INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS NANOESTRUTURADOS DE Cr_3C_2-25(Ni20Cr)

Cecílio Álvares da Cunha

Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Dr. Lalgudi Venkataraman Ramanathan

SÃO PAULO
2012

Aos meus pais
João (em memória) e Antonia
Aos meus irmãos
Sandra e Wagner
Aos meus filhos
Marco Aurélio e Ana Lúcia
e ao meu grande amor
Marisa

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Lalgudi Venkataraman Ramanathan, a quem se deve a orientação do presente trabalho, pelo inestimável apoio recebido, pela confiança e incentivo durante a realização desta pesquisa, mas acima de tudo por sua enorme generosidade.

Ao Dr. Francisco José Correa Braga, um grande amigo desde os tempos de São Carlos e por quem sempre tive grande respeito e admiração, pelo constante incentivo para que o presente trabalho chegasse a bom termo.

Ao Prof. Dr. Nelson Batista de Lima, por quem também dedico grande respeito e admiração, pela grande ajuda prestada ao longo da presente pesquisa, pelas inúmeras discussões teóricas sobre o assunto e, sobretudo, pelo estímulo e cooperação para que o presente trabalho pudesse ser concluído.

Ao Prof. Dr. Amilton Sinatura que muito gentilmente permitiu que pudessemos utilizar equipamentos dos laboratórios sob sua responsabilidade na Engenharia Mecânica da EPUSP, fato este que muito contribui para a execução do presente trabalho.

Ao Dr. Isaac J. Sayeg pela colaboração nas análises efetuadas por microscopia eletrônica de varredura, bem como pelas valiosas discussões sobre o tema em questão.

Ao “químico” e amigo Olandir Vercino Correa, pela ajuda, dedicação, companheirismo e, acima de tudo, o inestimável apoio logístico durante toda a execução do presente trabalho.

Aos técnicos do CCTM, Nildemar Aparecido M. Ferreira, Glauson Aparecido Ferreira e Rene Ramos de Oliveira, pela colaboração na realização dos ensaios de microscopia eletrônica de transmissão, varredura e difração de raios-X. Ao técnico Luis Carlos Elias da Silva pela ajuda na preparação dos pós nanoestruturados e ao engenheiro Francisco José Breda pela colaboração na realização dos ensaios de erosão-oxidação.

Ao técnico Vinicius Freire Elias da Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, pela ajuda prestada na execução de algumas análises específicas realizadas por MEV/EDS, e ao técnico Leandro Justino de Paula do Laboratório de Ensaios da Engenharia Mecânica da EPUSP, pela colaboração na realização dos ensaios de microdureza instrumentada.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/SP, ao Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) e ao Laboratório de Corrosão por todas as facilidades proporcionadas e pela oportunidade de realizar o presente trabalho.

À OGRAMAC pela colaboração prestada nas fases iniciais do presente trabalho e, sobretudo, à DUROTEC que muito gentilmente abriu suas portas para que pudessemos usar o equipamento de aspesão térmica HVOF para a produção de praticamente todas as amostras usadas no presente trabalho.

À Marisa, ao Marco Aurélio e à Ana Lucia, pelo carinho, incentivo, apoio e compreensão, mas acima de tudo por serem a razão da minha existência.

Finalmente, a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuiram para que o presente trabalho pudesse ser realizado, meus sinceros agradecimentos.

DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS NANOESTRUTURADOS DE Cr_3C_2-25(Ni20Cr)

Cecílio Álvares da Cunha

RESUMO

O presente estudo está dividido em duas partes. A primeira parte está relacionada à preparação de pós de Cr_3C_2-25(Ni20Cr) nanoestruturados através do processo de moagem de alta energia, bem como à caracterização dos pós moídos e no estado "como recebido". A análise dos dados obtidos nesta etapa do trabalho foi feita utilizando-se uma abordagem essencialmente teórica. A segunda parte deste estudo refere-se à produção e caracterização de revestimentos preparados com os pós de Cr_3C_2-25(Ni20Cr) nanoestruturados e "como recebido". O comportamento destes revestimentos sob erosão-oxidação em alta temperatura foi comparado com base em uma abordagem de caráter mais tecnológico.

O tamanho médio de cristalito do pó de Cr_3C_2-25(Ni20Cr) decresceu rapidamente de 145 nm para 50 nm nos estágios iniciais de moagem e, posteriormente, com o aumento do tempo de moagem, decresceu mais lentamente até atingir um 'estado estacionário' para um tamanho de cristalito em torno de 10 nm. Este 'estado estacionário' corresponde ao início do processo de "recuperação dinâmica". A máxima deformação da rede cristalina (ε = 1,17%) foi observada para pós moídos por 16 horas, caracterizando um 'tamanho crítico de cristalito' da ordem de 28 nm. Por outro lado, o parâmetro de rede atingiu um mínimo para pós moídos por 16 horas.

Após atingir o ‘tamanho crítico de cristalito’, a densidade de discordâncias praticamente não mais varia (‘estado estacionário’) e toda deformação plástica posteriormente introduzida no material é acomodada através de eventos que ocorrem nos contornos de grão, particularmente por meio do processo designado deslizamento de contorno de grão (“grain boundary sliding”).

A energia de deformação armazenada na rede cristalina dos pós de Cr_3C_2-25(Ni20Cr**)** moídos com diferentes tempos de moagem foi determinada por meio de medidas da variação de entalpia. Estes resultados indicaram que a máxima variação de entalpia (ΔH = 722 mcal) também ocorreu para pós moídos por 16 horas. Analogamente, a máxima variação do calor específico (ΔC_p = 0,278 cal/gK) ocorreu para pós moídos por 16 horas.

As seguintes propriedades mecânicas dos revestimentos de Cr_3C_2-25(Ni20Cr), preparados utilizando-se o processo HVOF de aspersão térmica, foram determinadas: microdureza Vickers, módulo de Young e tenacidade à fratura. As propriedades dos revestimentos preparados com os pós nanoestruturados e “como recebido” foram comparadas. A dureza e o módulo de Young dos revestimentos preparados com os pós nanoestruturados foram aproximadamente 26% maiores que aqueles preparados com os pós “como recebido”. A tenacidade à fratura dos revestimentos nanoestruturados foi aproximadamente 36% maior do que o verificado para os revestimentos produzidos com pós no estado “como recebido”.

A resistência à erosão-oxidação do revestimento produzido com o pó nanoestruturado foi em torno de 52% maior do que a do revestimento preparado com o pó no estado “como

recebido”, a 800ºC. Ambos os revestimentos mostraram um aumento da taxa de erosão-oxidação para temperaturas acima de 450ºC.

DEVELOPMENT OF Cr_3C_2-25(Ni20Cr) NANOSTRUCTURED COATINGS

Cecílio Álvares da Cunha

ABSTRACT

This study is divided in two parts. The first part is about the preparation of nanostructured Cr_3C_2-25(Ni20Cr) powders by high energy milling followed by characterization of the milled and the “as received” powder. Analyses of some of the data obtained were done using a theoretical approach. The second part of this study is about the preparation and characterization of coatings prepared with the nanostructured as well as the “as received” Cr_3C_2-25(Ni20Cr) powders. The high temperature erosion-oxidation (E-O) behavior of the coatings prepared with the two types of powders has been compared based on a technological approach.

The average crystallite size of the Cr_3C_2-25(Ni20Cr) powder decreased rapidly from 145 nm to 50 nm in the initial stages of milling and thereafter decreased slowly to a ‘steady state’ value of around 10 nm with further increase in milling time. This “steady state” corresponds to the beginning of a “dynamic recovery” process. The maximum lattice strain (ε = 1,17%) was observed in powders milled for 16 hours, and this powder’s “critical crystallite size” was 28 nm. In contrast, the lattice parameter attained a minimum for powders milled for 16 hours.

Upon reaching the critical crystallite size, the dislocation density attained a steady state regime and all plastic deformation introduced in the material there after was in the form of events occurring at the grain boundaries, due mainly to “grain boundary sliding”.

The deformation energy stored in the crystal lattice of the Cr_3C_2-25(Ni20Cr**)** powders milled for different times was determined from enthalpy variation measurements. These results indicated that the maximum enthalpy variation (ΔH = 722 mcal) also occurred for powders milled for 16 hours. In a similar manner, the maximum specific heat variation (ΔC_p = 0,278 cal/gK) occurred for powders milled for 16 hours.

The following mechanical properties of Cr_3C_2-25(Ni20Cr) coatings prepared using the HVOF thermal spray process were determined: Vickers micro-hardness, the Young Modulus and the fracture toughness. The properties of the coatings prepared with the nanostructured and the 'as received' powders were compared. The hardness and Young Modulus of the coatings prepared with nanostructured powders were approximately 26% higher than that of the coatings prepared with "as received" powders. The fracture toughness of the nanostructured coating was 36% higher.

The erosion-oxidation resistance of the coating produced with the nanostructured powder was around 52% higher than that of the coating prepared with the "as received" powders at 800 ºC. The E-O wastage of both types of coatings increased with temperature beyond 450 ºC.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA

AGRADECIMENTOS i

RESUMO iii

ABSTRACT vi

SUMÁRIO viii

1. INTRODUÇÃO 1

OBJETIVOS 4

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 5

2.1. Obtenção de materiais com propriedades superiores. 5

2.2. Preparação de pós nanocristalinos. 5

2.3. Caracterização de pó nanocristalino obtido por moagem de alta energia. 6

2.3.1. Tamanho de partícula. 7

2.3.2. Morfologia do pó. 8

2.3.3. Mudanças na composição química devido à moagem. 9

2.3.4. Tamanho de grão e microdeformação (microstrain). 11

2.4. Propriedades termodinâmicas e estruturais de materiais altamente deformados. 15

2.5. Preparação de revestimentos nanoestruturados por aspersão térmica. 17

2.5.1. Aspersão térmica via processo HVOF (High Velocity Oxygen Fuel). 18

2.5.2. Microestrutura do revestimento. 19

2.5.3. Propriedades mecânicas de revestimentos. 19

2.6. Processo de erosão-oxidação em materiais estruturais. 20

2.6.1. Erosão de materiais metálicos. 21

2.6.1.1. Erosão por partícula sólida. 21

2.6.1.2. Principais parâmetros envolvidos no processo de erosão. 23

2.6.1.3. Mecanismos de erosão por partícula sólida. 30

2.6.2. Oxidação em metais. 32

2.6.3. Erosão-Oxidação em metais. 35

2.6.3.1. Considerações Gerais. 35

2.6.3.2. Mecanismos de erosão-oxidação de metais. 36

3. MATERIAIS E MÉTODOS. 41

3.1. Obtenção e caracterização dos pós nanoestruturados. 41

3.2. Preparação e caracterização de revestimentos nanoestruturados. 42

3.3. Ensaios de Erosão-Oxidação. 43

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO. 45

4.1. Processamento e caracterização dos pós nanoestruturados. 45

4.1.1. Análise química dos pós de Cr_3C_2-25(Ni20Cr). 46

4.1.2. Morfologia, estrutura e fases presentes nos pós de Cr_3C_2-25(Ni20Cr). 47

4.1.3. Tamanho de partícula, tamanho de cristalito, microdeformação e análise estrutural. 48

4.1.4. Variação de entalpia e do calor específico. 53

4.2. Revestimento nanoestruturado. 57

4.2.1. Estrutura e propriedades mecânicas dos revestimentos. 58

4.2.1.1. Tenacidade à fratura de revestimentos nanocristalinos. 63

4.3. Resultados dos Ensaios de Erosão-Oxidação. 66

4.3.1. Medidas de desgaste no ensaio de erosão-oxidação. 66

4.3.2. Análise da microestrutura e da superfície das amostras submetidas ao ensaio de E-O. 70

4.4. Considerações finais. 83

4.4.1. Formação de estrutura nanocristalina. 86

4.4.2. Microdeformação, tamanho crítico de cristalito e densidade de discordâncias. 88

5. CONCLUSÕES 99

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 102

ANEXO I – EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA A REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS DE E-O 103

ANEXO II – O MÉTODO DE RIETVELD 104

ANEXO III – DETERMINAÇÃO DO PARÂMETRO DE REDE DA LIGA Ni20Cr 112

ANEXO IV – ESTRUTURA DOS PÓS SEVERAMENTE DEFORMADOS 113

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 114

1. INTRODUÇÃO

Desde o trabalho pioneiro de Benjamin e colaboradores [1] no final da década de 1960 e início dos anos 70, o processo amplamente conhecido por “Mechanical Alloying” tem evoluído consideravelmente. Inicialmente seu uso foi concebido para produzir superligas `a base de Ni endurecidas por dispersão. Este processo possibilitou a obtenção de compósitos com microestruturas homogêneas na escala sub-micrométrica e o mecanismo pelo qual isto foi alcançado foi atribuído `a deformação repetida, soldagem e fratura das partículas do pó em moinho de alta energia (high energy milling) [1,2,3,4]. Nas décadas de 1980 e 1990 um grande número de estudos, envolvendo uma larga variedade de sistemas de pós, foram realizados e isto estabeleceu o “Mechanical Alloying” como uma robusta rota de processamento de pós[4]. No processo de “Mechanical Alloying” extensivo trabalho a frio (cold work) produz um elevado grau de refinamento da microestrutura e isto resulta em estruturas nanocristalinas ou estruturas “fora do equilíbrio” (non-equilibrium structures) [4,5,6].

Material nanocristalino geralmente apresenta tamanho de grão inferior a 100 nm e as propriedades físicas e mecânicas superiores destes materiais são devidas ao tamanho de grão de escala nanométrica, bem como `a elevada fração volumétrica dos contornos de grão e interfaces [5,6,7]. Assim, mais de 50% em volume dos átomos presentes num material nanocristalino estão associados com contornos de grão ou contornos interfaciais, quando o tamanho de grão é suficientemente pequeno[5,8,9,10]. Todavia, a manutenção desta microestrutura fina a elevadas temperaturas ainda se mostra um desafio e muitas investigações estão em andamento para dar uma solução a este problema, especialmente o

uso de meios de moagem criogênicos para produzir estruturas com superior estabilidade térmica[11,12].

Como é amplamente conhecido no meio industrial, diversos equipamentos e máquinas que trabalham em condições bastante severas, como por exemplo, turbinas a gás, combustores de leito fluidizado, incineradores, conversores catalíticos, entre outros, estão sujeitos a processos corrosivos e erosivos que atuam conjuntamente, fato este que se deve fundamentalmente aos gases que carregam partículas sólidas. Inúmeros trabalhos efetuados nesta área mostram que quando os processos de corrosão e erosão ocorrem conjuntamente existe uma grande interação entre estes fatores, fato este que – em geral – faz com que a degradação causada pela erosão-corrosão seja mais acentuada do que quando os dois processos ocorrem separadamente.

Tais situações, freqüentemente, tornam necessária a aplicação de revestimentos visando prevenir desgaste prematuro, erosão e corrosão dos materiais-base, bem como dar isolação térmica aos mesmos. Em muitas aplicações são necessários revestimentos com durabilidade e desempenho superiores. Assim, revestimentos à base de sistemas WC-Co e Cr_3C_2-NiCr têm sido usados em aplicações que necessitem de resistência ao desgaste e à corrosão. Revestimentos que empregam o sistema WC-Co geralmente apresentam elevada dureza e resistência ao desgaste. Contudo, a descarbonetação do WC em W_2C, W_3C e até mesmo na fase W metálica provoca degradação das propriedades e limita a temperatura de aplicação destes revestimentos para temperaturas inferiores a 450ºC [13,14,15]. Por outro lado, revestimentos do sistema Cr_3C_2-NiCr podem ser usados em meios corrosivos e a temperaturas de serviço da ordem de 800-900ºC [16,17,18,19]. Dados da literatura revelam que a dureza dos revestimentos de Cr_3C_2-NiCr diminui levemente somente a temperaturas acima de 600ºC e excedem 600 DHP300 a 800ºC [5]. Assim, os revestimentos que empregam o sistema Cr_3C_2-NiCr são freqüentemente utilizados como revestimentos protetores para aplicações

bastante severas [20,21,22,23]. A título de exemplo podemos citar os revestimentos de Cr_3C_2-NiCr utilizados para prevenir ou reduzir a erosão de tubos de trocadores de calor de caldeiras com combustão de carvão ou de leito fluidizado. Deve-se salientar, entretanto, que uma desvantagem crucial dos revestimentos de Cr_3C_2-NiCr é sua dureza relativamente baixa e, conseqüentemente, sua reduzida resistência ao desgaste quando comparados com revestimentos do sistema WC-Co[13] para aplicações em baixas temperaturas (< 450ºC).

Tendo em vista as severas condições de uso a que estes materiais são submetidos, torna-se necessário, então, melhorar as características estruturais dos mesmos, a fim de que possam apresentar um desempenho superior mesmo em condições bastante adversas de uso. Assim, os materiais e revestimentos nanoestruturados representam um grande avanço nesta direção, na medida em que apresentam um enorme potencial para conferir melhorias significativas de propriedades de engenharia, baseado na melhoria das propriedades físicas de um modo geral e das propriedades mecânicas em particular, que resultam dos reduzidos aspectos microestruturais apresentados por estes materiais.

De um modo geral os revestimentos nanoestruturados são definidos como materiais funcionais que apresentam características microestruturais, como tamanho de cristalito, com dimensões inferiores a 100 nm. Revestimentos nanoestruturados incluem combinações metal-metal, metal-cerâmico, cerâmico-cerâmico. Todas as aplicações que requerem elevada resistência ao desgaste têm estes revestimentos como fortes candidatos potenciais.

Como se sabe, materiais ou revestimentos nanocristalinos apresentam reduzida taxa de desgaste comparativamente aos materiais com tamanho de grão normal. Atribui-se esta melhoria na resistência ao desgaste à maior dureza e maior tenacidade dos materiais nanoestruturados. Conforme anteriormente mencionado, o grande desafio nas aplicações destes materiais está ligado à retenção do tamanho de grão (ou de cristalito), isto é, em se conseguir inibir o seu crescimento em temperaturas elevadas [11,12].

Como ocorre na maioria dos casos, os estudos relacionados com o desenvolvimento de revestimentos, incluindo os revestimentos nanoestruturados, apresentam dados sobre a evolução microestrutural e propriedades mecânicas dos mesmos. Alguns estudos apresentam dados sobre resistência à erosão, ou sobre a resitência à corrosão/oxidação a várias temperaturas, contudo, até o momento, poucos trabalhos se dedicaram ao estudo da erosão-oxidação (E-O) simultânea. Como se sabe, a degradação de materiais maciços e revestimentos provocada pela ação conjunta de erosão e oxidação é significativamente maior que a soma da degradação devida à erosão e à oxidação atuando separadamente. Não obstante o fato de já terem sido publicados alguns trabalhos que relatam as propriedades de revestimentos nanoestruturados de Cr_3C_2-NiCr, ainda há poucos trabalhos sobre o comportamento destes revestimentos quanto a resistência à erosão-oxidação em altas temperaturas.

Assim, os **OBJETIVOS** do presente trabalho podem ser resumidos como segue:

1. Processar e caracterizar os pós nanoestruturados de Cr_3C_2-25(Ni20Cr), os quais serão comparados com os respectivos pós no estado “como recebido”.
2. Avaliar a energia armazenada na rede cristalina da solução sólida NiCr devido à severa deformação plástica a que os referidos pós foram submetidos.
3. Produzir e caracterizar os revestimentos nanoestruturados fabricados a partir destes pós, bem como os revestimentos produzidos a partir dos pós no estado “como recebido”.
4. Avaliar o comportamento dos revestimentos nanoestruturados de Cr_3C_2-25(Ni20Cr) quando submetidos a regime de erosão-oxidação em alta temperatura, comparando-os com os revestimentos produzidos a partir do mesmo pó no estado “como recebido” e testados nas mesmas condições de ensaio.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Obtenção de materiais com propriedades superiores.

A necessidade crescente de materiais com propriedades mecânicas superiores para aplicações industriais e militares, tendo em vista as severas condições de uso a que são submetidos, tem originado uma grande variedade de materiais e revestimentos (sejam eles metálicos, cerâmicos ou compósitos) que apresentam excelente desempenho quando utilizados em situações em que estão sujeitos a erosão e corrosão/oxidação em temperaturas elevadas.

Em geral, o principal critério para selecionar estes materiais é a dureza. Assim, melhorias de propriedades como dureza e tenacidade – que em última instância refletem uma melhoria na resistência mecânica do material – podem ser obtidas através de estruturas nanocristalinas, que no caso específico dos revestimentos nanoestruturados permitem a obtenção de materiais de maior confiabilidade para aplicação em meios altamente agressivos.

2.2. Preparação de pós nanocristalinos.

A obtenção de pós nanocristalinos é, de fato, o primeiro passo para a síntese de revestimentos nanoestruturados. Existem diversas técnicas capazes de produzir material nanoestruturado, entre as quais destacam-se: condensação de gás, moagem de alta energia (mechanical alloying/milling), cristalização de ligas amorfas, método termoquímico, deposição

de vapor, sputtering, eletro-deposição e técnicas de processamento sol-gel[5]. Destas técnicas somente a moagem de alta energia e o método termoquímico tem sido usados para produzir em maior escala materiais nanoestruturados, para possível uso comercial[5]. A literatura mostra que a moagem de alta energia tem sido amplamente usada para a obtenção de pós nanoestruturados de várias composições[1-13]. Por outro lado, as técnicas termoquímicas tem sido fundamentalmente utilizadas para a síntese de pós nanoestruturados de WC-Co[24,25]. No presente trabalho optou-se pelo uso da moagem de alta energia ("attritor") para a obtenção de pós de Cr_3C_2-25(Ni20Cr) nanoestruturados. É importante salientar que durante o processo de moagem, em geral, utiliza-se um "meio de moagem" que objetiva, basicamente, reduzir a contaminação do pó pelo ar e controlar a temperatura do mesmo, uma vez que a moagem causa aumento da temperatura das partículas do pó.

2.3. Caracterização de pós nanocristalinos obtidos por moagem de alta energia.

Como em qualquer outro processo é muito importante determinar-se as características estruturais e mecânicas dos pós moidos, como por exemplo tamanho de partícula, morfologia, tamanho de cristalito, microdeformação, fases constituintes e outras características dos referidos pós em função dos parâmetros de moagem. Para tanto amostras são retiradas do moinho em intervalos de tempo pré-determinados, a fim de que se possa efetuar análises químicas, determinação do tamanho de partícula, determinação do tamanho de cristalito e microdeformação em nível atômico, bem como análises microestruturais efetuadas por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, além de ensaios em equipamentos de análise térmica.

2.3.1. Tamanho de partícula.

O processo de spray térmico HVOF requer para sua adequada operação um tamanho de partícula na faixa de 10 a 50 μm. Além disso, o tamanho de partícula afeta significativamente a temperatura e a velocidade da partícula durante a aspersão, fato este que, por sua vez, influencia as propriedades do revestimento[5]. Portanto, o tamanho de partícula é um importante parâmetro do processo de aspersão térmica. A determinação da distribuição do tamanho de partículas pode ser efetuada em um analisador de tamanho de partículas ou através de medidas estatísticas no MEV.

Diversos trabalhos mostram a dependência do tamanho médio de partícula com o tempo de moagem. Sistemas de pós como o Cr_3C_2-25(Ni20Cr) revelaram que à medida que aumenta o tempo de moagem diminui o tamanho médio de partícula e aproxima-se de um valor relativamente constante da ordem de 5 μm[4-7,26,27]. O que se verifica neste e em outros sistemas similares é que nas primeiras horas de moagem - em geral de 4 a 8 horas – ocorre uma drástica mudança e posteriormente estabiliza-se à medida que o tempo de moagem aumenta. O fato de que o tamanho médio de partícula muda à medida que o tempo de moagem aumenta e aproxima-se de um valor constante é uma indicação de que fratura e soldagem a frio das partículas do pó devem estar acontecendo durante o processo de moagem. As partículas menores crescem enquanto as maiores fraturam[1,5]. De um modo geral pode-se dizer que sistemas de materiais frágeis conduzem à estabilização para um menor tamanho de partícula, enquanto que sistemas de materiais dúcteis conduzem a uma estabilização para maiores tamanhos de partículas[1,5].

2.3.2. Morfologia do pó.

Independente da morfologia inicial dos pós no estado “como recebido”, a moagem de alta energia causa uma drástica mudança na morfologia dos pós, uma vez que estes são submetidos a uma severa deformação plástica durante o processo. Embora a análise morfológica possa ser feita por microscopia ótica, geralmente utiliza-se microscopia eletrônica de varredura, notadamente por sua grande profundidade de foco, além do que – em geral – este equipamento possui um EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) acoplado, fato este que permite efetuar-se a análise química dos constituintes presentes no material.

Neste sentido, Lavernia et al[26] relataram que análises efetuadas por EDS com o pó Cr_3C_2-25(Ni20Cr) mostraram que as partículas esféricas do mesmo, no estado “como recebido”, eram constituídas fundamentalmente da fase rica em Ni, enquanto que as partículas irregulares eram basicamente constituídas pelos carbonetos, duros e frágeis. Após 8 horas de moagem (180 rpm) alguns carbonetos ainda permaneciam inalterados. Somente após 16 horas de moagem, na mesma condição, estes carbonetos “grosseiros” não mais eram visíveis e a fase dúctil rica em Ni (binder) não mais se apresentava como partículas esféricas. Neste estágio um compósito constituído de finos carbonetos distribuídos de maneira uniforme na solução sólida Ni-Cr já havia se formado.

He et. al.[28], estudando o pó Cr_3C_2-25(Ni20Cr), relatou que após 4 horas de moagem já era possível observar-se o efeito da “auto-aglomeração”, onde uma grande proporção das pequenas partículas de carbonetos apresentavam-se aglomeradas (efeito normalmente definido como aglomeração induzida pelo ligante), mas as partículas de carbonetos maiores, irregulares e facetados, permaneciam não aglomeradas. Os pós “auto-aglomerados” não são muito densos e são primariamente ligados pelo meio de moagem, podendo ser decompostos

à sua forma original[5]. A Fig. 1 mostra a ocorrência deste efeito com o pó de Cr_3C_2-25(Ni20Cr).

Por outro lado, ainda no mesmo estudo, análises por microscopia eletrônica de transmissão mostram evidências de “aglomeração metalúrgica”, onde interfaces lisas e contínuas – sem microtrincas ou microcavidades – entre as partículas de pó aglomeradas fornecem evidência direta de que a moagem mecânica promove a ligação metalúrgica entre a fase dúctil (solução sólida Ni-Cr) e partículas de pó de compósitos policristalinos. O processo de “aglomeração metalúrgica” é primariamente controlado pela soldagem a frio e fratura que ocorre durante o processo de moagem e não pode ser facilmente decomposta por causa da da ligação metalúrgica entre as partículas do pó.

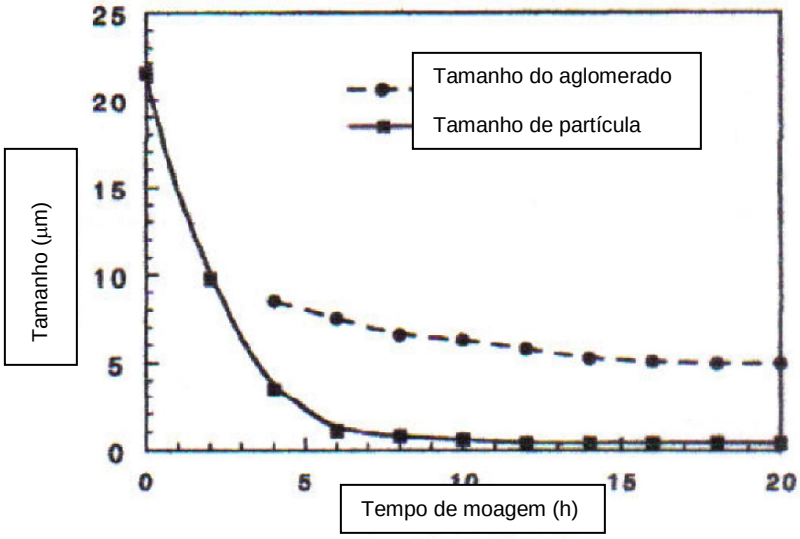


Figura 1: Variação do tamanho médio de aglomerados e partículas nos pós de Cr_3C_2-25(Ni20Cr)[5,28].

2.3.3. Mudanças na composição química devido à moagem.

Contaminação é inevitável durante o processo de moagem mecânica, contudo, sob determinadas condições sua extensão pode ser controlada. Assim, por exemplo, moinhos

construídos em aço inoxidável (inclusive as pás dos impelidores) e que também utilizam esferas de aço, usualmente apresentam uma certa contaminação de ferro e, dependendo do meio de moagem utilizado, também se observará uma maior contaminação de oxigênio nos pós ali moídos. Analogamente, também dependendo do material que está sendo moído, aumento nos teores de carbono e nitrogênio podem ser observados nos pós processados.

A origem da contaminação dos pós moídos foi sumarizada por Suryanarayana[29], que mostrou que a magnitude da contaminação está relacionada ao tempo de moagem, à intensidade da moagem, ao meio de moagem e à diferença de dureza entre o pó e os componentes estruturais do processo de moagem (parede do vaso, impelidores e bolas). Contaminações da ordem de 1 a 4% em Fe são usuais para os pós moídos em moinhos de aço, que geralmente também empregam esferas de aço no processo de moagem. Entretanto, contaminações bem mais acentuadas tem sido relatadas na literatura, como é o caso do aumento do teor de Fe durante a moagem de uma liga W-5Ni[30] ou ainda o expressivo aumento do teor de oxigênio relatado durante a moagem de uma liga Al-6Ti[31]. Obviamente que uma maneira simples de se minimizar esta contaminação seria utilizar moinhos cujos componentes estruturais e as esferas fossem do mesmo material que o pó que está sendo moído, ou ainda utilizar materiais muito mais duros e resistentes que o pó que está sendo processado. Contudo, infelizmente, nem sempre isto é possível.

Outro tipo de contaminação que, eventualmente, pode acontecer é que, mesmo após a limpeza do interior do moinho, pode ocorrer uma pequena contaminação de um pó que esteja sendo processado por outro pó que tenha sido moído anteriormente, devido ao fato de resíduos deste último terem ficado aderidos à parede do moinho e desprenderem-se posteriormente durante a nova moagem.

É importante ressaltar, contudo, que esta contaminação produzida durante o processo de moagem não conduz necessariamente a uma degradação das propriedades dos materiais

nanocristalinos. Aliás, em alguns casos relatados na literatura esta contaminação pode até ter um efeito benéfico, como é o caso de óxidos e nitretos formados durante a moagem criogênica que desempenham um papel crítico no retardamento do crescimento de grão de materiais nanocristalinos[11,12].

2.3.4. Tamanho de grão e microdeformação.

Hellstern et al[32], baseados num excelente estudo sobre o comportamento microestrutural de pós do sistema Ru e AlRu moidos, sugeriram que a formação de uma estrutura nanocristalina deveria evoluir a partir da formação de estruturas de células de discordâncias no interior de bandas de cisalhamento. A idéia básica é que deformação plástica conduz à: (a) formação de células de discordância no interior de bandas de cisalhamento; (b) as células de discordâncias se transformam em contornos de grão de baixo ângulo; e (c) formação de grãos nanocristalinos cercados por contornos de grão de alto ângulo através de rotação do grão.

É importante observar que considerando-se o mecanismo de células de discordâncias, a contribuição dos processos de soldagem e fratura das partículas de pó - conforme sugerido por Benjamin e co-autores[1-3,33,34] - à formação de uma estrutura nanocristalina nunca foi estudada. Imagina-se que os fragmentos soldados dos grãos grosseiros originais devam formar novos grãos, embora Benjamin e co-autores não tenham demonstrado explicitamente a existência de uma relação entre o processo repetitivo de fratura e soldagem e o refinamento dos grãos [5].

Como se sabe, durante a moagem de alta energia o tamanho de grão decresce com o tempo de moagem até atingir um valor mínimo em torno do qual o processo estabiliza-se, conforme ilustra a Fig. 2. Koch[35,36] estudando este comportamento reportou que tal fato

depende muito mais da magnitude das microstrains do que da energia de moagem ou da freqüência de colisões entre o pó e as esferas/paredes do moinho. A Fig. 3 mostra a relação entre microstrain e tamanho de grão para diversos pós de metais puros moídos mecanicamente[35]. É importante observar nesta figura que a deformação da rede em nível atômico (microstrain) aumenta com o decréscimo do tamanho de cristalito até atingir um ponto de máximo, quando, então, começa a diminuir após uma nova redução do tamanho de grão. Ainda não há uma explicação definitiva para este fenômeno.

Neste ponto já é suficientemente claro que estudos quantitativos de materiais nanoestruturados requerem determinações precisas de tamanho de grão e microstrains. No tocante ao tamanho de grão duas são as técnicas mais comumente utilizadas para sua determinação, qual sejam: difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão. Embora a MET forneça uma imagem direta dos cristalitos, fato este que permite avaliar a

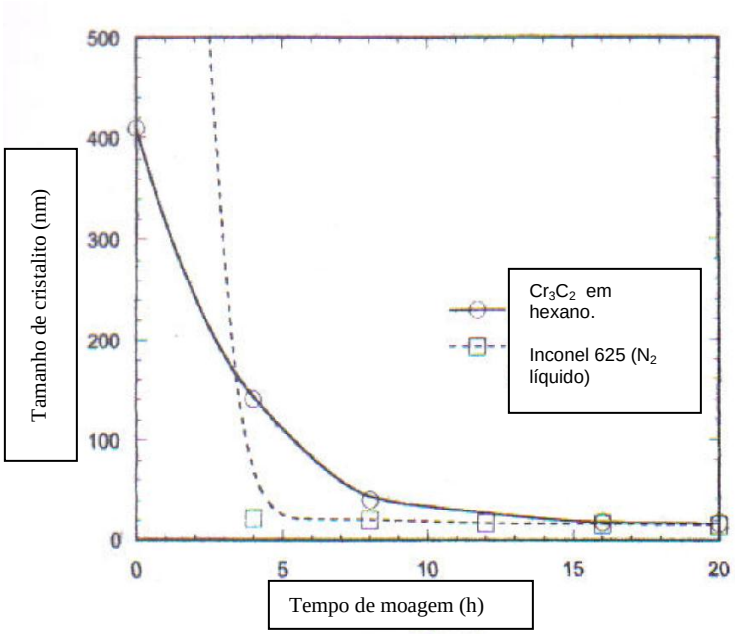


Figura 2: Dependência do tamanho de grão de pós moídos com o tempo de moagem[5,26,28].

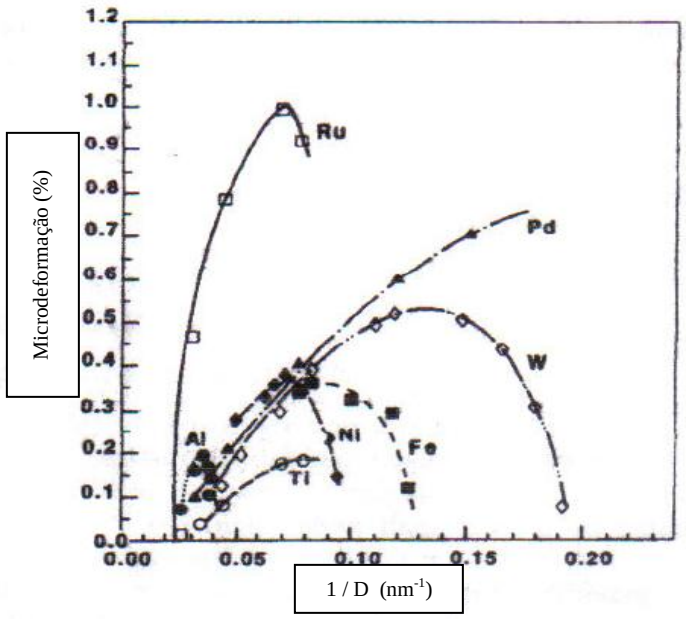


Figura 3: Dependência da microdeformação com o recíproco do tamanho de cristalito[5,35].

distribuição do tamanho de grão e a morfologia destes, sua análise resume-se a um porção muito pequena do material, além das dificuldades de preparação de amostras. Por outro lado, as análises por difração de raios-X podem fornecer informações sobre as características estruturais dos materiais (tamanho médio de cristalito, microdeformação, etc), bem como sobre as imperfeições cristalinas que podem estar presentes na amostra. Além disso, a simplicidade na preparação de amostras para DRX tornam-na a técnica mais adequada para estudos quantitativos de uma grande quantidade de amostras.

A obtenção de informações estruturais através da análise matemática dos padrões de DRX tem sido facilitada por estudos teóricos que permitem uma abordagem mais simples do assunto, como é o caso da equação de Scherrer[5,37,38] ou do modelo designado “Linear Fitting”[5,38,39]. Dada a importância destas duas abordagens matemáticas no presente trabalho, as quais representam interpretações distintas do fenômeno físico envolvido com o alargamento dos picos de difração de raios-X, faremos a seguir uma breve descrição de ambos os métodos.

Na primeira etapa deste trabalho, a determinação do tamanho de cristalito a partir de ensaios por difração de raios-X empregou a equação de Scherrer, que relaciona o tamanho de cristalito (D) à largura total na metade da altura de um pico do perfil de difração (full-width at half-maximum / FWHM), não obstante o fato de que ao utilizar esta abordagem não é levado em consideração o "componente deformação" (microstrain) também presente nos difratogramas obtidos. Assim, se a origem física do alargamento dos picos observados na difração de raios-X for associada unicamente ao pequeno tamanho de grão do material, então, a relação entre o tamanho de grão (D) e o FWHM, designado por $\Delta(2\theta)$, será expressa pela equação de Scherrer

$$D = 0{,}9\ \lambda / \Delta(2\theta) \cos\theta \qquad (1)$$

onde λ é o comprimento de onda e θ o ângulo de difração. O verdadeiro alargamento do pico, $\Delta(2\theta)$, pode ser obtido usando-se a seguinte equação:

$$\Delta(2\theta) = [(\Delta(2\theta)_h)^2 - (\Delta(2\theta)_g)^2]^{1/2} \qquad (2)$$

onde $\Delta(2\theta)_h$ é a FWHM do perfil medido e $\Delta(2\theta)_g$ é o FWHM a partir do perfil de uma amostra padrão para a mesma reflexão.

Contudo, quando da determinação do nível de deformação dos pós uma outra abordagem, designada "Linear Fitting", foi utilizada. Nesta assume-se que o alargamento total dos picos dos difratogramas é produzido por dois componentes, isto é, tamanho de cristalito e a microdeformação, sendo necessário, portanto, separar a contribuição de cada um deles. Assim, o componente de alargamento do pico resultante do efeito da microdeformação, $\Delta(2\theta)_s$, pode ser expresso como[5,38,39] :

$$\Delta(2\theta)_s = 2\ \varepsilon \tan\theta \qquad (3)$$

onde ε é a microdeformação (%). Quanto ao componente de alargamento do pico resultante dos pequenos cristalitos, $\Delta(2\theta)_c$, este pode ser expresso pela equação de Scherrer, isto é, $\Delta(2\theta)_c = 0{,}9\ \lambda / D \cos\theta$. Portanto, o alargamento total do pico é dado por:

$$\Delta(2\theta) = \Delta(2\theta)_s + \Delta(2\theta)_c \qquad (4)$$

que rearranjando os fatores fornece :

$$\Delta(2\theta) \cos\theta = 2\,\varepsilon \operatorname{sen}\theta + 0{,}9\,\lambda / D \qquad (5)$$

Assim, se $\Delta(2\theta)\cos\theta$ for plotado contra sen θ para um certo número de reflexões em diferentes ângulos, os dados devem cair numa linha reta, com inclinação 2 ε e um intercepto de 0,9 λ / D, permitindo, pois, a avaliação da microdeformação em nível atômico [ε (%)] e do tamanho de cristalito (D).

2.4. Propriedades termodinâmicas e estruturais de materiais altamente deformados.

Tendo por base alguns trabalhos extremamente originais e de elevado rigor científico, como os de Hellstern et al [32], Rupp and Birringer [10], C.C. Koch et al [40], E.J. Lavernia et al [6,41] e Aikin and Courtney [4], no presente caso também será objeto de investigação algumas importantes propriedades termodinâmicas dos pós Cr_3C_2-25(Ni20Cr). Como se sabe materiais fortemente deformados tem sua energia interna alterada e, em conseqüência, se determinarmos esta variação na energia interna podemos associá-la à energia de deformação armazenada na rede cristalina do material. Além disso, amostras com diferentes graus de deformação, em função do tempo de moagem, serão avaliadas quanto à variação do calor específico do material. Este fato permitirá analisar a variação do calor específico destes materiais como uma função do grau de deformação existente nos mesmos. Para tanto, efetivos mecanismos para o armazenamento das energias de deformação são requeridos. É importante salientar neste ponto que, segundo Dieter [42], “a maior parte da energia gasta na deformação de um metal por trabalho a frio é convertida em calor. Contudo, aproximadamente 10% desta energia gasta é armazenada na rede como um aumento na energia interna”. Tendo em vista que os valores relatados na literatura, em geral, estão na faixa de 0,01 a 1,0

cal/g de metal e que a quantidade de energia armazenada por um dado metal depende do processo de deformação (além do fato de que a magnitude da energia armazenada aumenta com o ponto de fusão do metal e com a adição de átomos de soluto), medidas muito cuidadosas de calorimetria são necessárias para evidenciar as pequenas quantidades de energia armazenadas pelo trabalho a frio.

Estes resultados serão posteriormente comparados com os valores obtidos para a microdeformação (%), relacionando a deformação da rede ao nível atômico para os diversos tempos de moagem destes pós com a variação de entalpia (energia interna) e calor específico dos mesmos.

No que tange a evolução microestrutural de pós altamente deformados, especificamente no que respeita ao compósito Cr_3C_2-NiCr obtido por moagem de alta energia, sua microestrutura é constituída basicamente de carbonetos de cromo (Cr_3C_2) embebidos (ou incrustados) na solução sólida NiCr[5-7]. Aumentando-se o tempo de moagem, reduz-se o tamanho dos cristalitos (da liga NiCr e dos carbonetos) e mais partículas de carbonetos são embebidas na matriz NiCr. Já é algo verificado que os carbonetos e a solução sólida NiCr combinam-se formando um pó que é um nanocompósito policristalino, uma vez que os padrões de difração de áreas selecionadas (SAD pattern) são compostos por anéis de difração. É importante observar que os carbonetos que no início da moagem (até aproximadamente 4 horas) apresentam-se facetados, com pontas bastante agudas, após períodos mais extensos de moagem (em geral, acima de 8 horas) grandes proporções dos fragmentos de carbonetos transformam-se em partículas de carbonetos arredondadas.

Observa-se que os pós moídos submetem-se a um processo similar a um forjamento, onde as partículas se sobrepõem (overlap), soldam a frio e fraturam[1], transformando-se gradualmente em um nanocompósito policristalino, onde partículas de carbonetos nanoestruturados arredondados apresentam-se uniformemente distribuídas na matriz

metálica. Deve-se salientar que os picos de difração de pós moídos alargam consideravelmente e isto indica uma significativa mudança na estrutura do pó como resultado do processo de moagem de alta energia.

Devido ao pequeno tamanho de cristalito os contornos de grão devem contribuir consideravelmente para as propriedades físicas do material. Para se obter uma melhor compreensão da contribuição dos contornos de grão procurar-se-á determinar a deformação da rede, a energia armazenada e a variação do calor específico em função do recíproco do tamanho de grão (1/D). Esta abordagem é bastante razoável uma vez que a relação entre os átomos próximos aos contornos de grão em relação àqueles no interior do cristal é proporcional a 1/D [32]. Além disso, o tempo de moagem não é uma propriedade física, uma vez que depende das condições de moagem utilizadas.

2.5. Preparação de revestimento nanoestruturados por aspersão térmica.

Atualmente existe uma grande variedade de processos de aspersão térmica, dentre os quais podemos destacar[5]: Flame Spraying (FS), Arc Spraying (AS), Detonation Gun Spraying (DGS), Atmospheric Plasma Spraying (APS), Low Pressure Plasma Spraying (LPPS) ou vacuum plasma spraying (VPS), High Velocity Flame Spraying (HVFS) e High Velocity Oxygen Fuel (HVOF). Estes e outros processos[8] tem sido amplamente utilizados para produzir revestimentos para diferentes aplicações industriais e, embora sejam utilizados para aplicar materiais convencionais, também podem ser usados para a aplicação de pós nanoestruturados.

2.5.1. Aspersão térmica via HVOF.

Constituindo-se no mais significativo desenvolvimento da industria de aspersão térmica desde o desenvolvimento do “plasma spraying”, HVOF é caracterizado pela alta velocidade de partícula e baixa energia térmica, quando comparado ao processo anteriormente mencionado. O uso da técnica de HVOF, que começou com a aspersão de pós de WC, atualmente é aplicada para uma grande variedade de pós utilizados para melhorar a resistência à erosão/corrosão dos revestimentos empregados em aplicações comerciais.

Equipamentos como o Sulzer Metco Diamond Jet, muito utilizado em aplicações industriais, pode ter o dispositivo para diagnóstico de partículas “em vôo”, que permite uma precisa determinação da temperatura média das partículas, bem como das características da trajetória e escoamento das partículas. O pirômetro para avaliação de partículas “em vôo” detecta mudanças na temperatura baseada na emissividade da luz expelida pelas partículas à medida que elas caminham da saída do canhão até o substrato [(5)].

Quando em operação, o equipamento Diamond Jet traz simultaneamente para a parte trazeira do canhão, em adequadas relações estequiométricas, o oxigênio, o ar e o combustível. Esta mistura gasosa entra em ignição através de um arco de corrente, o qual da origem a um fluxo supersônico com baixa temperatura de chama. A velocidade com que os gases são expelidos é da ordem de 1800 $m.s^{-1}$ e a temperatura gira em torno de 2.700 K [(5)].

De um modo geral podemos dizer que as vantagens apresentadas pelo processo HVOF em relação ao spray convencional de plasma são: (a) mais elevada resistência da ligação do revestimento ao substrato, menor contaminação de oxigênio e maior resistência ao desgaste devido à homogênea distribuição dos carbonetos.

2.5.2. Microestrutura do revestimento.

Para melhor entender as características microestruturais apresentada pelos revestimentos produzidos via HVOF, é necessário atentar para o resfriamento extremamente rápido que se verifica neste processo. Assim, durante a aspersão térmica as gotículas individuais resfriam a taxas estimadas da ordem de 10^7 K s^{-1} [43]. Para produzir revestimentos mais espessos o jato aspergido passa sobre camadas previamente depositadas. Este fato faz com que ocorra um reaquecimento localizado do material, tanto pela ação direta da energia térmica do jato de gás como pela evolução do calor latente à medida que sucessivas camadas com gotículas fundidas (ou semi-fundidas) se solidificam. Obviamente que este é um processo fora do equilíbrio que resulta em tamanho de grão refinado, mesmo em revestimentos produzidos com pós convencionais[44]. Contudo, a literatura apresenta diversos trabalhos que demonstram que se obtém uma estrutura muito mais refinada utilizando-se pós nanoestruturados do que com pós convencionais. Em particular, Lavernia et. al.[6], estudando pós de Cr_3C_2-25(Ni20Cr), mostraram a superior condição microestrutural revelada pelo revestimento produzido com o pó nanoestruturado, quando comparado com o revestimento produzido com o mesmo pó no estado “como recebido”. Convém ressaltar ainda que neste mesmo trabalho é mostrada a presença de umas poucas regiões apresentando fases amorfas, descontínuas e alongadas, na microestrutura do revestimento nanoestruturado. Tais fases amorfas, identificadas por MET (difração de área selecionada), apresentavam dimensões da ordem de 100 nm de largura e aproximadamente 1 μm de comprimento.

2.5.3. Propriedades mecânicas dos revestimentos.

As propriedades mecânicas dos revestimentos são comumente avaliadas através de

medições de microdureza (VHN) realizadas em corpos-de-prova extraídos da secção transversal das amostras revestidas. Além disso, em geral, estes corpos-de-prova são também submetidos a ensaios de microdureza instrumentada, que permitem a avaliação do módulo de elasticidade do material. Roy et. al.[45] também estudaram pós nanoestrururados de Cr_3C_2-25(Ni20Cr), obtidos por resfriamento rápido (amorfização e posterior devitrificação) e não por moagem de alta energia, e encontraram valores da ordem 193 GPa e 195,5 GPa para pós nanocristalinos e pós convencionais, respectivamente.

Adicionalmente, a análise microscópica destas impressões de microdureza, particularmente aquelas produzidas com cargas mais elevadas (500 g ou 1000 g), permite avaliar a nucleação e a propagação de trincas, as quais, em geral, formam-se nas extremidades das referidas impressões de microdureza. A observação do comportamento plástico do material, através da investigação da formação e propagação destas trincas no mesmo, possibilita estimar-se a tenacidade à fratura (fracture toughness). Com base em alguns elementos de mecânica da fratura, Roy et. al.[45] também avaliaram a tenacidade à fratura dos revestimentos produzidos com estes pós e verificaram valores ligeiramente superiores para os revestimentos produzidos com o pó nanoestruturado quando comparados com o revestimentos produzidos com o pó convencional.

2.6. Processo de erosão-oxidação em materiais estruturais.

Dada a natureza do processo de erosão-oxidação, cuja ação conjunta destes mecanismos dá origem a uma sinergia entre os processos que acarreta uma maior degradação do material do que se os mesmos ocorressem separadamente, faremos uma breve introdução de cada processo isoladamente. Na última parte deste item discorreremos especificamente sobre o processo erosão-oxidação.

2.6.1. Erosão de materiais metálicos.

2.6.1.1. Erosão por partícula sólida.

Não obstante o fato de que erosão por partículas sólidas ocorra em inúmeras situações na natureza, no que tange às aplicações industriais seus efeitos são particularmente danosos, não só pelos riscos envolvidos em algumas aplicações tecnológicas, como também pelos altos custos que acarretam. Contudo, somente a partir da década de 1960 seu estudo passou a ser feito de maneira sistemática[46,47,48,49,50,51,52], fato este que provocou um grande avanço na compreensão dos mecanismos envolvidos no processo de erosão por partículas sólidas.

Não há dúvida de que um dos fatores que contribuiu decisivamente para o avanço do conhecimento nesta área foi o surgimento de novas técnicas de observação do comportamento dos materiais, entre as quais se destaca a microscopia eletrônica de varredura (MEV), que possibilita a análise da superfície dos materiais antes e após a exposição a um processo erosivo. Tendo em vista que a erosão por partícula sólida é definida como um processo de desgaste envolvendo a remoção de material pelo impacto repetitivo de partículas sólidas, que se movem a velocidades superiores a 1,0 $m.s^{-1}$, a microscopia eletrônica de varredura, associada à análise por energia dispersiva de raios-X (EDS), tem propiciado uma avaliação mais efetiva das características das superfícies dos materiais sujeitos a processos erosivos, permitindo a elaboração de muitos modelos e mecanismos relacionados à perda de material no processo de erosão. Tais modelos e mecanismos tentam, em última instância, relacionar a taxa de erosão observada com as propriedades físicas – particularmente as propriedades mecânicas – dos metais[53,54,55]. É importante observar que o desgaste ocasionado pela erosão por partículas sólidas é conseqüência de uma série de

eventos de impacto, essencialmente similares e independentes, o que caracteriza um contato muito rápido entre as partículas duras e a superfície do metal.

De um modo geral, a caracterização de um processo erosivo por partícula sólida depende de um detalhado conhecimento das condições do processo, tal como velocidade e ângulo de impacto das partículas sólidas, tamanho, forma e dureza das mesmas, bem como das propriedades mecânicas do alvo e, evidentemente, a temperatura em que o processo ocorre. Até pouco tempo os estudos de erosão, em sua maioria, eram realizados à temperatura ambiente. Mais recentemente é que se começou a pesquisar de forma sistemática os processos erosivos por partículas sólidas em temperaturas elevadas[56,57].

Como se sabe, a análise do processo de erosão por partícula sólida envolve partículas muito mais duras que o alvo (metal) e tendo em vista que estas partículas, geralmente, apresentam velocidades da ordem de dezenas a centenas de metros por segundo, o impacto produzido pelas mesmas acarreta uma significativa deformação plástica na superfície do metal-alvo. Tal qual qualquer processo que envolva elevada deformação mecânica de metais, o aumento contínuo da deformação plástica da superfície do metal faz com que o mesmo fique extremamente duro – devido ao elevado grau de encruamento da superfície e à conseqüente perda de ductilidade na região – e, então, a partir de um certo nível crítico de deformação, propicie a nucleação de trincas que levarão à fratura e remoção de pequenos fragmentos. A influência da deformação da superfície na erosão de metais ducteis é apresentada em diversos trabalhos na literatura[54,55,58].

Contudo, o mecanismo acima mencionado evidencia a existência de um “período de incubação” no processo de erosão antes da perda de material e este período é tanto menor quanto maior a velocidade de impacto das partículas e menor a ductilidade do metal[53]. É importante salientar que nos últimos anos tem sido muito estudada a influência no mecanismo de erosão causada pela eventual incrustação das partículas erodentes (ou fragmentos das

mesmas) na superfície do metal, uma vez que estas acabam promovendo a formação de uma camada de compósito metal-partícula na referida superfície. Tal fenômeno pode ser observado ao se analisar as curvas típicas obtidas em experimentos de erosão, conforme apresentado na Fig. 4[59,60], onde a taxa de erosão é definida como a razão entre a massa do material removido e a massa de partículas erosivas incidentes sobre a superfície. Nesta figura a curva (a), muito comum em casos de erosão de metais dúcteis sob baixas velocidades de impacto, mostra que a perda de massa varia linearmente com a massa de partículas erosivas e, portanto, a taxa de erosão é calculada pela inclinação da referida curva. A curva (b) - característica de ensaios de erosão de metais dúcteis sob elevado ângulo de impacto com partículas abrasivas friáveis – revela um ganho de peso inicial, antes que seja atingido o estado de equilíbrio, devido à incrustação de fragmentos de partículas na superfície do metal.

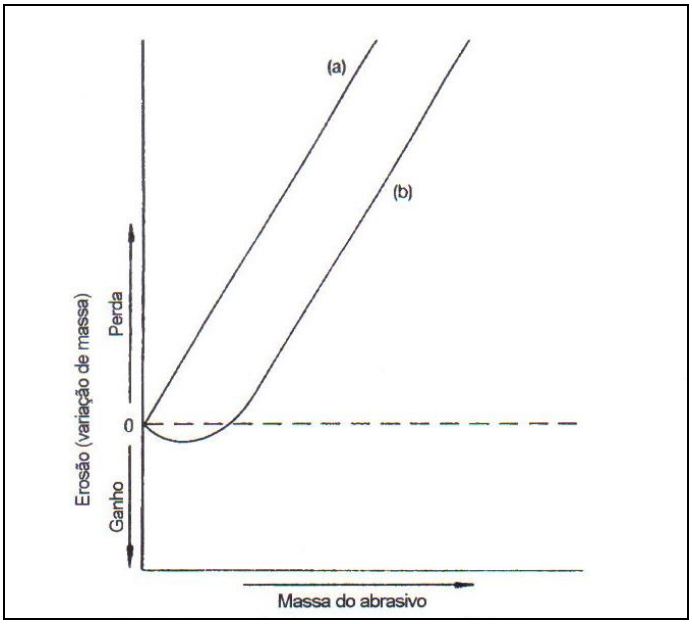


Figura 4: Perda de massa superficial em função da massa de partículas erosivas. (a) sem incrustação; (b) com incrustação[59,60].

2.6.1.2. Principais parâmetros envolvidos no processo de erosão.

No presente trabalho nos ateremos às considerações efetuadas por Sundararajan[61] que estabelece que qualquer modelo ou mecanismo de erosão proposto,

para o estado de equilíbrio, deve necessariamente levar em consideração os seguintes parâmetros:

(a) Velocidade de impacto: Devido ao drástico efeito que esta variável tem sobre a taxa de erosão, a mesma é considerada a mais importante variável do processo erosivo. A taxa de erosão pode ser expressa em termos da velocidade de impacto, V, das partículas erosivas através da seguinte equação:

$$\Psi = k.V^n \qquad (6)$$

onde n está na faixa de 2,2 a 3,0 [62] e é uma função de outros parâmetros do processo, como ângulo de impacto, tamanho de partícula, etc.

(b) Ângulo de impacto: Constituindo-se em outra variável de grande influência no processo erosivo, o ângulo de impacto é definido como o ângulo entre a trajetória da partícula, antes do impacto, e a superfície original do metal-alvo. O comportamento de metais dúcteis e materiais frágeis, no que tange à influência do ângulo de impacto, é bastante conhecido[63,64,65], conforme ilustra a Fig. 5.

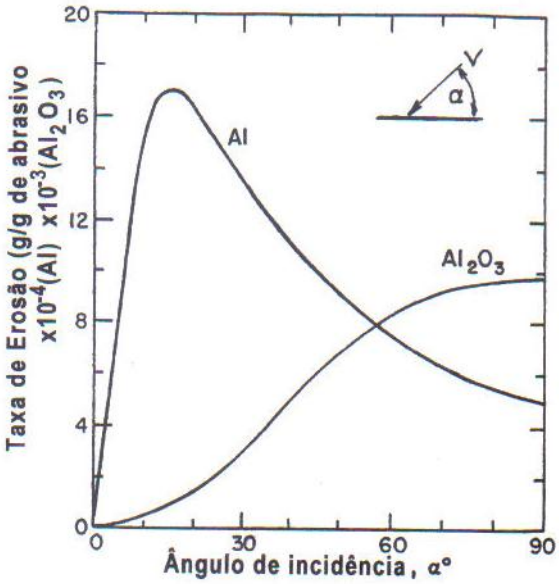


Figura 5: Comportamento de erosão de Al 1100 e Al_2O_3 com partículas de SiC (127 μm) a 152 m.s^{-1} [60,65].

Como é bem estabelecido, para metais dúcteis a taxa de perda de material é praticamente nula para ângulos de impacto muito pequenos, aumentando até atingir um valor máximo para ângulos entre 15 e 30º com a superfície e diminui de um fator de 2 ou 3 à medida que se aproxima do ângulo normal. Por outro lado, materiais frágeis, como cerâmicas e vidros, exibem máxima taxa de erosão sob ângulo de impacto normal. É importante salientar neste ponto que o comportamento peculiar de materiais dúcteis é similar para metais com propriedades térmicas e físicas completamente diferentes, conforme ilustra a Fig. 6[60,65].

Finnie[65] observou que a similaridade entre as curvas de perda de massa para materiais com propriedades extremamente diferentes sugeria não somente que o mecanismo de erosão deve ser o mesmo em todos os casos, mas também que estes envolvem, basicamente, uma simples propriedade física, qual seja a deformação plástica.

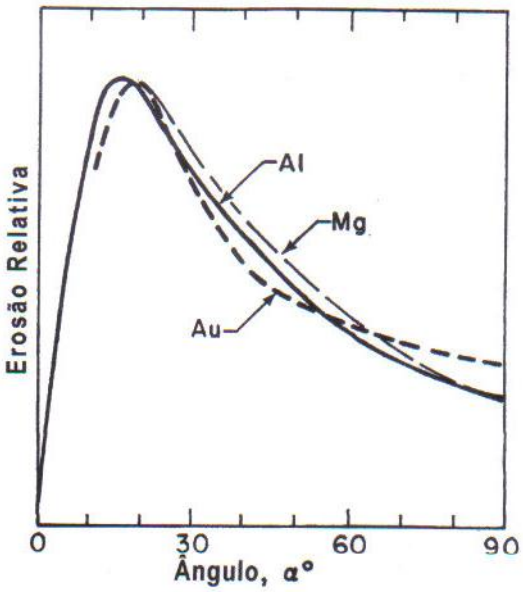


Figura 6: . Ensaios de erosão de Al, Au e Mg com partículas de SiC (127 μm) de velocidades de 168 m/s, 132 m/s e 76 m/s, respectivamente. Os pontos de máxima erosão foram utilizados para normalizar as curvas[60,65].

(c) Tamanho da partícula: Dada a importância que também esta variável tem no processo erosivo, inúmeros trabalhos tem se atido à dependência da taxa de erosão com o tamanho de partícula. Goodwin et al.[66], conforme ilustra a Fig. 7, estudou a taxa de erosão provocada por

partículas de quartzo em aço. Os resultados mostraram que a erosão aumenta com o aumento do tamanho de partícula até um valor limite, entre 50 e 100 μm, a partir do qual a taxa de erosão independe do tamanho de partícula. Trabalhos efetuados com outros metais, em diferentes condições experimentais, tem revelado resultados similares[67,68,69,70,71].

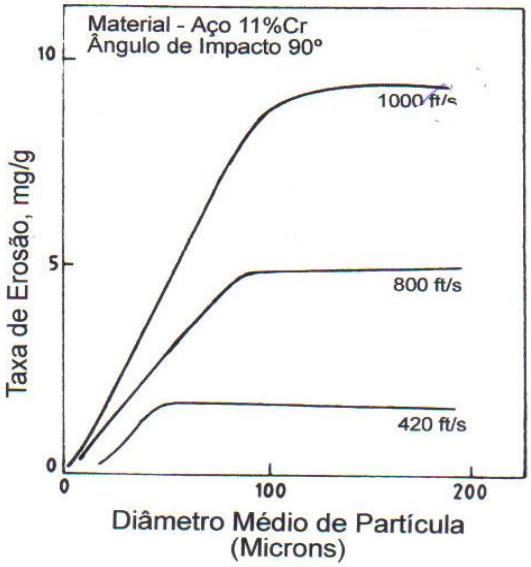


Figura 7: Variação da taxa de erosão com tamanho médio da partícula erosiva para um aço ligado, utilizando ângulo de impacto normal e diferentes velocidades de impacto[60,66].

(d) Dureza da partícula: Conforme mencionado anteriormente, em processo erosivo a dureza da partícula deve ser, necessariamente, maior que a dureza do metal-alvo. Mais especificamente, a dureza da partícula abrasiva deve ser pelo menos 50% maior que a do material alvo a fim de que o desgaste seja efetivo[60,72].

(e) Forma da partícula: Um dos primeiros trabalhos realizados nesta área foi efetuado por Kleis[73] e seus resultados mostraram que quando esferas de vidro são substituídas por vidro moído, o ângulo de impacto correspondente à máxima taxa de erosão passa de 90º para 30º. Bahadur et al[74], utilizando partículas angulares de SiC (ϕ = 150 μm), com velocidade de 50 m/s e ângulo de impacto de 30º, estudaram o comportamento de duas ligas especiais em uma larga faixa de temperatura (de 25 a 800ºC). Adicionalmente, utilizando as mesmas condições

mas empregando esféras de 3 mm de aço estudaram o comportamento da deformação sob impacto em altas temperaturas (“single particle impact studies”). Já no estudo com as partículas de SiC observaram que o substrato foi submetido a severa deformação plástica e a superfície mostrava-se fortemente danificada, levando a um destacamento de material na forma de flocos (esfoliação). Para altas temperaturas o mecanismo predominante foi “remoção por aragem” (ploughing). Note-se que a formação de flocos usualmente ocorre quando a superfície é submetida a forte deformação plástica, devido aos repetidos impactos das partículas erodentes. Estes impactos produzem uma camada severamente deformada que desenvolve algumas trincas radiais, as quais com o decorrer do processo levam à perda de material da superfície (flocos). No caso do mecanismo de “remoção por aragem” as partículas erodentes penetram a superfície e movem-se por pequenas distâncias, arrancando o material do substrato. A “remoção por aragem” ocorre predominantemente em altas temperaturas.

De um modo geral pode-se afirmar que partículas angulares são mais eficientes que partículas esféricas, no que tange ao aumento da taxa de erosão. Além disso, quanto maior a angularidade da partícula menor é o ângulo de impacto no qual a máxima taxa de erosão ocorre[46,47]. Segundo Roy e Sundararajan[56] isto se deve ao fato de que partículas angulares formam fragmentos com maior facilidade que partículas esféricas e, portanto, o comportamento da taxa de erosão em função do ângulo de impacto tende a assumir uma resposta de material dúctil.

(f) Dureza do material alvo: Desde os primeiros trabalhos efetuados nesta área, a resistência à erosão de metais dúcteis tem sido correlacionada com a dureza dos mesmos[67,69]. Finnie[75] et al. trabalhando com partículas de SiC (250 μm), ângulo de impacto de 20º e velocidade de 76 ms^{-1} obteve os resultados apresentados na Fig. 8, onde são mostradas medidas de remoção volumétrica de material como uma função da dureza Vickers dos mesmos. Conforme

pode ser observado na referida figura, metais com estrutura cfc recozidos, bem como alguns outros metais também recozidos, apresentam uma taxa de erosão volumétrica inversamente proporcional à dureza dos mesmos, antes do início do processo erosivo.

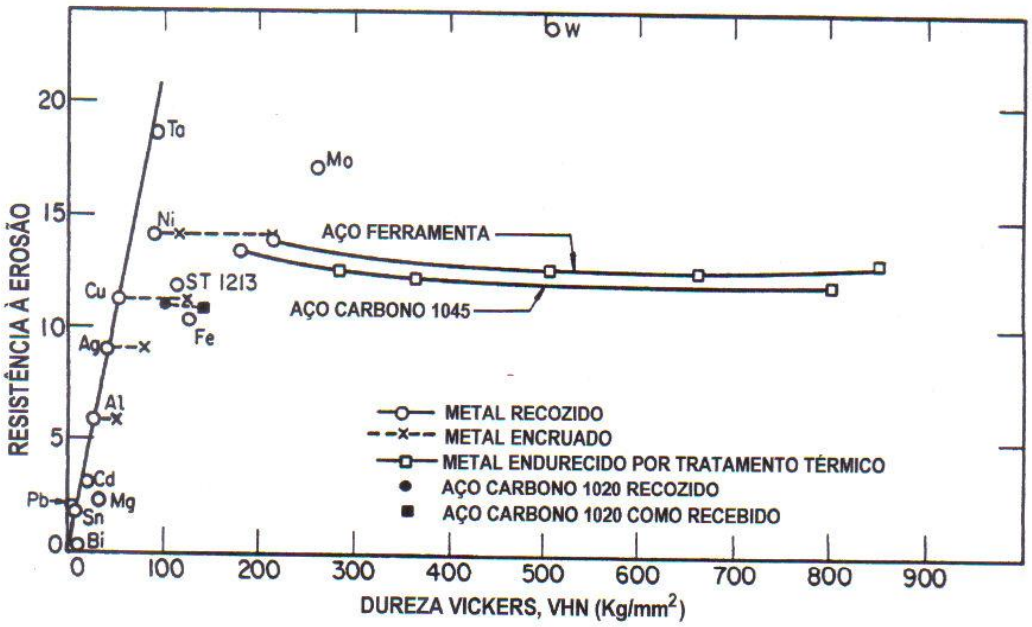


Figura 8: Resistência à erosão (gramas de abrasivo por mm^3 de material removido) em função da dureza Vickers, antes da erosão. Partículas de SiC (60 mesh), ângulo de impacto de 20º e velocidade de 76 m/s [60,75].

É importante observar que a dureza Vickers, que é uma medida da tensão de escoamento em baixa deformação, neste caso deverá ser aproximadamente proporcional à tensão de escoamento em elevadas deformações, que é uma característica dos processos de corte e erosão.

(g) Temperatura: Tabakoff e Gat[76] estudaram o efeito da temperatura na erosão dos metais por partículas sólidas. Foram identificadas as propriedades que à medida que a temperatura aumenta diminui a resistência à erosão dos metais (Tipo I) e aquelas que à medida que a temperatura aumenta também aumenta a resistência à erosão dos metais (Tipo II). Os resultados obtidos mostraram que para temperaturas homólogas (relação entre a temperatura real e a temperatura de fusão do metal, em graus K) acima de 0,5 a maioria dos mecanismos

de erosão são dominados pelos fatores Tipo II. Particular interesse se destina à *temperatura de transição frágil-ductil* e à *temperatura de recristalização.*

Levy at al[57] estudaram o comportamento da taxa de erosão em função da temperatura para diversos aços, cujos resultados são apresentados na Fig. 9. Com base nos referidos resultados, a dependência da taxa de erosão com a temperatura pode ser classificada como segue:

(1) Sistemas em que a taxa de erosão inicialmente diminui com o aumento da temperatura, atinge um mínimo e, então, começa aumentar à medida que a temperatura continua sendo elevada;

(2) Sistemas que inicialmente não exibem uma dependência da taxa de erosão com a elevação da temperatura até que se atinja uma temperatura crítica, a partir da qual a taxa de erosão passa a aumentar com o aumento da temperatura.

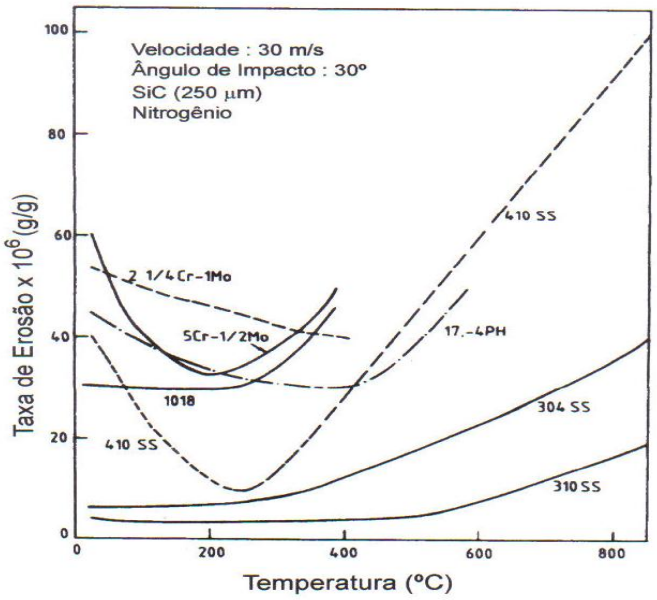


Figura 9: Variação da taxa de erosão em função da temperatura para diversos aços [57,60].

2.6.1.3. Mecanismos de erosão por partícula sólida.

O fato de existirem diversos modelos matemáticos que procuram explicar quantitativamente o que ocorre durante o processo de erosão por partículas sólidas propiciou o desenvolvimento de mecanismos voltados a explicar as características envolvidas no processo de remoção de material. Meng e Ludema[77], com uma visão bastante pragmática, fizeram uma crítica muito severa e consistente com relação aos modelos propostos até então. Neste trabalho os autores fazem uma distinção entre modelo e equação. Assim, um *modelo de desgaste* é uma listagem, descrição ou discussão das variáveis que influenciam o processo de desgaste. Em alguns casos o modelo é deixado na forma descritiva (*modelo)* em outros as variáveis são arranjadas em forma matemática (*equação).* Citando Barber[78] os referidos autores destacam uma importante definição apresentada pelo mesmo: " O modelamento em engenharia está baseado na premissa de que mesmo os sistemas mais complexos podem ser concebidos como um conjunto de componentes relativamente mais simples (frequentemente partículas infinitesimais), cujo estado em um determinado instante é descrito em termos de um número finito de parâmetros (ou "variáveis de estado") e cujo comportamento subsequente depende de sua interação com o meio, através de leis físicas matemaficamente quantificáveis". No entanto, Meng e Ludema destacam ainda que "esta descrição de modelamento é claramente baseada em sistemas que podem ser modelados como um conjunto de unidades mecânicas discretas. Contudo, *desgaste* envolve interações físicas e químicas com os componentes mecânicos, requerendo novos métodos de modelamento".

Neste mesmo trabalho Meng e Ludema apresentam a forma geral e a evolução das equações de desgaste, mostrando que muitas equações foram derivadas usando métodos da mecânica dos sólidos. Basicamente eles reconhecem tres estágios, que em alguns pontos se

sobrepõem, no desenvolvimento de modelamentos matemáticos para descrever o desgaste dos materiais, a saber: (1) *Equações empíricas*, que foram muito comuns até a década de 1970; (2) *Equações baseadas na mecânica do contato*, bastante comuns durante o período de 1970-1980, sendo que muitas dessas equações são baseadas na suposição de que uma propriedade característica do material (usualmente escolhida pelo autor), em geral o Módulo de Young ou a dureza do material, será importante no processo de desgaste do mesmo; e (3) *Equações baseadas na mecânica da fratura*, cujo desenvolvimento se deu mais acentuadamente no início dos anos 1980. Meng e Ludema enfatizavam à época que *"os autores agora parecem reconhecer que a resistência ao desgaste não é uma propriedade intrínsica dos materiais e que as propriedades mecânicas escolhidas para estes propósitos (por exemplo, cálculo da área de contato real) pode não ser aplicável diretamente. A ênfase voltou-se para a incorporação de mais quantidades relacionadas ao escoamento do material, tenacidade à fratura (K_{IC}), deformação de fratura (ε_f), etc".*

Assim, tomando como base os principais modelos matemáticos apresentados por Meng e Ludema[77] os mecanismos de erosão podem ser descritos como segue:

(a) Erosão por corte: Desenvolvido por Bitter[79,80] e Finnie[81], este mecanismo (como o próprio nome sugere) assumia uma analogia entre o impacto das partículas abrasivas e a ação de corte em um processo de usinagem ou esmerilhamento. Contudo, análises por microscopia eletrônica de varredura das superfícies de amostras submetidas aos processos acima mencionados revelaram que a referida analogia não era totalmente consistente, mesmo quando utilizava-se partículas angulares nos ensaios de erosão. Além disso, estes modelos previam que não há perda de material com elevados ângulos de impacto, embora os resultados experimentais tenham demonstrado que, apesar de reduzir, o processo erosivo se mantém mesmo com altos ângulos de impacto[60].

(b) Erosão por fadiga: Dada às características do processo erosivo, este mecanismo baseia-se nas teorias de fadiga de baixo ciclo. Hutchings[82], trabalhando com ângulos de impacto normal, desenvolveu modelos partindo do pressuposto que um elemento de volume só é perdido quando se atinge uma deformação crítica do material. Neste modelo a taxa de erosão é uma função da velocidade de impacto elevada a um expoente 3, bem como é uma função do inverso da resistência ao escoamento do material alvo e sua deformação crítica. Este modelo explica o comportamento observado de alguns aços temperados (Fig. 8).

(c) Erosão por cisalhamento localizado: Este mecanismo, que considera a formação e a fratura de fragmentos induzidas pelo cisalhamento localizado, foi originalmente proposto por Sundararajan e Shewmon[62]. Este modelo considera ainda a variação da deformação com a profundidade abaixo do ponto de impacto.

(d) Erosão por descamação: Este modelo assume que a descamação é induzida por cisalhamento adiabático e, por conseguinte, envolve a formação de bandas de cisalhamento adiabático que se interceptam no volume deformado imediatamente abaixo da cratera formada durante o impacto, com a conseqüente remoção de grandes quantidades de material do alvo[62,83].

2.6.2. Oxidação em metais.

Não obstante o fato de diversos pesquisadores já terem produzido excelentes trabalhos que muito contribuiram para uma melhor compreensão dos mecanismos de oxidação em metais[84,85,86], ainda assim existe muito campo para ser explorado nesta área, particularmente com as complexas ligas metálicas e compositos atualmente aplicados em condições bastante severas de uso.

O uso de ligas metálicas em temperaturas elevadas requer não somente propriedades mecânicas adequadas às condições de uso, por exemplo, resistência à fluência, mas também satisfatórias propriedades físicas e químicas quando em contato com o meio em que estão sendo utilizadas. Em geral são utilizadas ligas à base de elementos de alto ponto de fusão, por exemplo, Fe, Ni e Co, contudo, os óxidos destes metais não são suficientemente protetores em meios oxidantes e em temperaturas acima de 550ºC. Por esta razão, a maioria das ligas comerciais com boa resistência em alta temperatura contém adições de elementos de liga que possibilitem a formação de camadas de óxidos mais protetores, como Cr_2O_3, Al_2O_3, ou SiO_2 [87,88,89].

No que tange à formação destes óxidos, a estabilidade dos mesmos depende da interação dos átomos de oxigênio com a superfície do metal ou liga. Como se sabe os átomos de oxigênio na superfície metálica podem estar presentes em duas formas ou estados: adsorvido quimicamente ou na forma de óxido[90,91]. A estabilidade destes dois estados dos átomos de oxigênio depende da temperatura, da quantidade de oxigênio em contato com a superfície e do metal base (substrato). Assim, por exemplo, Allen et. al.[92] mostraram que na superfície do níquel, em temperaturas acima de 500 K, o oxigênio encontra-se na forma de óxido, independente da quantidade de oxigênio presente. Análises efetuadas por microscopia eletrônica [93] e pela técnica de difração de elétrons de alta energia reflexiva [93,94] mostraram que a formação do óxido na superfície do níquel se dá pela nucleação e crescimento de "ilhas" de óxido, com o aumento da concentração de oxigênio na superfície. Estudos efetuados com cromo [95,96] e tungstênio [97] chegaram a conclusões similares. Ainda nesta mesma linha, Gusev et. al.[98] mostraram que estas características do processo de oxidação dos metais, como *(i)* a existência de tempo de incubação no início da formação do óxido; *(ii)* a presença de "ilhas" de óxidos; *(iii)* a liberação de calor durante a formação do óxido e a

(iv) estabilidade relativa dos dois estados dos átomos de oxigênio, quimicamente adsorvido e óxido, sugerem que se trata de uma *transição de fase*.

Portanto, levando-se em consideração fatores termodinâmicos e cinéticos relativos à formação dessa camada de óxido protetora na superfície do metal, idealmente o óxido formado na referida camada deveria apresentar as características abaixo mencionadas, para aplicações em altas temperaturas [(99)]:

(a) ser estequiométrico, de modo que o transporte dos íons metálicos ou do oxigênio através da rede cristalina do óxido seja lento;
(b) ser isento de poros, trincas ou defeitos, de modo a impedir o transporte de reagentes, oxigênio e outros íons 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; não reagir com o meio e formar produtos voláteis.

Evidentemente que tais camadas de óxidos são praticamente impossíveis de serem obtidas e, não raro, ligas utilizadas em altas temperaturas estão sujeitas a falhas como fratura e descamação. Por outro lado, sabe-se também que em algumas ligas, após a fratura do óxido, ocorre nova formação de camada de óxido e a proteção é mantida. Todavia, se o elemento formador da camada protetora de óxido se tornar empobrecido na liga metálica, óxidos menos protetores serão formados, levando a uma rápida degradação do metal pelo processo de oxidação [(100)].

Em geral, as ligas de níquel para aplicações em alta temperatura possuem teores significativos de cromo, permitindo assim a formação de uma camada de Cr_2O_3, a qual é

razoavelmente protetora em meios de O_2 ou ar, em temperaturas até da ordem de 900ºC. É importante salientar que em temperaturas mais elevadas esse óxido reage com o O_2, formando CrO_3, que é um produto volátil[101]. Usualmente, para aplicações nestas temperaturas estas ligas contém adições de alumínio ou silício, em quantidades suficientes para permitir a formação de uma camada de Al_2O_3 ou SiO_2 na base do óxido.

Nos casos onde o crescimento da camada de óxido é controlada pelo transporte de elementos na estrutura do material, as taxas de oxidação podem ser estudadas através da teoria de difusão. Sobrepondo-se os dados de difusão sobre as isotermas do diagrama de fases pode-se identificar os possíveis produtos de corrosão, a seqüência de fases na camada de óxido, a oxidação interna e a formação de interfaces irregulares liga/óxido[102].

Outra questão importante diz respeito ao fato de que, nos estágios iniciais, a maioria dos elementos de liga são oxidados antes da formação de uma camada de óxido em estado de equilíbrio. Esta etapa do processo é conhecida como oxidação transiente e pode influenciar as características do óxido final. Deve-se ressaltar ainda que, na prática, a produção dessas ligas resistentes em altas temperaturas requer uma avaliação criteriosa quanto aos benefícios oriundos da adição de elementos de liga para melhorar a resistência à oxidação, uma vez que estes podem não só aumentar o custo do produto, como - em alguns casos - diminuir as propriedades mecânicas da liga. Assim, o projeto de qualquer liga para utilização em alta temperatura envolve a análise de seu comportamento durante as etapas de oxidação transiente e em estado de equilíbrio[103].

2.6.3. Erosão-oxidação em metais.

2.6.3.1. Considerações Gerais.

Como já é relativamente bem conhecido, o desgaste de metais e ligas devido ao efeito combinado de erosão e oxidação é freqüentemente mais acentuado do que o desgaste provocado por estes dois processos separadamente. Assim, quando estes processos ocorrem simultaneamente existe uma grande interação destes mecanismos que, geralmente, conduz a um mais elevado desgaste, razão pela qual normalmente mencionamos o fato de que nos casos de erosão-oxidação ocorre uma sinergia entre os processos em questão.

Para alguns pesquisadores[104] a erosão por partícula sólida em metais e ligas, sob temperaturas elevadas, é o resultado de diferentes mecanismos de interação entre erosão e oxidação, e depende fundamentalmente da natureza, espessura, adesão e morfologia do óxido formado. Por outro lado, outros pesquisadores[105] sustentam que os mecanismos de erosão-oxidação, como todo processo de desgaste de materiais, dependem também de outros fatores como as propriedades das partículas erosivas (tamanho, dureza, forma, etc), as características do sistema estudado (velocidade e ângulo de impacto), além das questões ligadas ao ambiente (temperatura e pressão parcial dos gases presentes).

Existe na literatura uma enorme quantidade de trabalhos que tratam da erosão de metais e ligas à temperatura ambiente, bem como também já se dispõe de um significativo conhecimento sobre a corrosão/oxidação destes materiais em temperaturas elevadas. Contudo, comparativamente, ainda existem poucos trabalhos versando sobre processos combinados de erosão-oxidação[106,107,108,109,110,111].

2.6.3.2. Mecanismos de erosão-oxidação de metais.

Um dos primeiros trabalhos nesta área foi realizado por Hogmark et al.[112], no início da década de 1980, onde as interações que ocorrem durante a erosão-oxidação foram inicialmente descritas em termos de regimes que supostamente prevaleceriam ao longo do

referido processo. Com base apenas em análises por microscopia, tal descrição indicava a existência de seis regimes, a saber:

a) Oxidação.

b) Oxidação afetada pela erosão.

c) Erosão dos produtos de oxidação sem escamação.

d) Escamação dos produtos de oxidação, em pontos específicos, devido ao impacto de partículas sólidas.

e) Erosão simultânea dos produtos de oxidação e do metal.

f) Erosão.

Posteriormente Kang et al.[113] , baseados em estudos de erosão-oxidação de metais puros, sustentaram que há quatro regimes, qual sejam:

a) Erosão do metal.

b) Erosão afetada pela oxidação.

c) Oxidação aumentada pela erosão.

d) Erosão do óxido.

No final da década de 1980 Sethi e Wright[114] propuseram outra classificação dos regimes de erosão-oxidação (Fig. 10) , definindo basicamente a existência de três regimes, a saber:

a) Dominado pela erosão (do metal).

b) Dominado pela erosão-oxidação (descamação do óxido).

c) Dominado pela oxidação (erosão do óxido).

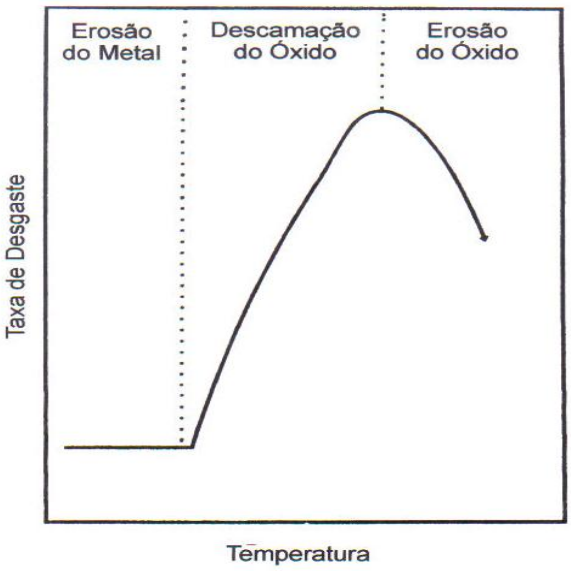


Figura 10: . Transições entre os regimes de erosão-corrosão em função da temperatura[60,114].

No começo da década de 1990 Sundararajan[115] definiu os seguintes regimes (Fig. 11) para o processo de erosão-oxidação:

a) Erosão do metal.

b) Erosão afetada pela oxidação.

c) Erosão do óxido.

No caso em que o regime de erosão é controlado pela oxidação duas situações podem ocorrer:

a) Erosão controlada pela oxidação (descamação): quando o óxido é aderente e maleável.

b) Erosão controlada pela oxidação (contínuo): quando o óxido é aderente e frágil.

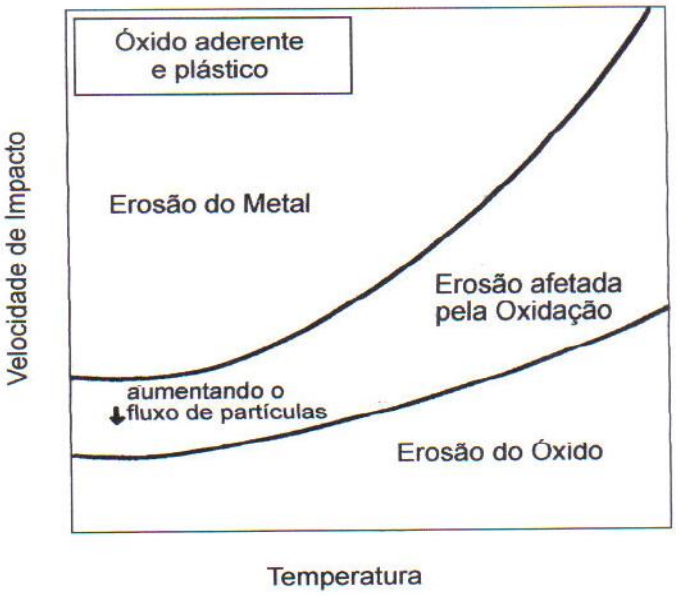


Figura 11: Mapa de erosão-oxidação produzido por Sundararajan[60,115] mostrando as transições entre os regimes como uma função de ambos os processos de degradação do material (erosão e oxidação).

As condições para os vários regimes foram dadas em função da espessura do óxido em estado de equilíbrio, da profundidade da zona plástica no metal e da profundidade da zona plástica no óxido.

Posteriormente Stephenson e Nicholls[116,117], que deram muitas contribuições no campo da erosão-corrosão, sugeriram novo modelo[118] baseado somente em três regimes, ou seja:

a) Dominado pelo substrato.

b) Modificado pelo óxido.

c) Dominado pelo óxido.

As transições entre os regimes deveriam acontecer através de critério baseado no raio de contato entre a partícula e a superfície, bem como na espessura do óxido formado.

Neste ponto é importante observar que nos últimos anos o uso crescente de materiais compósitos, particularmente os do tipo MMC (metal matrix composite), tem gerado um grande número de trabalhos nesta área, com uma quantidade razoável de publicações tratando de

aplicações de revestimentos de Cr_3C_2-NiCr em temperaturas elevadas, sujeitos ou não a processos erosivos, seja com materiais nanocristalinos ou convencionais [20,119,120,121,122,123].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Obtenção e caracterização dos pós nanoestruturados.

Tendo em vista os bons resultados anteriormente obtidos na produção de pós nanoestruturados de Cr_3C_2-NiCr e WC-Co utilizando-se os recursos disponíveis no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM), no presente estudo também utilizou-se o moinho de alta energia ZOZ para a preparação dos pós, o qual operou a uma freqüência de 400 rpm. O referido moinho é de aço inoxidável e as esféras usadas no processo são produzidas em aço-cromo. A relação esféra-pó (ball to powder ratio) empregada nas diversas operações de moagem foi de 10:1, isto é, para cada 100g de pó foi utilizado 1 kg de esferas de aço no processo de moagem. Nitrogênio gasoso foi utilizado como meio de moagem, embora hexano (na proporção de 10ml de hexano / 100g de pó) também tenha sido usado na primeira etapa do presente trabalho[124], onde foi demonstrado o efeito de amortecimento ("cushioning effect") provocado pelo referido meio de moagem na deformação plástica dos pós processados nesta condição.

O tamanho de partícula, morfologia, tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina, bem como as fases constituintes dos pós moídos foram determinados e comparados com os pós na condição "como recebido". Um analisador de tamanho de partículas (CILAS) foi utilizado para determinar o tamanho médio de partícula e microscopia eletrônica de varredura (MEV), acoplada a um sistema de análise por energia dispersiva (EDS), foi empregada para determinar a morfologia das partículas e a composição das fases presentes. Deve-se salientar ainda que a composição química dos pós moídos e no estado

“como recebido” foi analisada utilizando-se fluorescência de raios-X. Análises por difração de raios-X (XRD) foram utilizadas para determinar o tamanho de cristalito dos pós, bem como o nível de deformação (microstrain) dos pós moídos. Além disso, análises efetuadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram utilizadas para avaliações microestruturais de pós altamente deformados, incluindo avaliação do tamanho de cristalito e características específicas do processo de deformação plástica como a formação de maclas (“nanotwins”) e contornos de baixo ângulo.

Por fim, tendo em vista que apenas uma pequena parte da energia gasta no processo de deformação é armazenada na rede cristalina do material, na forma de energia de deformação (aumento da densidade de discordâncias/defeitos na estrutura no material), a determinação desta energia de deformação armazenada na rede cristalina permite avaliar a variação de entalpia ΔH provocada pela elevada deformação plástica a que o material foi submetido. As medições da variação de entalpia, isto é, a quantidade de calor (Q) liberada para cada nível de deformação dos pós analisados (tempo de moagem), foram efetuadas utilizando-se um calorímetro diferencial Shimadzu DSC-50 (Differential Scanning Calorimeter). Amostras de pó com ~ 40 mg foram utilizadas nos referidos ensaios, sob um fluxo de argonio puro de 30 l/min. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10ºC/min e a faixa de temperatura estudada foi de 22 – 500ºC.

3.2. Preparação e caracterização de revestimentos nanoestruturados.

Pós de Cr_3C_2-25(Ni20Cr), nas condições “nanoestruturado” e “como recebido”, foram utilizados para produção de revestimentos em amostras de aço AISI 310 (com dimensões de 50 x 20 x 2 mm) pelo processo de spray térmico HVOF (High Velocity Oxygen Fuel). Os referidos pós, após aglomeração e peneiramento, apresentavam tamanho de partícula na

faixa de 10 – 50 μm, uma vez que este é um requisito operacional do processo HVOF. Foram produzidos revestimentos com espessura em torno de 200 μm, ressaltando-se entretanto as dificuldades operacionais relacionadas a alta reatividade dos pós nanoestruturados. As condições para realização do spray térmico, incluindo a distância pistola-amostra, foram mantidas constantes ao longo de cada “lote de produção”. A microestrutura e a composição das fases presentes nos referidos revestimentos foram investigadas por meio de análises microestruturais das secções transversais de corpos-de-prova extraídos das amostras em questão. As referidas análises, que objetivavam caracterizar a microestrutura e identificar as fases presentes, foram conduzidas com o auxílio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise por energia dispersiva (EDS).

Adicionalmente, estes corpos-de-prova de secções transversais das amostras foram utilizados para medidas de microdureza Vickers (Shimadzu), que permitiram uma avaliação da resistência mecânica do material. Os ensaios de microdureza foram realizados com cargas de 300 e 500 g. É importante ressaltar ainda que estes mesmos corpos-de-prova foram utilizados para avaliação do módulo de elasticidade (“Módulo de Young”) destes revestimentos. A determinação do módulo de elasticidade também foi efetuada através de ensaios de microdureza, porém em outro equipamento específico para este fim (microdureza instrumentada - Fischerscope), o qual possibilita a obtenção do módulo de elasticidade através de medições de microdureza (carga x profundidade de indentação). O referido equipamento permite o uso de baixas cargas (no presente caso, utilizou-se 500mN) e emprega um penetrador Vickers (podendo também ser utilizado o penetrador Berkovich).

3.3. Ensaios de Erosão-Oxidação.

Utilizando o mesmo equipamento originalmente projetado no CCTM (ANEXO I),

cujo diagrama esquemático é apresentado na Fig. 12, foram realizados ensaios de erosão-oxidação à temperatura ambiente, 450ºC, 700ºC e 800ºC, com tempo de duração de 5 horas, usando amostras revestidas com pós de Cr_3C_2-25(Ni20Cr), tanto no estado "como recebido" como com material nanoestruturado. O leito fluidizado que integra o referido ensaio é constituído por partículas de Al_2O_3, com tamanho médio da ordem de 210 μm.

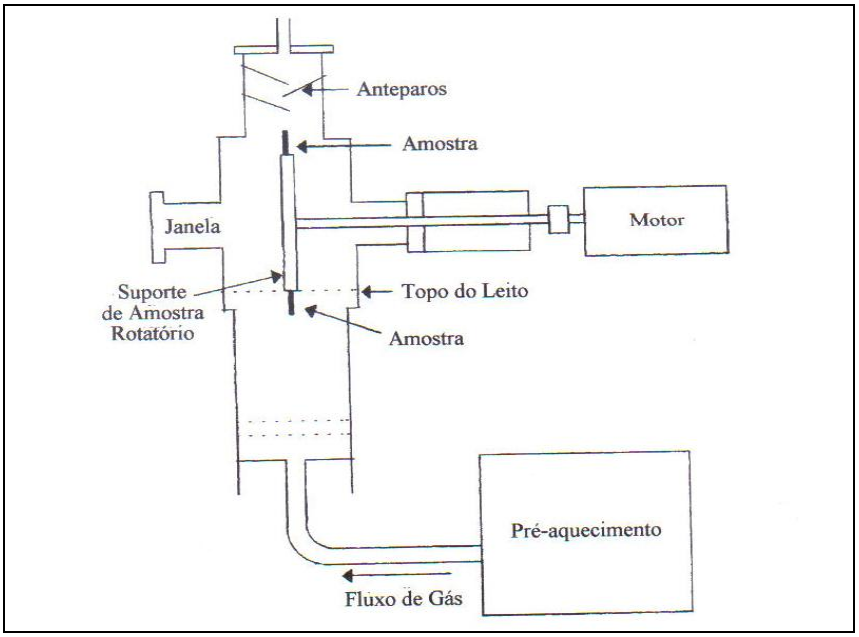


Figura 12: Diagrama esquemático do aparato de erosão por leito fluidizado, construído para a realização de ensaios de erosão-oxidação. Maiores detalhes sobre o referido equipamento podem ser obtidos nas referências aqui mencionadas[60,72].

Estas amostras submetidas ao ensaio de erosão-oxidação foram previamente pesadas em balança analítica de precisão (Shimadzu) e tiveram suas rugosidades superficiais medidas (Surftest-Mitutoyo) em 9 regiões ("pré-determinadas") por amostra. Após os ensaios de erosão-oxidação as referidas amostras foram novamente pesadas e tiveram suas rugosidades superficiais medidas nas mesmas regiões.

Os resultados obtidos nos diversos ensaios e análises acima mencionados são apresentados a seguir.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

4.1. Processamento e caracterização dos pós nanoestruturados.

O presente trabalho utilizou fundamentalmente os pós nanoestruturados de Cr_3C_2-25(Ni20Cr) produzidos pelo processo de moagem de alta energia, em nitrogênio gasoso. Conforme mencionado anteriormente, o efeito do uso de outro tipo de meio de moagem (no caso, hexano) foi apresentado em trabalho anteriormente publicado[124].

Tendo em vista a elevada fração volumétrica de átomos presentes nos contornos de grão de materiais nanoestruturados, a influência dos referidos contornos de grão em algumas propriedades mecânicas e termodinâmicas da solução sólida Ni20Cr foi investigada com relação à deformação produzida na rede cristalina pelo processo de moagem de alta energia. Isto foi feito através da determinação da microdeformação (%) e da energia de deformação armazenada na rede cristalina, além da avaliação da variação do calor específico da solução sólida Ni20Cr. Todos estes parâmetros foram analisados em função do recíproco do tamanho de cristalito. Como sugerido por Hellstern et al[32] isto é razoável, uma vez que a relação entre os átomos próximos ou nos contornos de grão com relação àqueles no interior do cristal é proporcional a 1/D. Além disso, o tempo de moagem fornece apenas uma escala arbitrária para a avaliação das propriedades do material, uma vez que elas dependem fortemente do equipamento e das condições de moagem. Detalhes sobre a sintese e a caracterização de pós nanocristalinos podem ser obtidos na literatura[5-7,32,125].

A seguir são apresentados os resultados obtidos nos ensaios e análises a que foram submetidos os pós de Cr_3C_2-25(Ni20Cr) no estado “como recebido” e nanoestruturado.

4.1.1. Análise química dos pós de Cr_3C_2-25(Ni20Cr).

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos nas análises químicas realizadas nos pós moídos e “como recebido”. É importante salientar que o teor de Fe (at%) observado nos pós moidos, similarmente ao reportado na literatura[5-7,125], aumentou consistentemente com o aumento do tempo de moagem. Aparentemente os átomos de Fe introduzidos na estrutura do compósito ficaram retidos em solução sólida na liga NiCr, como resultado do processo de “mechanical alloying”, uma vez que em nenhuma das análises efetuadas (MEV, MET, DRX) observou-se a presença de algum precipitado ou segunda fase contendo Fe.

Tabela 1: Composição química dos pós de Cr_3C_2-25(Ni20Cr) “como recebido” (CR) e nanoestruturados (% em peso).

	Cr	Ni	Fe	W	Co
CR	78,41	19,02	0,30	2,04	0,23
A2(*)	75,86	20,78	0,37	2,57	0,42
A4	73,57	22,75	0,46	2,72	0,50
A8	72,54	22,97	0,78	3,10	0,61
A16	74,29	22,12	1,21	2,12	0,26
A20	73,74	22,08	1,89	2,07	0,23
A24	73,05	21,37	3,48	1,87	0,20
A32	73,41	21,18	3,25	1,95	0,21
A64	71,78	22,15	3,67	2,14	0,26

(*) O número após a letra “A” indica o tempo de moagem, em horas.

4.1.2. Morfologia, estrutura e fases presentes nos pós de Cr_3C_2-25(Ni20Cr).

Os pós moídos e no estado “como recebido” foram analisados por microscopia eletrônica de varredura. Como é usual para os pós preparados por moagem de alta energia, as partículas duras de Cr_3C_2 são “embebidas” (“incrustadas”) na fase ductil que é constituída pela solução sólida NiCr[124]. A Figs. 13 (a) e 13 (b) mostram o aspécto do pó no estado “como recebido”, o qual é constituido por partículas esféricas e relativamente homogêneas. Por outro lado, as Figs. 13 (c) e 13 (d) mostram o aspécto do pó moído (8 horas de moagem), o qual apresenta partículas muito mais finas e irregulares, devido à elevada deformação plástica a que o mesmo foi submetido. Análises da estrutura dos pós altamente deformados realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), associadas às análises efetuadas por EDS, revelaram a formação de um compósito metal-cerâmico decorrente do processo de moagem de alta energia. Em particular deve-se notar a presença de partículas facetadas de Cr_3C_2, bem como algumas partículas menores de Cr_3C_2 “embebidas” na liga NiCr. Análises “in situ” por energia dispersiva de raios-X (EDS) realizadas em diversas partículas mostraram que a composição média dos pós no estado “como recebido” indicava a presença de 79,96 at% Cr e 20,04 at% Ni. Por outro lado, análises similares efetuadas nos pós moídos revelaram um pequeno aumento do teor de Cr na fase ductil, bem como uma pequena redução no teor de Ni (Cr = 83,60 at% e Ni= 16,40 at%), fato este que pode ser atribuído ao próprio processo de moagem, isto é, à formação de um compósito. Corroborando este fato, a análise dos finos carbonetos (Cr_3C_2) “embebidos” na fase ductil [Fig. 13 (d)] revelou um teor médio de Cr de 95,95 at% e 4,05 at% de Ni.

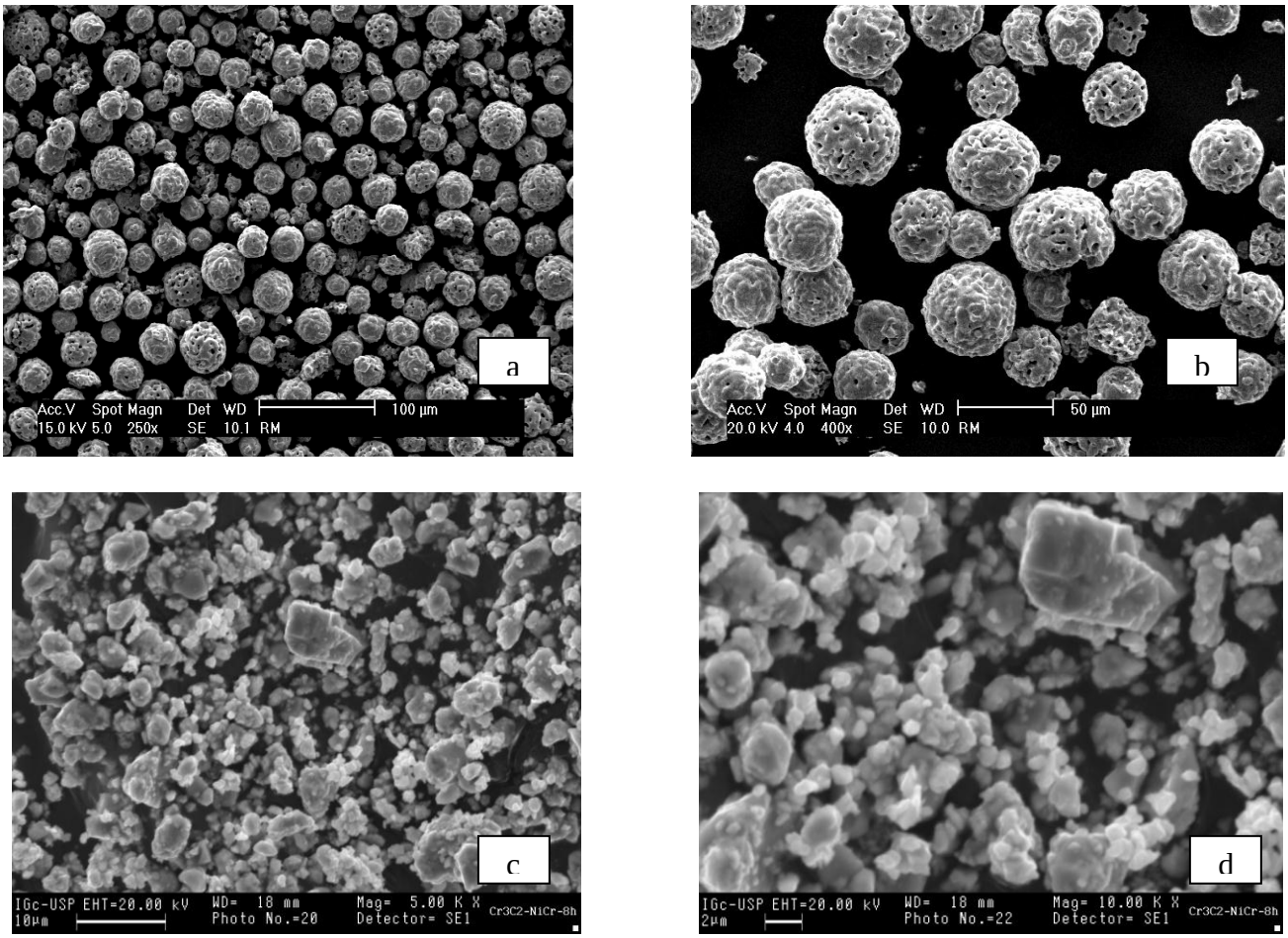


Figura 13: Imagem de elétrons secundários mostrando o aspécto do pó de Cr_3C_2-25(Ni20Cr) no estado "como recebido" [fotos (a) e (b)] e nanoestruturado [fotos (c) e (d)], o qual apresenta partículas mais finas e irregulares, devido à elevada deformação plástica a que o mesmo foi submetido.

4.1.3. Tamanho de partícula, tamanho de cristalito, microdeformação e análise estrutural.

Inicialmente é importante salientar que o alargamento de pico verificado no espectro de difração de raios-X dos pós moídos (Fig. 14) forneceu a primeira evidência clara das mudanças estruturais que ocorreram nos pós nanoestruturados de Cr_3C_2-25(Ni20Cr).

Quanto ao tamanho médio de partícula dos pós de Cr_3C_2-25(Ni20Cr) moídos, este decresceu com o tempo de moagem, como tem sido descrito na literatura[5-7,125]. A Fig. 15 (a) apresenta o tamanho médio de partícula em função do tempo de moagem. Conforme mencionado anteriormente, o tamanho de partícula é uma importante variável operacional,

uma vez que um dos requisitos do processo HVOF é que o pó utilizado deve estar na faixa de 10 a 50 μm.

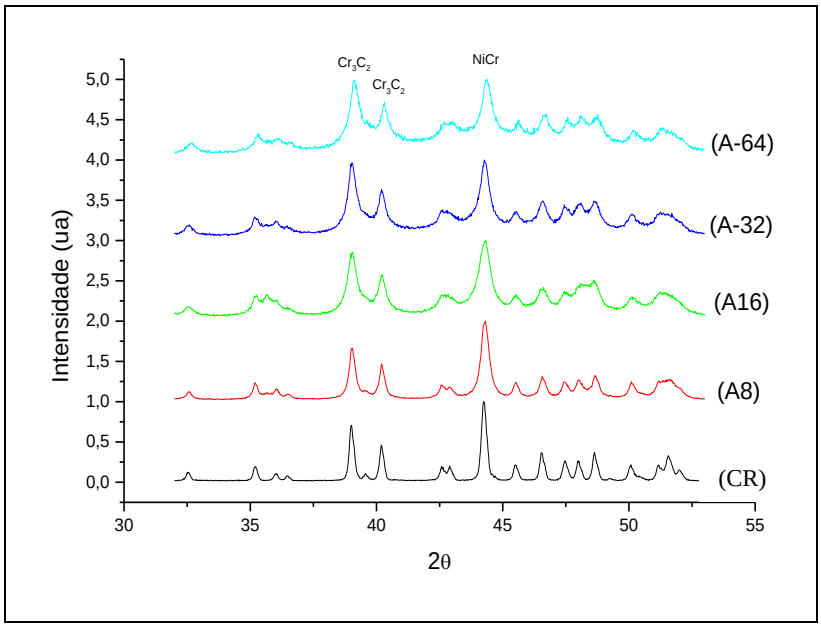


Figura 14: Espectro de difração de raios-X dos pós de Cr_3C_2-25(Ni20Cr) nanoestruturados e "como recebido".

Por outro lado, análises de difração de raios-X dos pós moídos (utilizando o método de Rietveld para refinamento da estrutura – ANEXO II) foram utilizadas para determinar o tamanho de cristalito, a microdeformação da rede cristalina e o parâmetro de rede (ANEXO III) da solução sólida NiCr. Tendo em vista que um dos principais interesses do presente trabalho está ligado à microdeformação produzida na rede cristalina devido à severa deformação plástica introduzida nos pós, a avaliação do tamanho de cristalito não poderia ser feita utilizando-se apenas a equação de Scherrer. Assim, a determinação do tamanho de cristalito e da microdeformação (%) da rede cristalina foi efetuada utilizando-se a abordagem do "Linear Fitting"[5,38,39], que é representada pela equação (5) anteriormente mencionada,

$$\Delta(2\theta) \cos \theta = 2\, \varepsilon \operatorname{sen} \theta + 0{,}9\, \lambda / D$$

onde D é o tamanho de cristalito, ε é a microdeformação (%), λ é o comprimento de onda (λ_{Cu} = 1,54 A), $\Delta(2\theta)$ é a largura total na metade da altura do pico da reflexão selecionada

("full width at half maximum") e θ é o ângulo de difração.

Foram escolhidos 5 picos da liga NiCr no espectro de difração de raios-X do compósito, os quais foram utilizados para calcular a largura total na metade da altura do pico (FWHM). O tamanho médio de cristalito em função do tempo de moagem é mostrado na Fig. 15 (b). Como esperado, à medida que o tempo de moagem aumenta o tamanho de cristalito diminui [1-9,32,125]. Nos estágios iniciais de moagem o tamanho de cristalito diminui rapidamente para menos que 50 nm. Com a sequência do processo o tamanho de cristalito continua a reduzir, porém a uma taxa bem inferior, caminhando para um valor de "saturação" que é, evidentemente, função das condições de moagem utilizadas. Em trabalho anteriormente publicado[125], tal fenômeno já havia sido relatado através da apresentação da evolução do tamanho de cristalito da fase cerâmica (Cr_3C_2) e da solução

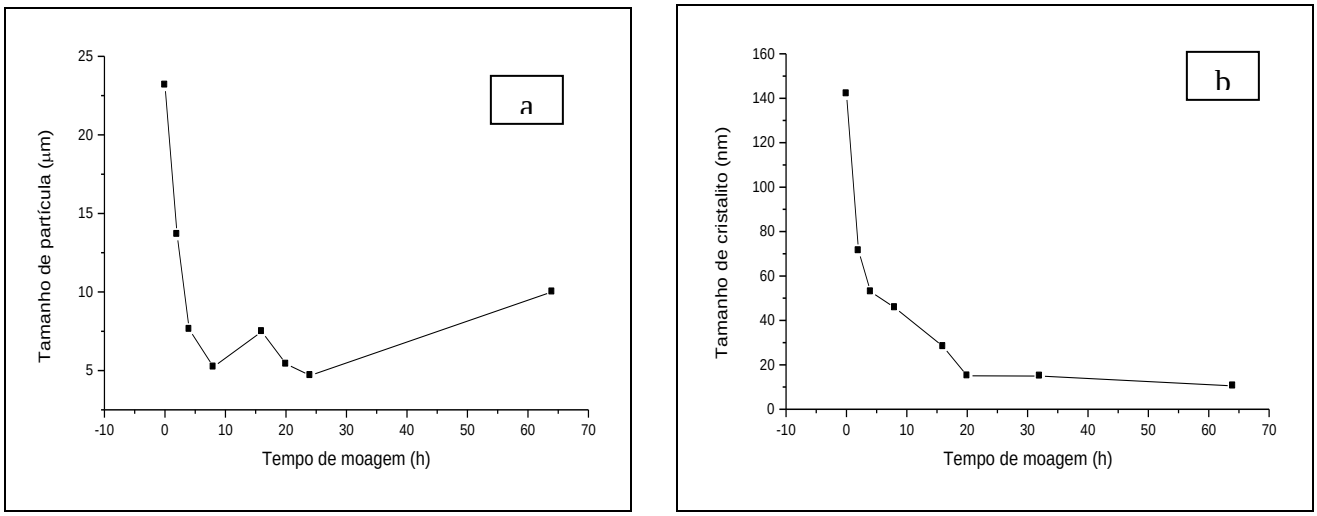


Figura 15: (a) Variação do tamanho de partícula do compósito Cr_3C_2-25(Ni20Cr) e (b) do tamanho de cristalito da solução sólida NiCr em função do tempo de moagem.

sólida (NiCr) em função do tempo de moagem. Por outro lado, análises por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) forneceram importantes informações sobre a estrutura dos

pós severamente deformados, entre as quais a possibilidade da observação direta dos tamanhos de cristalito dos pós moídos. As Fig. 16(a) e 16(b) mostram imagens de campo claro de pós nanoestruturados moídos por 8 e 64 horas, respectivamente, onde se pode

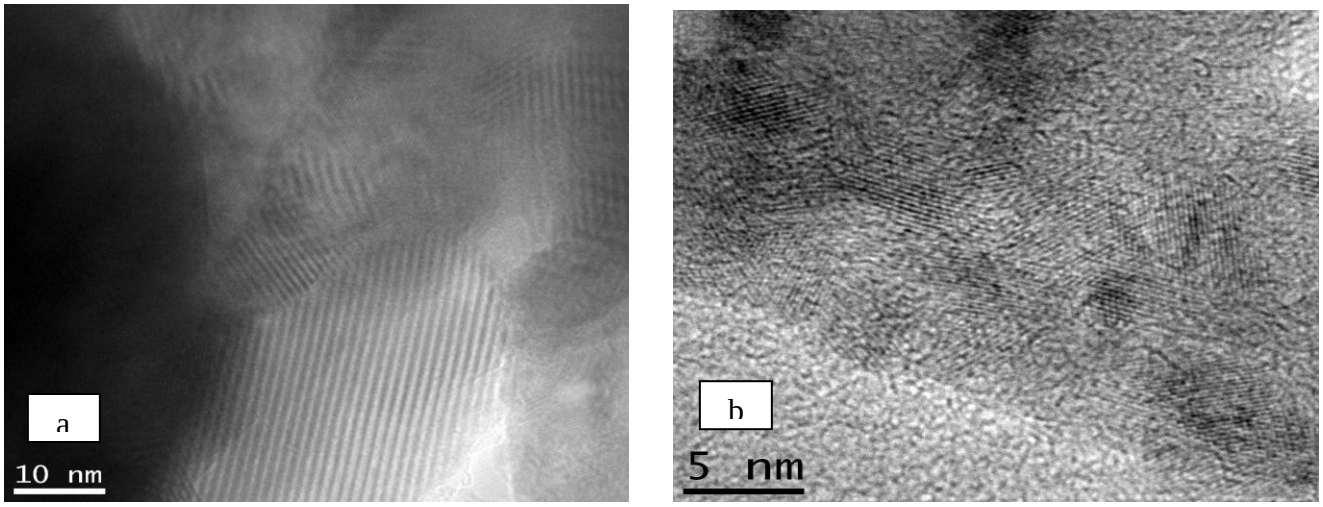


Figura 16: Microscopia eletrônica de transmissão revelando a presença de "nanocristais" no pó Cr_3C_2-25(Ni20Cr) nanoestruturado. (a) pó moído por 8 horas, (b) pó moído por 64 horas.

observar o tamanho dos cristalitos presentes na estrutura do material. O tamanho médio de cristalito observado por microscopia eletrônica de transmissão está em boa concordância com aquele determinado por análises de difração de raios-X. Ainda no tocante às análises efetuadas por microscopia eletrônica de transmissão, as Figs. 17 (a) e 17(b) ilustram a presença de contorno de baixo ângulo e "nanomaclas" [126,127], respectivamente, no pó de Cr_3C_2-25(Ni20Cr) nanoestruturado. A amostra da Fig. 17 (a) foi moída por 24 horas, enquanto que a amostra da Fig. 17 (b) foi moída por 8 horas. É importante salientar que já era esperada a presença tanto de contornos de baixo ângulo como de "nanomaclas" no material nanoestruturado, dada a severa deformação plástica a que os pós foram submetidos. As amostras das Figs. 18 (a) e 18 (b) ilustram a presença de discordâncias na estrutura do material nanoestruturado (ANEXO IV).

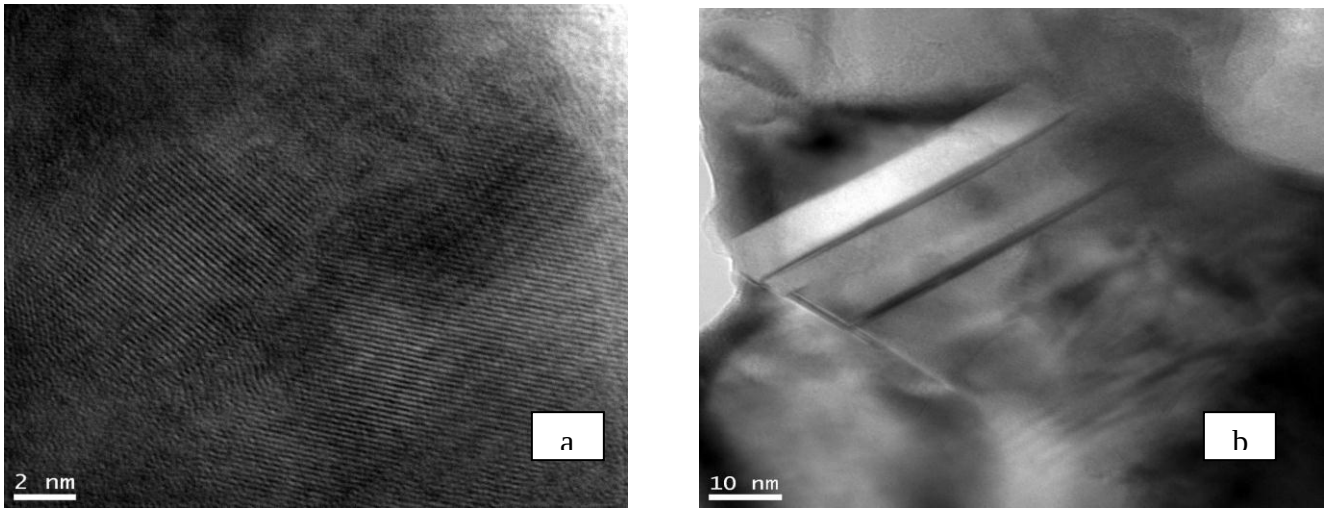


Figura 17: Microscopia eletrônica de transmissão mostrando a presença de contorno de baixo ângulo (a) e "nanomaclas" (b) no pó Cr_3C_2-25(Ni20Cr) nanoestruturado. (a) pó moído por 24 horas, (b) pó moído por 8 horas.

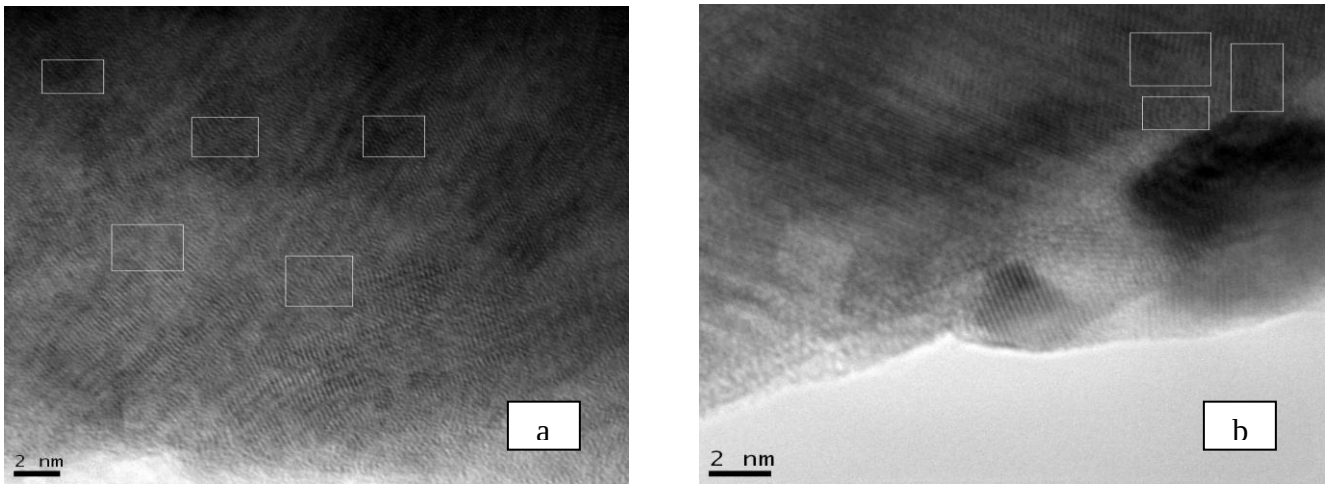


Figura 18: Microscopia eletrônica de transmissão mostrando a presença de discordâncias na estrutura do material nanoestruturado. Notar a distorção criada na rede cristalina ao redor das discordâncias. A amostra (a) é representativa do pó moído por 64 horas, enquanto que a amostra (b) do pó moído por 8 horas. A amostra (b), aparentemente, revela ainda a presença de "nanobandas de escorregamento", com largura em torno de 1- 2 nm.

No que tange à determinação da microdeformação presente na rede cristalina, resultante da severa deformação plástica a que o pó foi submetido, a Fig. 19 (a) mostra a variação da microdeformação como uma função do recíproco do tamanho de cristalito. Como esperado, há um forte aumento da microdeformação em nível atômico, sendo que o máximo valor alcançado para a microdeformação do pó nanoestruturado de Cr_3C_2-25(Ni20Cr) foi de 1,17%, para um tamanho médio de cristalito de 28 nm (equivalente a 16 horas de tempo de

moagem). Posterior redução no tamanho de cristalito leva a um descréscimo na microdeformação (%) verificada na rede cristalina. Para alguns pesquisadores este efeito é atribuído à redução da densidade de discordâncias[128] quando os cristalitos atingem um tamanho muito reduzido. Outro interessante resultado observado a partir das análises de difração de raios-X dos pós nanoestruturados foi a variação do parâmetro de rede em função do tempo de moagem, a rigor, em função do recíproco do tamanho de cristalito, como mostrado na Fig. 19 (b). Ao contrario da microdeformação (%), o parâmetro de rede atingiu um mínimo para o mesmo tempo de moagem.

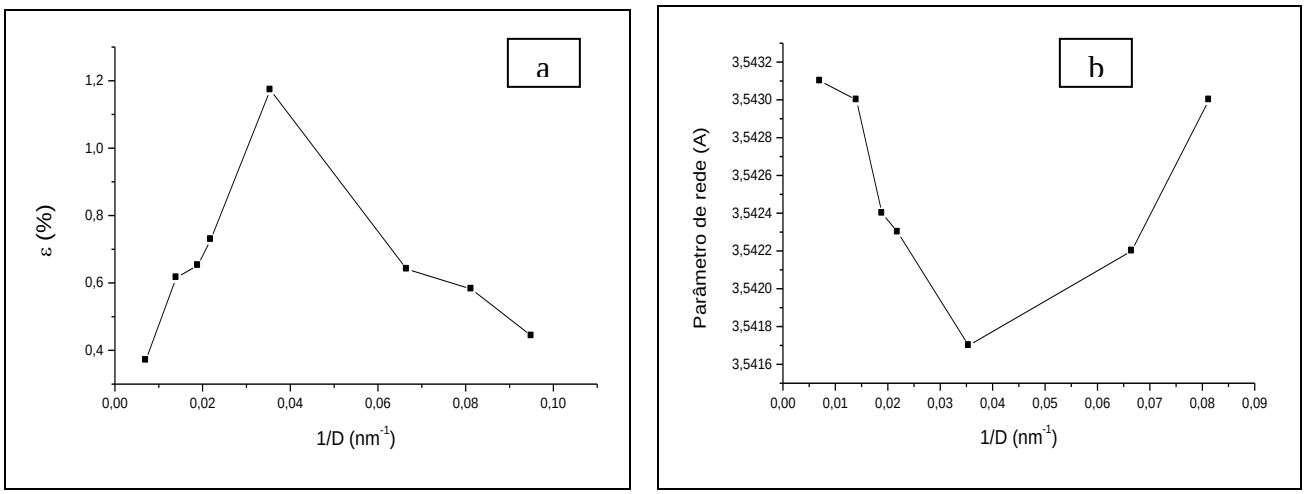


Figura 19: (a) Variação da microdeformação da rede cristalina em função do recíproco do tamanho de cristalito; (b) variação do parâmetro de rede em função do recíproco do tamanho de cristalito.

4.1.4. Variação de entalpia e do calor específico.

Com relação à energia armazenada na rede cristalina, as análises realizadas via DSC nos pós nanoestruturados revelaram a existência de uma grande transformação na faixa de temperatura de aproximadamente 120ºC a 450ºC, indicando a ocorrência de uma acentuada reação exotérmica nos referidos materiais nanoestruturados. Exemplos de tais reações

são mostrados nas Figs. 20 (a) a 20 (h), onde a Fig. 20 (d) ilustra a condição para a qual a variação de entalpia atingiu um máximo, isto é, para pós moídos por 16 horas. Nesta condição o calor liberado pela reação exotérmica foi da ordem de 722 mcal (para uma amostra de ~ 40 mg). O mesmo foi observado para a altura do pico de energia, onde o máximo valor alcançado foi de 2,78 mW.

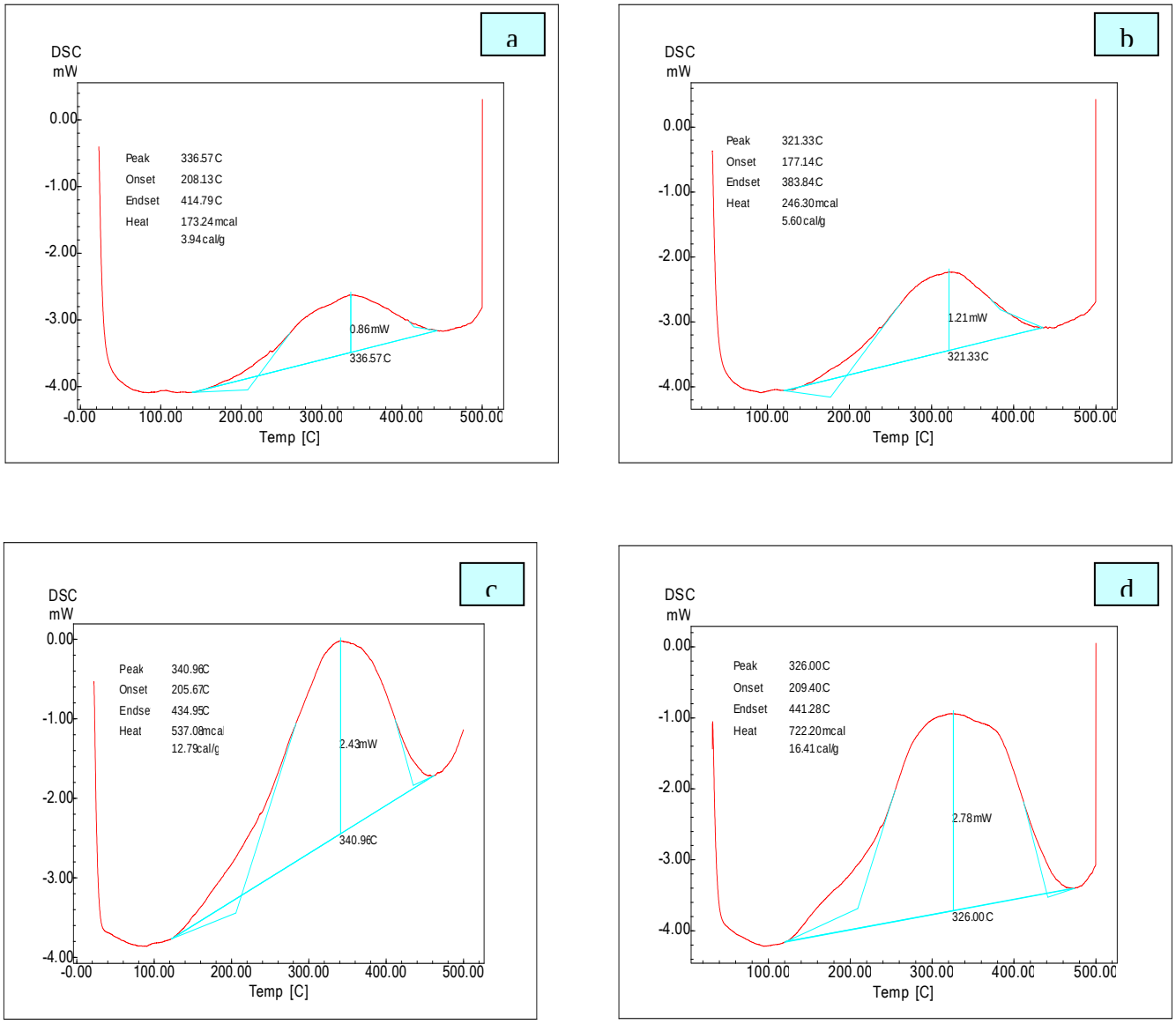


*Figura 20: Análises via DSC dos pós de Cr_3C_2-25(Ni20Cr) moídos por 2 horas (a), 4 horas (b), 8 horas (c), 16 horas (d), 20 horas (e), 24 horas (f), 32 horas (g) e 64 horas (h). Notar a significativa transformação que ocorre na faixa de temperatura de aproximadamente 120ºC a 450ºC, ilustrando a acentuada reação exotérmica verificada no referido material nanoestruturado. Notar ainda que a maior variação de entalpia se deu para o pó moido por 16 horas.**(Continua na página 55).*

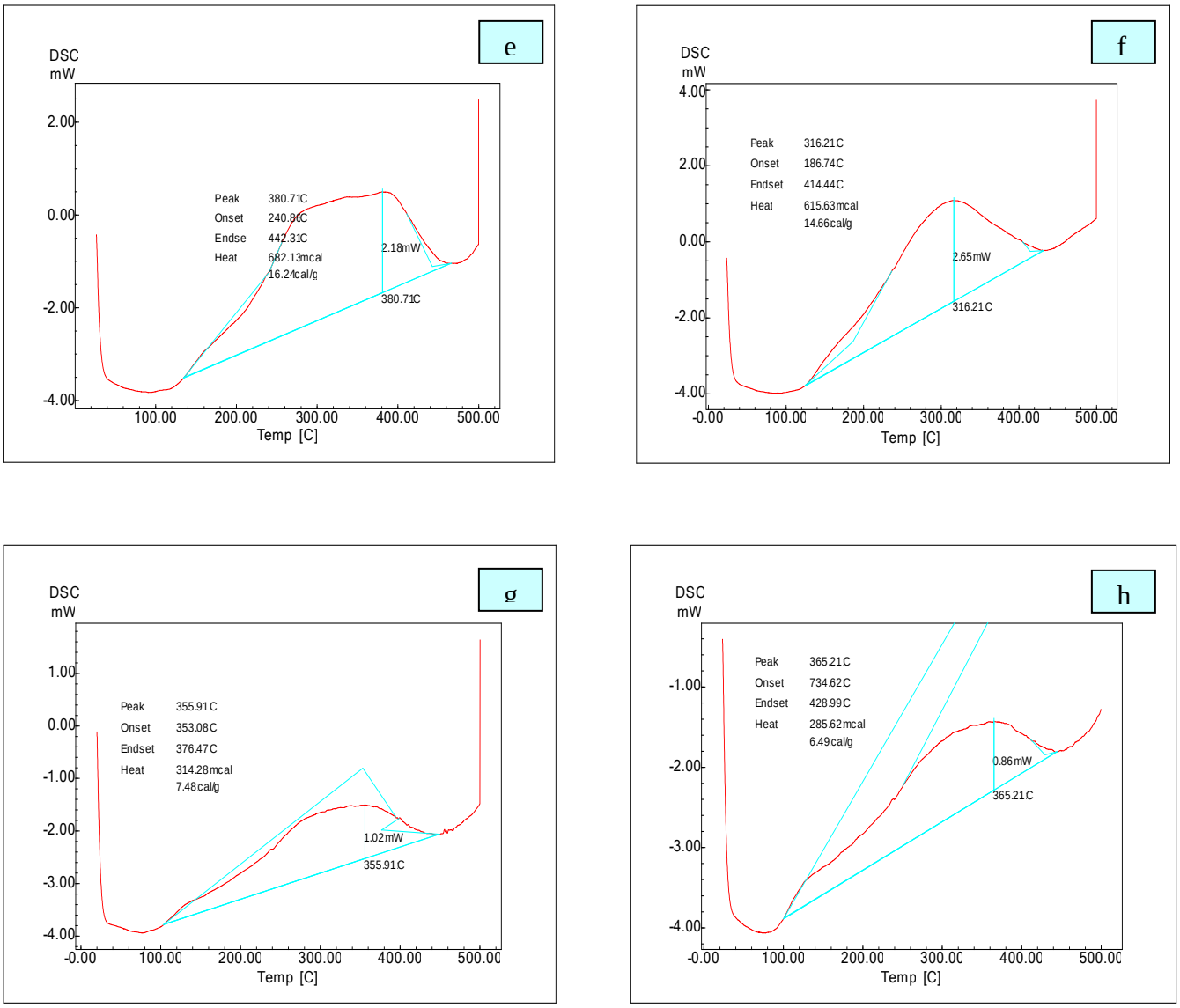


Figura 20: Análises via DSC dos pós de Cr_3C_2-25(Ni20Cr) moídos por 2 horas (a), 4 horas (b), 8 horas (c), 16 horas (d), 20 horas (e), 24 horas (f), 32 horas (g) e 64 horas (h). Notar a significativa transformação que ocorre na faixa de temperatura de aproximadamente 120ºC a 450ºC, ilustrando a acentuada reação exotérmica verificada no referido material nanoestruturado. Notar ainda que a maior variação de entalpia se deu para o pó moido por 16 horas.

Os resultados de todas as análises realizadas via DSC nos pós nanoestruturados, para os diferentes tempos de moagem, estão apresentados nas Fig. 21 (a) e 21 (b). Estas figuras mostram claramente que a variação de entalpia e a altura do pico de energia atingiram um máximo para o pó moído por 16 horas.

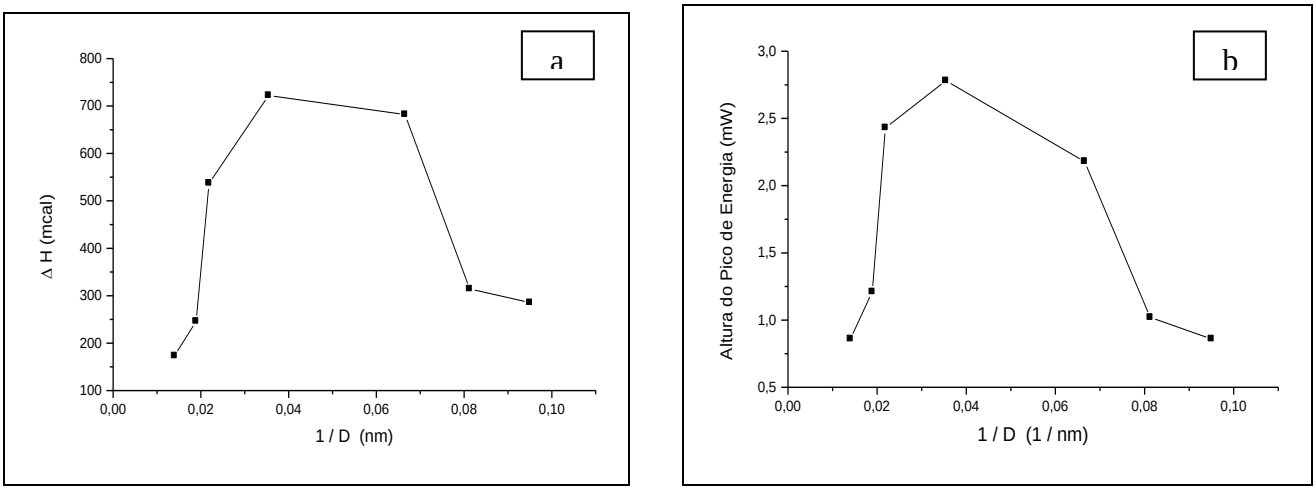


Figura 21: Variação da entalpia (a) e da altura do pico de energia (b) em função do recíproco do tamanho de cristalito. Note-se que em ambos os casos o pico de máximo ocorreu para o tamanho de cristalito igual a 28 nm (pó moido por 16 horas).

Com relação ao cálculo da variação do calor específico, é importante notar que quando a pressão é constante, condição básica para os testes realizados no equipamento DSC[129], dQ = d(ΔH), fato este que permite, então, avaliar-se a variação do calor específico do material, devido à severa deformação plástica introduzida na rede cristalina, usando a equação (7),

$$Q = m\, C_p\, \Delta T \qquad (7)$$

que pode ser reescrita como,

$$\Delta C_p = (\Delta H) / m\, \Delta T \qquad (8)$$

Tendo em vista que todos os valores do lado direito da equação (8) são conhecidos, para cada condição dos pós moídos, foi possível, então, calcular a variação do calor específico da solução sólida dos pós nanoestruturados para cada tempo de moagem. A Fig. 22 apresenta a variação do calor específico em função do recíproco do tamanho de cristalito.

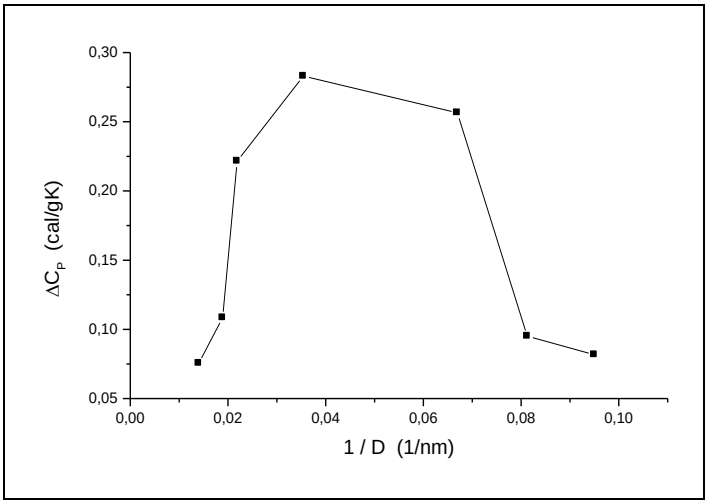


Figura 22: Variação do calor específico da solução sólida NiCr em função do recíproco do tamanho de cristalito. Notar que o máximo de variação também ocorreu para o tamanho de cristalito igual a 28 nm (isto é, pó moído por 16 horas). A título de comparação, o calor específico do Ni , à temperatura de 20ºC, é 0,105 cal/g [130].

4.2. Revestimento nanoestruturado.

A aspersão térmica dos referidos pós nanoestruturados e "como recebido" foi realizada na empresa Durotec (Piraporinha-SP), utilizando um equipamento Sulzer, modelo Diamond Jet. Antes de serem submetidas ao processo HVOF propriamente dito, todas as amostras foram jateadas com areia para preparação da superfície e posteriormente limpas com ar comprimido (como é feito no processo industrial convencional). Devido à baixa fluidez geralmente apresentada pelos pós nanoestruturados (alta reatividade dos mesmos), alguns parâmetros do processo foram variados (dentro do possível para as condições operacionais vigentes), a fim de melhorar a estrutura do revestimento, bem como conseguir maiores espessuras de camada. Considerando-se as "corridas" efetuadas nesta etapa do trabalho obteve-se espessuras de camada em torno de 200 μm. O efeito da variação da espessura da camada nas propriedades mecânicas pode ser verificado em trabalho anteriormente publicado[131]. É importante ressaltar que todas as amostras de revestimento nanoestruturado foram produzidas com pós moídos por 8 horas.

4.2.1. Estrutura e propriedades mecânicas dos revestimentos.

Secções transversais e a superfície do revestimento de algumas destas amostras foram analisadas no MEV/EDS, a fim de caracterizar a microestrutura dos revestimentos produzidos com o pó nanoestruturado de Cr_3C_2-25(Ni20Cr), bem como para avaliar o estado geral da superfície dos referidos revestimentos. Procedimento análogo foi efetuado com amostras produzidas com pó no estado “como recebido”. As microestruturas observadas mostraram-se similares àquelas já relatadas na literatura[5-7,125], destacando-se o fato de que os revestimentos produzidos a partir dos pós nanoestruturados revelaram uma estrutura relativamente mais densa e homogênea do que os produzidos com os pós no estado “como recebido”. O aspécto geral da camada de revestimento produzida com o pó no estado “como recebido” é apresentado na Fig. 23 (a), ao passo que a Fig. 23 (b) mostra detalhes da microestrutura do material, inclusive as porosidades existentes na mesma. A Fig. 24 (a) mostra o aspécto da camada revestida de outra amostra produzida com pó no estado “como recebido”, oriunda de outra corrida do processo HVOF, enquanto que a Fig. 24 (b) mostra

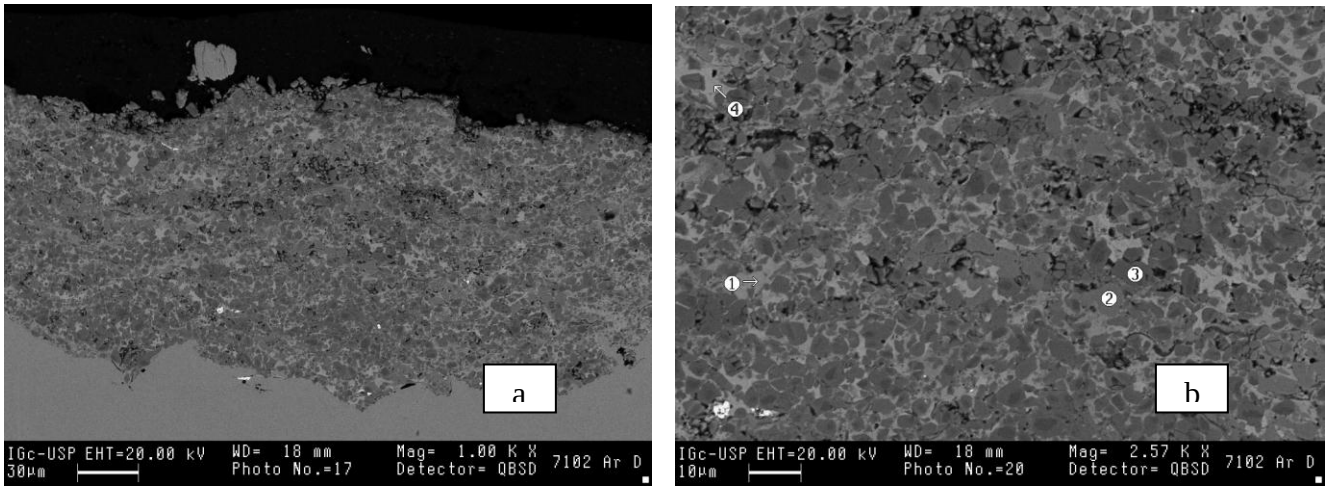


Figura 23: Imagem de elétrons retroespalhados mostrando (a) microestrutura do revestimento “como recebido”; (b) detalhe da foto anterior mostrando a presença de porosidades, bem como os pontos onde foram realizadas as análises “in situ” (EDS) para identificação das fases presentes.

detalhes da microestrutura do material, revelando a presença de porosidades e de alguns filmes de óxidos que eventualmente se formam entre os “splats” de cada camada depositada. Por outro lado, a Fig. 25 (a) mostra aspécto geral da camada de revestimento nanoestruturado, enquanto que a Fig. 25 (b) ilustra detalhes da microestrutura do compósito, mostrando a presença de algumas porosidades (menores e em menor quantidade do que

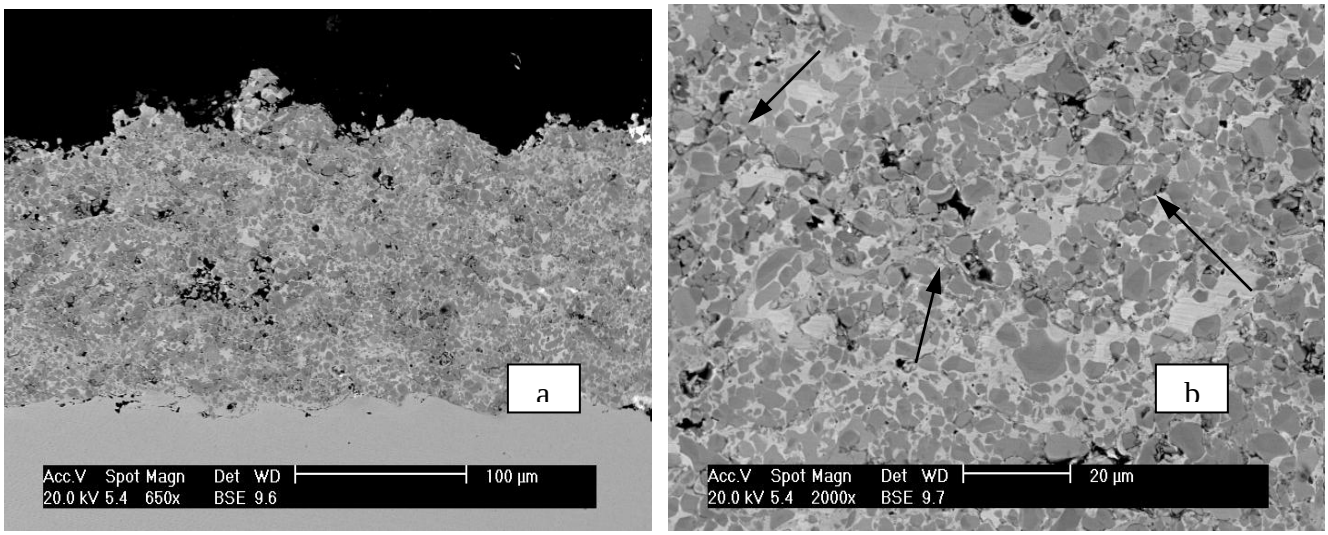


Figura 24: Imagem de elétrons retroespalhados (a) de outra amostra com revestimento no estado “como recebido” (diferente corrida do processo HVOF); (b) detalhe da foto anterior mostrando as porosidades presentes na estrutura e alguns filmes de óxidos entre os “splats”.

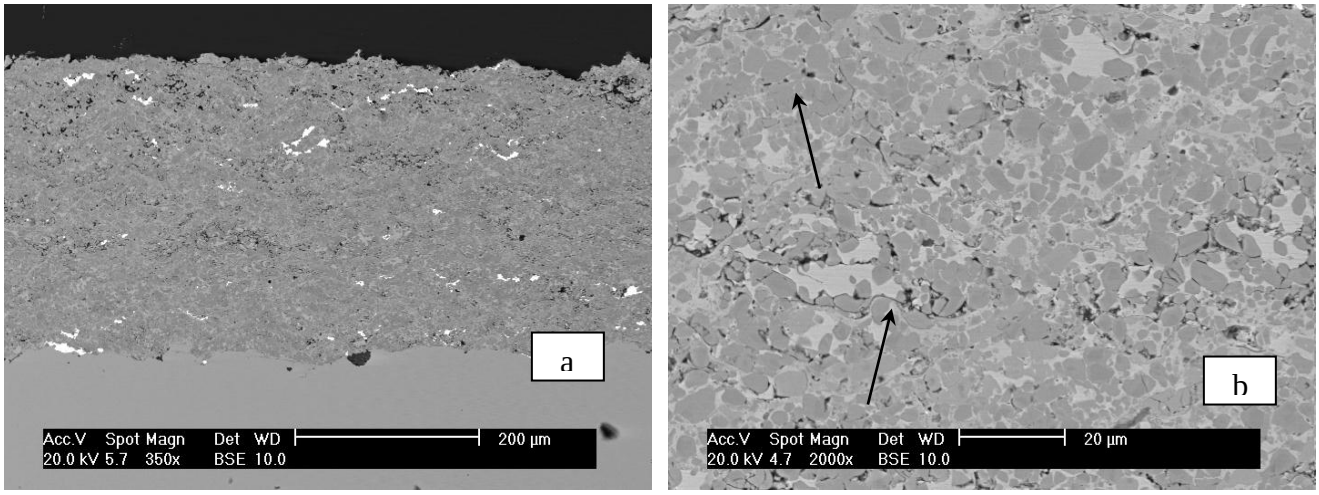


Figura 25: Imagem de elétrons retroespalhados mostrando (a) microestrutura do revestimento nanoestruturado; (b) detalhe da foto anterior mostrando a presença de algumas porosidades (menores e em menor quantidade do que aquelas presentes no revestimento “como recebido”), bem como alguns filmes de óxidos presentes na estrutura.

aquelas presentes no revestimento “como recebido”) e alguns filmes de óxidos na estrutura do material.

É importante observar neste ponto que vestígios de impurezas (precipitados de coloração branca) foram observados na microestrutura do material, particularmente para algumas amostras nanoestruturadas. As referidas impurezas e as correspondentes análises via EDS são mostradas na Fig. 26.

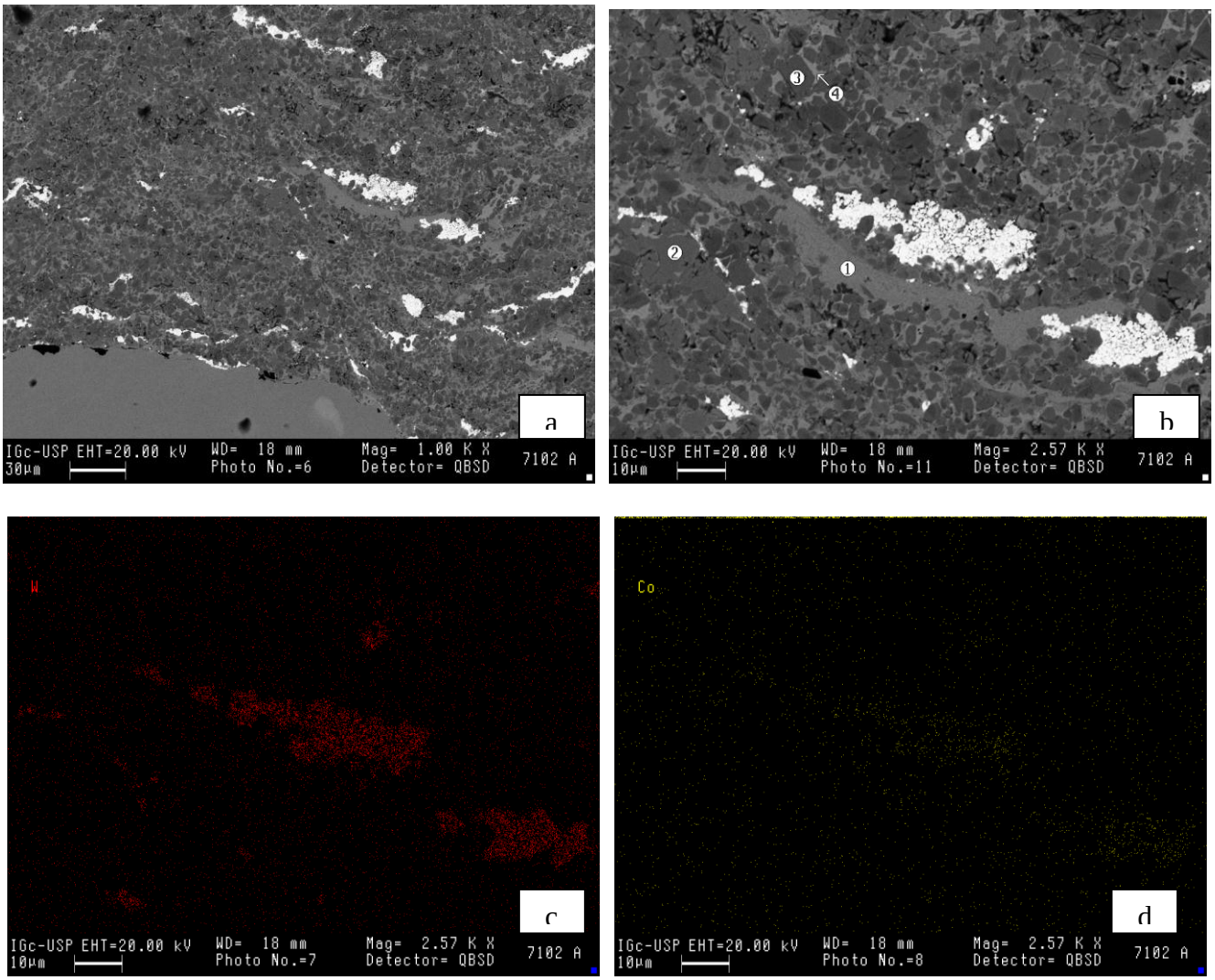


Figura 26: (a) Imagem de elétrons retroespalhados mostrando a presença de algumas impurezas (precipitados de cor branca) na microestrutura da amostra do revestimento nanoestruturado; (b) detalhe da foto anterior mostrando pontos submetidos à análise “in situ” (EDS), além dos precipitados em questão; (c) mapeamento do elemento W na região das impurezas; (d) mapeamento do elemento Co na região das citadas impurezas.

Como se pode observar pela Fig. 26 (c) e (d) as referidas impurezas tratam-se de WC-Co, que evidentemente devem ser evitadas para aplicações em alta temperatura. Por outro lado, os resultados das análises “in situ” (EDS) mencionadas nas Figs. 23 (b) e 26 (b) são apresentados na Tabela 2. Note-se que no caso do revestimento “como recebido” a composição observada numa das fases analisadas afasta-se significativamente da composição nominal, local onde provavelmente dissolveram-se alguns carbonetos, razão para o alto teor de Cr na região.

Tabela 2. Análises por energia dispersiva de raios-X (EDS) de fases presentes nos revestimentos “como recebido” e nanoestruturado.

	Revestimento “como recebido”				Revestimento nanoestruturado			
at (%)	1	2	3	4	1	2	3	4
Ni	51,19	10,36	0,67	81,85	72,25	11,94	0,89	76,26
Cr	45,61	88,03	98,46	15,44	21,67	86,51	97,50	20,07
Fe	0,93	-	-	0,86	4,38	0,78	-	1,19
W	0,98	1,06	0,87	0,83	1,70	0,77	1,61	0,86
Co	1,28	0,55	-	1,02	-	-	-	1,63

Estes mesmos corpos-de-prova de secções transversais das amostras revestidas foram submetidos ainda a ensaios de microdureza Vickers, cujos valores obtidos para as camadas produzidas com pós nanoestruturados [MN] e “como recebido” [CR] são apresentados na Tab. 3. Os corpos-de-prova foram ensaiados com cargas de 300g e tempo de carregamento de 15s. Como se pode observar os valores de microdureza Vickers obtidos para o revestimento nanoestruturado foram maiores que aqueles obtidos para o revestimento produzido com o pó no estado “como recebido”. Trabalhos anteriormente efetuados

mostraram a elevação da dureza do revestimento nanoestruturado de Cr_3C_2-25(Ni20Cr) quando submetido a tratamento térmico[5,125]. Neste sentido, amostras do revestimento nanoestruturado em questão que foram submetidas somente a testes de oxidação (800 ºC por 8, 16, 32 e 64 horas, ao ar), após os testes efetivamente apresentaram valores mais elevados de dureza quando comparadas com as amostras na condição "como processado" [AS], conforme mostra a Tab. 3. Em todos os casos foram realizadas, pelo menos, 10 medidas em cada corpo-de-prova para determinar o valor da dureza média do revestimento, a fim de minimizar o efeito de eventuais heterogeneidades presentes na microestrutura, incluindo porosidades, que aumentam a dispersão dos resultados. Em geral, as amostras produzidas com o pó no estado "como recebido" revelaram um nível de porosidades mais acentuado (~ 3-5%) do que as amostras produzidas com o pó nanoestruturado (~ 1-2%). O referido nível de porosidades foi avaliado utilizando-se um analisador de imagem, acoplado a um microscópio ótico (Zeiss), tendo sido medido 10 campos aleatórios por amostra.

Tabela 3. Valores de microdureza Vickers para revestimentos produzidos com pós Cr_3C_2-25(Ni20Cr).

Microdureza Vickers de revestimentos de Cr_3C_2-25(Ni20Cr) (GPa)						
Carga	CR	MN "[AS]"	MN "oxidado" (800ºC)			
			8 h	16 h	32 h	64 h
300g	7,97 +/- 0,83	9,67 +/- 0,63	10,12 +/- 0,98	10,40 +/- 0,62	10,79 +/- 0,87	10,74 +/- 0,65

Os resultados apresentados na Tab. 3 sugerem que, dependendo da aplicação e sempre que as condições operacionais permitirem, o tratamento térmico do revestimento é recomendável para se obter valores de dureza mais elevados. A Fig. 27 (a) mostra o aspécto geral da camada de revestimento nanoestruturado da amostra que foi submetida ao ensaio de oxidação (800ºC, 32 h), enquanto que a Fig. 27 (b) ilustra detalhes da microestrutura do

compósito, mostrando a distribuição de carbonetos finos na matriz constituída pela solução sólida Ni20Cr.

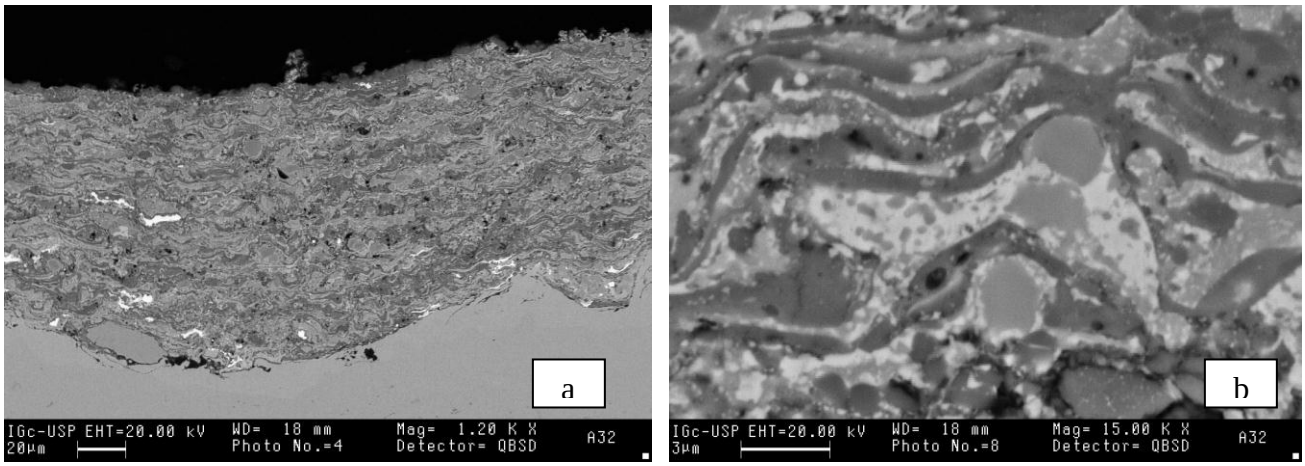


Figura 27: (a) Imagem de elétrons retroespalhados da camada de revestimento mostrando a microestrutura do revestimento nanoestruturado. O aspécto lamelar apresentado pelo revestimento é típico das estruturas produzidas pelo processo HVOF; (b) Detalhe da foto (a) ilustrando a distribuição de carbonetos finos na liga Ni20Cr.

4.2.1.1. Tenacidade à fratura de revestimentos nanoestruturados.

Tendo em vista que o método adotado para avaliar a tenacidade à fratura[45,132] utiliza não somente o valor de microdureza do material, mas também o módulo de elasticidade do mesmo, utilizou-se, então, um equipamento de microdureza instrumentada (Fisherscope) para a determinação do módulo de elasticidade do material nanoestruturado, do material "como recebido", bem como do material nanoestruturado que havia sido submetido ao ensaio de oxidação. A Tabela 4 apresenta os valores de microdureza Vickers e do módulo de elasticidade dos materiais acima mencionados.

Tabela 4. Módulo de elasticidade e dureza dos revestimentos produzidos com pós de Cr_3C_2-25(Ni20Cr).

Condição do revestimento	Microdureza Vickers (GPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)
CR	7,97 +/- 0,83	172,29 +/- 12,85
MN “[AS]”	10,37 +/- 1,21	223,40 +/- 12,23
MN “oxidado”	10,79 +/- 0,74	232,35 +/- 10,07

De posse dos valores do módulo de elasticidade e da dureza destes materiais, a tenacidade à fratura dos mesmos foi avaliada utilizando-se a abordagem empregada por Roy et al[45], a qual baseava-se no método desenvolvido por Niihara et al[132], que utiliza a nucleação e propagação de trincas produzidas nas impressões de microdureza para avaliar esta propriedade dos materiais. Assim, a tenacidade à fratura dos revestimentos foi determinada utilizando-se impressões de microdureza Vickers com carga de 500g. Uma vez que apenas algumas das indentações originaram trincas, utilizamos para cálculo

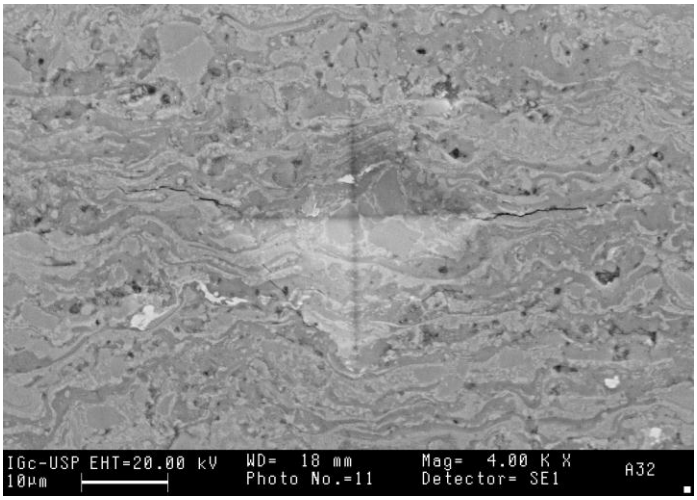


Figura 28: Imagem de elétrons secundários mostrando as trincas ao redor da impressão de microdureza realizada no revestimento de Cr_3C_2-25(Ni20Cr) nanoestruturado, o qual houvera sido submetido ao ensaio de oxidação a 800ºC por 32 horas. Revestimento produzido pelo processo HVOF utilizando pó moído por 8 horas.

do comprimento médio das trincas medidas, pelo menos, 2 impressões de microdureza. A Fig. 28 ilustra o aspécto geral das trincas que eventualmente são observadas a partir das diagonais das impressões de microdureza efetuadas com carga de 500g.

A tenacidade à fratura foi estimada usando a equação (9), sendo que as razões para a utilização da mesma podem ser encontradas nos artigos anteriormente mencionados[45,132]. As condições a serem aplicadas para a execução do referido cálculo são mencionadas abaixo, onde o cálculo de K_{IC} para a amostra de revestimento nanoestruturado "oxidada" é apresentada:

Carga aplicada = 0,5 kg = 0,5 x 9,8 N.

Dureza = 10,79 GPa = 10,79 x 10^9 Pa = 10,79 x 10^9 N/m^2.

Módulo de elasticidade = 232,35 GPa = 232,35 x 10^9 N/m^2.

Tamanho médio da trinca = 16 μm = 16 x 10^{-6} m.

Uma vez que, $$FT = K_{IC} = 0{,}0123\ E^{2/5}\ H^{1/10}\ (P/l)^{1/2} \qquad (9)$$

portanto … K_{IC} = 2,41 MPa $m^{½}$

Analogamente, para o revestimento nanoestruturado de Cr_3C_2-25(Ni20Cr) na condição "como processado [AS]", cujo tamanho médio de trinca foi 18 μm, o valor estimado para a tenacidade à fratura foi K_{IC} = 2.23 MPa $m^{½}$, enquanto que para o revestimento com pó no estado "como recebido", com um tamanho médio de trinca da ordem de 22 μm, o valor calculado para a tenacidade à fratura foi K_{IC} = 1,77 MPa $m^{½}$. Assim, de acordo com os resultados acima mencionados podemos inferir que o revestimento nanoestruturado apresenta uma maior tenacidade à fratura que o revestimento produzido com o pó no estado "como recebido".

4.3. Resultados dos ensaios de Erosão-Oxidação.

4.3.1. Medidas de desgaste no ensaio de erosão-oxidação.

No que tange às amostras submetidas ao ensaio de Erosão-Oxidação, as mesmas foram previamente pesadas em balança analítica de precisão Shimadzu, modelo Libror AEL-40SM e tiveram suas rugosidades superficiais medidas no equipamento Mitutoyo, modelo Surftest SJ-301. Após a execução dos ensaios de Erosão-Oxidação, as amostras em questão foram novamente pesadas e tiveram suas rugosidades medidas (nas mesmas regiões). A tabela 5 apresenta os valores médios obtidos para a rugosidade superficial das referidas amostras.

Tabela 5. Valores médios de rugosidade (Ra) dos revestimentos produzidos com pós de Cr_3C_2-25(Ni20Cr), antes e após a execução dos ensaios de E-O.

Condição do revestimento	Antes (μm)	Após (μm)
CR	6,02 +/- 0,44	5,05 +/- 0,18
MN “[AS]”	3,87 +/- 0,41	2,79 +/- 0,45

Os ensaios de Erosão-Oxidação dos revestimentos foram realizados nas seguintes condições:

(a) Ensaio-Padrão [800ºC-19m/s-5h]: 51 amostras nanoestruturadas e 8 amostras “como recebido”; (b) Ensaios a 450ºC-19m/s-5h (8 amostras); (c) Ensaios a 700ºC-19m/s-5h (8 amostras); (d) Ensaios “Só Erosão” (8 amostras); (e) Ensaios “10m/s-800ºC-5h” (8 amostras). Total: 91 amostras.

A Fig. 29 apresenta os resultados dos ensaios realizados a 450ºC, bem como os resultados de alguns ensaios-padrão (800ºC-19m/s-5h) de amostras nanoestruturadas. Nota-se que o padrão de erosão-oxidação a 450ºC mostrou-se bem diferente daquele observado a 800ºC. Tendo em vista que a dureza dos revestimentos de Cr_3C_2-NiCr diminui levemente somente a temperaturas acima de 600ºC e excedem 600DHP300 a 800ºC[5], pode-se sugerir, então, que a camada de revestimento de Cr_3C_2-25(Ni20Cr) nanoestruturado na condição de erosão-oxidação a 450ºC apresentou um menor desgaste em função da maior dureza nesta condição de ensaio. É importante observar, contudo, que nessa temperatura o efeito da oxidação da liga Ni20Cr embora pequeno, aparentemente é suficiente para ajudar a reduzir os efeitos da erosão na camada revestida (ver resultados à T_{amb} - Fig.31 b). Todavia, a

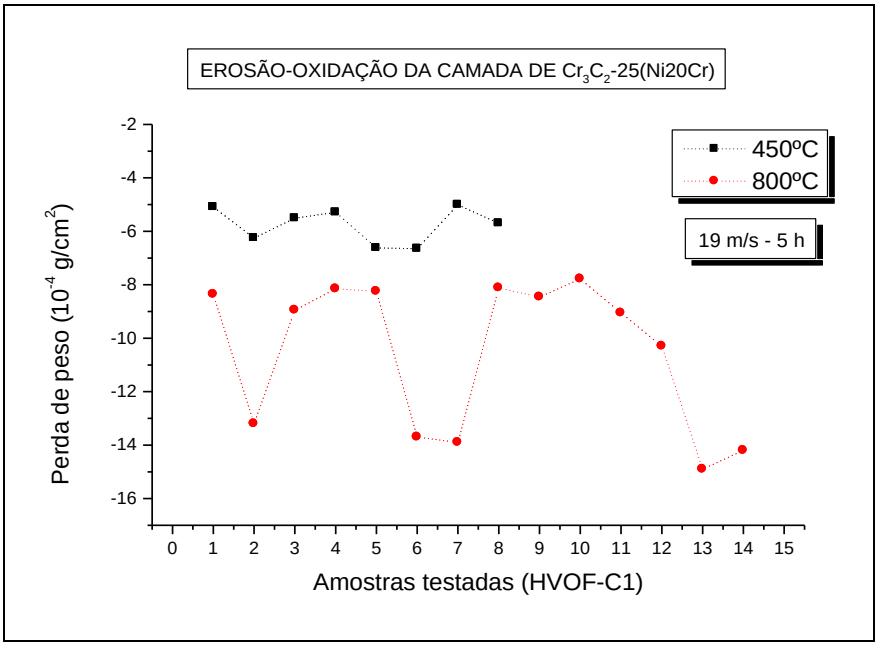


Figura 29: Resultados dos ensaios de Erosão-Oxidação das amostras testadas a 450ºC e de parte das amostras submetidas ao ensaio-padrão (800ºC-19m/s-5h). São testadas até 4 amostras por ensaio. Aparentemente, a 450ºC a oxidação incipiente ajudou a retardar o início do processo de erosão.

superfície das amostras ensaiadas a 450ºC já revelava claros sinais de erosão da camada de revestimento (conforme ilustram as Figs. 37 [a] e [b]). A Fig. 30 (a) apresenta os resultados dos ensaios de erosão-oxidação com as amostras produzidas com o pó no estado “como

recebido", enquanto que a Fig. 30 (b) apresenta um resumo com os valores médios da perda de peso (g/cm^2) observada para o "ensaio padrão" e para amostras testadas a 450ºC.

Como se pode observar na referida figura a resistência à erosão-oxidação das amostras revestidas com material nanoestruturado, independente da "corrida", mostrou-se mais elevada do que aquela das amostras revestidas com material "como recebido". Por outro

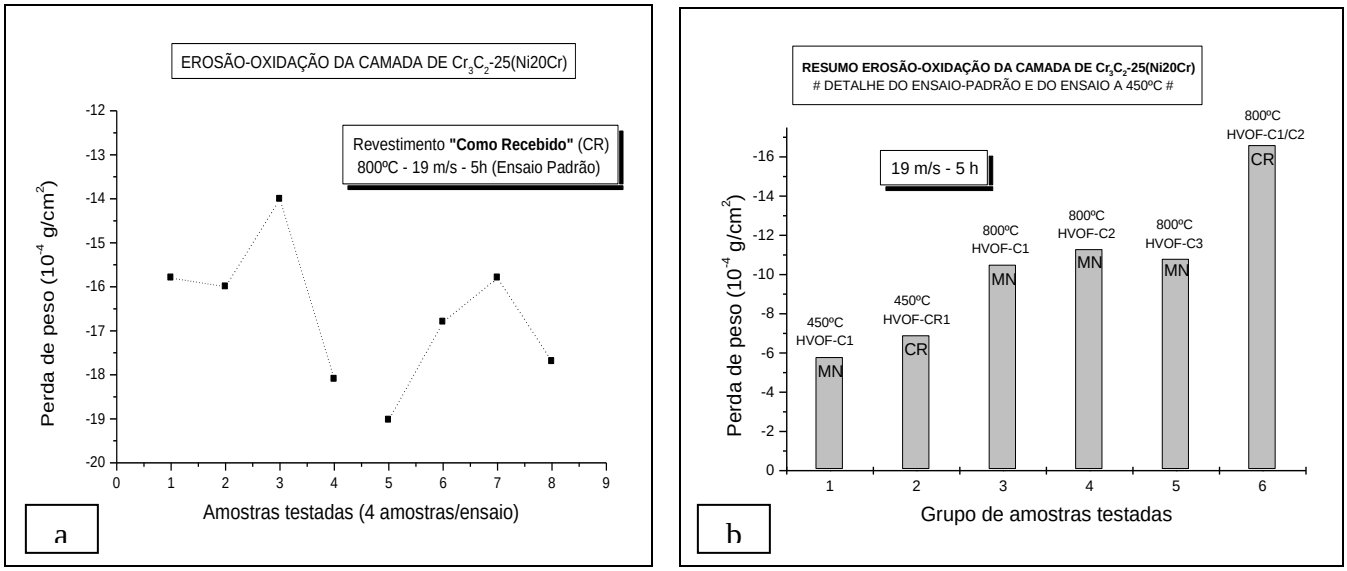


Figura 30: : (a) Resultados dos ensaios de Erosão-Oxidação das amostras revestidas com pó no estado "como recebido". Amostras submetidas ao ensaio-padrão juntamente com aquelas revestidas com material nanoestruturado; (b) resumo dos resultados observados para o desgaste médio das amostras submetidas ao ensaio-padrão (800ºC-19m/s-5h), bem como daquelas testadas a 450ºC (19m/s-5h). Notar que em todos os casos o desempenho das amostras revestidas com material nanoestruturado (MN) mostrou-se superior àquelas revestidas com material no estado "como recebido" (CR).

lado, as Figs. 31 (a), 31 (b) e 32 (a) apresentam os resultados obtidos nos ensaios de E-O dos revestimentos produzidos com os pós de Cr_3C_2-25(Ni20Cr) nanoestruturado e "como recebido", cujos ensaios foram realizados a [700ºC, 19m/s, 5h], [T_{amb}, 19m/s, 5h] e [800ºC, 10m/s, 5h], respectivamente. Aparentemente a decoesão entre os "splats" é o fator que controla o desgaste à temperatura ambiente[120]. Tal decoesão, em princípio, está ligada à presença de filmes de óxidos que eventualmente se formam entre as camadas depositadas, impedindo a formação de ligação metalúrgica nestas regiões. No tocante às amostras

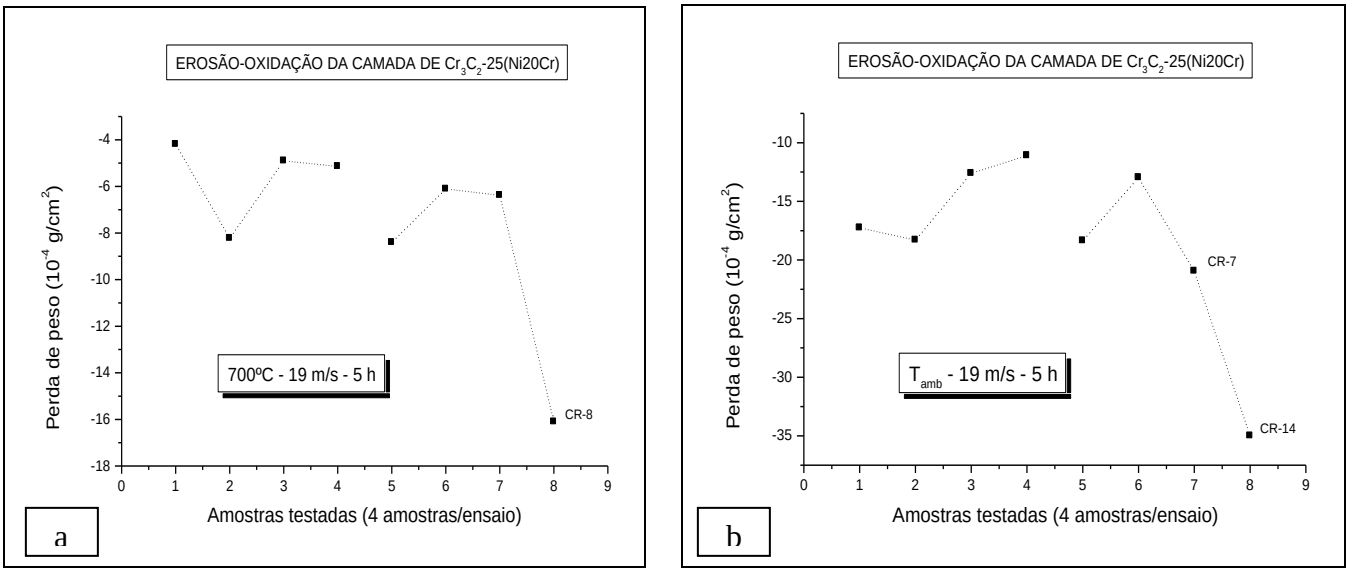


Figura 31: (a) Resultados dos ensaios de Erosão-Oxidação [700ºC, 19m/s, 5h] das amostras revestidas com pó nanoestruturado e no estado "como recebido". Notar que as amostras nanoestruturadas apresentaram um melhor desempenho (ΔP_{E-O} média = -6,2 x 10^{-4} g/cm^2) comparativamente à amostra no estado "como recebido" (ΔP_{E-O} = -16,1 x 10^{-4} g/cm^2); (b) resultados dos ensaios de Erosão-Oxidação [T_{amb}, 19m/s, 5h] das amostras revestidas com pó nanoestruturado e no estado "como recebido". Notar que apenas uma das amostras produzidas com o pó no estado "como recebido" apresentou desempenho comparável às amostras nanoestruturadas (ΔP_{E-O} média = -15,1 x 10^{-4} g/cm^2), embora ainda abaixo do limite inferior das mesmas. Decoesão entre os "splats", aparentemente, é o mecanismo que controla o desgaste à temperatura ambiente.

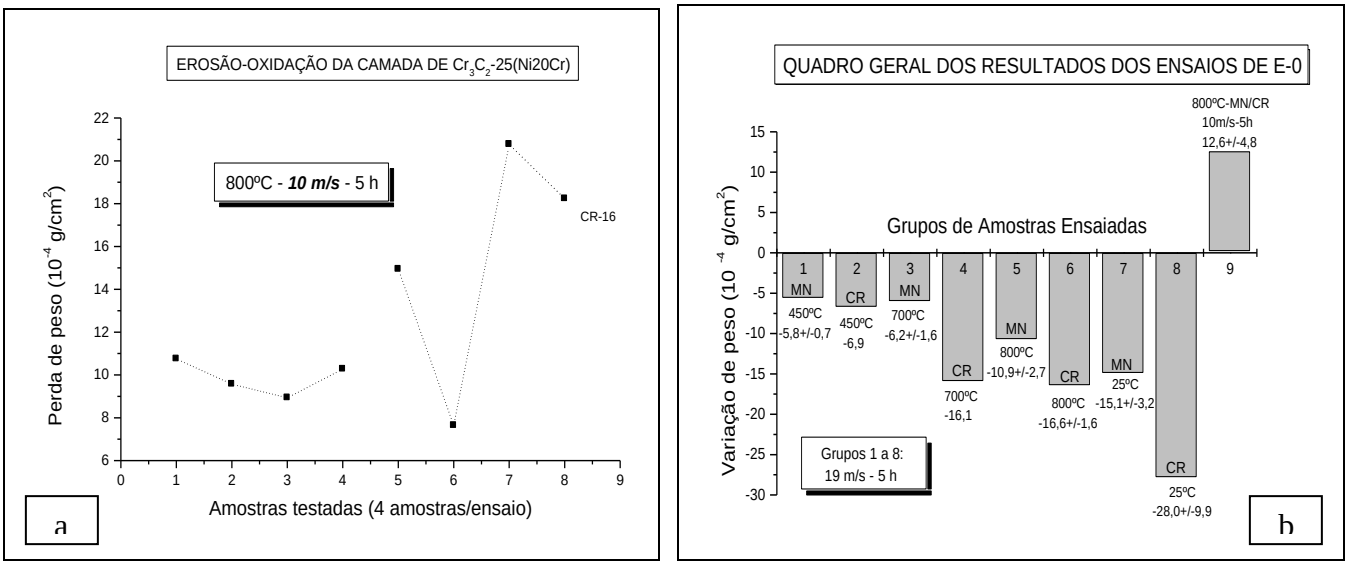


Figura 32: : (a) Resultados dos ensaios de Erosão-Oxidação [800ºC, 10m/s, 5h] das amostras revestidas com pó nanoestruturado e no estado "como recebido". Notar que todas as amostras apresentaram um aumento de massa (ΔP_{E-O} média = 12,6 x 10^{-4} g/cm^2); (b) resumo dos resultados do desgaste médio observado para todas as amostras submetidas aos diversos ensaios de erosão-oxidação. Também aqui deve-se ressaltar o superior desempenho das amostras revestidas com material nanoestruturado (MN) comparativamente àquelas revestidas com material no estado "como recebido" (CR). Na condição do "ensaio padrão", tendo em vista o desgaste médio apresentado pelas amostras testadas, o revestimento nanoestruturado apresentou uma resistência ao desgaste em torno de 52% maior que o revestimento no estado "como recebido".

ensaiadas a 10 m/s, pelo fato de não ter sido observada a existência de “incrustações” de alumina na camada de revestimento, atribui-se o aumento de peso das mesmas à reduzida taxa de erosão que se verifica nesta condição de baixa velocidade. Os resultados obtidos nesta condição de ensaio sugerem que a taxa de crescimento do óxido é muito maior que a taxa de erosão do revestimento, indicando que o regime que deve prevalecer é o de “erosão controlada pelo óxido”. A Fig. 32 (b) mostra um resumo dos resultados do desgaste médio observado para todas as amostras submetidas aos diversos ensaios de erosão-oxidação. *É importante observar o desempenho superior das amostras com revestimento nanoestruturado comparativamente àquelas revestidas com material no estado “como recebido”. No caso do “ensaio-padrão” o revestimento nanoestruturado mostrou-se, em média, ~ 52% superior ao revestimento produzido com o pó no estado “como recebido”.*

4.3.2. Análise da microestrutura e da superfície das amostras submetidas ao ensaio de E-O.

Tendo em vista o movimento giratório que as amostras executam dentro do leito fluidizado e levando-se em consideração as relações entre os diâmetros das polias, que fornecem diferentes velocidades de rotação ao eixo, é esperado que a velocidade linear varie ao longo do comprimento das amostras. Assim, ao se utilizar as condições designadas como “ensaio padrão” (800ºC, 19 m/s, 5 h), o cálculo corrigido da variação da velocidade linear ao longo das amostras indica que efetivamente a velocidade linear na extremidade livre das amostras é de 18,2 m/s, no centro é 13,6 m/s e na extremidade fixa é de 9,1 m/s. Sabendo-se que a velocidade de impacto é uma das variáveis mais importantes no estudo de erosão por partículas sólidas, seria de se imaginar que se eventualmente houvesse nesta faixa uma “velocidade crítica”, isto é, uma velocidade a partir da qual erosão fosse muito mais acentuada, possivelmente tal fato poderia ser identificado através de uma análise mais

acurada da superfície das amostras ensaiadas. A rigor a análise efetuada por microscopia eletrônica de varredura na superfície das amostras ensaiadas a 800ºC mostrou fortes indícios de que tal fato efetivamente ocorreu, conforme ilustram as Figs. 33, 34 e 35.

Assim, a Fig. 33 mostra imagens de elétrons secundários da superfície de uma amostra submetida ao “ensaio padrão” na região próxima à extremidade livre. Pode-se observar através das fotos (a), (c) e (e) que a superfície da referida amostra nesta região apresenta-se como se tivesse sido submetida a um “cisalhamento” na direção indicada pelas setas. Como a temperatura de ensaio foi 800ºC e nesta região a velocidade linear é maior que nas outras regiões da amostra obtem-se, então, uma condição onde possilvelmente a plasticidade da camada de óxido permite a ocorrência de uma certa deformação, conduzindo ao aspécto de “cisalhamento” da superfície. Através das fotos (b), (d) e (f) pode-se observar detalhes das fotos anteriores, onde verifica-se não somente o “cisalhamento” anteriormente mencionado como também algumas descontinuidades na superfície da camada de óxido. Há fortes indícios que tais descontinuidades podem levar à descamação da camada de óxido em regiões localizadas do revestimento, notadamente para tempos mais prolongados de erosão em alta temperatura (800ºC).

Analogamente, na Fig. 34 [fotos (a), (c) e (e)] pode-se observar a região central da referida amostra onde o aspécto “cisalhado” da superfície da camada de óxido já não é mais aparente. Por outro lado, nesta região observa-se mais nitidamente as impressões deixadas pelo impacto das partículas de alumina ($\phi_{médio}$ ~ 210μm) na superfície da camada de óxido. As fotos (b),(d) e (f) apresentam detalhe das regiões mostradas nas fotos anteriores. Notar a presença de algumas trincas na camada de óxido da foto (f), as quais estão indicadas por pequenas setas.

A Fig. 35 por sua vez mostra o aspécto geral da superfície da camada de óxido na região da extremidade fixa da mesma amostra. Através das fotos (a), (c) e (e) pode-se notar

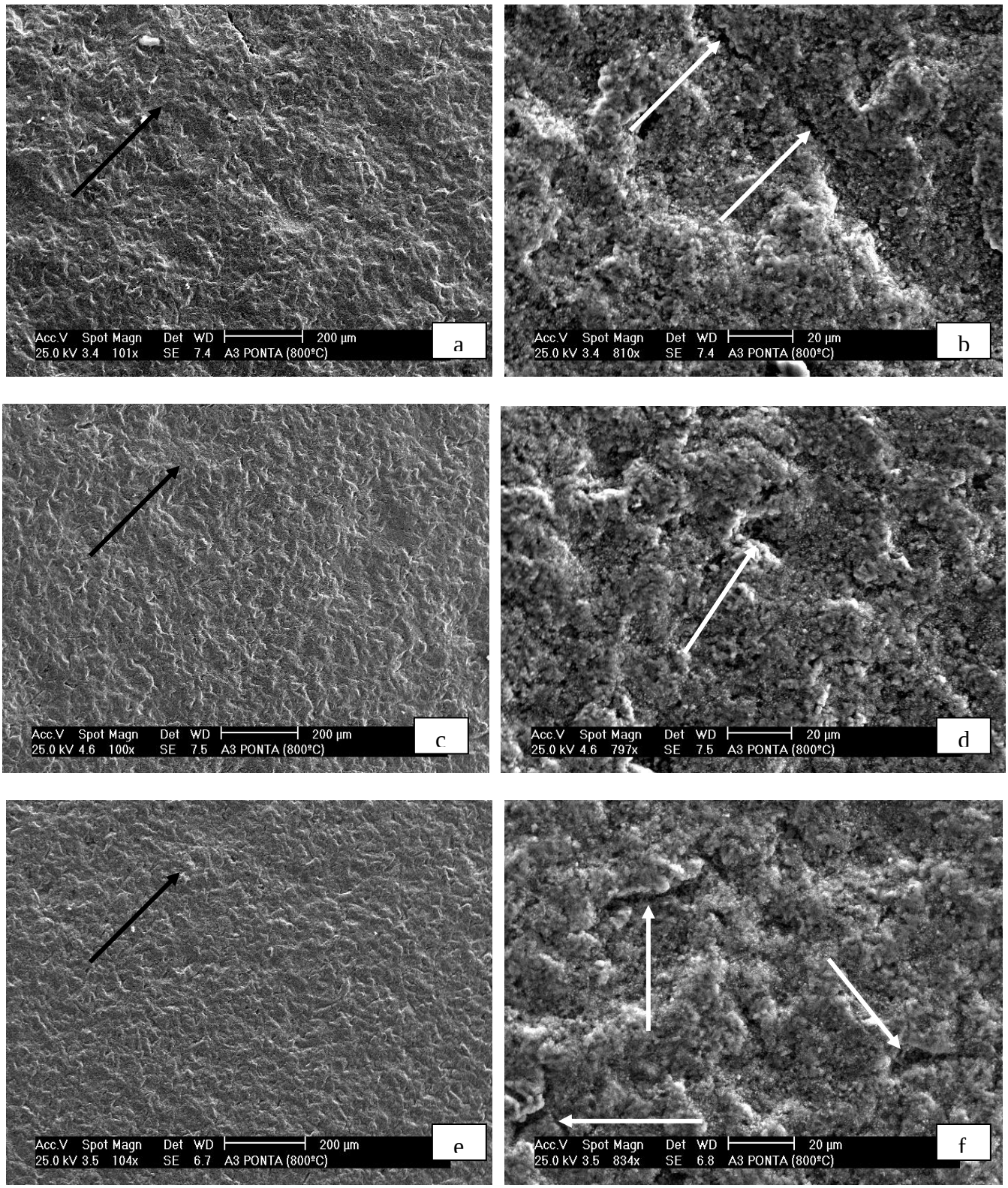


Figura 33: Imagem de elétrons secundários da superfície de uma amostra submetida ao "ensaio padrão" na região próxima à extremidade livre. As fotos (a), (c) e (e) mostram que a superfície da amostra nesta região apresenta-se como se tivesse sido submetida a um "cisalhamento" na direção indicada pelas setas. As fotos (b), (d) e (f) são detalhes das fotos anteriores onde se pode observar algumas descontinuidades na superfície da camada de óxido, as quais possivelmente poderiam levar à descamação da camada para tempos mais prolongados de erosão em alta temperatura (800ºC).

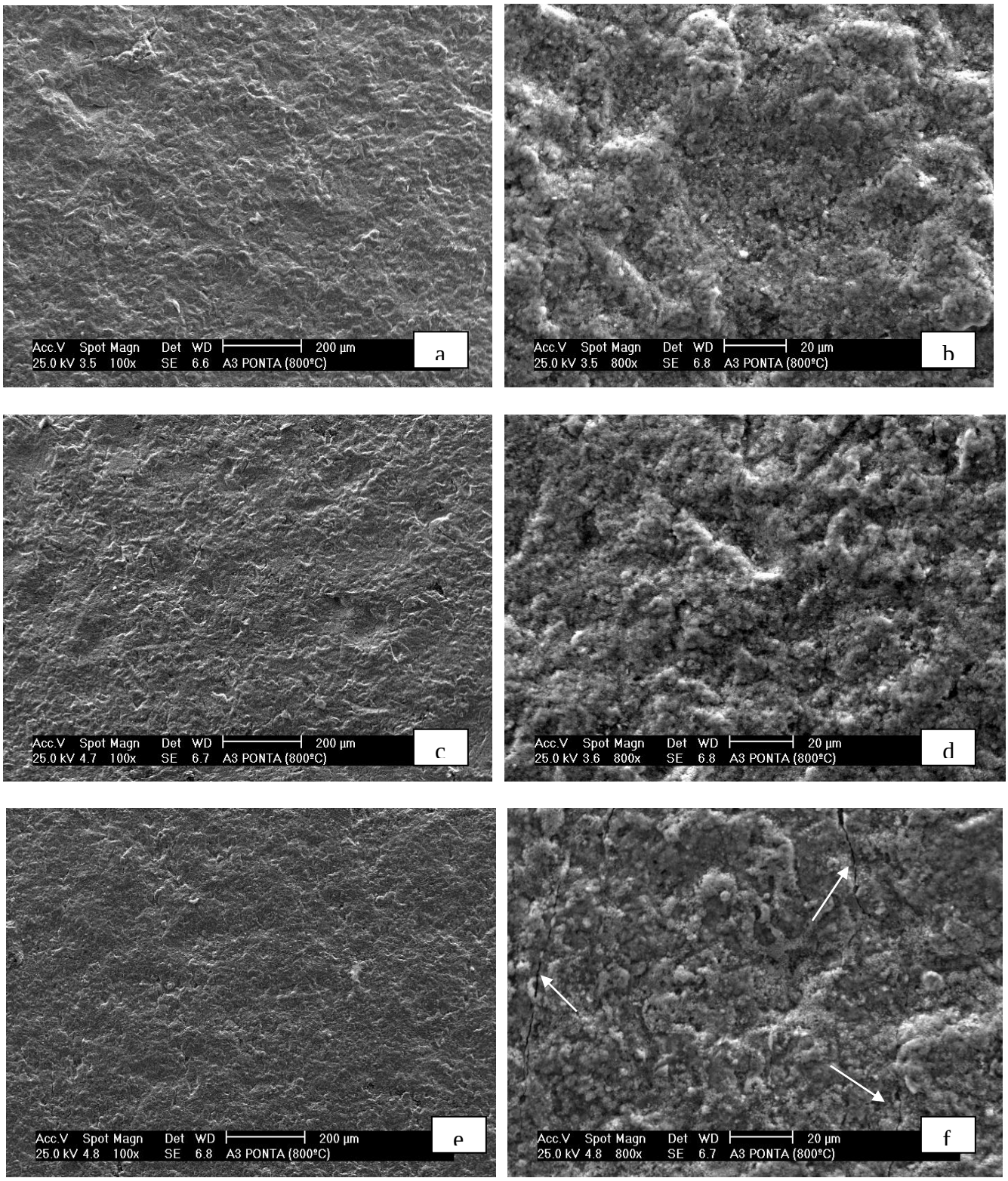


Figura 34: : Imagem de elétrons secundários da superfície da mesma amostra da figura anterior, porém numa região mais próxima ao centro da referida amostra. As fotos (a), (c) e (e) mostram que a superfície da amostra nesta região já não apresenta o aspécto "cisalhado". Nesta região pode-se observar mais nitidamente a impressão deixada pelo impacto das partículas de alumina ($\phi_{médio}$ ~ 210μm) na superfície da camada de óxido. Analogamente, as fotos (b), (d) e (f) apresentam detalhes das regiões mostradas nas fotos anteriores. Notar a presença de algumas trincas na camada de óxido da foto (f), as quais estão indicadas por pequenas setas.

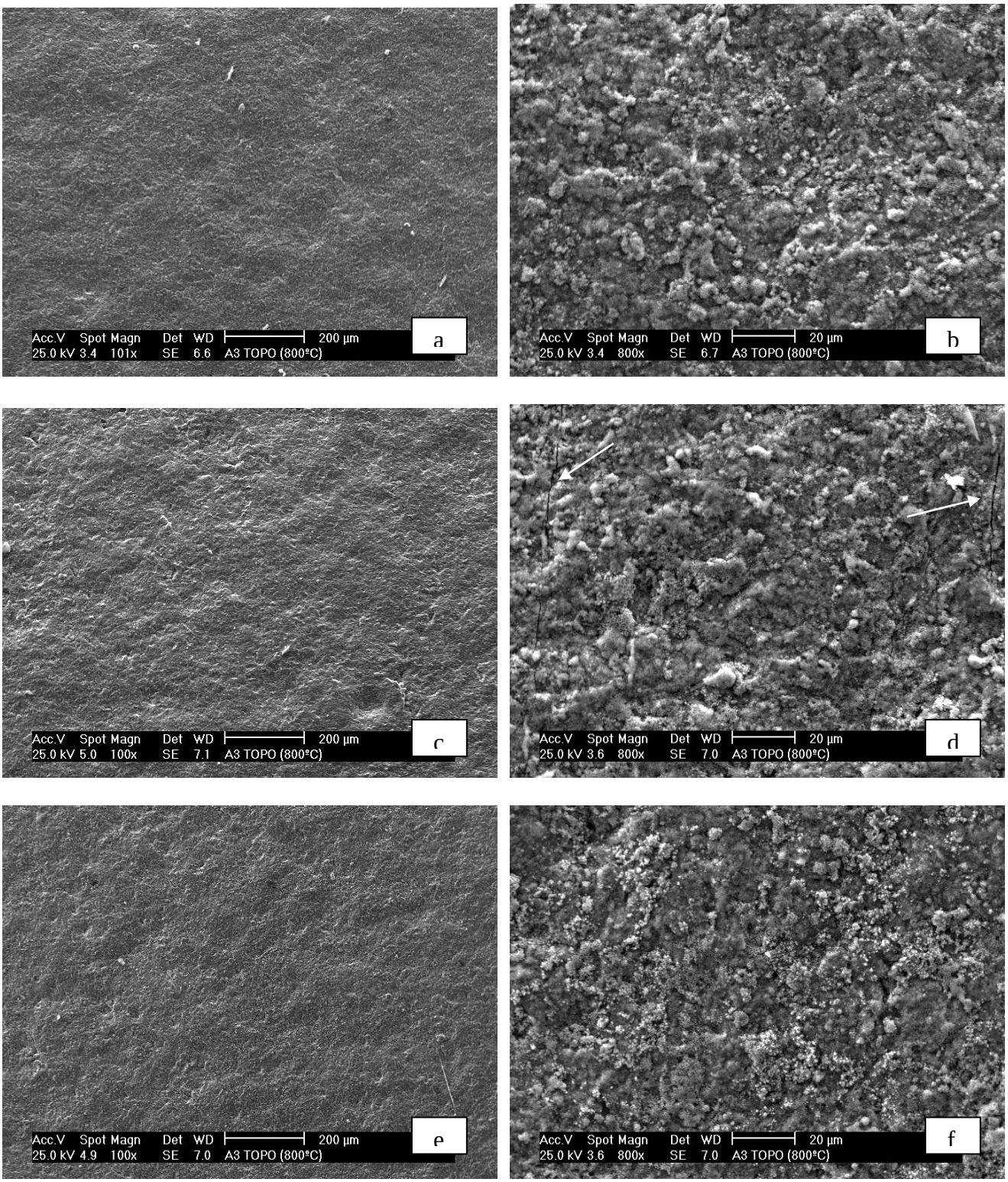


Figura 35: Imagem de elétrons secundários da superfície da mesma amostra da figura anterior, porém numa região próxima à extremidade fixa da referida amostra. As fotos (a), (c) e (e) mostram que na região da extremidade fixa da amostra (menor velocidade linear) a superfície da camada de óxido aparentemente se apresenta mais íntegra, com menores indícios dos danos por erosão. As fotos (b),(d) e (f) apresentam detalhe das regiões mostradas nas fotos anteriores. Notar que a camada de óxido efetivamente se mostra menos danificada pelo processo erosivo. Também neste caso verificou-se a presença de algumas trincas na camada de óxido, as quais estão indicadas por pequenas setas na foto (d).

que na região da extremidade fixa da amostra (menor velocidade linear) a superfície da camada de óxido aparentemente se apresenta mais íntegra, com menores indícios dos danos por erosão. Embora ainda se possa observar algumas impressões deixadas pelo impacto das partículas de alumina na superfície da camada de óxido, nota-se que a profundidade das mesmas é bem menor que na região central da amostra. As fotos (b),(d) e (f) apresentam detalhe das regiões mostradas nas fotos anteriores. Notar que a camada de óxido efetivamente se mostra menos danificada pelo processo erosivo, embora também neste caso tenha se verificado a presença de algumas trincas na camada de óxido, as quais estão indicadas por pequenas setas na foto (d). Deve-se salientar que estas trincas na camada de óxido na região da extremidade fixa foram observadas em algumas amostras analisadas e, aparentemente, apresentam diferente origem. Acredita-se que o surgimento das mesmas está relacionado à tensão residual provocada pelo torque do parafuso para a fixação da amostra.

De maneira análoga, o cálculo corrigido da variação da velocidade linear ao longo das amostras testadas a 10 m/s indica que efetivamente a velocidade linear na extremidade livre das amostras era de 8,2 m/s, no centro era 6,1 m/s e na extremidade fixa era de 4,1 m/s. Assim, tendo em vista que as amostras testadas a 10 m/s e 800ºC aumentaram seu peso e que as análises efetuadas por MEV não revelaram a presença de alumina incrustada na superfície da amostra, aventou-se, então, a hipóstese de que para esta condição de ensaio a taxa de crescimento da camada de óxido é maior que a remoção de material pelo processo erosivo, fato este que justificaria o aumento de peso das amostras em questão.

No que tange às amostras testadas a 450ºC pode-se sugerir que, conforme mencionado anteriormente, o revestimento nanoestruturado de Cr_3C_2-25(Ni20Cr) nesta condição de erosão-oxidação revelou um menor desgaste que a 800ºC por apresentar uma maior dureza na referida condição de ensaio. Aparentemente na temperatura de 450ºC há uma competição entre o processo de erosão e a formação da camada de óxido, havendo,

entretanto, uma leve predominâcia da formação do óxido. Por outro lado, se compararmos estes resultados com aqueles dos ensaios efetuados à temperatura ambiente (Fig. 31 b), veremos que, diferentemente do esperado, o desempenho tanto a 450ºC como a 800ºC foi superior àquele a T_{amb}. Na temperatura de 450ºC o efeito da oxidação da liga Ni20Cr, embora

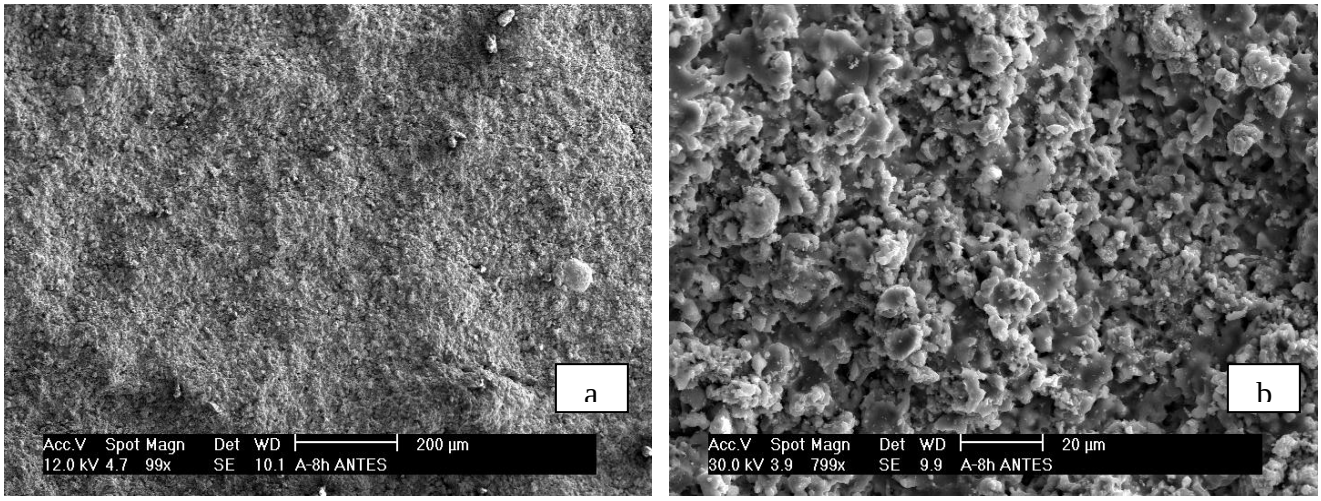


Figura 36: (a) Imagem de elétrons secundário mostrando a superfície da amostra com revestimento nanoestruturado de Cr_3C_2-25(Ni20Cr), moído por 8 horas, antes do ensaio de E-O (450ºC, 19 m/s, 5 horas); (b) detalhe da região (a) mostrando a presença de "splats" na superfície do revestimento.

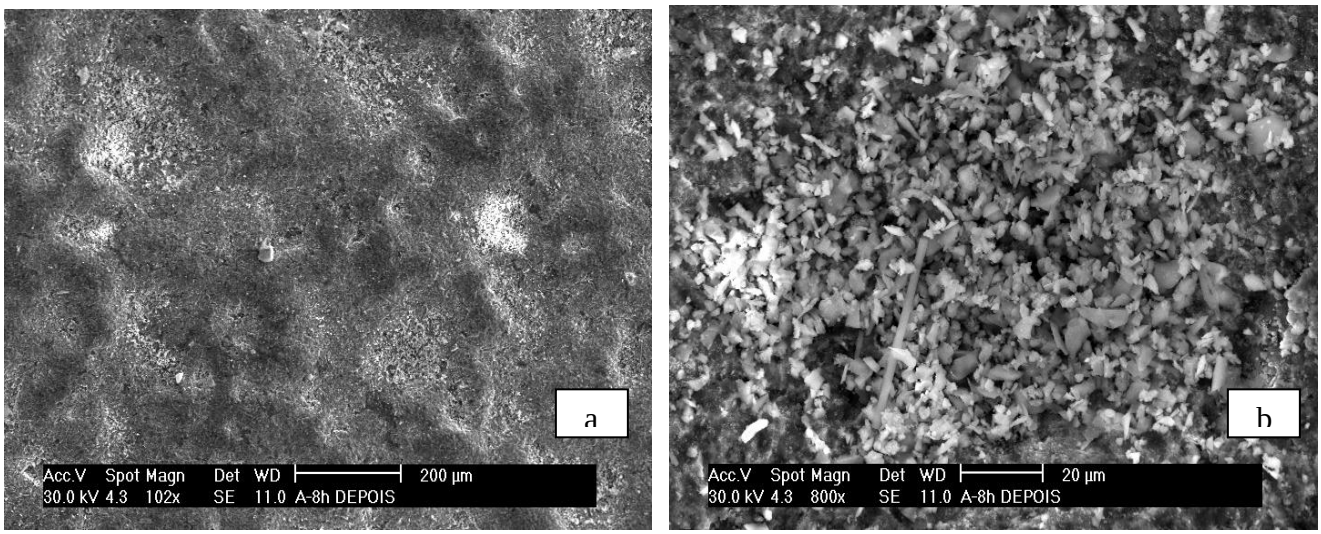


Figura 37: Imagem de elétrons secundários mostrando a superfície da amostra com revestimento nanoestruturado de Cr_3C_2-25(Ni20Cr), moído por 8 horas, após o ensaio de E-O (450ºC, 19 m/s, 5 horas); (b) detalhe de região com evidência de início de erosão.

pequeno, aparentemente é suficiente para ajudar a reduzir ou retardar os efeitos da erosão na camada revestida, não obstante o fato das amostras ensaiadas a 450ºC terem revelado claros sinais de início de erosão da camada de revestimento, conforme ilustram as Figs. 36 e 37.

Neste ponto é importante observar que Matthews at al[122,123,133], em execelentes trabalhos com o mesmo compósito Cr_3C_2-25(Ni20Cr), com pós convencionais, estudaram a resposta de tres compósitos [(a) HVAF: aglomerado e sinterizado; (b) HVOF: aglomerado e sinterizado e (c) HVOF: mistura de pó de Cr_3C_2 com pó de (Ni20Cr)] submetidos a processos erosivos a 700ºC e 800ºC, com velocidades de impacto das partículas erodentes (alumina: ϕ 20 – 25 μm) da ordem de 225 a 235 m/s (simulando as condições a que são submetidos os componentes de turbinas) e ângulo de impacto de 90º. As amostras dos tres compósitos foram testadas no estado “como aspergido” e “térmicamente tratadas”. Com base em descrições extremamente coerentes e concisas dos mecanismos de erosão-oxidação para as condições estudadas, apresentaram conclusões muito importantes para a compreensão do comportamento da camada de óxido nas referidas condições de trabalho. Destaque-se ainda que as amostras designadas “como aspergido” para os tres compósitos, tomadas as devidas precauções (uma vez que tratam-se de ensaios em condições muito severas), podem servir de base para a análise dos resultados obtidos com as amostras revestidas com o pó no estado “como recebido” do presente trabalho. Assim, por exemplo, os referidos autores relatam que o comportamento dos óxidos formados sobre os revestimentos em questão foi influenciado pela microestrutura dos mesmos, bem como pela temperatura em que ocorreu o processo erosivo. A matriz constituida pela solução sólida NiCr deu origem a dois óxidos com morfologias diferentes, o primeiro representado pelos “bulbos” $NiO/NiCr_2O_4$ que criam “protuberâncias” na superfície e, em função disso, são preferencialmente erodidos, enquanto que o segundo é constituido pela camada contínua e aderente do óxido Cr_2O_3. Deve-se

ressaltar que após a remoção das protuberâncias de $NiO/NiCr_2O_4$ pelo processo erosivo, e com o contínuo crescimento da camada de Cr_2O_3, o óxido NiO não mais consegue se formar na superfície da camada de óxido remanescente. Além disso, como se sabe, a matriz do óxido formado é o Cr_2O_3 e no caso em questão a camada fina e aderente do referido óxido apresentou uma resposta ductil a 700ºC e a 800ºC para o revestimento constituído pela mistura (blend) do pó de Cr_3C_2 com o pó de (Ni20Cr).

As amostras de revestimento nanoestruturado submetidas ao ensaio-padrão [800ºC, 19m/s, 5h], que apresentaram melhor desempenho que as amostras revestidas com material "como recebido", já revelavam uma camada de óxido mais compacta, aderente e espessa, conforme ilustram as Figs. 38 (a) e 38(b). No que tange à microestrutura da camada de revestimento de Cr_3C_2-25(Ni20Cr) nanoestruturado da amostra em questão, a Fig. 39 (a) mostra que a mesma apresenta uma estrutura lamelar, relativamente homogênea, típica do

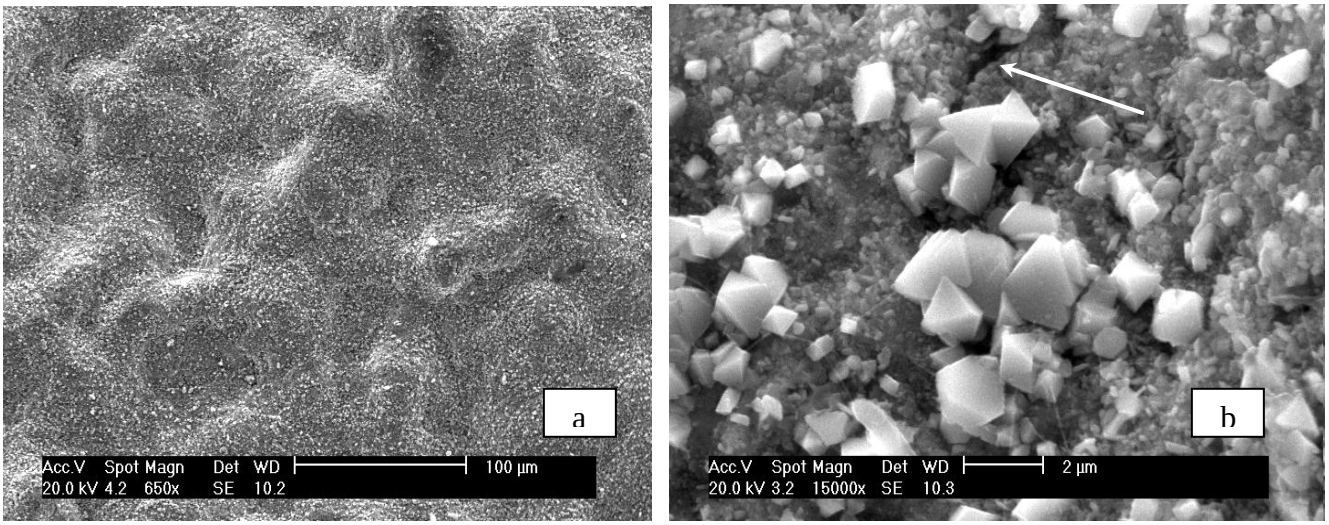


Figura 38: (a) Imagem de elétrons secundários mostrando a superfície da amostra com revestimento nanoestruturado de Cr_3C_2-25(Ni20Cr), moído por 8 horas, após o ensaio-padrão de E-O; (b) detalhe da região (a) mostrando a presença de descontinuidades na camada de óxido (vide seta) que podem levar à descamação.

processo HVOF. A Fig. 39 (b) por sua vez mostra um detalhe da secção transversal junto à superfície da Fig. 39 (a), onde a camada de óxido foi removida ou apresentava-se mais fina e,

em decorrência, pode-se ver o mecanismo de remoção de material da superfície do revestimento pelo processo de erosão. Aparentemente, após exposição prolongada em elevadas temperaturas, ocorre a descamação da camada de óxido em algumas localizações

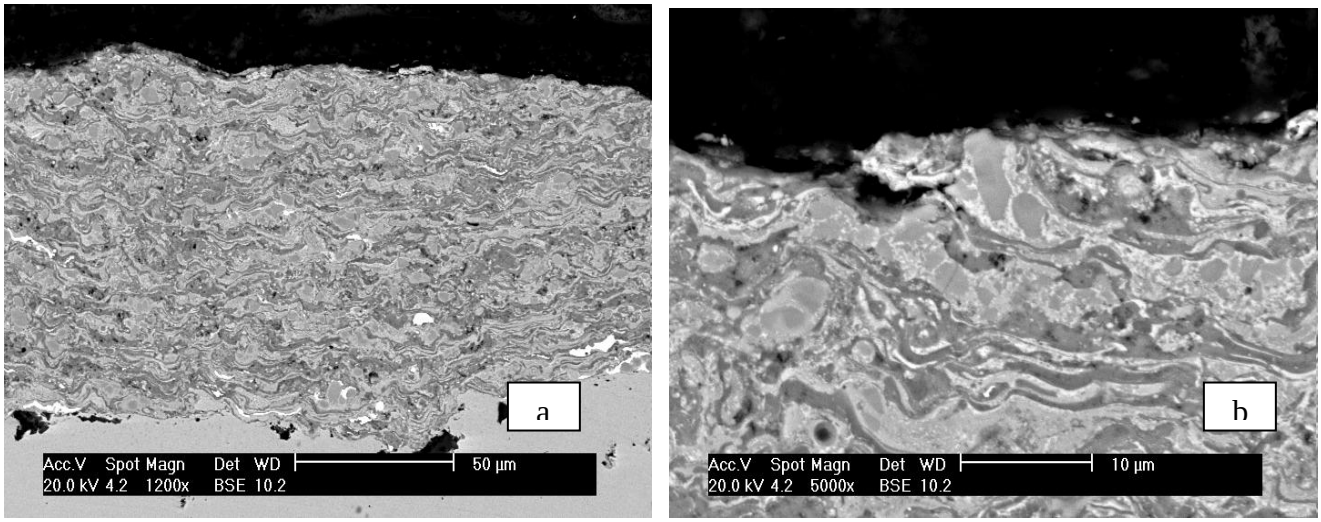


Figura 39: (a) Imagem de elétrons retroespalhados mostrando o aspécto da microestrutura da amostra apresentada na figura anterior; (b) detalhe da foto (a) ilustrando o mecanismo de erosão ("micromachining") verificado na superfície do revestimento nanoestruturado de Cr_3C_2-25(Ni20Cr), em região onde a camada de óxido foi removida pelo processo erosivo. Não obstante o fato de nesta temperatura o material apresentar essencialmente uma resposta ductil, não há dúvida que a decoesão entre os "splats" ainda apresenta uma considerável influência no processo erosivo do material.

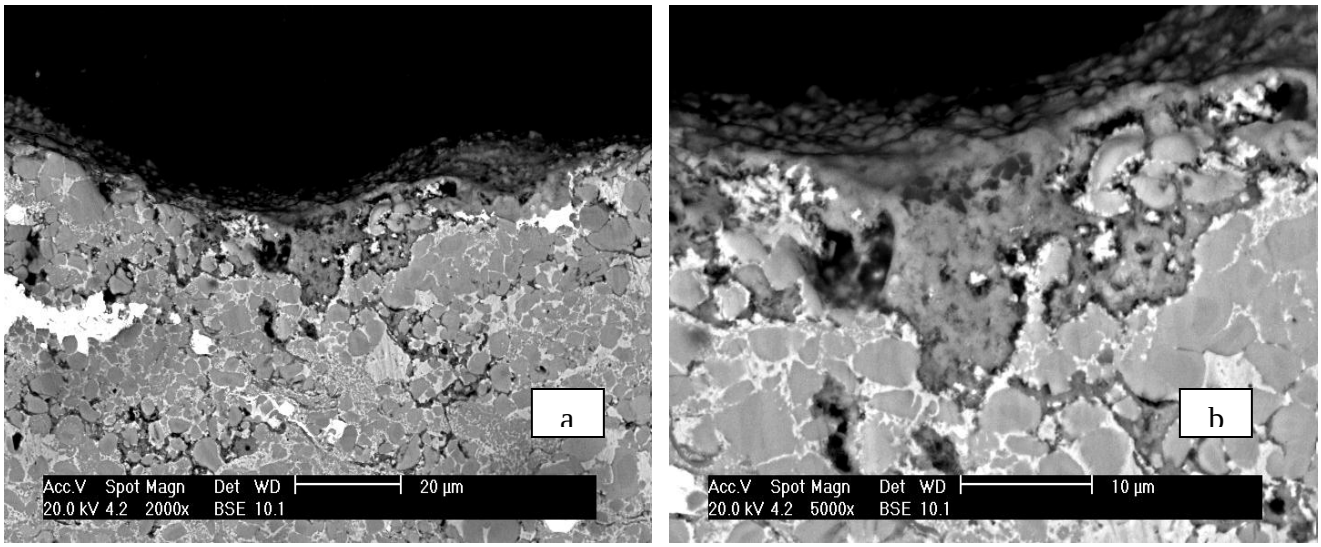


Figura 40: (a) Imagem de elétrons retroespalhados mostrando detalhe de outro campo da mesma amostra da figura anterior, onde se pode observar a camada de óxido (Cr_2O_3) na superfície do revestimento erodido; (b) detalhe da região central da foto (a) mostrando que a camada de óxido já havia atingido, em alguns pontos, aproximadamente 20μm de profundidade.

discretas. Nestas regiões onde o revestimento é novamente exposto há fortes indícios de que a erosão ductil passa a ser o mecanismo principal, auxiliada pela decoesão entre os “splats”.

As Figs. 40 (a) e 40 (b) ilustram a presença de camada de óxido (Cr_2O_3) em outra região da amostra da figura anterior. Notar que a camada de óxido já havia atingido, em

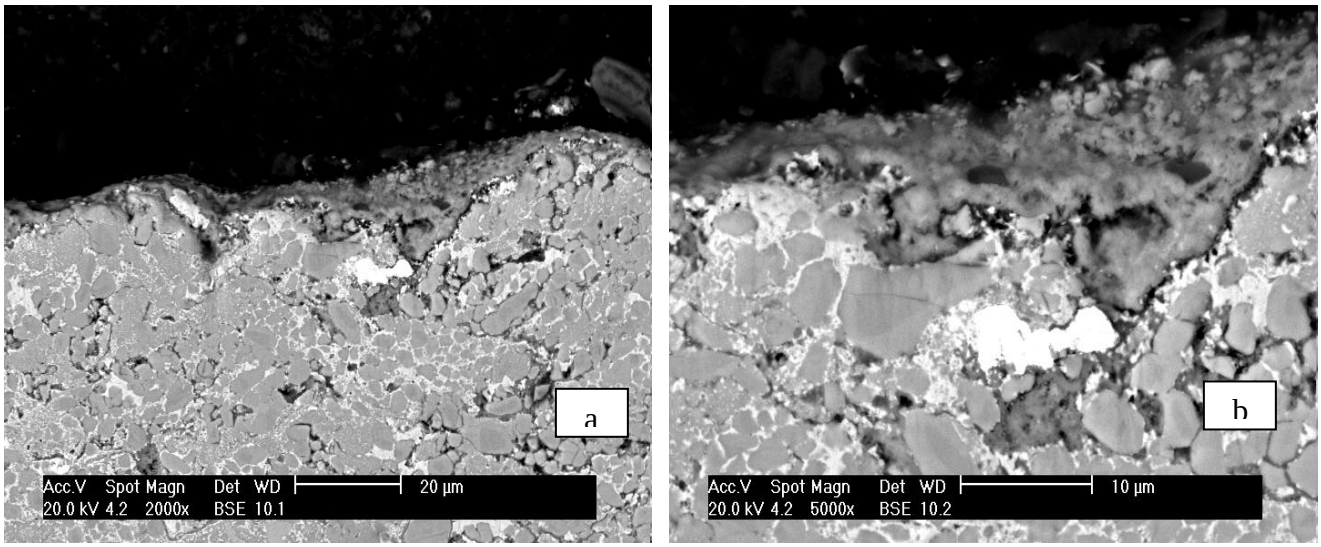


Figura 41: (a) Imagem de elétrons retroespalhados mostrando detalhe da microestrutura de outra amostra testada juntamente com a amostra anterior, onde também se pode observar nitidamente a camada de óxido (Cr_2O_3) na superfície do revestimento erodido; (b) detalhe da foto (a) mostrando que a camada de óxido também nesta região já havia atingido, em alguns pontos, aproximadamente 20μm de profundidade.

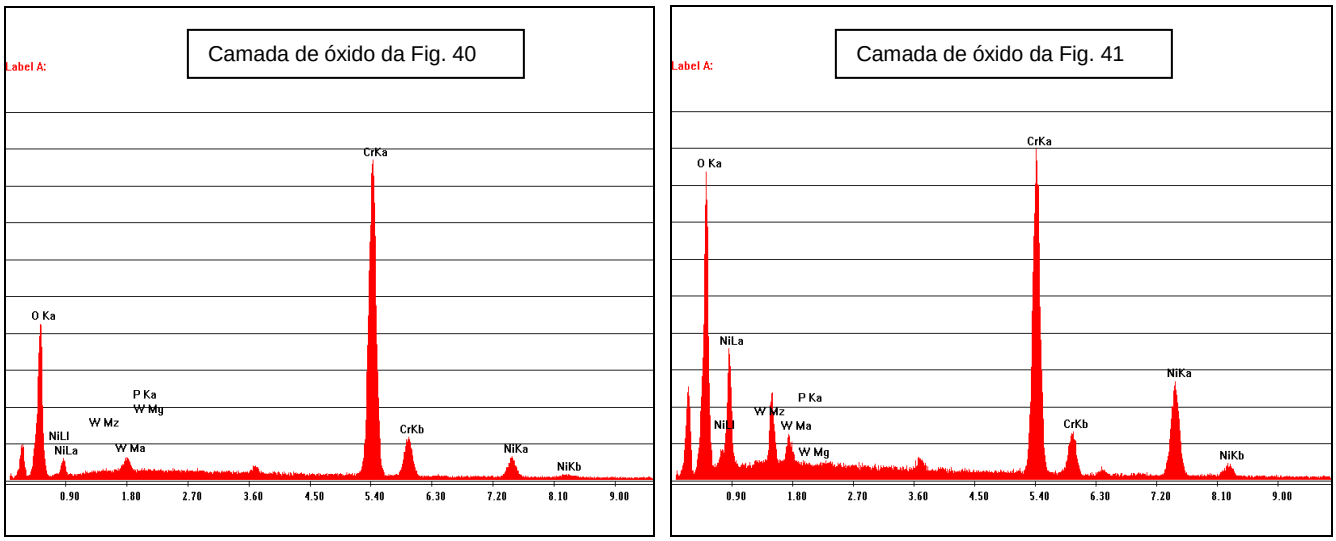
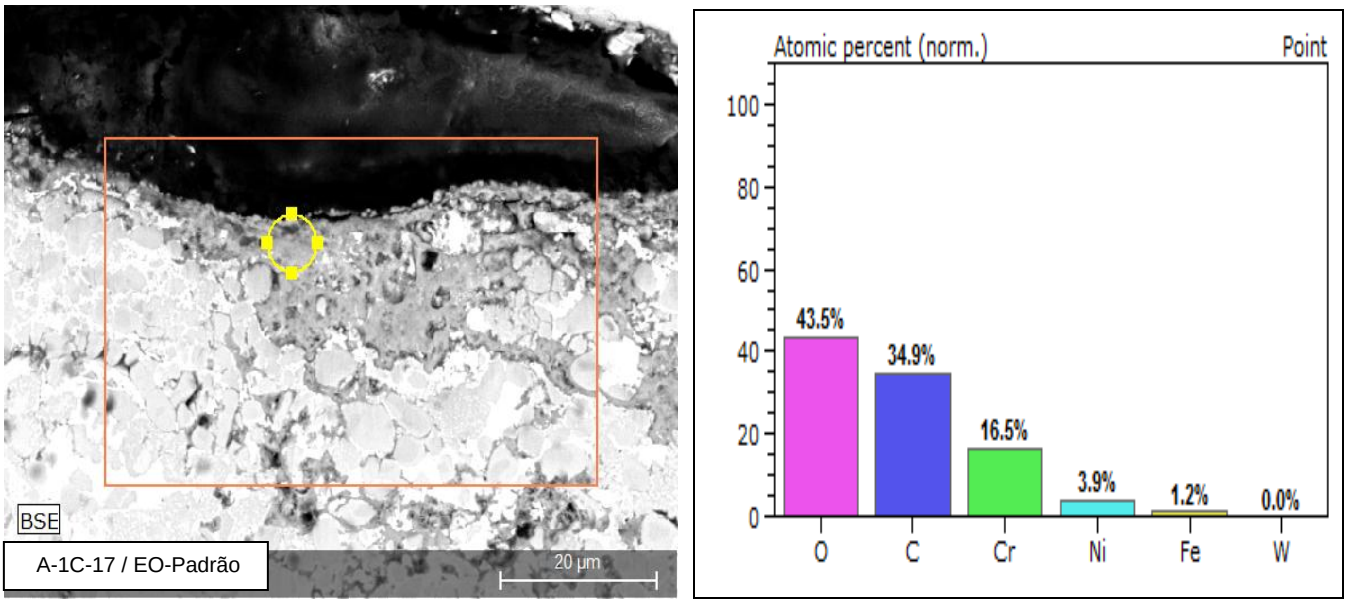


Figura 42: Análise por energia dispersiva de raios-X (EDS) dos óxidos apresentados nas figuras 40 e 41. Notar que em ambos os casos a matriz é o Cr_2O_3 , embora com diferentes teores de Ni e W.

alguns pontos, aproximadamente 20μm de profundidade. As Figs. 41 (a) e 41 (b) ilustram a microestrutura de outra amostra testada juntamente com a amostra anterior, onde também se pode observar nitidamente a camada de óxido (Cr_2O_3) formada na superfície do revestimento erodido, com uma profundidade similar àquela da amostra anteriormente mencionada.

As Figs. 42 (a) e 42 (b) apresentam os resultados da análise por energia dispesiva de

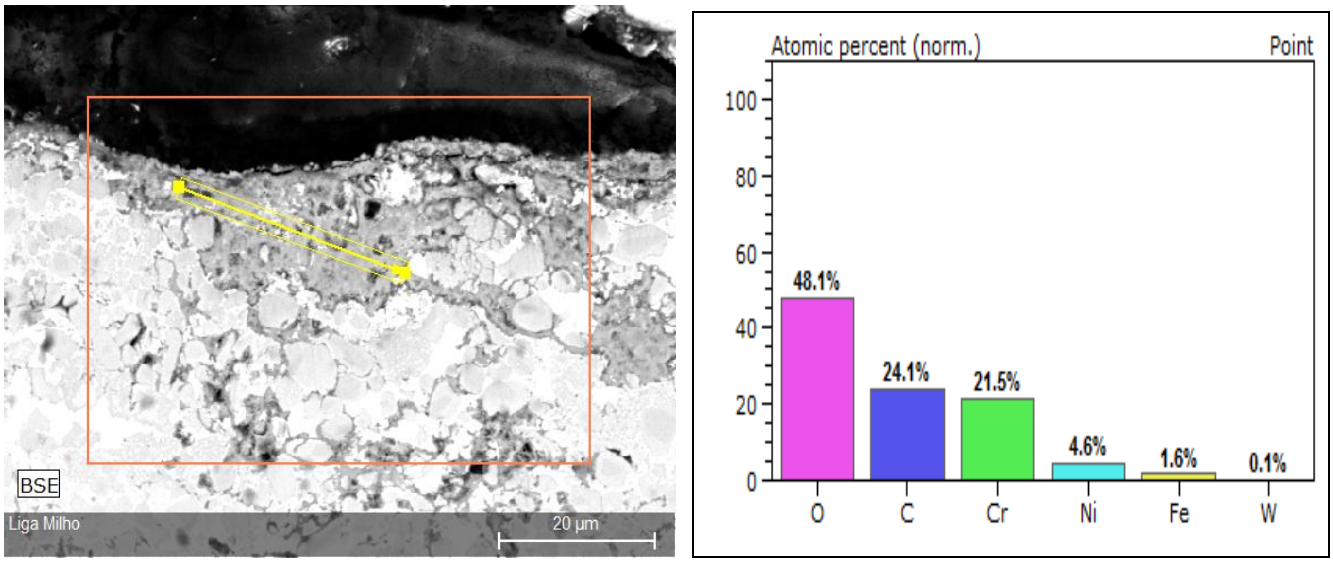


El	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
O	8	K-series	30.66	43.50
C	6	K-series	18.45	34.88
Cr	24	K-series	37.82	16.51
Ni	28	K-series	10.12	3.91
Fe	26	K-series	2.95	1.20
W	74	L-series	0.00	0.00
Total:			100.00	100.00

Figura 43: : Análise por energia dispersiva de raios-X (EDS) do óxido formado (Cr_2O_3) sobre o revestimento da amostra submetida ao ensaio-padrão (E-O); região delimitada pelo círculo (amarelo). O elevado teor de carbono atribui-se fundamentalmente ao fato da amostra ter sido revestida com carbono. Equipamento Tabletop (MEV).

raios-X (EDS) das camadas de óxidos apresentadas nas figuras 40 e 41. Note-se que embora a camada de óxido da amostra da figura 41 apresente maiores teores de Ni e W, ainda assim – em ambos casos – a matriz do óxido formado é o Cr_2O_3.

É importante observar que estas e outras amostras submetidas ao ensaio-padrão foram análisadas em outro MEV (Tabletop) e os resultados confirmaram a presença do óxido Cr_2O_3 na superfície do revestimento, conforme ilustram as Figs. 43 e 44. Deve-se salientar entretanto que o elevado teor de carbono verificado nestas amostras atribui-se fundamentalmente ao fato de que estas estavam recobertas com carbono.



El	AN	Series	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
O	8	K-series	30.08	48.07
C	6	K-series	11.33	24.12
Cr	24	K-series	43.65	21.47
Ni	28	K-series	10.50	4.58
Fe	26	K-series	3.59	1.65
W	74	L-series	0.85	0.12
Total:			100.00	100.00

Figura 44: Mesmo campo da figura anterior, porém analise efetuada ao longo da linha (amarela) sobre o óxido. Notar que embora os teores de Ni e Fe tenham aumentado ligeiramente, ainda assim verifica-se que a matriz do óxido formado é o Cr_2O_3 .

Tendo em vista que os resultados obtidos nos ensaios de E-O a 450ºC e 700ºC para os revestimentos nanoestruturados apresentam uma variação muito pequena ($\Delta P_{E\text{-}O/450^oC}$ média = -5,8 x 10^{-4} g/cm^2; $\Delta P_{E\text{-}O/700^oC}$ média = -6,2 x 10^{-4} g/cm^2), quando comparados àqueles obtidos a 800ºC ($\Delta P_{E\text{-}O/800^oC}$ média = -10,9 x 10^{-4} g/cm^2), tal fato sugere que nesta temperatura ocorre uma mudança do mecanismo de erosão-oxidação. Assim, muito provavelmente, nesta temperatura o processo de erosão passa a ser controlado pelo óxido. Portanto, há fortes indícios que o mecanismo de erosão- oxidação do revestimento nanoestruturado Cr_3C_2-25(Ni20Cr) segue um modelo similar àquele proposto por Sundararajan, isto é, (a) erosão do metal; (b) erosão afetada pela oxidação e (c) erosão do óxido. Quanto ao comportamento em temperaturas < 450ºC, Levy et al[57], estudando a influência da temperatura na resistência à erosão de diversos aços (T_{amb} até 900ºC), relataram que os referidos materiais apresentavam uma taxa de erosão constante ou decrescente à medida que se elevava a temperatura, até que se atingisse uma certa temperatura (específica de cada material) a partir da qual se verificava um acentuado aumento da taxa de erosão com a elevação da temperatura. Analogamente, Wang e Luer[21] também relataram uma redução inicial na taxa de erosão de revestimentos de Cr_3C_2-NiCr na faixa de 25ºC a 300ºC, após o que a referida taxa de erosão aumentou continuamente com a elevação da temperatura.

4.4. Considerações Finais.

No que tange ao processo de fabricação de pós nanoestruturados podemos dizer que os resultados alcançados são bastante satisfatórios, uma vez que temos obtido consistentemente pós com tamanho de cristalito em escala nanométrica e com um nível de contaminação – particularmente por átomos de Fe – que se enquadra aos valores apresentados na literatura. Não obstante o fato dos referidos pós serem muito finos e, em

decorrência, apresentarem elevada reatividade (fato este que se não for bem controlado pode acarretar problemas de fluidez quando da utilização dos mesmos no processo HVOF), o aprimoramento do processo de aglomeração e o ajuste dos parâmetros do processo HVOF possibilitaram a obtenção de camadas de revestimento de Cr_3C_2-25(Ni20Cr) nanoestruturado mais compactas e homogêneas.

A evolução microestrutural observada durante a moagem confirmou basicamente as observações relatadas em outros trabalhos realizados com os mesmos pós nanoestruturados[5-7,125,131]. Fundamentalmente, as partículas de carbonetos se apresentam "incrustadas" na matriz metálica e à medida que aumenta o tempo de moagem mais partículas de carboneto - cada vez menores e com formato mais arredondado – são incrustadas na fase metálica, que por sua vez também reduz o tamanho de cristalito à medida que aumenta o tempo de moagem. Conforme sugerido por Benjamin et al[1-3], ao longo do processo de moagem as partículas dos pós continuamente se sobrepõem, soldam a frio e fraturam, fazendo com que gradualmente estes se transformem em compósitos policristalinos, onde partículas arredondadas de carbonetos nanoestruturados apresentam-se uniformemente distribuídas na matriz metálica constituída por grãos de dimensões nanométricas. A análise dos padrões de difração para os diferentes tempos de moagem também indicam uma significativa mudança na estrutura dos pós, uma vez que os picos de difração dos pós moídos alargam consideravelmente.

O teor de Fe (at%) dos pós moidos aumentou consistentemente com o aumento do tempo de moagem. Há fortes indícios que os átomos de Fe introduzidos na estrutura do compósito ficam retidos em solução sólida na liga NiCr, como resultado do processo de "mechanical alloying". As análises de difração de raios-X, bem como as investigações efetuadas por microscopia eletrônica de transmissão e de varredura, aparentemente

corroboram esta afirmação, uma vez que em nenhuma das análises efetuadas observou-se a presença de um precipitado, ou uma segunda fase que contivesse Fe.

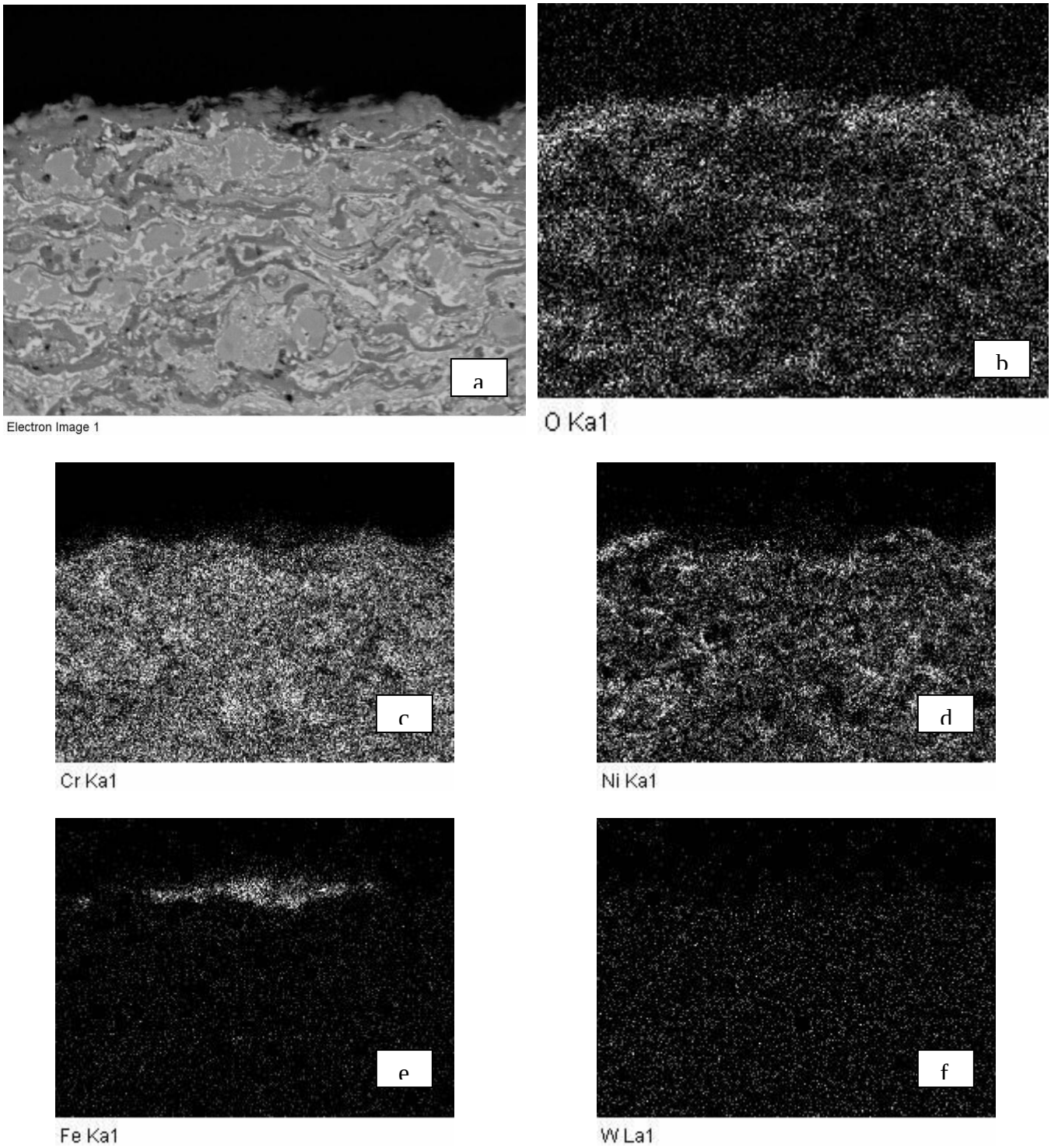


Figura 45: Imagem de elétrons secundários mostrando a presença de filme de óxido na superfície de amostra oxidada por 64 horas (a). O mapeamento de oxigênio mostra um teor um pouco mais acentuado deste elemento na referida camada de óxido (b). Notar a presença dos óxidos de Ni (d) e Fe (e) na camada em questão, mostrada pelo mapeamento destes elementos via EDS. Não foi verificada a presença de W na camada de óxido.

Com relação à formação da camada de óxido sobre o revestimento, os ensaios de oxidação realizados a 800ºC confirmaram os mecanismos já de há muito descritos na literatura[84-88,94-96,122] e, conforme ilustra a Fig. 45, a formação do óxido de Ni e do óxido de Fe precedem a formação do óxido de Cr. Assim, NiO e possivelmente Fe_2O_3 são formados no início do processo de oxidação do revestimento (com os ions Fe difundindo-se a partir da solução sólida NiCr) e, posteriormente forma-se a camada do óxido Cr_2O_3, cujo contínuo crescimento praticamente "isola" os óxidos de Ni e Fe formados do revestimento, inibindo posterior crescimento dos mesmos. Evidentemente que quando temos um processo de erosão em alta temperatura deste compósito, estes óxidos serão os primeiros a serem removidos e não mais se formarão com o decorrer do processo, conforme mencionado por Matthews et al[123,133].

4.4.1. Formação de estrutura nanocristalina.

Três mecanismos são utilizados para explicar a formação de estrutura nanocristalina durante a moagem[5], a saber: (a) Incrustação (Embedding); (b) Evolução de células de discordâncias; e (c) Fratura e soldagem a frio (Fracture and cold welding). O primeiro mecanismo é, fundamentalmente, o descrito acima, onde um pó apresenta um constituinte duro e frágil (carboneto) e uma fase dúctil (matriz metálica). O terceiro mecanismo (Fratura e soldagem a frio) baseia-se no fato bem conhecido que uma severa deformação plástica usualmente conduz à formação de grãos alongados na direção da tensão de tração do material. Como as esferas usadas no moinho de alta energia tem dimensões muito superiores às das partículas de pó sendo moídas, as cargas aplicadas às referidas partículas podem ser consideradas como simples cargas de impacto, normais à face da partícula onde a mesma está sendo aplicada. Assim, a obtenção de uma fina estrutura de aspecto lamelar (grãos

alongados) e de dimensões nanométricas é usualmente observada. Conforme mencionado anteriormente, a aplicação repetitiva e aleatória destas cargas de impacto nas partículas de pó deve levar à fadiga por deformação (strain fatigue) das referidas partículas e conseqüentemente à fratura das mesmas. Tendo em vista que estas fraturas ocorrem transgranularmente, uma vez que a fadiga por deformação a baixas temperaturas sempre conduz a fraturas transgranulares, o processo de fratura e soldagem a frio deve efetivamente promover o refino dos grãos.

No tocante ao segundo mecanismo, onde a formação da estrutura nanocristalina é imaginada evoluir a partir do desenvolvimento de estruturas de células de discordâncias no interior de bandas de cisalhamento[32], faz-se necessário efetuar um breve comentário. Neste mecanismo, designado por “evolução de células de discordâncias”, considera-se que durante a moagem mecânica as partículas de pó são repetidamente tensionadas por cargas de impacto em uma direção que muda aleatoriamente com o aumento do tempo de moagem. Assim, o carregamento cíclico aleatório e a resultante deformação da rede cristalina sugerem o estabelecimento de um processo de fadiga por deformação aleatória[5] (ou fadiga de baixo ciclo aleatória) das partículas de pó.

Neste ponto é importante observar os resultados obtidos em estudos conduzidos por Plumtree e Pawlus[134], onde as mudanças na microestrutura do Al submetido a fadiga por deformação foram cuidadosamente investigadas. Através desta investigação, basicamente ficou estabelecido que o desenvolvimento de células de discordâncias é a característica primária da microestrutura deformada durante o processo de fadiga por deformação. É importante ressaltar que no começo do processo há uma alta densidade de discordâncias no interior das células, contudo, à medida que aumenta o número de ciclos as células tornam-se mais nítidas e as discordâncias no interior das mesmas decrescem drasticamente. Na condição onde ocorre a falha (~11.300 ciclos) uma estrutura de células bem definida é

formada, as paredes das células são finas e o interior das células contém muito poucas discordâncias. Contudo, análises quantitativas das células de discordâncias indicaram que o tamanho das células e a orientação das mesmas com relação às células vizinhas permanece inalterada desde o início do processo até a falha da amostra. Mesmo aumentando a amplitude da deformação de 1,0 para 2,0% a orientação das mesmas não é afetada.

Portanto, estes resultados implicam que o desenvolvimento de células de discordâncias durante o processo de fadiga por deformação não promove o refinamento do tamanho de grão. Todavia, é possível que exista uma significativa diferença na amplitude de deformação e no número de ciclos entre o processo convencional de fadiga por deformação e a moagem mecânica de alta energia. Neste caso a tese central não teria sido invalidada e, portanto, ainda seria possível imaginar-se que haja uma eventual relação entre o mecanismo de células de discordâncias e a formação de estrutura nanocristalina durante a moagem de alta energia.

4.4.2. Microdeformação, tamanho crítico de cristalito e densidade de discordâncias.

No que concerne ao fato de que a deformação da rede cristalina atinge um ponto de máximo e depois decresce à medida que o tamanho de cristalito continua a diminuir é importante observar que tal efeito está relacionado à densidade de discordâncias presente no material, bem como à estabilidade das mesmas em função do tamanho de cristalito. Assim, se a microdeformação (%) atinge um ponto de máximo para um determinado tamanho crítico de cristalito, no presente caso, conforme ilustra a Fig. 19 (a), podemos inferir que:

$$\partial\varepsilon / \partial (1/D) = 0 \Rightarrow \varepsilon_{max} = 1{,}17\% \quad e \quad D = D_{CRIT.} = 28nm$$

Portanto, à medida que o material se aproxima do tamanho crítico de cristalito ocorre uma instabilidade da estrutura de discordâncias presente no mesmo, fazendo com que estas

iniciem um processo de dissociação (parciais de Shockley), que como se sabe são mais estáveis que as discordâncias unitárias que as originaram. Dessa forma temos que:

$$\rho_{\text{discordâncias}\ (\varepsilon_{max})} \Rightarrow \text{Dissociação de discordâncias: a/2(110)} -< {}^{a/6(211)}_{a/6(121)} \Rightarrow \downarrow E_{def} \Rightarrow \downarrow \varepsilon(\%)$$

isto é, a elevada densidade de discordâncias presente no material severamente deformado, arranjadas numa determinada configuração, torna-se instável ao atingir o *tamanho crítico de cristalito*, tornando energéticamente favorável a dissociação das mesmas em discordâncias parciais, as quais reduzem a energia de deformação (strain energy) e, em decorrência, reduzem a microdeformação (%) em nível atômico. É importante observar que durante o processo de deformação os grãos (cristalitos) do material apresentam grande quantidade de discordâncias em seu interior, contudo, ao se atingir - ou próximo de se atingir - o *tamanho crítico de cristalito* esta estrutura torna-se instável e as referidas discordâncias migram para os contornos de grão fazendo com que o interior dos grãos apresentem-se praticamente sem discordâncias. Nestas circunstâncias o número de átomos presentes em contornos de grão já representa uma grande fração do total de átomos presentes no material[5-10]. Assim, no caso do pó nanoestruturado de Cr_3C_2-25(Ni20Cr), obtido pelo processo de moagem de alta energia, esta elevada proporção de átomos em contorno de grão deve ocorrer para um tamanho de cristalito em torno de 28 nm ou menor.

Outros trabalhos[135,136] apresentam uma visão similar, isto é, que cada sistema tem um tamanho crítico de cristalito, específico do sistema em questão. Deve-se salientar, entretanto, que alguns cientistas renomados, como Gleiter[9,137], sugerem que tal fato (~50% dos átomos em contornos de grão) só aconteceria após atingir-se um tamanho de cristalito igual ou inferior a 10 nm. Em trabalhos mais recentes, contudo, Gleiter[138] (usando simulações MD) destacou que "no que concerne às propriedades mecânicas, é impressionante como pouca informação

experimental sobre os processos de discordâncias e os processos que ocorrem nos contornos de grão, que controlam o comportamento de deformação e fratura dos materiais nanocristalinos, tenha se tornado largamente aceita, com sugestões abrangendo desde grande melhoria na ductilidade, até aumentos dramáticos na resistência mecânica e na dureza devido ao efeito Hall-Petch. O que parece ser mais ou menos aceito, contudo, é que (a) para maiores tamanho de grão (50 – 100 nm) a deformação é dominada pelos processos de discordâncias e (b) para faixas de menores tamanho de grão (< 30 nm) processos de deformação controlados pelo contorno de grão passam a predominar, levando a uma redução da tensão de escoamento com o decréscimo do tamanho de grão; este fenômeno sendo conhecido como *'efeito Hall-Petch invertido'*. A mudança do comportamento 'normal' para o comportamento 'invertido' do efeito Hall-Petch em um determinado *'tamanho de grão crítico'* , tipicamente na faixa de 20 – 30 nm, observada em alguns experimentos, é portanto pensada ser devida à mudança no mecânismo de deformação dominante, isto é, de um mecânismo baseado nos processos de discordâncias para um controlado pelos processos existentes nos contornos de grão".

Nestas circunstâncias, isto é, quando se atinge valores próximos do tamanho crítico de cristalito, a atividade das discordâncias no interior do grão passa a ser muito difícil face ao reduzido tamanho dos cristalitos e, portanto, o empilhamento de discordâncias, crucial no efeito Hall-Petch, já não pode ocorrer na mesma proporção em que acontecia para maiores tamanhos de grão. Assim, por exemplo, em nosso caso onde o tamanho crítico gira em torno de 28 nm, se imaginarmos uma fonte de Frank-Read no centro de um cristalito e se levarmos em consideração que, segundo Hull[(139)], o núcleo (core) de uma discordância tem dimensões em torno de 5 a 10 A, rapidamente a referida fonte seria bloqueada. Consequentemente, uma posterior redução no tamanho médio de cristalito com o tempo de moagem, por pequena que fosse, já faria com que a referida fonte fosse praticamente desativada.

É importante observar neste ponto que, após atingir-se o *tamanho crítico de cristalito*, a densidade de discordâncias aparentemente entra em regime estacionário, mesmo para tempos prolongados de moagem (64 horas). Além disso, a atividade das discordâncias para cristalitos com dimensões inferiores ao tamanho crítico deve acontecer fundamentalmente nos contornos de grão e, neste caso, a acomodação da deformação plástica introduzida no material se dará basicamente pelo processo conhecido por “deslizamento de contorno de grão” (“grain boundary sliding”)[140]. Tomando-se por base a expressão sugerida por Smallman[(141)],

$$\rho = 1/D^2 \qquad (10)$$

isto é, que a densidade de discordâncias é inversamente proporcional ao quadrado do tamanho de cristalito, teríamos então um comportamento similar àquele apresentado na Fig. 46 (a), onde utilizou-se os dados obtidos no presente trabalho para se avaliar a evolução da densidade de discordâncias com a redução do tamanho de cristalito. Contudo, este comportamento não parece se coadunar com o fato verificado de que a deformação da rede cristalina atinge um ponto de máximo e depois decresce com posterior diminuição do tamanho de cristalito em função do tempo de moagem [Fig. 19 (a)]. Assim, como a deformação plástica introduzida no material está relacionada não somente à redução do tamanho de cristalito, mas também à microdeformação (%) introduzida na rede cristalina, no caso do compósito Cr_3C_2-25(Ni20Cr) sugerimos acrescentar o efeito da referida microdeformação (%) à equação (10). Como Warren-Averbach[(142)] já haviam sugerido uma relação quadrática entre a microdeformação e a densidade de discordâncias no material, então teríamos,

$$\rho = \varepsilon^2_{(\%)} / D^2 \qquad (11)$$

Desta maneira é possível observar que, uma vez atingido o tamanho crítico de cristalito, a densidade de discordâncias praticamente não mais varia com a redução do

tamanho de cristalito, passando a se comportar como se tivesse atingido um estado estacionário, conforme ilustra a Fig. 46 (b). A partir do ponto onde ocorre a mudança de direção da curva (D = 28 nm) a atividade das discordâncias passa a acontecer fundamentalmente nos contornos de grãos, destacando-se, então, o processo designado "deslizamento de contorno de grão" [143,144]. Neste estágio, algumas discordâncias emitidas pelos contornos de grão, atravessam os cristalitos e são imediatamente absorvidas nos contornos de grão do outro lado do grão.

A ocorrência de um estado estacionário no processo de geração/aniquilamento de discordâncias conduz à condição de saturação que faz com que o tamanho de cristalito se estabilize e praticamente não mais se altere, independente do tempo de moagem, para

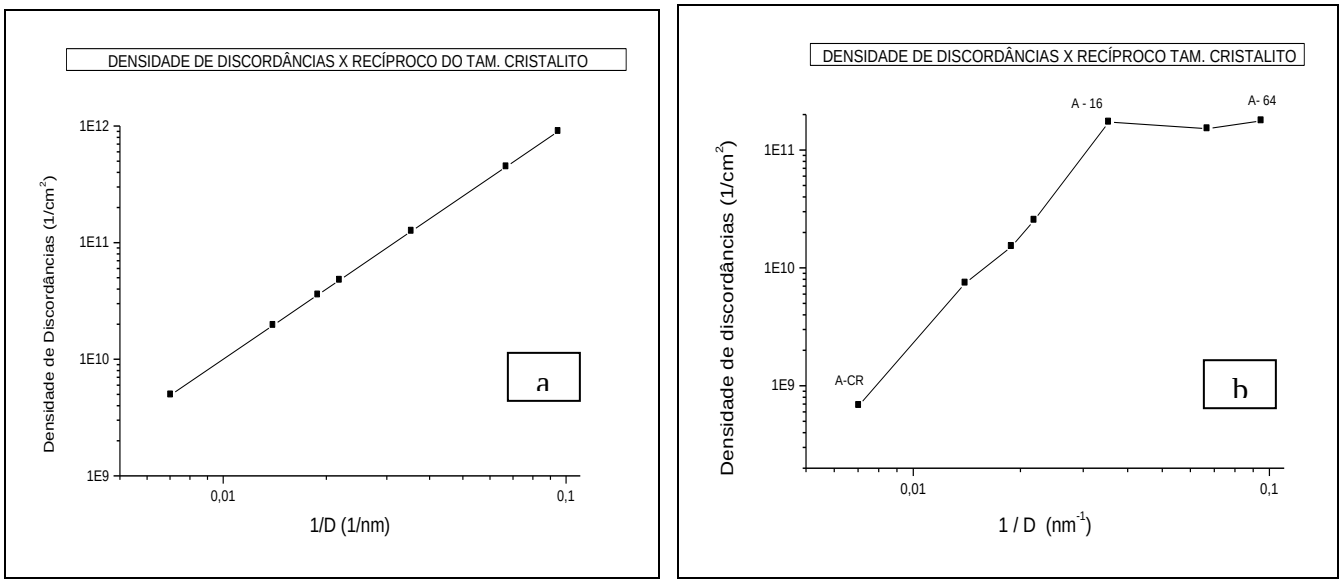


Figura 46: (a) Densidade de discordâncias de acordo com a expressão $\rho = 1/D^2$ *(Smallman[55]), utilizando os dados obtidos no presente trabalho; (b) mesmos dados aplicados à expressão proposta no texto,* $\rho = \varepsilon^2(\%)/D^2$. *Notar que neste caso a densidade de discordâcias presentes na solução sólida Ni20Cr a partir do tamanho de cristalito ~28 nm (16 horas de moagem) praticamente não mais se altera, mesmo para tempos prolongados de moagem (A-64) .*

aquela condição de moagem utilizada. É justamente na condição de saturação que se inicia o processo de "recuperação dinâmica"[134], onde (aplicando-se a condição de conservação de

energia nos contornos de grão, com relação às atividades das discordâncias) estabelece- se um equilíbrio dinâmico entre a geração e a eliminação de discordâncias nos contornos de grão. É importante observar ainda que, conforme ilustra a Fig. 19 (b) , ao se atingir o tamanho crítico de cristalito o parâmetro de rede começa a crescer novamente, fato este que sugere uma possível dissolução de elementos de liga na matriz, fazendo com que haja uma parcial compensação na queda da dureza ($\rho_{disc.}$ = constante) em função do endurecimento por solução sólida (mechanical alloying). Assim, o referido endurecimento por solução sólida propiciaria uma posterior redução no tamanho de cristalito (após ter sido atingido o tamanho crítico) até que a saturação do processo ocorra, fato este que para o presente caso ocorreu para um tamanho de cristalito da ordem de 10 nm.

É importante ressaltar neste ponto que Shi e Zikry[143], em um ótimo trabalho de modelamento utilizando Análise de Elementos Finitos (FEA), avaliaram qual deveria ser a densidade inicial de discordâncias para material nanocristalino em função do tamanho de cristalito (no caso, para o metal cobre), além de outros aspéctos relacionados aos materiais nanocristalinos, como por exemplo o efeito do desvio de orientação dos contornos de grão (grain boundary misorientation) na densidade de discordâncias, ou ainda um modelo para avaliar o mecanismo de “deslizamento de contorno de grão”. Assim, utilizaram quatro redes (malhas) correspondentes aos tamanhos de cristalito de 25, 50, 100 e 200 nm, bem como uma lei de conservação para a densidade de discordâncias a fim de balancear a absorção, a transmissão e a emissão de discordâncias a partir dos contornos de grão, além da utilização de esquemas de modelamento específicos (DDGBI – Dislocations-density grain boundary interactions) para levar em consideração as atividades da densidade de discordâncias nos contornos de grão. Note-se ainda que, como se sabe, propriedades dos contornos de grão tais como densidade de discordâncias, rede de discordâncias e energia de contorno de grão

estão muito relacionadas às propriedades cristalográficas dos contornos de grão, como por exemplo o desvio de orientação de contornos de grão.

Os resultados do referido trabalho mostraram que a densidade de discordâncias no interior dos grãos é muito inferior àquela presente na região do contorno de grão, a qual está na faixa de 10^{14} a 10^{15} m^{-2} (isto é, 10^{10} a 10^{11} cm^{-2}) e a maior densidade de discordâncias está no contorno de grão com o maior desvio de orientação (3,26º). Além disso, o menor tamanho de grão corresponde à maior densidade de discordâncias nos contornos de grão, que a rigor estaria mais alinhado com o modelo apresentado na Fig. 46 (a), não fosse o fato de que o menor tamanho de grão no caso é 25 nm, isto é, próximo de um eventual *"tamanho crítico de cristalito"* , onde pressupostamente ocorreria a mudança no comportamento da densidade de discordâncias existentes no material.

Assim sendo, o que é mais importante salientar neste ponto é que o agregado (malha) com tamanho de cristalito de 25 nm foi o que apresentou a máxima densidade de discordâncias (1,3 x 10^{11} cm^{-2}), valor este que está em boa concordância com aquele obtido no presente trabalho para a densidade de discordâncias observada para o *tamanho crítico de cristalito* (28 nm), isto é, 1,7 x 10^{11} cm^{-2}. No entanto, para a malha de 200 nm (ρ = 1,6 x 10^{10} cm^{-2}) houve um certo desvio, uma vez que para o pó do compósito Cr_3C_2-25(Ni20Cr) moído por apenas duas horas o tamanho de cristalito observado foi da ordem de 71 nm com uma densidade de discordâncias de aproximadamente 7,4 x 10^9 cm^{-2}. Foi observado ainda no trabalho em questão que o "deslizamento de contorno de grão" aumenta à medida que decresce o tamanho de cristalito. Além disso, significativo "deslizamento de contorno de grão" ocorreu para o agregado (malha) de 25 nm, mas para cristalitos acima de 50 nm o referido processo foi desprezível, fato este que está perfeitamente alinhado com a suposição anteriormente mencionada de que o "deslizamento de contorno de grão" deveria ser o

principal mecanismo para acomodar as deformações nos contornos de grão, após ter sido atingido *o tamanho crítico de cristalito*.

Outro excelente trabalho nesta área foi executado por Cao et al[145] que avaliaram a energia armazenada, a concentração de vacâncias e a estabilidade térmica de cobre de granulação ultra fina (250 nm a 1 μm), obtido por meio de processo que produz severa deformação plástica [Equal-Channel Angular Pressing (ECAP), High Pressure Torsion (HPT)], etc). O processamento de metais através de processos que geram severa deformação plástica não apenas introduz discordâncias e contornos no materiais, mas também defeitos de ponto. Relatam concentrações de vacâncias da ordem de 10^{-4} para Cu, Ni e Al obtidos por estes processos, que são consideravelmente maiores que aquelas calculadas para a concentração de vacâncias em equilíbrio térmico à temperatura ambiente (~ 3 x 10^{-20}), mas bastante próximo do valor calculado para a temperatura de fusão (~1,5 x 10^{-4}).

As contribuições para a energia armazenada a partir dos defeitos presentes na estrutura foram calculadas e comparadas, sugerindo que a energia armazenada se origina fundamentalmente dos contornos de grão e das vacâncias. A maior energia armazenada e a menor energia de ativação, comparada ao cobre laminado a frio, é atribuida ao "*excesso de vacâncias"*. Este excesso de vacâncias por sua vez é associado ao "*excesso de volume do contorno de grão",* ΔV, que é absolutamente fundamental na determinação das propriedades termodinâmicas de materiais nanoestruturados e, em princípio, fornece uma base física para o cálculo do "excesso de volume".

Com o intuito de concluir a discussão sobre a formação da estrutura nanocristalina, a qual conforme anteriormente mencionado é imaginada evoluir a partir do desenvolvimento de estruturas de células de discordâncias no interior de bandas de cisalhamento[32], faz-se necessário, então, efetuar um breve comentário sobre a formação de "bandas de escorregamento", as quais foram assim tratadas por Smallman[141]: " Para uma banda de

escorregamento ser visível sob microscópio “um passo” de escorregamento deve ter pelo menos 3000 A de altura (aquela deformação que é possível de ser vista numa superfície polida) e uma vez que a deformação plástica ocorre pelo movimento de discordâncias individuais, isto implica que pelo menos 1000 discordâncias devem ter operado em um dado plano de escorregamento. ... cada discordância produz uma deformação de cisalhamento de apenas 3×10^{-8} em um cristal cúbico de 1 cm de aresta e, portanto, para produzir “bandas de escorregamento” e grandes deformações plásticas, a densidade de discordâncias (ρ_{disc}) deve ser alta”. Assim, guardadas as precauções necessárias tendo em vista eventuais limitações tecnológicas existentes à época, Smallman nos fornece importantes informações sobre a formação de bandas de escorregamento e, utilizando-se outra equação empregada pelo mesmo, aplicada no âmbito das deformações presentes na rede cristalina do material, podemos estimar que:

$$\varepsilon = \rho\, b\, x \qquad (11)$$

onde ε é a microdeformção em nível atômico (%), ρ é a densidade de discordâncias, b é o vetor de Burgers e x é o descolamento médio efetuado pelas discordâncias existentes nesta “banda de escorregamento”. Assim, utilizando os dados obtidos no presente trabalho podemos dizer que para a máxima deformação da rede cristalina [ε(%)] teríamos:

$$\varepsilon_{max}(\%) = 1{,}17$$

$$\rho_{\varepsilon max(\%)} = 1{,}7 \times 10^{11}\ cm^{-2}$$

$$b = 2{,}5\ A = 2{,}5 \times 10^{-8}\ cm \quad (b = a/2^{1/2}\ ;\ a = 3{,}54\ A)$$

portanto,

$$x = 3{,}1 \times 10^{-4}\ cm = 3.100\ nm = 3{,}1\ \mu m$$

ou seja, para a máxima deformação da rede cristalina, isto é, $\varepsilon = \varepsilon_{max}(\%)$, uma “banda de escorregamento” na solução sólida NiCr poderia ter, em princípio, até 3,1 μm de extensão.

Finalmente, no que tange aos tópicos que procuram dar um tratamento especial à interpretação da plasticidade dos materiais nanocristalinos e à termodinâmica de sistemas nanocristalinos, o estudo de alguns desses tópicos, como por exemplo, a questão da plasticidade em materiais de dimensões nanométricas[146,147,148], a abordagem termodinâmica para sistemas de dimensões nanométricas (“nanothermodynamics”)[143,149], ou ainda a formação de nanomaclas[5,126,127] e falhas de empilhamento[150] em ligas metálicas nanocristalinas, passa a ser essencial para que se conheça em detalhes a estrutura e as propriedades mecânicas e termodinâmicas dos referidos materiais. A rigor podemos dizer que, da mesma maneira que a abordagem clássica da plasticidade dos metais não leva em consideração qualquer fator relacionado a “dimensões críticas” na estrutura cristalina do material (“size effect”) para explicar os processos de conformação mecânica convencionais (laminação, forjamento, extrusão, etc), os estudos efetuados via termodinâmica clássica também não levam em consideração questões microestruturais (como por exemplo tamanho de grão dos materiais convencionais) em sua análise para determinar, por exemplo, a condição de maior estabilidade termodinâmica do material.

Contudo, em se tratando de materiais nanoestruturados o tamanho de cristalito e a fração volumétrica de átomos presentes nos contornos de grão são absolutamente importantes na determinação das propriedades físicas do material, em particular suas propriedades mecânicas. Analogamente o conceito de “volume em excesso” (ΔV) é absolutamente fundamental na interpretação da termodinâmica “de materiais nanocristalinos” e, portanto, na determinação das propriedades termodinâmicas de materiais nanoestruturados.

Assim, por exemplo, a dependência do tamanho de cristalito na estabilidade das fases e nas caracteristicas das transformações de fase das ligas nanocristalinas foram sistematicamente calculadas[149] e a correlação entre a constituição da fase, a temperatura de transformação de fase e o tamanho crítico de cristalito foram previstos. Além disso, do ponto de vista termodinâmico o arranjo desordenado dos átomos nos contornos dos nanograõs influencia as entropias vibracional e configuracional e também a entalpia do material nanocristalino, portanto a fração de átomos nos contornos dos nanograõs tem um significativo efeito na energia livre de Gibbs do material nanocristalino. Logo, é de fundamental importância estudar quantitativamente o efeito do tamanho dos nanograõs (que é diretamente ligado à fração de átomos presente nos contornos de grão) no estado de energia e, portanto, nas características das transformações de fase dos materiais nanocristalinos.

Cao et al[145] ainda destacaram que “devido ao fato de que materiais nanocristalinos contém uma grande fração volumétrica de contornos de nanograõs, as propriedades termodinâmicas, particularmente a energia livre de Gibbs, não podem ser precisamente descritas por modelos termodinâmicos convencionais nos quais as funções fundamentais foram derivadas desprezando caracteristicas microestruturais (por exemplo, contornos de grão do material), mas que certamente se aplicam às ligas policristalinas de granulação convencional. A fim de entender as propriedades termodinâmicas e portanto o comportamento das transformações de fase de ligas nanocristalinas mais profundamente, é extremamente necessário desenvolver um modêlo termodinâmico para materiais nanocristalinos”.

5. CONCLUSÕES.

Tendo em vista os resultados obtidos no presente trabalho algumas conclusões podem ser elencadas, a saber:

1. O alargamento de pico verificado nos difratogramas dos pós moidos é uma forte evidência das mudanças estrururais ocorridas nos referidos pós.

2. Pós de Cr_3C_2-25(Ni20Cr) submetidos à moagem de alta energia decresce o tamanho de cristalito e aumenta a deformação da rede em nível atômico.

   a) O tamanho de cristalito decresceu até um certo valor, ao redor de 10 nm, após o que não se verifica mais nenhum refinamento da estrutura, mesmo para prolongados tempos de moagem.

   b) A deformação da rede em nível atômico aumenta até atingir um máximo para um tamanho de cristalito da ordem de 28 nm, sendo que um posterior refinamento do tamanho de cristalito conduz a um decréscimo da deformação da rede da solução sólida NiCr.

   c) O parâmetro de rede atinge um mínimo para o mesmo tamanho de cristalito que ocorre o máximo para a microdeformação em nível atômico.

3. A energia armazenada na rede cristalina, devido à severa deformação plástica, é liberada durante aquecimento, confirmando a grande reação exotérmica que ocorre no referido material nanoestruturado.

a) A variação de entalpia alcança um máximo para um tamanho de cristalito ao redor de 28 nm, isto é, para pós que foram moidos por 16 horas.

b) A máxima variação do calor específico (ΔCp) também ocorreu para um tamanho de cristalito ao redor de 28 nm, ou seja, para os pós moidos por 16 horas.

4. A densidade de discordâncias, após atingir-se o tamanho crítico de cristalito, entra em regime estacionário e toda a deformação plástica introduzida no material após este estágio é fundamentalmente absorvida no controno de grão através do processo designado "deslizamento de contorno de grão".

5. No que tange às propriedades mecânicas da camada de revestimento produzida com o referido pó de Cr_3C_2-25(Ni20Cr) nanoestruturado, podemos dizer que:

a) A dureza e o módulo de elasticidade (módulo de Young) dos revestimentos produzidos com o material nanoestruturado são aproximadamente 26% maiores que aqueles produzidos com o pó no estado "como recebido".

b) A tenacidade à fratura, ou fator de intensidade de tensão crítico, dos revestimentos produzidos com o material nanoestruturado é aproximadamente 36% maior que aqueles produzidos com o pó no estado "como recebido".

6. No que concerne à resistência à erosão-oxidação dos revestimentos produzidos com o pó de Cr_3C_2-25(Ni20Cr) nanoestruturado, os resultados indicam que estes mostraram um desempenho médio em torno de 52% melhor que os revestimentos produzidos com os pós no estado "como recebido", para as amostras ensaiadas a 800ºC.

7. No tocante à obtenção de revestimentos nanoestruturados, as condições operacionais para fabricação dos mesmos foram razoávelmente estabelecidas, tanto no que respeita ao processamento de pós nanoestruturados, via moagem de alta energia, como no que concerne ao processo de aglomeração dos referidos pós e aos parâmetros operacionais do equipamento de aspesão térmica HVOF.

****

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista os resultados obtidos no presente trabalho, apresentamos como propostas de novos temas para trabalhos futuros as indicações que seguem:

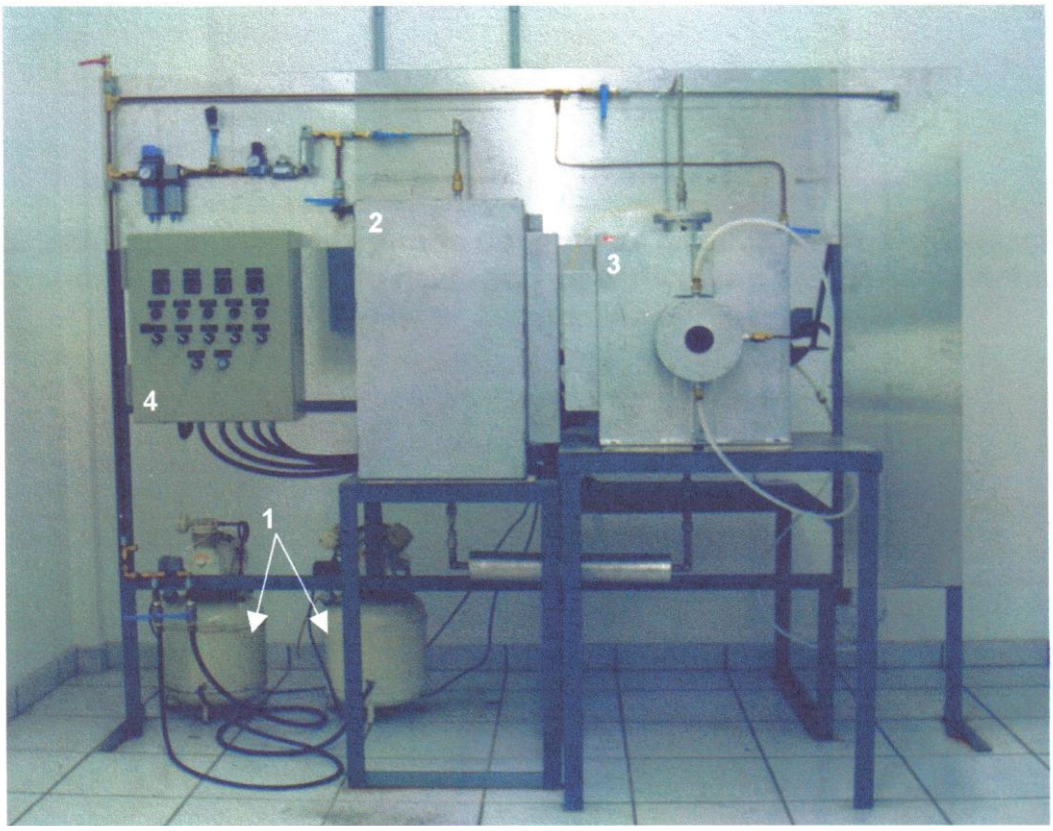
1. Execução de análises de difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão nos revestimentos produzidos com pós nanoestrururados e com os pós no estado “como recebido”, a fim de se obter mais detalhes sobre a distribuição de carbonetos nos referidos revestimentos.

2. Determinação do calor específico da solução sólida NiCr para o pó de Cr_3C_2-25(Ni20Cr) no estado “como recebido”, bem como para pós nanoestruturados para os diversos tempos de moagem estudados. Os valores obtidos num estudo deste tipo poderiam ser utilizados para se comparar com os resultados obtidos no presente trabalho para a variação do calor específico de pós de Cr_3C_2-25(Ni20Cr) severamente deformados.

3. Estudos da plasticidade de pós severamente deformados levando em consideração o “efeito tamanho” (‘size effect’), bem como a determinação de propriedades termodinâmicas dos referidos pós tendo como base os pressupostos fundamentais da “nanotermodinâmica”, como uma maneira de se considerar o “volume em excesso” (ΔV) associado à concentração de vacâncias nestes materiais.

ANEXO I

EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA A REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS DE EROSÃO-OXIDAÇÃO



Vista geral do equipamento utilizado para os ensaios de Erosão-Oxidação montado nos Laboratórios de Corrosão (Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais - CCTM) do IPEN/CNEN-SP, onde **1** são os compressores, **2** é o forno de pré-aquecimento, **3** é o forno de ensaios de erosão-oxidação (no qual está localizado o leito fluidizado) e **4** é o painel de controle do motor e das zonas de aquecimento dos fornos. Fotografia extraída da referência 60.

ANEXO II

O MÉTODO DE RIETVELD(*)

RESUMO

Em 1969 Rietveld apresentou um método para refinamento de estruturas, o qual foi posteriormente estendido para aplicação em estudos de microdeformação e para análise quantitativa de fases. O método de Rietveld é baseado na comparação entre um padrão de difração calculado e o padrão observado. O padrão calculado é obtido utilizando-se a célula unitária como base para a definição das posições dos picos, as posições atômicas e parâmetros térmicos para definição das intensidades; uma função analítica variando com o ângulo de Bragg é utilizada para descrever a forma e largura dos picos, bem como a intensidade da radiação de fundo. Este padrão calculado é então comparado ao padrão observado, ponto a ponto, sendo que os parâmetros do modelo são ajustados pelo método dos mínimos quadrados.

1. INTRODUÇÃO

O método de Rietveld é fundamentalmente baseado na construção de um padrão de difração calculado, de acordo com um modelo estrutural escolhido. O padrão calculado é obtido pela introdução direta dos dados cristalográficos, como:

a) simetria do grupo espacial
b) posições atômicas
c) posições de ocupação
d) parâmetros de rede

Ao se efetuar o ajuste do padrão calculado ao padrão observado obtem-se dados dos parâmetros estruturais do material e parâmetros do perfil de difração. O uso do termo refinamento no método de Rietveld diz respeito ao processo de ajuste do modelo de parâmetros utilizado no cálculo de um padrão de difração, a fim de que o mesmo seja o mais próximo possível do perfil observado. Para se efetuar o referido refinamento utiliza-se o método dos mínimos quadrados, o qual objetiva a minimização da soma das diferenças entre as intensidades calculadas e observadas, a cada passo angular do padrão de difração.

(*) *Tendo em vista a forma extremamente didática que o tema em questão foi abordado na Dissertação de Mestrado de Elizabeth Fancio (IPEN-1999), o presente resumo foi baseado no referido trabalho, embora o mesmo não fosse estritamente voltado para o refinamento de estruturas. Para uma maior imersão no assunto sugere-se a leitura dos artigos apresentados na "Bibliografia Recomendada", com ênfase no artigo do próprio H.M. Rietveld, bem como nos de Stefano Enzo, Davor Balzar e J. I. Langford.*

Os parâmetros, específicos de cada fase, que variam durante o refinamento são:

a) estruturais: posições atômicas, parâmetros da célula unitária, fatores de ocupação, fator de escala, parâmetros de vibração térmica (isotrópicos e anisotrópicos) e parâmetro térmico isotrópico geral.

b) não estruturais: parâmetros da largura à meia altura (U, V, W), assimetria, $2\theta_0$, orientação preferencial e coeficientes da radiação de fundo.

Deve-se salientar que o método de Rietveld é aplicado ao intervalo angular total do padrão de difração, fato este que permite um aumento da precisão dos dados obtidos. Assim, o problema de sobreposição de picos é minimizado, possibilitando o máximo de extração de informações do padrão de difração obtido.

Os requisitos básicos para o refinamento pelo método de Rietveld são:

a) medidas precisas de intensidades dadas em intervalos 2θ;
b) um modelo inicial próximo à estrutura real do cristal;
c) um modelo que descreva a forma, largura e erros sistemáticos nas posições dos picos de Bragg.

O método de Rietveld além de poder ser aplicado em estudos estruturais, tais como determinação de tamanho de cristalito, microdeformação da rede cristalina e formação de vacâncias, pode tambem ser empregado na análise quantitativa de fases.

2. A TEORIA DESENVOLVIDA POR H.M. RIETVELD

A teoria que fundamenta o método de Rietveld foi publicada em 1969 e objetivava permitir o refinamento de estruturas a partir de dados obtidos de um feixe de neutrons. Rietveld aplicou um modelo analítico para o cálculo da intensidade da linha difratada e forma do perfil :

$$y_i = t\, S_k^2\, j_k\, L_k \; \frac{2(\ln 2)^{1/2}}{H_k\,(\pi)^{1/2}} \; \exp\{-4 \ln 2[(2\theta_i - 2\theta_k / H_k)]\}^2 \qquad \textbf{(1)}$$

onde :

y_i = a intensidade no i-ésimo ponto devido a k-ésima linha
t = largura do passo do detector
$S_k^2 = F_k^2 + J_k^2$ = fatores de estrutura nuclear e magnético
j_k = multiplicidade da k-ésima reflexão
Lk = fator de Lorentz
$2\theta_k$ = ângulo de Bragg calculado
$2\theta_i$ = ângulo do i-ésimo ponto no padrão
H_k = intensidade da largura à meia altura da reflexão

Introduzindo as variáveis abaixo na equação (1) :

$$I_k = t\, S_k^2\, j_k\, L_k\, \frac{2(\ln 2)^{1/2}}{H_k\,(\pi)^{1/2}} \qquad \textbf{(2)}$$

e

$$b_k = 4 \ln 2 / H_k^2 \qquad \textbf{(3)}$$

Resulta, então, a função :

$$y_i = I_k \exp\left[-b_k (2\theta_i - 2\theta_k)^2 \right] \qquad \textbf{(4)}$$

Note-se que a função de perfil é uma função gaussiana com área integrada, I_k, calculada a partir da estrutura. A forma gaussiana da função de perfil aproxima corretamente a reflexão observada. A posição das linhas é fixada pelos parâmetros de rede.

A assimetria da forma da linha é corrigida por um termo que considera a divergência vertical dos neutrons quando emitidos pela fonte:

$$y_i = I_k \exp\left[-b_k (2\theta_i - 2\theta_k)^2 \right] \left[\frac{1 - P\,(2\theta_i - 2\theta_k)^2\, S}{\tan\theta_k} \right] \qquad \textbf{(5)}$$

onde :

P = parâmetro de assimetria
S = +1.0; 0 ou -1.0 se ($2\theta_i - 2\theta_k$) for positivo, 0, ou negativo, respectivamente.

O alargamento das linhas do perfil de difração de neutrons como função do ângulo de espalhamento e dos colimadores do feixe foi analisado previamente por (apud) Caglioti et al.(1958). Rietveld incorporou este resultado na descrição da função de perfil:

$$H_k = U \tan^2\theta_k + V \tan\theta_k + W \qquad \textbf{(6)}$$

A dependência angular da largura é, portanto, função dos parâmetros U , V e W. É importante salientar que a teoria acima descrita foi posteriormente adaptada para aplicação com difração de raios X, modificando-se a função de perfil e adicionando-se outras correções.

3. O PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X CALCULADO

O cálculo das intensidades para definir um padrão calculado que melhor se ajuste ao padrão observado é dado pela equação:

$$y_{ic} = S \sum_k L_k\, |F_k|^2\, \phi\,(2\theta_i - 2\theta_k)\, P_k\, A\, S_r + y_{bi} \qquad \textbf{(7)}$$

onde:

S = fator de escala
K representa os índices de Miller

L_k contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade
ϕ é a função do perfil de reflexão
P_k é a função de orientação preferencial
A é um fator de absorção
F_k é o fator de estrutura da k-ésima reflexão de Bragg
S_r é o fator de rugosidade superficial
y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo no i-ésimo passo.

Esta equação contém os parâmetros variáveis necessários para o ajuste do padrão de difração observado.

Os dados coletados a serem refinados pelo método de Rietveld são registrados de forma digitalizada. Os valores das intensidades numéricas , yi , são registrados por um detector acoplado ao difratômetro, um a um, de acordo com o incremento (passos), i, escolhido para o padrão.

3.1. Fator de Escala

O fator de escala é a constante que ajusta a intensidade em relação a altura dos picos. A aproximação correta do fator de escala é fundamental na análise quantitativa de fases, onde a fração de cada fase é dada pela equação:

$$W_p = S_p\,(ZMV)_p \,/\, \sum_i [\, S_i\,(ZMV)_i \,] \qquad \textbf{(8)}$$

onde :

W_p = fração em peso da fase p
S = fator de escala
Z = número de fórmulas por célula unitária
M = massa da célula unitária
V = volume da célula unitária

3.2. Fator de Estrutura

O fator de estrutura é dado por:

$$F_{hkl} = \sum N_n\, f_n \;\; \exp 2\pi i\,(\, hx_n + ky_n + lz_n)(\exp[\, -M_n] \,) \qquad \textbf{(9)}$$

onde:

f_n é o fator de espalhamento para o átomo n
h, k, l são os índices de Miller
x_n , y_n , z_n são as coordenadas de posição do átomo n
N_n é o sítio de ocupação dividido pela multiplicidade do sítio
M_n é o parâmetro de vibração térmica dado por:

$$M_n = 8\pi^2 u_s^{-2} sen^2 \theta / \lambda^2 \qquad \textbf{(10)}$$

u_s^2 é o desvio médio quadrático do deslocamento térmico do n-ésimo átomo paralelo ao vetor de difração.

3.3. Intensidade da Radiação de Fundo

Vários são os fatores que influenciam a radiação de fundo, como por exemplo a fluorescência da amostra, o ruído do detector, o espalhamento por difusão térmica na amostra, as fases amorfas presentes na amostra, o espalhamento incoerente, o espalhamento dos raios X no ar, as fendas do difratômetro e o espalhamento no porta - amostra. Um dos métodos para se estimar a radiação de fundo é selecionar vários pontos no padrão que estejam fora dos picos de Bragg e modelar a radiação de fundo por interpolação linear entre estes pontos. Contudo, este método é adequado somente quando o padrão é relativamente simples. Para padrões mais complexos, os coeficientes da radiação de fundo devem ser incluídos como variáveis no refinamento. A forma pela qual a radiação de fundo é incluída no refinamento depende do intervalo angular da região investigada. O modelamento de uma função para a radiação de fundo deve considerar a contribuição de componentes amorfos e do espalhamento por difusão térmica (TDS). A função aplicada é um polinômio de 5ª ordem:

$$y_{bi} = \Sigma B_m [(2\theta_i / BKPOS) -1]^m \qquad \textbf{(11)}$$

onde B_m , coeficientes do polinômio, são parâmetros ajustáveis e *BKPOS* é a origem do polinômio. O grau de curvatura da radiação de fundo calculada pode ser aumentado com o aumento da ordem do polinômio.

Quando a forma do pico é bem definida, a radiação pode ser ajustada mesmo nos padrões mais complexos. Entretanto, se o padrão não tiver boa resolução os parâmetros da radiação de fundo tenderão a se correlacionar com outros parâmetros, particularmente os fatores de temperatura. A correlação leva a uma subestimação dos valores de desvio padrão para os fatores de temperatura. As funções aplicadas no ajuste do padrão de difração são mencionadas no item 4.3 a seguir.

4. AJUSTE DO PADRÃO DE DIFRAÇÃO CALCULADO AO PADRÃO OBSERVADO

4.1. Considerações Gerais

O ajuste do padrão de difração calculado ao padrão observado é baseado na aplicação de um método estatístico que minimize os erros durante os ciclos do refinamento. O método aplicado é o método dos minímos quadrados, o qual apresenta algumas vantagens como rapidez de resolução e determinação dos erros estatísticos em cada ciclo do refinamento. Todavia, devido à grande correlação das variáveis envolvidas, o método pode levar à divergência dos valores durante os ciclos do refinamento.

Outro fator que deve ser considerado cuidadosamente durante o ajuste é a forma do perfil dos picos de difração. O ajuste da forma do perfil dos picos para os padrões de difração de raios X

é difícil devido à forte assimetria e dependência angular da forma. Estas características são geradas pela combinação dos efeitos instrumentais e da amostra.

4.2. Método dos Mínimos Quadrados

A aproximação entre os padrões calculado e observado é feita pelo método de mínimos quadrados . A quantidade minimizada é o resíduo R:

$$R = \sum_i w_i \, (y_{io} - y_{ic})^2 \qquad \textbf{(12)}$$

onde :

$wi = 1/y_i$
y_{io} = intensidade observada no i-ésimo passo
y_{ic} = intensidade calculada no i-ésimo passo

A intensidade observada é dada pela diferença entre a intensidade total y_i em cada posição $2\theta_i$ e intensidade da radiação de fundo, B_i :

$$y_{io} = y_i - B_i \qquad \textbf{(13)}$$

Assumindo a estatística de contagem de Poisson, o fator *wi* a ser aplicado em y_{io} é:

$$w_i = 1 / [\sigma^2 (y_i) + \sigma^2 (B_i)] \qquad \textbf{(14)}$$

A variância $\sigma^2 (B_i)$ é fixada em zero e o fator w_i se reduz a :

$$w_i = 1 / y_i \qquad \textbf{(15)}$$

Este fator reflete somente os erros estatísticos de contagem para as intensidades observadas e não considera os erros nas intensidades calculadas. Se o modelo estrutural não é adequado ou a forma do pico não estiver bem definida a precisão das intensidades calculadas será afetada.

A minimização por mínimos quadrados envolve um conjunto de equações que contém as derivadas das intensidades calculadas , y_{ic} , em relação aos parâmetros ajustáveis. As equações são resolvidas por inversão de matriz com elementos M_{jk}. Os elementos da matriz normal são dados por :

$$M_{jk} = -\sum_i 2w_i \left[(y_i - y_{ic}) \frac{\partial^2 y_{ic}}{\partial x_j \, \partial x_k} - \left(\frac{\partial y_{ic}}{\partial x_j} \right) \left(\frac{\partial y_{ic}}{\partial x_k} \right) \right] \qquad \textbf{(16)}$$

onde x_j e x_k representam os parâmetros ajustáveis.

4.3. Funções do Perfil de Padrões de Difração.

A adaptação de uma função matemática que defina adequadamente a forma, largura e posições das reflexões de Bragg é uma etapa fundamental na obtenção do padrão calculado.

A partir do ajuste do perfil das reflexões de Bragg são obtidas as informações mais importantes contidas em um padrão de difração: altura dos picos de reflexão, posições dos picos, largura, forma do decaimento das curvas dos perfis de reflexão e a área integrada.

As funções do perfil mais frequentemente utilizadas no processo de refinamento são:

a) Gaussiana
b) Lorentziana
c) Voigt
d) Pseudo Voigt
e) Pearson VII

as quais podem ser facilmente encontradas na literatura aqui mencionada.

É importante salientar que a função que melhor se ajusta aos padrões de difração de raios X é um produto de convolução das funções gaussiana e lorentziana, que resulta nas funções Voigt e Pseudo Voigt.

As larguras dos picos são modeladas no refinamento como função da $\tan\theta$ e relacionam a largura à meia altura, *FWHM*, com o ângulo de difração:

$$H^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W \qquad \textbf{(17)}$$

onde <u>*H*</u> é a *FWHM ("full width at half maximum"), isto é, a largura total à meia altura do pico selecionado* e *U*, *V* e *W* são parâmetros refináveis. Os valores de *U*, *V* e *W* para uma dada amostra dependem da configuração instrumental e da função do perfil escolhida.

<u>Nota: O softwere utilizado no presente trabalho ("DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS NANOESTRUTURADOS DE Cr_3C_2-25(Ni20Cr)") foi o GSAS.</u>

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA

1. RIETVELD, H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, ***J.Appl.Cryst***. v.2 (1969) 65-71.

2. FANCIO, E., Aplicação do Método de Rietveld para Análise Quantitativa de Fases dos Polimorfos da Zirconia por Difração de Raios X, ***Dissertação de Mestrado, IPEN-SP***, 1999.

3. WARREN, B.E. ***X ray Diffraction***; Addison-Wesley Pub.Company, Inc.,London,1959.

4. CULLITY,B.D. ***Elements of X ray Diffraction***; Addison-Wesley Pub.Company, Inc.,London, 1967.

5. KLUG, H.P.; ALEXANDER,L.E. ***X ray Diffraction Procedures*** J.Wiley&Sons, Inc., New York, 1974.

6. ENZO, S.; SCHIFFINI, L. ***Defect and Microstructure Analysis by Diffraction****,* International Union of Crystallography - Oxford University Press, New York, 1999.

7. LANGFORD, J.I. ***Defect and Microstructure Analysis by Diffraction****,* International Union of Crystallography - Oxford University Press, New York, 1999.

8. BALZAR, D. ***Defect and Microstructure Analysis by Diffraction****,* International Union of Crystallography - Oxford University Press, New York, 1999.

9. SNYDER, R.L.; FIALA, F.; BUNGE, H.J. ***Defect and Microstructure Analysis by Diffraction****,* International Union of Crystallography - Oxford University Press, New York, 1999.

10. HURLEY, D.C.; BALZAR, D.; PURTSCHER, P.T.; Hollman, K.W. ***J. Appl. Phys.***, v. 83 n. 9 (1998) 4584-4588.

11. BALZAR, D.; LEDBETTER, H. ***Adv. in X-ray Analy***., v. 39 (1997) 457-464.

12. BALZAR, D.; LEDBETTER, H.; ROSHKO, A. ***Powd. Diffraction***, v.8, n. 1 (1993) 2-6.

13. ENZO, S.; FAGHERAZZI, G.; BENEDETI, A.; POLIZZI, S. ***J. Appl. Cryst.*** v. 21 (1988) 536-542.

14. BENEDETI, A.; FAGHERAZZI, G.; ENZO, S.; Battagliarin, M. ***J. Appl. Cryst.***, v. 21 (1988) 543-549.

15. LOUER, D.; AUFFRÉDIC, J.P.; LANGFORD, J.I.; CIOSMAK, D.; NIEPCE, J.C. ***J. Appl. Cryst.***, v. 16 (1983) 183-191.

16. KEIJSER, Th.H. de.; LANGFORD, J.I.; MITTEMEIJER, E.J.; VOGELS, A.B.P. ***J. Appl. Cryst.***, v.15 (1982) 308-314.

17. LANGFORD, J.I. ***J. Appl. Cryst.***, v. 11 (1978) 10-14.

****

ANEXO III

DETERMINAÇÃO DO PARÂMETRO DE REDE DA LIGA Ni20Cr

Ni20Cr

Considerando que:

$\rho_{Ni} = 8{,}91$ g/cm^3 $\quad$ $A_{Ni} = 58{,}710$ g/mol

$\rho_{Cr} = 7{,}19$ g/cm^3 $\quad$ $A_{Cr} = 51{,}996$ g/mol

e como $\rho = m / V$, então:

$$V = (0{,}8 \times 58{,}710 + 0{,}2 \times 51{,}996) / (0{,}8 \times 8{,}91 + 0{,}2 \times 7{,}19) = 6{,}697 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

portanto,

$$V_{at} = 6{,}697 / 6{,}02 \times 10^{23} = 1{,}112 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

Tendo em vista que a estrutura do Ni é <u>cfc</u> , isto é, possui 4 átomos na célula unitária, então ...

$$V_{cel.unit.} = 4{,}448 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

e como

$V_{cel.unit.} = a^3$ onde "a" é o parâmetro de rede,

então ...

$a = (4{,}448 \times 10^{-23})^{1/3}$ ou $a = 3{,}5431 \times 10^{-8}$ cm

logo,

$$\boxed{a = 3{,}5431 \text{ Å}}$$

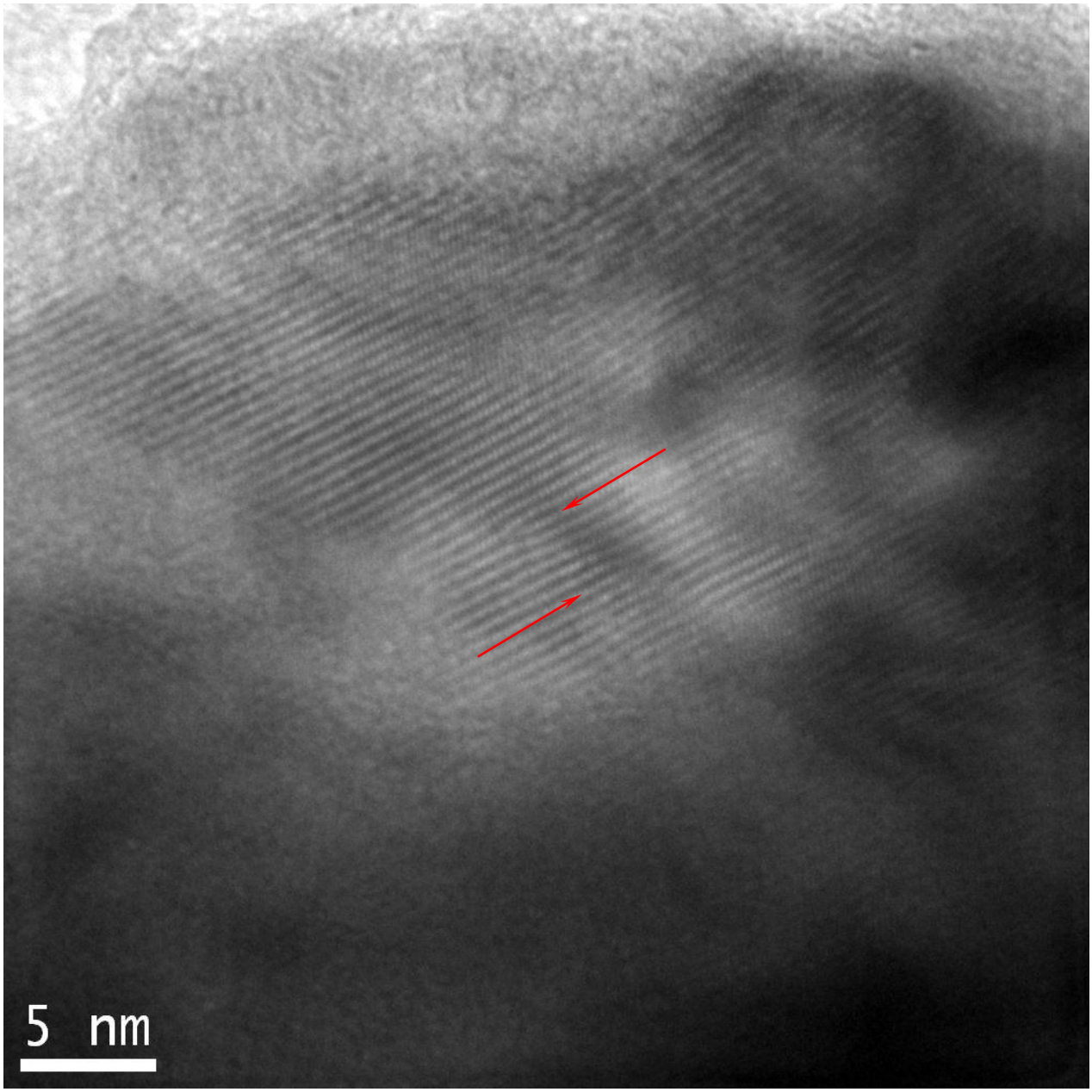
Nota: O valor determinado para o parâmetro de rede da liga Ni20Cr, para o pó de Cr_3C_2-25(Ni20Cr) no estado "como recebido", através do método de Rietveld, foi exatamente o mesmo valor acima calculado, isto é, 3,5431 Å (ver Figura 19 b).

****

ANEXO IV

ESTRUTURA DOS PÓS SEVERAMENTE DEFORMADOS

DISCORDÂNCIAS NA ESTRUTURA DO COMPÓSITO DE Cr_3C_2– 25(Ni20Cr) SUBMETIDO AO PROCESSO DE MOAGEM DE ALTA ENERGIA.



Microscopia eletrônica de transmissão mostrando a presença de discordâncias na estrutura do compósito Cr_3C_2-25(Ni20Cr), moído por 64 horas. As setas indicam duas discordâncias em cunha (edge dislocation) de sinais contrários, isto é, discordâncias que se estiverem no mesmo plano de deslizamento podem aniquilar-se sob a ação de uma força externa. Note-se a distorção provocada na rede na região ao redor das referidas discordâncias.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1]. BENJAMIN, J.S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying, Metall. Trans., 1 (1970) 2943 - 2951.

[2]. BENJAMIN, J.S.; VOLIN, T.E. The mechanism of mechanical alloying, Metall. Trans., 5 (1974) 1929 - 1934.

[3]. GILMAN, P.S.; BENJAMIN, J.S. Mechanical Alloying, Ann. Rev. Mat. Sci, 13 (1983) 279 – 300.

[4]. AIKIN, B.J. M.; COURTNEY, T.H. The kinetics of composite particle formation during mechanical alloying, Metall. Trans., 24A (1993) 647 - 657.

[5]. HE, J.; J.M. SCHOENUNG, J.M. Nanostructured coatings, Materials Science and Engineering, A336 (2002) 274-319.

[6]. HE, J.; ICE, M.; LAVERNIA, E.J. Synthesis of nanostructured Cr_3C_2-25(Ni20Cr) coatings, Metall. and Materials Transactions, 31A (2000) 555-564.

[7]. RAMANATHAN, L.V.; PADIAL, A.G.F.; MARTINELLI, J.R.; LIMA, N.B.; BRESSIANI, A.H.A. Proc. 17 Brazilian Materials Science and Engineering conference, Foz de Iguacu, Brazil, Nov. 2006.

[8]. SURYANARAYANA, C. and KOCH, C.C. in C.Suryanarayana (Ed), Non-equilibrium Processing Materials, Pergamon, New York, 1999, 313 – 344.

[9]. GLEITER, H. Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure, Acta mater. 48(2000)1-29.

[10]. RUPP, J.; BIRRINGER, R. Enhanced specific-heat-capacity measurements of nanometer-sized crystalline materials, Physical Review B, 36 (1987) 7888-7890.

[11]. HUANG, B.; PEREZ, R.J.; LAVERNIA, E. J. Grain growth of nanocrystalline Fe-Al alloyes produced by cryomilling in liquid argon and nitrogen, Materials Science and Engineering A255 (1998) 124-132.

[12]. WITKIN, D.B.; LAVERNIA, E.J. Synthesis and mechanical behavior of nanostructured materials via cryomilling, Progress in Materials Science 51 (2006) 1 – 60.

[13]. VOURISTO, P.; NIEMI, K.; MANTYLA, T.; BERGER, L.M.; NEBELUNG, M.: in Thermal Spray Science and Technology, C.C.Brendt and S.Sampath (Eds) ASM International, Materials Park, OH, 1995, 309.

[14]. RUSSO, L.; DORFMANN, M. in Thermal Spraying: Current Status and Future Trends, A.Ohmori (Ed), High Temperature Society of Japan, Osaka, Japan, 1995, 681.

[15]. JIA, K.; FISHER, T.E.; GALLOIS, B. Microstructure, Hardness and Toughness of nanostructured e conventional WC-Co composites, *Nanostructured Materials,* 10 (1998) 875-891.

[16]. LUGSCHEIDER, E.; REMER, P.; VERSTAK, A.; WIELAGE, B.; STEINHAUSER, S.: in Thermal Spraying: Current Status and Future Trends, A.Ohmori (Ed), High Temperature Society Japan, Osaka, Japan, 1995, 235.

[17]. VOURISTO, P.; NIEMI, K.; MAKELA, A.; MANTYLA, T.: in Thermal Spray Industrial Applications, C.C.Brendt and S.Sampath (Eds) ASM International, Materials Park, OH, 1994, 121.

[18]. HWANG, S.Y.; SEONG, B.G.: in Thermal Spray Coatings: Reserch, Design and Applications, C.C.Brendt e T.F.Bernecki (Eds) ASM International, Materials Park, OH, 1993, 587.

[19]. GUILEMANY, J.M.; CALERO, J.A.: in Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances, C.C.Brendt (Ed), ASM International, Materials Park, OH, 1997, 717.

[20]. ROY, M.; PAUSCHITZ, A.; WERNISCH, J.; FRANEK, F. The influence of temperature on the wear of Cr_3C_2-25(Ni20Cr) coating – comparison between nanocrystalline grains and conventional grains, Wear, 257 (2004) 799–811.

[21]. WANG, B.Q.; LUER, K.: in C.C. Berndt, S. Sampath (Eds), Thermal spray industrial applications, ASM International, Materials Park, OH-USA, Boston – Massachusetts, 1994, 115.

[22]. LAI, G.Y. Factors affecting the performances of sprayed chromium carbide coatings for gas-cooled reactor heat exchangers, Thin Solid Films, 64 (1979) 271 - 280.

[23]. LAI, G.Y. Evaluation of sprayed chromium carbide coatings for gas-cooled reactor applications, Thin Solid Films, 53 (1978) 343 - 351.

[24]. McCANDLISH, L.E.; KEAR, B.H.; KIM, B. K. Processing and properties of nanostructured WC-Co, Nanostruct. Mater. 1 (1992) 119 – 124.

[25]. KEAR, B.H.; McCANDLISH, L.E. Chemical processing and properties of nanostructured WC-Co materials. *Nanostructured Materials* 1993, Nanostruct. Mater. 3 (1993) 19 – 30.

[26]. HE, J.; ICE, M.; LAVERNIA, E.J. Synthesis and characterization of nanostructured Cr_3C_2-NiCr, Nanostructured Materials, 10 (1998) 1271 – 1283.

[27]. HE, J.; LAVERNIA, E.J. Development of nanocrystalline structure during cryomilling of Inconel 625, J. Mater. Res. 16 (2001) 2724 – 2732.

[28]. HE, J.; M. ICE, M.; LAVERNIA, E.J. Nanostructured Films and Coatings, Kluwer, The Netherlands, 2000, pp. 131 – 148.

[29]. SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling, Prog. Mat. Sci. 46 (2001) 1- 84.

[30]. COURTNEY, T. H.; WANG, Z. Grinding media wear during mechanical alloying of Ni-W alloys in a SPEX mill, Scr. Metall. Mater. 27 (1992) 777 – 782.

[31]. SAJI, S.; ABE, S.; MATSUMOTO, K. Formation Process of Amorphous Phase during Mechanical Alloying for Al-6 and 12 AT% Ti Mixed Powders, Mater. Sci. Fórum, 88 – 90 (1992) 367 – 374.

[32]. HELLSTERN, E.; FECHT, H.J.; FU, Z.; JOHNSON, W.L. Structural and Thermodynamic properties of heavily mechanicaly deformed Ru and AlRu, J. Appl. Phys., 65 (1989) 305-310.

[33]. BENJAMIN, J.S. Fundamentals of mechanical alloying. In Shingu PH, editor. Mechanical Alloying. Trans Tech Publications, Aedermannsdorf, Mater. Sci. Forum, 88-90 (1992) 1–18.

[34]. BENJAMIN, J.S.; M.J. BOMFORD, M.J. Dispersion strengthened aluminum made by mechanical alloying, Metallurgical and Materials Transactions A, 8 (1977) 1301 - 1305.

[35]. KOCH, C.C. The synthesis and structure of nanocrystalline material produced by mechanical attriction: a review, Nanostruct. Mater. 2 (1993) 109 – 129.

[36]. KOCH, C.C. Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: problems and opportunities, Nanostruct. Mater. 9 (1997) 13 – 22.

[37]. KLUG, H. P. and ALEXANDER, L.E. X-ray Diffraction Procedures, Wiley, New York, 1974.

[38]. CULLITY, B. D. Elements of X-ray diffraction, Second Edition, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., USA, 1978.

[39]. SURYANARAYANA, C. X-ray Diffraction – A Practical Approach, Plenum Press, New York, 1998. pp. 207 – 218.

[40]. KOCH, C.C.; CAVIN, O.B.; McKAMEY, C.G.; SCARBROUGH, J.O. Preparation of ‘‘amorphous’’ $Ni_{60}Nb_{40}$ by mechanical alloying, Appl. Phys. Letter, 43 (1983) 1017-1019.

[41]. HAN, B. Q.; LAVERNIA, E. J.; MOHAMED, F. A. Mechanical Behavior of a Cryomilled Near-Nanostructured Al-Mg-Sc Alloy, Metallurgical and Materials Transactions A, 36A (2005) 345 - 355.

[42]. DIETER, G.E. Mechanical Metalurgy, McGraw-Hill, 1976, p. 236.

[43]. MOREAU, C.; CIELO, P.; LAMONTAGNE, M.; DALLAIRE, S.; KRAPEZ, J.C.; VARDELLE, M. Temperature evolution of plasma-sprayed niobium particles impacting on a substrate, Surf. Coat. Technol. 46 (1991) 173 - 187.

[44]. EDRIS, H.; McCARTNEY, D.G.; STURGEON, A.J. Microstructural characterization of high velocity oxy-fuel sprayed coatings of Inconel 625, J. Mater. Sci. 32 (1997) 863 – 872.

[45]. ROY, M.; PAUSCHITZ, A.; BERNARDI, J.; KOCH. T.; FRANEK, F. Microstructure and mechanical properties of HVOF sprayed nanocrystalline Cr_3C_2-25(Ni20Cr) coating, J. Thermal Spray Technology, 15(3), (2006), 372 - 381.

[46]. FINNIE, I. Erosion of surfaces by solid particles, Wear, 3 (1960) 87-103.

[47]. RAASK, E. Tube erosion by ash impaction, Wear, 13 (1969), 301.

[48]. FINNIE, I. Some observations on the erosion of ductile metals, Wear, 19 (1972) 81 – 90.

[49]. HUTCHINGS, I. M.; WINTER, R. E. Particle erosion of ductile metals: A mechanism of material removal, Wear, 27 (1974) 121 - 128.

[50]. WINTER, R. E.; HUTCHINGS, I. M. Solid particle erosion studies using single angular particles, Wear, 29 (1974) 181 – 194.

[51]. FINNIE, I.; McFADDEN, D. H. On the velocity dependence of the erosion of ductile metals by solid particles at low angles of incidence, Wear, 48 (1978) 181 – 190.

[52]. HUTCHINGS, I. M. Prediction of the resistence of metals to erosion by solid particles, Wear, 35 (1975) 371 – 374.

[53]. SHEWMON, P.G.; SUNDARARAJAN, G. The erosion of metals, Ann. Rev. Mat. Sci., 13 (1983), 301 - 318.

[54]. TORRANCE, A. A. The influence of surface deformation on mechanical wear, Wear, 200 (1996) 45 – 54.

[55]. SUNDARARAJAN, G. The solid particle erosion of metallic materials – The rationalization of the influence of materials variables, Wear, 186-187 (1995) 129 - 144.

[56]. SUNDARARAJAN, G.; ROY, M. Solid particle erosion behavior of metallic materials at room and elevated temperatures, Tribol. Int., 30 (1997), 339 - 359.

[57]. LEVY, A.V.; YAN, J.; PATTERSON, J. Elevated temperature erosion of steels, J. Proc. Int. Conf. on Wear of Materials, (Ed. Ludema K.), ASME, New york (1985), 708.

[58]. SUNDARARAJAN, G. The depth of plastic deformation beneath eroded surfaces, Wear, 149 (1991) 129 –153.

[59]. HUTCHINGS, I.M. Tribology: friction and wear of engineering materials, Edward Arnold (ed.), St. Edmundsbury Press Ltd., London (1992), 174.

[60]. KUNIOSHI, C. T. Estudo do comportamento de erosão-oxidação de materiais compósitos de NiCr com WC e Cr_3C_2, Tese de Doutorado, IPEN-SP, 2004.

[61]. SUNDARARAJAN, G. The solid particle erosion of metals and alloys, Trans. Indian Inst. Met., 36-6 (1983), 474.

[62]. SUNDARARAJAN, G.; SHEWMON, P.G. A new model for the erosion of metals at normal incidence, Wear, 84 (1983), 237 - 258.

[63]. FINNIE, I.; STEVICK, G. R.; RIDGELY, J. R. The influence of impingement angle on the erosion of ductile metals, Wear, 152 (1992) 91 – 98 .

[64]. RITTER, J.E. Erosion of ceramics materials, Trans. Tech. Publications, Zurich, Switzerland 1992.

[65]. FINNIE, I. Some reflexions on the past and future of erosion, Wear, 186-187 (1995) 1 - 10.

[66]. 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 - 292.

[67]. SHELDON, G.L.; FINNIE, I. On ductile behavior of nominally brittle materials during erosive cutting, J. Eng. Ind., Trans. ASME, 88 (1966), 387 - 393.

[68]. MISRA, A.; FINNIE, I. On the size effect in abrasive and erosive wear, Wear, 65 (1981) 359 –373.

[69]. ZHOU, J.R.; BAHADUR, S. Effect of blending of silicon-carbide particles in varying sizes on the erosion of Ti-6Al-4V, Wear, 132 (1989) 235 - 246.

[70]. YERRAMAREDDY, S.; BAHADUR, S. Effect of operational variables, microstructure and mechanical properties on the erosion of Ti-6Al-4V, Wear, 142 (1991) 253 - 263.

[71]. LEVY A.V.; WANG B.Q.; GENG, G.Q. Erosion-corrosion of carbon steel by particles in circulating fluidized-bed combustors, Mat. Sci. Eng., A121 (1989), 603 - 609.

[72]. KUNIOSHI, C.T.; CORREA, O.V.; RAMANATHAN, L.V. Erosion-oxidation behavior of thermal sprayed Ni20Cr alloy and WC and Cr3C2 cermet coatings, Mat. Res., Jun 2005, vol. 8, nº 2, pp. 125 – 129.

[73]. KLEIS, I. Problems in assay of radiation attrition in metals, Wear, 13 (1969) 199 - 215.

[74]. CHINNADURAI, S.; BAHADUR, S. High temperature erosion of Haynes and Waspaloy: effect of temperature and erosion mechanisms, Wear, 186 – 187 (1995) 299 – 305.

[75]. FINNIE, I.; WOLAK, J.; KABIL, Y. Erosion of metals by solid particles, ASTM J. Mater., 2 (1967) 682 - 700.

[76]. GAT, N.; TABAKOFF, W. Effects of temperature on the behavior of metals under erosion by particulate matter, J. Test. Eval., 8 (1980) 177 – 186.

[77]. MENG, H.C.; LUDEMA, K.C. Wear mode and predictive equations: their form and content, Wear, 181-183 (1995), 443 - 457.

[78]. BARBER, J. R. Is modeling in tribology a useful activity? ASTM STP, 1105 (1991)165-172.

[79]. BITTER, J.G.A. A study os the erosion phenomena, Part I, Wear, 6 (1963), 5 - 21.

[80]. BITTER, J.G.A. A study os the erosion phenomena, Part II, Wear, 6 (1963), 169 - 190.

[81]. FINNIE, I. Some observations on the erosion of ductile metals, Wear, 21 (1972), 81 - 90.

[82]. HUTCHINGS, I.M. A model for the erosion of metals by spherical particles at normal incidence, Wear, 70 (1981), 269 - 281.

[83]. SUNDARARAJAN, G. An analisys of the localization of deformation and weight loss during single-particle impact, Wear, 84 (1983), 217 - 235.

[84]. MROWEC, S. On the mechanism of high temperature oxidation of metals and alloys, Corrosion Science, 7 (1967) 563 –578.

[85]. UHLIG, H. H. Passivity in Metals and alloys, Corrosion Science, 19 (1979) 777 – 791.

[86]. WOOD, G. C.; STOTT, F. H. Oxidation of Alloys, Materials Science and Technology, 3 (1987) 519 – 530.

[87]. WOOD, G.C. High-temperature oxidation of alloys, Oxid. Met., 2 (1970) 11- 57.

[88]. WALLWORK, G.R. Oxidation of alloys, Rep. Prog. Phys., 39 (1976), 401.

[89]. ASTEMAN, H.; SPIEGEL, M. A comparison of the oxidation behaviours of Al2O3 formers and Cr2O3 formers at 700ºC – Oxide solid solutions acting as a template for nucleation, Corrosion Science, 50 (2008) 1734 – 1743.

[90]. WANDELT, K. Photoemission studies of absorbed oxygen and oxide layers, Surf. Sci. Rep., 2 (1982), 1 - 121.

[91]. HOLLOWAY, P.H. Chemisorption and oxide formation on metals – nickel reaction, J. Vac. Sci. Technol., 18 (1981), 653.

[92]. ALLEN, G.C.; TUCKER, P.M.; WILD, R.K. Surface oxidation of nickel metal as studied by X-ray photoelectron-spectroscopy., Oxid. Met., 13 (1979), 223 - 236.

[93]. KENNETT, H. M.; LEE, A.E. Initial oxidation of molybdenum, Surf. Sci., 48 (1975)591-605.

[94]. MITCHEL, D.F.; SEWELL, P.B.; COHEN, M. Kinectic study of initial oxidation of nickel, Surf. Sci. , 69 (1977), 310 - 324.

[95]. PALACIO, C.; MATHIEU, H. J.; LANDOLF, D. AES, XPS and EELS study of the initial oxidation of polycrystalline chromium, Surf. Sci., 182 (1987), 41 - 55.

[96]. BACA, A.G.; KLEBANOFF, L.E.; SCHULZ, M.A.; PAPARAZZO, E. The initial oxidation of Cr (100), Surf. Sci., 171 (1986), 255 - 266.

[97]. ALNOT, P.; AUERBACH, D. J.; BEHM, J.; BRUNDLE, C.R.; VIESCAS, A. A surface core-level shift photoemission-study of the interaction of oxygen with W (100), Surf. Sci., 213 (1989)1 - 24.

[98]. GUSEV, E.P.; POPOV, A. P. Initial oxidation of metals - Thermodynamic aspects, Surf. Sci., 248 (1991), 241 - 257.

[99]. STOTT, F.H. Influence of alloy additions on oxidation, Mater. Sci. Tech. Ser., 5(8) (1989), 734.

[100]. HODGKIESS, T.; WOOD, G.C.; WHITTLE, D. P.; BASTOW, B.D. The oxidation of Ni30Cr in oxygen between 1073 K and 1473 K, Corr. Sci., 14 (3) (1980), 263.

[101]. MOULIN, P.; ARMENET, F.; BERANGER, G.; LACOMBE, P. Relationship between structure of Ni20Cr alloys and their behavior in oxidation at elevated temperatures, Mem. Etud. Sci. Rev. Met, 74 (3) (1977), 143 - 150.

[102]. BASTOW, B.D.; WOOD, G.C.; WHITTLE, D.P. The segregation of alloy components in scales and subscales formed by binary alloys of Mn, Fe, Co and Ni, Corros. Sci., 25 (1985) 253 - 285.

[103]. CHATTOPADHYAY, B.; WOOD, G.C. Transient oxidation of Fe-Cr and Ni-Cr alloys, J. Electrochem. Soc., 117 (9) (1970), 1163 - 1171.

[104]. ROY, M.; RAY, K.K.; SUNDARARAJAN, G. An analysis of the transition from metal erosion to oxide erosion, Wear, 217 (1998), 312 - 320.

[105]. STACK, M.M.; LEKATOS, S.; STOTT, F.H. Erosion-corrosion regimes: number, nomenclature and justification?, Tribol. Int., 28 (1995), 445.

[106]. STOTT, F. H.; LIN, D. S.; WOOD, G.C. The structure and mechanism of formation of the “glaze” oxide layers produced on Ni-based alloys during wear at high temperatures, Corrosion Science, 13 (1973) 449 – 469.

[107]. WHIGHT, I. G.; NAGARAJAN, V.; HERCHENROEDER, R.B. Some factors affecting solid particle erosion-corrosion of metals and alloys, Tech. Report “Corrosion-Erosion behavior of materials”, K. Natesan, ed. Oct. 1978, Conf. Proc. Fall Meeting, St. Louis, MO – USA.

[108]. LEVY, A.V.; ZAMBELLI, G. Particulate erosion of NiO scales, Wear, 68 (1981), 305-331.

[109]. 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 - 712.

[110]. CHACON-NAVA, J. G.; STOTT, F. H.; STACK, M. M. The effect of substrate hardness on the erosion corrosion resistance of materials in low-velocity conditions, Corrosion Science, Vol.35, Nº 5-8 (1993) 1045 – 1051.

[111]. STACK, M. M.; CHACON-NAVA, J. G.; STOTT, F. H. Relationship between the effects of velocity and alloy corrosion resistance in erosion-corrosion environments at elevated temperatures, Wear, 180 (1995) 91 – 99.

[112]. HOGMARK, S.; HAMMARSTEN, A.; SÖDERBERG, S. Proc. 6th Int. Conf. Erosion by Solid and Liquid Impact, Univ. Cambridge, UK. Paper 37 (1983).

[113]. KANG, C.T.; PETTIT, F.S.; BIRKS, N. Mechanisms in the simultaneous erosion-oxidation attack of niquel and cobalt at high temperature, Met. Trans., 18A (1987), 1785 - 1791.

[114]. SETHI, V.K.; WRIGHT, I. G. Proc. Symposium Corrosion and Particle Erosion at High Temperatures, Mineral Metals and Materials Society (1989), 245.

[115]. SUNDARARAJAN, G. Proc. Conf. Corrosion-Erosion-Wear of Materials at Elevated Temperatures, NACE, Houston, USA, paper 11 (1990), 1.

[116]. STEPHENSON, D.J.; NICHOLLS, J.R.; HANCOCK, P. The erosion of gas turbine blade materials by solid sea salt, Corrosion Science, Vol. 25, Nº 12 (1985) 1181 – 1192.

[117]. STEPHENSON, D.J.; NICHOLLS, J.R.; HANCOCK, P. The interaction between erosion and corrosion during simulated sea salt compressor shedding in marine gas turbines, Vol.26, Nº 10 (1986) 757 – 767.

[118]. STEPHENSON, D.J.; NICHOLLS, J.R. Modeling erosive wear, Corros. Sci., 35 (1993), 1015 - 1026.

[119]. WANG, B.Q. A comparison of elevated temperature erosion resistance of four new HVCC coatings with other wire sprayed coatings, Journal of Materials Processing Technology, 153-154 (2004) 7 – 11.

[120]. YANG, G. J.; LI, C. J.; ZHANG, S. J.; LI, C. X. High temperature erosion of HVOF sprayed Cr3C2-NiCr coating and mild steel for boiler tubes, Journal of Thermal Spray Technology, 17 (2008) 782 – 787.

[121]. KAMAL, S.; JAYAGANTHAN, R.; PRAKASH, S. High temperature oxidation studies of detonation-gun-sprayed Cr3C2-NiCr coating on Fe- and Ni-based superalloys in air under cyclic condition at 900ºC, Journal of Alloys and Compounds, 472 (2009) 378–389.

[122]. MATTHEWS, S.; JAMES, B.; HYLAND, M. The role of microstructure in the in the high temperature oxidation mechanism of Cr_3C_2-NiCr composite coatings, Corrosion Science, 51 (2009) 1172 – 1180.

[123]. MATTHEWS, S.; JAMES, B.; HYLAND, M. High temperature erosion of Cr_3C_2-NiCr thermal spray coatings – Erosion of oxide scales formed on Cr_3C_2-NiCr thermal spray coatings, Corrosion Science, 50 (2008) 3087 – 3094.

[124]. CUNHA, C.A.; PADIAL, A.G.F.; LIMA, N.B.; MARTINELLI, J.R.; CORREA, O.V.; RAMANATHAN, L. V. Effect of high energy milling parameters on nanostructured Cr3C2-Ni20Cr powder characteristics, Materials Science Forum, 591-593 (2008) 282 – 288.

[125]. CUNHA, C.A.; LIMA, N.B.; MARTINELLI, J.R.; BRESSIANI, A. H. A.; PADIAL, A.G.F.; RAMANATHAN, L. V. Microstructure and Mechanical Properties of Thermal Sprayed Nanostructured Cr3C2-Ni20Cr Coatings, Materials Research, Vol.11, N.2 (2008) 137-143.

[126]. CHRISTIAN, J. W.; MAHAJANT, S. Deformation twinning, Progress in Materials Science, 39 (1995) 1-157.

[127]. KOVARIK, L.; UNOCIC, R.R.; LI, J.; SAROSI, P.; SHEN, C.; WANG, Y.; MILLS, M.J. Microtwinning and other shearing mechanisms at intermediate temperatures in Ni-based superalloys Progress in Materials Science, 54 (2009) 839–873.

[128]. BAKKER, H.; ZHOU, G.F.; YANG, H. Mechanically driven disorder and phase transformations in alloys, Progress in Materials Science, 39 (1995) 159-241.

[129]. SPEYER, R. F. Thermal analysis of materials, Marcel Dekker, Inc., 1994, NY, USA, 35-45.

[130]. MACKOWIAK, J. Physical Chemistry for Metallurgists, Institution of Metallurgists, George Allen & Unwin Ltd, Great Britain, 1965.

[131]. CUNHA, C.A.; PADIAL, A.G.F.; LIMA, N.B.; MARTINELLI, J.R.; CORREA, O.V.; RAMANATHAN, L. V. Effect of Cr_3C_2-NiCr powder characteristics on structure and properties of thermal sprayed nanostructured coatings, Materials Science Forum, 660-661 (2010) 379 – 384.

[132]. NIIHARA, K.; MORENA, R.; HASSELMAN, D.P.H. Evaluation of K_{IC} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios, J. Mat. Scienc. Letters, 1(1982)13 –16.

[133]. MATTHEWS, S.; JAMES, B.; HYLAND, M. High temperature erosion of Cr_3C_2-NiCr thermal spray coatings – The role of phase microstructure, Surface & Coatings Technology, 203 (2009) 1144–1153.

[134]. PLUMTREE, A.; PAWLUS, L.D. Basic Questions in Fatigue, in J.T. Fong, R.J. Fields (Eds), vol . 1, ASTM STP 924, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1988, pp. 81 – 97.

[135]. XU, W.; SONG, X.; LU, N.; HUANG, C. Thermodynamic and experimental study on phase stability in nanocrystalline alloys, Acta Materialia 58 (2010) 396–407.

[136]. TJONG, S.C.; CHEN, H. Nanocrystalline materials and coatings, Materials Science and Engineering R 45 (2004) 1–88.

[137]. GLEITER, H. Nanostructured materials: State of the art and perspectives, Nanostructured Materials, Vol. 6 (1995) 3–14.

[138]. WOLF, D.; YAMAKOV, V.; PHILLPOT, S.R.; MUKHERJEE, A.; GLEITER, H. Deformation of nanocrystalline materials by molecular-dynamics similations: relationship to experiments?, Acta Materialia, 53 (2005) 1– 40.

[139]. HULL, D. Introduction to Dislocations, Pergamon Press, London, 1965.

[140]. GOTTSTEIN, G.; SHVINDLERMAN, L.S. Grain Boundary Migration in Metals, CRC Press LLC, Florida, USA, 1999.

[141]. SMALLMAN, R. E. Modern Physical Metallurgy, Butterworths, London, 1963.

[142]. WARREN, B.E. X-ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading, 1969.

[143]. SHI, J.; ZIKRY, M.A. Grain size, grain boundary sliding, and grain boundary interactions effects on nanocrystalline behavior, Materials Science and Engineering A 520 (2009) 121–133.

[144]. PANDE, C.S.; COOPER, K.P. Nanomechanics of Hall-Petch relationships in nanocrystalline materials, Progress in Materials Science 54 (2009) 689–706.

[145]. CAO, W.Q.; GU, C.F.; PERELOMA, E.V.; DAVIES, C.H.J. Stored energy, vacancies and thermal stability of ultra-fine grained cooper, Materials Science and Engineering A 492 (2008) 74 – 79.

[146]. KHAN, A.S.; FARROKH, B.; TAKACS, L. Effect of grain refinement on mechanical properties of ball-milled bulk aluminum, Materials Science and Engineering A 489 (2008) 77–84.

[147]. HUTCHINSON, J. W.; EVANS, A. G. Mechanics of Materials: Top-down approaches to fracture, Acta Mater. 48 (2000) 125-135.

[148]. FARKAS, D.; MOHANTY, S.; MONK, J. Strain-driven grain boundary motion in nanocrystalline materials, Materials Science and Engineering A 493 (2008) 33–40.

[149]. FULTZ, B. Vibrational thermodynamics of materials. Prog. Mater Sci (2009), doi:10.1016/j.pmatsci.2009.05.002.

[150]. SUN, P.L.; ZHAO, Y.H.; COOLEY, J.C.; KASSNER, M.E.; HORITA, Z.; LANGDOND, T.G.; LAVERNIA, E.J.; ZHUG, Y.T. Effect of stacking fault energy on strength and ductility of nanostructured alloys:An evaluation with minimum solution hardening, Materials Science and Engineering A 525 (2009) 83–86.