao escoamento. A liga no estado bruto de fundição apresenta o pico de resistência mais elevado, nesta série, nos ensaios a 600°C. As amostras envelhecidas a 900°C por tempos mais longos apresentaram os menores valores de resistência ao escoamento, ao que parece, numa demonstração da influência do fenômeno do engrossamento da fase ordenada.

Em relação aos resultados da segunda série de experimentos (**figura 4.21**), verifica-se que tratamento de envelhecimento na temperatura de 760°C (tratamento TTII) apresentou maior resistência ao escoamento na faixa de 600 e 700°C. Ou seja, como esperado, distribuição homogênea e pequenos tamanhos dos domínios de ordenação estão associados a maior resistência ao escoamento. Pode-se afirmar que não se verifica influência sensível da adição do Si sobre a resistência ao escoamento.

FIGURA 4.20 – Variação do Limite de Escoamento [0,2%] com a temperatura de ensaio de compressão para liga NICRALC C1 solubilizada a 1200°C por 72 h e envelhecida por diferentes tempos nas temperaturas de 700, 800 e 900°C.

A resistência ao escoamento do STELLITE bruto de fundição mostrou-se sempre maior que as apresentadas pelas ligas NICRALC, em todas as diferentes condições de tratamento, nos ensaios na temperatura ambiente, exceto no caso da liga NICRALC 13 no estado bruto de fundição, tanto na condição de fundida convencionalmente quanto na condição de refundida direcionalmente, conforme mostrado na **figura 4.22**. Por outro lado, fica evidente o papel determinante da fase ordenada Ni_3Al , na manutenção da resistência ao escoamento das ligas NICRALC, enquanto que o STELLITE apresenta o comportamento clássico de perder sua resistência com a temperatura.

FIGURA 4.21 – Variação do Limite de Escoamento [0,2%] com a temperatura de ensaio de compressão para as ligas NICRALC C5-1 e C5-2, submetidas a diferentes tratamentos de solubilização e de envelhecimento (conforme tabela 3.3) e do STELLITE no estado bruto de fundição.

FIGURA 4.22 – Variação do Limite de Escoamento [0,2%] com a temperatura de ensaio de compressão para ligas NICRALC com diferentes teores de carbono no estado bruto de fundição, STELLITE e Ferros Fundidos nas temperaturas ambiente, de 300, 600, 700 e 800°C.

Os resultados obtidos na terceira série de experimentos indicam forte influência do teor de carbono sobre a resistência ao escoamento das ligas NICRALC, bem como o efeito positivo da refusão seguida de solidificação direcional das ligas 07 e 13. A influência do carbono está de acordo com os resultados obtidos anteriormente por flexão em três pontos [37]. Chama a atenção o fato de que a liga NICRALC 13, fundida convencionalmente, perde sua resistência ao escoamento continuamente com a temperatura, até atingir a 800°C, uma resistência similar à das demais ligas. Mais uma vez vem à tona a hipótese de que o que está controlando a resistência das ligas NICRALC em altas temperaturas é a matriz e o amolecimento do carboneto. Novamente este fenômeno parece comprovar a hipótese de que em altas temperaturas, o que controla o comportamento mecânico é a matriz, pois à temperatura ambiente a maior presença de carbono aumenta em muito a resistência ao escoamento e parece ter pouca influência nos ensaios a 800°C, uma vez que a liga NICRALC 13 não se distingue das demais.

Além disso, o resultado da terceira série de experimentos lança luz sobre uma pergunta recorrente nos meios metalúrgicos: qual a temperatura limite, a partir da qual ligas ferrosas convencionais perdem sua resistência mecânica? Parece razoável afirmar que acima de 600°C estes materiais devem ter seu uso não recomendado.

Diante dos resultados obtidos pode-se afirmar que:

- As ligas NICRALC apresentam comportamento como o esperado, de manter ou aumentar sua resistência mecânica com a temperatura, apresentando picos de máximo a partir dos 600°C. Aparentemente, em altas temperaturas, a resistência mecânica é controlada pela matriz, uma vez que, nos ensaios com diferentes teores de carbono, os resultados de todas as ligas NICRALC convergem para os mesmos valores.
- O STELLITE e os ferros fundidos apresentam perda acentuada de resistência mecânica a partir dos 600°.

Um outro parâmetro importante a ser estabelecido para as ligas NICRALC é a temperatura em que sua resistência mecânica (no nosso caso a resistência ao escoamento) é máxima. Neste caso, os resultados mostrados na **figura 4.23**, abaixo, indicam que este pico está relacionado com o teor de carbono. No caso das ligas

com maiores teores, verifica-se que o pico tende a ser mais elevado e ocorrem em temperaturas mais baixas, nos moldes dos resultados encontrados por Miura *et al.* [37]. Além disso, verifica-se que a 800°C existe uma certa convergência de valores de resistência ao escoamento, num indício de que nesta temperatura o amolecimento dos carbonetos se torna acentuado.

FIGURA 4.23 – Variação do Limite de escoamento com a temperatura de ensaio para as ligas NICRALC 05, 07, 10 e 13 submetidas ao tratamento TT II (24 h 1200° C + 24 h a 760°C) e a liga NICRALC OSP no estado bruto de deposição.

4.7.3 – TENACIDADE À FRATURA

Os resultados obtidos nos ensaios de tenacidade à fratura estão apresentados na (tabela 4.5). Verifica-se que nem todos os resultados de tenacidade à fratura, utilizando os ensaios chevron, foram tomados como válidos. Conforme mostrado na literatura [130], os resultados dos ensaios chevron devem atender à relação estabelecida para a largura crítica (B_C), ou seja, se $B_C > B$ (a largura real do corpo de prova) o corpo de prova se encontra numa situação que não atende aos conceitos da mecânica da fratura elástico-linear (MFEL).

Tabela 4.5 – Síntese de todos os resultados de tenacidade à fratura das ligas avaliadas neste trabalho.

Amostras	P _{máx} [N]	K _{IQ} [MPa.m ^{1/2}]*	B _C [mm]	B _C /B	“p”	Validade do Ensaio
Primeira Série de Experimentos						
NICRALC C1 BF	3.403,5 +/- 206,6	55,2 +/- 3,1	9,9	0,8	0,29	VÁLIDO
NICRALC TTII	4.053,2 +/- 221,1	65,6 +/- 3,6	16,53	1,3	0,62	INVÁLIDO
NICRALC TTII	3.889,7 +/- 123,4	61,9	12,08	1,0	0,65	1 Ensaio “VÁLIDO”
NICRALC TTIII	3.945,3 +/- 190,2	63,8 +/- 3,1	9,82	0,8	0,48	VÁLIDO
NICRALC TTIV	4.706,9 +/- 208,0	76,1 +/- 3,4	16,63	1,3	0,72	INVÁLIDO
NICRALC TTV	4.232,9 +/- 149,8	68,5 +/- 2,4	13,45	1,1	0,74	INVÁLIDO
STELLITE BF	2.392,7 +/- 48,5	39,1 +/- 0,8	2,46	0,2	0,24	VÁLIDO
Segunda Série de Experimentos						
NICRALC 5-1 BF	4.625,2 +/- 141,5	76,3 +/- 2,3	22,4	1,8	0,60	INVÁLIDO
NICRALC C5-1 TTII	4.984,7 +/- 149,8	82,2 +/- 2,5	20,6	1,6	0,70	INVÁLIDO
NICRALC 5-2 BF	3.252,3 +/- 471,1	53,6 +/- 7,8	7,0	0,6	0,33	VÁLIDO
NICRALC 5-2 TTII	3.628,2	59,8	10,27	0,8	0,48	1 Ensaio “VÁLIDO”
FOFO CONV TT	1.323,8 +/- 17,0	21,4 +/- 0,3	1,3	0,1	0,14	VÁLIDO
FOFO CONV BF	1.346,7 +/- 108,0	21,8 +/- 1,7	1,4	0,1	0,16	VÁLIDO
FOFO OSP TT	1.637,6 +/- 39,2	27,0 +/- 0,6	2,3	0,2	0,04	VÁLIDO
FOFO OSP BD	1.078,7 +/- 44,9	17,8 +/- 0,7	0,9	0,1	0,19	VÁLIDO
Série Final de Experimentos						
NICRALC 05	3.987,8 +/- 204,1	65,8 +/- 3,4	15,0	1,2	0,71	INVÁLIDO
NICRALC 07	3.187,0 +/- 273,0	52,6 +/- 4,5	6,7	0,5	0,48	VÁLIDO
NICRALC 10	3.628,2	59,8	10,3	0,8	0,50	1 Ensaio “VÁLIDO”
NICRALC 13	3.007,2 +/- 204,1	49,6 +/- 4,9	2,1	0,2	0,38	VÁLIDO
NICRALC OSP	2.150,8 +/- 220,7	35,5 +/- 3,6	4,1	0,3	0,18	VÁLIDO

* Tenacidade à Fratura Condicional; $B_C = 1,25 \times (K_{ICV}/\sigma_{ys})^2$

Outra consideração interessante, introduzida mais recentemente por Mortensem e seu grupo de pesquisa [135], e que se constitui numa importante contribuição ao uso da metodologia chevron para a determinação da tenacidade à fratura de materiais com maior tenacidade, precisa ser levada em conta. Para estes pesquisadores, não basta se deter apenas no fato de se a relação B_C/B é ou não maior que a unidade, mas o quanto esta está próxima da unidade. Aparentemente óbvia esta constatação introduz um novo paradigma para os ensaios chevron, uma vez que introduz um novo critério de validação para estes ensaios e sugere a necessidade de se trabalhar com corpos de prova de maiores dimensões.

Para se entender melhor esta discussão vamos tomar o exemplo dos valores de tenacidade à fratura de um aço rápido temperado e revenido para durezas da ordem de 65 HRc [125]. A tenacidade à fratura deste material é, nas melhores situações, da ordem de 25 MPa.m^{1/2} e seu limite de escoamento entre 2.500 e 3.000

MPa. Desta forma, é fácil estabelecer um valor de B_C da ordem de 0,125 mm, ou ainda, no caso de corpos de prova com largura B de 12,7 mm, uma relação B_C/B da ordem de 0,01. Tem-se, portanto, que para o caso dos aços rápidos e boa parte dos aços ferramenta temperados e revenidos para durezas acima dos 50 HRC, larguras de corpos de prova com até $\frac{1}{4}$ " (6,35 mm) são bastante razoáveis.

Voltando às ligas NICRALC, verifica-se que mesmo nos casos em que os ensaios poderiam ser tomados como válidos, a relação B_C/B é elevada. Em outras palavras, nas próximas séries de ensaio deverão ser utilizados corpos de prova de com relação B_C/B bem menores que a unidade, para se garantir o pleno atendimento da MFEL. Interessante notar que, no caso do STELLITE, todos os ensaios se mostraram válidos, uma vez que, em todos os casos, os critérios geométricos são atendidos, bem como a relação B_C/B é baixa. Este aspecto é coerente com o fato de que o STELLITE tem tenacidade à fratura pelo menos $10 \text{ MPa.m}^{1/2}$ menor que a das ligas NICRALC.

Do ponto de vista dos mecanismos de fratura, verifica-se comportamento similar no caso das ligas NICRALC C1 e STELLITE. Qualitativamente podemos afirmar que o crescimento de trinca se dá preferencialmente na interface carboneto matriz. No caso da liga NICRALC, este mecanismo aparenta ser ainda mais presente. Verifica-se também que a frente de trinca é bastante complexa, se caracterizando por muitas trincas secundárias, acompanhando a distribuição eutética (**figura 4.24**).

As **figuras 4.25 e 4.26** mostram os aspectos típicos das curvas obtidas durante os ensaios para as ligas NICRALC C1 e STELLITE; Fofo Convencional Recozido e Fofo Convencional Temperado e Revenido, respectivamente. Fica demonstrada a correlação entre os valores de tenacidade à fratura obtidos e as formas das curvas. No caso do material que apresenta menor tenacidade à fratura, o processo de falha está associado a uma abertura da boca do corpo de prova sensivelmente menor que as verificadas para as ligas NICRALC e STELLITE.

FIGURA 4.24 – Mecanismos de fratura em corpos de prova chevron. (a) e (c) apresentam imagem de plano transversal ao plano de trinca mostrando o caminho de trinca das ligas no estado bruto de fundição NICRALC e STELLITE, respectivamente; (b) e (d) mostram o micromecanismo de fratura das ligas NICRALC e STELLITE, respectivamente.

Os resultados de tenacidade à fratura obtidos neste trabalho devem ser analisados sob dois pontos de vista distintos. Primeiramente, do ponto de vista do método chevron, pode-se verificar que dentro das condições de ensaio aplicadas, em muitos casos não foi possível estabelecer um valor minimamente válido de tenacidade à fratura. Em princípio determina este comportamento as reduzidas dimensões dos corpos de prova utilizados, ou seja, a relação B_c/B maior que a

unidade; e o desvio na direção do crescimento de trinca, bem como a intensa ramificação deste crescimento.

Do ponto de vista dos valores do fator de plasticidade “p” verificamos três categorias de materiais distintas: i) materiais de tenacidade à fratura relativamente baixa, para os quais os valores obtidos também relativamente baixos, estão de acordo com a discussão proposta por Miserez e Mortensen [135], que justificam a validade dos ensaios chevron para valores de “p” até mesmo acima de 0,20; ii) Ligas NICRALC submetidas a diferentes tratamentos térmicos com valores intermediários de “p”, mas que tem os demais parâmetros de validade atendidos; e por último, iii) ligas NICRALC com valores de “p” muito elevados, e que também não atenderam os demais requisitos de validade dos resultados chevron.

Neste caso, obviamente que os materiais da primeira categoria tem seus valores de tenacidade bem estabelecidos, definidos por K_{ICV} . Os materiais da segunda categoria, em que pese atenderem, parte dos limites estabelecidos, apresentam valores de “p” elevados, de forma que os valores obtidos serão tratados como condicionais, não podendo, portanto, ser tomados como valores intrínsecos de tenacidade à fratura. Neste caso os valores alcançados serão considerados como os de uma tenacidade à fratura condicional K_{IQ} . Os materiais da terceira categoria não serão então classificados neste trabalho do ponto de vista da tenacidade à fratura, uma vez que não atenderam aos preceitos fundamentais da mecânica da fratura elástico linear.

Do ponto de vista da relação entre o caminho de trinca e o estabelecimento dos valores para o parâmetro “p”, a **figura 4.27** mostra a diferença existente entre os fenômenos ocorridos durante crescimento desta trinca e a validade do ensaio. Tem-se na **figura 4.27-a** o crescimento de trinca na liga NICRALC 05, cujos ensaios foram considerados inválidos, enquanto que na **figura 4.27-b** tem-se o crescimento de trinca para a liga NICRALC 13, cujos ensaios foram considerados válidos e cujos valores obtidos foram os menores entre todas as ligas NICRALC ensaiadas. Fica evidenciada, para a liga NICRALC 05, forte ocorrência de trincas secundárias e forte deflexão da ponta da trinca, o que justificaria o grande valor encontrado para o parâmetro “p” para esta liga.

FIGURA 4.25 – Formato das curvas carga versus deslocamento típicas obtidas nos ensaios de tenacidade à fratura das ligas NICRALC C1 (a) e STELLITE (b), ambas no estado bruto de fundição.

FIGURA 4.26 – Formato das curvas carga versus deslocamento típicas obtidas nos ensaios de tenacidade à fratura para os ferros fundidos no estado recozido (a) e temperado e revenido (b).

FIGURA 4.27 – Aspecto do caminho de trinca verificado nos ensaios chevron das ligas NICRALC 05 (a) e NICRALC 13 (b).

Como pode ser visto na **figura 4.28**, o crescimento de trinca em ligas como a NICRALC 05 e 13, que apresentam estrutura de carbonetos mais grosseiramente distribuída, se dá de forma mais evidente pela matriz, especificamente nos contornos dos domínios de ordenação, em comparação com a liga NICRALC C1 (**figura 4.28 b**). Chama a atenção por outro lado a grande concentração de danos nos carbonetos do tipo M_3C_2 , presentes na liga NICRALC 13. Neste caso, parece que temos uma evidência experimental que justifica os valores elevados para o parâmetro “p”, mesmo para a liga NICRALC 13 menos tenaz. Ou seja, parece razoável afirmar que este fato está justificado não pela atividade plástica generalizada, mas pela presença de atividades inelásticas originadas com a fragmentação dos carbonetos, isto é, por consequência de um processo frágil. Desta forma, durante o processo de descarregamento, a dificuldade que a frente de trinca encontrará para se “fechar” levaria aos desvios da linearidade elástica, mas não associado diretamente a atividades plásticas, mas principalmente a atividades inelásticas decorrentes das múltiplas frentes de trincas.

De qualquer forma, afirmações categóricas neste sentido, tomando como referência apenas os ensaios realizados, podem levar a equívocos. Novos experimentos utilizando especialmente corpos de prova com maiores dimensões, tanto do volume quanto do entalhe, se fazem necessários.

FIGURA 4.28 – Caminho de trinca verificado nas ligas NICRALC 05 (a) e NICRALC 13 (b). Notar a forte fragmentação dos carbonetos do tipo M_3C_2 na liga 13 com a passagem da trinca.

Portanto, do ponto de vista das faixas de valores, estabelecidos os critérios de validade e a “aceitação” condicional de alguns valores de tenacidade à fratura que bem provavelmente devem estar superdimensionados, parece razoável afirmar que as ligas NICRALC tem sua tenacidade à fratura dentro de uma faixa de valores entre 50 e 65 MPa.m^{1/2}. Obviamente como já discutido, o limite superior desta faixa de valores deve ser olhado com certa desconfiança. Em que pese as limitações encontradas em algumas condições das ligas NICRALC, parece razoável afirmar que os tratamentos térmicos tendem a aumentar a tenacidade à fratura.

O STELLITE tem uma tenacidade à fratura bem definida de aproximadamente 40 MPa.m^{1/2}. Os ferros fundidos mostraram comportamento de certa forma distinto do esperado. A literatura [146] mostra resultados que indicam que a tenacidade à fratura de materiais produzidos por *spray* e sinterização é praticamente independente das condições de tratamento térmico, apresentando, para um mesmo material, valores menores que os verificados para o produzido por fundição convencional e forjado. No nosso caso, verifica-se um razoável ganho de tenacidade à fratura com a têmpera e o revenimento, com esta passando no estado bruto de deposição de 17 para 27 MPa.m^{1/2} no estado temperado e revenido.

No caso do ferro fundido convencional, verifica-se um comportamento relativamente coerente com a discussão da literatura [146], para o qual no caso de materiais fundidos a tenacidade à fratura, assim como no caso dos materiais sinterizados, tende a ser insensível à dureza da matriz, sendo, portanto, uma característica das propriedades dos carbonetos.

4.7.4 – RESUMO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

A **tabela 4.6** apresenta o resumo das propriedades mecânicas na temperatura ambiente das ligas estudadas neste trabalho. Estão sintetizados os resultados obtidos nos ensaios de compressão, de tenacidade à fratura e de microdureza instrumentada.

Tabela 4.6 – Resumo das propriedades mecânicas na temperatura ambiente das ligas estudadas neste trabalho.

Liga	H _v [GPa]	E [GPa]	H/E	RE [%]	σ _{YS} [MPa]	K _{ICV} [MPa . m ^{1/2}]*
Nicalc C1	5,589 +/- 0,179	235, 236 +/- 1,477	0,0238	15,9	610,0	55,2 +/- 3,1
Nicalc C5-1 TTII	4,319 +/- 0,137	210,984 +/- 12,214	0,0205	14,0	636,5	76,3 +/- 2,3
Nicalc C5-2 TTII	5,835 +/- 0,188	215,978 +/- 3,351	0,0270	17,0	771,5	53,6 +/- 7,8
STELLITE 6	7,071 +/- 0,372	234,470 +/- 12,127	0,0302	22,4	927,0	39,1 +/- 0,8
Nicalc OSP	4,129 +/- 0,070	225,394 +/- 4,486	0,0183	13,2	948,3	35,5 +/- 3,6
FOFO OSP BD	4,971	241, 277 +/- 5,808	0,0206	18,7	1.194,0	17,8 +/- 0,7
FOFO CONV TR	6,129 +/- 0,086	211,722 +/-	0,0289	20,4	2.185,0	21,4 +/- 0,3
FOFO CONV R	4,446 +/- 0,086	235,170 +/- 8,096	0,0189	13,8	1050,0	21,8 +/- 1,7
Nicalc 05	3,690 +/- 0,106	222,127 +/- 3,403	0,0166	12,1	507,8	65,8 +/- 3,4
Nicalc 07	-	-	-	-	576,1	52,6 +/- 4,5
Nicalc 10	3,447 +/- 0,076	216,938 +/- 3,402	0,0159	11,6	520,6	59,8
Nicalc 13	4,987 +/- 0,351	235,823 +/- 9,119	0,0211	15,1	1021,9	49,6 +/- 4,9

* Estão diferenciados em vermelho os valores de tenacidade à fratura inválidos

Resumidamente, pode-se verificar uma certa coerência entre os valores de dureza e os valores de tenacidade à fratura para cada uma das séries de experimentos. No caso das ligas NICRALC 05, 10 e 13 se verifica que a tenacidade à fratura aumenta com a diminuição da microdureza. O mesmo se verifica no caso das ligas C5-1 e C5-2. O STELLITE, entre as superligas estudadas apresentou a menor tenacidade à fratura, o que está coerente com o fato de apresentar a maior

dureza entre estes materiais. Os ferros fundidos apresentam comportamento clássico, no qual a tenacidade à fratura depende basicamente da distribuição dos carbonetos, ou seja, é independente da dureza da matriz [146].

Do ponto de vista da resistência ao escoamento sob compressão, verifica-se que na temperatura ambiente, no caso das ligas NICRALC esta propriedade está diretamente ligada ao teor de carbono.

Do ponto de vista das propriedades elásticas (H/E e recuperação elástica RE) das ligas estudadas pode-se verificar que existe uma distinção entre as ligas NICRALC que aparentemente está associada ao teor de carbono por um lado (ligas 05, 10 e OSP) quanto à distribuição dos carbonetos (ligas C1, C5-1 e C5-2). A liga 13 está isolada das demais, uma vez que apesar de ter maior teor de carbono apresenta uma distribuição grosseira dos carbonetos do tipo M_3C_2 . No caso dos ferros fundidos, as referidas propriedades são dependentes dos tratamentos térmicos. O STELLITE e o FOFO CONV TR são os materiais que apresentam a maior relação E/H e a maior recuperação elástica.

4.8 - ENSAIOS DE DESGASTE

4.8.1 – DESLIZAMENTO LUBRIFICADO - FALEX

4.8.1.1 – I SÉRIE DE EXPERIMENTOS - ENSAIOS PRELIMINARES

Conforme discutido no Capítulo 3, foi realizada uma série preliminar de ensaios desgaste por deslizamento lubrificado FALEX. Os resultados obtidos nesta série foram utilizados para determinar que condições de ensaio seriam mais adequadas ao estudo das ligas finais. Os resultados preliminares estão apresentados na **tabela 4.7**. Estes mesmos resultados estão ilustrados na **figura 4.29**. Verifica-se que as resistências a este tipo de desgaste do STELLITE e do NICRALC C1 diferem de uma ordem de grandeza (6,16 e 111,02 mm³, respectivamente). Além disso, chama a atenção o fato de que os diferentes tratamentos térmicos, aos quais foi submetida a liga NICRALC C1, atuaram no sentido de diminuir a resistência ao desgaste de forma muito acentuada.

Tabela 4.7 – Síntese dos resultados da primeira série de experimentos – perda de volume (mm^3/m) ocorrida nos ensaios FALEX.

Liga	Carga Normal		
	300	600	900
Velocidade de Rotação de 200 rpm			
NICRALC C1	-	165,8	-
NICRALC C1 TTI	-	51,5	-
NICRALC C1 TTIV	-	203,6	-
NICRALC 5-1 BF	7,719	20,6	90,5
NICRALC 5-2 BF	4,643	15,9	119,5
STELLITE	6,809	31,6	-
Velocidade de Rotação de 400 rpm			
NICRALC C1 BF	-	111,0	-
NICRALC C1 TTI	-	485,4	-
NICRALC C1 TTIV	-	244,8	-
NICRALC 5-1 BF	38,1	28,3	106,9
NICRALC 5-2 BF	4,3	29,5	182,7
STELLITE	5,8	6,2	10,5

FIGURA 4.29 – Perda de Volume em ensaio de desgaste por deslizamento lubrificado bloco sobre anel Falex.

Nas situações onde foi possível monitorar o atrito, verificou-se que os valores foram muito próximos para as ligas NICRALC 5-1, NICRALC 5-2 e STELLITE, variando entre 0,05 e 0,11. De maneira geral, o principal resultado desta série preliminar de ensaios foi verificar que a resistência ao desgaste do STELLITE mostrou-se sensivelmente maior que aquela verificada para as diferentes ligas NICRALC. Além disso, do ponto de vista da execução de ensaio, verificou-se que as características mecânicas do equipamento de ensaio não se mostraram favoráveis à execução de ensaios utilizando-se a carga de 900 N, em função da forte trepidação experimentada pelo conjunto mecânico: aplicação de carga/rolamento/amostra.

FIGURA 4.30 – Marcas de desgaste por deslizamento lubrificado bloco sobre anel FALEX. (a) e (c) Liga NICRALC ensaiada a 200 rpm x 600 N e 400 rpm x 600 N, respectivamente; (b) e (d) liga STELLITE ensaiada a 200 rpm x 600 N e 400 rpm x 600 N, respectivamente. Lupa, aumento de 50 x.

A **figura 4.30** apresenta exemplos de marcas de desgaste para o NICRALC e para o STELLITE, evidenciado a grande diferença de comportamento. Os micromecanismos de desgaste por deslizamento estão mostrados na **figura 4.31**.

Verifica-se que a matriz da liga NICRALC apresentou desgaste generalizado, com aspecto de deformação plástica localizada, enquanto que a matriz de STELLITE apresenta alguns indícios de corte e de colapso plástico localizado nas proximidades das interfaces entre os carbonetos e a matriz.

FIGURA 4.31 – Micromecanismo de desgaste por deslizamento lubrificado FALEX. (a) Liga NICRALC; (b) Liga STELLITE. O deslizamento ocorreu na direção vertical no plano das imagens.

4.8.1.2 – II SÉRIE DE EXPERIMENTOS – ENSAIOS FINAIS

Na segunda série de experimentos a avaliação dos ensaios FALEX se deu de forma mais apurada, na qual foram monitoradas as perdas de massa das amostras e dos rolamentos, bem como o atrito, de forma automática. Como apresentado no Capítulo 3, nesta segunda série, as superfícies a serem ensaiadas foram padronizadas através do lixamento até lixa 600#, de forma que as rugosidades iniciais R_a encontradas passaram a ser da ordem de $0,07 \mu\text{m}$. Além disso, fixou-se uma única condição de ensaio, ou seja, carga normal de 600 N e rotação de 400 RPM.

Uma diferença importante em relação à primeira série de experimentos pode ser notada. O coeficiente de atrito mostrou-se como sendo praticamente o dobro do verificado anteriormente. Independentemente deste aspecto, a tendência de menor resistência ao desgaste das ligas NICRALC, verificadas na primeira série de experimentos, foi mantida na segunda série (**tabela 4.8**). As marcas típicas de

desgaste para as ligas NICRALC 07, 13 e FOFO OSP são apresentadas na **figura 4.32**.

Tabela 4.8 - Ensaios FALEX da II Série de Experimentos (N=400 RPM; W=600N) em que estão apresentados os valores de perda de massa tanto das amostras quanto dos rolamentos, bem como os coeficientes de atrito medidos.

Ligas	Dureza [HV _{0.5}]	Perda de Massa da Amostra	Perda de Massa do Rolamento	Coeficiente de Atrito Médio
NICRALC 05	509.7	0.0150	0,0006	0,186 +/- 0,013
NICRALC 07	540,8	0.0014	0.0015	-
NICRALC 10	539.3	0.0006	0.0025	0,142 +/- 0,010
NICRALC 13	533.4	0.0063	0.0016	0,203 +/- 0,015
NICRALC OSP	419.2	0.0059	0.0000	0.164 +/- 0.021
STELLITE	440.9	0.0000	0.0015	0,131 +/- 0.017
FOFO OSP BF	619.8	0.0000	0.0010	0.164 +/- 0.026
FOFO CONV BF	472.5	0.0004	0.0020	0.163 +/- 0.021

Chama a atenção um aspecto apresentado pela **figura 4.33-b**, na qual fica evidenciada a importância da distribuição dos carbonetos sobre a resistência ao desgaste por deslizamento lubrificado das ligas NICRALC. Nota-se a presença de fase matriz isenta de desgaste quando protegida pelos carbonetos. Em relação ao mecanismo de desgaste, verifica-se uma forte concentração de danos na fase ordenada, no caso da liga 07. Nas superfícies avaliadas não se verifica a existência de microtrincas. Nas ligas NICRALC, o mecanismo dominante parece ser o colapso plástico decorrente de adesão e falha desta adesão.

(a)

(b)

(c)

FIGURA 4.32 - Aspectos Gerais das marcas de desgaste por deslizamento lubrificado FALEX. (a) NICRALC 07; (b) NICRALC 13; (c) FOFO OSP.

(a)

(b)

(c)

(d)

FIGURA 4.33 – Aspecto da superfície desgastada – Ensaios Falex. (a) e (b) liga NICRALC 07; (c) e (d) liga NICRALC 13; (e) e (f) FOFO OSP BF. No detalhe da Figura (a) tem-se uma partícula, que segundo o espectro de EDS (g), é constituída por uma mistura de óxidos, matriz e carbonetos que provoca microcorte. O deslizamento ocorreu na direção vertical no plano das imagens.

No detalhe da **figura 4.33-a**, fica evidenciada a presença de partículas duras, sulcando a superfície desgastada. Neste caso, a análise por EDS (**figura 4.33-g**) indica se tratar de uma partícula complexa constituída principalmente por carbonetos e óxidos e de matriz, ou seja, constituída por detritos oriundos do próprio desgaste. Avaliações iniciais da subsuperfície não encontraram evidências de danos como trincas ou dobramento de material.

Do ponto de vista do coeficiente de atrito, pode-se afirmar que, para os diferentes materiais ensaiados na segunda série de experimentos, se verificou um comportamento bastante constante ao longo de todo o ensaio, diferentemente da

primeira série em que se notou uma tendência na diminuição do atrito com o desenrolar dos ensaios. Parece razoável afirmar que este fato está associado à maior rugosidade inicial das amostras daquela série, ou seja, no início do ensaio, o atrito era maior em função da maior interação entre as asperezas naquela ocasião relativamente grandes. Com o acomodamento das superfícies, os esforços cisalhantes, decorrentes da interação entre estas, tende a diminuir, de forma a diminuir por consequência o atrito. Em outras palavras, nos primeiros experimentos em que os corpos de prova tinham superfície bruta de retífica, ocorreu ao longo do ensaio uma mudança no regime de lubrificação. Para um contato bloco-sobre-anel, a literatura [113] propõe a seguinte equação para a espessura mínima do filme:

$$h = 2.65 \cdot 0,5^{0,7} \cdot 2^{-0,03} \cdot \alpha^{0,54} \cdot (\eta_0 \cdot V)^{0,70} \cdot R^{0,43} \cdot (W/L)^{-0,13} \cdot E^{-0,03} \quad (32)$$

onde: R é o raio de contato [m]

L é a largura do bloco [m]

E' é o módulo elástico reduzido do contato de Hertz [Pa] e equivale a:

$1/E' = (1-\nu_1^2)/E_1 + (1-\nu_2^2)/E_2$, com ν_i = coeficiente de Poisson do corpo i e E_i = módulo elástico do corpo i (i = 1,2,...)

Para o caso de superfícies rugosas, considera-se a relação entre a espessura do filme (**h**) e a rugosidade equivalente das superfícies (σ), que define o fator de filme λ :

$$h = \lambda \cdot (\sigma_1 + \sigma_2)^{1/2} \text{ ou } \lambda = h/\sigma,$$

onde: λ é o fator de filme

σ_1 e σ_2 são as rugosidades das superfícies 1 e 2 em contato [μm]

σ e a rugosidade equivalente das superfícies = $(\sigma_1 + \sigma_2)^{1/2}$

Do ponto de vista dos regimes de lubrificação dois dos modelos utilizados dão informações contraditórias sobre os fenômenos que ocorrem durante os ensaios de desgaste das liga analisadas. De maneira geral podemos afirmar que o fator de filme λ calculado a partir das equações acima sempre se mostrou menor que a unidade, de forma que, para o tratamento proposto pelo diagrama IRG [117] (**figura 4.34**), indicam que os regimes de lubrificação atingidos estão na zona III, ou seja, contato não lubrificado. Entretanto, os valores de coeficiente de atrito alcançados (entre 0.10 e 0,20) indicam uma lubrificação limítrofe.

Alguns dos ensaios realizados, especialmente com as ligas NICRALC C1 submetidas a diferentes tratamentos térmicos, confirmam a hipótese de desgaste severo, em regime não lubrificado, em que pese os valores de coeficiente de atrito menores que os previstos. Em outros casos, ocorreu de fato um processo de falha, no qual o sistema de carregamento/amostra/rolamento apresentou forte vibração e as amostras apresentaram desgaste severo já no início do ensaio. No caso do STELLITE, por sua vez, verifica-se uma condição de desgaste bastante suave. Na condição de desgaste com carga normal e rotação de 300rpm se verifica que na verdade o material sofreu um leve “polimento”, isto é, uma leve acomodação das asperezas, num forte indício que estava presente um regime de lubrificação hidrodinâmica. As diferenças nas marcas de desgaste apresentadas na **figura 4.35** justificam este comportamento.

FIGURA 4.34 – Localização dos ensaios Falex realizados do ponto de vista do diagrama IRG, que correlaciona a carga normal aplicada (W [N]) e a velocidade média no contato (V [m/s]) [117].

FIGURA 4.35 – Marcas de desgaste FALEX. Ligas NICRALC 05 (a); Liga 07 (b); Liga 10 (c); Liga 13 (d); STELLITE (e).

4.8.2 - ABRASÃO

Neste item, vamos apresentar os valores de perda de massa e de volume e o comportamento do atrito obtidos em ensaios de abrasão em roda de borracha para as ligas NICRALC C1, NICRALC 05, 07, 10 e 13, NICRALC OSP, STELLITE e ferro fundido convencional. Posteriormente, a partir da apresentação de imagens com as superfícies desgastadas, vamos discutir a influência da microestrutura das ligas NICRALC. Os valores de desgaste e de atrito obtidos nos ensaios de abrasão em roda de borracha estão apresentados na **tabela 4.9**. Verifica-se que a liga STELLITE apresenta uma maior resistência ao desgaste abrasivo em comparação com as ligas NICRALC. Entre as ligas NICRALC, a que apresentou pior comportamento foi a liga 05, que apresenta o menor teor de carbono. Os valores apresentados são relativos à média de 03 ensaios de abrasão.

Tabela 4.9 – Resultados dos ensaios de abrasão para ligas NICRALC C1, 05, 07, 10, 13, OSP, FOFO CONV e STELLITE.

Liga	Dureza [HV _{0,5}] [Kgf/mm ²]	Perda de Massa [g]	Perda de Massa [10 ⁻³ mg/m]	Perda de Volume [10 ⁻³ mm ³ /m]	Coefficiente de Atrito
NICRALC C1 BF	515,5	0,4132	148,0	18,3*	0,351
STELLITE BF	625,3	0,2136	49,5	6,0*	0,353
NICRALC OSP	478,4	0,93185	332,8	42,9	0,426
FOFO CONV TT	791,1	0,0414	14,8	1,9	0,403
NICRALC 05 TTII	367,5	0,4761	170,4	22,0	0,376
NICRALC 07 TTII	499,9	0,2292	80,0	10,3	0,387
NICRALC 10 TTII	529,6	0,1574	56,4	7,3	0,385
NICRALC 13 TTII	507,0	0,3177	111,8	14,4	0,352

* Os valores de perda de volume em função da distância percorrida das ligas NICRALC C1 e STELLITE foram obtidos a partir de ensaios por 300 e 600 s que representam aproximadamente 1400 e 2800 m de distância de abrasão, respectivamente.

Verifica-se também uma diferença nos valores do coeficiente de atrito entre as ligas NICRALC. As ligas NICRALC OSP, com menor teor de carbono apresentou, entre as ligas NICRALC, o maior coeficiente de atrito, assim como a maior perda de volume. As ligas NICRALC C1 e NICRALC 13 apresentaram coeficientes de atrito similares aos valores encontrados para o STELLITE. Não se verifica uma correlação clara entre o coeficiente de atrito e o desgaste medido. Em ensaios preliminares com as ligas NICRALC C1 e STELLITE, verificou-se que o comportamento do coeficiente de atrito independeu da liga e do tempo de ensaio. Os valores obtidos para o

coeficiente de atrito da liga NICRALC e STELLITE foram $0,356 \pm 0,006$ e $0,355 \pm 0,006$, respectivamente. Em que pese este fato, as perdas da liga STELLITE mostraram-se significativamente menores que os experimentados pela liga NICRALC C1. O comportamento do atrito durante os ensaios está sistematizado na **Figura 4.36**. As ligas NICRALC 05, 07 e 10 apresentam forte atrito no início do ensaio. A liga 13 por sua vez mostrou coeficiente de atrito com comportamento similar ao apresentado pelo STELLITE e se mostrou sempre decrescente com o andamento do ensaio.

FIGURA 4.36 – Comportamento do coeficiente de atrito durante ensaio de abrasão roda de borracha das ligas NICRALC, STELLITE e FOFO CONV TT.

O aspecto geral das marcas de desgaste está apresentado na **figura 4.37** abaixo. Verifica-se que as marcas de desgaste mostraram-se deformadas, provavelmente em função do uso do suporte de amostras. Os micro-mecanismos de desgaste das superfícies das ligas NICRALC C1 e STELLITE estão apresentados nas **figura 4.38 e 4.39**, respectivamente. Nos dois casos verifica-se a presença do mecanismo de microcorte e deformação plástica. No caso da liga NICRALC C1 observa-se a presença de colapso plástico localizado, isto é, perda de material por acúmulo de dano nas regiões desprovidas de carbonetos. Verifica-se também a

presença de microtrincas nos carbonetos presentes tanto na liga NICRALC C1 quanto no STELLITE 6 (figuras 4.38-b e 4.39-c, respectivamente).

FIGURA 4.37 – Aspecto macroscópico das marcas de desgaste por abrasão nas Ligas NICRALC C1, STELLITE, NICRALC 05, NICRALC 07, NICRALC 10 e NICRALC 13.

FIGURA 4.38 – Aspecto da superfície desgastada da liga NICRALC C1.

FIGURA 4.39 – Aspecto da superfície desgastada da liga STELLITE.

Da avaliação das **figuras 4.40 e 4.41** pode se afirmar que os teores de carbono e as frações volumétricas de carbonetos, assim como a dureza da matriz, não estão intrinsecamente associados à resistência à abrasão. Se, por um lado a liga NICRALC 05, com menor teor de carbono e menor fração volumétrica de carbonetos apresentou desgaste mais acentuado, por outra, a liga NICRALC 13 apresenta menor resistência que as ligas 07 e 10, em que pese seu maior teor de carbono e fração volumétrica de carboneto. Por outro lado, verifica-se que, excetuando a liga NICRALC OSP, o desgaste não depende diretamente da dureza. Desta forma, parece razoável afirmar que, no caso das ligas NICRALC, a resistência à abrasão é determinada pela distribuição mais refinada dos carbonetos M_7C_3 eutéticos,

conforme demonstra os resultados das ligas 07 e 10. Importante verificar que no caso destas ligas o desempenho sob abrasão é similar ao experimentado pelo STELLITE, em que peses a razoável diferença de dureza.

Além disso, os resultados obtidos não permitem estabelecer uma correlação direta entre o coeficiente de atrito médio e o desgaste. As amostras das ligas NICRALC 05, 07 e 10 apresentaram valores para o atrito muito próximos, entretanto, apresentam valores muito distintos para o desgaste. A liga NICRALC 13, apesar de ter coeficiente de atrito similar ao STELLITE apresentou desgaste bastante mais acentuado. Além disso, a liga FOFO CONV TT, que apresentou o menor desgaste entre todas as ligas ensaiadas, apresentou um dos maiores coeficientes de atrito.

Do ponto de vista da correlação do desgaste com a microestrutura, pode-se afirmar que nas ligas NICRALC fica bastante evidenciado, em todos os casos, um acentuado dano na matriz. No caso do STELLITE verifica-se que os danos ocorrem preferencialmente nas regiões próximas da interface carboneto/matriz. Em outras palavras, enquanto nas ligas NICRALC se verifica um desgaste generalizada da matriz, no STELLITE se tem um desgaste localizado, o que justifica as diferenças de resultados obtidos. As ligas NICRALC que apresentam menor desgaste são exatamente aquelas que apresentam distribuição mais homogênea de carbonetos, ou seja, que apresentam matriz menos exposta.

(a)

(b)

(c)

FIGURA 4.40– Aspectos gerais da superfície abrasada. (a) Liga NICRALC 05; (b) Liga NICRALC 07; (c) Liga NICRALC 13. MEV.

(a)

(b)

(c)

(d)

FIGURA 4.41 – Detalhes do Aspecto da superfície desgastada por abrasão em roda de borracha. (a) e (b) Liga NICRALC 05; (c) e (d) Liga NICRALC 07; (e) e (f) Liga NICRALC 13; (g) Detalhe de dano causado em carboneto. MEV- Elétrons Retro-espalhados.

4.8.3 – DESLIZAMENTO ALTERNADO

Os resultados obtidos nos ensaios de desgaste por deslizamento alternado estão apresentados na **tabela 4.10**. Verifica-se que a perda de massa e volume sofre, para as condições de ensaio usadas, forte influência do material do contra-corpo esférico.

O comportamento, do ponto de vista da perda de volume, foi similar para as ligas NICRALC e STELLITE, no caso do contra-corpo de esferas de WC-Co. Já no

caso de contra-corpos de esferas de aço AISI 52100 o desgaste foi muito mais severo para as ligas à base de Ni NICRALC fundida e NICRALC OSPRAY.

Este fenômeno pode, ao menos em parte, ser explicado pelo fato de que, no ensaio com a liga STELLITE e contra-corpo de AISI 52100, ocorreu o desgaste das esferas de aço SAE 52100 pela ação dos carbonetos de cromo da liga. Através da análise por EDS dos detritos dos diversos ensaios identificou-se um maior presença de Fe nos ensaios STELLITE x 52100. Verificou-se ainda a formação de maclação mecânica nas amostras de STELLITE nestes ensaios.

Tabela 4.10 – Resultados obtidos nos ensaios de deslizamento alternado das ligas STELLITE, NICRALC e NICRALC OSPRAY utilizando contra-corpos esféricos de WC-Co e aço AISI 52100.

Contra-Corpo	Ligas		
	NICRALC C1 BF	NICRALC OSP1	STELLITE
Perda de Massa Média [mg] (Balança Analítica)			
Esferas de WC-Co	2,00	2,34	2,04
Esferas de Aço 52100	7,31	4,72	0,17
Perda de Volume [mm³] (Perfilômetro Laser)			
Esferas de WC-Co	0.256	0.306	0.234
Esferas de Aço 52100	0.927	0.589	0.027

No caso do coeficiente de atrito verifica-se o seguinte: i) no caso dos ensaios com esfera de Aço SAE 52100, apesar da grande diferença de perda de massa, valores de coeficiente de atrito para a NICRALC e para a STELLITE são próximos, variando entre 0,52 e 0,60; ii) no caso dos ensaios com esfera de WC-Co, apesar dos valores mais próximos do desgaste, verificamos uma maior distinção entre os valores de coeficiente de atrito, da ordem de 0,46 para a NICRALC e 0,35 para a STELLITE (**figura 4.42**).

A **figura 4.43** correlaciona o coeficiente de atrito com o potencial de contato de uma amostra NICRALC. Tomando de um ponto de vista idealizado, seria razoável imaginar que teríamos uma sincronização na qual flutuações mais significativas do coeficiente de atrito deveriam ser acompanhadas de variações também sensíveis do potencial de contato. Por exemplo, numa situação onde se tem um atrito elevado, típico de contato metal/metal, é razoável verificar um potencial de contato mais alto. À medida que ocorre a formação da camada de óxidos, este potencial de contato

deveria cair, acompanhando uma diminuição do coeficiente de atrito. Num outro extremo, quando ocorresse a ruptura desta camada de óxido, o contrário deveria ocorrer.

FIGURA 4.42 – Variação do coeficiente de atrito com o tempo de ensaio de deslizamento alternado para as ligas NICRALC C1, NICRALC OSPRAY e STELLITE 6.

FIGURA 4.43 – Correlação entre o coeficiente de atrito e o potencial de contato para uma liga NICRALC C1.

Desde este ponto de vista, seria razoável esperar que ocorresse uma estabilização do potencial de contato com o decorrer do ensaio, de forma a indicar a formação de uma camada estável de óxidos como verificado em trabalhos do grupo de pesquisa liderado pelo Prof. Daniel de Mello [114, 115]. No caso das ligas NICRALC e STELLITE o que se verifica é que não ocorre esta estabilização, num indício de que os fenômenos relacionados à presença de óxidos nesta classe de ligas é bem mais complexo que os ocorridos em ligas ferrosas.

As **figuras 4.44 e 4.45** apresentam os aspectos topológicos das marcas de desgaste das ligas NICRALC e STELLITE com contra-corpos de AISI 52100 e WC-Co, respectivamente. A **figura 4.46** mostra os detalhes do micromecanismo de desgaste para as ligas NICRALC e STELLITE ensaiadas com o contra-corpo de WC-Co. Fica aí evidente que os micromecanismos de microcorte, microssulcamento e formação de óxido é similar nas duas ligas.

Avaliando-se o desgaste a partir da micro-análise dos resíduos de desgaste, pode-se verificar uma sutil diferença entre aqueles resíduos encontrados nas amostras ensaiadas contra o aço AISI 52100 e contra o WC-Co (**figura 4.47**). No primeiro caso, tanto no caso de amostras da liga NICRALC C1, quanto no caso da liga STELLITE, se verifica a presença de Fe nos resíduos, através da análise por MEV/EDS. Este fato está evidenciado no fato de que a intensidade do pico do ferro é mais acentuada que o previsto para as composições do Fe em cada uma das ligas. Quando se analisa os resíduos das ligas ensaiadas contra o WC-Co, se verifica que a presença do Fe desaparece. Este fato pode estar associado ao desgaste da esfera de aço AISI 52100, mas não explica a grande diferença entre os resultados de desgaste das ligas NICRALC C1 e STELLITE.

(a)

(b)

(c)

(d)

FIGURA 4.44 – Características topológicas da marca de desgaste de amostras das ligas NICRALC (a) e (b) e STELLITE (c) e (d) – Esfera de aço AISI 52100.

(a)

(b)

(c)

(d)

FIGURA 4.45 – Características topológicas da marca de desgaste de amostras das ligas NICRALC (a) e (b) e STELLITE (c) e (d) - Esfera de WC-Co.

(a)

(b)

(c)

(d)

FIGURA 4.46 – Marca de desgaste por deslizamento alternado. (a) e (b) liga NICRALC x WC-Co; (c) e (d) liga STELLITE x WC-Co.

(a)

(b)

FIGURA 4.47 – Análise por MEV/EDS dos resíduos de desgaste por deslizamento alternado não lubrificado. (a) Par NICRALC C1/contra-corpo AISI 52100; (b) Par NICRALC C1/contra-corpo WC-Co; (c) Par STELLITE/contra-corpo AISI 52100; (d) Par STELLITE /contra-corpo WC-Co.

4.8.4 – EROSÃO-CAVITAÇÃO

Em relação aos ensaios de erosão-cavitação, não se verifica perda de massa da amostra de STELLITE após 20 h de ensaio, nem para a amostra de NICRALC após 6 h de ensaios. Isto não significa que as superfícies das amostras não tenham sofrido danos e até mesmo perda de material. Entretanto, as perdas se encontravam abaixo da resolução da balança (0,1 mg) analítica utilizada para o monitoramento da perda de massa, feito a cada hora de ensaio.

Verifica-se ainda, uma distinção no comportamento das duas ligas avaliadas. Enquanto o STELLITE apresenta, de um lado, uma matriz isenta de danos e, do outro, forte quebra de seus carbonetos, a liga NICRALC apresenta comportamento contrário, isto é, de um lado os danos sofridos pelos carbonetos são menores, enquanto que a matriz encontra-se bastante deformada. Desta forma, fazendo-se uma analogia, a olho nu se tem a impressão que a liga NICRALC foi submetida a um ataque químico severo, enquanto que a STELLITE sofreu ataque químico suave.

Na **figura 4.48** está apresentada a microestrutura da liga NICRALC numa região isenta de danos (**figura 4.48-a**) e diferentes aumentos para uma região cavitada (**figura 4.48-b, c e d**). Pode-se verificar que, de fato, a matriz constituída

por $\gamma' + \gamma$ está bastante deformada, enquanto que os carbonetos se encontram intactos. Propõe-se um mecanismo de distribuição de esforços, a ser comprovado com novos experimentos, no qual, os danos se concentraram na interface dos domínios de ordenação da fase γ' ocupadas pela fase γ , mais mole.

FIGURA 4.48— Liga NICRALC. (a) Isenta de Cavitação; (b) (c) e (d) Região cavitada com diferentes aumentos; (e) Isenta de cavitação, mostrando detalhes da matriz; (f) Região cavitada, mostrando detalhes dos danos sofridos pela matriz.

Comparando as fotos apresentadas nas **figuras 4.48-d e 4.48-e**, pode-se verificar que isto de fato aconteceu. A fase ordenada está isenta de danos enquanto que o contorno está totalmente danificado. Apenas com o acúmulo de danos é que tem início o arrancamento de fase ordenada.

No caso do STELLITE é possível verificar a concentração de danos na região dos carbonetos eutéticos (**figura 4.49-b e c**). Já na **figura 4.49-c** é possível verificar grande deformação na matriz, demonstrada pela presença de bandas de deformação (que talvez sejam maclas de deformação). Entretanto, esta deformação da matriz não é suficiente para levá-la ao colapso.

Verifica-se a concentração de danos na interseção de maclas de deformação na matriz com a interface entre carbonetos e matriz. Aparentemente nestas regiões acontece a nucleação de trincas nos carbonetos e sendo estes mais grosseiros, estas trincas se propagam levando à ruptura localizada destes carbonetos (**figura 4.49-d**). Por outro lado, carbonetos mais finos são constrangidos pela matriz e não sofrem perda de massa (**Figura 4.49-e e f**). Além disso, os danos ocorrem preferencialmente nos carbonetos de cromo, em cor cinza. Os carbonetos de tungstênio, aparentemente estão isentos de dano.

Os resultados obtidos para o STELLITE estão de acordo com a literatura, na qual está definido que o controle da resistência à erosão por cavitação é feito pela microestrutura dos carbonetos [147]. Aspectos como a morfologia, fração volumétrica e área de interface entre carbonetos e matriz determinam o comportamento. As ligas com composição semelhantes e dureza relativamente altas e próximas podem ter comportamentos sob cavitação completamente distintos, se numa delas existirem carbonetos aciculares. Neste caso a perda de massa pela quebra de carbonetos e pela nucleação de defeitos na interface destes carbonetos com a matriz governa os danos por cavitação. Entretanto, mostram [147] ainda que ligas com menor teor de carbono, e por conseqüência, a menor fração volumétrica de carbonetos apresentam resistência à cavitação similar àquelas com maiores frações de carbonetos. Com a diferença que enquanto nas primeiras o controle do dano se dá pela intersecção de maclas de deformação, nas segundas o controle se dá pela interface carboneto/matriz e quebra dos carbonetos.

FIGURA 4.49 – Liga STELLITE. (a) Isenta de Cavitação; (b) (c) e (d) Região cavitada com diferentes aumentos; (e) e (f) Região cavitada, mostrando detalhes dos danos sofridos pela matriz e pelos carbonetos.

Como se tem tempos distintos de ensaio e também diferentes respostas à cavitação do ponto de vista dos diferentes entes microestruturais para cada uma das ligas, novos ensaios são necessários para se verificar se os tempos de encubação e se as taxas de desgaste das duas ligas são compatíveis. Espera-se verificar, dada a sensível degradação da matriz, um menor tempo de encubação do processo de erosão por cavitação e, provavelmente, um estágio linear de perda de desgaste mais acentuado para a liga NICRALC, se comparado ao STELLITE. Cabe investigar se o

comportamento global, em que os distintos estágios de desgaste se manifestem, se é que se manifestarão, é muito distinto entre as ligas.

4.8.5 EROÇÃO-OXIDAÇÃO

As **tabelas 4.11 e 4.12** mostram, respectivamente, os resultados de variação da rugosidade (R_a) e da variação de massa após os ensaios das ligas ensaiadas neste trabalho. Estes mesmos resultados estão apresentados nas **figuras 4.50 e 4.51**.

Tabela 4.11 – Variação da rugosidade R_a [μm] medida na região de máxima velocidade de impacto, das amostras de erosão, ensaiadas a temperatura ambiente, a 300, a 600 e a 800°C.

T [°C]	Variação da rugosidade ΔR_a [μm]*								
	Ligas								
	C1	OSP	C5-1 BF	C5-2 BF	C5-1 TT	C5-2 TT	STELLITE	FOFO-R	FOFO-TR
25	0,170	0,16	0,195	0,175	0,127	0,178	0,130	0,332	0,274
300	0,200	0,29	0,206	0,244	0,184	0,175	0,220	0,422	0,259
600	0,320	0,24	0,283	0,318	0,263	0,284	0,230	0,933	0,802
800	0,440	0,400	-	-	-	-	0,480	-	-

* ΔR_a é a diferença entre os valores de rugosidade R_a antes e depois do ensaio, ou seja, trata-se do ganho de rugosidade durante o ensaio.

Tabela 4.12 – Variação de massa das amostras de erosão ensaiadas a temperatura ambiente, a 300, 600 e 800°C.

T [°C]	Variação de massa após os ensaios de erosão [mg/m^2]								
	Ligas								
	C1	OSP	C5-I BF	C5-II BF	C5-I TT	C5-II TT	STELLITE	FOFO-R	FOFO-TR
25	-0,6164	-0,8	11,2268	5,8563	9,3617	24,5407	8,6679	40,0359	32,0077
300	-0,2060	-0,4	17,7430	22,2340	21,5169	9,3828	-	21,7242	18,8080
600	6,5858	-	23,8276	20,9764	12,2633	14,5070	203,6631	29,4808	24,4713
800	55,7971	315,0	-	-	-	-	357,8499	-	-

Como pode se verificar, de maneira geral os danos causados à superfície das amostras, aqui representado pelo aumento da rugosidade, é relativamente similar nos casos do STELLITE e das ligas NICRALC. No caso do ferro fundido, verifica-se:

i) os danos causados são relativamente mais severos em todas as temperaturas que

as demais ligas e ii) as amostras no estado recozido apresentam danos ligeiramente superiores que as amostras temperadas e revenidas.

Esta mesma consideração, feita agora a partir da variação de massa, não permite estabelecer uma correlação tão direta. Neste caso são verificadas diversas tendências para as diferentes ligas. Existem algumas discrepâncias, como no caso do STELLITE ensaiado a 300°C, que experimentou ganho de massa. Além disso, as amostras das ligas C5-2, FOFO-R e FOFO TR experimentaram uma menor perda de massa nos ensaios a 300°C, em comparação com as demais temperaturas.

A perda de massa relativamente menor observada nas ligas NICRALC, principalmente da liga C1 em todas as temperaturas, se deve em tese às diferenças das cinéticas de oxidação e das resistências dos óxidos formados. Portanto, o processo é largamente controlado pela oxidação das amostras. Uma demonstração de que a dureza não exerce papel fundamental no processo erosivo pode ser obtida analisando-se os resultados apresentados pelos ferros fundidos. Estes materiais sofrem mais danos e perdem mais massa que todas as demais ligas na temperatura ambiente, em que pese sua maior dureza, independentemente da condição de tratamento térmico.

Atribuir o comportamento dos ferros fundidos à menor tenacidade à fratura apresentada, da ordem de 21 MPa.m^{1/2} na temperatura ambiente, portanto muito menores que os demais materiais, não encontra coerência com a avaliação das superfícies erodidas. Nas amostras, tanto temperadas e revenidas quanto apenas recozida, verifica-se que o mecanismo operante na erosão é a deformação plástica e microcorte (**figura 4.52**).

Ou seja, o processo erosivo demonstra não estar associado à perda de material por fratura frágil, mesmo no caso de um material frágil como os ferros fundidos. Obviamente que este raciocínio só tem validade considerando-se ensaios na temperatura ambiente.

Comparando-se os aspectos das superfícies erodidas das ligas NICRALC e STELLITE (**figura 4.52**), observados por MEV/ER, verifica-se que o que define as diferenças de comportamento entre as ligas é a formação e resistência mecânica dos filmes de óxidos. Verifica-se à temperatura ambiente pontos cinza escuros que

correspondem à incrustação de Al_2O_3 , aparentemente mais acentuada nas amostras de STELLITE.

Nos ensaios a 600 e 800°C, verifica-se que os STELLITE apresentam forte quebra do filme de óxido. No caso das ligas NICRALC, verifica-se que existe uma perda de camada de óxido nos ensaios a 600°C e a consolidação do filme de óxido nos ensaios a 800°C. Este resultado está coerente com o comportamento verificado nos ensaios de oxidação isotérmica [148], nos quais o STELLITE apresentou camadas de óxidos pouco resistentes, com forte descamação.

Figura 4.50 – Variação da Rugosidade Ra, após os ensaios de erosão-oxidação em diferentes temperaturas por 5h.

Na **figura 4.53**, as regiões brancas correspondem a matriz exposta e as regiões cinza-escuro correspondem a camadas de óxidos que ainda não foram removidas pelas partículas erosivas. As perdas de massa relativamente próximas das ligas NICRALC e dos FOFOS, podem ser decorrência destes materiais apresentarem camadas de óxido mais resistentes quando ensaiadas em temperaturas acima da ambiente (**figura 4.54**). A **figura 4.61**, do próximo item, mostra com mais detalhe esta afirmação. Enquanto o ferro fundido e a liga NICRALC apresentam filmes de óxidos relativamente densos e aderentes, em contraposição, o

STELLITE forma camadas de óxidos frágeis e pouco aderentes que sofrem descamação.

(a)

(b)

Figura 4.51 – Perda de massa [mg/m^2] e variação da rugosidade R_a (μm), após os ensaios de erosão oxidativa em diferentes temperaturas por 5h. (a) Ensaios a 600°C ; (b) detalhe dos resultados para as ligas NICRALC C1, NICRALC OSP e STELLITE a 600 e 800°C .

FIGURA 4.52 – Aspecto da superfície erodida a 600°C por 5 h. (a) Fofo recozido ensaiado a 600°C; (b) Fofo temperado e revenido. MEV-ES, 2000X.

De maneira geral, verifica-se que a rugosidade R_a das superfícies erodidas aumenta linearmente com o aumento da temperatura nas velocidades mais baixas de impacto, e com a velocidade de impacto nos ensaios a 600°C (**figuras 4.55 e 4.56**). Comparando as diferentes ligas verifica-se que, de forma geral, o STELLITE apresenta menor variação de rugosidade nas diferentes situações de ensaio. Este comportamento está de acordo com o demonstrado na **figura 4.55**. No caso dos ferros fundidos, experimenta maiores danos na superfície o convencional no estado recozido, relativamente ao FOFO OSP no estado bruto de deposição.

Na **figura 4.57**, verifica-se forte deformação plástica das superfícies erodidas a 600°C por 5 h na velocidade máxima. Nota-se que a alta velocidade de impacto e o maior número de impactos fez com que a camada de óxido formada fosse destruída, como demonstram as imagens com elétrons retro-espalhados em MEV. Na **figura 4.53**, que trata da erosão a 600°C na menor velocidade, observa-se a presença muito maior de filme de óxido. Em linhas gerais, nas velocidades mais moderadas, em tese, a presença de óxido pode atuar para reduzir o processo erosivo, enquanto que em velocidades mais severas pode acelerar o processo através de uma sequência repetitiva de eventos: formação de filme de óxido seguida de remoção deste, de forma a incrementar a perda de material.

FIGURA 4.53 – Morfologia das superfícies erodidas das ligas NiCrAlC (a, c, e) e Stellite (b, d, f), ensaiadas a 25, 600 e 800° por 5h. Imagens por MEV/ER.

(a)

(b)

(c)

FIGURA 4.54 – Morfologia das superfícies erodidas por 5h. (a) Fofo TR a 600°C. (b) Liga NICRALC e (c) STELLITE a 800°C Imagens por MEV/ES.

(a)

(b)

(c)

FIGURA 4.55 – Variação da rugosidade Ra (µm) com a temperatura de ensaio. (a) V1B; (b) V1M; (c) V1A.

Na **figura 4.58** está apresentada com mais detalhes a superfície erodida. Pode-se verificar que, no caso das ligas NICRALC 05 e 13, ocorre deformação plástica severa nos ensaios a 600°C sob velocidade de impacto da ordem de 29,0 m/s. Do ponto de vista das características das superfícies erodidas de superligas, Mishra *et al.* [149] mostram que tanto para baixos ângulos de impacto quanto para 90°, o mecanismo dominante é a perda de massa pelo mecanismo de extrusão e forjamento. Neste caso, tem-se inicialmente a formação de “lips” e platôs que, com a continuidade do processo de impacto, serão arrancados por acúmulo de danos. Este

processo parece ser mais acentuado nas ligas NICRALC 13 e ferro fundido branco convencional temperado e revenido. No caso do ferro fundido, verifica-se, de maneira mais clara, a existência de trincas.

(a)

(b)

(c)

FIGURA 4.56 – Variação da rugosidade Ra (μm) com a velocidade de ensaio a 600°C. (a) Ligas NICRALC 5-1 e 5-2; (b) Ferros fundidos; (c) Ligas NICRALC 05, 07, 10, 13 e OSP e STELLITE.

(a)

(b)

(c)

(d)

FIGURA 4.57 – Aspecto das superfícies erodidas das ligas NICRALC 05 (a) (b) e 13 (c) (d), STELLITE (e) (f), e FOFO OSP BD (g) (h). Na coluna da direita temos imagens produzidas por elétrons secundários, e na da esquerda imagens por elétrons retro-espalhados. As regiões em preto são óxidos remanescentes.

FIGURA 4.58 – Aspectos da morfologia superficial das amostras erodidas: (a) e (b) liga NICRALC 05, (c) e (d) STELLITE, e (e) e (f) Fofo T. Imagens obtidas por MEV com detectores de elétrons secundários (ES) e elétrons retro-espalhados das mesmas áreas.

Do ponto de vista da seção transversal das amostras de erosão (**figura 4.59**), verifica-se a existência de três eventos principais na região de processo: i) no caso do STELLITE, tem-se a presença de deformação plástica e trincas na matriz, sendo pouco evidente a presença de danos concentrados nos carbonetos; ii) no caso do

ferro fundido convencional, tem-se uma região de processo muito mais complexo, que apresenta trincamento dos carbonetos, oxidação mais acentuada e trincamento mais acentuado que o STELLITE; iii) no caso da liga NICRALC 13, tem-se a presença de trincas nos carbonetos de cromo. Tanto no caso do STELLITE quanto no caso da liga NICRALC 13, tem-se uma superfície erodida mais regular em comparação com o ferro fundido. Aparentemente, esta diferença está associada à maior oxidação da liga ferrosa em comparação com as demais.

Os resultados de perda de massa obtidos nos experimentos realizados a 600°C utilizando-se as três velocidades possíveis do equipamento (tiradas no centro de gravidade das amostras ensaiadas – 6,5; 13,0; 26,0 m/s) estão sintetizados na **figura 4.60**. Verifica-se que, de maneira geral, todos os materiais avaliados, aí incluídas as ligas NICRALC, apresentam comportamento similar do ponto de vista da perda de massa quando o ensaio é realizado na velocidade menor.

Em seguida, verifica-se que o aumento da velocidade eleva fortemente a perda de massa no caso dos diferentes ferros fundidos. O STELLITE, por sua vez, mostra resistência compatível com as ligas NICRALC até a condição de velocidade intermediária (13,0 m/s), passando, entretanto, a apresentar forte perda de massa quando ensaiado na velocidade mais alta (26,0 m/s).

As diversas ligas NICRALC, por sua vez, apresentaram um aumento da perda de massa com a velocidade praticamente linear e bem comportado, não apresentando transição clara, como no caso das ligas STELLITE e ferros fundidos. Fica claro que nas condições mais severas de desgaste, as ligas NICRALC se mostram como uma outra classe de materiais. Aqui nos parece razoável estabelecer que a resistência mecânica e durezas mais elevadas, associadas à maior resistência à oxidação das ligas NICRALC, são determinantes para garantir sua maior resistência à erosão nas condições mais severas de ensaios.

FIGURA 4.59 – Seção transversal de corpos-de-prova de erosão-oxidativa das ligas NICRALC 13, FOFO CONV TT e STELLITE. MEV Elétrons Retro-Espalhados em amostra embutida em resina a frio, sem ataque, recoberta com ouro.

Parece fundamental notar que a avaliação do desgaste através das medidas da rugosidade R_a (μm), apresenta importantes limitações. Como se pode verificar nas **figuras 4.55 e 4.56**, não se pode estabelecer uma distinção clara entre os comportamentos das diferentes ligas ensaiadas utilizando-se este parâmetro. Por outro lado, quando o processo de erosão é avaliado através da variação de massa, como mostrado na **figura 4.60**, pode-se verificar que existe uma clara distinção entre os materiais avaliados.

FIGURA 4.60 – Variação da Perda de massa com a velocidade de ensaio de erosão-oxidativa a 600°C por 5 horas das ligas NICRALC, STELLITE e FOFOs.

Resumidamente, pode-se estabelecer que os ensaios de erosão oxidativa apresentaram os seguintes resultados principais:

- Na condição menos severa a perda de massa é da mesma magnitude para todas os materiais.
- Na condição intermediária, os ferros fundidos se distinguem, apresentando maior perda de massa.

- Na condição de erosão mais severa as Ligas NICRALC se constituem uma classe distinta dos FOFOs e do STELLITE. Nesta condição de maior severidade de erosão ocorre a incrustação de partículas e o filme de óxido mostra não ter resistência suficiente para interferir na erosão, sendo completamente removido. Neste caso, a resistência mecânica e a dureza do material passam a governar a resistência à erosão e desta forma, está justificada a grande diferença de resistência apresentada pelas Ligas NICRALC.

4.9 – ESTABILIDADE SUPERFICIAL

4.9.1 - OXIDAÇÃO.

4.9.1.1 – I SÉRIE DE EXPERIMENTOS

Os resultados de oxidação em termobalança indicam que o STELLITE apresenta menor acúmulo de massa e taxa de oxidação semelhante às da liga NICRALC a 700°C (**figura 4.61**). Por outro lado, o STELLITE apresenta camadas de óxido menos aderidas, com indícios de ocorrência de descamação (**figura 4.62**). Essa descamação explica o fato de que em temperaturas maiores o STELLITE apresenta oxidação bem mais acentuada que a NICRALC, uma vez que novas superfícies ficam expostas com o destacamento do óxido superficial. Uma das hipóteses para explicar este fato está na fragilidade do filme de óxidos formado por $\text{NiO} + \text{W}_3\text{O}$. As camadas de óxidos da liga NICRALC mostraram-se mais aderentes e só apresentou descamação no ensaio a 1000°C.

De acordo com Lee *et al.* [150], nos primeiros estágios de oxidação de ligas Ni-Al formam-se pequenas ilhas de óxidos, na forma de *wiskers*, identificados como a fase monoclínica metaestável $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Posteriormente, esta fase metaestável se transforma na fase estável $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. A morfologia da camada de óxido da liga NICRALC apresenta os citados *wiskers* (**figura 4.63**). Estudos por difração de Raios-X, ora em andamento, poderão confirmar a presença da fase metaestável.

Foi verificado nos ensaios realizados a 1000°C o fenômeno de perda de massa da liga NICRALC C1. Esta perda de massa foi atribuída a uma possível

evaporação do óxido CrO_3 , que, de acordo com a literatura, ocorre a temperaturas acima dos 950°C [62].

FIGURA 4.61 – Ganho de massa com o tempo a 700, 850 e 900°C das ligas NICRALC e STELLITE em ensaio de oxidação com duração de 5 h.

FIGURA 4.62 – Aspectos da morfologia da camada de óxidos na liga STELLITE após ensaios de oxidação por 5 h a 700°C (a), 850°C (b) e 900°C (c).

FIGURA 4.63 – Aspectos da morfologia da camada de óxidos na liga NICRALC C1, após ensaios de oxidação por 5 h a 700°C (a), 850°C (b) e 900°C (c).

Os resultados obtidos nos ensaios realizados em forno convencional estão apresentados na **tabela 4.13** e demonstrados na **figura 4.64**. Verifica-se aí que, como esperado, as amostras apresentam maior ganho de massa à medida que aumenta a temperatura e o tempo de exposição. Verifica-se que a 600°C tem-se um crescimento linear do ganho de massa e nas temperaturas mais elevadas verifica-se um comportamento parabólico da oxidação.

De acordo com a **figura 4.65**, só ocorre formação de camada contínua de óxido em temperaturas mais elevadas. No caso da amostra oxidada a 800°C por 24 horas verifica-se apenas a presença de “ilhas” de óxidos. Interessante notar que estas “ilhas” de óxidos se mostram mais profundas que as camadas contínuas verificadas nos ensaios em temperaturas mais elevadas. Provavelmente a evaporação do CrO_3 da camada de óxido tenha contribuído para esse fato.

Tabela 4.13 – Ganho de massa de amostras NICRALC oxidadas em diferentes temperaturas e tempos.

Tempo [h]	Tempo [s]	Área [cm ²]	Ganho de Massa [mg]	Ganho de Massa/Área [mg/cm ²]
600 °C				
6	21600	1,18	0,70	0,592
24	86400	1,21	0,70	0,580
54	194400	1,08	1,20	1,115
72	259200	1,17	1,50	1,282
800 °C				
6	21600	1,18	0,90	0,761
24	86400	1,21	1,80	1,491
72	259200	1,17	2,40	2,052
1000 °C				
6	21600	1,18	1,10	0,930
24	86400	1,21	2,70	2,237
72	259200	1,21	3,80	3,148

Figura 4.64 – Ganho de massa de amostras NICRALC oxidadas em diferentes temperaturas e tempos.

Na **figura 4.66** fica evidenciada a presença de uma camada complexa de óxidos. A camada fina em cinza de tom mais escuro que aparece na interface camada de óxido metal base é rica em Al, segundo análise por EDS, indicando a precipitação aí de óxido de Al. Importante notar que mesmo em tempos longos de tratamento até 1000°C não se verificou profunda oxidação interna, apenas seu início na interface matriz-carboneto (**figura 4.67**). Uma oxidação interna profunda foi verificada indiretamente em amostras solubilizadas a 1200°C por 72 h em atmosfera dinâmica de Ar.

Também na **figura 4.67**, pode-se ver uma outra característica importante verificada na liga NICRALC C1, submetida aos ensaios de oxidação ao forno (atmosfera natural), e pode determinar o mecanismo que governa a resistência à oxidação desta liga. Trata-se da existência de uma camada sub-adjacente à camada de óxido que apresenta baixo teor de Al. Microestruturalmente se tem uma camada contínua de fase γ . Esta camada tem em torno de 10 μm de profundidade.

A morfologia da camada de óxidos está de acordo com o proposto por Wasielewski e Rapp [65] para ligas à base de Ni que apresenta teores relativamente baixos tanto de Cr quanto de Al.

FIGURA 4.65 – Aspectos da camada de óxidos presente na liga NICRALC. (a) e (b) liga tratada a 1000°C por 72 h; (c) e (d) liga tratada a 800°C por 24h.

FIGURA 4.66 – Avaliação das espécies presentes na camada de óxido na liga NICRALC C1. Análises por MEV/EDS indicam a presença óxido de Ni (NiO) na superfície externa, de Espinélio na zona intermediária, e óxido de Al (Al₂O₃) na interface substrato (material) camada de óxido).

FIGURA 4.67 – Aspecto da superfície oxidada da liga NICRALC C1 ensaiada ao forno (atmosfera natural) por 72 h, mostrando no detalhe superior o início da oxidação interna na interface carboneto-matriz γ/γ' .

4.9.1.2 – II SÉRIE DE EXPERIMENTOS

Do ponto de vista da cinética de oxidação, pode-se verificar na **figura 4.68** a seguir que de maneira geral a liga NICRALC 05 tem cinética de oxidação mais acelerada nas temperaturas de 800 e 900°C e, por outro lado, menor a 1000°C. O que pode explicar este comportamento é o fato de que esta liga apresenta, entre todas as ligas estudadas, o menor teor de Cr e o maior teor de Al. Desta forma, como

mostrado na literatura [71], o Cr controla a oxidação em temperaturas mais baixas, enquanto que o Al controla a oxidação em temperaturas mais elevadas.

(a)

(b)

(c)

FIGURA 4.68 – Ganho de massa com o tempo de ensaio das ligas NICRALC oxidadas a 800°C (a), 900°C (b) e 1000°C (c) por 24 horas.

A influência do Si pode ser avaliada comparando-se as ligas NICRALC 5-1 (sem Si) e 5-2 (com Si), que se diferem praticamente apenas pelo teor de Si. De maneira geral, pode-se afirmar que a liga com Si mostrou ganho de massa sempre menor nas três temperaturas estudadas.

O surgimento desta camada empobrecida em Al pode ter consequências importantes para o comportamento mecânico de um componente fabricado em ligas NICRALC, uma vez que teremos na superfície um microconstituente que apresenta baixa resistência mecânica em temperaturas elevadas. Por outro lado, o fato de que, para as condições de ensaio aplicadas, não ter se verificado a presença de oxidação interna em grande escala, mostra uma camada de óxido bastante aderida e compacta.

4.9.2 - ENSAIOS DE CARBURAÇÃO

Os aspectos morfológicos dos fenômenos ocorridos no ensaio de carburação a 1000°C por 100 h estão apresentados na **figura 4.69**. Aí ficam evidenciadas as diferenças de comportamento entre as ligas à base de Ni, o STELLITE e a liga ferrosa HP45 usada como referência. Enquanto o STELLITE e as ligas ferrosas apresentam o

clássico comportamento de terem aumentadas as suas frações volumétricas de seus carbonetos [72, 151] (**Figura 4.70**), as ligas a base de Ni apresentam um mecanismo distinto, caracterizado pela formação de um depósito de carbono (coque) na superfície das amostras, seguido de uma zona de fragmentação que apresenta diminuição de Cr e de Al (**figura 4.71**). De qualquer forma, verifica-se que o STELLITE apresenta profundidade de carburação mais acentuada dentre todas as ligas.

FIGURA 4.69 - Aspecto Geral da microestrutura de ligas submetidas ao ensaio de carburação por 100 h a 1000°C. (a) NICRALC C1-I; (b) NICRALC 5.2 (com adição de Si); (c) STELLITE e (d) liga ferrosa de referência. Vista de topo das amostras cortadas transversalmente – MEV/ES.

Na **tabela 4.14** estão apresentados os valores das profundidades das camadas carburadas, da espessura do depósito de carbono, do aumento percentual do diâmetro e de ganho de massa percentual das ligas ensaiadas. Estes mesmos

resultados estão apresentados na **figura 4.72**. Verifica-se que nem sempre os ganhos de massa crescem com a temperatura de ensaio.

Tabela 4.14 – Ganho de massa das Amostras de Carburação após 100 h de ensaio nas temperaturas de 900, 1000 e 1100°C.

Liga	Camada de Fragmentação [μm]	Depósito de Carbono [μm]	Camada Total [μm]	Ganho de Massa [%]
900° C – 100 h				
NICRALC 05	3,08 +/- 0,67	0.00	3,08	0.22
NICRALC 07	7,13 +/- 3,09	0.00	7,13	0.09
NICRALC 13	13,12 +/- 5,62	13,05 +/- 5,69	26,17	0.83
NICRALC 5.1	0,00 +/- 0,00	0.00	0,00	0.13
NICRALC 5.2	3,37 +/- 0,55	3,19 +/- 1,09	6,56	0.06
NICRALC 4.1	-	-	-	-
NICRALC 4.2	6,08 +/- 1,50	3,24 +/- 2,32	9,32	0.07
NICRALC CI	-	-	-	-
STELLITE	404,80 +/- 82,32	0.00	404,80	0.57
HP45	351,01 +/- 72,91	9,51 +/- 10,13	360,52	0.62
1000° C – 100 h				
NICRALC 05	16,42 +/- 16,26	43,71 +/- 30,71	60,13	1.69
NICRALC 07	30,52 +/- 4,29	65,42 +/- 16,43	95,94	1.47
NICRALC 13	23,62 +/- 3,19	118,65 +/- 21,15	142,27	1.75
NICRALC 5.1	33,00 +/- 2,72	75,24 +/- 26,33	108,24	1.30
NICRALC 5.2	36,80 +/- 7,10	47,77 +/- 16,26	84,57	1.01
NICRALC 4.1	35,18 +/- 6,73	68,89 +/- 22,65	104,07	1.25
NICRALC 4.2	36,51 +/- 8,19	141,82 +/- 26,56	178,33	0.33
NICRALC CI	16,23 +/- 7,13	48,61 +/- 13,87	64,84	0.67
STELLITE	1.186,79 +/- 27,87	0,00 +/- 0,00	1186,79	1.35
HP45	768,22 +/- 156,77	0,00	768,22	1.33
1100° C – 100 h				
NICRALC 05	8,63 +/- 4,15	6,88 +/- 3,32	15,51	0.32
NICRALC 07	23,54 +/- 3,35	6,92 +/- 2,32	30,46	0.25
NICRALC 13	25,24 +/- 9,36	10,04 +/- 4,31	35,28	2.00
NICRALC 5.1	12,04 +/- 6,26	7,22 +/- 3,55	19,26	0.35
NICRALC 5.2	31,44 +/- 12,21	0,00 +/- 0,00	31,44	0.32
NICRALC 4.1	10,68 +/- 7,42	3,08 +/- 1,58	13,76	0.12
NICRALC 4.2	12,62 +/- 6,64	28,68 +/- 23,91	41,30	0.17
NICRALC CI	48,02 +/- 12,44	0,00 +/- 0,00	48,02	0.46
STELLITE	3.000,00 +/- 0,00	0,00 +/- 0,00	3.000,00	2.60
HP45	1.468,44 +/- 115,60	28,58 +/- 12,74	1.497,02	2.90

FIGURA 4.70 – Aspectos microestruturais da camada carburada típica da liga STELLITE. (a) vista geral; (b) detalhe da zona próxima à superfície. Vista de topo das amostras cortadas transversalmente.

FIGURA 4.71 – Aspectos microestruturais da camada carburada típica das ligas NICRALC C1 a 1000°C por 100 h. (a) Vista geral da camada; (b) detalhe da camada mostrando os três estratos; (c) detalhe em maior aumento de (b); d) detalhe da zona de fragmentação. MEV.

Os ensaios realizados a 1000°C para a maioria das ligas NICRALC, apresentam um ganho de massa maior que nas demais devido à formação um depósito de carbono bastante aderente e mais espesso, enquanto que nos ensaios a 900 e 1100°C as amostras funcionaram apenas como substrato de precipitação do carbono, que não se mostrou aderido à superfície das amostras, destacando-se facilmente durante o processo de limpeza das mesmas, exceto no caso da liga NICRALC 13. O fato de as ligas NICRALC formarem depósitos mais espessos e aderentes a 1000°C tem paralelo na literatura [152], cuja análise termodinâmica apresentada indica que a 1000°C é uma temperatura crítica, abaixo da qual uma mistura de oxidação e carburação controla o processo e acima da qual, a maior solubilidade de carbono no substrato diminui a formação do depósito.

FIGURA 4.72 – Variação do ganho de massa decorrente da carburação para as diferentes ligas estudada com as temperaturas de ensaio por 100 h em ambiente redutor ($a_c > 1$).

Além do aspecto microestrutural, medidas de microdureza ($HV_{0.05}$) (figura 4.73) da matriz indicam um endurecimento até profundidades bastante mais acentuadas que as verificadas para a zona de fragmentação nas ligas NICRALC. Este resultado, acrescido de medições do teor de carbono por WDS (figura 4.74),

mostra que além do depósito de grafite e da zona de fragmentação existe uma zona de difusão do carbono. Verificou-se na zona de fragmentação de algumas ligas uma forte perda de dureza, como no caso da liga NICRALC 13 ensaiada a 1000°C. As ligas STELLITE e HP45 apresentam resultados de profundidade de camada obtidos por microdureza bastante coerentes com aqueles obtidos por metalografia quantitativa. Nas ligas NICRALC por sua vez, pode-se estimar valores de profundidade da zona de difusão que variam entre 100 e 300 μm , se levarmos em conta o resultados de WDS e de Microdureza, a depender da liga. Este cenário é mais bem definido no caso da liga NICRALC 05, ou seja, a que apresenta o menor teor de carbono em sua composição. De qualquer forma é importante salientar que não se verificou, ao contrário das ligas STELLITE e HP45, aumento na fração volumétrica de carbonetos nas ligas NICRALC, indicando alta solubilidade de carbono no intermetálico nas temperaturas de ensaio, especialmente a 1100°C. Os resultados verificados por WDS dos teores de carbono obtidos para liga 13 a 1100°C.

(a)

(b)

(c)

FIGURA 4.73 - Avaliação da profundidade da camada carburada através de medições de microdureza da matriz. (a) Liga HP45 (SC-X); (b) STELLITE; (c) Liga NICRALC 13.

FIGURA 4.74 – Avaliação do teor de carbono com a profundidade através de MEV/WDS das ligas NICRALC 05 e 13, tratadas a 900 e 1000°C respectivamente.

Morfologicamente, o processo verificado nas ligas NICRALC lembra um dos mecanismos previstos na literatura para o “*metal dusting*” [153]. Entretanto, esta afirmação está limitada no fato de que os dados apresentados naquele trabalho se referem a outras condições experimentais, além do fato de que o fenômeno do “*metal dusting*” ser característico de temperaturas de ensaios geralmente abaixo de 800°C.

De qualquer forma, a presença de partículas de matriz dispersas no depósito de carbono e a interpenetração deste depósito com a região empobrecida em Al, mostram um mecanismo que se aproxima do mecanismo proposto para “*metal dusting*”, que envolve a fragmentação do substrato pela grafitação do carbono em saturação na matriz, sem envolver uma etapa intermediária de formação de carbonetos (naquele caso de M_3C , conforme previsto na **figura 4.75-a**), que posteriormente sofrerá decomposição, levando à formação eutetóide de grafita e matriz.

FIGURA 4.75 – Modelos de mecanismos para a ocorrência do “*metal dusting*”, segundo Szakálos [153]. (a) Tipo I, em que se verifica a fragmentação da matriz pela decomposição do M_3C . (b) Tipo II, em que se verifica a fragmentação da matriz pela grafitação do carbono em saturação nesta mesma matriz.

Este modelo é uma adaptação do modelo proposto por Szakálos [153], para a o Fe puro, mas que, segundo o autor, poderia se aplicar a ligas à base de Ni, em situações onde não está prevista a formação de camada de óxido (ambiente altamente redutor, como no caso deste trabalho) nem a precipitação de carbonetos,

somada à solubilidade do carbono no Ni e forte ação catalítica para a precipitação da grafita.

Diante das constatações experimentais, principalmente dos aspectos morfológicos do processo de carburação das ligas NICRALC, propõe-se um modelo tentativo que correlaciona a atividade do carbono com a morfologia do processo de carburação (**Figura 4.75-b**).

Portanto, diante dos resultados encontrados neste trabalho pode se resumir o comportamento sob carburação das ligas avaliadas:

- A ligas HP45 e STELLITE apresentaram mecanismos de carburação clássicos, isto é, verificaram um aumento na fração volumétrica de seus carbonetos.
- As ligas NICRALC experimentaram um fenômeno morfológicamente similar ao descrito na literatura para o “metal dusting” do tipo II, no qual a fragmentação da matriz se dá pela grafitização do carbono em saturação nesta mesma matriz.
- De maneira geral, as ligas NICRALC apresentaram profundidades afetadas pela carburação menores que as demais ligas e não foram verificadas influências mensuráveis da adição do Fe e do Si sobre o comportamento das ligas.
- Novos estudos são necessários para se compreender mais precisamente os fenômenos de carburação verificados nas ligas NICRALC, no que diz respeito à formação do depósito de carbono e da zona de fragmentação.

5 - CONCLUSÃO

Os resultados deste trabalho permitiram chegar às seguintes conclusões:

1 - Em relação às características microestruturais das ligas NICRALC:

- As ligas NICRALC apresentaram variado leque de possibilidades, sendo possível obter estruturas hipoeutéticas, eutéticas e hipereutéticas, com diferentes respostas a esforços mecânicos e ao desgaste.
- A descrição da seqüência de solidificação ainda não está totalmente elucidada, mas foi demonstrado pelos diversos métodos de análise microestruturais que ocorreu precipitação de dois carbonetos de cromo diferentes, em todas as composições estudadas. Na ligas NICRALC 13 predominou o carboneto do tipo M_3C_2 , enquanto que nas demais predominou o carboneto do tipo M_7C_3 .

2 - Em relação ao comportamento mecânico das ligas NICRALC verificou-se que:

- Estas apresentaram comportamento clássico típico da fase ordenada, ou seja, tiveram suas resistências ao escoamento e suas durezas aumentadas ou mantidas com o aumento da temperatura de ensaio.
- Os maiores teores de carbono estão associados a máximos de resistência mais elevados e em temperaturas mais baixas.
- Nos ensaios realizados em temperaturas acima de 800°C verificou-se uma tendência de convergência dos resultados de resistência ao escoamento, indicando amolecimento dos carbonetos de cromo.
- De maneira geral, as ligas NICRALC apresentaram menor resistência mecânica e menor dureza que o STELLITE na temperatura ambiente. Por outro lado, em temperaturas a partir de 600°C, mostraram-se mais resistente que esta liga.

3 - Em relação à resposta aos tratamentos térmicos verificou-se que:

- As ligas NICRALC solubilizadas e envelhecidas tendem a apresentar menor resistência mecânica que na condição bruta de fundição nas diferentes condições de ensaio.

4 - Em relação à resistência ao desgaste pode-se concluir que:

- Nos ensaios de abrasão, deslizamento alternado e deslizamento lubrificado FALEX realizados na temperatura ambiente, a liga STELLITE, apresentou maior resistência que as ligas NICRALC, independente dos teores de carbono e da condição de tratamentos térmicos destas. As ligas NICRALC 07 e 10, com distribuição eutética de carbonetos, apresentaram a maior resistência entre as ligas NICRALC e resultados similares aos apresentados pelo STELLITE.
- Nos ensaios de erosão, em temperaturas elevadas, as ligas NICRALC se comportaram melhor do que as demais, inclusive do que o STELLITE, quando ensaiadas a 600°C na velocidade de impacto mais elevada. Neste caso, as diferentes ligas NICRALC se apresentaram como uma classe de material distinta e melhor do que as outras ensaiadas. O teor de carbono aparentemente não afeta a resistência à erosão.
- Nos ensaios de abrasão e de deslizamento lubrificado bloco-sobre-anel verificou-se que as ligas NICRALC com estrutura eutética apresentaram melhor resistência ao desgaste do que as ligas hipoeutéticas e hipereutéticas, devido à dispersão mais homogênea dos carbonetos.

5 - Em relação aos ensaios de tenacidade à fratura pode-se concluir que:

- A metodologia chevron não se mostrou plenamente adequada para a determinação da tenacidade à fratura das ligas NICRALC. Dentre as limitações verificadas o tamanho dos corpos de prova mostrou-se aquém dos valores exigidos pelos fundamentos da mecânica da fratura elástico-linear para o comportamento mecânico apresentado.
- Evidências de fenômenos inelásticos como o crescimento de diversas frentes de trinca levaram a valores do parâmetro de plasticidade “p” em muitos casos bastante superiores aos estabelecidos como aceitáveis pela Norma ASTM E1304.
- Ensaios em que os valores de “p” se mostraram da ordem de 0,30 foram tomados como parcialmente válidos, a partir dos quais se estabeleceu um valor de tenacidade condicional.
- Não foram verificadas evidências de correlação entre os resultados de tenacidade à fratura e o comportamento sob desgaste, especialmente sob erosão.

6 - Em relação aos ensaios de oxidação pode-se afirmar que:

- As ligas NICRALC apresentaram melhor desempenho que as demais ligas de comparação.
- Nas ligas NICRALC se verifica a formação de uma camada de óxido mais aderente, que retarda a oxidação, em temperaturas acima de 700°C. O STELLITE, por sua vez, apresenta uma maior cinética de oxidação em decorrência da formação de uma camada pouco aderente ao substrato.
- O mecanismo de oxidação das ligas NICRALC envolve a formação de uma camada de Al_2O_3 sobre o substrato, cuja camada adjacente é empobrecida em Al, levando à formação de uma zona constituída por γ , da ordem de 10 μm , que controla o processo de oxidação.
- A camada de óxido, além da camada empobrecida em Al, seguida da precipitação de Al_2O_3 , também apresenta uma camada de óxido complexo, constituída por NiO na camada mais externa, Cr_2O_3 e Al_2O_3 . Esta morfologia leva a crer que o primeiro óxido a se formar é sempre o NiO.

8 - Em relação aos ensaios de carburação pode-se afirmar que:

- Nas ligas NICRALC submetidas ao ensaio de carburação ocorreu uma precipitação de depósito de grafita aderida na superfície das amostras seguida de uma fragmentação da microestrutura do substrato e difusão de carbono. Esta precipitação, associada à formação da camada intermediária, aparentemente controla o processo de carburação.
- O STELLITE e o aço refratário HP45 não apresentam a formação do depósito de grafita aderida e apresentam comportamento clássico, no qual experimentam um aumento nas frações volumétricas dos carbonetos presentes.

6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante dos resultados alcançados neste trabalho avaliamos que existe a necessidade de continuidade da linha de pesquisa especialmente nos seguintes campos:

1 – Os resultados de desgaste na temperatura ambiente demonstraram que as ligas NICRALC apresentam concentração de danos na matriz, o que sugere a necessidade de se aumentar a sua resistência. Neste sentido, a avaliação da possibilidade de se introduzir uma fina dispersão de carbonetos mais estáveis como NbC e TiC, coloca-se como uma interessante nova rota de investigação.

2 – Os resultados de termodinâmica computacional em que pese os constantes avanços alcançados pelo grupo de pesquisa, indicam a necessidade de se efetivamente estabelecer os parâmetros de solubilidade do carbono na matriz e uma descrição mais efetiva do líquido.

3 – Diante dos resultados obtidos para as ligas NICRALC nos ensaios de erosão na condição mais severa abre-se uma perspectiva de uso destas ligas para recobrimento e/ou recuperação de componentes utilizados em ambientes erosivos em altas temperaturas.

4 – Continuidade dos estudos sobre a fundibilidade das ligas NICRALC, com ênfase no desenvolvimento de moldes e machos colapsáveis e a influência destes sobre a ocorrência de trincas de solidificação.

5 – Estabelecimento das constantes cinéticas e termodinâmicas do processo de oxidação das ligas NICRALC.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SAUTHOFF, G., "Intermetallics phases - materials development and prospects", *Zeitschrift fur Metallkunde*, v.80, p.337-344, maio 1989.
- [2] AOKI, K.; IZUMI, O. J. *Japan Inst. of Metals*, 43, p.38, 1979.
- [3] WHITE, C.L.; STEIN, F., "Sulfur segregation to grain boundaries in Ni_3Al and $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ alloys", *Met. Trans. A*, v.9A, p.13-22, janeiro 1978.
- [4] OGURA, T.; HANADA, S.; MASUMOTO, T.; IZUMI, O., "Grain boundary fracture of L_{12} type intermetallic compound Ni_3Al ", *Met. Trans. A*, v.16A, p.441-3, março 1985.
- [5] LIU, C.T.; WHITE, C.L.; HORTON, J.A., "Effect of boron on grain-boundaries in Ni_3Al ". *Acta Metall.*, v.33, n.2, p.213-29, 1985.
- [6] LIU, C.T.; SIKKA, V.K., "Nickel aluminides for structural use. *Journal of Metals*", v.38, n.5, p.19-21, maio 1986.
- [7] WAN, X.J.; ZHU, J.H.; JING, K.L., "Environmental embrittlement in $\text{Ni}_3\text{Al} + \text{B}$ ", *Scripta Metal. et Mater.*, v.26, p.473-77, 1992.
- [8] GEORGE, E.P.; LIU, C.T.; POPE, D.P., "Environmental embrittlement: the major cause of room-temperature brittleness in polycrystalline Ni_3Al ", *Scripta Metal. et Mater.*, v.27, p.365-70, 1992.
- [9] GEORGE, E.P.; LIU, C.T.; POPE, D.P., "Intrinsic ductility and environmental embrittlement: of binary Ni_3Al ", *Scripta Metal. et Mater.*, v.28, p.857-62, 1993.
- [10] BOND, G.M.; ROBERTSON, I.M.; BIRNBAUM, H.K., "On the mechanisms of hydrogen embrittlement of Ni_3Al alloys", *Acta Metall.*, v.37, n.5, p.1407-13, 1989.
- [11] LIU, C.T.; SIKKA, V.K.; HORTON, J.A.; LEE, E.H., "Alloy development and mechanical properties of nickel aluminide (Ni_3Al) Alloys", *Relatório do Oak Ridge National Laboratory - ORNL, Division of Materials, U.S. Department of Energy-DOE (ORNL-6483)*, agosto 1988, 55 páginas.
- [12] - LIU, C.T.; WHITE, C.L., "Dynamic embrittlement of boron-doped Ni_3Al alloys at 600°C ", *Acta Metall.*, v.35 n.3, p.643-9, 1987.
- [13] HIPPSLEY, C. A.; DeVAN, J.H., "A study of high temperature crack growth in nickel-aluminide", *Acta Metall.*, v.17, n.5, p.1485-96, 1989.
- [14] LIU, C.T.; STIEGLER, J.O., "Ordered Intermetallics", *Metals Handbook, Properties and Selection of Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials*. 10.ed. Ohio, ASM International, 1990, v.2, p.913-942.
- [15] Zhang, H., Zhang, D., Gong, S., Xu, H., Han, Y., "Thermal Cycling Behaviors of Thermal Barriers Coating on Intermetallic Compound Ni_3Al ", *Conferences on Applied Mechanics, Materials Science, Joining and Forming Process*, Paderborn, Germany, April 2002.
- [16] ORTH, J.E.; SIKKA, V.K., "Commercial casting of nickel aluminide alloys", *Advanced Materials & Processes*, p.33-6, nov. 1995.
- [17] NICKEL, "EXOTIC ALLOY FINDS NICHE", *Nickel*, Vol. 18, N°3, pp. 6, June 2003.
- [18] YANG, J.M.; CAO, W.H.; LIU, C.T., "DEVELOPMENT OF NICKEL ALUMINIDE MATRIX COMPOSITES", *Materials Science Engineering*, Vol A 107, 1989, pp. 81.
- [19] STOLOFF, N.S., "Physical and mechanical metallurgy of Ni_3Al and its alloys", *International Materials Reviews*, v.34, n.4, p.153-83, 1989.
- [20] WARD-CLOSE, C.M.; MINOR, R.; DOORBAR, P.J., "Intermetallics-matrix composites - a review", *Intermetallics*, v.4, p.217-29, 1996.
- [21] KAJIHARA, M.; HILLERT, M., "Thermodynamic evaluation of the Cr-Ni-C System", *Met.Trans. A*, v.21A, p.2777-2787, outubro 1990.
- [22] LEE, B.J. "On the stability of Cr Carbides". *Calphad*, v.16, n.2, p.121-149, 1992.

- [23] BULLOCK, E.; McLEAN, M.; MILES, D.E., "Creep behaviour of a Ni-Ni₃Al-Cr₃C₂ eutectic composite"., *Acta Met.*, v.25, p.333-344, 1977.
- [24] NEMOTO, M.; TIAN, W.H.; HAN, C.S.; SANO, T., "Dislocation-particle interactions in precipitation strengthened Ni₃Al and NiAl". In: *Structural Intermetallics*, eds. R.Darolia et al, TMS, 1993. Proceedings. p.551-560.
- [25] YOSHIMURA, H.N. e GOLDENSTEIN, H., "Compostos Intermetálicos Fundidos Brancos – WCIC' – Uma nova família de ligas para fundição resistentes a altas temperaturas". *Anais do 51º Congresso Anual da ABM*, Porto Alegre, RS, 1996.
- [26] YOSHIMURA, H.N.; MATSUBARA, Y.; GOLDENSTEIN, H., "WCI – White Cast Intermetallic Compound – A New High Temperature Foundry Material". *Acta Microscopica*. Vol.6, Supl. A, p. 174-175, September, 1997.
- [27] SILVA, Y.N.; YOSHIMURA, H.N.; GOLDENSTEIN, H., "Compostos Intermetálicos Fundidos Brancos – WCIC – Uma nova famílias de ligas para fundição – Caracterização estrutural". *Anais do 2º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais – ABM*, São Paulo, SP, 1997.
- [28] SILVA, Y. N.; MIURA, S.; YOSHIMURA, Humberto N.; GOLDENSTEIN, H., "Compostos intermetálicos fundidos brancos – WCIC - uma nova família de ligas para fundição", In: 55º CONGRESSO ANUAL DA ABM, 2000, Rio de Janeiro RJ. São Paulo ABM 2000, p. 300-309.
- [29] SILVA, Y.N., "CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E VALIDAÇÃO DE BANCO DE DADOS TERMODINÂMICO PARA SIMULAÇÃO DE PROPRIEDADES DE LIGAS DO SISTEMA AL-C-CR-NI", *Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais*, PMT/EPUSP, Julho de 2003, São Paulo/SP – Brasil.
- [30] GOLDENSTEIN, H., SILVA, Y.N., YOSHIMURA, H.N., "Designing a New Family of High Temperature Wear Resistant Alloys Based on Ni₃Al IC - Experimental Results and Thermodynamic Modelling",
- [31] SILVA, Y.N., YOSHIMURA, H.N., SILVA, W.S, GOLDENSTEIN, H., "MODELAMENTO DO DIAGRAMA DE FASES Ni-Al-Cr-C", 58º Congresso Anual da ABM, Julho de 2003, Rio de Janeiro/RJ - Brasil. *Anais (CD-ROM)*.
- [32] FURLAN, T.S., "Estudo do Tratamento Térmico de Ligas Ni-Cr-Al". *Trabalho de Formatura*, PMT/EPUSP, 2004.
- [33] FARINA, A., NUNES, Y., SILVA, W., GOLDENSTEIN, H. "Progressos no desenvolvimento do banco de dados termodinâmicos para o sistema Ni-Cr-Al-C". 59º Congresso Anual da ABM, Julho de 2004, São Paulo - Brasil. *Anais (CD-ROM)*.
- [34] MOURISCO, A.; CUNHA, D.B.; GOLDENSTEIN, H.; KIMINAMI, C.S.; BOLFARINI, C., "Microstructural characterization of Spray Formed Ni-Al-Cr-C Alloys", In: PTECH'2001 - THIRD INTERNATIONAL LATIN AMERICAN CONFERENCE ON POWDER TECHNOLOGY, 2001, Florianópolis. PTECH'2001 – Third International Latin American Conference on Powder Technology. S. Paulo: ABC - Associação Brasileira de Cerâmica, 2001.
- [35] MOURISCO, A.; SILVA, Y.N.; GOLDENSTEIN, H.; KIMINAMI, C.S.; BOLFARINI, C., "Microstructure of Wear Resistant Nickel Alloys Produced by Spray Forming", In: EUROMAT'2001, 2001, Rimini. *Proceedings of the EUROMAT 2001*. Associazione Italiana di Metallurgia / FEMS, 2001.
- [36] MOURISCO, A., KASAMA, A.H., GOLDENSTEIN, H., BOTTA, W.J., KIMINAMI, C.S., BOLFARINI, C., "ESTUDO DA LIGA Ni-Cr-Al-C RESISTENTE AO DESGASTE CONFORMADA POR SPRAY", 58º Congresso Anual da ABM, Julho de 2003, Rio de Janeiro/RJ - Brasil. *Anais (CD-ROM)*.
- [37] MIURA, S., SILVA, Y.N., YOSHIMURA, H.N., GOLDENSTEIN, H., "Comportamento da Resistência ao Escoamento sob Flexão de Ligas NICRALC. Resultados não Publicados.

- [38] ASM, "Metals Handbook – Properties of Superalloys", pp. 242-268, 9° Edition, 1980.
- [39] HISATO, M. K., "Estudos de Fundibilidade de uma Liga NiCrAlC". Trabalho de Formatura, PMT/EPUSP, 2005.
- [40] ORTH, J.E.; SIKKA, V.K. Commercial casting of nickel aluminide alloys. *Advanced Materials & Processes*, p.33-6, nov. 1995.
- [41] STOLOFF, N.S. Physical and mechanical metallurgy of Ni₃Al and its alloys. *International Materials Reviews*, v.34, n.4, p.153-83, 1989.
- [42] WARD-CLOSE, C.M.; MINOR, R; DOORBAR, P.J. Intermetallic-matrix composites - a review. *Intermetallics*, v.4, p.217-29, 1996.
- [43] FRITSCHER, K.; LEYENS, C.; SCHULZ, U.; Investigation of an as-sprayed NiCrCoAlY overlay coating. A thermoanalytical approach. *Materials Science and Engineering*, A369, p. 144-150.
- [44] COTTON, J.D.; NOEBE, R.D.; KAUFMAN, M.J.; The effects of chromium on NiAl intermetallic alloys: Part I. Microstructures and Mechanical Properties. *Intermetallics* v.1, p.3-20, 1993.
- [45] BARROS, A.M.; "Estudo da Recuperação e Ordenação de Ligas Ni-Al Próximas à Composição Ni₃Al" Dissertação apresentado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre, 1995.
- [46] STOLOFF, N.S.; "Ordered Alloys-Physical Metallurgy and Structural Applications" *International Metals Reviews*, v.29, no.3, p. 123-135, 1984.
- [47] BOESCH, W.; "Introduction - Superalloys" *Superalloys, Supercomposites and Superceramics* by Academic Press. Inc., p.1-7, 1989.
- [48] CAMPO, E.; LUPINC, V.; "High Temperature Structural Materials for Gas Turbines" *Metallurgical Science and Technology*, v.11 no.1, pag.31-47, apr. 1993.
- [49] SIMS, C.T.; STOLOFF, N.S.; HAGEL, W.C.; "Superalloys II", edition 1987
- [50] DAWSON, R.J.; FOLEY, E.M.; "P/M Cobalt-Base Wear-Resistant Materials", in: *Metals Handbook*, v.1 p. 977-994
- [51] BY THE ASM COMMITTEE, "Heat-Resistant Castings", in *Metals Handbook*, v.3 p. 269-299
- [52] POPE, D.P., In: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys II*, Materials Research Society, Symposium Proceedings, vol.81, 1987, p.3-12.
- [53] BEARDMORE, P.; DAVIES, R.G.; JOHNSTON, T.L.; "On the Temperature Dependence of the Flow Stress of Nickel-Base Alloys" *Transactions of the Metallurgical Society of Aime*, v.245, p. 1537-1545, jul 1969.
- [54] DULMAINE, B.A.; "Corrosion, Wear, and Galling Test of IC218, A Chromium-Bearing Alloy of Ni₃Al" Presented at the MRS Fall 1988 Meeting-Boston, nov.28-dec.3, 1988
- [55] VERHOEVEN, J.D.; LEE, J.H.; "Metastable Eutectic Formation in Ni-Al Alloys" *Journal of Phase Equilibria*, v.15, no.2, p.136-146, 1994.
- [56] DUPIN, N; "Contribution à L'évaluation Thermodynamique des Alliges Polyconstitués à Base de Nickel", In: Thèse pour obtenir le titre de Docteur, l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 30 Mars 1992.
- [57] Banco de dados SSOL – Solid Solution Database – Software ThermoCalc, 1997.
- [58] SHUSTER, J. C.; NOWOTNY, H. The ternary system Nickel-Aluminum-Carbon.
- [59] ASM HANDBOOK; Alloy Phase Diagram, v.3 1992. pp. 2'43, 2'49, 2'109, 2'102, 2'155.
- [60] Banco de dados termodinâmicos TCFE do STGE, versão de 1997.
- [61] DUPIN, N., ANSARA, I., SUNDMAN, B. "Thermodynamic Re-Assessment of the Ternary System Al-Cr-Ni". *Calphad*, v.25, n.2, 2001, pp.279-298.
- [62] KUNIOSHI, C. T. ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE EROSÃO OXIDAÇÃO DE MATERIAIS COMPOSTOS DE NiCr COM WC E Cr₃C₂. Tese de Doutorado, IPEN-CNEN, 2003.

- [63] WRIGHT, I.G., "High-Temperature Corrosion", Metals Handbook, 9 Edition, Vol 13, pag. 97-103.
- [64] WOLYNEC, S., "Oxidação de Metais", Corrosão e Proteção contra Corrosão de Metais, ipt, 1981, Publicação IPT 1127, Coordenador Tanaka, D.K., pag. 75-104.
- [65] Wasielewski, G.E & Rapp, R.A., "High-Temperature Oxidation", The Superalloys, Vital High Temperature Gas Turbine Materials for Aerospace and Industrial Power. Edited by Sims & Hagel, 1972 by John Wiley and Sons, pag. 287-316.
- [66] V. B. TRINDADE, U. KRUPP, PH. E.-G. WAGENHUBER, H.-J. CHRIST, "Oxidation Mechanisms of Cr-Containing Steels and Ni-Base Alloys at High- Temperatures – Part I: The Different Role of Alloy Grain Boundaries"
- [67] STOTT, F.H. Influence of alloy additions on oxidation, Mater. Sci. Tech. Ser., 5(8) (1989), 734.
- [68] HODGKIESS, T.; WOOD, G.C.; WHITTLE, D.P.; BASTOW, B.D. The oxidation of Ni-70 wt-percent-Cr in oxygen between 1073-degrees-K and 1473 K, Corros. Sci., 14 (3) (1980), 263.
- [69] MOULIN, P.; ARMANET, F.; BERANGER, G.; LACOMBE, P. Relationship between structure of Ni-Cr 80-20 alloys and their behavior in oxidation at elevated-temperatures, Mem. Etud. Sci. Rev. Met. 74 (3) (1977), 143.
- [70] STOTT, F.H., "The protective action of oxide scales in gaseous environments at high-temperature", Rep. Prog. Phys., 50 (1987), 861.
- [71] VICENTE, A. A., "Estudo da Oxidação em Altas Temperaturas de Ligas à Base de Níquel", Dissertação de Mestrado. EPUSP. 1999.
- [72] GONÇALVES, M.F, BOCALLINI, M., "Ligas Fundidas para a Indústria Petroquímica" Relatório Interno – IPT/SP.
- [73] MOREIRA, M. F., SILVEIRA, T. L., ALMEIDA, L.H., FERREIRA, L.A.M., "CARBURAÇÃO DE LIGAS RESISTENTES AO CALOR EM ATMOSFERA COMPOSTA POR HIDROGÊNIO E METANO", 6ª COTEQ - Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, Salvador, Agosto, 2002.
- [74] SWALES G. L., "High temperature corrosion problems in petroleum refining and petrochemical industries", International Conference of Behaviour of High Temperature Alloys in Aggressive Environments Petten Netherlands 1979 October 15th – 18th
- [75] RIBEIRO, E. A. A. G.; SOKOLOWSKI, A.; BARBOSA, C. A., "25Cr-35Ni-Nb + Microadditions alloys – A reliable choice for petrochemical industries" Alloy data sheet Villares – Steel Division
- [76] PIEKARSKI, B. "A study of the carburization of cast stel tipe 30Ni/18Cr/NbTi" Corrosion Reviews v. 19 nº 5-6 2001 p. 453-465
- [77] KUBICKI, J.; PIEKARSKI, B. "Methods of improvement of resistance to carburization of creep resistant cast steels" Metalurgija v.40 2001 p. 47-50
- [78] GRABKE, H. J., "Carburization - A high temperature corrosion phenomenon" , MTI publications nº 52 Materials Technology Institute of the Chemical Process Industries, Inc. 1998
- [79] RAMANARAYANAN, T. A. ; PETKOVIC-LUTON, R., "Carburization phenomena and their influence on the creep properties of na austenitic alloy" Conference: High temperature corrosion NACE 1981 Houston – Texas
- [80] SOKOLOWSKI, A.; RIBEIRO, E. A. A. G.; BARBOSA, C. "Efeito da carburação nas propriedades da liga 25Cr-35Ni-0,45C modificada" 18º Seminário de inspeção de equipamentos IBP - Instituto Brasileiro de Petróleo.
- [81] MOREIRA, M. F., "Desenvolvimento de metodologia para ensaios de ligas resistentes à carburação e á carburação catastrófica", Relatório Técnico IPT nº 51801, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo 2001.

- [82] TAWANCY, H. M.; ABBAS, N. M. "Mechanism of carburization of high-temperature alloys", *Journal of Materials Science* 27 1992 p. 1061-1069 .
- [83] SHINDO, M. HAKAJIMA, H., "Carburization behaviour of high temperature alloys in carburizing environment", *Journal of Nuclear Materials* 166 1989 p. 278-286
- [84] SOUTHWELL G. ; MACALPINE, S. YOUNG D. J., "Silicide Coatings for carburization protection", *Materials Science and Engineering* 88 1987 p. 81-87
- [85] DAIDO STEEL, "Key Note", *Techno Japan* v. 33 n° 1 January 2000 p. 105
- [86] Sessão Especial sobre Fornos de Pirólise da 6ª Conferencia sobre Tecnologia de Equipamentos 19 – 21 de agosto de 2002 Bahia Othon Palace.
- [87] GRABKE, H. J., "Metal dusting of low- and high-alloy steels", *Corrosion* v.51 1995 n°9 p. 711-720
- [88] ZUM GAHR, K.H. "Microstructure and wear of materials". Ed. Elsevier, Amsterdam, 1987
- [89] BAYER, R.G., "Mechanical wear prediction and prevention", Marcel Dekker, 657., 1994.
- [90] HOKKIRIGAWA, K.; KATO, K.; LI, Z.Z. The effect of hardness on the transition of the abrasive wear mechanism of steels, *Wear*, v. 123, p. 241-51, 1987.
- [91] SHEWMON, P.; SUNDARARAJAN, G. The erosion of metals, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 13 (1983), 301.
- [92] SUNDARARAJAN, G. The solid particle erosion of metals and alloys, *Trans. Indian Inst. Met.*, 36-6 (1983), 474.
- [93] HUTCHINGS, I.M. *Proc. Conf. On Corrosion/Erosion of Coal Conversion System Materials* (Ed. Levy A.V.) NACE, Houston (1979), 393.
- [94] SUNDARARAJAN, G.; SHEWMON, P.G. A new model for the erosion of metals at normal incidence, *Wear*, 84 (1983), 237.
- [95] GOODWIN, J.E.; SAGE, W.; TILLY, G.P. Study of erosion by solid particles, *Proc. Inst. Mech. Eng.*, 184 (15), Part 1 (1969-1970), 279.
- [96] IVES, L.K.; RUFF, A.W., *Proc. ASTM Symp. Eros. Prevent. Useful Appl.*, ASTM STP 664 (1978).
- [97] IVES, L.K. Erosion of 310 stainless steel at 975 degrees C in combustion gas atmospheres, *J. Eng. Mater. Tech.*, *Trans. ASME*, 99 (1977), 126.
- [98] RITTER, J.E. (ED.) *Erosion of ceramic materials*, *Trans. Tech. Publications*, Zurich, Switzerland (1992).
- [99] ROY, M.; TIRUPATAIAH, Y.; SUNDARARAJAN, G. Effect of particle-shape on erosion of Cu and its alloys, *Mater. Sci. Eng. A – Struct.*, 165 (1993), 51.
- [100] FINNIE, I.; WOLAK, J.; KABIL, Y. Erosion of metals by solid particles, *ASTM J. Mater.*, 2 (1967), 682.
- [101] LEVY, A.V.; YAN, J.; PATTERSON, J. *Proc. Int. Conf. On Wear of Materials*, (Ed. Ludema K.), ASME, New York (1985), 708.
- [102] STACK, M.M.; LEKATOS, S.; STOTT, F.H. Erosion-corrosion regimes: number, nomenclature and justification?, *Tribol. Int.*, 28 (1995), 445.
- [103] STACK, M.M.; STOTT, F.H.; WOOD, G.C., Review of mechanisms of erosion corrosion of alloys at elevated temperatures, *Wear*, 162-164 (1993), 706.
- [104] HOGMARK, S.; HAMMARSTEN, A.; SÖDERBERG, S., *Proc. 6th Int. Conf. Erosion by Solid and Liquid Impact*, Univ. Cambridge, UK. Paper 37 (1983).
- [105] SUNDARARAJAN, G., *Proc. Conf. Corrosion-Erosion-Wear of Materials at Elevated Temperatures*, NACE, Houston, paper 11 (1990).
- [106] ASTM G40, *Annual Book of ASTM Standards*, 1991
- [107] MISRA, A.; FINNIE, I. A classification of three- body abrasive wear and design of a new tester, *Wear*, 60, p.111-21, 1980.
- [108] KATO, K., Micro-mechanisms of wear - wear modes, *Wear*, 153, 1992, p.277-295.

- [109] RICHARDSON, R.C.D. The wear of metals by relatively soft abrasives, *Wear*, v. 11, p. 245-75, 1968
- [110] ASTM G65, Annual Book of ASTM Standards, 1991.
- [111] RAMOS, L.V., "CONSTRUÇÃO E INSTRUMENTAÇÃO DE ABRASÔMETRO DO TIPO RODA-DE-BORRACHA PARA O ESTUDO DO COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DE AÇOS". Dissertação de Mestrado, EPUSP, 2005.
- [112] PERSSON, B.N.J., "Sliding Friction", *Surface Science Reports* 33, p.83-119, 1999.
- [113] MARU, M.M., Estudo do Desgaste e Atrito de um par metálico sob deslizamento lubrificado, Tese de Doutorado, EPUSP.
- [114] MILAN, J.C.G., FRANCO, S.D., CARVALHO, M.A., XAVIER, R.R., MELLO, J.D.B., "Efeito da Força Normal no Comportamento Tribológico em Alta Temperatura de um Aço Rápido", 58º Congresso Anual da ABM, Julho de 2003, Rio de Janeiro –RJ/Brasil. pp. 750-759. Anais (CD ROM).
- [115] MILAN, J. C. G., "Comportamento Tribológico de Aços Rápidos para Laminação a Quente". Tese de Doutorado, FEMEC/UFU, 1994.
- [116] HUTCHINGS, I.M. Tribology: friction and wear of engineering materials, Edward Arnold (ed.), St. Edmundsbury Press Ltd., London (1992), 273.
- [117] GEE, A.W.J., BEGELINGER, A., SALOMON, G., "Failure mechanisms in sliding lubricated contacts", in: Mixed lubrication and lubricated wear, *Proceedings of the 11 Leeds-Lyon Symposium*, England, p.108.
- [118] FUOCO, R., CORRÊA, E.R., "The Effect of Gating System Design on the Quality of Aluminum Gravity Castings", *Modern Casting* 2004.
- [119] FERRANDINI, P.L., "Contribuição ao Estudo da Microestrutura, Comportamento Mecânico e Estrutura de Defeitos Cristalinos do Composto Intermetálico Nb₂Al". Tese de Doutorado, FEM/UNICAMP, 127p, 2002.
- [120] KUMAR, C. H., RAGHAVAN, V., "A thermodynamic analysis of the Al-C-Fe system", *Journal of Phase Equilibria*. V.12 Nº3 1991 pp. 275-286.
- [121] FARINA, A., "Uso do Software ThermoCalc para Cálculos de Dados Termodinâmicos". Apostila para curso do programa ThermoCalc. Trabalho não publicado. São Paulo, Outubro 2004. EPUSP.
- [122] FARINA, A. B.; GOLDENSTEIN, H.; SILVA, W. S.; BENEDUCE NETO, F., "Progressos no desenvolvimento do banco de dados termodinâmicos para o sistema Ni-Cr-Al-C". In: XVI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2004, Porto Alegre - RS. Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 2004. v. XVI, p. 1-13.
- [123] SAUNDERS, N. MIODOWINIK, A. P. CALPHAD – Calculation of Phase Diagrams – A Comprehensive Guide. Pergamon Press, 1998.
- [124] REDLICH, O., KISTER, A. T., "Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the classification of solutions". *Ind. Eng. Chem.*, v.40, nº2, pp. 345-348 (1948).
- [125] Silva, W.S., "ESTUDO DA TENACIDADE À FRATURA DO AÇO RÁPIDO M2 FUNDIDO, MODIFICADO E TRATADO TERMICAMENTE", Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, PMT/EPUSP, Novembro/2001, São Paulo/SP – Brasil.
- [126] MENDANHA, A., Tenacidade à fratura de aço para trabalho a frio, Dissertação de Mestrado, EPUSP, 2004.
- [127] BARKER, L.M., "Theory for determining K_{IC} from small, non-LEFM specimens, supported by experiments on aluminium". *International Journal of Fracture*, pp 515-536, 1979.

- [128] BUBSEY, R.T., MUNZ, D., PIERCE, W.S., SHANNON JR., J.L., "Compliance Calibration of the Chevron-notch Specimen for Fracture Toughness Testing of Brittle Materials", International Journal of Fracture, Vol 18-2, pp. 125-133, Feb, 1982.
- [129] MUNZ, D., SHANNON, JOHN. L., BUBSEY, R. T., "Fracture Toughness Calculation From Maximum Load Four Point Bend Tests of Chevron Notch Specimens". Int. Journ. Of Fracture, 1980, pp. 137-141.
- [130] ASTM E1304 – 97, "Standard Test Method for Plane-Strain (Chevron-Notch) Fracture Toughness of Metallic Materials", ASTM Committee E-24, Annual Book of ASTM Standards, 1989, p 962-972.
- [131] ASTM B 771 – 87, "Standard Test Method for Short Rod Fracture Toughness of Cemented Carbides", ASTM Committee B-9, Annual Book of ASTM Standards, 1990, p.561 – 567. ASTM C 1421 – 99, "Standart Test Methods for Determination of Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Ambient Tempeprature". ASTM Committee C-28, Annual Book of ASTM Standards, 1999, p 1-32.
- [132] SAKAI, M., BRADT, R.C., "Fracture Toughness Testing of Brittle Materials", International Materials Reviews, Vol. 38, 2, pp. 53 – 88, 1993.
- [133] ASTM C 1421 – 99, "Standart Test Methods for Determination of Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Ambient Tempeprature". ASTM Committee C-28, Annual Book of ASTM Standards, 1999, p 1-32.
- [134] BITTENCOURT, T.N., BORGES, J. U.A., PRADO, E. P., GUIMARÃES A. E. P., SANTOS, A.C., FERREIRA, L.E.T., "Estudo Experimental do Fraturamento do Concreto Estrutural por meio de Corpos-de-Prova Cilíndricos", Boletim Técnico PEF-EPUSP, São Paulo, Janeiro de 2000.
- [135] MISEREZ, A., MORTENSEN, A., Fracture of aluminium reinforced with densely packed ceramic particles: influence of matrix hardening, Acta Materialia, 2004.
- [136] FRANCO JR., A.R., "Obtenção de Revestimentos Dúplex por Nitretação a Plasma e PVD-TIN em Aços Ferramenta AISI D2 e H13", Tese de Doutorado, EPUSP, 2003.
- [137] OLIVER W.C., PHARR, G.M., "A new improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and sensing indentation experiments", Journal of Materials Research, v7.n6, pp.1564-1582, 1992.
- [138] LOUBET J.L., GEORGES, J.M., MARCHESINI, O., MEILLEE, G., "Vickers indentation curves of magnesium oxide (MgO)". Journal of Tribology, v. 106, pp. 43-48, 1984.
- [139] ASTM G 77, Annual Book of ASTM Standards, 1991
- [140] KUNIOSHI, C.T., SILVA, A.L.T., FEIJÃO, M.C, RAMANATHAN, L.V., "Aparato para o Estudo do Comportamento de Erosão-Oxidação de Materiais Metálicos". Relatório Interno, IPEN-CNEN, 2003.
- [141] ASTM G 32 Annual Book of ASTM Standards, 1991.
- [142] BOCCALINI, M. AND GOLDENSTEIN, H.; Int. Mat. Reviews, v.46, n.2, p. 92-115, 2001.
- [143] SINATORA, A.; ALBERTIN, E.; MATSUBARA, Y; Int. J. Cast Metals Res, v.9, n.1, p. 9-16, 1996.
- [144] N. D'SOUZAA, AND H.B. DONGB, "Solidification path in third-generation Ni-based superalloys, with an emphasis on last stage solidification", Scripta Materialia 56 (2007) 41–44
- [145] PROFESSOR I. MATSUBARA, Informação Pessoal.
- [146] BROECKMANN, C., "Fracture of Tool Steels on a Microscopical Scale". Proc. Conf. Tooling – Progress in Tool Steels, 1996, p.491-499.
- [147] HEATHCOCK, C.J., BALL, A., "Cavitation Erosion of Co-Based Stellite Alloys, Cemented Carbides and Surface-Treated Low Alloy Steels", Wear, 74 (1981-1982), p 11-26.

- [148] KUNIOSHI, C.T., SILVA, W.S., RAMANATHAN, L.V., GOLDENSTEIN, H., "Oxidation Resistance of NICRALC Alloys – A Preliminary Study", International Conference – Abrasion 2005, São Paulo, Brasil, p. 213-225
- [149] S.B. MISHRA A, K. CHANDRA A, S. PRAKASH A., B. VENKATARAMAN, "Characterisation and erosion behaviour of a plasma sprayed Ni3Al coating on a Fe-based superalloy", Materials Letters 59 (2005) 3694 – 3698
- [150] S.Y. LEE, J.S. LEE, K.B. KIM, G.S. KIM, B.Y. LEE, H.S. MOON, H.B. EUN, J.H. LEE, S.Y. LEE, "Effects of aluminizing on the oxidation and hot corrosion behaviors of two-phase nickel aluminides", Intermetallics, v. 11, 2003, p. 743-748.
- [151] SILVA, I.C., SILVA, R.S., REBELLO, J.M.A., BRUNO, A.C., SILVEIRA, T.F., "Characterization of carburization of HP steels by non destructive magnetic testing", NDT&E International 39 (2006) 569–577.
- [152] YIN, R.C., "Carburization performance of Incoloy 800HT in CH₄/H₂ gas mixtures", Materials Science and Engineering A 380 (2004) 281–289.
- [153] SZAKÁLOS, P., "MECHANISMS OF METAL DUSTING", Doctoral Thesis. Royal Institute of Technology and Swedish Institute for Metals Research (ISRN KTH/MSE--04/13--SE+CORR/AVH ISBN 91-7283-713-6), Sweden, 2004.