

Anderson Geraldo Marena Pukasiewicz

**Desenvolvimento de revestimentos Fe-Mn-Cr-Si-Ni resistentes à
cavitação depositadas por aspersão ASP**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutor. Área de Concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós Graduação em Engenharia - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Ramón Sigifredo Cortés Paredes

Co-orientadora: Prof. Dra. Ana Sofia Climaco M D'Oliveira

CURITIBA – PR

2008

Anderson Geraldo Marena Pukasiewicz

**Desenvolvimento de revestimentos Fe-Mn-Cr-Si-Ni resistentes à
cavitação depositadas por aspersão ASP**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutor. Área de Concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós Graduação em Engenharia - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Ramón Sigifredo Cortés Paredes

Co-orientadora: Prof. Dra. Ana Sofia Climaco M D'Oliveira

CURITIBA – PR

2008

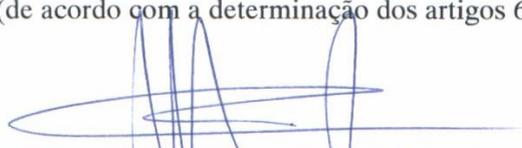


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Setor de Tecnologia

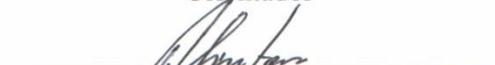
RELATÓRIO DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

Aos oito dias do mês de dezembro de 2008, no auditório do LAME/CESEC - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof.Dr. José Viriato Coelho Vargas, coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia, a Banca Examinadora para a trigéssima defesa de tese de doutorado na área de concentração: Engenharia e Ciência de Materiais. Estiveram presentes no ato, além do vice-coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia, foi constituída pelos professores doutores: Ramón S. C. Paredes (UFPR), Thais H Sydenstricker (UFPR), Silvio Francisco Brunatto (UFPR), Amilton Sinatora (USP/Villares), Augusto J. A. Buschinelli (UFSC). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato ANDERSON GERALDO MAREDA PUKASIEWICZ a fazer a apresentação da tese de doutorado intitulada **“DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS Fe-Mn-Cr-Si-Ni RESISTENTES À CAVITAÇÃO DEPOSITADAS POR ASPERSÃO ASP”**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de argüição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a argüição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 62 e 63 da resolução 62/03 de 22.07.2003).

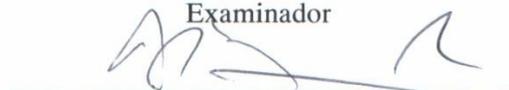
Curitiba, 08 de dezembro de 2008.



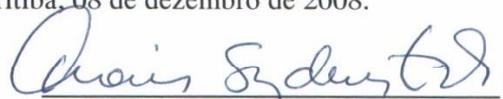
Prof. Dr. Ramón S. C. Paredes
Orientador



Prof. Dr. Amilton Sinatora
Examinador



Prof. Dr. Augusto J. A. Buschinelli
Examinador



Prof.ª. Dr.ª. Thais H Sydenstricker
Examinadora



Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto
Examinador

**À minha esposa Sílvia e as minhas
filhas Cibele e Milena**

AGRADECIMENTOS

À minha amada esposa Sílvia R. M. Pukasiewicz pelo apoio constante e dedicação em todos os momentos, mesmo durante minhas ausências para a realização deste trabalho.

Aos meus pais que sempre se dedicaram e me incentivaram em todos os momentos de minha vida.

Ao Prof. Ramón Sigifredo Cortés Paredes e Prof^a Ana Sofia Climaco M D'Oliveira pela demonstração de amizade, orientação e estímulo para a realização deste trabalho.

Aos amigos do Lactec André Capra, Joceli Chandelier, Evandro Calizzario e Sérgio Henke pela confiança, auxílio na realização dos ensaios experimentais, e principalmente pela amizade demonstrada em todo este período.

Aos amigos Cesar Chornobai, Júlio Stimmer e Guber Guerrero pela amizade, apoio e pelos momentos de descontração deste marcante momento da minha vida. Aos colegas de pós-graduação Cristhian Will, Edson Takano e Verônica Buss pelo auxílio e cooperação no planejamento, realização dos ensaios experimentais.

Ao Prof. Irineu Mazzaro pelo treinamento e discussões para a realização dos ensaios de difração de raios-X e ao Prof. Wido Herwig Schreiner e ao laboratorista Jorge pela execução e auxílio na análise dos resultados obtidos nos ensaios de XPS. Ao Prof. Dr. Augusto J. Buschinelli e a Eng^a Cleide Marquezine pela execução dos ensaios de cavitação.

Ao Msc. Luiz Alberto Procopiak e Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, LACTEC, pela cooperação, utilização dos laboratórios e suporte financeiro dado para a realização desta pesquisa.

Ao Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia, PIPE, pela oportunidade de realização desta pesquisa.

À Durum do Brasil em especial ao Eng. Francisco Araújo pela produção e fornecimento dos arames para a realização deste trabalho e pelas discussões e apoio para a execução deste trabalho.

Aos amigos da Coordenação de Mecânica da Unidade de Ponta Grossa do UTFPR-PR, em especial àqueles que me apoiaram na execução desta pesquisa.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS	xiv
RESUMO	xvi
ABSTRACT	xvii
1. Introdução e Motivação do Trabalho	1
2. Revisão Bibliográfica	4
2.1. Cavitação	4
2.1.1. Fenômeno da Erosão por Cavitação	4
2.1.2. Estágios de Perda de Massa	8
2.1.3. Propriedades mecânicas e resistência à cavitação	9
2.1.4. Propriedades metalúrgicas ligadas à erosão por cavitação	11
2.2. Ligas Resistentes à Cavitação	21
2.2.1. Aços inoxidáveis	21
2.2.2. Ligas inoxidáveis austeníticas com cobalto	25
2.2.3. Ligas NiTi e ligas com Memória de Forma	26
2.2.4. Ligas Fe-Mn-Cr-Si resistentes à cavitação	27
2.3. Aspersão Térmica	28
2.3.1. Características Gerais	28
2.3.2. Preparação da superfície para aspersão térmica	30
2.3.3. Aspersão térmica a arco elétrico, microestrutura e propriedades	31
2.3.4. Processo de oxidação de revestimentos ASP	33
2.3.5. Influência das variáveis de processo	35
2.3.6. Resistência à cavitação de revestimentos aspergidos	37
2.4. Processo de refusão de ligas aspergidas	39
3. Desenvolvimento das Ligas Experimentais	42
3.1. Definições teóricas utilizados no desenvolvimento das ligas experimentais	42
3.2. Previsão das fases formadas, Cr_{eq} e Ni_{eq}, EFE e temperaturas de transformação martensítica das ligas propostas	47
4. Materiais e Procedimentos Experimentais	53
4.1. Preparação dos arames tubulares com as composições planejadas	53
4.2. Deposição das ligas Fe-Mn-Cr-Si experimentais por aspersão a arco ASP	54
4.2.1. Preparação da superfície	54

4.2.2. Aspersão térmica a arco, ASP _____	55
4.2.3. Preparação das amostras utilizadas para análise da formação das lamelas e salpicos _____	57
4.2.4. Refusão do revestimento aspergido _____	58
4.3. Caracterização dos revestimentos aspergidos e refundidos _____	60
4.3.1. Microscopia ótica _____	60
4.3.2. Análise da Fração de Área de Óxidos e Poros _____	61
4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV _____	62
4.3.4. Análise da Composição Química _____	62
4.3.5. Difração de Raios-X, DRX _____	63
4.3.6. Espectroscopia de emissão de fótons por raios-X, XPS _____	64
4.3.7. Ensaio de microdureza Vickers _____	66
4.3.8. Avaliação da resistência à cavitação _____	66
5. Resultados e discussão _____	68
5.1. Influência da Composição Química Sobre a Microestrutura e Propriedades dos Revestimentos Aspergidos _____	68
5.1.1. Composição Química dos Revestimentos Aspergidos _____	68
5.1.2. Formação dos Óxidos nos Revestimentos Aspergidos _____	72
5.1.3. Caracterização das Fases Presentes nos Revestimentos Aspergidos _____	77
5.1.4. Microestrutura dos revestimentos Fe-Mn-Cr-Si e Fe-Mn-Cr-Si-Ni aspergidos _____	80
5.1.5. Estudo da Formação de Salpicos nas Ligas Testadas _____	89
5.1.6. Microdureza dos Revestimentos Fe-Mn-Cr-Si e Fe-Mn-Cr-Si-Ni Aspergidos _____	91
5.2. Influência da Composição Química sobre a Resistência à Cavitação dos Revestimentos Aspergidos _____	93
5.3. Mecanismos de Perda de Massa por Cavitação na Ligas Testadas _____	104
5.4. Influência dos Parâmetros de Deposição nas Características e Desempenho do Revestimento Fe-Mn-Cr-Si-Ni, SMA_MnA _____	110
5.4.1. Influência do gás de transporte na microestrutura e resistência à cavitação _____	110
5.4.2. Influência da pressão do ar-comprimido na microestrutura e resistência à cavitação _____	121
5.4.3. Influência da tensão do arco na microestrutura e oxidação e resistência à cavitação _____	130
5.5. Avaliação da refusão por PTA _____	137
5.5.1. Influência da refusão por PTA na microestrutura _____	137
5.5.2. Influência da refusão por PTA na resistência à cavitação das ligas Fe-Mn-Cr-Si _____	150
6. Conclusões _____	161
7. Sugestões para Trabalhos Futuros _____	163
8. Referências Bibliográficas _____	164

Lista de Figuras

Figura 2.1. Momento do colapso de uma bolha de vapor e a região de elevada pressão formada no centro (www.sonosys.de/images).	5
Figura 2.2. Formação e colapso das bolhas sob a ponta de um sonotrodo (www.sonosys.de/images).	5
Figura 2.3. Processo de cavitação em disco e pá de uma bomba radial (27).	6
Figura 2.4 Cavitação severa em turbina do tipo Francis da Usina Hidrelétrica de Foz do Areia.	6
Figura 2.5. Turbina do tipo Francis e apresentação dos principais componentes (1).	7
Figura 2.6. Visualização dos diferentes estágios de perda de massa na cavitação (31).	8
Figura 2.7. Relação perda de massa e dureza de diferentes aços-C avaliados (31).	10
Figura 2.8. Relação perda de massa e dureza de diferentes ligas avaliadas (31).	10
Figura 2.9. Visualização das posições atômicas nos planos e seqüências de empilhamento de: (a) um cristal CFC perfeito, (b) falha intrínseca, (c) falha extrínseca, (d) falha por maclação e (e) cristal maclado (39).	12
Figura 2.10. Falha de empilhamento em aço AISI304 (a) e em uma liga Fe-Mn-Cr-Si (38,41).	13
Figura 2.11. Variação do mecanismo de deformação com a EFE (adaptação de 35,41,45).	15
Figura 2.12. Ilustração esquemática da formação de maclas em estruturas CFC (38).	15
Figura 2.13. Gráfico tensão-deformação de diferentes ligas Fe-Mn-Al-Si (7).	16
Figura 2.14. Ilustração esquemática de uma transformação $\gamma \rightarrow \epsilon$ em uma liga Fe-Mn (45).	17
Figura 2.15. Mecanismo de erosão em uma liga Hadfield (a), AISI 430 ferrítico (b) e aço inoxidável austenítico com cobalto (c) (33,50).	18
Figura 2.16. Mecanismo de perda de massa em três ligas Fe-Mn-N diferentes, (a) martensítica e (b) bifásica austenita-ferrita (53).	19
Figura 2.17. Variação da porcentagem de martensita com o processo de acabamento (51).	20
Figura 2.18. Diagramas de Schaeffler (a), De Long (b), Hull (c), WRC 1992 (d) (58).	22
Figura 2.19. Comparação da resistência à cavitação para diferentes microestruturas (35).	23
Figura 2.20. Taxa de erosão por cavitação para diferentes relações $Cr_{eq}/(Cr_{eq} + Ni_{eq})$ (61).	24
Figura 2.21. Comparação da resistência à cavitação para diferentes ligas com cobalto (35).	25
Figura 2.22. Comparação da resistência à cavitação das ligas NiTi e NiAl (64).	27

Figura 2.23. Características da formação da camada depositada por aspersão térmica (13).	29
Figura 2.24. Classificação dos processos de aspersão térmica (13).	30
Figura 2.25. Descrição esquemática do processo de aspersão térmica por arco elétrico (28).	31
Figura 2.26. Microestrutura típica de um revestimento ASP de uma liga aço-C, (a) sem ataque químico, (b) com ataque de Nital 2% (81).	32
Figura 2.27. Diagrama de Energia Livre de Gibbs, ou Diagrama de Ellingham (26).	34
Figura 2.28. Variação da temperatura e velocidade das partículas com o gás de arraste e distância de deposição (a), e tensão do arco voltaico (b) (83).	35
Figura 2.29. Variação da temperatura e velocidade das partículas com a pressão e taxa de alimentação (83).	37
Figura 2.30. Ruptura dos óxidos e perda de massa pela remoção das lamelas (90).	39
Figura 2.31. (a) Perda de massa acumulada por tempo de ensaio de cavitação, (b) Variação da resistência à cavitação com a tenacidade à fratura K_c (22).	39
Figura 2.32. Revestimentos NiCrBSi, depositados por aspersão e refundidos. (a) como aspergido, (b) aspergido e refundido por chama, (c) aspergido e refundido por laser (95).	40
Figura 2.33. Variação da resistência do revestimento aspergido NiTi, com a variação da energia do processo de refusão (17).	41
Figura 3.1. Ligas experimentais estudadas na forma de pseudocomponentes.	47
Figura 3.2 Ligas experimentais planejadas, Diagrama de Schaeffler.	48
Figura 3.3. Ligas experimentais planejadas, Diagrama de Hull.	48
Figura 3.4 Ligas experimentais planejadas, Diagrama de WRC1992, modificado por Kotecki.	49
Figura 4.1. Representação esquemática do processo de fabricação do arame tubular (99).	54
Figura 4.2. Equipamento de aspersão térmica ASP Suzler-Metco Value Arc 300E utilizado.	55
Figura 4.3. Deposição de uma liga Fe-Mn-Si por aspersão a arco ASP.	56
Figura 4.4. Processo de refusão por PTA das amostras aspergidas.	59
Figura 4.5. Exemplo de transformação de tons de cinza para cores RGB.	61
Figura 4.6. Visão geral do equipamento XPS do Laboratório de Superfícies e Interfaces da UFPR.	65
Figura 4.7. Câmara de ultra alto vácuo para análise do XPS.	66
Figura 4.8. Representação esquemática do ensaio de cavitação acelerada.	67
Figura 5.1. Representação esquemática da formação da liga durante a deposição por aspersão a arco elétrico.	68

Figura 5.2. Espectro de XPS das ligas SMA_MnA e SMA_Mn1, sem sputtering. _____	72
Figura 5.3. Espectro XPS da liga SMA_MnA após sputtering de 15 minutos. _____	73
Figura 5.4. Espectro XPS da liga SMA_Mn1 após sputtering de 15 minutos. _____	73
Figura 5.5. Espectro XPS da região entre 94 e 106eV, característico do elemento Silício. _	74
Figura 5.6. Espectro XPS da região entre 520 e 542eV, característico do elemento Oxigênio. _____	75
Figura 5.7. Espectro XPS da região entre 565 e 595eV, característico do elemento Cromo.	75
Figura 5.8. Espectro XPS da região entre 625 e 665eV, característico do elemento Manganês. _____	76
Figura 5.9. Espectro XPS da região entre 695 e 740eV, característico do elemento Ferro. _	76
Figura 5.10. Espectro XPS da região entre 844 e 862eV, característico do elemento Níquel. _____	77
Figura 5.11. Espectro de difração de raios-X das ligas depositadas, (a)SMA_MnA, (b)SMA_Mn1, (c)SMA_Mn2, (d)SMA_Mn3 e (e)SMA_Mn5. _____	79
Figura. 5.12. Microestrutura do revestimento depositado com a liga SMA_MnA (Ni). _____	81
Figura. 5.13. Microestrutura do revestimento depositado com a liga SMA_Mn1 (Mn/Si). _	83
Figura 5.14. Desenho esquemático do processo de deformação das partículas e localização dos óxidos (adaptado de 85). _____	83
Figura. 5.15. Microestrutura do revestimento depositado com a liga SMA_Mn2 (Si). _____	84
Figura. 5.16. Microestrutura do revestimento depositado com a liga SMA_Mn3 (Cr). _____	85
Figura. 5.17. Microestrutura do revestimento depositado com a liga SMA_Mn5 (Cr/Si). _	86
Figura 5.18. Formação de lamelas consecutivas, com e sem oxidação (adaptado de 85). _	88
Figura. 5.19. Variação da porosidade e fração em área de óxidos das ligas em estudo. _____	88
Figura 5.20. Morfologia das lamelas depositadas com diferentes temperaturas do substrato de 304 polido. (a, b) SMA_MnA, (c, d) SMA_Mn1, (e, f) SMA_Mn2. _____	90
Figura 5.21. Variação da microdureza do revestimento aspergido com a adição de Ni. _	92
Figura 5.22. Variação da microdureza do revestimento aspergido com a quantidade Mn. _	92
Figura 5.23. Perfil de microdureza dos revestimentos aspergidos com maior quantidade de martensita. _____	93
Figura 5.24. Perda de massa acumulada dos revestimentos aspergidos. _____	94
Figura 5.25. Análise de regressão linear dos diferentes regimes de perda de massa dos revestimentos aspergidos: (a) SMA_MnA, (b) SMA_Mn1, (c) SMA_Mn2, (d) SMA_Mn3, (e) SMA_Mn5 _____	95
Figura 5.26. Influência da adição de Ni na perda de massa acumulada. _____	96
Figura 5.27. Influência do teor de Mn na perda de massa acumulada. _____	97
Figura 5.28. Influência do teor de Cr e Si na perda de massa acumulada. _____	98

Figura 5.29. Difratogramas das amostras antes e após o ensaio de cavitação de 4 horas.	99
Figura 5.30. Análises quantitativas das fases presentes nos revestimentos antes e após ensaio de cavitação.	100
Figura 5.31. Correlação entre a quantidade final de martensita e a taxa de perda de massa.	102
Figura 5.32. Correlação entre a EFE e a taxa de perda de massa.	102
Figura 5.33. Correlação entre a relação $Cr_{eq}/(Cr_{eq} + Ni_{eq})$ e a taxa de perda de massa.	104
Figura 5.34. Análise da superfície erodida da liga SMA_MnA após 4 horas de ensaio de cavitação.	105
Figura 5.35. Análise da superfície erodida da liga SMA_Mn1 após 4 horas de ensaio de cavitação.	106
Figura 5.36. Análise da superfície erodida da liga SMA_Mn2 após 4 horas de ensaio de cavitação.	107
Figura 5.37. Análise da superfície erodida da liga SMA_Mn3 após 4 horas de ensaio de cavitação.	108
Figura 5.38. Análise da superfície erodida da liga SMA_Mn5 após 4 horas de ensaio de cavitação.	109
Figura 5.39. Microestrutura do revestimento de SMA_MnA depositado com diferentes gases de transporte (a,b) ar-comprimido, (c,d) argônio, (e,f) nitrogênio.	111
Figura 5.40. Variação da porosidade e fração de óxidos da liga SMA_MnA com o gás de transporte.	112
Figura 5.41. Difratogramas DRX dos revestimentos depositados com a liga SMA_MnA com (a) argônio e (b) nitrogênio.	113
Figura 5.42. Perfil de microdureza da liga SMA_MnA depositada com diferentes gases de transporte.	114
Figura 5.43. Perda de massa em ensaio de cavitação da liga SMA_MnA com diferentes gases de transporte.	115
Figura 5.44. Difratogramas DRX dos revestimentos depositados com a liga SMA_MnA com (a) argônio, (b) nitrogênio, após ensaio de cavitação.	116
Figura 5.45. Porcentagem das fases dos revestimentos SMA_MnA após ensaio de cavitação (a,b) Ar-comprimido, (c,d) Argônio, (e,f) N ₂ .	117
Figura 5.46. Análise da superfície erodida da liga SMA_MnA depositada com argônio, após 4 horas de ensaio de cavitação.	118
Figura 5.47. Análise da superfície erodida da liga SMA_MnA depositada com nitrogênio, após 4 horas de ensaio de cavitação.	118
Figura 5.48. Fluxograma do processo de perda de massa em revestimento aspergido.	120

Figura 5.49. Microestrutura dos revestimentos da liga SMA_MnA depositados com pressão de: (a,b) 280kPa, (c,d) 410kPa e (e,f) 550kPa.	122
Figura 5.50. Variação da fração de óxidos e porosidade, da liga SMA_MnA, com a pressão do ar-comprimido.	123
Figura 5.51. Difratoograma de raios-X da liga SMA_MnA depositada com 280kPa (a), 410kPa(b) e 550kPa(c).	124
Figura 5.52. Perfil de microdureza Vickers das amostras de SMA_MnA depositadas.	125
Figura 5.53. Perda de massa em ensaio de cavitação da liga SMA_MnA com diferentes valores de pressão de deposição.	126
Figura 5.54. Difratomia das amostras SMA_MnA 410kPa (a) e 550kPa (b) antes e após ensaio de cavitação.	127
Figura 5.55. Modificação nas fases do revestimento SMA_MnA 410 e 550kPa, antes e após ensaio de cavitação	128
Figura 5.56. Superfície dos revestimentos SMA_MnA após 4 horas de ensaio de cavitação acelerada, (a,b) 280kPa, (c,d) 410kPa e (e,f) 550kPa.	129
Figura 5.57. Microestrutura lamelar dos revestimentos depositados com SMA_MnA, (a,b)25V, (c,d)30V e (e,f)35V.	131
Figura 5.58. Variação da fração de óxidos e porosidade com a tensão do arco.	132
Figura 5.59. Espectro de difração de raios-X das ligas SMA_MnA aspergidas com diferentes tensões de arco.	132
Figura 5.60. Perfil de microdureza das amostras SMA_MnA.	133
Figura 5.61. Perda de massa em ensaio de cavitação da liga SMA_MnA com diferentes valores de tensão do arco.	134
Figura 5.62. Difratomia das amostras SMA_MnA antes e após ensaio de cavitação (a) 25V (b) 35V.	134
Figura 5.63. Variação das fases do revestimento SMA_MnA depositado com o ensaio de cavitação: 25V (a,b), 30V (c,d) e 35V (e,fd).	135
Figura 5.64. Superfície erodida das amostras SMA_MnA após 4 horas de ensaio de cavitação (a,b) 25V, (c,d) 30V, (e,f) 35V.	136
Figura 5.65. Aparência superficial dos revestimentos SMA_Mn1 (a) e SMA_Mn3 (b) após refusão por plasma PTA.	138
Figura 5.66. Microestrutura do revestimento SMA_MnA aspergido e refundido, monocamada.	139
Figura 5.68. Microestrutura do revestimento SMA_MnA aspergido e refundido, dupla camada.	140

Figura 5.68. Microestrutura da 2ª camada do revestimento SMA_MnA, nota-se a presença de trinca interdendrítica. _____	141
Figura 5.69. Perfil de composição química obtido por EDX para a liga SMA_MnA dupla refusão. _____	141
Figura 5.70. Microestrutura do revestimento SMA_Mn1 aspergido e refundido dupla camada. _____	143
Figura 5.71. Espectro de difração de raios-X da liga SMA_MnA, (a) e SMA_Mn1 (b). _____	143
Figura 5.72. Microestrutura do revestimento SMA_Mn2 aspergido e refundido, dupla camada. _____	144
Figura 5.73. Microestrutura do revestimento SMA_Mn3 aspergido e refundido, dupla camada. _____	145
Figura 5.74. Microestrutura do revestimento SMA_Mn5 aspergido e refundido, dupla camada. _____	146
Figura 5.75. Perfil de composição química para a liga SMA_Mn5 dupla refusão. _____	147
Figura 5.76. Espectro de difração de raios-X das ligas refundidas, (a)SMA_Mn2, (b)SMA_Mn3, (c)SMA_Mn5. _____	148
Figura 5.77. Perfil de microdureza dos revestimentos refundidos. _____	149
Figura 5.78. Perfil de microdureza dos revestimentos refundidos SMA_MnA e SMA_Mn1. _____	150
Figura 5.79. Resistência à cavitação dos revestimentos aspergidos e refundidos por PTA. _____	151
Figura 5.80. Comparação da Resistência à cavitação dos revestimentos aspergidos com os refundidos por PTA. _____	152
Figura 5.81. Correlação entre EFE e o tempo de incubação das ligas refundidas. _____	153
Figura 5.82. Correlação entre EFE e a taxa de perda de massa das ligas refundidas. _____	154
Figura 5.83. Correlação entre % martensita no final do ensaio de cavitação e a taxa de perda de massa das ligas refundidas. _____	155
Figura 5.84. Difrátogramas das amostras refundidas antes e após ensaio de cavitação, (a) SMA_MnA, (b) SMA_Mn1, (c)SMA_Mn3 e (d) SMA_Mn5. _____	156
Figura 5.85 Variação das fases após ensaio de cavitação acelerada, (a,b) SMA_MnA, (c,d)SMA_Mn1, (e,f)SMA_Mn3, (g,h)SMA_Mn5. _____	157
Figura 5.86. Análise da superfície após ensaio de cavitação. (a,b) SMA_Mn1-2R, 14 horas de ensaio, (c,d) SMA_Mn3-2R, 06 horas de ensaio, (e,f) SMA_Mn5-2R, 6 horas de ensaio. _____	159
Figura 5.87. Análise da superfície após ensaio de cavitação. (a) SMA_MnA-R, 20 horas de ensaio, (b) SMA_Mn1-2R, (c) SMA_Mn3-2R, (d) SMA_Mn5-2R, as restantes com 23 horas de ensaio. _____	160

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Relações de Cr e Ni equivalentes para aços inoxidáveis (58).	21
Tabela 3.1. Composição química planejada das ligas experimentais.	46
Tabela 3.2. Valores de Cr_{eq} e Ni_{eq} das composições citadas na Tabela 3.1.	50
Tabela 3.3. Valores da EFE para as ligas ensaiadas, obtidos pela Equação 2.7.	50
Tabela 3.4. Valores de M_s , M_{s5} e M_{d30} das composições citadas na Tabela 3.1 obtidas por cálculos empíricos.	51
Tabela 4.1. Composição da fita e pós metálicos utilizados (percentagem em peso).	53
Tabela 4.2. Composição final estimada dos arames tubulares.	53
Tabela 4.3. Condições de jateamento dos corpos de prova a serem revestidos.	54
Tabela 4.4 Parâmetros da deposição ASP utilizados durante a aplicação das ligas.	56
Tabela 4.5 Parâmetros ASP utilizados na avaliação da influência do gás de transporte.	57
Tabela 4.6 Parâmetros ASP utilizados na avaliação da influência da pressão do ar-comprimido.	57
Tabela 4.7 Parâmetros ASP utilizados na avaliação da influência da tensão do arco.	57
Tabela 4.8. Composição química (%em peso) dos substratos utilizados.	59
Tabela 4.9. Parâmetros de deposição do revestimento AWS309LSi.	59
Tabela 4.10. Parâmetros de refusão por plasma PTA das ligas experimentais.	60
Tabela 5.1. Composições químicas planejadas e obtidas das ligas experimentais.	70
Tabela 5.2. Cr_{eq} e Ni_{eq} , Schaeffler modificado por Hull e de Long, das ligas depositadas.	78
Tabela 5.3. Análise quantitativa das fases austenita γ e martensita α' .	80
Tabela 5.4. Resistência à cavitação das amostras analisadas.	96
Tabela 5.5. Composição química do revestimento SMA_MnA depositado com diferentes gases de transporte.	113
Tabela 5.6. Porcentagem das fases presentes das amostras SMA_MnA aspergidas.	114
Tabela 5.7. Taxa de perda de massa e perda de massa acumulada após 4 horas de ensaio de cavitação da liga SMA_MnA depositada com diferentes gases de transporte.	115
Tabela 5.8. Porcentagem das fases presentes das amostras SMA_MnA aspergidas.	124
Tabela 5.9. Variação da composição química dos revestimentos depositados com diferentes pressões de ar-comprimido.	124
Tabela 5.10. Taxa de perda de massa e perda de massa acumulada após 4h de ensaio de cavitação da liga SMA_MnA depositada com diferentes valores de pressão do ar-comprimido.	125
Tabela 5.11. Porcentagem das fases presentes das amostras SMA_MnA.	133

Tabela 5.12. Taxa de perda de massa e perda de massa acumulada após 4 horas de ensaio de cavitação da liga SMA_MnA depositada com diferentes valores de tensão do arco. __134

Tabela 5.13. Porcentagem das fases dos revestimentos refundidos. _____148

Tabela 5.14. Taxa de perda de massa e tempo de incubação das amostras refundidas. _152

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

α	Martensita CCC
ε	Martensita HC
γ	Austenita
δ	Ferrita δ CCC
σ_f'	Resistência à fadiga
η'	Endurecimento por deformação cíclica
ν	Coefficiente de Poisson
γ_{sf}	Energia de Falha de Empilhamento
a	Parâmetro de Rede
ρ	Densidade do Material
v	Velocidade da Partícula
φ	Tensão Superficial
ASP	Aspersão térmica a arco elétrico, <i>Arc Spray process</i>
ASTM	American standard for testing materials
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Cúbica de Face Centrada
C_{req}	Cromo equivalente
DRX	Difração de raios-X
EDX	Energia dispersiva de raios X
EFE	Energia de falha de empilhamento
G	Módulo de Cisalhamento
HC	Hexagonal Compacta
HVOF	Aspersão térmica de alta velocidade, <i>High velocity oxy-fuel</i>
K_C	Tenacidade à fratura
M_α	Temperatura de transformação martensita α inicial
M_ε	Temperatura de transformação martensita ε inicial
M_{d30}	Temperatura de transformação de martensita por deformação
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MIG/MAG	Soldagem com gás inerte/gás ativo, <i>Metal gás inert/active</i>

Ni _{eq}	Níquel equivalente
PTA	Soldagem por plasma de arco transferido, <i>Plasma Tranferred Arc</i>
SMA	Shape memory alloys
SMA_Mn	Ligas Experimentais
TRIP	Transformação de fase induzida por deformação
TWIP	Maclas induzidas por deformação, <i>twinning induced plasticity</i>
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
We	Número de Weber
WRC	Conselho de Pesquisa em Soldagem, <i>Welding Research Council</i>
XPS	Espectroscopia de emissão de fótons por raios-X

RESUMO

A erosão por cavitação promove a perda de massa do componente e responde por elevados custos de manutenção das turbinas hidráulicas. Buscou-se neste trabalho, desenvolver ligas FeMnCrSi resistentes à cavitação visando a deposição por aspersão térmica a arco elétrico, com o objetivo de minimizar os ciclos térmicos de soldagem, com ênfase no estudo da influência da composição química e parâmetros de processamento, na microestrutura e resistência à cavitação dos revestimentos aspergidos. Estabeleceram-se critérios visando a melhora na resistência à cavitação dos revestimentos aspergidos, como redução da energia de falha de empilhamento, EFE, formação de martensita induzida por deformação e relação Cr_{eq} e Ni_{eq} , em conjunto com a alteração do comportamento à oxidação das ligas e de formação das lamelas, com a finalidade de obter uma microestrutura aspergida com melhor resistência à cavitação. A resistência à cavitação foi avaliada segundo procedimento da norma ASTM G32-95, a microestrutura foi caracterizada através de microscopia ótica, MEV, difração de raios-X, microdureza e determinação da composição química. Os óxidos formados foram caracterizados por XPS. Dentro dos critérios estabelecidos para a formulação das ligas, os resultados obtidos indicaram uma maior influência da morfologia e oxidação das lamelas na resistência à cavitação dos revestimentos aspergidos, que a EFE e transformação de martensita por deformação, enquanto que a relação Cr_{eq} e Ni_{eq} não apresentou nenhuma correlação. Os melhores resultados foram obtidos com a adição de Ni, reduzindo a formação de óxidos, e conseqüentemente a formação de salpicos e gotas pré-solidificadas. Os revestimentos aspergidos apresentaram formação de martensita induzida por deformação, comprovando a absorção de parte da energia liberada da implosão das bolhas pelas lamelas do revestimento. A redução da EFE e a maior formação de martensita durante a cavitação apresentaram uma influência mais significativa para os revestimentos após refusão por PTA. As modificações nos parâmetros de deposição alteraram a morfologia do revestimento, onde a melhor resistência à cavitação foi obtida com os parâmetros que promoveram redução de óxidos, salpicos e gotas pré-solidificadas.

ABSTRACT

The cavitation erosion promote mass loss, resulting in high maintenance costs. Surface welding is the most common technique used to recover the geometrical profile of the blades. It is aimed in this study to develop Fe-Cr-MnSi cavitation resistant alloys for arc thermally sprayed coatings, with objective to reduce thermal cycles, with emphasis in alloy composition and process parameters influence on microstructure and cavitation resistance of arc thermally sprayed coatings. During alloys development some criterions were used, like stacking fault energy, SFE, reduction, strain induced martensite transformation, Cr_{eq} and Ni_{eq} correlation, and oxide behavior, modified splats morphology to intend to a microstructure with better cavitation resistance. Coatings were analyzed by optical and electronic microscopy, microhardness, X-ray diffraction, chemical composition determination and cavitation tests (ASTMG32-92), metallic oxides were analysed by XPS. Splats morphology and splats oxidation, showed more influence in arc thermally sprayed cavitation resistance than SFE and strain induced martensite transformation, Cr_{eq} and Ni_{eq} did not show any correlation. Better results were obtained with Ni addition, that promotes oxide reduction and splats morphology modification, resulting in pre-solidified and splashing droplets reduction. Strain induced martensite transformation occurred in arc thermally sprayed coatings after cavitation tests. SFE reduction and martensite transformation showed more influence in PTA remelted coatings. Splats morphology, area fraction oxide and cavitation resistance were modified by ASP parameters, with better cavitation resistance in microstructures with less oxide fraction as well as less pre-solidified and splashing droplets content.

1. Introdução e Motivação do Trabalho

Turbinas hidráulicas são estruturas metálicas, capazes de transformar a energia potencial e cinética da água de um rio, ou reservatório, em energia elétrica. A geração de energia elétrica através de usinas hidrelétricas apresenta muitas vantagens em relação às termoeletricas, como por exemplo, menor geração de poluentes, menores custos de produção, assim como atender instantaneamente a demanda de energia.

Um dos principais problemas de manutenção encontrados nos rotores de turbinas hidráulicas é a perda de massa por cavitação, assim como a presença de trincas. O processo de cavitação varia de intensidade, de acordo com o perfil hidráulico e regime de operação empregado, enquanto que as trincas podem ser inicialmente oriundas de defeitos de soldagem ou fundição, assim como provenientes da operação normal do equipamento, que ocasionam a formação e crescimento de trincas por diferentes mecanismos de fadiga de baixo e alto ciclos (1).

A erosão por cavitação ocorre quando, num fluxo líquido, formam-se bolhas de vapor que colidem contra a superfície metálica, liberando energia e promovendo a perda de massa da superfície do componente. A cavitação em turbinas hidráulicas é gerada principalmente pela diferença de pressão da água existente ao longo das pás, provenientes da variação do fluxo de água sobre as mesmas. A perda de massa, assim como o processo de reparo fazem com que as superfícies das pás percam o perfil original, podendo agravar o fenômeno de cavitação.

O reparo das áreas cavitadas é realizado principalmente por soldagem MIG/MAG *metal inert/active gas*, depositando-se aços inoxidáveis austeníticos, ou ligas inoxidáveis austeníticas com cobalto (2,3). Além destas ligas tem-se pesquisado a utilização de ligas como NiTi e ligas Fe-Mn-Cr-Si para a produção de peças e revestimentos resistentes à cavitação (4-12). Estes materiais apresentam elevada tenacidade, que combinada com o elevado endurecimento por deformação e formação de martensita sob solitação mecânica, confere a estes materiais uma elevada resistência à cavitação.

Turbinas hidráulicas são normalmente produzidas em aço-C e aço inoxidável martensítico macio. Em geral, as turbinas fabricadas em aço inoxidável martensítico

macio apresentam uma redução significativa da perda de massa por cavitação, porém apresentam maiores limitações quanto ao reparo por soldagem de regiões cavitadas, ou com presença de trinca. O reparo das uniões soldadas de aços inoxidáveis martensíticos macios é mais crítico, devido principalmente à baixa tenacidade da união soldada. Esta redução de tenacidade, aliada às elevadas tensões residuais, podem diminuir a vida útil do componente, assim como, acelerar o processo de cavitação (13-15).

Com o intuito de reduzir os níveis de tensões residuais, buscando adicionalmente elevar a tenacidade após processo de recuperação por soldagem, tem-se pesquisado processos de deposição de revestimentos com a indução de baixas, ou até nenhuma tensão residual, aliado a ciclos térmicos de baixa temperatura, como por exemplo, o processo de aspersão térmica (13).

A aspersão térmica é uma tecnologia que, através de diferentes processos, pode ser depositado revestimentos superficiais pela projeção de partículas fundidas ou parcialmente fundidas sobre uma superfície previamente preparada. A utilização de revestimentos aspergidos poderia reduzir a perda de massa por cavitação, diminuindo a necessidade de recuperação de áreas cavitadas por soldagem.

Na aspersão térmica por arco elétrico as ligas depositadas são normalmente desenvolvidas para processo de soldagem MIG/MAG. Entretanto estas ligas não são preparadas para a atmosfera altamente oxidante, impossibilitando assim a obtenção de elevada resistência à cavitação e melhores propriedades do revestimento depositado. Portanto, a necessidade de um estudo que possa estabelecer critérios mais adequados para o desenvolvimento de revestimentos, depositados por aspersão térmica, resistentes à cavitação tornou-se a principal motivação para a execução deste trabalho.

O objetivo proposto deste trabalho é o desenvolvimento de ligas Fe-Mn-Cr-Si-Ni resistentes à cavitação a serem depositadas por aspersão térmica a arco elétrico, com ênfase no estudo do efeito da composição química, e dos parâmetros de processamento, na microestrutura e resistência à cavitação dos revestimentos aspergidos. São utilizadas diferentes teorias encontradas na literatura que descrevem o aumento da resistência à cavitação, tais como: formação de uma estrutura austenita γ monofásica, baixa energia de falha de empilhamento, EFE e

formação de martensita ε por deformação, observando-se a validade destes critérios para revestimentos aspergidos (4,5,7).

Estes conceitos são comuns aos observado em ligas resistentes à cavitação depositadas por soldagem, porém, diferentemente do processo de soldagem, a aspersão térmica deposita revestimentos com a formação de uma camada de óxido ao redor das partículas depositadas, alterando a microestrutura e as propriedades dos revestimentos depositados (16-25). Devido a esta alteração microestrutural, os revestimentos desenvolvidos para aspersão além de atenderem aos requisitos citados acima, devem apresentar modificações na composição química que permitam a formação de uma microestrutura com melhor coesão entre as lamelas.

Com a finalidade de se comparar a validade dos critérios estabelecidos inicialmente, tanto para a condição aspergida, como para a condição soldada, a refusão dos revestimentos aspergidos por PTA é estudada. Comparando-se a influência da composição química na microestrutura e resistência à cavitação dos revestimentos aspergidos antes e após refusão. Paralelamente ao efeito da composição química, as influências de alguns parâmetros de deposição por aspersão térmica nas características microestruturais e de resistência à cavitação dos revestimentos aspergidos são estudadas.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Cavitação

2.1.1. Fenômeno da Erosão por Cavitação

O fenômeno da erosão por cavitação é um processo onde ocorre a formação e o colapso de bolhas de vapor em um fluido, formadas devido à redução localizada da pressão, conduzidas posteriormente até uma região com pressão superior à pressão de vapor e se condensam. Este colapso das bolhas de vapor produz pressões extremamente elevadas que freqüentemente danificam a superfície do material, causando a sua erosão.

O mecanismo pelo qual o material é danificado está relacionado com a conversão de energia potencial, associada com as dimensões das bolhas antes do rompimento, em energia cinética no líquido ao seu redor. Dois mecanismos têm sido propostos: o primeiro envolve a pressão gerada pela onda de choque ao redor do rompimento e o segundo modelo sugere que o dano no material é resultado do impacto, gerado por um microjato originado durante o colapso da bolha sobre a superfície, Figura 2.1. Grant e Lush (1983) propuseram mecanismos de dano que sugerem que as tensões geradas por estes dois modelos são comparáveis à tensão máxima de muitos materiais (26).

A formação e o colapso das bolhas podem ser produzidos em um sistema ultrassônico, sob a ponta do sonotrodo, Figura 2.2, onde cada ciclo de baixa pressão promove a formação das bolhas de vapor, sendo sucedido por um ciclo de alta pressão que promove o rompimento desta.

O fenômeno de formação e colapso pode ser visualizado na Figura 2.3. Nesta figura observa-se o processo de cavitação sobre os discos e pás em uma bomba radial.

Na Figura 2.4 observa-se uma região cavitada de uma pá de turbina do tipo Francis, localizada em uma região de sucção, próximo ao engaste da pá com a coroa. A Figura 2.5 ilustra a localização da borda de sucção, sujeita à cavitação em uma turbina do tipo Francis.

O processo de cavitação, ilustrado na Figura 2.4, promove muitas vezes a remoção da região depositada por soldagem com AWS309LSi, expondo o material base em aço-C, de resistência à cavitação por erosão significativamente menor, podendo alcançar até 8mm de profundidade por ano (13).

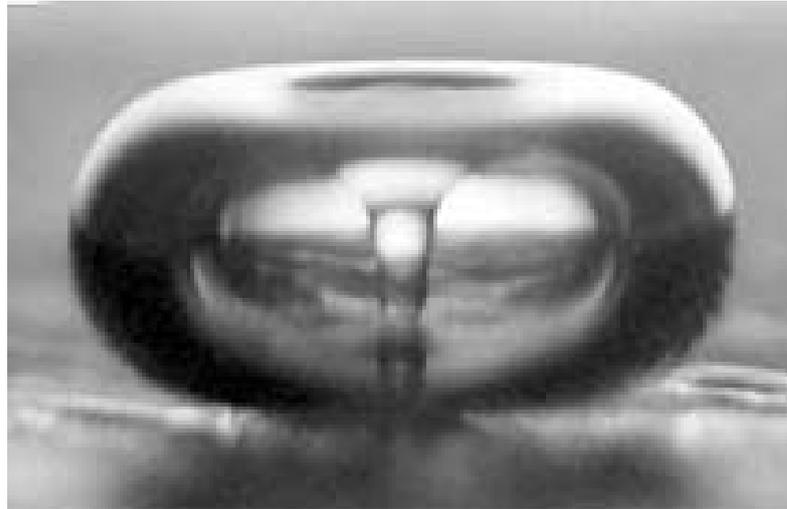


Figura 2.1. Momento do colapso de uma bolha de vapor e a região de elevada pressão formada no centro (www.sonosys.de/images).

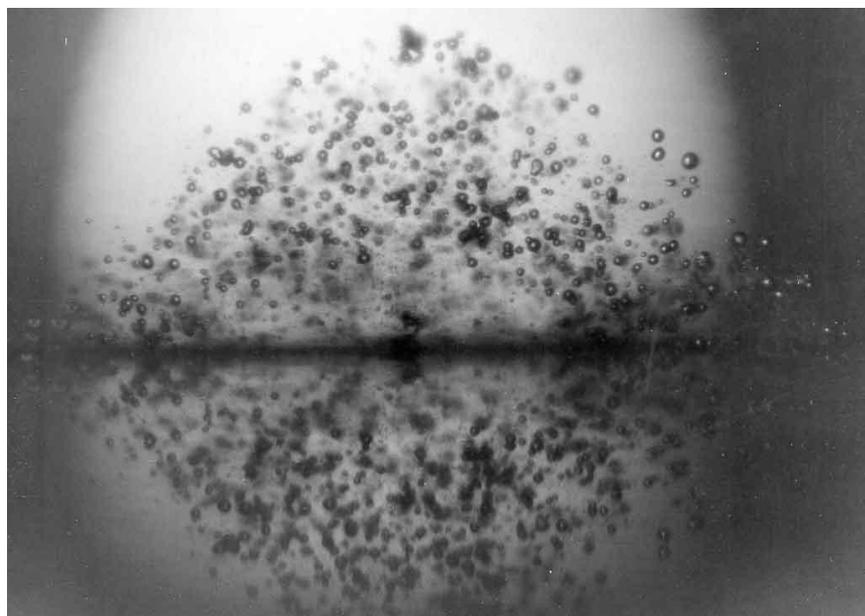


Figura 2.2. Formação e colapso das bolhas sob a ponta de um sonotrodo (www.sonosys.de/images).

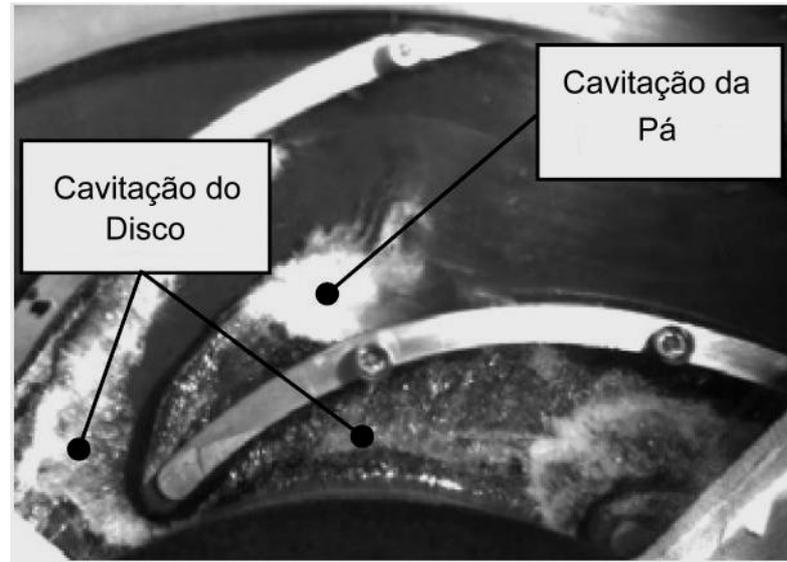


Figura 2.3. Processo de cavitação em disco e pá de uma bomba radial (27).

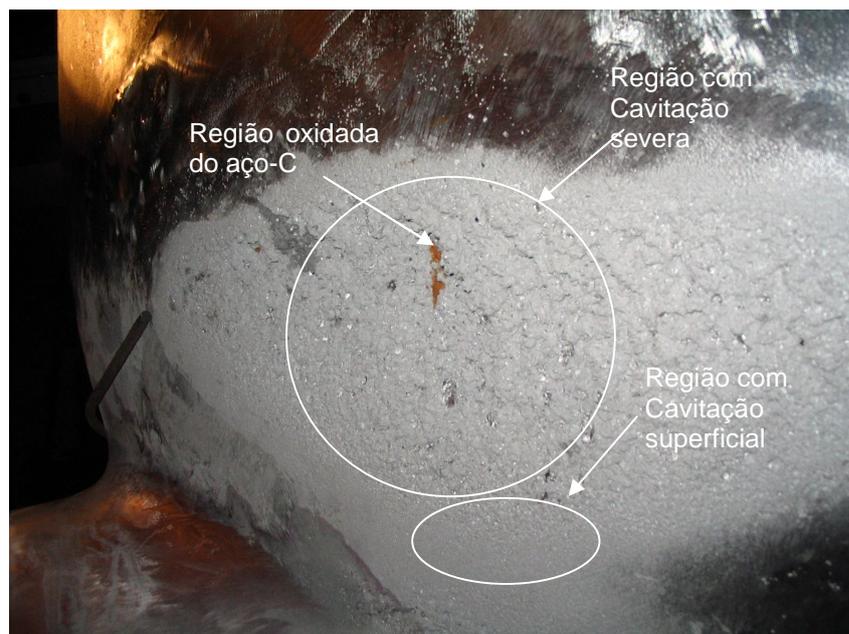


Figura 2.4 Cavitação severa em turbina do tipo Francis da Usina Hidrelétrica de Foz do Areia.

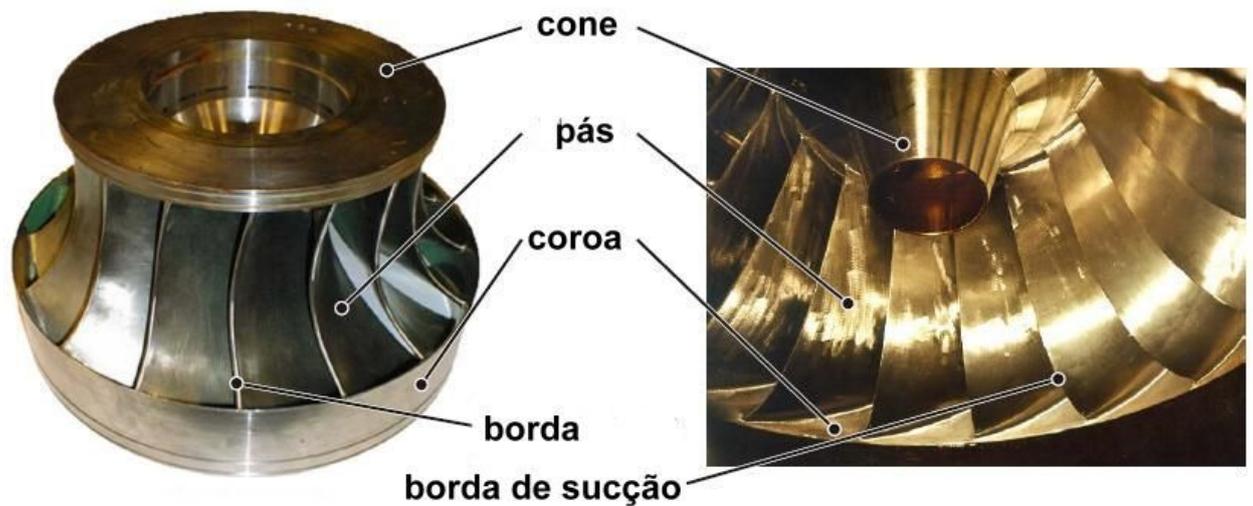


Figura 2.5. Turbina do tipo Francis e apresentação dos principais componentes (1).

Segundo citado por Boy e Ribeiro (28,29), os principais fatores que levam as turbinas hidráulicas a cavitarem:

- Projeto de perfil inadequado;
- Perda do perfil das pás rotoras, devido a sucessivas intervenções para reparos;
- Perda dos perfis das palhetas diretrizes;
- Material;
- Corrosão;
- Conteúdo de gás;
- Rugosidade excessiva;
- Operação fora das faixas garantidas, isto é, com carga parcial ou com sobrecarga;
- Desconjugação das palhetas diretrizes com as pás rotoras;
- Características da água do reservatório, como pH por exemplo;
- Operação com altura de sucção inferior a mínima prevista;
- Proteções insuficientes das áreas sujeitas à cavitação severa, previstas nos ensaios de modelo em escala reduzida.
- Diminuição da capacidade de vertedouros de usinas hidrelétricas;

2.1.2. Estágios de Perda de Massa

O processo de erosão de materiais dúcteis e frágeis, quando exposto às forças resultantes do colapso das bolhas de vapor, é normalmente dividido em três estágios (30), Figura 2.6.

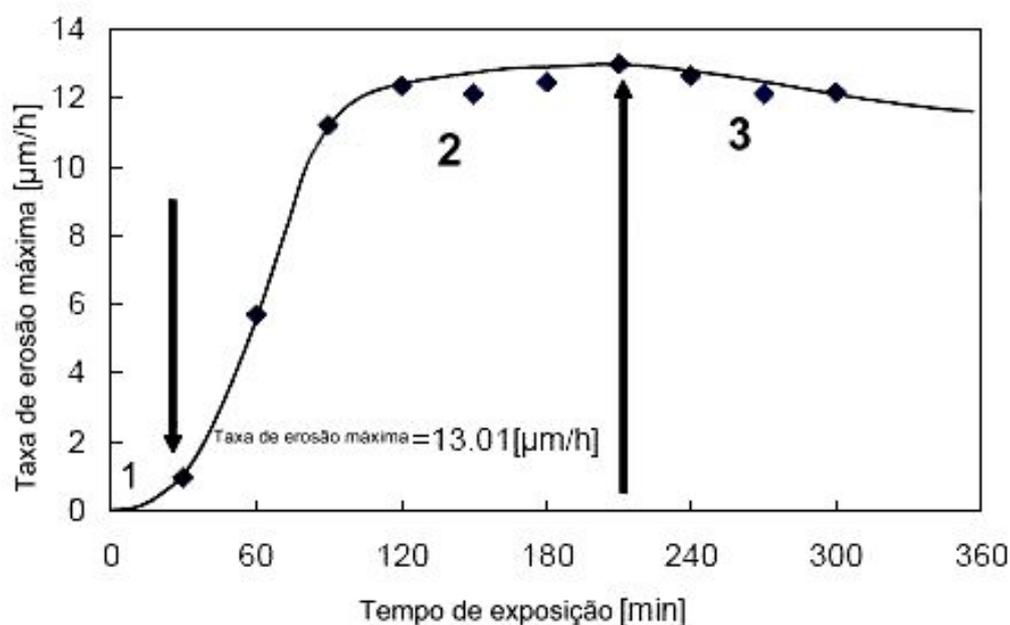


Figura 2.6. Visualização dos diferentes estágios de perda de massa na cavitação (31).

No primeiro estágio do processo de cavitação, chamado de período de incubação, nenhuma perda de massa é detectada ou a taxa de perda de massa é muito baixa se comparado ao segundo estágio, mas observam-se danos à superfície de metais dúcteis. Para materiais frágeis, não há a ocorrência deste período, e a perda de massa é observada desde o início, sendo a formação de trincas o principal mecanismo de perda de massa de materiais frágeis, Região 1 da Figura 2.6.

Durante a segunda fase a taxa de erosão aumenta gradativamente, Região 2 da Figura 2.6, chegando a um valor máximo. Esta segunda fase ocorre devido o material não absorver maior deformação, ocasionando a perda de massa. Em geral a perda de massa é mais intensa em regiões de elevada concentração de deformação, como contornos de grão, maclas e regiões que apresentam transformação de fase induzida por deformação.

Na terceira fase é observada uma diminuição gradativa na taxa de erosão do material em virtude da atenuação do impacto das bolhas pelo aumento da rugosidade superficial, Figura 2.6.

Entretanto o perfil de perda de massa pode conter um maior número de estágios, dependendo da microestrutura apresentada. Por exemplo, o aço AISI 1045 nitretado e submetido à deposição por vapor químico, apresentou regiões intermediárias entre o período de incubação e o regime de máxima taxa de erosão, decorrente da presença de $Cr_{1-x}N_x$, promovendo um aumento efetivo da resistência à cavitação do substrato de AISI 1045 em virtude do aumento de nitrogênio em solução sólida e presença de $Cr_{1-x}N_x$ residual (32).

2.1.3. Propriedades mecânicas e resistência à cavitação

A correlação entre propriedades mecânicas e resistência à cavitação tem como principal finalidade comparar diferentes ligas ou classes de materiais, assim como correlacionar as propriedades mecânicas com elevada resistência à erosão por cavitação e a um maior período de incubação.

Dureza, resistência à tração, energia de deformação, resiliência, ductilidade, entre outras foram correlacionadas com a resistência à erosão por cavitação e tempo de incubação (33). Boas correlações foram obtidas somente em algumas classes de materiais com uma mesma microestrutura, por exemplo, dureza e resistência à cavitação de aços carbono, Figura 2.7. Porém quando comparamos diferentes classes de materiais esta correlação não é muito satisfatória, indicando que as propriedades mecânicas, isoladamente, não definem a resistência à cavitação, Figura 2.8, (31).

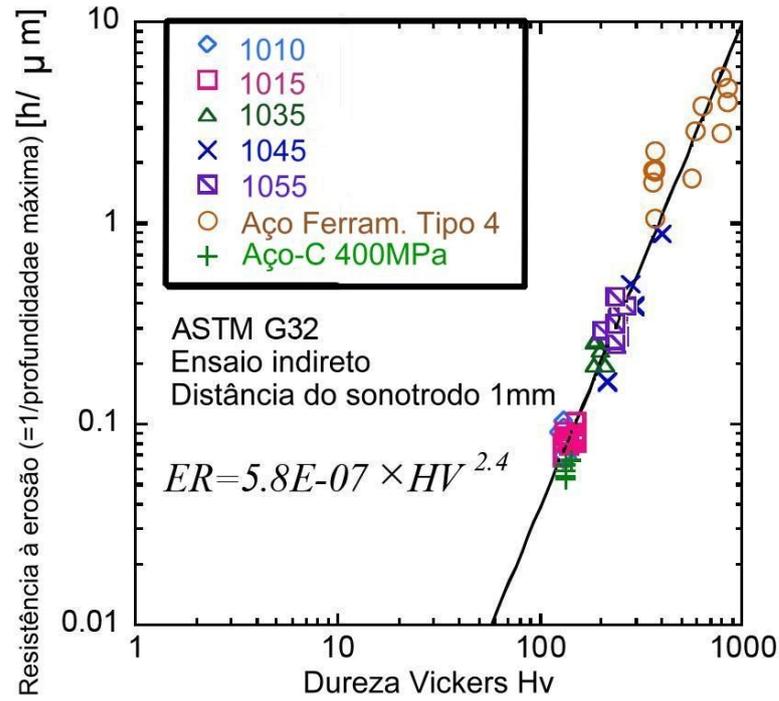


Figura 2.7. Relação perda de massa e dureza de diferentes aços-C avaliados (31).

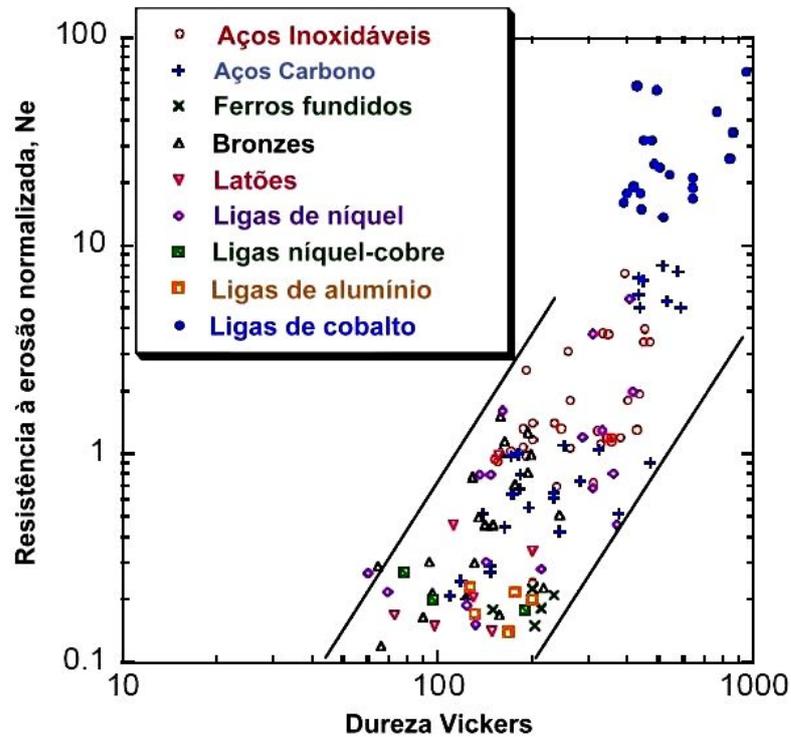


Figura 2.8. Relação perda de massa e dureza de diferentes ligas avaliadas (31).

Foi observado que propriedades cíclicas, como resistência à fadiga, σ_f' , combinada com o endurecimento por deformação cíclica, η' , apresentaram uma boa correlação com a resistência à cavitação, enquanto que o tempo de incubação obteve uma melhor correlação com a resistência à fadiga isoladamente (33). Esta característica fica evidente quando se compara as ligas Hadfield e AISI 304, com dureza e microestrutura semelhantes. A maior resistência à cavitação do aço Hadfield também pode ser explicada pelo maior endurecimento por deformação desta liga (33).

Melhores correlações foram obtidas combinando-se propriedades mecânicas com propriedades metalúrgicas, como, por exemplo, resistência à fadiga e energia de falha de empilhamento, EFE. Indicando que as propriedades metalúrgicas dos materiais, e não apenas as suas propriedades finais, são importantes para a definição do comportamento à erosão por cavitação dos materiais (33). Estas propriedades metalúrgicas estão ligadas diretamente aos mecanismos de deformação, determinando assim uma maior ou menor absorção da energia liberada pelo impacto das bolhas de vapor contra a superfície do material (31).

Nos trabalhos de Richman, 1990 (33), Simoneau, 1986 (35) e 1988 (36) e Dubé, 1996 (37) foi observado que as propriedades metalúrgicas mais importantes para a determinação da resistência à cavitação são: EFE, transformação induzida por deformação e tamanho de grão.

2.1.4. Propriedades metalúrgicas ligadas à erosão por cavitação

2.1.4.1. Energia de falha de empilhamento - EFE

Simoneau, 1986 e 1988 e Richman, 1990, observaram um aumento na resistência à cavitação com a diminuição na EFE (35-37). As principais conseqüências da redução da EFE nas propriedades mecânicas de metais e ligas são: maior taxa de encruamento do material, aumento do endurecimento por deformação, elevada resistência sob impacto, aumento da resistência à fluência e modificação na textura de deformação (38,39).

A EFE é a energia associada à mudança do empilhamento ABC, típico da estrutura CFC - cúbica de face centrada, para uma seqüência ABAB, típica da estrutura HC - hexagonal compacta. A falha de empilhamento ocorre porque a energia livre para a ocorrência da falha de empilhamento é menor que a energia para a movimentação de uma discordância unitária.

A falha de empilhamento pode ocorrer de três formas: *intríntrica*, onde um plano da estrutura é removido, *extríntrica*, quando há a inserção de um plano extra, ou por *maclação*, quando ocorre a formação de uma estrutura especular. Sendo a intríntrica, o modo mais comum de formação de falhas de empilhamento em metais. A Figura 2.9 ilustra esquematicamente as possíveis seqüências de falhas de empilhamento (38,39).

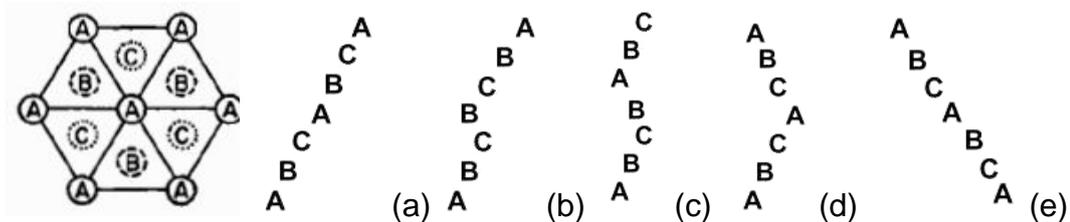


Figura 2.9. Visualização das posições atômicas nos planos e seqüências de empilhamento de: (a) um cristal CFC perfeito, (b) falha intríntrica, (c) falha extríntrica, (d) falha por maclação e (e) cristal maclado (39).

A EFE nos metais pode ser avaliada pela distância entre as duas discordâncias parciais que limitam a seqüência da falha de empilhamento. Sendo que se associa uma menor EFE, com uma maior distância entre as discordâncias parciais (38).

A EFE pode ser calculada através da Equação 2.1, onde: d , é a distância entre as discordâncias parciais, visualizada na Figura 2.10, a , o parâmetro de rede, G , o módulo de cisalhamento, ν , a constante de Poison, b , o vetor de Burges e γ_{sf} a energia da falha de empilhamento (40):

$$\gamma_{sf} = \frac{Gb^2}{8\pi d} \frac{2-\nu}{1-\nu} \left(1 + \frac{2\nu}{2-\nu} \right) \quad \text{Equação. 2.1}$$

Os valores da EFE para metais encontram-se entre 5 e 250 mJ/m², sendo: γ_{Ce} : 5,0 mJ/m², γ_{Ag} : 21,6 mJ/m², γ_{Cu} : 55 mJ/m², γ_{Al} : 200 mJ/m² e do γ_{Ni} : 250 mJ/m² (39).

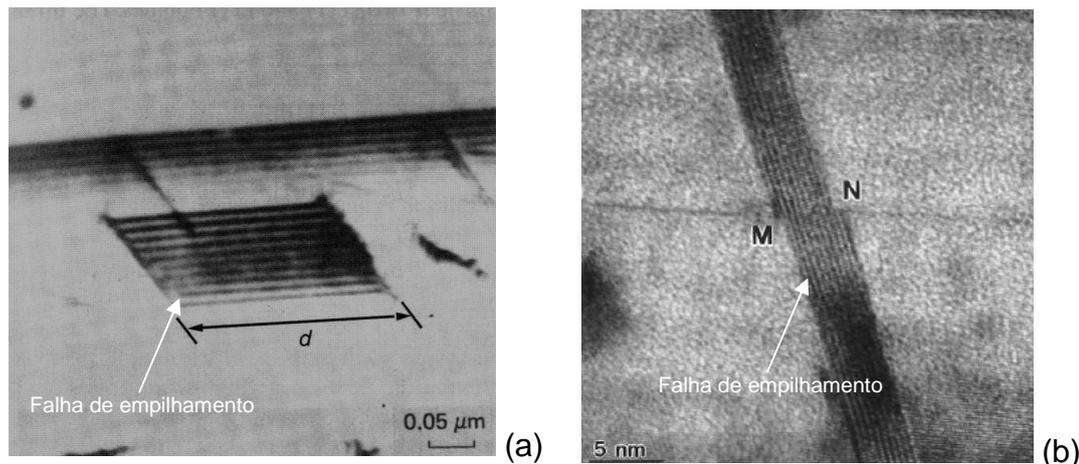


Figura 2.10. Falha de empilhamento em aço AISI304 (a) e em uma liga Fe-Mn-Cr-Si (38,41).

Diversos autores observaram que a EFE é modificada pela composição química, ou seja, diferentes elementos de liga podem reduzir, ou elevar a EFE. Alguns autores desenvolveram equações empíricas relacionando a EFE e a composição química.

As equações, descritas abaixo, foram desenvolvidas para aços inoxidáveis austeníticos duplex, Equações 2.2 a 2.6, e ligas Fe-Mn-Cr-Si, Equação 2.7, todos os valores são para a porcentagem em peso dos elementos:

$$\gamma_{sf} (mJ / m^2) = 25,7 + 2[Ni] + 410[C] - 0,9[Cr] - 77[N] - 13[Si] - 1,2[Mn] \quad \text{Equação. 2.2}$$

$$\gamma_{sf} (mJ / m^2) = 17 + 2,29[Ni] - 0,9[Cr] \quad \text{para } [Cr] \leq 20\% \quad \text{Equação. 2.3}$$

$$\gamma_{sf} (mJ / m^2) = -26,6 + 0,73[Ni] + 2,26[Cr] \quad \text{para } [Cr] \geq 20\% \quad \text{Equação. 2.4}$$

$$\gamma_{sf} (mJ / m^2) = 1,2 + 1,4[Ni] + 0,6[Cr] - 44,7[Si] + 17,7[Mn] \quad \text{Equação. 2.5}$$

$$\gamma_{sf} (mJ / m^2) = -53 + 6,2[Ni] + 0,7[Cr] + 3,2[Mn] + 9,3[Mo] \quad \text{Equação. 2.6}$$

$$\gamma_{sf} (mJ / m^2) = 28,87 + 1,64[Ni] - 1,1[Cr] - 4,45[Si] + 0,21[Mn] \quad \text{Equação. 2.7}$$

Equação. 2.2 a Equação. 2.6 são citadas em (41) e Equação. 2.7 calculada por (42,43).

Observa-se que os elementos podem atuar na redução ou no aumento da EFE, o Si, por exemplo, é um elemento fortemente redutor da EFE. O Cr também promove uma redução da EFE, porém, acima de 20%, Equação. 2.3, o Cr aumentaria o valor da EFE em ligas austeníticas e austeníticas duplex. A ação do Cr, também foi avaliada em ligas Fe-Mn-Cr-Si, onde observou-se que o Cr tenderia a reduzir a EFE,

para concentrações abaixo de 9%, entretanto valores acima de 9% não são possíveis, pois a adição maior de Cr tenderia a formar fase σ em razão da elevada concentração de Si (43).

O Mn apresenta comportamento similar ao Cr, podendo reduzir ou elevar a EFE, dependendo da sua concentração e da composição química da liga. Elementos como C e Ni são geralmente descritos como elementos que elevam a EFE (35,40,43-46).

A principal consequência, da redução do valor da EFE, é a modificação dos mecanismos de deformação em uma estrutura cristalina, baixos valores de EFE determinam uma menor mobilidade das discordâncias, dificultando a ocorrência de deslizamento cruzado e formação de células de discordância (38,39,47). Com isso, a deformação da estrutura cristalina, passa a ocorrer por formação de maclas, TWIP, *twinning induced plasticity*, ou por transformação de fase induzida por deformação, TRIP, *transformation induced plasticity*, sendo esta última característica de ligas inoxidáveis austeníticas com cobalto de elevada resistência à cavitação (35,38,39). A Figura 2.11 ilustra esquematicamente a variação dos mecanismos de deformação com a EFE.

Deformação por maclas é o segundo mecanismo de deformação mais comum de deformação plástica, Figura 2.12. A formação de maclas ocorre em estruturas HC, como Zn e Mg à temperatura ambiente, CCC (cúbico de corpo centrado), somente em temperaturas abaixo da ambiente. Algumas ligas CFC, como cobre e aços inoxidáveis austeníticos também podem apresentar deformação por maclas a baixas temperaturas ou a elevadas taxas de deformação (38).

A Figura 2.13 exemplifica como a transformação de fase sob deformação altera o comportamento mecânico de ligas com baixa EFE e composição química semelhante. A liga Fe₁₅Mn₃Al₃Si apresenta somente mecanismo de deformação por formação de martensita por deformação, TRIP, elevando o coeficiente de encruamento por deformação e a resistência da liga, em relação às demais que apresentam deformação por formação de maclas, TWIP, ou uma estrutura de deformação mista TRIP/TWIP (7).

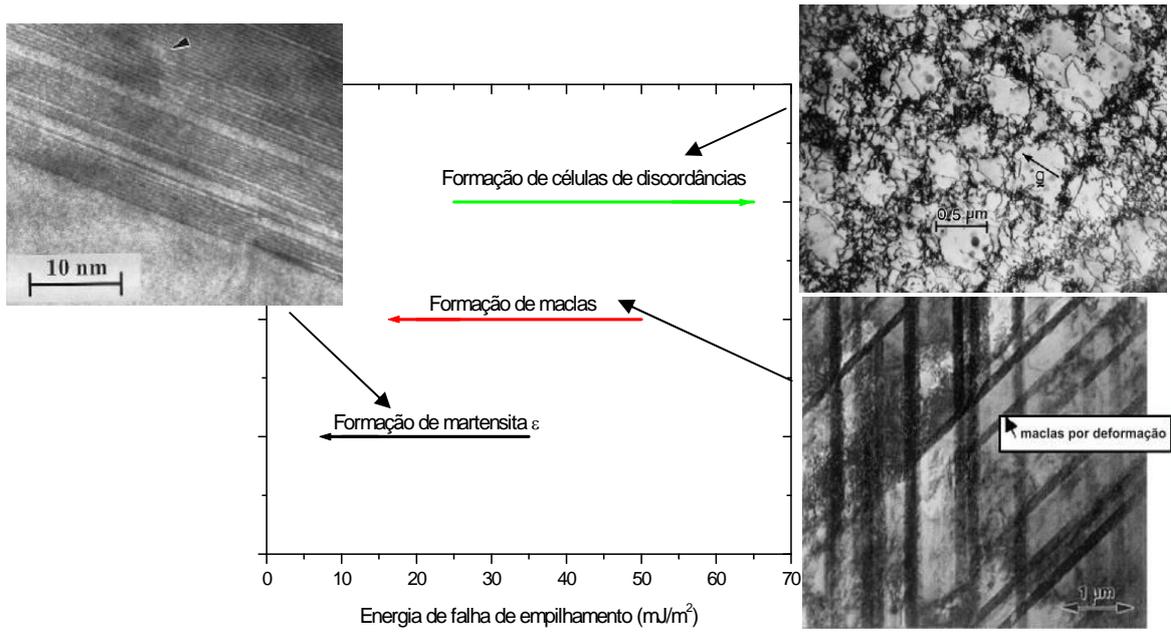


Figura 2.11. Variação do mecanismo de deformação com a EFE (adaptação de 35,41,45).

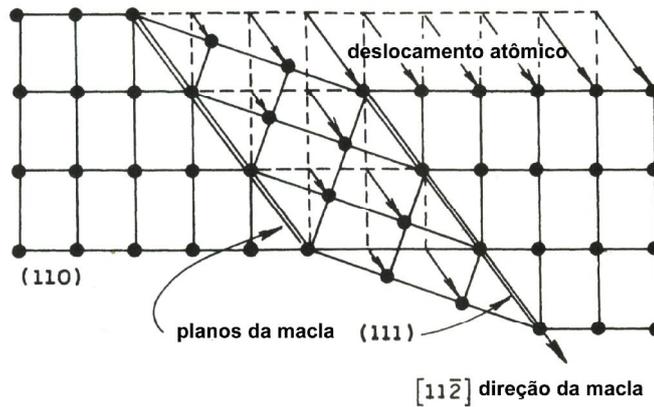


Figura 2.12. Ilustração esquemática da formação de maclas em estruturas CFC (38).

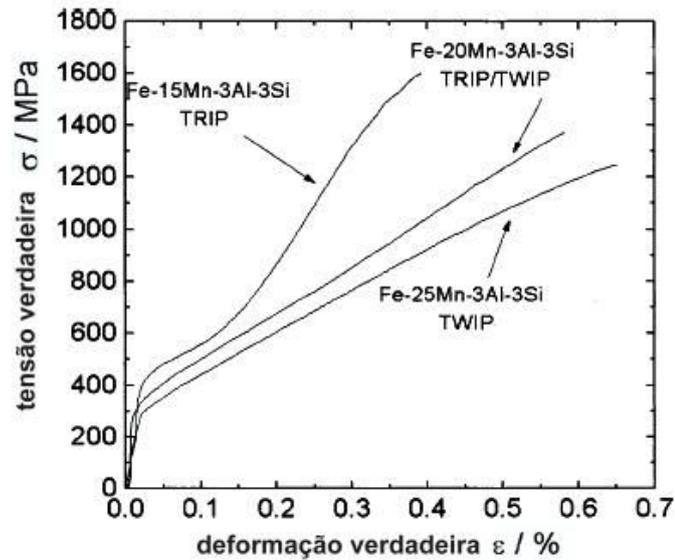


Figura 2.13. Gráfico tensão-deformação de diferentes ligas Fe-Mn-Al-Si (7).

A característica mais importante da deformação por maclas para a resistência mecânica é a criação de barreiras internas ao deslizamento e a divisão progressiva da microestrutura do material em domínios menores, resultando em um aumento no endurecimento por deformação (38).

A diminuição da EFE também pode promover transformações de fase induzida por deformação, como por exemplo a formação de martensita ϵ , em ligas Fe-Mn. A formação de martensita ϵ ocorre pela movimentação de uma discordância parcial na direção $a/6\langle 121 \rangle$ no plano cristalino (111) da austenita γ , Figura 2.14 (45).

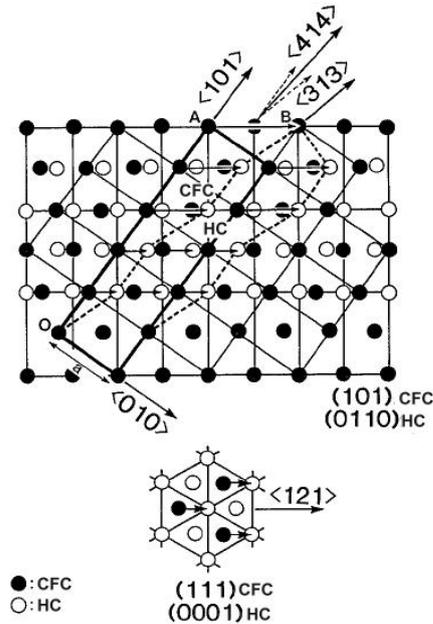


Figura 2.14. Ilustração esquemática de uma transformação $\gamma \rightarrow \epsilon$ em uma liga Fe-Mn (45).

A ocorrência de martensita ϵ por deformação é observada em ligas que apresentam baixa EFE $\leq 16 \text{ mJ/m}^2$, estrutura austenítica metaestável com $\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon} \leq -220 \text{ J/mol}$, e temperatura de transformação martensítica, sob ação de deformação plástica próxima da temperatura ambiente (48). Nestes casos cita-se normalmente a temperatura na qual se produz 50% de martensita, a uma deformação verdadeira de 0,30, denominada M_{d30} (49).

A modificação da temperatura M_{d30} pela variação na composição química pode ser calculada empiricamente através de diferentes equações, como as Equações 2.8 a 2.10 citadas abaixo (50). A correlação entre a temperatura M_{d30} e a resistência à cavitação é satisfatória, observa-se um aumento da resistência à cavitação com o aumento da temperatura M_{d30} (46).

$$M_{d30}(K) = 686 - 14\%Cr - 9,5\%Ni - 8,1\%Mn - 9,2\%Si - 46,5\%C - 46,2\%N - 18,5\%Mo \quad \text{Eq. 2.8}$$

$$M_{d30}(K) = 1655 - 23\%Cr - 59\%Ni - 41\%Mn - 20\%Si - 777\%C - 315\%N - 24\%Mo - 12\%Co \quad \text{Eq. 2.9}$$

$$M_{d30}(K) = 686 - 6\%Cr - 25\%Ni - 16\%Mn + 21\%Si - 222\%C - 222\%N - 11\%Mo \quad \text{Eq. 2.10}$$

As Equações 2.8 a 2.10 foram descritas por Angel, 1954, Hull, 1973 e Williams, 1976.

2.1.4.2. Mecanismos de perda de massa na cavitação

Na Figura 2.15 visualiza-se exemplos de diferentes mecanismos de perda de massa: austenítica Hadfield com elevado C e Mn (a), inoxidável ferrítica (b) e inoxidável austenítica com cobalto (c).

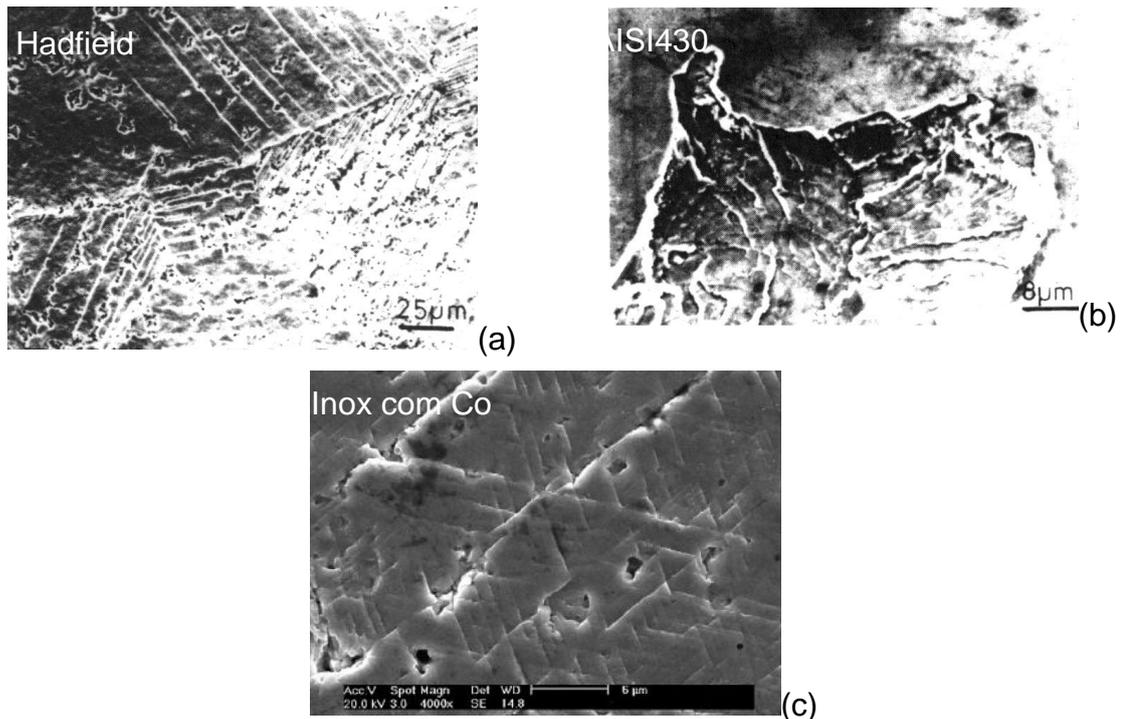


Figura 2.15. Mecanismo de erosão em uma liga Hadfield (a), AISI 430 ferrítico (b) e aço inoxidável austenítico com cobalto (c) (33,50).

Na Figura 2.15(a) o mecanismo de perda de massa da liga Hadfield consiste na formação de maclas, sendo que a perda de massa ocorre preferencialmente nos contornos de maclas, enquanto que na Figura 2.15(b), o mecanismo de perda de massa da liga AISI430 ocorre por fratura frágil. Na Figura 2.15(c) a liga inoxidável austenítica com cobalto apresenta perda de massa através da fratura das placas de martensita ϵ . As estruturas triangulares observadas são formadas em decorrência da deformação gerada pelo crescimento das placas de martensita (51,52).

Tanto a formação de maclas, quanto de martensita ϵ , caracterizam-se por uma elevada absorção de energia, promovendo um aumento do período de incubação e uma redução na taxa de perda de massa. (33, 50).

Diversos estudos têm correlacionado a formação de martensita ϵ durante o processo de cavitação, com o aumento da resistência à cavitação (7, 8, 33, 50,51). Em (7,35), compararam-se diferentes ligas, com estruturas ferríticas, martensíticas e austeníticas, onde constatou-se a importância da transformação martensítica por deformação, onde as ligas com maior formação de martensita durante o processo da erosão por cavitação obtiveram um aumento no período de incubação e uma redução na taxa de perda de massa. A formação de martensita promoveu um aumento no endurecimento do material após o ensaio de cavitação e melhorou sensivelmente a resistência do material à cavitação (35).

O tipo de martensita formada também é muito importante, onde a formação de martensita ϵ por deformação promove um aumento maior na resistência à cavitação que a formação de martensita α' durante a erosão por cavitação (7).

A perda de massa em aço inoxidável martensítico, Figura 2.16(a) ocorre devido a fratura das agulhas ou placas de martensita, enquanto que aços Fe-Mn-N bifásicos a perda de massa ocorre inicialmente nos contornos de grão austenita-ferrita, Figura 2.16(b) (53).

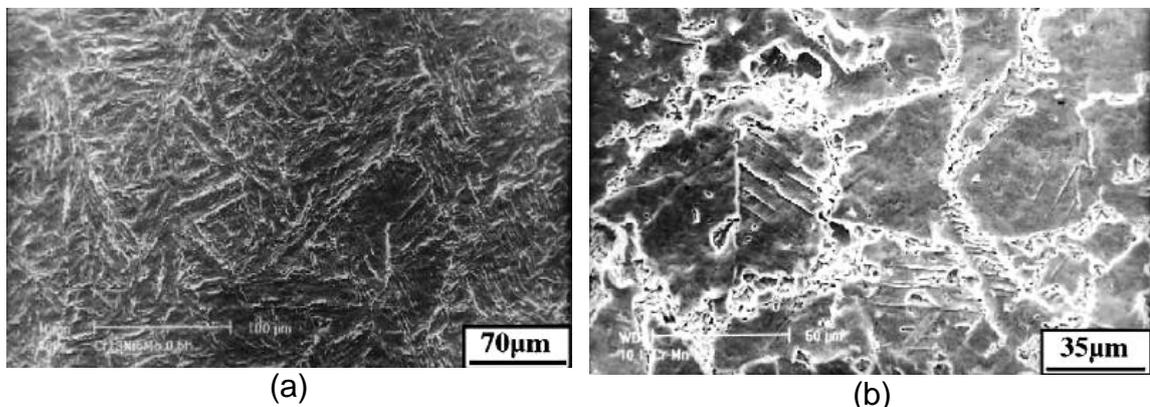


Figura 2.16. Mecanismo de perda de massa em três ligas Fe-Mn-N diferentes, (a) martensítica e (b) bifásica austenita-ferrita (53).

Ligas constituídas de microestrutura bifásicas contendo carbonetos apresentam o seu comportamento afetado principalmente pela morfologia, volume e tipo de carboneto precipitado (54,55). Nestes trabalhos observou-se que a presença de carbonetos mais grosseiros, do tipo M_7C_3 , reduziu a resistência à cavitação, enquanto que a formação de carbonetos $M_{23}C_6$ mais refinados promoveu um

aumento da resistência à erosão de cavitação. O aumento da resistência à erosão foi decorrente da mudança na distribuição das tensões, elevando as tensões presentes na fase austenita γ , com maior capacidade de observação (54,55).

2.1.4.3. Processo de Acabamento e Tamanho de grão

Em relação ao refinamento da estrutura, observa-se que para mesmo tempos de ensaio o material mais resistente à cavitação era o que tinha o menor tamanho de grão (31). A redução do tamanho de grão melhora a resistência à cavitação prolongando o período de incubação e retardando a transformação de fase γ em martensita ϵ , Figura 2.17 (51,52).

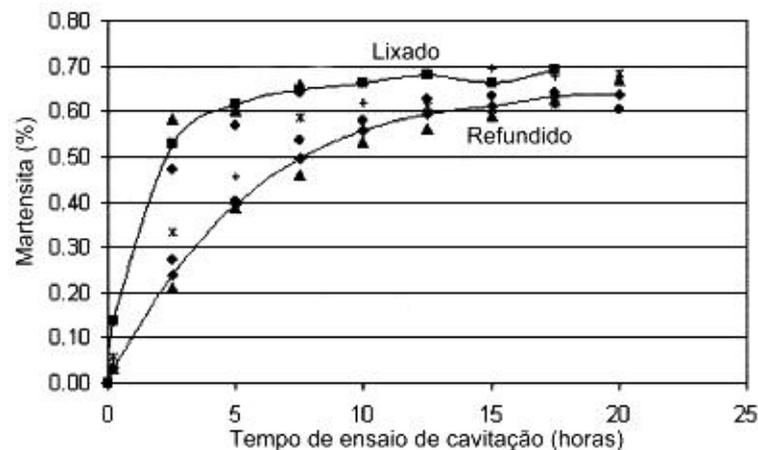


Figura 2.17. Variação da porcentagem de martensita com o processo de acabamento (51).

Resultados semelhantes foram observados em uma liga inoxidável sem Co, onde a diminuição do tamanho de grão aumentou a resistência à erosão por cavitação, em uma liga austenítica AISI 304, para diversos pH testados. Sendo que o aumento da resistência à cavitação foi correlacionado com a maior restrição do movimento de discordâncias pela redução do tamanho de grão (56).

Em outro trabalho observou-se que a resistência à cavitação de uma liga inoxidável austenítica com cobalto aumentou após refusão por laser, em consequência da redução no espaçamento interdendrítico (37).

2.2. Ligas Resistentes à Cavitação

As ligas mais utilizadas atualmente no reparo de regiões cavitadas são ligas austeníticas inoxidáveis, pois apresentam boa soldabilidade, boa resistência à corrosão e adequada resistência à cavitação. Entretanto as ligas mais resistentes à cavitação são as ligas inoxidáveis com Co. Adicionalmente a estas ligas estão sendo desenvolvidos revestimentos com as ligas NiTi e austeníticas FeMnCrSi.

2.2.1. Aços inoxidáveis

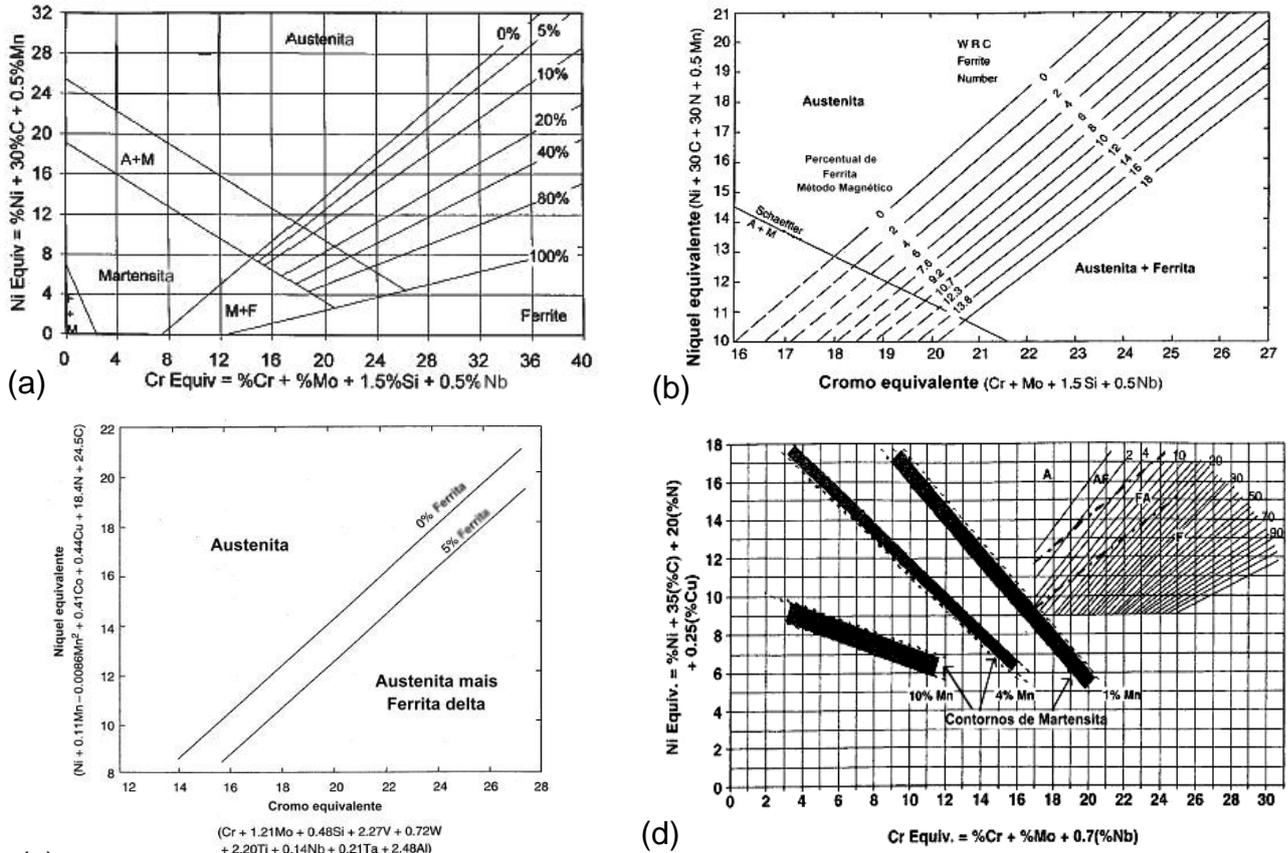
A microestrutura das ligas inoxidáveis pode ser prevista a partir da adoção de diagramas, que avaliam a influência da composição química e das taxas de resfriamento impostas na soldagem na microestrutura formada após processo de deposição por soldagem.

Para a previsão das fases formadas, é imprescindível o conhecimento da quantidade de cromo, e de níquel equivalentes, ou seja, da relação entre a quantidade dos elementos estabilizadores da ferrita, Cr_{eq} , e da austenita, Ni_{eq} . Para a previsão das porcentagens de fases presentes foram desenvolvidas diferentes relações, visualiza-se na Tabela 2.1 (57).

Tabela 2.1 Relações de Cr e Ni equivalentes para aços inoxidáveis (58).

Diagrama	Ano	Cromo equivalente [%]	Níquel Equivalente [%]
Schaeffler	1949	$Cr + Mo + 1,5Si + 0,5 Nb$	$Ni + 0,5Mn + 30C$
DeLong	1956	$Cr + Mo + 1,5Si + 0,5 Nb$	$Ni + 0,5Mn + 30C + 30N$
Hull	1973	$Cr + 1,21Mo + 0,48Si + 0,14Nb + 2,27V + 0,72W + 2,20Ti + 0,21Ta + 2,48Al$	$Ni + (0,11Mn - 0,0086Mn^2) + 24,5C + 14,2N + 0,41Co + 0,44Cu$
Hammar e Svennson	1979	$Cr + 1,37Mo + 1,5Si + 2Nb + 3Ti$	$Ni + 0,31Mn + 22C + 14,2N + Cu$
Welding Research Council WRC 1992	1992	$Cr + Mo + 0,7Nb$	$Ni + 35C + 20N + 0,25Cu$

A quantidade de ferrita, martensita e austenita são normalmente estimadas pela utilização dos diagramas Schaeffler, DeLong, Hull e WRC 1992, visualizados na Figura 2.18.



(a) (b) (c) (d) Figura 2.18. Diagramas de Schaeffler (a), De Long (b), Hull (c), WRC 1992 (d) (58).

O Diagrama de Schaeffler, Figura 2.18(a), é o diagrama mais utilizado, porém não prevê a ação do N como elemento estabilizador da austenita, sendo a ação do N analisada pelo Diagrama de De Long, Figura 2.18(b).

A adição de Co, entre outros elementos, modifica o comportamento da estabilização da austenita, e sua influência é analisada pelo Diagrama de Hull, Figura 2.18(c), o qual permite analisar o efeito de uma maior quantidade de elementos de liga na formação da ferrita δ que os diagramas de Schaeffler e DeLong. A influência do Mn na formação da martensita também pode ser analisada pelo Diagrama WRC1992, (59,60) Figura 2.18(d).

Dentre as diferentes microestruturas observou-se que as ligas austeníticas e martensíticas são as que apresentaram maior resistência à cavitação (33). Neste trabalho observou-se que a liga mais resistente apresentava estrutura martensítica revenida com elevada quantidade de carbono, com perda de volume de material de 0,10mm³ em 5 horas, sendo sua maior resistência atribuída à elevada quantidade de carbonetos e a matriz de maior dureza.

Das ligas austeníticas a mais resistente foi a do tipo Hadfield, com $0,48\text{mm}^3$ de perda em 5 horas, devido ao maior endurecimento por deformação verificado nesta liga.

As ligas ferríticas apresentaram um comportamento à cavitação muito inferior às demais, principalmente devido a maior resistência da estrutura CCC às elevadas taxas de deformação impostas durante a erosão por cavitação (33).

As ligas mais resistentes à cavitação analisadas neste trabalho, não são adequadas para os processos de revestimento por soldagem, pois, a elevada quantidade de carbono nas ligas martensíticas e Hadfield, limitam a sua utilização.

Dois estudos de Simoneau, desenvolvidos em 1986 e 1988, avaliaram o comportamento à cavitação de diferentes ligas inoxidáveis, Figura 2.19 (35,36). Estes estudos indicaram que a perda de massa, em ensaio ultra-sônico, varia com a microestrutura, porém, a composição química tem um fator muito importante na resistência à cavitação destas ligas.

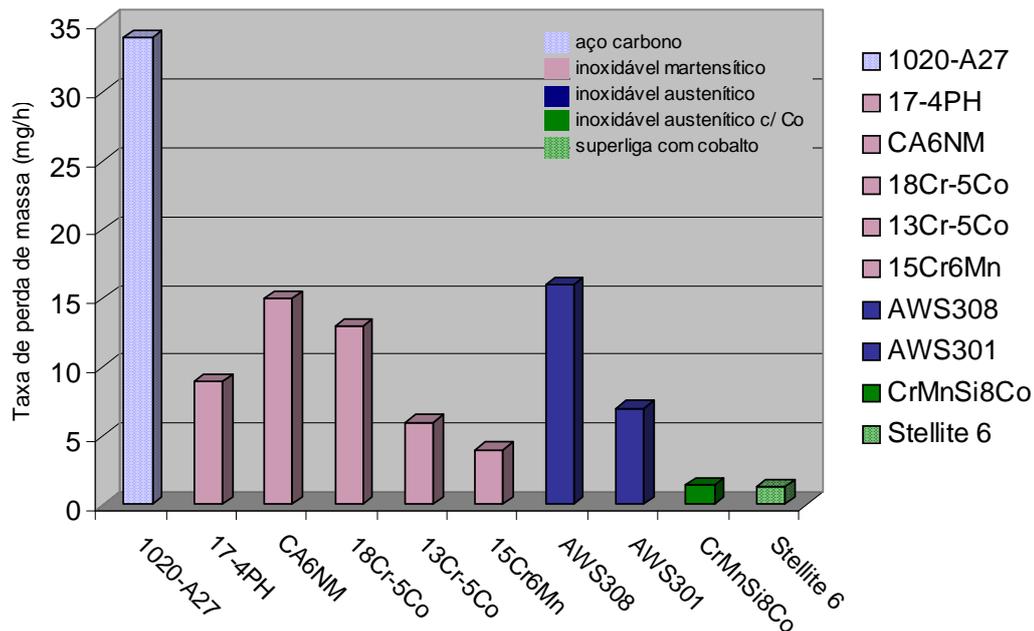


Figura 2.19. Comparação da resistência à cavitação para diferentes microestruturas (35).

Em relação às ligas martensíticas, observou-se que a substituição do Ni, da liga CA6NM, 13Cr-4Ni, pelo Mn na liga 13Cr6Mn, promoveu uma melhora significativa na resistência à cavitação. As ligas inoxidáveis austeníticas também apresentaram variação de comportamento à erosão, mesmo com pequenas

variações de composição química. A liga do tipo AWS308, com 19Cr e 9Ni, apresentou maior perda de massa que a da liga AWS301, 17Cr e 7Ni (35,36).

A variação na resistência à cavitação entre estas ligas foi atribuída à variação na relação Cr_{eq} e Ni_{eq} destes aços. A diminuição nos valores de Cr_{eq} e Ni_{eq} permitiria um aumento no endurecimento por deformação da liga AWS301, melhorando a sua resistência à cavitação. Esta variação também permitiu uma modificação no modo de solidificação e nas fases presentes no final do ensaio, com formação de ferrita δ na liga AWS308. Aços inoxidáveis de estrutura duplex (austenita γ e ferrita δ) apresentam o início da erosão na fase ferrítica, sendo a taxa de erosão nesta fase maior que durante a erosão da fase austenítica, reduzindo a resistência da liga à cavitação (46,61).

Além da influência da microestrutura formada, o conhecimento da relação entre Cr_{eq} e Ni_{eq} pode ser utilizado como critério de avaliação da resistência à cavitação de ligas inoxidáveis. Rao e Kung, 1987, observaram que as ligas que apresentavam melhor comportamento à cavitação tinham estrutura monofásica austenítica e valores da relação $Cr_{eq}/(Cr_{eq} + Ni_{eq})$ entre 0,4 e 0,7. A Figura 2.20 ilustra a variação da resistência à cavitação de diferentes ligas inoxidáveis com a relação $Cr_{eq}/(Cr_{eq} + Ni_{eq})$ (61).

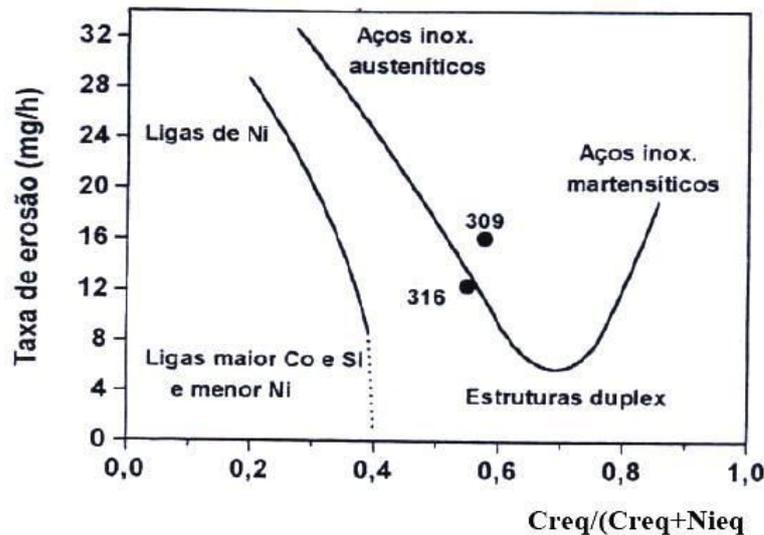


Figura 2.20. Taxa de erosão por cavitação para diferentes relações $Cr_{eq}/(Cr_{eq} + Ni_{eq})$ (61).

A limitação desta avaliação está em não incluir as modificações impostas por diferentes elementos de ligas na EFE. Co, Mn e Ni são elementos estabilizadores da

austenita, porém, em relação à EFE, podem elevar a EFE, Ni, ou reduzir, Mn e Co (35).

2.2.2. Ligas inoxidáveis austeníticas com cobalto

O elevado custo e problemas de soldabilidade das ligas base Co, Stellite 6 e Stellite 21, diminuem a sua aplicabilidade, apesar de sua elevada resistência à cavitação, Figura 2.19. O fato do Co, Mn e Si diminuírem a EFE em ligas inoxidáveis, facilitando a transformação de fase induzida por deformação, levaram ao desenvolvimento dos aços inoxidáveis austeníticos com cobalto (35).

Na Figura 2.21 a perda de massa nos aços inoxidáveis austeníticos com Co apresentaram propriedades semelhantes à das ligas Stellite 6 e 21, enquanto que nos aços inoxidáveis austeníticos sem Co e Mn a perda está entre 4,3 e 17mg/h (35,36).

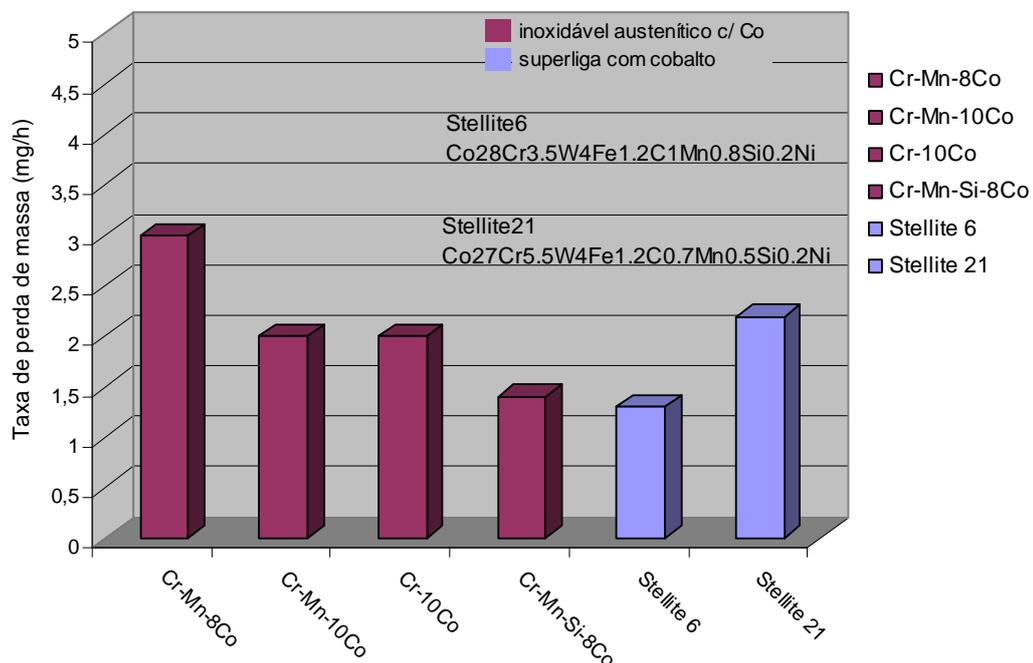


Figura 2.21. Comparação da resistência à cavitação para diferentes ligas com cobalto (35).

Nas ligas com Co maiores teores de N e Cr e menores teores de Si apresentam uma redução no tempo de incubação de 19 para 12 horas e um

aumento na taxa de perda de massa, de 0,45 para 0,75mg/h, paralelamente à redução na resistência à cavitação observou-se a menor formação de martensita ϵ e α' durante o ensaio de cavitação acelerada (62).

2.2.3. Ligas NiTi e ligas com Memória de Forma

Além da formação de maclas e martensita por deformação, observada nas ligas inoxidáveis com cobalto, uma outra propriedade interessante para a melhoria na resistência à cavitação é a pseudoelasticidade.

A pseudoplasticidade é observada em ligas NiTi e Fe-Mn-Cr-Si-Ni, sendo estas conhecidas como ligas de memória de forma, ou *shape memory alloys*, SMA. As ligas com memória de forma apresentam este nome, devido à capacidade de retornar a forma inicial, após deformação plástica, através de um ciclo térmico de aquecimento apropriado.

A pseudoelasticidade é o efeito que alguns materiais apresentam de elevar a capacidade de deformação elástica com a transformação de fase. Esta propriedade ocorre devido à formação de martensita ϵ com capacidade de retornar à estrutura austenita γ , depois de cessado o esforço mecânico (42). Como podem ser observadas, as ligas com memória de forma apresentam características semelhantes às ligas resistentes à cavitação com cobalto, motivando o estudo destas ligas para a área de revestimentos resistentes à cavitação.

Diversos trabalhos com estas ligas têm verificado a elevada resistência à erosão por cavitação, resultados atribuídos a pseudoelasticidade, além da baixa EFE e transformação martensítica por deformação (7,31,64-68).

Na Figura 2.22 são visualizados os perfis de perda de massa das ligas NiTi e NiAl com diferentes ligas inoxidáveis martensítica, austenítica, duplex e ligas base Co, , entre outras.

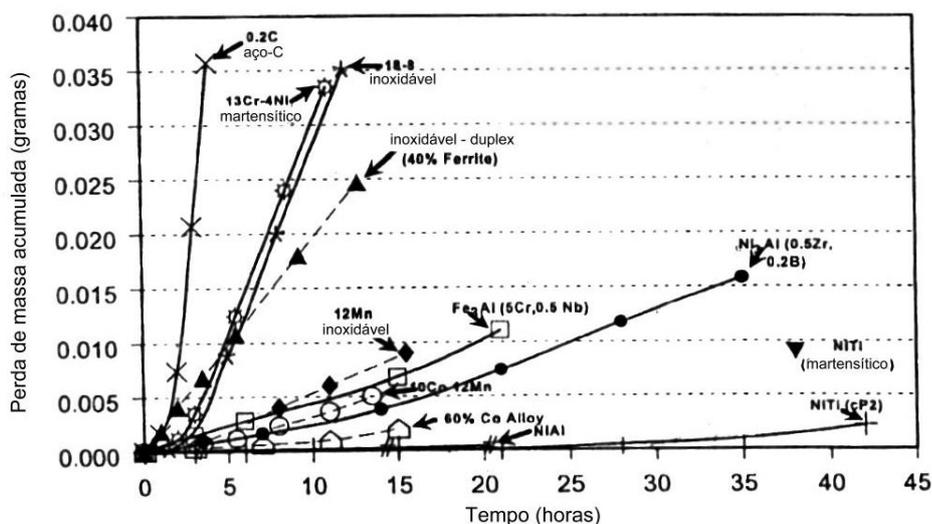


Figura 2.22. Comparação da resistência à cavitação das ligas NiTi e NiAl (64).

Entretanto, as ligas NiTi tem restrições à sua utilização devido ao elevado custo e dificuldades de processamento, como tratamentos térmicos e termomecânicos complexos, que dificultam seu uso na forma de revestimentos. As ligas Fe-Mn-Cr-Si-Ni também apresentam propriedades de memória de forma, com as vantagens destas ligas serem processadas mais facilmente, incluindo a possibilidade de serem soldadas (11,45,64,69).

2.2.4. Ligas Fe-Mn-Cr-Si resistentes à cavitação

O efeito de memória de forma das ligas Fe-Mn ocorre devido à transformação induzida por deformação da estrutura austenita- γ em martensita- ϵ , estas estruturas apresentam arranjo atômico idêntico nos planos $\{111\}_{\text{CFC}}$ e $\{0001\}_{\text{HC}}$, e a transformação ocorre nestes planos na direção $(a/6) \langle 112 \rangle$ (49).

Conforme citado em (70), o efeito de memória de forma, em ligas base Fe, foi descoberto por Enami, 1975, que observou deformação reversível em uma liga Fe18Mn, posteriormente Sato et al, 1982, obteve um efeito de memória de forma completo, em uma estrutura monocristalina da liga Fe30Mn1Si. Otsuka et al., 1990, desenvolveram um sistema Fe-Mn-Si com propriedades de memória de forma em composições que variam de 28 a 33% de Mn, e aproximadamente 6% de Si.

Posteriormente Li e Dunne, 1997, propuseram ligas resistentes à corrosão com propriedades de memória de forma, com adições de Cr e Ni (45,70,71).

As propriedades de memória de forma, em ligas Fe-Mn-Si, ocorrem devido à resistência da matriz austenítica γ às tensões formadas ao redor da ponta da martensita ϵ , formada durante a deformação (70). Observou-se que adições controladas de elementos formadores de nitretos e carbonetos com posterior tratamento termomecânico produzem precipitados finos, na ordem nanométrica, que elevam a resistência da matriz austenítica e diminuem o tamanho de grão, favorecendo o efeito de memória de forma em ligas Fe-Mn-Si (72-75).

As características microestruturais das ligas Fe-Mn-Cr-Si, como elevada resistência à deformação da austenita γ , baixa EFE, pseudoelasticidade e transformação de fase induzida por deformação, motivaram estudos da resistência à cavitação das ligas SMA Fe-Mn-Si (7,66,76) e Fe-Mn com adições de Al e N (5,8,53). Onde se observou que as ligas Fe-Mn e SMA Fe-Mn-Si apresentavam melhor resistência à cavitação que as ligas inoxidáveis comerciais, como CA6NM e AISI304.

Estes resultados indicaram que as ligas Fe-Mn apresentaram resistência à cavitação, aproximadamente 7 vezes superior que do aço inoxidável martensítico CA6NM e entre 5 e 20 vezes superior à de algumas ligas inoxidáveis austeníticas estudadas (66,76). Ensaio de cavitação acelerada em amostras de liga Fe-Mn-N e aço inoxidável martensítico, CA6NM indicaram que a resistência à cavitação da liga Fe-Mn-N austenítica é pelo menos 8 vezes superior à do aço inoxidável CA6NM, enquanto que a liga Fe-Mn-N bifásica, apresentou uma resistência 5 vezes superior à da liga CA6NM (53).

2.3. Aspersão Térmica

2.3.1. Características Gerais

Basicamente, a aspersão térmica consiste de um grupo de processos, por meio dos quais se deposita, sobre uma superfície previamente preparada, camadas de materiais metálicos ou não metálicos.

Nos processos de aspersão térmica, os materiais de deposição são fundidos, ou aquecidos, por uma fonte de calor gerada no bico de uma pistola. A fonte de calor pode ser combustão de gases, arco elétrico ou plasma, imediatamente após a fusão, o material finamente atomizado, é acelerado por gases sob pressão contra a superfície a ser revestida, atingindo-a no estado fundido ou semi-fundido. Ao se chocarem contra a superfície, as partículas achatam-se e aderem-se ao material base, assim como sobre as partículas já existentes, originando-se assim uma camada de estrutura tipicamente lamelar. Essas camadas são constituídas de pequenas partículas achatadas, contendo inclusões de óxidos, vazios e porosidade (77). A Figura 2.23 ilustra esquematicamente as principais características do revestimento obtido por aspersão térmica.

Geralmente nos processos de aspersão térmica, as distâncias de projeção das partículas variam de 100 até 300 mm. Para se obter uma aderência adequada ao substrato o revestimento deve ser adequadamente preparado através do jateamento abrasivo, permitindo com isso, obter um substrato limpo, rugoso e que promova o ancoramento mecânico das partículas no momento do impacto.

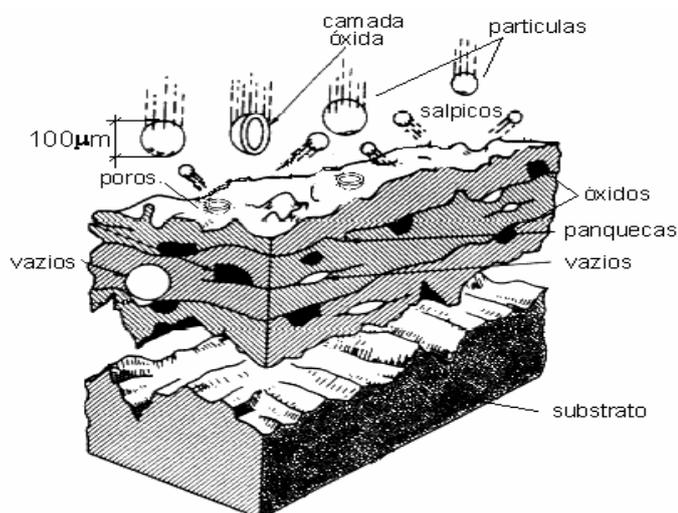


Figura 2.23. Características da formação da camada depositada por aspersão térmica (13).

Os processos de aspersão térmica de maior utilização industrial são classificados em função dos métodos de geração da energia, podendo ser elétrica ou combustão, Figura 2.24.

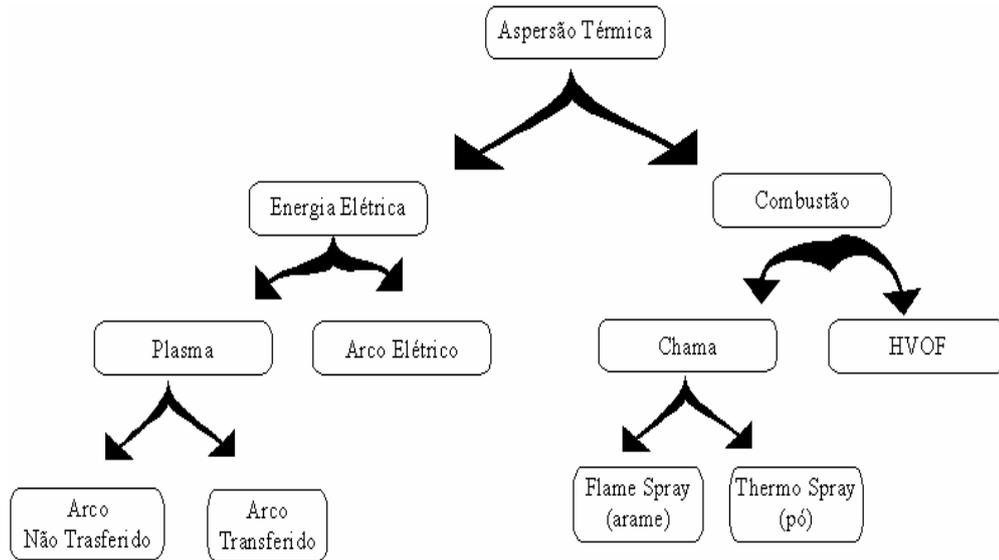


Figura 2.24. Classificação dos processos de aspersão térmica (13).

2.3.2. Preparação da superfície para aspersão térmica

Para garantir a aderência adequada dos revestimentos ao substrato, deve-se preparar a superfície para permitir que as partículas projetadas no momento do impacto fiquem totalmente aderidas e livres de impurezas residuais. Esta preparação da superfície consta de três etapas (78):

- 1) Limpeza ao metal branco, tipo Sa3, descrita na norma SIS-05.5900-1967 - Padrões visuais para preparo de superfície de aço carbono para pintura (obtida por processos químico, térmico ou mecânicos).
- 2) Rugosidade da superfície (obtida pelos processos de jateamento abrasivo ou mecânicos).
- 3) Pré-aquecimento pode ser realizado para melhorar a aderência das partículas, podendo ser realizado por chama externa ou chama da própria pistola de aspersão.

2.3.3. Aspersão térmica a arco elétrico, *arc spray process*, ASP, e propriedades

A aspersão térmica a arco elétrico, *arc spray process*, ASP, é normalmente utilizada para conferir proteção contra corrosão e desgaste (79). A Figura 2.25 ilustra esquematicamente a ponta de uma pistola de aspersão por arco elétrico ASP.

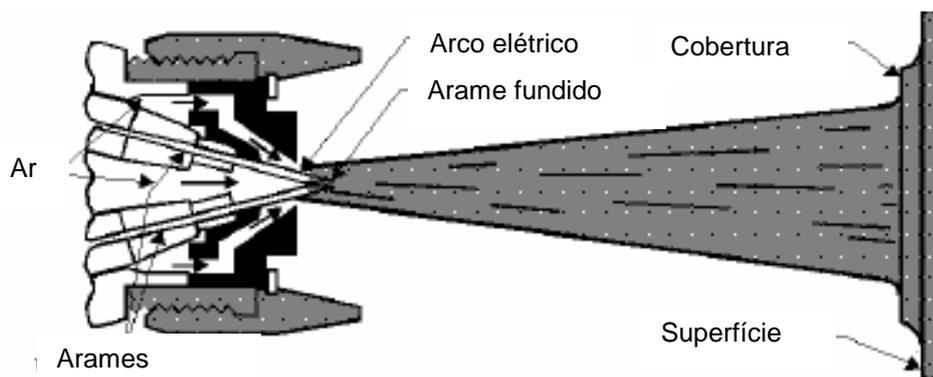


Figura 2.25. Descrição esquemática do processo de aspersão térmica por arco elétrico (28).

O processo de aspersão ASP é um processo de revestimento eficiente e economicamente importante, com uma elevada variedade de aplicações na indústria. Alguns dos principais pontos positivos são a facilidade de operação e o baixo custo dos arames para a deposição, além de obter níveis de aderência melhores que a aspersão térmica por chama (80).

No processo de deposição ASP, o arco voltaico funde o metal, que é continuamente alimentado pelos arames, sendo então destacado e projetado pelo ar-comprimado, ou gás inerte sob alta pressão, em direção ao substrato. O gás sob alta pressão é responsável pela fragmentação da massa fundida e formação das gotas no momento do arco elétrico. Durante a projeção, as gotas são continuamente fragmentadas, dependendo de suas dimensões iniciais e pressão do gás de transporte (80).

No momento do impacto estas gotas deformam-se gerando as lamelas metálicas do revestimento aspergido. Além da presença de lamelas deformadas, a aspersão térmica a arco elétrico caracteriza-se pela presença de óxidos, formados

ao redor das partículas projetadas, poros e vazios, que são formados dentro das lamelas e entre as lamelas, assim como salpicos e gotas pré-solidificadas,

A Figura 2.26 ilustra uma microestrutura típica de um revestimento depositado por aspersão ASP.

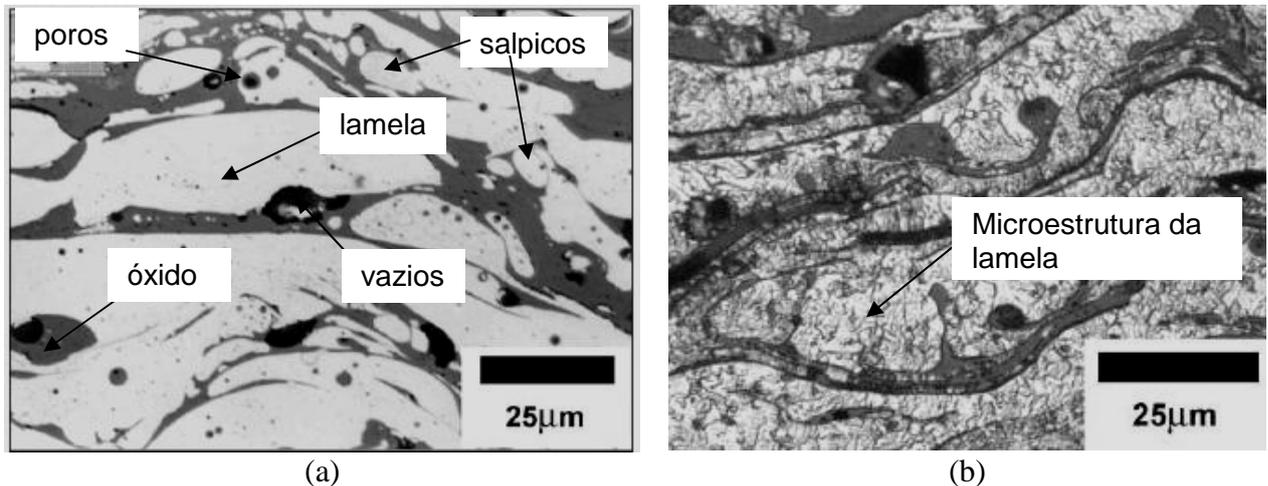


Figura 2.26. Microestrutura típica de um revestimento ASP de uma liga aço-C, (a) sem ataque químico, (b) com ataque de Nital 2% (81).

A microestrutura do interior da lamela aspergida de uma liga Fe-0,8%C é visualizada na Figura 2.26(b). A microestrutura lamelar é constituída de grãos muito refinados em virtude da elevada taxa de resfriamento, aproximadamente $2 \times 10^{50} \text{C/s}$ (83).

A fase metálica também pode estar presente na forma de gotas pré-solidificadas e salpicos, e sua formação pode reduzir a aderência e a coesão entre as lamelas, afetando as propriedades dos revestimentos (82-85).

Estas estruturas são formadas devido à instabilidade da partícula durante a projeção ou no momento do impacto e depende basicamente da tensão superficial das gotas, velocidade, dimensão e estado de oxidação das partículas, além da temperatura do substrato (84).

A porosidade e as dimensões dos poros também foram alteradas pela morfologia das lamelas, onde se observou uma redução na porosidade e nas dimensões dos poros com o aumento da temperatura do substrato e da velocidade das partículas, devido a melhor molhabilidade das partículas, melhorando a adesão do revestimento ao substrato (85).

Além da porosidade, a presença dos óxidos interlamelares é característica de revestimentos aspergidos. Os óxidos são formados pela reação do metal com o oxigênio e podem ser intralamelares, presentes no interior das lamelas, e interlamelares, ao redor das lamelas podendo influenciar a composição das fases, microestrutura e propriedades, portanto, a performance do revestimento, citado por (84).

A presença de óxidos altera significativamente as propriedades do revestimento aspergido em relação aos materiais sólidos. Uma elevada concentração de óxidos pode reduzir a ductilidade, tenacidade, soldabilidade e conformabilidade dos revestimentos, assim como afetar as transformações de fase, tensões residuais e propriedades mecânicas do revestimento (83,84, 86,87).

2.3.4. Processo de oxidação de revestimentos ASP

Os óxidos presentes nos revestimentos ASP podem ser formados nos três momentos do processo de deposição: no arco voltaico, durante a projeção, ou entre os passes de deposição (88). A formação dos óxidos é importante para a proteção das partículas metálicas, sendo que os óxidos devem apresentar elevada aderência às partículas e resistência para suportar o impacto das partículas com a superfície (87).

Os tipos de óxidos e a sua fração volumétrica são muito influenciados pela composição química do material, assim como diâmetro, temperatura e velocidade das partículas projetadas durante a deposição (89).

Em relação à composição química, a avaliação dos óxidos formados pode ser estudada utilizando-se o Diagrama de Ellingham. Este diagrama indica a estabilidade relativa dos óxidos formados a partir da variação da energia livre de Gibbs com a temperatura, Figura 2.27, onde a menor variação de energia livre de Gibbs indica a ordem preferencial de formação dos óxidos em um revestimento aspergido.

Em relação ao diâmetro médio das partículas, observa-se uma redução na quantidade de óxidos formados com o aumento no diâmetro, pois há uma diminuição da relação área superficial/volume. A distribuição do tamanho de partículas é

determinada pela quebra das partículas fundidas no arco voltaico e durante a projeção destas até o momento do impacto (81, 84,86,90).

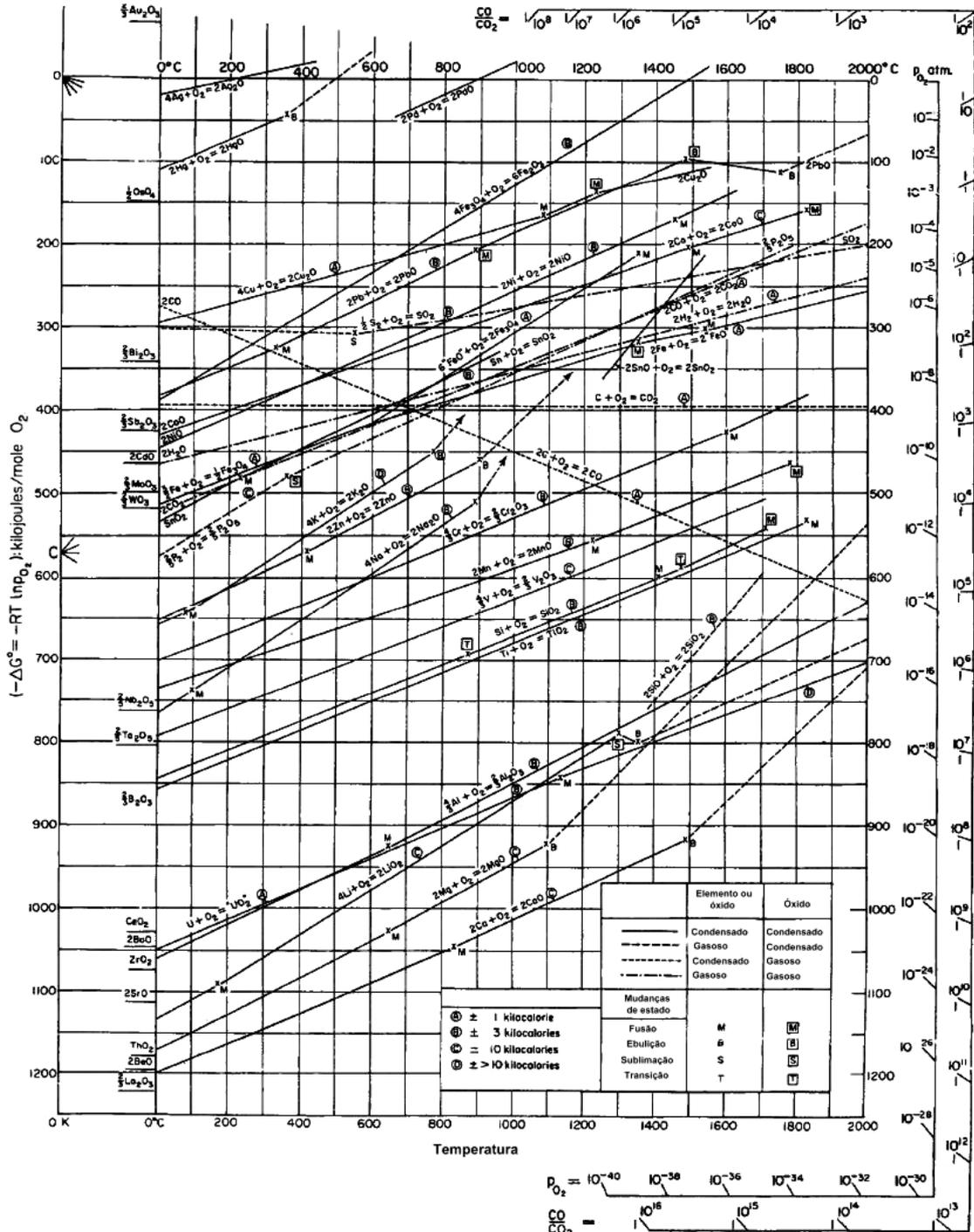


Figura 2.27. Diagrama de Energia Livre de Gibbs, ou Diagrama de Ellingham (26).

A temperatura das partículas também é um fator controlador do comportamento da oxidação durante a projeção. Sendo observado um aumento da fração de óxidos com o aumento da temperatura (81,83,87).

2.3.5. Influência das variáveis de processo

As variáveis de processo, tais como: tensão e corrente do arco, taxa de alimentação, pressão e tipo do gás de arraste e distância de deposição, podem alterar tanto a distribuição do tamanho de partículas, quanto a temperatura e a velocidade da partícula, e conseqüentemente as suas propriedades (81,83, 84).

A adoção de ar-comprimado, como gás de arraste, assim como o aumento da tensão do arco, pode acarretar um aumento na temperatura das partículas projetadas. Isto ocorre devido ao aumento da oxidação das partículas projetadas e aumento da energia do arco, associada a redução do diâmetro das partículas projetadas com maior tensão do arco, respectivamente, como pode ser observado na Figura 2.28 (81,83).

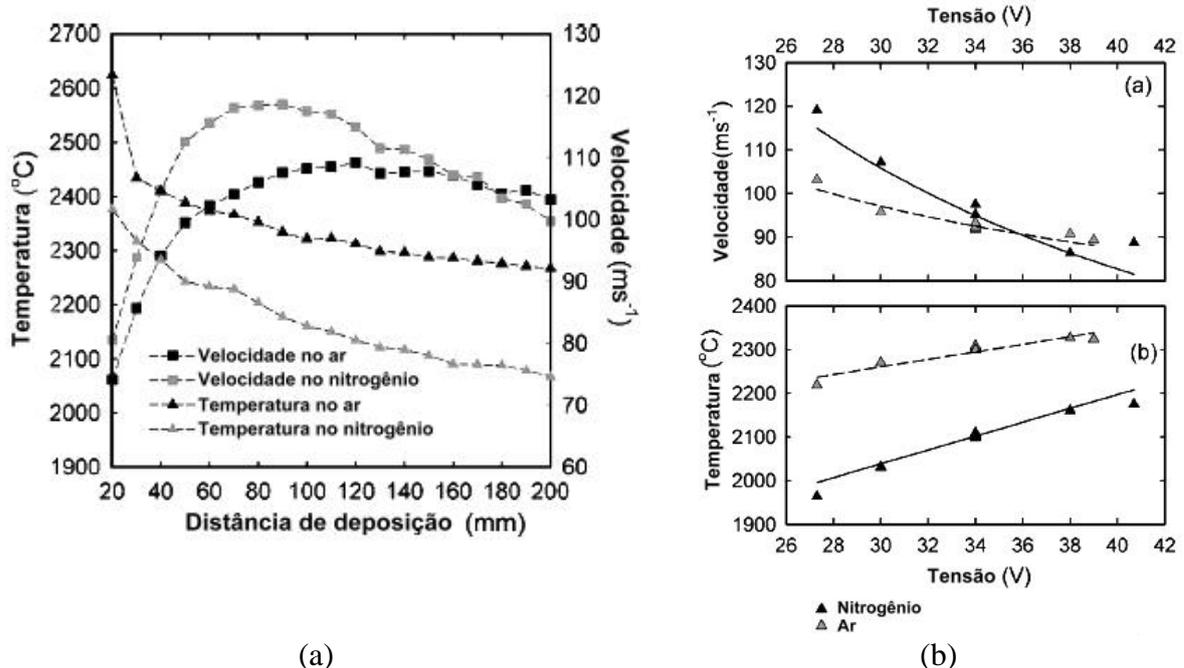


Figura 2.28. Variação da temperatura e velocidade das partículas com o gás de arraste e distância de deposição (a), e tensão do arco voltaico (b) (83).

Alterações nos valores da taxa de alimentação não promovem mudanças significativas na temperatura, Figura 2.29(a), enquanto que o aumento da pressão de deposição reduz a temperatura das partículas, devido à maior troca térmica entre as partículas e o gás, sendo esta redução mais sensível, quando se utiliza nitrogênio como gás de arraste devido a menor oxidação, Figura 2.29(b) (83).

O aumento da pressão do gás de arraste promove uma maior quebra das partículas durante no arco voltaico e durante a projeção, elevando a área-superficial das partículas e aumentando a oxidação desta. O aumento da pressão do gás de arraste também promove um aumento significativo da velocidade das partículas, Figura 2.29(b), devido principalmente ao aumento da velocidade do gás de arraste (80,81,83). Os demais parâmetros alteram a velocidade das partículas, principalmente devido as mudanças no diâmetro médio das partículas. O aumento da tensão do arco, por exemplo, reduz o diâmetro das partículas, reduzindo suas velocidades de projeção devido a menor energia cinética destas, facilitando a sua desaceleração, Figura 2.28(b) (83).

Maiores valores de taxa de alimentação promovem uma redução na velocidade das partículas, pois produzem uma maior taxa de alimentação do arame, elevando o diâmetro das gotas, precisando assim, de uma maior energia cinética para a sua aceleração Figura 2.29(a) (83). Não é observado redução na oxidação das partículas em virtude da maior formação de salpicos com o aumento do diâmetro médio das partículas (84).

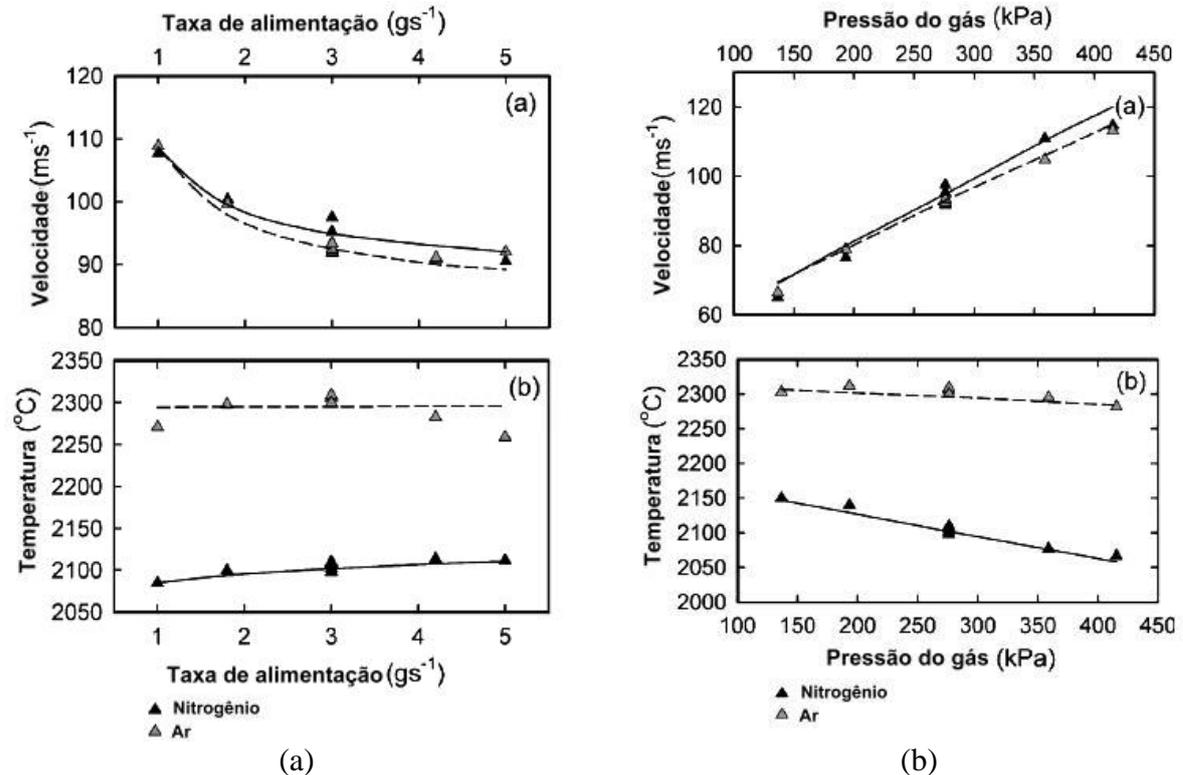


Figura 2.29. Variação da temperatura e velocidade das partículas com a pressão e taxa de alimentação (83).

2.3.6. Resistência à cavitação de revestimentos aspergidos

A aplicação de revestimentos aspergidos para a proteção de equipamentos contra o desgaste erosivo por cavitação tem sido motivada pelas seguintes características (1,28):

- 1) facilidade de deposição,
- 2) não induzir ciclos térmicos no substrato,
- 3) não promover diluição do substrato, mantendo a composição química da liga depositada.

O reparo de superfícies cavitadas por aspersão térmica foi considerado viável, obtendo custos 3 vezes inferiores ao do mesmo trabalho realizado por soldagem, e com um tempo de aplicação menor (28).

Diversos trabalhos de ensaio de cavitação acelerada têm sido realizados em revestimentos aspergidos com o intuito de se analisar a sua resistência. Observou-se que os revestimentos mais resistentes são depositados por HVOF (*high velocity*

oxi-fuel), nos quais o melhor comportamento tem sido atribuído a maior energia cinética das partículas projetadas, promovendo maior coesão entre as lamelas (19,22,24,91 -94).

Em geral, os revestimentos aspergidos não apresentam resistência à cavitação superior a materiais sólidos, porém, com os avanços obtidos nos equipamentos de deposição e nos materiais utilizados nos revestimentos, foi possível melhorar as propriedades dos revestimentos aspergidos possibilitando resistência à cavitação superior a algumas ligas soldadas (28,91-94).

O processo de deposição por HVOF obteve uma perda de massa utilizando a liga AWS316L de 6,8mg/h, contra 2,3mg/h da liga Stellite 6 e 1,3mg/h da liga de NiCrAlY, enquanto revestimentos soldados por eletrodo revestido apresentam uma perda de massa de 7,5mg/h, para a liga AWS309L e de 6,0 e 0,5mg/h para as ligas AWS316L e inoxidável austenítica com cobalto (92).

Os revestimentos depositados por aspersão a arco ASP, apresentaram valores de perda de massa entre 9,0 e 21,7mg/h, indicando que mesmo os revestimentos depositados por aspersão ASP podem apresentar resistência à cavitação equivalente a alguns revestimentos soldados (92).

A perda de massa de revestimentos aspergidos, Figura 2.30, ocorre devido à quebra dos óxidos entre as lamelas, onde a presença de poros e fases frágeis acelera o fenômeno de perda de massa. Revestimentos aspergidos não apresentam período de incubação (19,92,93).

A resistência à cavitação de revestimentos aspergidos é controlado principalmente pela resistência e coesão dos óxidos interlamelares. Conforme descrito anteriormente a ruptura dos óxidos ocorre de maneira frágil, sendo assim, a medição da sua resistência à fratura pode ser realizada através de técnica de medição de tenacidade à fratura K_{IC} por indentação.

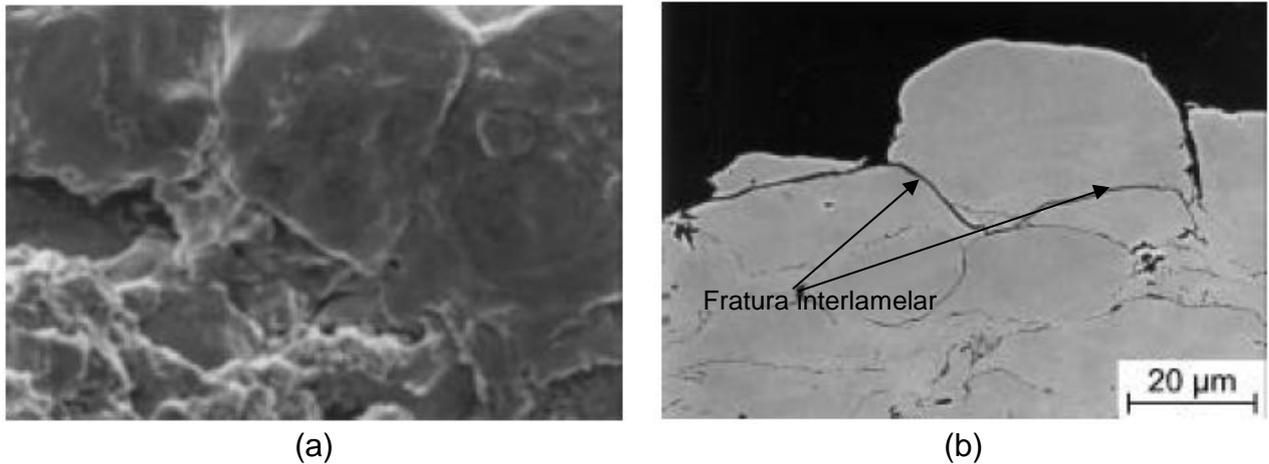


Figura 2.30. Ruptura dos óxidos e perda de massa pela remoção das lamelas (92).

A resistência à cavitação de revestimentos do tipo WC+Co pode ser correlacionada com a tenacidade à fratura da região interlamelar medida por indentação, Figura 2.31 (19,22).

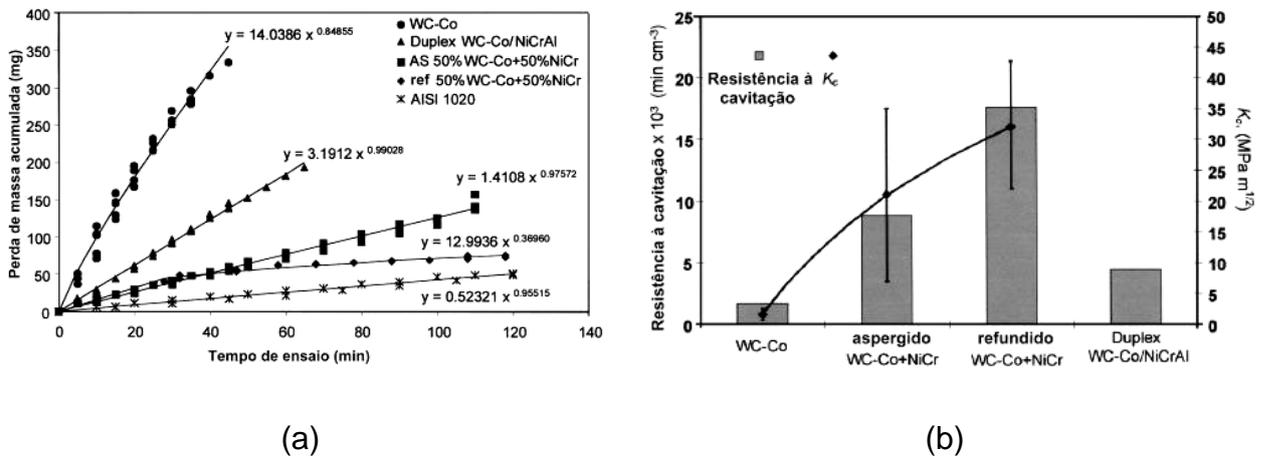


Figura 2.31. (a) Perda de massa acumulada por tempo de ensaio de cavitação, (b) Variação da resistência à cavitação com a tenacidade à fratura K_c (22).

2.4. Processo de refusão de ligas aspergidas

Diversas técnicas de refusão têm sido aplicadas para alterar a camada depositada, uma das finalidades é a de eliminar a presença dos óxidos interlamelares e poros, assim como permitir uma melhora na aderência do revestimento ao substrato, promovendo união metalúrgica e melhorando as propriedades à cavitação significativamente (10,12,16,17,22,68,95).

O processo de refusão empregado pode alterar a microestrutura do revestimento aspergido, modificando a morfologia, distribuição, tamanho e porcentagem dos diferentes microconstituintes, Figura 2.32 (95).

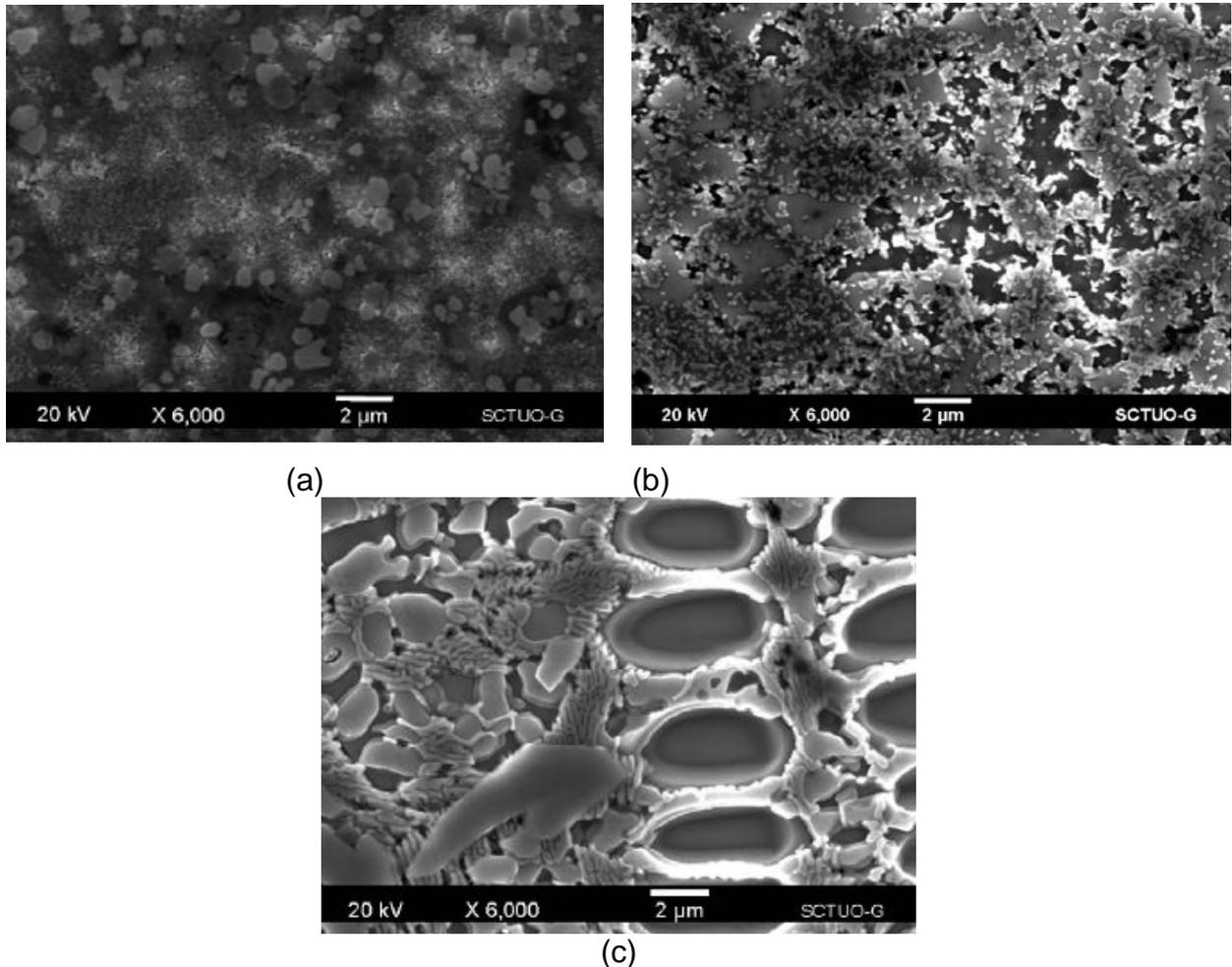


Figura 2.32. Revestimentos NiCrBSi, depositados por aspersão e refundidos. (a) como aspergido, (b) aspergido e refundido por chama, (c) aspergido e refundido por laser (95).

Além das modificações impostas pela mudança no processo de refusão utilizado, observa-se também que os parâmetros de refusão são muito importantes para as propriedades obtidas. Hiraga, et al., 1999 estudaram o comportamento à cavitação de revestimentos NiTi, depositados por aspersão a plasma spray, e refundidos por laser sobre substratos de Ti6Al4V (17). Estes autores observaram que maiores densidades de energia promoveram uma maior resistência à cavitação, correlacionando com a maior homogeneidade química obtida com o aumento na energia do processo de refusão por laser, Figura 2.33.

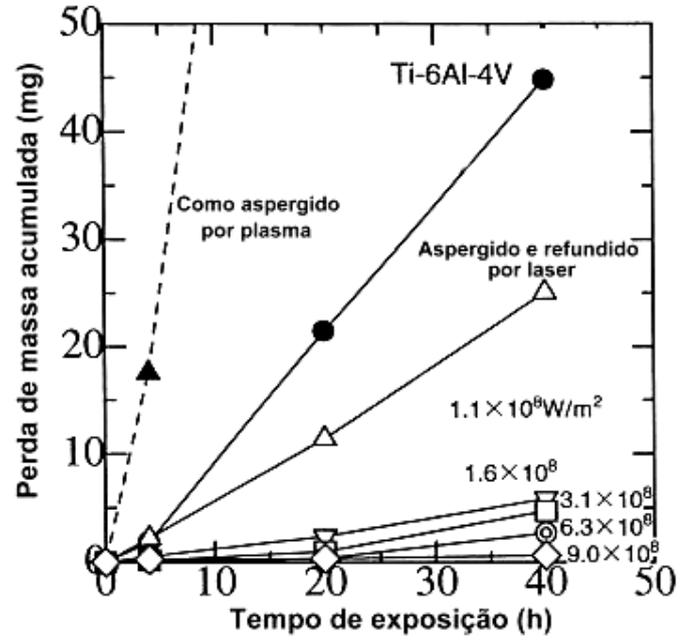


Figura 2.33. Variação da resistência do revestimento aspergido NiTi, com a variação da energia do processo de refundimento (17).

3. Desenvolvimento das Ligas Experimentais

3.1. Definições teóricas utilizados no desenvolvimento das ligas experimentais

A definição da composição química das ligas desenvolvidas, para a fabricação dos arames tubulares, foi baseada em algumas propriedades encontradas em ligas resistentes à cavitação depositadas por soldagem. Neste trabalho procurou-se adaptar estes preceitos para obter revestimentos resistentes à cavitação depositados por aspersão térmica, tanto para a condição aspergida como para a condição refundida. Durante a definição da composição química das ligas Fe-Mn-Cr-Si buscou-se:

1. Alterar os óxidos formados: pretende-se modificar o comportamento à oxidação das partículas durante a deposição através da variação na composição química das ligas, variando-se a concentração dos elementos Si, Cr e Mn e adicionando-se Ni. A alteração da oxidação das partículas é um fator de modificação da morfologia das lamelas, microestrutura, dureza, e conseqüentemente resistência à cavitação das ligas aspergidas;
2. Diminuir os valores da EFE: a variação dos elementos de liga possibilita alterar a EFE e por conseqüência os mecanismos de deformação. Com a diminuição da EFE pretende-se produzir uma estrutura austenítica com capacidade de formar martensita ϵ por deformação. Pretende-se também analisar a influência desta característica na resistência à cavitação das ligas aspergidas antes e após refusão;
3. Altera a relação $Cr_{eq}/(Cr_{eq}+Ni_{eq})$ das ligas: alterações no valor desta relação podem influenciar as fases presentes e as propriedades das lamelas e conseqüentemente a resistência à cavitação dos revestimentos aspergidos e refundidos. O objetivo inicial será obter estruturas com um valor entre 0,4 e 0,5 para esta relação, com o objetivo de manter uma estrutura monofásica de elevada resistência à cavitação;

4. Obter microestrutura capaz de formar martensita por deformação: serão controladas as adições dos elementos de liga para que ocorra a formação de austenita estável, com temperatura de formação de martensita por deformação, M_{d30} , próxima ou superior a temperatura ambiente, assim como temperatura de formação da martensita M_s e M_α logo abaixo da temperatura ambiente. O aumento da formação de martensita ε por deformação tende a elevar a resistência à cavitação do revestimento.

As ligas a serem pesquisadas foram definidas a partir do método de mistura de três componentes, através do modelo cúbico especial, do tipo centróide simplex. Escolheu-se este método pela possibilidade de formulação de uma menor quantidade de ligas experimentais (96). Somente a variação dos teores de Cr, Mn e Si foram analisados por esta metodologia. Definiu-se a adição de Ni como elemento estabilizador da austenita, substituindo-se os elementos C e N, em apenas uma liga experimental.

Para a utilização deste método realizaram-se as seguintes etapas prévias:

- 1º: Selecionou-se os elementos C, N, Si, Cr, Ni e Mn como elementos de liga, tendo Fe como elemento base. A literatura descreve a forte influência do Si na redução da EFE, do Cr na resistência à corrosão e na sua capacidade de formação de óxidos aderentes, assim como a modificação dos mecanismos de deformação pela variação na concentração de Mn e de oxidação a altas temperaturas pela ação do Ni. Optou-se por não modificar a variação no teor de Ni devido ao aumento na EFE que este elemento representa, mantendo a sua concentração em um nível mínimo para a formação de austenita γ estável.
- 2º: Identificação dos pontos de mínimo e máximo para os elementos nestas ligas. Os pontos definidos foram os seguintes: 3% a 6%, para o Si, 15% a 25% para Mn e 8% a 13% para o Cr, valores em porcentagem em peso.
- 3º. Transformar os pontos de mínimo e máximo de fração em peso, para a forma de pseudocomponentes, estruturando melhor graficamente a distribuição das ligas e auxiliando na definição das composições experimentais (96).

Os pontos de mínimo e máximo foram definidos a partir dos seguintes princípios:

- Silício: a definição dos valores da concentração de Si levou em consideração a diminuição da EFE e a soldabilidade da liga. A adição de Si reduz fortemente a EFE, possibilitando a transformação de fase induzida por deformação. Porém a adição de teores muito acima de 4%, principalmente com a presença de Ni, promovem a formação de fases de baixo ponto de fusão e susceptíveis a formação de trincas. Com a finalidade de se obter um melhor balanço entre estas características determinou-se um limite máximo de 6%, valor utilizado em ligas com memória de forma de baixo valor de EFE, e uma adição mínima de 3% valor próximo aos encontrados em ligas austeníticas com Co resistentes à cavitação (35,40,43,58).
- Manganês: a faixa escolhida foi entre 15 e 25%, foi definida com a finalidade de modificar os mecanismos de deformação existentes nas ligas depositadas. Para esta faixa de trabalho o aumento da concentração de Mn tende a reduzir a dureza do revestimento, porém, eleva a capacidade de endurecimento por deformação (98). Os mecanismos de deformação variam de transformação de fase induzida por deformação, para teores de Mn próximo a 15% à formação de maclas para concentrações próximas a 25% (45). Estes valores também são próximos das ligas resistentes à cavitação Fe-Mn-Cr-Si e de ligas com boas propriedades de memória de forma (7,8,43,44,45,53,66).
- Cromo: é um elemento estabilizador da ferrita e contribui com o aumento da dureza por solução sólida substitucional de ligas que apresentam Fe como elemento básico. O Cr tende a diminuir a EFE, sendo que seus efeitos são mais significativos para uma porcentagem em peso de até 9%, acima do qual há uma tendência de elevar a EFE devido a necessidade de redução da quantidade de Si para não formar fase σ (43). Adições mais elevadas de Cr tem o intuito de melhorar a resistência à oxidação das ligas, tanto na condição aspergida, como na condição refundida. Para a condição aspergida, espera-se a formação de óxidos mais aderentes e densos, melhorando a aderência interlamelar dos

revestimentos aspergidos. Na condição como refundida, a intenção é elevar a resistência à corrosão. Com a finalidade de se contrabalançar estas características foi determinado um limite superior de 13% e um limite inferior de 8%, ficando, portanto entre as características de uma liga inoxidável e de uma liga com memória de forma e de ligas Fe-Mn-Cr-Si de elevada resistência à cavitação (7,8,43,44,45,53,66,71).

- Níquel: a adição de Ni tem como objetivo melhorar a resistência à oxidação a elevada temperatura durante a projeção da partícula, assim como estabilizar a austenita. Porém como é conhecido por elevar a EFE, foi utilizado em apenas uma liga experimental, reduzindo-se os teores de C e N para manter o valor do Ni_{eq} desta liga (58,76). A definição da liga que apresentaria a substituição de C e N por Ni foi baseada em trabalhos descritos na literatura, observando-se ligas com baixa EFE e elevada resistência à cavitação (7,45,76).
- Carbono e nitrogênio: adicionou-se carbono e nitrogênio nas ligas Fe-Mn-Cr-Si com a intenção de elevar a dureza da austenita γ , melhorando a resistência à cavitação destas ligas (35,36). Manteve-se um teor de C+N de 0,35%, com a intenção de atingir boa resistência à cavitação e adequada soldabilidade, raciocínio válido principalmente para a condição refundida (29,35).

As relações utilizadas para a transformação de porcentagem em peso para pseudocomponentes são descritas abaixo:

$$x_{Si} = \frac{C_{Si} - 3\%}{(6\% - 3\%)} \quad \text{Equação 3.1}$$

$$x_{Mn} = \frac{C_{Mn} - 15\%}{(25\% - 15\%)} \quad \text{Equação 3.2}$$

$$x_{Cr} = \frac{C_{Cr} - 8\%}{(13\% - 8\%)} \quad \text{Equação 3.3}$$

x_{Si} : fração do pseudocomponente Silício
 C_{Si} : concentração em peso de Silício
 onde: x_{Mn} : fração do pseudocomponente Manganês
 C_{Mn} : concentração em peso de Manganês
 x_{Cr} : fração do pseudocomponente Cromo
 C_{Cr} : concentração em peso de Cromo

Na Tabela 3.1 visualiza-se as composições químicas experimentais formuladas em porcentagem em peso e na forma de pseudocomponentes.

Tabela 3.1. Composição química planejada das ligas experimentais.

Ligas		%C	%N	%Mn	%Cr	%Si	%Ni
SMA_Mn	A	0,10	0,00	20,00	8,00	4,50	5,00
	1	0,15	0,20	20,00	8,00	4,50	
				$X_{Mn}=1/2$	$X_{Cr}=0$	$X_{Si}=1/2$	
	2	0,15	0,20	15,00	8,00	6,00	
				$X_{Mn}=0$	$X_{Cr}=0$	$X_{Si}=1$	
	3	0,15	0,20	15,00	13,00	3,00	
				$X_{Mn}=0$	$X_{Cr}=1$	$X_{Si}=0$	
	4	0,15	0,20	20,00	10,00	3,00	
				$X_{Mn}=1/2$	$X_{Cr}=1/2$	$X_{Si}=0$	
	5	0,15	0,20	15,00	10,00	4,50	
				$X_{Mn}=0$	$X_{Cr}=1/2$	$X_{Si}=1/2$	
	6	0,15	0,20	25,00	8,00	3,00	
				$X_{Mn}=1$	$X_{Cr}=0$	$X_{Si}=0$	
	7	0,15	0,20	18,00	9,50	4,00	
			$X_{Mn}=1/3$	$X_{Cr}=1/3$	$X_{Si}=1/3$		

A representação gráfica da distribuição das diferentes composições químicas das ligas, na forma de seus pseudocomponentes, pode ser visualizada na Figura 3.1.

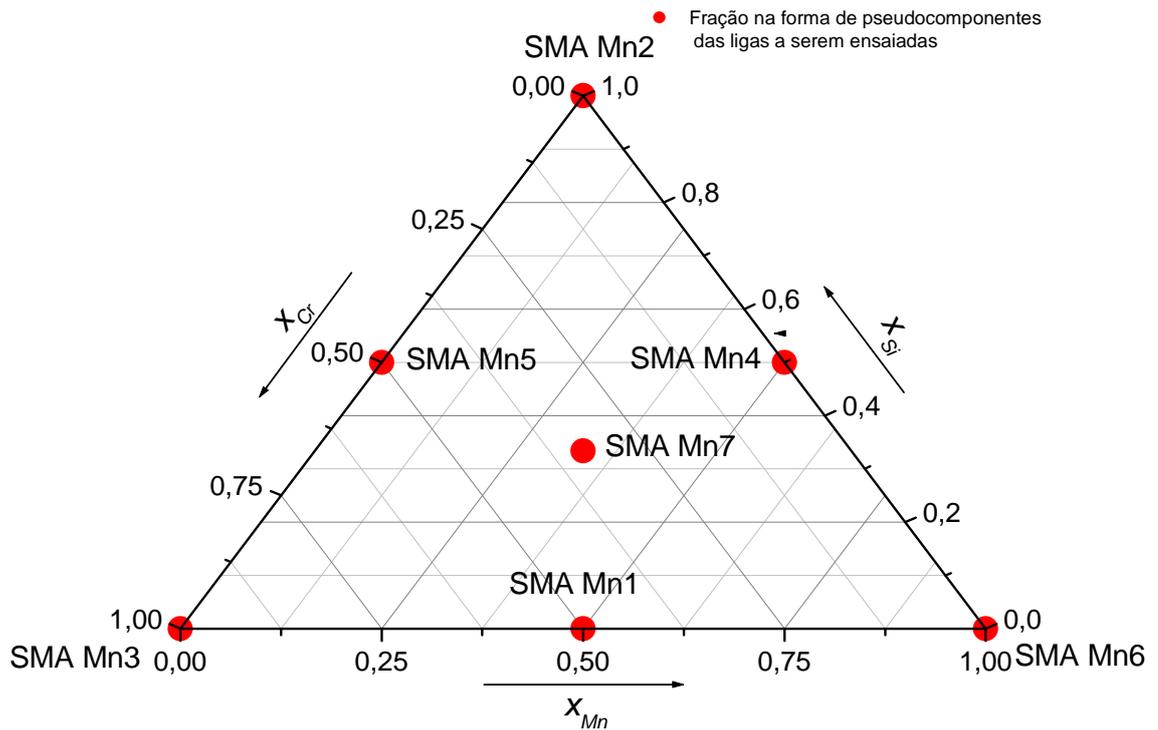


Figura 3.1. Ligas experimentais estudadas na forma de pseudocomponentes.

3.2. Previsão das fases formadas, Cr_{eq} e Ni_{eq} , EFE e temperaturas de transformação martensítica das ligas propostas

As fases formadas nos revestimentos propostos foram analisadas através dos Diagramas de Schaeffler, Figura 3.2, Hull, Figura 3.3 e WRC1992 modificado por Kotecki, Figura 3.4.

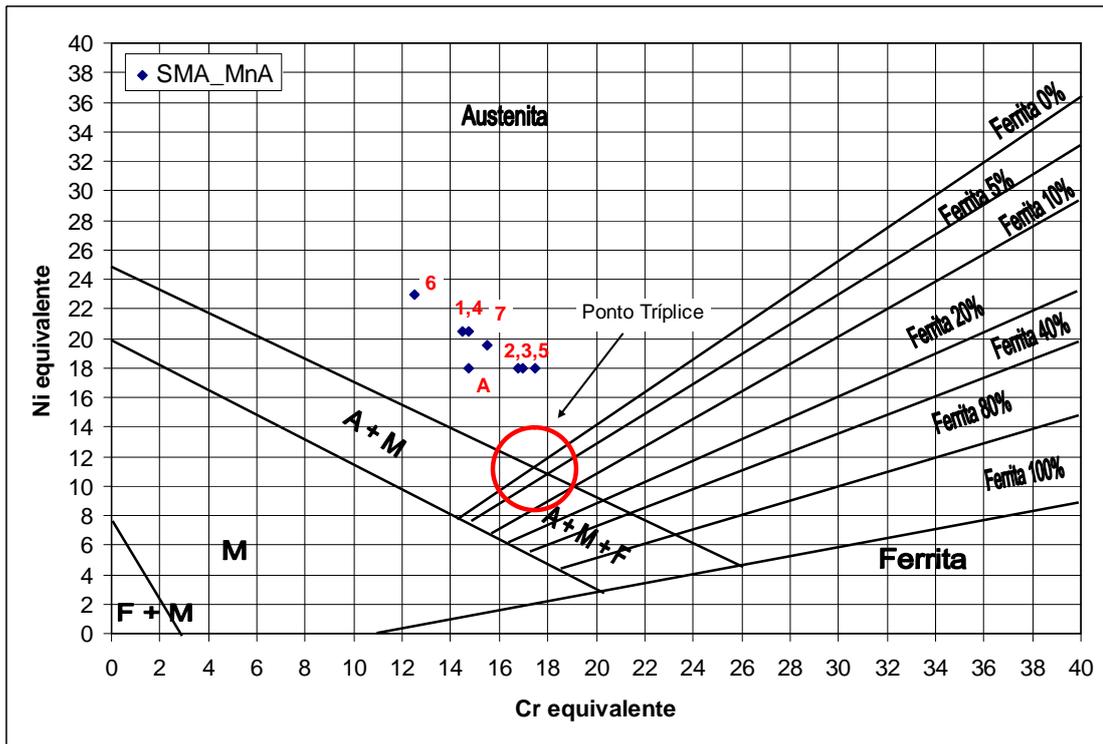


Figura 3.2 Ligas experimentais planejadas, Diagrama de Schaeffler.

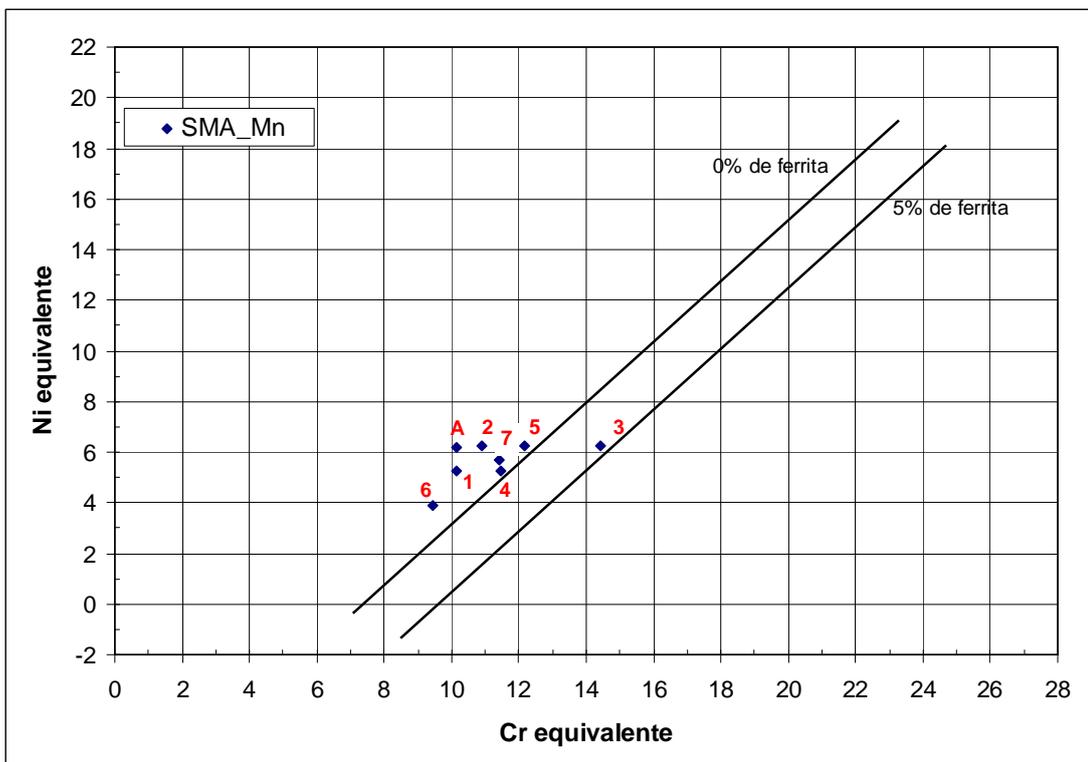


Figura 3.3. Ligas experimentais planejadas, Diagrama de Hull.

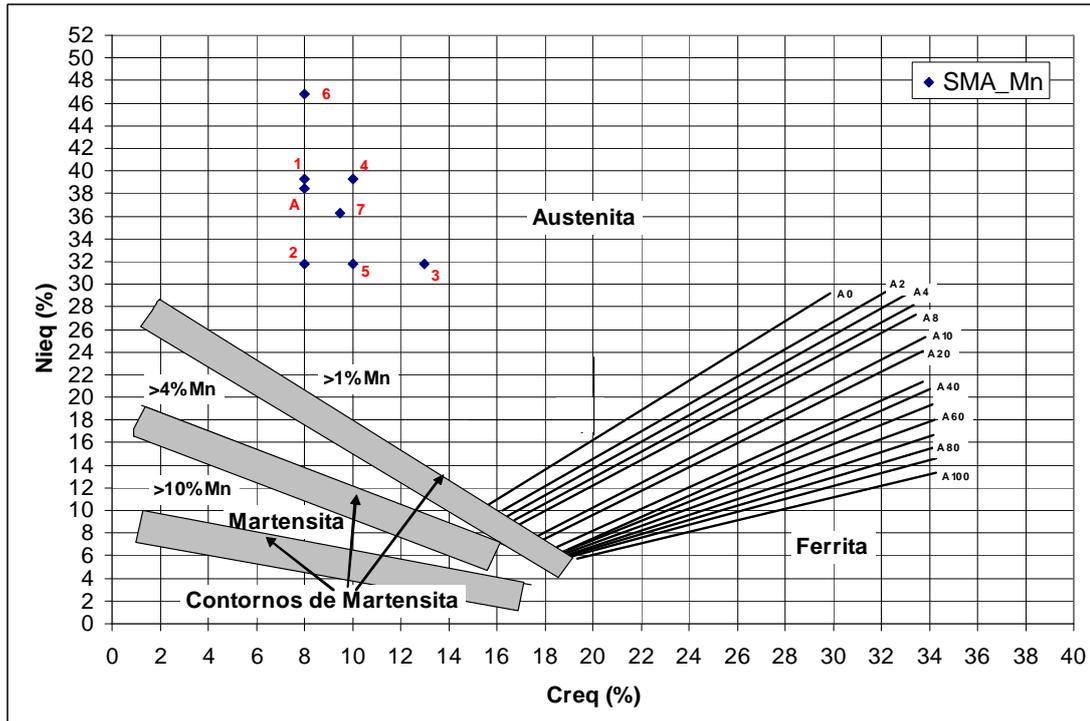


Figura 3.4 Ligas experimentais planejadas, Diagrama de WRC1992, modificado por Kotecki.

Observa-se na Figura 3.2 que todas as ligas experimentais planejadas apresentam estrutura monofásica austenítica no Diagrama de Schaeffler. Além da formação de estrutura monofásica as ligas SMA_MnA, SMA_Mn2, SMA_Mn3 e SMA_Mn5 estão dispostas próximas do ponto de formação de austenita, martensita e ferrita, indicado na Figura 3.2, considerada por alguns autores como favorável à formação de martensita ϵ por deformação (43,66,76,97).

O efeito do elemento Mn na formação de ferrita δ foi analisado pelo Diagrama de Hull. Observa-se que quase todas as ligas experimentais apresentam a formação de estrutura monofásica austenita γ , com exceção da liga SMA_Mn3, que apresenta aproximadamente 5% de ferrita δ .

Após análise preliminar das ligas experimentais foi avaliada através do Diagrama WRC1992, modificado por Kotecki, em virtude da presença de Mn na composição química, o qual apresenta um maior efeito estabilizador da austenita que o proposto por Schaeffler (59,60). A disposição das ligas experimentais neste diagrama indica que todas as ligas experimentais apresentam a formação de estrutura monofásica austenita γ .

A partir da formação da estrutura monofásica austenita γ em todas as ligas experimentais, verificou-se os valores obtidos para a relação $Cr_{eq}/(Cr_{eq}+Ni_{eq})$. As ligas devem obter valores próximos aos obtidos para as ligas com Co de elevada resistência à cavitação, entre 0,4 e 0,5 (61). Os valores obtidos são visualizados na Tabela 3.2, onde se verifica que a liga SMA_Mn6 não atendeu a este critério.

Tabela 3.2. Valores de Cr_{eq} e Ni_{eq} das composições citadas na Tabela 3.1.

		Schaeffler/de Long		
		Cr_{eq}	Ni_{eq}	$Cr_{eq}/(Cr_{eq}+Ni_{eq})$
SMA_Mn	A	14,75	15,00	0,50
	1	14,75	20,50	0,42
	2	17,00	18,00	0,49
	3	17,50	18,00	0,49
	4	14,50	20,50	0,41
	5	16,75	18,00	0,48
	6	12,50	23,00	0,35
	7	15,50	19,50	0,44

Os valores da EFE das ligas experimentais foram calculados a partir da Equação 2.7 (42,43). Esta Equação foi utilizada por se tratar de uma equação proposta para a determinação da EFE de ligas Fe-Mn-Cr-Si, semelhantes às descritas neste trabalho, possibilitando obter resultados qualitativos mais aproximados.

$$EFE(mJ/m^2) = 28,87 + 1,64\% Ni - 1,1\% Cr + 0,21\% Mn - 4,45\% Si \quad \text{Equação. 2.7}$$

Os valores obtidos da EFE obtidos, a partir da relação acima, são visualizados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Valores da EFE para as ligas ensaiadas, obtidos pela Equação 2.7.

SMA_Mn	A	1	2	3	4	5	6	7
EFE (mJ/m ²)	12,45	4,25	-3,48	4,37	8,72	0,99	11,97	4,40

Os baixos valores de EFE, abaixo de 15mJ/m² (35,41,45), indicam que todas as ligas podem apresentar mecanismo de deformação por transformação de fase

induzida por deformação. Dispondo-se as ligas do maior valor da EFE para o menor obtemos a seguinte ordem: SMA_MnA>SMA_Mn6>SMA_Mn4>SMA_Mn7>SMA_Mn3>SMA_Mn1>SMA_Mn5>SMA_Mn2.

A baixa EFE só vai favorecer a resistência à cavitação se as temperaturas de transformação da austenita γ em martensita α' e ε ocorrerem abaixo da temperatura ambiente, enquanto que a temperatura de transformação martensítica por deformação M_{d30} , destas ligas deve ocorrer próxima ou acima da temperatura ambiente.

As temperaturas de transformação martensíticas $M_{\alpha s}$, $M_{\varepsilon s}$ (44) e M_{d30} foram calculadas a partir das Equações abaixo, sendo os resultados obtidos visualizadas na Tabela 3.4.

$$M_{d30}(K) = 686 - 14\%Cr - 9,5\%Ni - 8,1\%Mn - 9,2\%Si - 46,5\%C - 46,2\%N - 18,5\%Mo \quad \text{Eq. 2.9}$$

$$M_{d30}(K) = 1655 - 23\%Cr - 59\%Ni - 41\%Mn - 20\%Si - 777\%C - 315\%N - 24\%Mo - 12\%Co \quad \text{Eq. 2.10}$$

$$M_{d30}(K) = 686 - 6\%Cr - 25\%Ni - 16\%Mn + 21\%Si - 222\%C - 222\%N - 11\%Mo \quad \text{Eq. 2.11}$$

$$M_s(K) = A_3 - 199,8(C + 1,4N) - 17,9Ni - 21,7Mn - 6,8Cr - 45,0Si - 55,9Mo \quad \text{Eq. 3.4}$$

$$-1,9(C + 1,4N)(Mo + O + Mn) - 14,4[(Ni + Mn)(Cr + Mo + Al + Si)]^{1/2} - 410$$

$$M_{\varepsilon s}(K) = A_3 - 710,5(C + 1,4N) - 18,5Ni - 12,4Mn - 8,4Cr + 13,4Si - 1,6Mo - 22,7Al \quad \text{Eq. 3.5}$$

$$+ 11,6(C + 1,4N)(Mo + Cr + Mn) - 3,7[(Ni + Mn)(Cr + Mo + Al + Si)]^{1/2} + 277$$

Tabela 3.4. Valores de M_s , $M_{\varepsilon s}$ e M_{d30} das composições citadas na Tabela 3.1 obtidas por cálculos empíricos.

		$M_{\alpha s}$ (K) Eq. 3.4	$M_{\varepsilon s}$ (K) Eq. 3.5	M_{d30} (K) Eq. 2.9	M_{d30} (K) Eq. 2.10	M_{d30} (K) Eq. 2.11
SMA_Mn	A	Não forma martensita α	254,19	266,00	287,50	323,10
	1		187,75	381,45	334,80	356,70
	2		249,79	556,45	446,30	383,40
	3		188,83	501,45	353,30	341,00
	4		159,66	365,45	291,30	342,50
	5		221,92	540,45	402,80	369,20
	6		127,73	206,45	223,30	330,00
	7		191,58	438,95	347,30	356,50

Considerando as temperaturas de transformação indicadas na Tabela 3.4, pode-se esperar a formação de estrutura do tipo austenita γ , estável a temperatura ambiente, pois as temperaturas $M_{\alpha s}$ e $M_{\varepsilon s}$ estão abaixo da temperatura ambiente, indicando que estas estruturas não seriam formadas durante o resfriamento.

Enquanto que as temperaturas de transformação de fase por deformação, M_{d30} , ocorrem a temperaturas próximas ou acima da temperatura ambiente, 25°C, indicando as composições planejadas a capacidade de transformação de fase por deformação.

Inicialmente escolheram-se as ligas SMA_Mn2, SMA_Mn3 e SMA_Mn5 para serem produzidas, pois estas ligas apresentaram menores valores de EFE, maior proximidade do ponto tríplice no Diagrama de Schaeffler e maiores temperaturas de formação de martensita induzida por deformação. As ligas SMA_MnA e SMA_Mn1 também foram produzidas com a finalidade de se avaliar a influência da presença do elemento Ni na formação dos revestimentos depositados por aspensão térmica a arco.

Após a deposição destas ligas optou-se por não produzir as demais ligas experimentais em virtude dos resultados obtidos e da elevada perda de elementos de liga, principalmente Mn e Si, modificando de forma acentuada a composição química e a microestrutura dos revestimentos inicialmente propostos.

4. Materiais e Procedimentos Experimentais

4.1. Preparação dos arames tubulares com as composições planejadas

As ligas a serem depositadas foram preparadas na forma de arames tubulares com 1,6mm de diâmetro, do tipo “*metal cored*”, ou seja, utilizando-se apenas elementos metálicos em seu interior. Os arames foram preparados utilizando-se uma fita de aço-C, preenchida com pós metálicos contendo os elementos de liga: cromo, manganês, silício, níquel, carbono, nitrogênio e ferro, Tabela 4.1, obtendo a composição química planejada, Tabela 4.2.

Tabela 4.1. Composição da fita e pós metálicos utilizados (percentagem em peso).

	%Fe	%C	%N	%Mn	%Cr	%Si	%Ni	%Al	%Ti
Fita aço-C	99,65	0,05		0,30					
Fe	99,65	0,10		0,05		0,20			
Mn	0,10	0,01		99,18		0,03			
Cr	0,14				99,44	0,11		0,05	
Fe-Cr-N	35,04	0,10	5,20		63,00	0,80			
Fe-Mn	19,57	1,50		76,70		2,60			
Si	0,02	0,04		0,04		99,10		0,17	0,02
Ni	0,01						99,70		

Tabela 4.2. Composição final estimada dos arames tubulares.

Liga	%Fe	%N	%C	%Mn	%Cr	%Si	%Ni	%Al
SMA_MnA (Ni)	res.	0,00	0,03	20,07	8,03	4,50	5,05	0,01
SMA_Mn1 (Mn/Si)	res.	0,20	0,16	20,09	8,27	4,50	0,00	0,00
SMA_Mn2 (Si)	res.	0,20	0,16	15,35	8,47	6,09	0,00	0,04
SMA_Mn3 (Cr)	res.	0,20	0,16	15,07	13,32	3,16	0,00	0,01
SMA_Mn5 (Cr/Si)	res.	0,20	0,16	15,45	10,21	4,52	0,00	0,03

Antes da preparação dos arames os pós metálicos foram misturados em um misturador do tipo “Y” por um tempo de 30 minutos. Os pós misturados foram enviados a DURUM, localizada em Suzano, São Paulo, para serem novamente homogeneizados e adicionados a fita de aço-C.

Durante o processo de manufatura do arame, este é conformado na forma de um tubo, sendo e depois estirado. Este estiramento deve fornecer uma relação fita/recheio adequada à composição planejada, neste caso 60%. Após o

estiramento, a fita é trefilada e rebobinada. A Figura 4.1 demonstra esquematicamente o processo utilizado na fabricação do arame tubular.

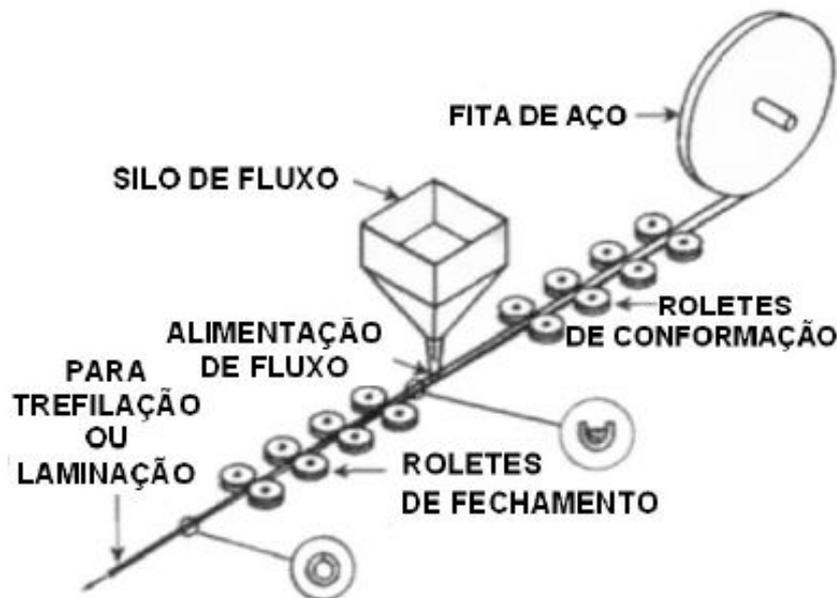


Figura 4.1. Representação esquemática do processo de fabricação do arame tubular (99).

4.2. Deposição das ligas Fe-Mn-Cr-Si experimentais por aspensão a arco ASP

4.2.1. Preparação da superfície

Os substratos de aço-C ABNT 1020, com dimensões de 200x30x5mm, utilizados na confecção das amostras foram previamente preparados através de jateamento abrasivo. O jateamento foi realizado de acordo com a Norma Petrobras 2568 (78). A Tabela 4.3 apresenta as condições de operação de jateamento abrasivo utilizadas neste trabalho. Após o jateamento as peças foram colocadas em estufa a $50 \pm 5^\circ\text{C}$ por pelo menos 12 horas e retiradas no momento da deposição.

Tabela 4.3. Condições de jateamento dos corpos de prova a serem revestidos.

Parâmetro	Valores empregados
Abrasivo	Óxido de alumínio branco #36mesh
Tipo de jato empregado	Jato por pressão
Pressão de jateamento	80-90psi
Distância de jateamento	120-150mm
Rugosidade mínima obtida	4,0 μm Ra

As medições de rugosidade foram realizadas através de um rugosímetro portátil, com apalpador de contato mecânico, marca Mitutoyo, modelo SJ201, com capacidade de medição entre 0,05 e 15 μ m Ra.

4.2.2. Aspersão térmica a arco, ASP

Utilizou-se aspersão térmica a arco, ASP, para a deposição das ligas em estudo. A deposição dos revestimentos foi realizada com o auxílio de uma fonte Suzler-Metco Value Arc 300E e pistola de aspersão a arco Suzler-Metco Electric Arc Gun LCAG com bocal Fine. O equipamento de aspersão ASP foi utilizado em tensão constante, sendo o tracionador de arame localizado em uma unidade de controle em conjunto com a regulagem da pressão de gás, Figura 4.2(a), uma segunda unidade controla a corrente e a operação do equipamento, Figura 4.2(b). Na Figura 4.3 é visualizada a deposição de uma liga experimental em laboratório.



Figura 4.2. Equipamento de aspersão térmica ASP Suzler-Metco Value Arc 300E utilizado.

Neste trabalho utilizou-se uma modificação na pistola de aspersão com o intuito de minimizar a turbulência do ar-comprimado. Esta modificação foi realizada de acordo com o estudo conduzido por Perez et. al., apresentado no XVII Cbecimat,

Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, realizado em 2006 (100).



Figura 4.3. Deposição de uma liga Fe-Mn-Si por aspersão a arco ASP.

A deposição foi realizada com um ângulo de 90° , em relação à superfície, reduzindo a formação de salpicos no revestimento depositado, procurando-se estabelecer uma espessura média de $100\mu\text{m}$ por camada depositada. A definição da faixa dos valores empregados foi realizado com base nas características de trabalho do equipamento e estabilidade do arco, Tabela 4.4.

Tabela 4.4 Parâmetros da deposição ASP utilizados durante a aplicação das ligas.

Parâmetro	Valores empregados
Corrente (A)	180
Tensão (V)	30
Pressão do gás de transporte (kPa)	410
Gás de transporte	Ar-comprimido
Distância pistola-peça (mm)	120
Espessura dos revestimentos (μm)	1000 ± 100

Adicionalmente ao estudo do efeito da composição química sobre as propriedades dos revestimentos aspergidos, avaliou-se a influência da variação dos

parâmetros utilizados na aspersão ASP na microestrutura e propriedades da liga SMA_MnA.

Nesta etapa variaram-se os seguintes parâmetros de deposição: tipo de gás de transporte, pressão do gás de transporte e tensão do arco. Para a realização desta etapa os parâmetros utilizados são visualizados na Tabela 4.5 a Tabela 4.7.

Tabela 4.5 Parâmetros ASP utilizados na avaliação da influência do gás de transporte.

Parâmetro	Valores empregados		
Corrente (A)	180		
Tensão (V)	30		
Pressão do ar-comprimido (kPa)	410		
Gás de transporte	Ar-comprimido	Argônio	Nitrogênio
Distância pistola-peça (mm)	120		
Espessura dos revestimentos (μm)	1000 \pm 100		

Tabela 4.6 Parâmetros ASP utilizados na avaliação da influência da pressão do ar-comprimido.

Parâmetro	Valores empregados		
Corrente (A)	180		
Tensão (V)	30		
Pressão do ar-comprimido (kPa)	280	410	550
Gás de transporte	Ar-comprimido		
Distância pistola-peça (mm)	120		
Espessura dos revestimentos (μm)	1000 \pm 100		

Tabela 4.7 Parâmetros ASP utilizados na avaliação da influência da tensão do arco.

Parâmetro	Valores empregados		
Corrente (A)	180		
Tensão (V)	25	30	35
Pressão do ar-comprimido (kPa)	410		
Gás de transporte	Ar-comprimido		
Distância pistola-peça (mm)	120		
Espessura dos revestimentos (μm)	1000 \pm 100		

4.2.3. Preparação das amostras utilizadas para análise da formação das lamelas e salpicos

Para o estudo da formação das lamelas e dos salpicos nas ligas experimentais utilizou-se chapas de aço inoxidável AISI304 previamente lixadas e polidas. A superfície foi preparada através de lixamento com lixas rotativas mesh 60 e 120, sendo posteriormente lixada com discos abrasivos marca Walter modelos Blendex,

da granulometria grossa para a fina. Após esta etapa poliram-se as chapas com alumina 1,0 μ m em suspensão.

As ligas foram depositadas, em uma única camada, sobre as chapas preparadas em duas temperaturas diferentes, a 25°C, temperatura ambiente, e após pré-aquecimento de 100°C, simulando com isso o aquecimento do substrato durante o processo de aspersão.

4.2.4. Refusão do revestimento aspergido

Posteriormente à etapa de aspersão térmica realizou-se o processo de refusão por plasma. A finalidade da refusão por plasma é a de obter uma microestrutura homogênea, semelhante à soldada. Possibilitando a análise da resistência à cavitação das ligas sem a microestrutura típica de um revestimento aspergido verificando-se a influência da EFE, relação $C_{req}/(C_{req}+Ni_{eq})$ e temperatura M_{d30} na resistência à cavitação dos revestimentos aspergidos e soldados.

Neste trabalho utilizou-se a técnica de plasma de arco transferido, ou PTA (*plasma transferred arc*) para a refusão do revestimento aspergido por arco elétrico. O equipamento utilizado para a refusão dos revestimentos aspergidos foi uma fonte de soldagem multiprocesso IMC450 e uma tocha plasma refrigerada Thermal Dynamics modelo 300, acoplada a um sistema Bug`O, Figura 4.4.

Adotou-se o processo de refusão por plasma devido à elevada densidade de energia deste processo, minimizando a diluição e a influência do material base na composição química do revestimento refundido.



Figura 4.4. Processo de refusão por PTA das amostras aspergidas.

Optou-se pela utilização de uma camada de amanteigamento de AWS309LSi, por ser utilizado regularmente como material de reparo de regiões cavitadas em usinas hidrelétricas. Para o processo de preparação dos corpos de prova refundidos utilizou-se substrato de aço-C, ABNT1020, com dimensões de 25,4x120x240mm, revestidos por plasma PTA arame com a liga AWS309LSi. A Tabela 4.8 apresenta as composições químicas dos substratos utilizados e a Tabela 4.9 os parâmetros de deposição do arame AWS309LSi.

Tabela 4.8. Composição química (%em peso) dos substratos utilizados.

Material	%C	%Mn	%Cr	%Si	% Co	% Ni	Cr _{eq}	Ni _{eq}
ABNT1020	0,18	0,5	-	-	-	-	0,0	5,7
AWS309LSi	0,2	1,75	24,0	0,8	0,0	13,0	25,2	19,9

Tabela 4.9. Parâmetros de deposição do revestimento AWS309LSi.

Corrente (A)	T _p /T _b (s)	DBP (mm)	Recuo (mm)	Gás plasma	Gás de proteção	Vazão plasma (l/min)	Vazão proteção (l/min)	Velocidade (cm/min)
200(p)/100(b)	0,1	8	0,1	Ar	Ar+3%CO2	2	12	15

O processo de refusão do revestimento aspergido foi realizado com corrente pulsada, minimizando o aporte térmico. Foram realizadas duas etapas de deposição e refusão, reduzindo assim a participação da composição química do substrato no revestimento, os parâmetros utilizados são visualizados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10. Parâmetros de refusão por plasma PTA das ligas experimentais.

Amostras	Corrente (A)	T_p/T_b (s)	DBP (mm)	Recuo (mm)	Gás plasma	Gás de proteção	Vazão gás de plasma (l/min)	Vazão gás de proteção (l/min)	Velocidade Soldagem (cm/min)
1ª. camada	150-110	0,2/0,1	7,0	0,8	Ar	Ar3%CO ₂	1,1	12,0	10,0
2ª. camada	140-100	0,2/0,1	7,0	0,8	Ar	Ar3%CO ₂	1,1	12,0	10,0

T_p : temperatura de pico

T_b : temperatura de base

Recuo: distância eletrodo/bico

4.3. Caracterização dos revestimentos aspergidos e refundidos

Ao longo deste trabalho foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização: microscopia ótica, microscopia eletrônica, difratometria de Raios-X, análise de composição química por absorção atômica e análise de composição química semi-quantitativa por EDX, espectroscopia de emissão de fótons por raios-X, XPS, microdureza Vickers e ensaio ultra-sônico de cavitação acelerada.

4.3.1. Microscopia ótica

A caracterização por microscopia ótica foi realizada em um microscópio Olympus BX51, com aquisição de imagens através de uma câmera digital marca Nikon modelo Coolpix 4000, com captura de imagens em 1024x768 com formato de cores 24-bits. As imagens foram depois convertidas para o formato tons de cinza de 8-bits, sendo então calibradas e ajustadas com o software de análise de imagens Image Express.

Para a realização das análises via microscopia ótica e eletrônica de varredura, MEV, as amostras foram preparadas a partir de lixas rotativas mesh #220 a #1200.

Após o lixamento as amostras foram polidas em pasta de diamante ou alumina $1,0\mu\text{m}$, seguido de polimento com pasta de diamante $0,5\mu\text{m}$. Os processos de lixamento e polimento foram realizados de forma a não promover alargamento dos poros, minimizando distorções nas medidas de porosidade e fração em área de óxidos.

Foram realizados os seguintes ensaios através de microscopia ótica: medições das espessuras das camadas aspergidas e refundidas, análise da porosidade e fração de área de óxidos e poros nos revestimentos aspergidos.

4.3.2. Análise da Fração de Área de Óxidos e Poros

A análise da fração em área de óxidos e poros foi realizada através da conversão das imagens de tons de cinza para cores RGB (red, green, blue). Nesta técnica, utilizaram-se imagens da seção transversal, com ampliações de 200x e 500x, verificando-se a melhor condição para a identificação de poros na estrutura.

Com a definição de cada microconstituente através da técnica de “treshold”, que caracteriza as fases pelo limite do tom de cinza dos poros, óxidos e fase metálica, possibilitando assim calcular a fração em área de cada fase na imagem. A Figura 4.5 exemplifica a operação de transformação de tons de cinza para cores RGB.

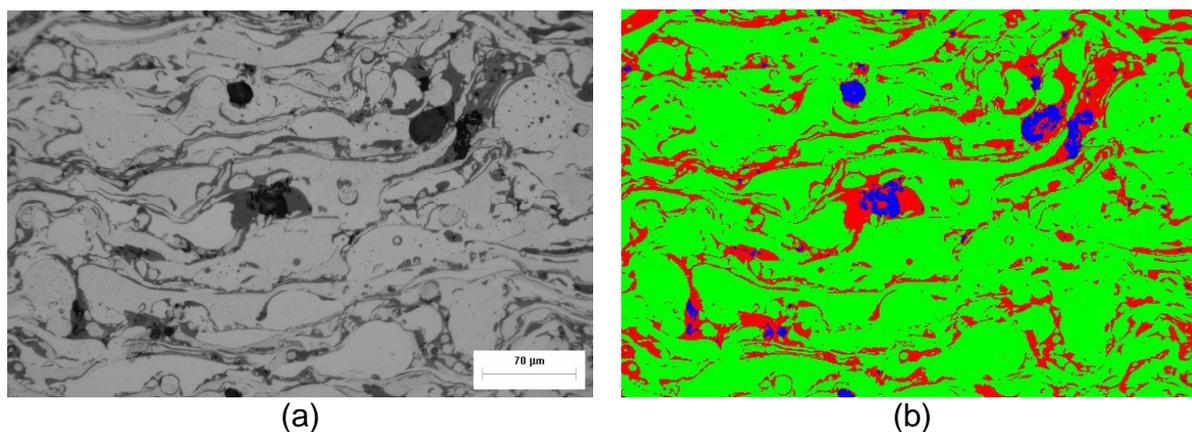


Figura 4.5. Exemplo de transformação de tons de cinza para cores RGB.

A área relativa de cada cor foi então mensurada, definindo-se a fração em área de cada microconstituente. Para este procedimento foi utilizado o software de análise de imagens Clemex Professional Edition 2000. A média dos valores foi

obtida através da análise de pelo menos 10 imagens de 400x300 μm para cada amostra depositada.

4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV

A avaliação da microestrutura dos revestimentos aspergidos foi realizada através dos modos de visualização por elétrons secundários, SE, e retroespalhados, BSE. Foram utilizados estes modos de observação com a finalidade de se verificar possíveis variações de composição química no revestimento.

A análise química por EDX, energia dispersiva de raios X, foi realizada em áreas de aproximadamente 25 μm^2 sobre as lamelas dos revestimentos depositados. Foram realizadas 6 medições em cada revestimento depositado.

Outra caracterização realizada por MEV foi a análise das transformações de fase e dos mecanismos de perda de massa decorrentes do ensaio de cavitação acelerada. O equipamento utilizado para a realização da caracterização por microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de Raios-X foi um Philips modelo XL-30.

4.3.4. Análise da Composição Química

Adicionalmente ao estudo da composição química por análise semi-quantitativa por EDX, realizou-se a análise de composição química quantitativa de todas as ligas aspergidas com ar-comprimido, e das ligas SMA_MnA e 1 depositadas com Ar e N₂. Para a realização desta análise depositou-se o revestimento em um substrato de aço inox 304L sem jateamento, destacando-o posteriormente.

A avaliação da fração de carbono foi realizada por queima em forno de indução eletromagnética e detecção por infravermelho, enquanto que a avaliação dos elementos metálicos, cromo, manganês, silício e níquel foram realizados por espectrometria de absorção atômica, com atomização em chama, sendo estas análises realizadas nos laboratórios do LACTEC.

A determinação no teor de nitrogênio nas ligas experimentais foi realizada pelo IPT, Instituto de Pesquisas Tecnológicas da USP, através de fusão em gás inerte e detecção por condutividade térmica, em analisador Horiba modelo EMGA-520.

4.3.5. Difração de Raios-X, DRX

As fases presentes nos revestimentos aspergidos e refundidos foram analisadas qualitativamente e quantitativamente por DRX (Difração de Raios-X). O ensaio de raios-X foi realizado em uma difratômetro de raios-X Shimadzu, com monocromador $\text{Cu } \alpha$ com comprimento de onda de 1,54nm. A tensão de trabalho foi de 40kV, com corrente de 20mA. A varredura foi realizada entre os ângulos de 30° e 110° , com velocidade de varredura de $1^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$.

A análise das fases presentes foi realizada com o auxílio do software Crystallographica Search Match, através de padrões estabelecidos pelo ICDD, International Centre for Diffraction Data, e comparação com artigos encontrados na literatura.

Os ensaios de DRX foram realizados sobre a superfície das amostras antes e após ensaio de cavitação acelerada.

As amostras constituídas de austenita, γ , e martensita α' foram avaliadas quantitativamente utilizando-se a relação obtida por Gonzalez, et al., 1992 (46,53,101).

$$C_\alpha = (1 + 1,25 \frac{I_{(111)\gamma}}{I_{(110)\alpha}})^{-1} \quad \text{Equação 4.1}$$

$$C_\gamma = 1 - C_\alpha \quad \text{Equação 4.2}$$

Amostras contendo as fases martensita ϵ , martensita α' e austenita γ foram analisadas quantitativamente utilizando-se as relações desenvolvidas por Lizak, 1972 e utilizadas por Procopiak, 1995 (50,102).

$$\text{Volume } \epsilon = C_\epsilon = \frac{I_{(10.1)\epsilon}}{0,67.I_{(110)\alpha} + 1,97.I_{(200)\gamma} + I_{(10.1)\epsilon}} \quad \text{Equação 4.3}$$

$$\text{Volume } \gamma = C_\gamma = 1,97.C_\epsilon.I_{(200)\gamma} / I_{(10.1)\epsilon} \quad \text{Equação 4.4}$$

$$\text{Volume } \alpha = C_\alpha = 0,67.C_\epsilon.I_{(110)\gamma} / I_{(10.1)\epsilon} \quad \text{Equação 4.5}$$

4.3.6. Espectroscopia de emissão de fótons por raios-X, XPS

Com a análise de emissão de fótons por raios-X, XPS, pretende-se verificar os tipos de ligação de cada elemento, podendo-se determinar quais são os óxidos formados durante a aspersão térmica e em quais fases os elementos químicos estão presentes.

O analisador de superfície por espectroscopia de emissão de fotos por raios-X, ou XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), é um equipamento capaz de analisar a camada superficial de um material, identificando as energias associadas aos elétrons de ligação, os quais são sensíveis ao estado de ligação do átomo.

Na Figura 4.6 é visualizado o equipamento VG Microtech Multilab ESCA3000 utilizado para a análise de XPS, localizado no Laboratório de Superfícies e Interfaces da Universidade Federal do Paraná, e na Figura 4.7 é visualizado a câmara de ultra alto vácuo, aproximadamente 10^{-9} Torr, do equipamento XPS (103).

No XPS, um fóton de elevada energia ioniza um átomo, produzindo a ejeção de um elétron do material, a Energia Cinética, KE , do elétron depende da energia do fóton $\lambda\nu$ (constante de Planck x frequência da radiação), expressa pela Relação de Einstein:

$$KE = \lambda\nu - BE \quad \text{Equação 4.6}$$

onde BE é a energia de ligação do elétron, $\lambda\nu$ é conhecido e KE é medido pelo equipamento, determinando-se assim o valor BE .

O funcionamento de um XPS pode ser esquematizado da seguinte forma:

1. Uma fonte de raios-X passa seu feixe de raios-X por um monocromador, possibilitando assim trabalhar com um feixe de raios-X com uma energia de 1486,6eV;
2. O feixe de raios-X monocromático colide contra a superfície do material submetido a uma atmosfera de ultra baixo vácuo;
3. Após a colisão os elétrons da superfície do material são arrancados;
4. As energias dos elétrons arrancados são medidas, contabilizando-se o número de elétrons com cada energia específica $\lambda\nu$, conforme a Equação 4.6, a energia que

incide no material KE é conhecida, e com a medição da energia do fóton realizada pelo analisador conhece-se a energia de ligação do elétron arrancado. Como a energia de ligação é característica de cada elemento pode-se identificar o tipo de elemento e ligação presente no material.

O equipamento utilizado no Laboratório de Superfícies e Interfaces foi operado com uma energia de excitação de 1486,6eV, em uma fonte de raios-X de 20mA e 15kV. Utilizou-se filamento de $Al\alpha$ e uma pressão na câmara de 2×10^{-9} mbar. A varredura geral foi realizada com passo de 1eV e a específica com passo de 0,1eV. A análise foi realizada antes e após limpeza da superfície por bombardeamento de íons de Argônio, com tempo de aplicação de 15 minutos.



Figura 4.6. Visão geral do equipamento XPS do Laboratório de Superfícies e Interfaces da UFPR.

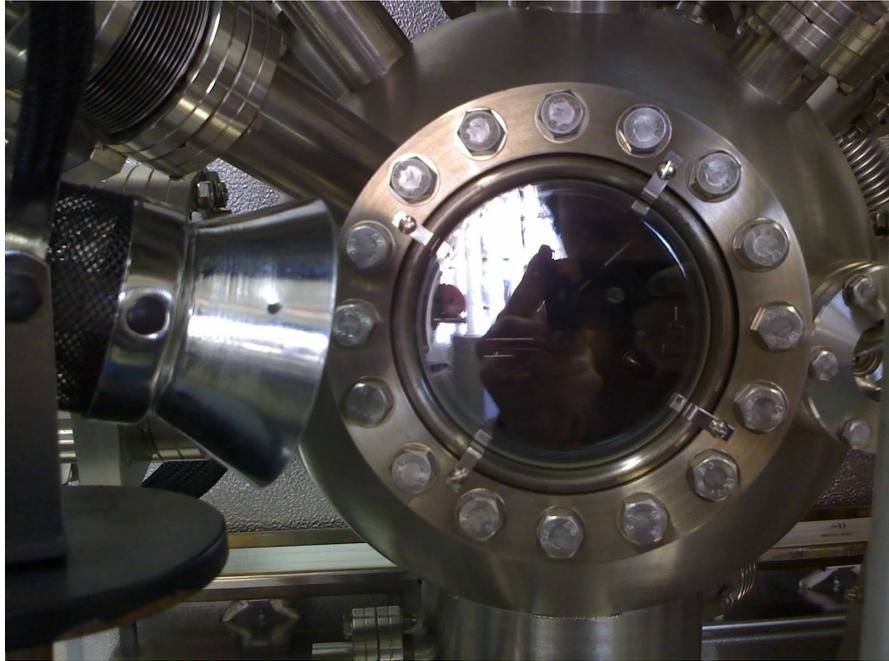


Figura 4.7. Câmara de ultra alto vácuo para análise do XPS.

4.3.7. Ensaio de microdureza Vickers

Foram realizadas medições de microdureza Vickers com aplicação de carga de 300gf. As medições foram realizadas transversalmente ao revestimento sendo indicado o valor médio e o desvio padrão obtido após medição de 5 perfis de microdureza, os ensaios foram realizados segundo norma ASTM E384, Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials.

4.3.8. Avaliação da resistência à cavitação

As amostras para ensaio de cavitação foram preparadas inicialmente com lixa #220, até a remoção completa da oxidação superficial, posteriormente a seqüência de lixamento foi, #320, #400, #600 e #1200, seguido de polimento com alumina e pasta de diamante de $1\mu\text{m}$ e $0,5\mu\text{m}$, respectivamente.

As amostras para ensaio de cavitação foram enviadas à UFSC, Universidade Federal de Santa Catarina, onde foram ensaiadas em equipamento de ensaio ultrassônico marca KLM System 587 e sonotrodo BK101Z com ponteira de sacrifício de aço inoxidável ABNT304. O procedimento para execução deste ensaio seguiu norma

ASTM, *American Society for Testing Materials*, ASTM G32-92 Standard Test Method for Cavitation Erosion using Vibratory Apparatus. Para a medição de perda de massa utilizou-se uma balança de precisão Mettler Toledo. Foi utilizado o método indireto, com distância de $500\mu\text{m}$ entre o sonotrodo e a amostra, e frequência de $20\pm 0,5\text{kHz}$, conforme ilustrado na Figura 4.8.

Os tempos de medição de perda de massa foram de 4 horas, com intervalo de 30 min para as amostras aspergidas, e de 32 horas com medições da perda de massa a intervalos de 2 horas para as amostras refundidas. Após o término do ensaio de cavitação, as amostras foram analisadas em MEV com a finalidade de se avaliar os mecanismos de perda de massa, e por DRX para se analisar as transformações de fase decorrentes do ensaio de cavitação.

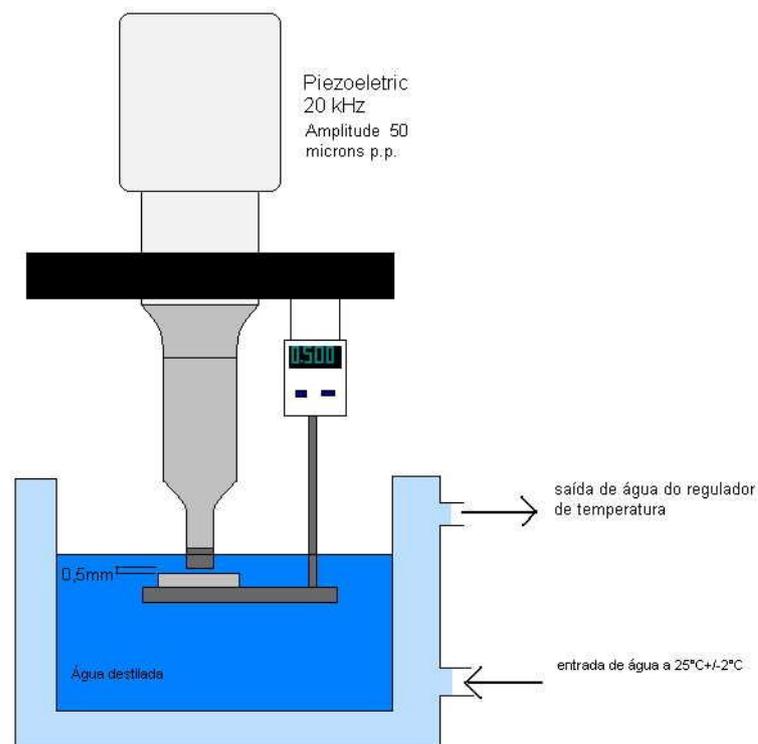


Figura 4.8. Representação esquemática do ensaio de cavitação acelerada.

5. Resultados e discussão

5.1. Influência da Composição Química Sobre a Microestrutura e Propriedades dos Revestimentos Aspergidos

5.1.1. Composição Química dos Revestimentos Aspergidos

Para se compreender como ocorre o processo de formação da liga em um revestimento aspergido é apresentado, Figura 5.1, um modelo para o processo de fusão do arame por arco elétrico, formação da liga e projeção das partículas, até o momento do impacto destas contra a superfície.

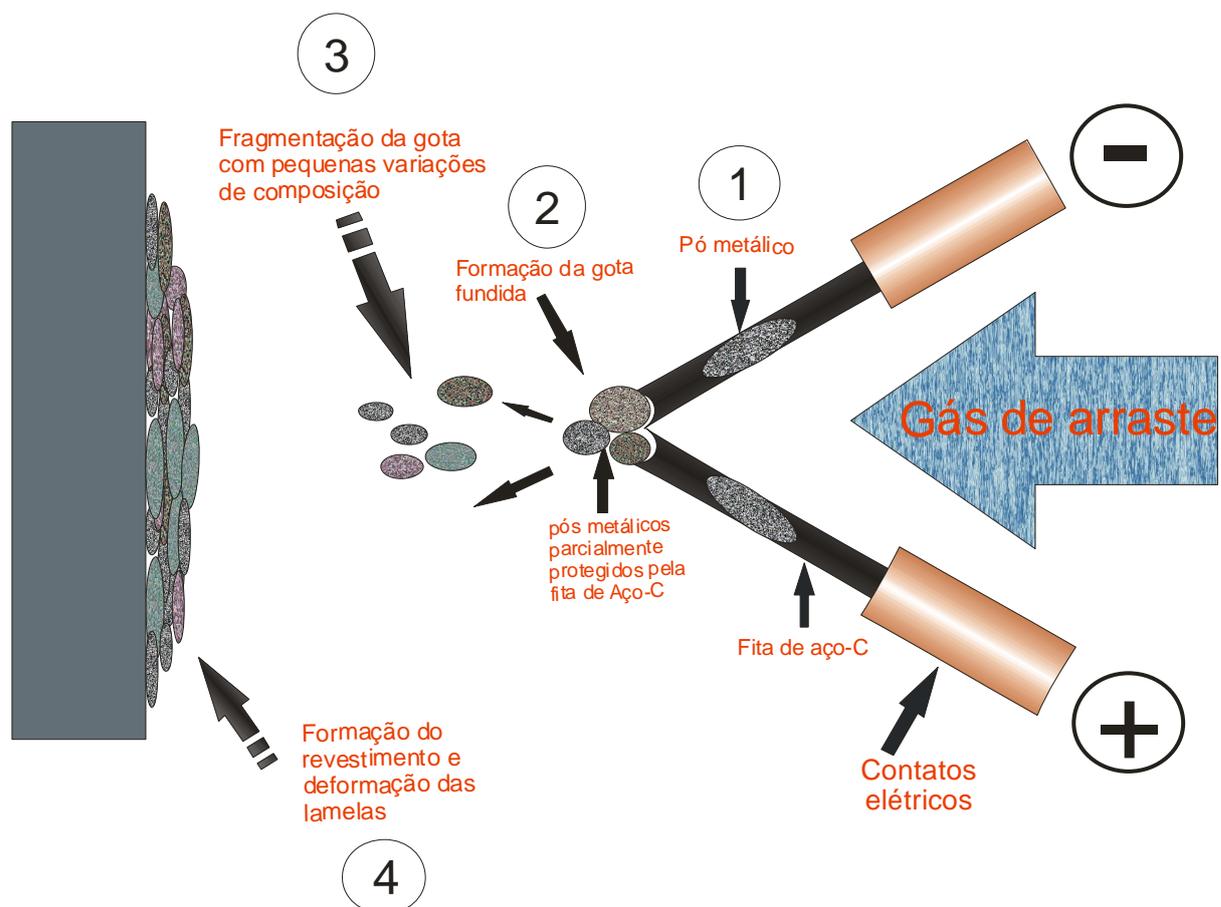


Figura 5.1. Representação esquemática da formação da liga durante a deposição por aspersão a arco elétrico.

Na deposição por arco elétrico utilizada neste trabalho, a liga a ser depositada é preparada na forma de arame tubular, que é formado por uma capa de aço-C, preenchida de pós metálicos que irão formar a liga propriamente dita. Na Etapa 1, o arame é alimentado a uma taxa constante, permitindo a estabilização do arco na ponta da pistola de aspersão ASP e fornecendo material a ser fundido e depositado sobre o substrato.

No arco elétrico, Etapa 2, o material é fundido em virtude da elevada temperatura no arco formado entre os dois arames tubulares. Neste momento formam-se gotas fundidas, formadas por duas regiões diferentes, uma externa, mais rica em Fe devido à maior participação da fita de aço-C, e uma interna, com maior concentração dos elementos em virtude da maior participação do pó metálico contido no interior do arame.

A uma elevada temperatura, acima de 2600°C, das gotas permite certa homogeneização na composição química, entretanto ocorre certa perda de elementos de liga, não muito elevada devido à formação de uma região rica em Fe, protegendo os pós metálicos com os elementos de liga (83).

Nesta etapa o arame polarizado como ânodo funde mais lentamente, formando gotas maiores, enquanto que o arame energizado como cátodo apresenta uma maior taxa de fusão e a formação de gotas menores (80).

No momento em que são formadas as gotas, estas se rompem pelo gás de arraste, Etapa 3, formando gotas com diâmetro médio de 30 μ m (81), e uma faixa de granulometria entre 10 e 100 μ m (80). As composições químicas apresentam-se ligeiramente diferente uma das outras, devido ao pequeno tempo para homogeneização durante a Etapa 2. Nesta etapa ocorre uma maior perda dos elementos de liga, em virtude da elevada concentração de oxigênio na atmosfera e a maior área superficial das gotas projetadas.

Durante a projeção das gotas, Etapa 3 ocorre a homogeneização da composição química por todo o volume da gota, favorecido pelo menor volume, elevada temperatura, e maior tempo (83). No impacto das gotas, Etapa 4, a liga já esta formada no interior das lamelas depositadas, sendo então deformadas no momento do impacto.

Após a deposição dos revestimentos aspergidos caracterizou-se a composição química dos revestimentos depositados, Tabela 5.1, comparando-se com as ligas propostas.

Considera-se, portanto a formação da liga durante a etapa de deposição, assim como a existência de uma flutuação na composição química das lamelas do revestimento depositado, conforme previsto no modelo apresentado, Figura 5.1.

Na Tabela 5.1 são visualizados os dados de composição química dos revestimentos depositados. Os dados quantitativos, obtidos por absorção atômica, e semi-quantitativos, obtidos por EDX, indicam a perda de elementos de liga com o processo de deposição por aspersão térmica. Sendo que as reduções mais significativas foram do elemento Mn, Si e Cr respectivamente.

Tabela 5.1. Composições químicas planejadas e obtidas das ligas experimentais.

		SMA_MnA	SMA_Mn1	SMA_Mn2	SMA_Mn3	SMA_Mn5
C	Proposta*	0,10	0,15	0,15	0,15	0,15
	EDX*	Não analisado por EDX				
	Absorção	0,05	0,13	0,15	0,10	0,15
N	Proposta		0,20	0,18	0,20	0,23
	EDX	Não analisado por EDX				
	Queima		0,23	0,17	0,20	0,23
Mn	Proposta	20	20	15	15	15
	EDX	14,90±3,51	13,02±2,8	8,5±2,4	9,2±1,8	7,8±1,26
	Absorção	9,7	8,3	6,7	5,1	6,1
Cr	Proposta	8,0	8,0	8,0	13,0	10,0
	EDX	7,8±2,24	6,8±1,2	6,4±1,7	10,9±1,4	8,6±1,98
	Absorção	6,8	6,1	6,6	8,6	7,9
Si	Proposta	4,5	4,5	6,0	3,0	4,5
	EDX	4,12±0,53	3,78±0,39	4,0±1,5	2,36±0,34	3,1±0,77
	Absorção	3,5	2,6	3,4	1,0	2,1
Ni	Proposta	5,0				
	EDX	6,0±0,3				
	Absorção	7,0				

* Proposta: composições propostas listadas na Tabela 3.1

EDX: valor médio e desvio padrão das medições realizadas por EDX das amostras aspergidas

Absorção: valor obtido da medição de composição química realizada por absorção atômica

A maior perda relativa dos elementos Si e Mn, apresentada na Tabela 5.1 pode estar correlacionado com a formação de óxidos que se fragmentam durante a projeção, assim como devido à vaporização dos elementos de liga ou óxidos, ou menor concentração devido as suas baixas densidades. A maior perda de alguns elementos de liga pode ser decorrente da composição química da gota não estar

completamente homogênea, permitindo assim que alguns elementos apresentem maiores perdas.

Alguns fatores podem ser preponderantes para a maior perda de alguns elementos, tais como: menor temperatura de ebulição, maior facilidade de formação de óxidos e menor temperatura de vaporização ou decomposição dos óxidos.

Dentre estes fatores não é possível estabelecer uma boa correlação entre menor ponto de ebulição e a maior perda dos elementos de liga. Os pontos de ebulição dos elementos Fe, Mn, Cr, Si e Ni são respectivamente: 2750, 1962, 2672, 3265 e 2732°C (104).

Em relação à formação de óxidos o Diagrama de Ellingham, Figura 2.27, indica uma relação crescente da variação da energia livre de Gibbs para a formação dos seguintes óxidos: NiO, Fe₃O₄, Cr₂O₃, MnO e SiO₂. Com isso haveria uma maior tendência de formação dos óxidos de silício e manganês e menor tendência de formação de óxido de níquel, por exemplo (26).

Foi observado que as temperaturas de vaporização e de decomposição dos óxidos podem indicar a sua estabilidade, por exemplo, o óxido de cromo apresenta uma temperatura de vaporização de 4000°C, enquanto que o óxido de manganês apresenta temperaturas de decomposição de apenas 535°C na forma de MnO₂ e de 1080°C na forma Mn₂O₃. O óxido de silício apresenta temperatura de vaporização entre 1880 e 2230°C, enquanto que a temperatura de decomposição do óxido de ferro na forma Fe₃O₄ é de 1535°C (105).

Portanto, as maiores perdas dos elementos silício e manganês podem estar associadas a:

- menor variação da energia livre de Gibbs, e conseqüentemente maior formação destes óxidos;
- menor temperatura de decomposição e vaporização dos óxidos, em comparação com a elevada temperatura do arco voltaico.

Um aspecto importante foi a pequena perda de carbono e nitrogênio das ligas depositadas. Foi observado, em trabalhos anteriores em ligas Fe-C, uma elevada perda de carbono com o processo de aspensão reduzindo a dureza do revestimento de forma significativa (81,83). A redução na perda de C e N foi possível devido à

presença de elementos desoxidantes como Si, Mn e Cr, reduzindo assim a formação de CO₂.

5.1.2. Formação dos Óxidos nos Revestimentos Aspergidos

A análise por XPS foi realizada em duas das ligas desenvolvidas, SMA_MnA e SMA_Mn1, de composição química semelhantes, verificando a influência da adição de Ni na formação dos óxidos.

Inicialmente avaliaram-se os revestimentos depositados sem a realização de limpeza da superfície por bombardeamento de íons de argônio, ou “sputtering”, Figura 5.2.

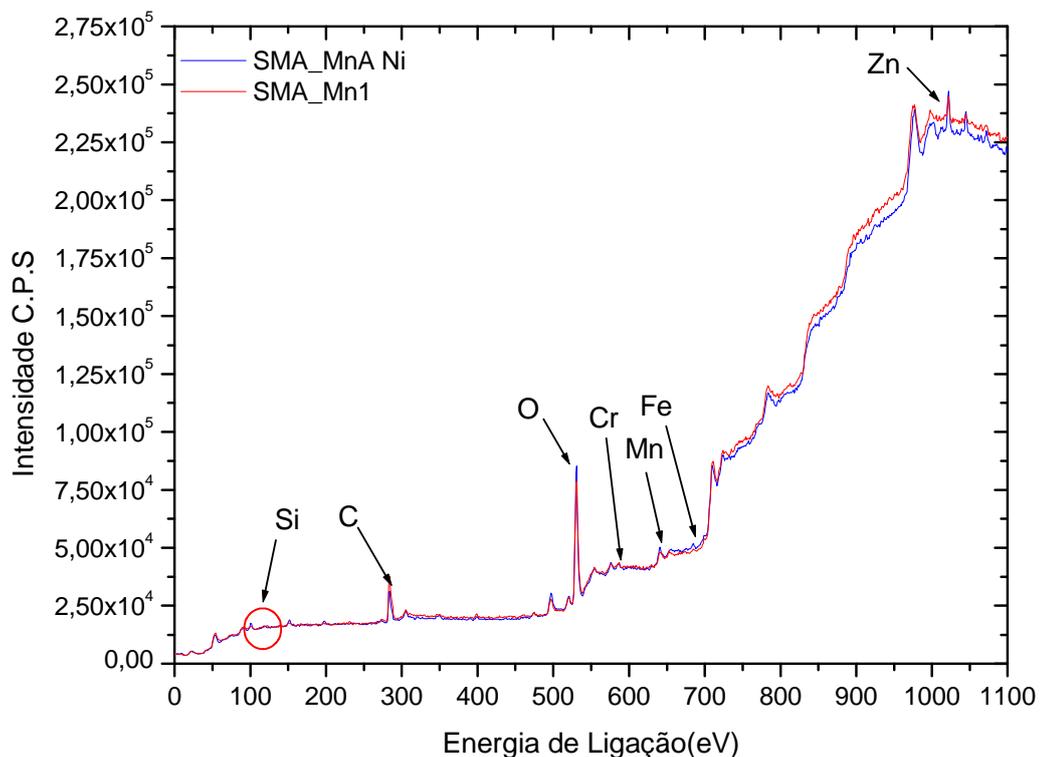


Figura 5.2. Espectro de XPS das ligas SMA_MnA e SMA_Mn1, sem sputtering.

Verificou-se a necessidade de bombardeamento com íons de Ar, para a limpeza superficial, devido à elevada quantidade de contaminantes superficiais, tais como Carbono e Zinco.

Após sputtering de 15 minutos, as amostras apresentaram-se isentas de contaminação, possibilitando uma melhor resolução dos resultados e a deposição de

íons de Ar na superfície das ligas testadas, Figura 5.3 para a liga com adição de Ni, SMA_MnA, e Figura 5.4 para a liga SMA_Mn1. Após a caracterização geral dos diferentes elementos presentes nos revestimentos fez-se uma varredura mais lenta em cada região característica dos elementos presentes.

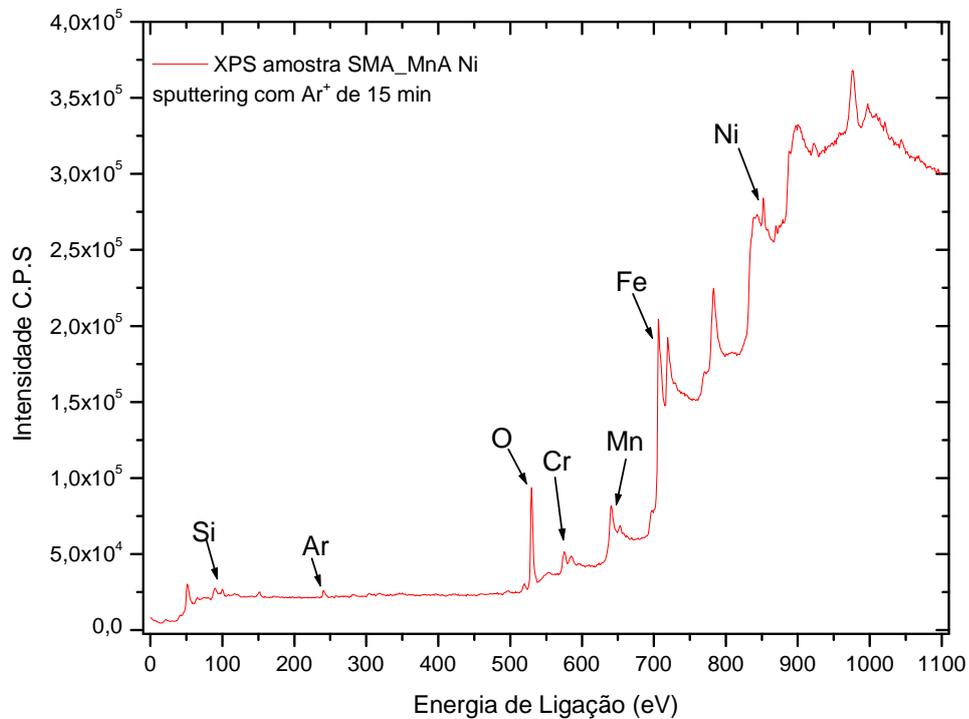


Figura 5.3. Espectro XPS da liga SMA_MnA após sputtering de 15 minutos.

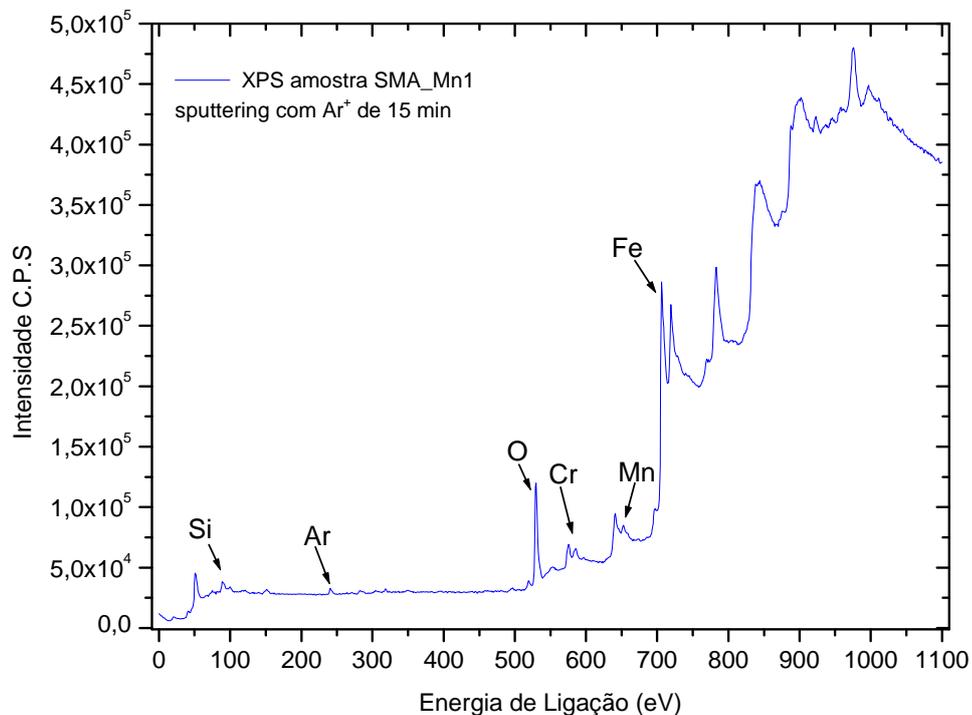


Figura 5.4. Espectro XPS da liga SMA_Mn1 após sputtering de 15 minutos.

Na Figura 5.5 é visualizado o pico 2p do átomo Si na forma metálica, não foi verificado a presença de picos característicos da presença Si^+ , característico da presença de silício na forma de óxidos nas duas ligas testadas. O Si é pouco miscível nos óxidos de Fe, Cr e Mn, auxiliando na formação de uma barreira ao crescimento dos óxidos (26,106). Durante a formação dos óxidos a região de interface fica pobre nos elementos que estão formando óxidos, elevando a concentração de Si, e dificultando assim o crescimento dos óxidos.

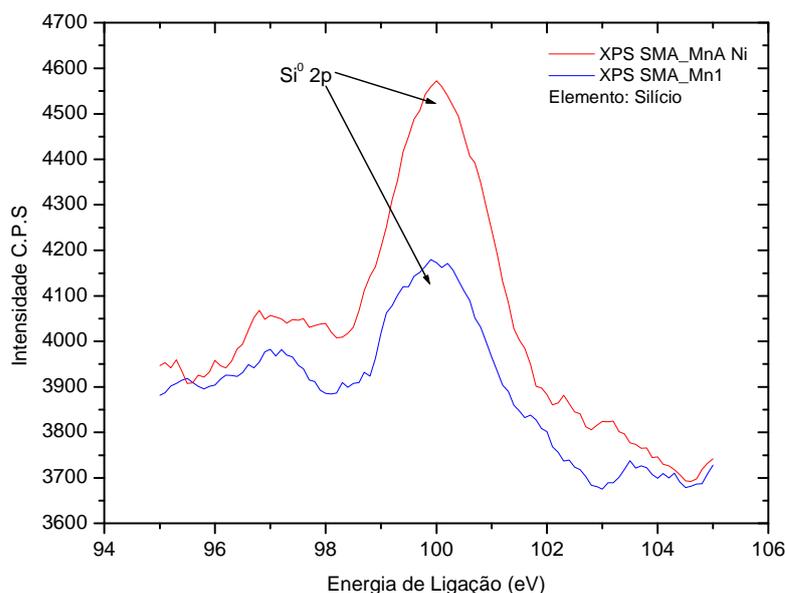


Figura 5.5. Espectro XPS da região entre 94 e 106eV, característico do elemento Silício.

Através do espectro de XPS verificou-se que os átomos de oxigênio presentes estão basicamente na forma de óxidos, formados durante o processo de aspersão dos revestimentos, Figura 5.6 (106).

Os picos Cr^+ e Cr^0 indicam a presença de Cromo na forma metálica e na forma de óxidos, Figura 5.7. Os óxidos de cromo que apresentam valores de energia de ligação compatíveis com os obtidos no ensaio de XPS são: Cr_2O_3 , $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ e $\text{Fe}_x\text{Cr}_{3-x}\text{O}_4$ (106).

A deconvolução necessária para a definição sobre qual destes óxidos estão sendo formados não é possível, pois os picos característicos destes óxidos são muito próximos, na mesma ordem de grandeza do passo de medição realizado pelo XPS.

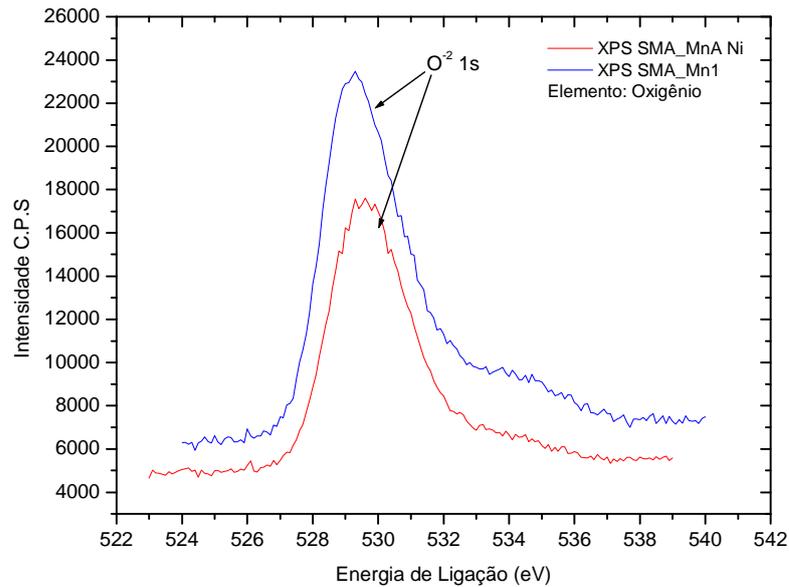


Figura 5.6. Espectro XPS da região entre 520 e 542eV, característico do elemento Oxigênio.

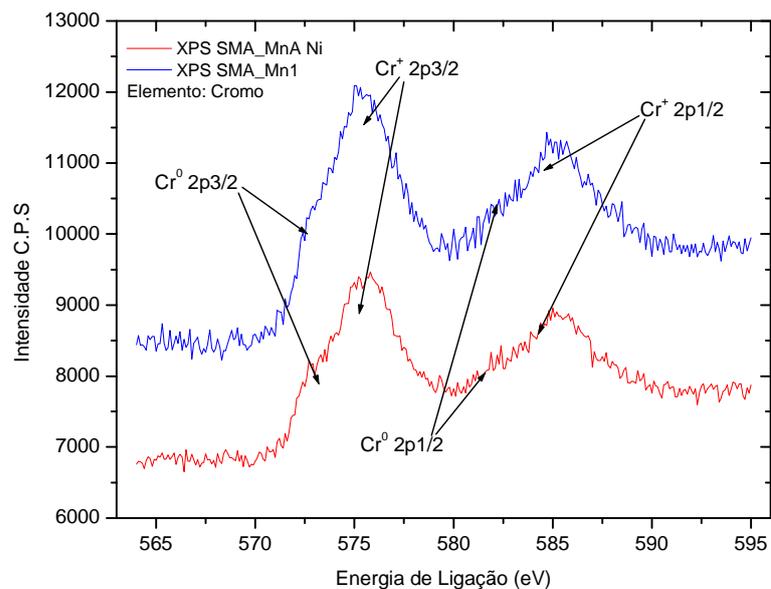


Figura 5.7. Espectro XPS da região entre 565 e 595eV, característico do elemento Cromo.

De forma semelhante ao Cr, o Mn contido nas ligas SMA_MnA e SMA_Mn1 está na forma Mn^0 , metálico, e Mn^+ , constituinte dos óxidos metálicos, Figura 5.8. Os níveis de energia de ligação do elemento manganês, indicam que os óxidos mais prováveis são: MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 e $Mn_xFe_{1-x}Cr_2O_4$ (106). A diferenciação destes óxidos no espectro não é possível devido a proximidade dos valores de energia de ligação destes compostos.

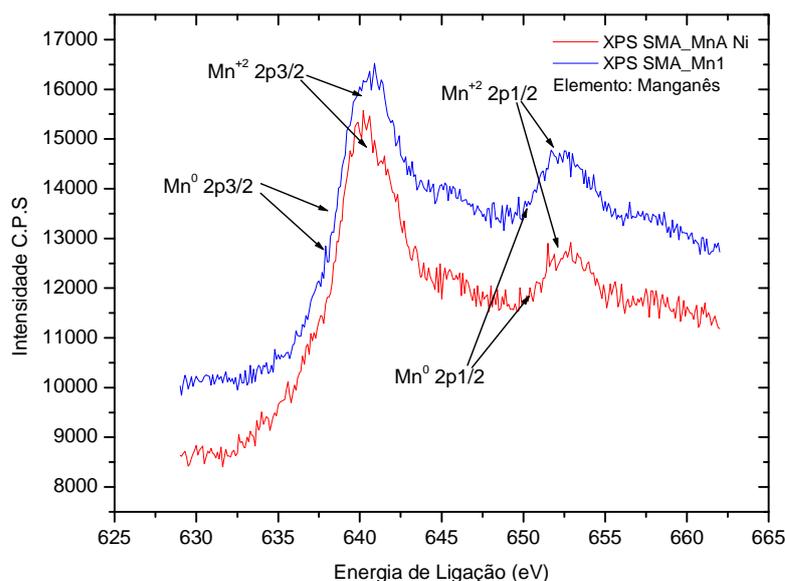


Figura 5.8. Espectro XPS da região entre 625 e 665eV, característico do elemento Manganês.

Em virtude da elevada concentração de ferro na liga, este elemento apresentou os picos 2p_{3/2} e 2p_{1/2} com maior intensidade para as ligações metálicas Fe⁰ que para as ligações Fe⁺, indicando que a concentração de ferro na fase metálica é muito mais elevada que nos óxidos. Além da presença de Fe⁰ no revestimento, o ferro está presente na forma de óxido, sendo os mais prováveis: Mn_xFe_{1-x}Cr₂O₄, Fe_xCr_{3-x}O₄, Fe₂O₃ e Fe₃O₄, Figura 5.9 (106).

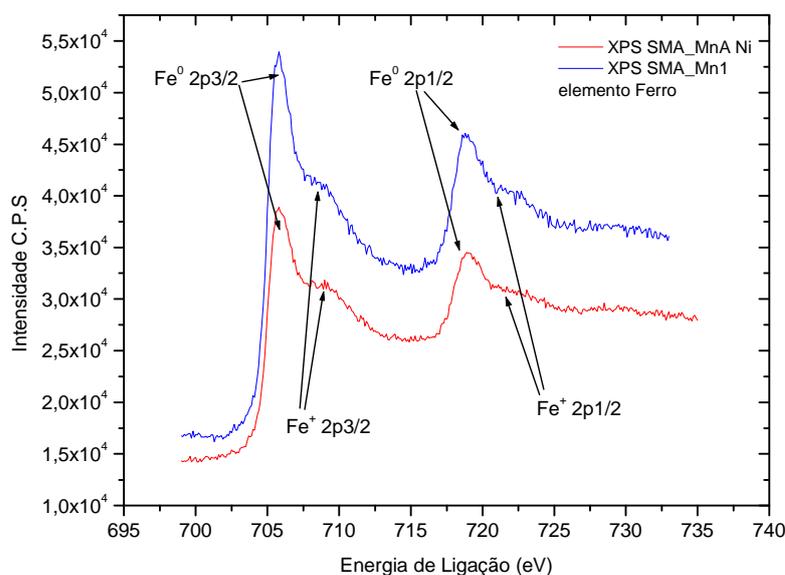


Figura 5.9. Espectro XPS da região entre 695 e 740eV, característico do elemento Ferro.

Após a análise dos elementos em comum nas duas ligas, estudou-se a presença de Ni na liga SMA_MnA, Figura 5.10. Observa-se por este espectro apenas a presença de Ni na forma metálica, confirmando que o Ni não participa na formação de nenhum tipo de óxido neste revestimento.

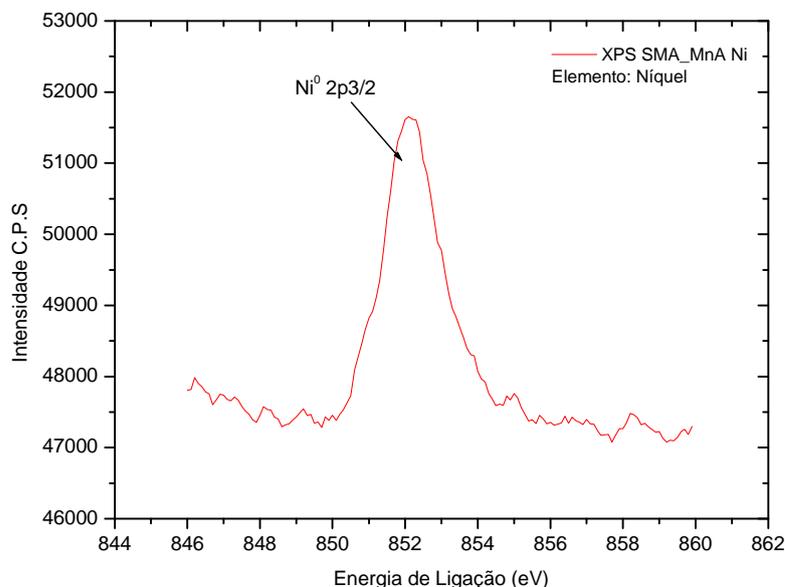


Figura 5.10. Espectro XPS da região entre 844 e 862eV, característico do elemento Níquel.

A presença de Ni e Si apenas na estrutura metálica ocorre devido a baixa solubilidade nos óxidos formados durante a deposição (105). Estes elementos provavelmente atuam como uma barreira ao crescimento dos óxidos formados durante a projeção das partículas.

Os tipos de óxidos formados não variaram com a adição de Ni, e conforme a análise dos espectros das energias de ligações dos elementos de liga pode-se indicar que os óxidos mais prováveis são: $Mn_xFe_{1-x}Cr_2O_4$, $Fe_xCr_{3-x}O_4$, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 e Cr_2O_3 .

Espera-se portanto que a formação dos óxidos influencie a microestrutura, e as características dos revestimentos depositados, principalmente pela alteração da sua quantidade na microestrutura, decorrente da formação de uma barreira de crescimento dos óxidos pela adição de Ni na liga SMA_MnA.

5.1.3. Caracterização das Fases Presentes nos Revestimentos Aspergidos

Com a perda dos elementos de liga, esperam-se alterações nas fases presentes, em relação às inicialmente propostas, o material passaria a apresentar uma redução na quantidade de Cr_{eq} e Ni_{eq} , podendo apresentar estruturas ferrita α ou martensita α' , e não apenas austenita γ , conforme inicialmente proposto.

Através das composições obtidas por EDX determinaram-se os valores Cr_{eq} , Ni_{eq} e a relação $Cr_{eq}/(Cr_{eq} + Ni_{eq})$ das ligas depositadas, Tabela 5.2. Constata-se que os valores de Cr_{eq} e Ni_{eq} foram reduzidos em relação ao inicialmente proposto, porém mantendo a relação $Cr_{eq}/(Cr_{eq} + Ni_{eq})$ entre 0,4 e 0,5.

Tabela 5.2. Cr_{eq} e Ni_{eq} , Schaeffler modificado por Hull e de Long, das ligas depositadas.

Ligas	Fases Formadas	EDX		
		Cr_{eq}	Ni_{eq}	$Cr_{eq}/(Cr_{eq} + Ni_{eq})$
SMA_MnA (Ni)	Austenita γ + Martensita α'	14,8	18,0	0,50
SMA_Mn1 (Mn/Si)	Austenita γ + Martensita α' + Martensita ε	14,8	20,5	0,42
SMA_Mn2 (Si)	Austenita γ + Martensita α'	17,0	18,0	0,49
SMA_Mn3 (Cr)	Austenita γ + Martensita α'	17,5	18,0	0,49
SMA_Mn5 (Cr/Si)	Austenita γ + Martensita α'	16,8	18,0	0,48

Nos espectros de difração de Raios-X dos revestimentos depositados, Figura 5.11, observa-se a formação de austenita γ e martensita α' para as ligas SMA_MnA, 2, 3 e 5, e formação de austenita γ , martensita α' e martensita ε para a liga SMA_Mn1. Não foi observada a formação de picos característicos de óxidos, em virtude da pequena quantidade desta estrutura. Na Tabela 5.3 são visualizados os resultados das análises quantitativas das fases presentes nos revestimentos aspergidos.

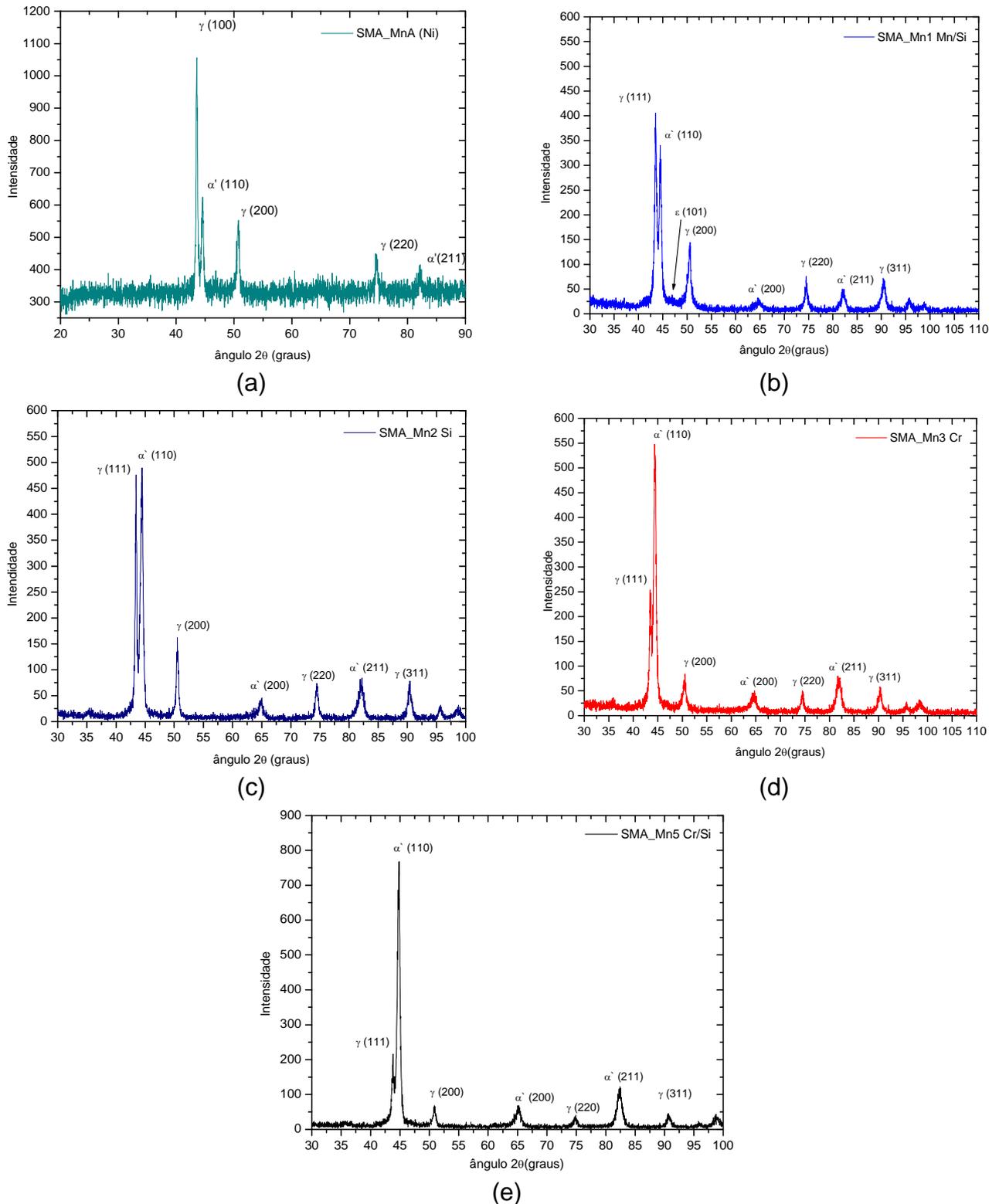


Figura 5.11. Espectro de difração de raios-X das ligas depositadas, (a)SMA_MnA, (b)SMA_Mn1, (c)SMA_Mn2, (d)SMA_Mn3 e (e)SMA_Mn5.

Tabela 5.3. Análise quantitativa das fases austenita γ e martensita α' .

	Fases formadas	Austenita γ	Martensita α'	Martensita ϵ
SMA_MnA (Ni)	$\gamma+\alpha'$	68%	32%	
SMA_Mn1 (Mn/Si)	$\gamma+\alpha'+\epsilon$	66%	30%	4%
SMA_Mn2 (Si)	$\gamma+\alpha'$	55%	45%	
SMA_Mn3 (Cr)	$\gamma+\alpha'$	37%	63%	
SMA_Mn5 (Cr/Si)	$\gamma+\alpha'$	26%	74%	

A redução na quantidade de elementos de liga, aliado às elevadas taxas de resfriamento, deformação das lamelas durante a deposição e a preparação das amostras, podem ter propiciado a formação de martensita α' nas ligas em estudo.

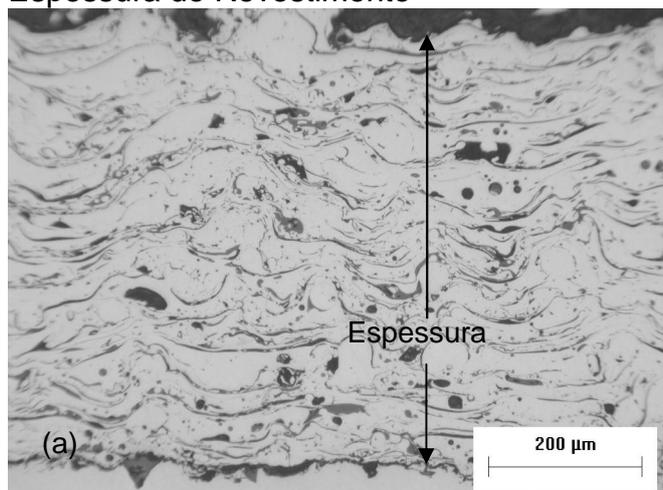
As ligas SMA_Mn2, SMA_Mn3 e SMA_Mn5 apresentaram a formação de martensita α' em razão da menor quantidade de Mn destas ligas. A liga SMA_Mn1, além das fases austenita γ e martensita α' , apresentou formação de martensita ϵ em pequena quantidade. A formação desta fase deve-se a maior quantidade de Mn desta liga com isso a formação de martensita ϵ passa a ocorrer simultaneamente a formação de martensita α' . Apesar de conter maior teor de Mn que a liga SMA_Mn1, a formação de martensita ϵ foi inibida na liga SMA_MnA, devido a adição de Ni, que eleva a EFE da liga e estabiliza a austenita γ (44,45).

Observa-se por estes resultados que a redução na quantidade de elementos de liga ocorrida durante a deposição das ligas, influenciou significativamente a formação das fases presentes nos revestimentos, alterando assim a microestrutura proposta inicialmente.

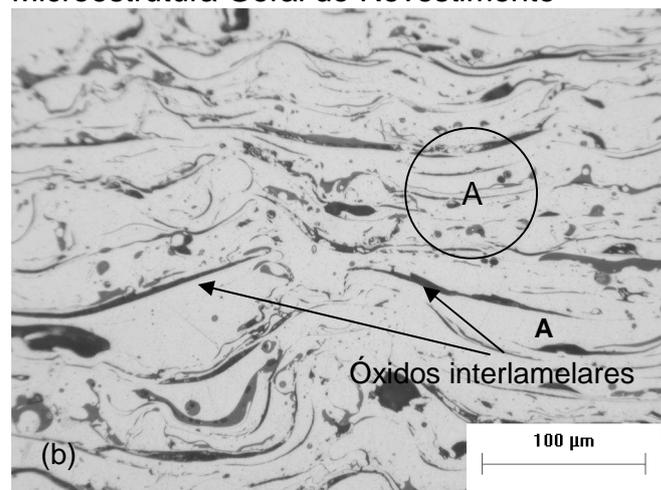
5.1.4. Microestrutura dos revestimentos Fe-Mn-Cr-Si e Fe-Mn-Cr-Si-Ni aspergidos

Na Figura. 5.12 é visualizada a microestrutura do revestimento SMA_MnA depositada por aspersão ASP. É possível verificar a presença da fase metálica, cinza claro, óxidos interlamelares e intralamelares, cinza mais escuro e poros, coloração cinza escuro e preta. A fase metálica obtida apresenta-se homogênea, não sendo observado presença de segregações nos revestimentos depositados.

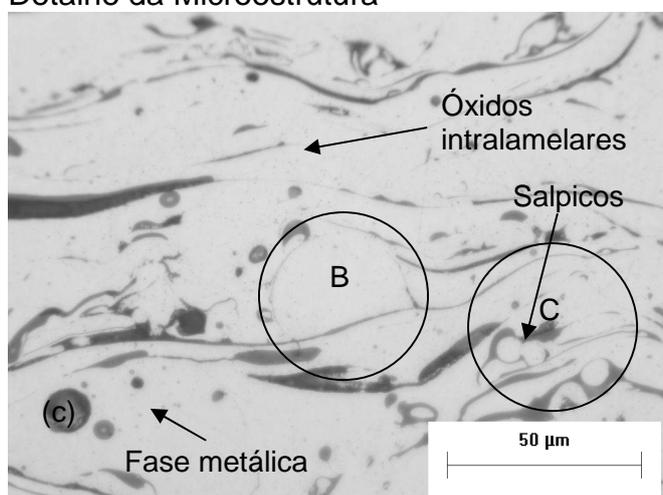
Espessura do Revestimento



Microestrutura Geral do Revestimento



Detalhe da Microestrutura



Superfície do Revestimento

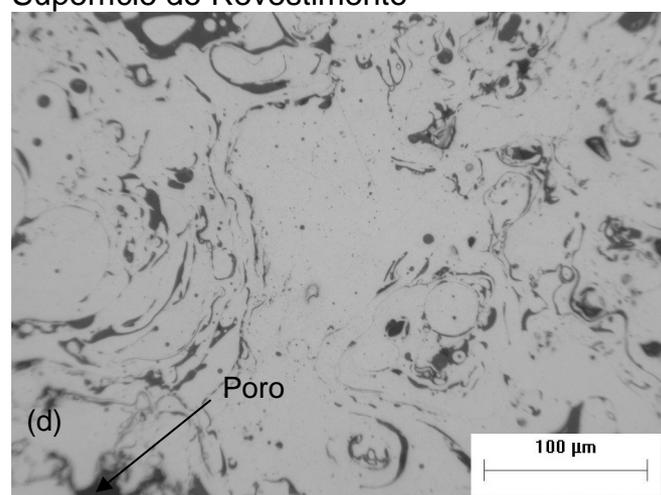


Figura. 5.12. Microestrutura do revestimento depositado com a liga SMA_MnA (Ni).

Em relação à fase metálica podem-se observar três formações distintas, demarcadas pelas letras A, B e C. Na região A, observam-se as lamelas deformadas pela deposição à elevada velocidade, aproximadamente 100m/s, e temperatura, aproximadamente 2000°C (81,83).

Algumas partículas com baixa molhabilidade, descritas na literatura como gotas pré-solidificadas, são originadas pelo processo de desfragmentação das gotas no momento do impacto, reduzindo a sua molhabilidade, Região B. Esta instabilidade no momento do impacto promove a ruptura da gota, e a incorporação desta durante a deposição (84).

Salpicos, que são desprendimentos de massa metálica da partícula ocorrida durante a sua colisão contra o substrato, visualizados na microestrutura, Região C (83,107).

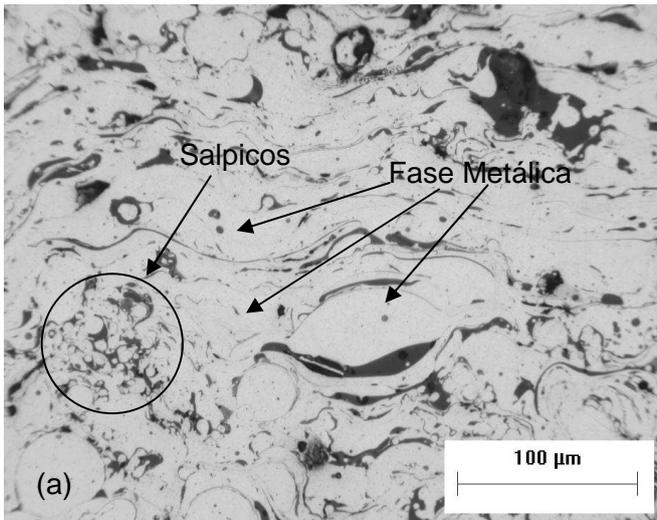
Na literatura não há uma distinção entre as gotas denominadas neste trabalho como pré-solidificadas e salpicos (84,85,108-110). Entretanto denominaram-se neste trabalho as gotas pré-solidificadas como sendo as gotas que apresentam um diâmetro de aproximadamente $40\mu\text{m}$, enquanto que os salpicos como sendo as gotas que apresentam um diâmetro médio entre 2 e $5\mu\text{m}$. Esta diferença sugere que apesar das gotas pré-solidificadas e dos salpicos serem formados pela instabilidade da partícula no momento do impacto, os seus mecanismos de formação devem ser diferentes.

Na Figura. 5.13 é visualizada a microestrutura do revestimento depositado por aspersão ASP da liga SMA_Mn1. Observa-se uma maior presença de gotas pré-solidificadas e salpicos que na microestrutura da liga SMA_MnA. Observa-se também um aumento na fração de óxidos em regiões contendo maior quantidade de salpicos, decorrente da maior área superficial dos salpicos em relação às lamelas.

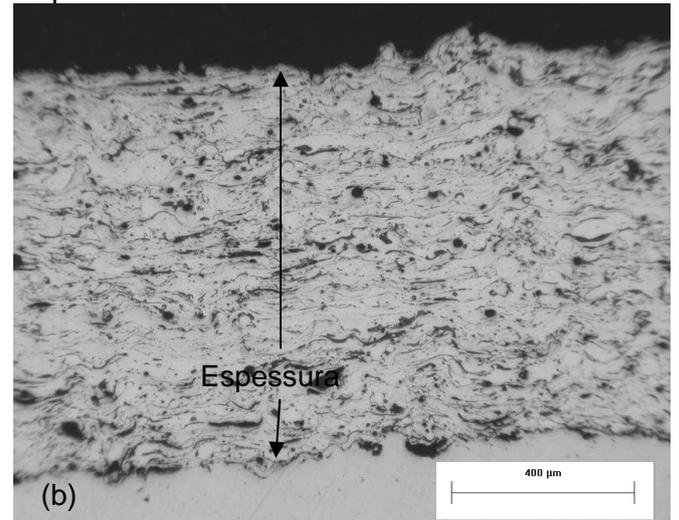
Segundo descrito na literatura, o filme de óxido formado ao redor da partícula é segregado na frente da partícula devido à diferença de viscosidade existente entre o metal e o óxido. Onde a menor viscosidade do metal promove a segregação deste na região posterior da partícula projetando o óxido contra a superfície, promovendo um espessamento do filme de óxido na região inferior da lamela (87). Este fenômeno pode ser visualizado na Figura. 5.13(c).

Este aspecto da formação de óxidos também foi observado em ligas NiAl, tanto em revestimentos depositados por plasma, APS (Arc Plasma Spraying), quanto ASP (Arc Spraying Process) (87). A Figura 5.14 apresenta uma ilustração do processo de formação das lamelas indicadas na Figura. 5.13(c).

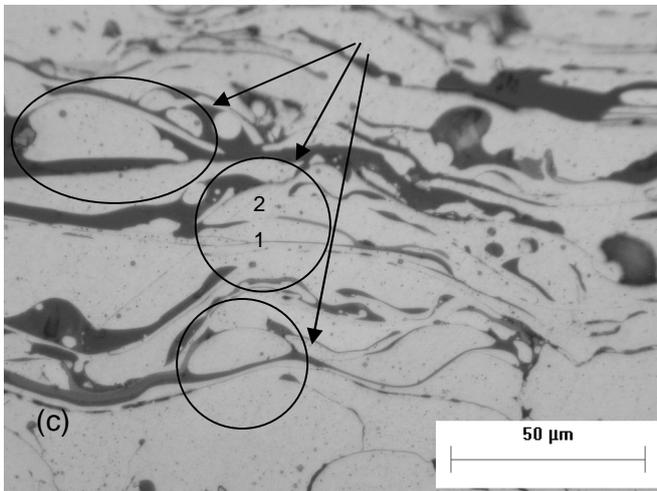
Microestrutura Geral do Revestimento



Espessura do Revestimento



Detalhe da Microestrutura



Superfície do Revestimento

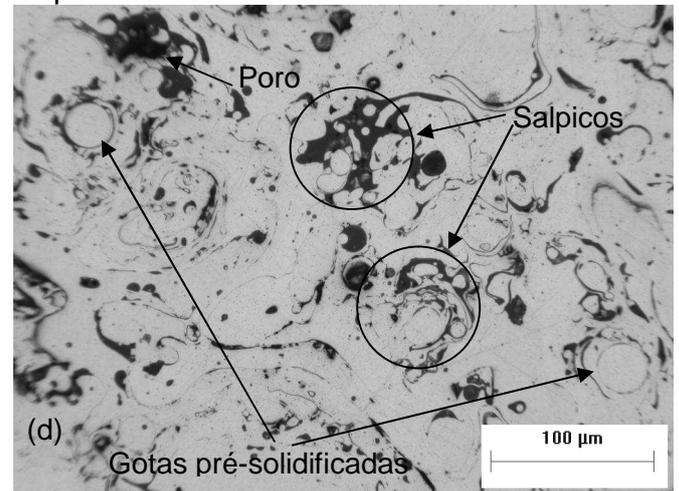


Figura. 5.13. Microestrutura do revestimento depositado com a liga SMA_Mn1 (Mn/Si).

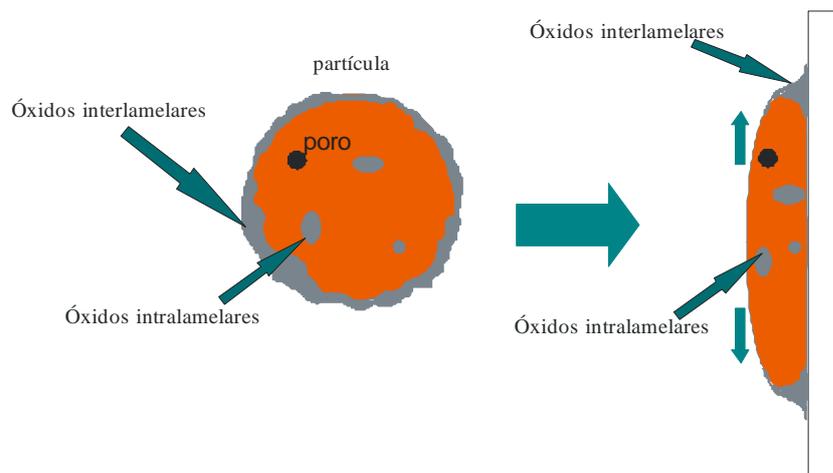
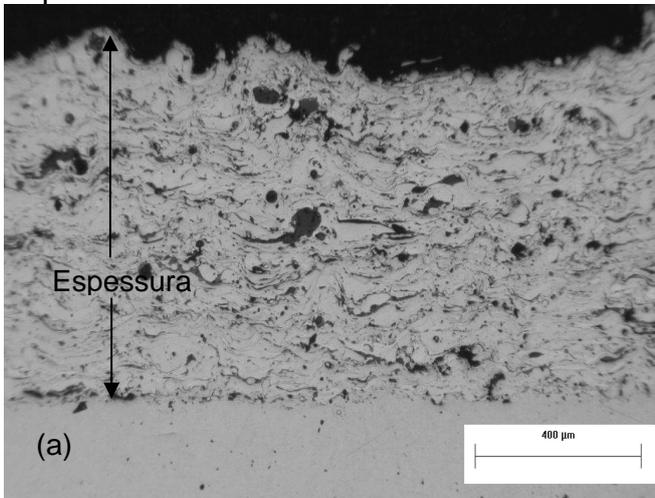


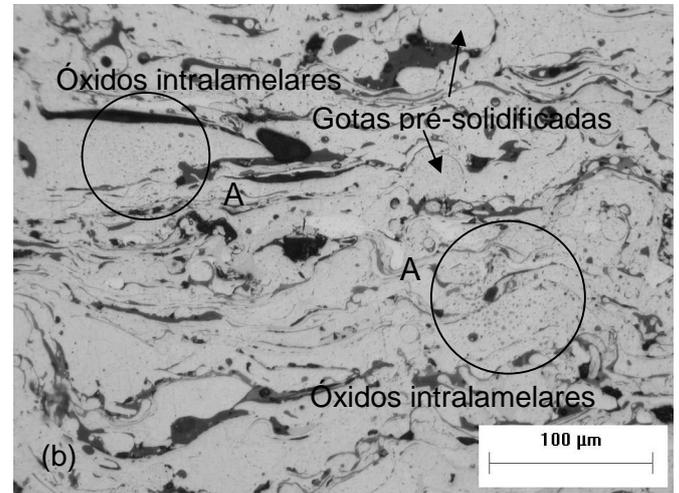
Figura 5.14. Desenho esquemático do processo de deformação das partículas e localização dos óxidos (adaptado de 87).

O revestimento aspergido com a liga SMA_Mn2 apresentou uma maior quantidade de salpicos e gotas pré-solidificadas que a liga SMA_MnA, assim como uma aumento na quantidade de óxidos, comparar as Figuras 5.13 com 5.15. Nas Figuras Figura. 5.16 e 5.17 são visualizadas as microestruturas dos revestimentos da liga SMA_Mn3 e SMA_Mn5, respectivamente. Assim como as ligas anteriores, estas ligas apresentaram maior formação de salpicos e gotas pré-solidificadas que a liga SMA_MnA. Na Figura. 5.16(d) observa-se a formação de salpicos ao redor das lamelas deformadas pelo impacto.

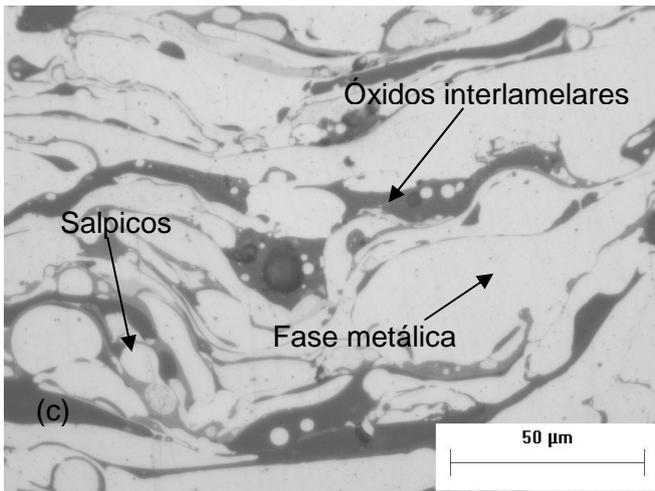
Espessura do Revestimento



Microestrutura Geral do Revestimento



Detalhe da Microestrutura



Superfície do Revestimento

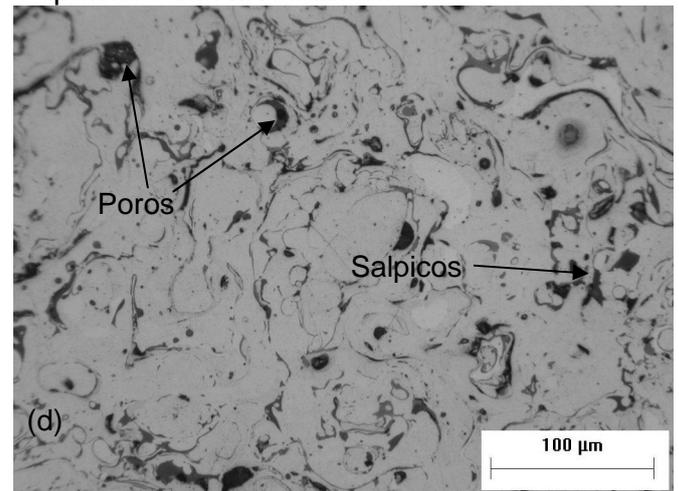
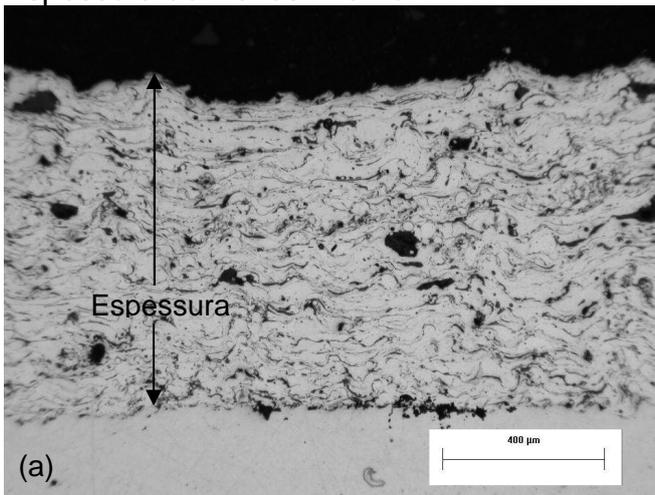
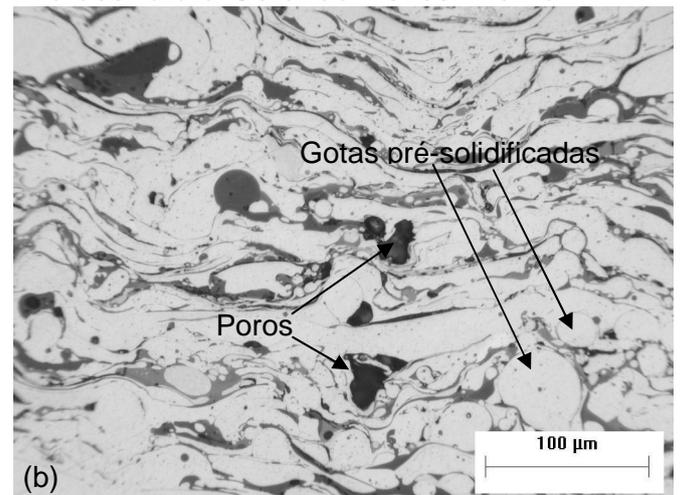


Figura. 5.15. Microestrutura do revestimento depositado com a liga SMA_Mn2 (Si).

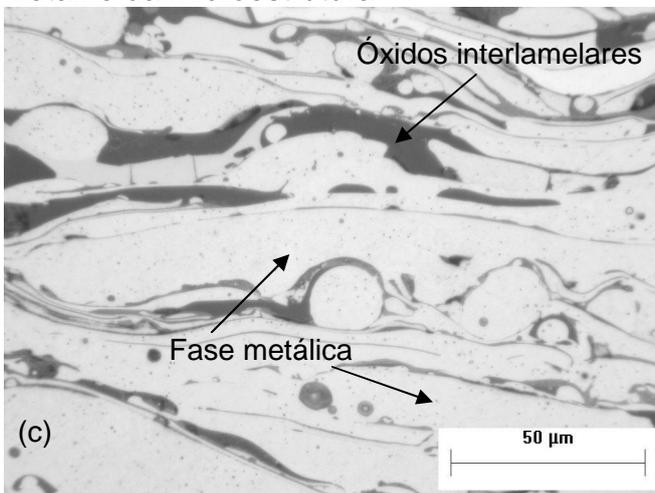
Espessura do Revestimento



Microestrutura Geral do Revestimento



Detalhe da Microestrutura



Superfície do Revestimento

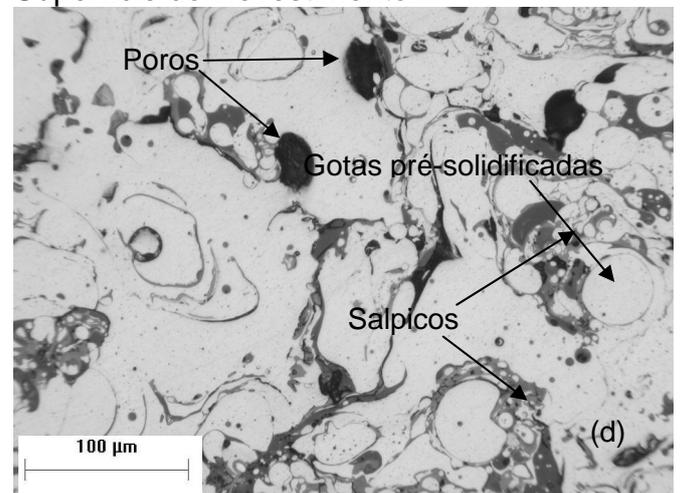
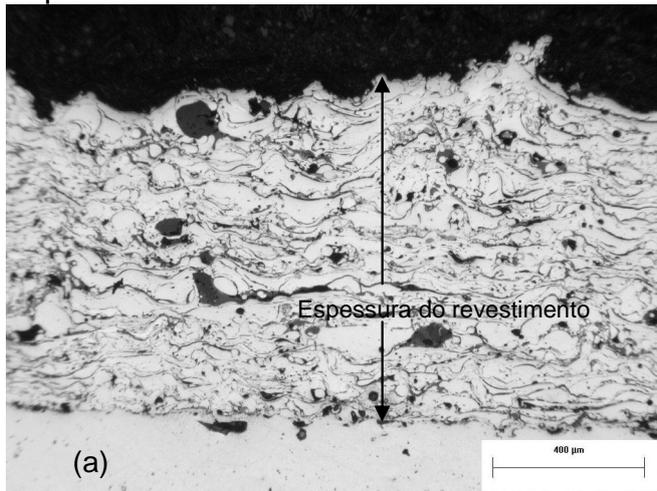
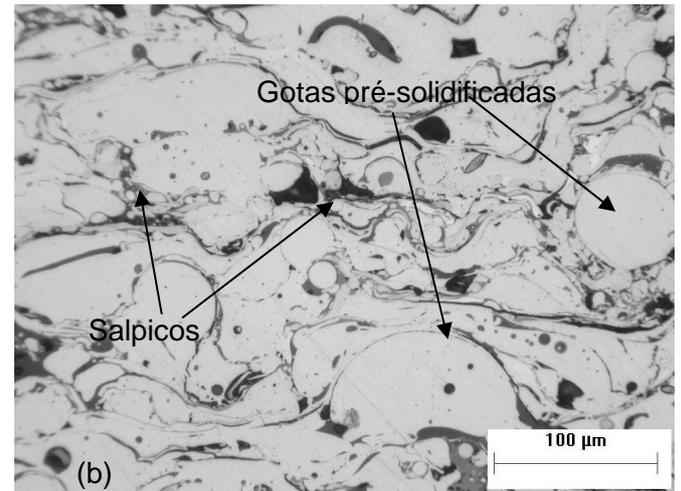


Figura. 5.16. Microestrutura do revestimento depositado com a liga SMA_Mn3 (Cr).

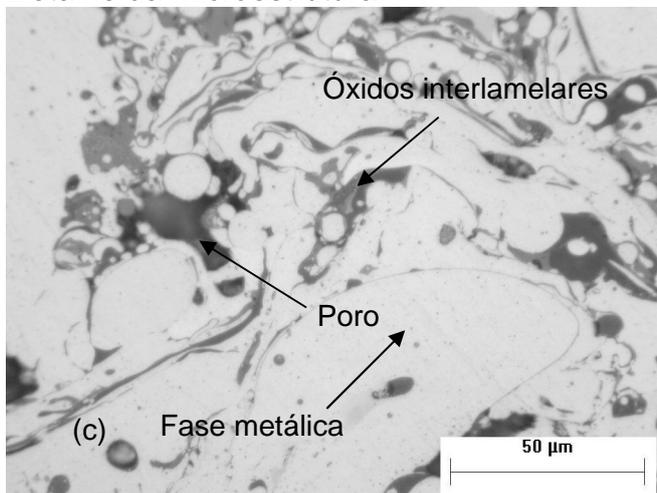
Espessura do Revestimento



Microestrutura Geral do Revestimento



Detalhe da Microestrutura



Superfície do Revestimento

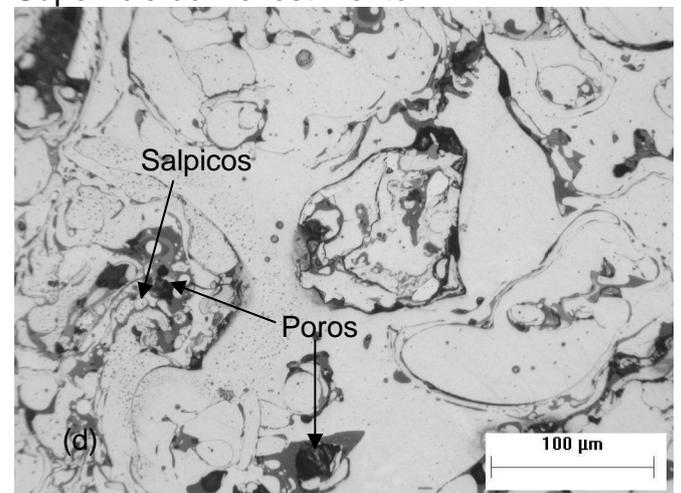


Figura. 5.17. Microestrutura do revestimento depositado com a liga SMA_Mn5 (Cr/Si).

Alguns aspectos microestruturais são comuns a todas as ligas depositadas, tais como: presença de óxidos intralamelares e interlamelares, gotas pré-solidificadas e salpicos, lamelas deformadas pelo impacto e poros. Entretanto as lamelas da liga SMA_MnA apresentam-se mais deformadas, com uma melhor molhabilidade, de uma menor formação de salpicos e gotas pré-solidificadas nesta liga, em comparação com as demais.

A instabilidade da partícula desde sua projeção até seu impacto no momento do impacto, e durante a sua projeção depende de algumas características, tais como: diâmetro, velocidade da partícula e densidade do material, podendo ser avaliada pela relação (84):

$$W_e = \frac{\rho v^2 d}{\varphi} \quad \text{Equação. 5.1}$$

onde W_e é o número de Weber, ρ é a densidade do material, v é a velocidade da partícula, d o diâmetro da partícula e φ a sua tensão superficial. Neste caso menores valores de W_e determinam maior estabilidade da partícula, enquanto que maiores valores de W_e indicam uma maior tendência de ruptura da gota no momento do impacto (84).

Esta relação indica que a menor formação de gotas pré-solidificadas da liga SMA_MnA(Ni) pode ser decorrente da maior estabilidade das partículas destas ligas, provavelmente devido a maior tensão superficial desta liga, pois a distribuição de tamanho de partículas e velocidade devem ser semelhantes em razão da utilização dos mesmos parâmetros de deposição.

Segundo descrito na literatura a melhor molhabilidade da lamela também depende do aumento no ângulo de molhamento, redução da viscosidade do sistema partícula metálica/óxido e aumento da pressão de contato. Sendo que o principal mecanismo controlador é a espessura do filme de óxido formado ao redor da partícula (110).

O aumento da quantidade de oxigênio dissolvido e diminuição na tensão superficial melhoram a molhabilidade da partícula aspergida, aumentando o ângulo de molhamento em razão da. O aumento da quantidade de oxigênio dissolvido no metal é obtido pela maior difusividade deste no óxido metálico com a diminuição da espessura do filme de óxidos, em virtude da (110). A diminuição da espessura do óxido também reduz a viscosidade do sistema partícula/óxido pela maior viscosidade do óxido em relação ao metal (87,110).

Além da diminuição da molhabilidade da lamela, a maior viscosidade do óxido gera uma redução na pressão de contato entre a lamela e o substrato. A Figura 5.18 ilustra esquematicamente a formação de um revestimento aspergido, indicando a importância da melhor molhabilidade das lamelas e do aumento da área de contato entre as lamelas na redução na porosidade do revestimento.

Portanto a menor formação de óxidos produziu uma melhora significativa nas características do revestimento aspergido SMA_MnA (Ni), como redução na

porosidade e aumento da área de contato entre as lamelas e consequentemente da coesão entre estas.

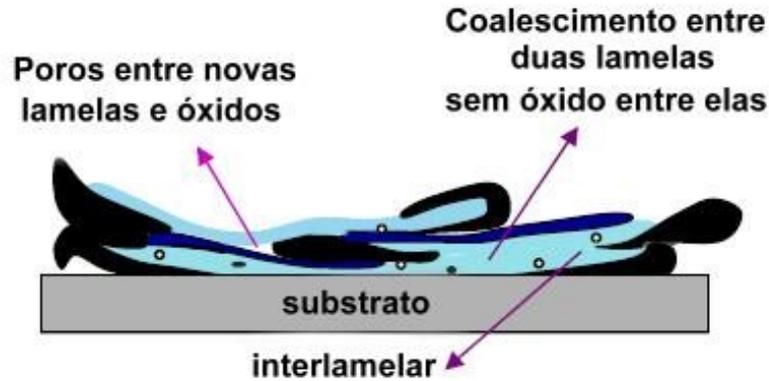


Figura 5.18. Formação de lamelas consecutivas, com e sem oxidação (adaptado de 87).

Com a intenção de se verificar a influência da formação de óxidos avaliou-se a fração em área de óxidos dos revestimentos depositados com as ligas em estudo, Figura. 5.19.

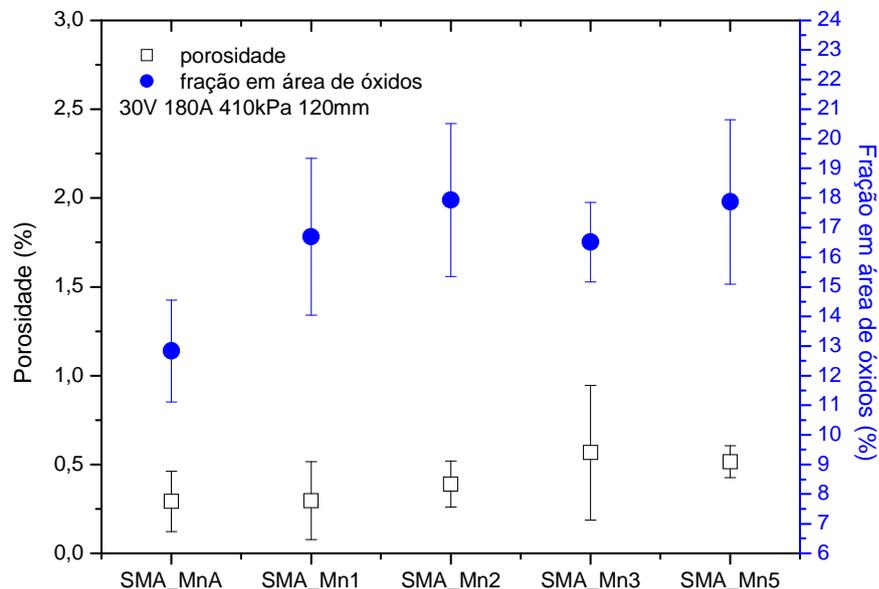


Figura. 5.19. Variação da porosidade e fração em área de óxidos das ligas em estudo.

A porosidade dos revestimentos ficou entre 0,3 e 0,8%, com uma menor porosidade da liga SMA_MnA, Figura. 5.19. A partir dos resultados apresentados na Figura. 5.19 pode-se confirmar que a adição de Ni na liga SMA_MnA, resultou em

uma redução na fração em área de óxidos, em relação às demais ligas testadas, confirmando o aumento da resistência à oxidação com a adição deste elemento.

Basicamente esta redução na quantidade de óxidos nos revestimentos depositados por aspersão térmica, deve ser analisada à elevadas temperaturas. Nos revestimentos a menor quantidade de óxidos está ligada a menor taxa de crescimento do filme de óxido, desde o arco voltaico até o impacto da partícula no substrato. Pode-se afirmar que a adição de Ni na liga SMA_MnA reduziu a taxa de crescimento de óxido através da redução da concentração dos elementos Mn, Cr e Fe, formadores de óxidos, e consequente aumento da concentração de Ni na interface óxido/metalo, este aumento impede a formação de FeO (26).

5.1.5. Estudo da Formação de Salpicos nas Ligas Testadas

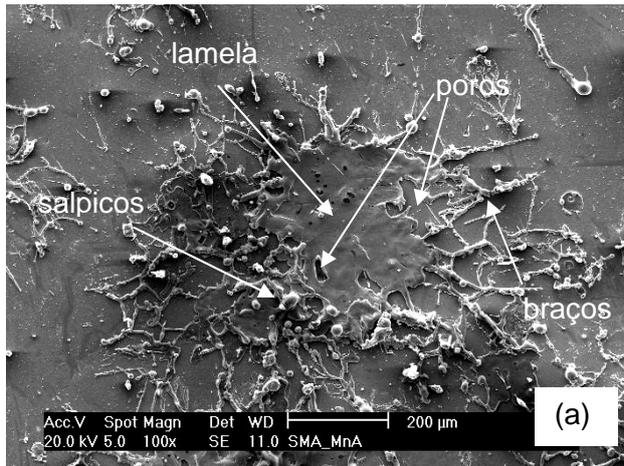
Além da redução na formação de óxido, pela adição de Ni, observa-se que a liga SMA_MnA apresenta uma redução na quantidade de salpicos e de gotas pré-solidificadas, assim como a formação de lamelas mais deformadas. Com o objetivo de se avaliar o processo de formação das lamelas aspergidas, depositaram-se as ligas em estudo sobre uma chapa polida, possibilitando a visualização da deformação das lamelas, Figura 5.20.

Todas as ligas apresentaram a formação de salpicos quando depositados sobre o substrato sem pré-aquecimento, sendo que a formação dos salpicos pode ser caracterizada pelo mecanismo denominado por “freezing-induced splashing”, ocorrendo o despreendimento de material (107).

Neste mecanismo a formação de salpicos ocorreria devido ao elevado resfriamento da lamela no momento do impacto, solidificando inicialmente a porção inferior da lamela, com projeção do líquido remanescente, formando pequenos fragmentos. (85,107).

Pode-se observar a formação dos salpicos formados pelo despreendimento de massa do interior da lamela, assim como a formação de poros no interior das lamelas e entre os braços, Figura 5.20 (a). Indicando um aumento na formação de salpicos pode acarretar um aumento na porosidade do revestimento, reduzindo as suas propriedades.

25°C



100°C

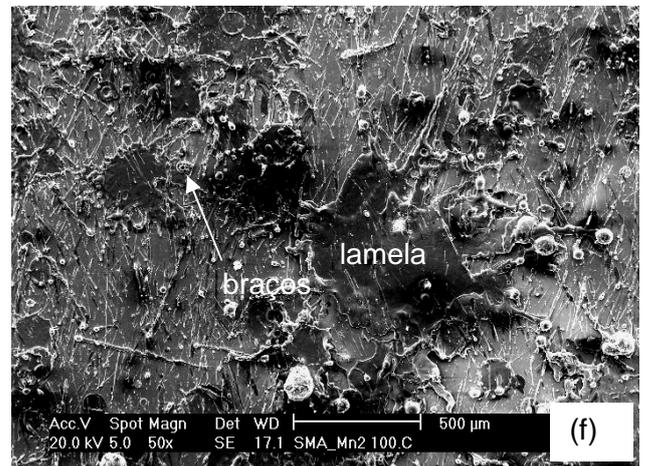
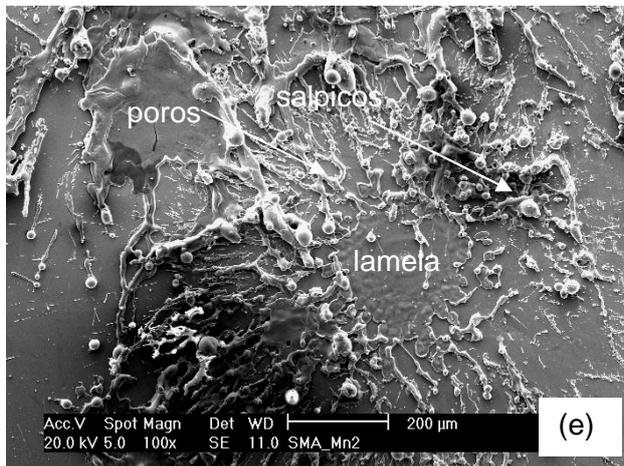
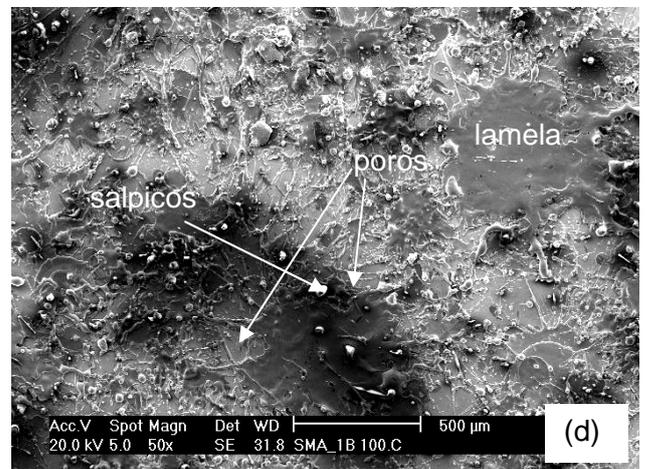
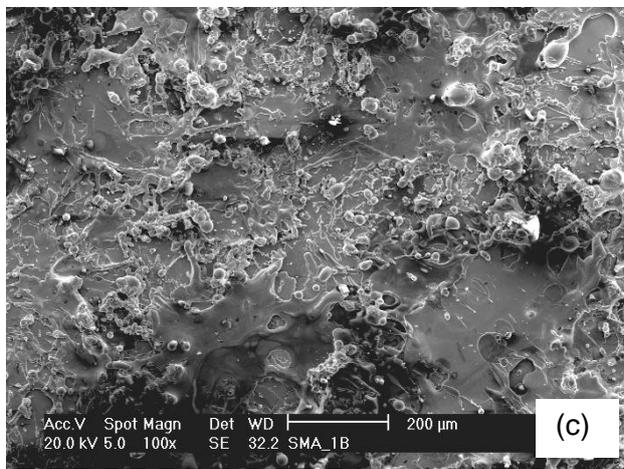
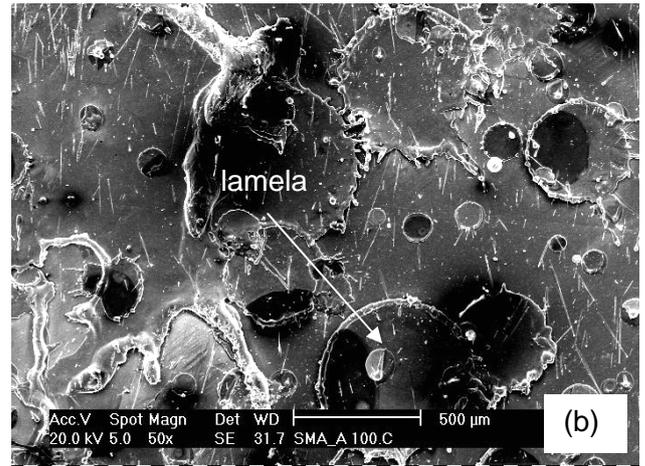


Figura 5.20. Morfologia das lamelas depositadas com diferentes temperaturas do substrato de 304 polido. (a, b) SMA_MnA, (c, d) SMA_Mn1, (e, f) SMA_Mn2.

Com o aquecimento do substrato para 100°C constatou-se uma redução na formação dos braços e salpicos, tanto na quantidade, quanto no comprimento dos braços dos fragmentos. Esta alteração de comportamento é mais evidente para a

liga SMA_MnA: compare-se as Figura 5.20(a) e (b), onde a formação de lamelas circulares praticamente isentas de despreendimentos laterais, indicam uma melhora na molhabilidade. As demais ligas ensaiadas ainda apresentaram a formação de salpicos indicando que a temperatura não foi suficiente para melhorar o comportamento destas.

Portanto a melhor molhabilidade da liga SMA_MnA, em razão da adição de Ni, promove a menor formação de salpicos e redução da porosidade com o aquecimento promovido durante o processo de deposição do revestimento.

5.1.6. Microdureza dos Revestimentos Fe-Mn-Cr-Si e Fe-Mn-Cr-Si-Ni Aspergidos

A homogeneidade da microestrutura, assim como a influência da composição química na microestrutura e na formação de óxidos também foi avaliada por microdureza. Onde foi verificado que as alterações na composição química, fases presentes e na quantidade de óxidos formados alteraram o perfil de microdureza dos revestimentos. Pode-se constatar que a adição de Ni, em paralelo com a redução de C e N, aumentou a quantidade de austenita γ e reduziu a formação de óxidos no revestimento aspergido, reduzindo significativamente a microdureza do revestimento, Figura 5.21.

Adicionalmente ao efeito do aumento da quantidade de austenita γ , deve-se analisar que a microestrutura formada apresenta uma baixa concentração de elementos intersticiais, auxiliando na diminuição da dureza do revestimento SMA_MnA em relação ao revestimento depositado com a liga SMA_Mn1, o qual apresenta teores semelhantes de Cr, Si e Mn.

Assim como observado com a adição de Ni, a adição de Mn promoveu uma redução na quantidade de martensita α' formada, e uma diminuição na dureza do revestimento depositado, como pode ser observado na comparação entre a liga SMA_Mn1 e a liga SMA_Mn2, de menor teor de Mn, Figura 5.22. Esta diminuição de dureza também pode ser atribuída a diminuição na quantidade de óxidos formados no revestimento SMA_Mn1.

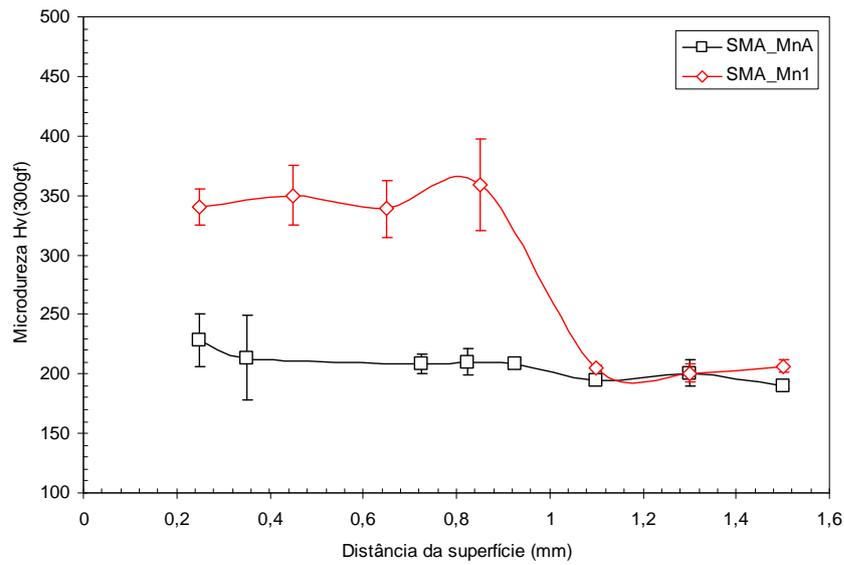


Figura 5.21. Variação da microdureza do revestimento aspergido com a adição de Ni.

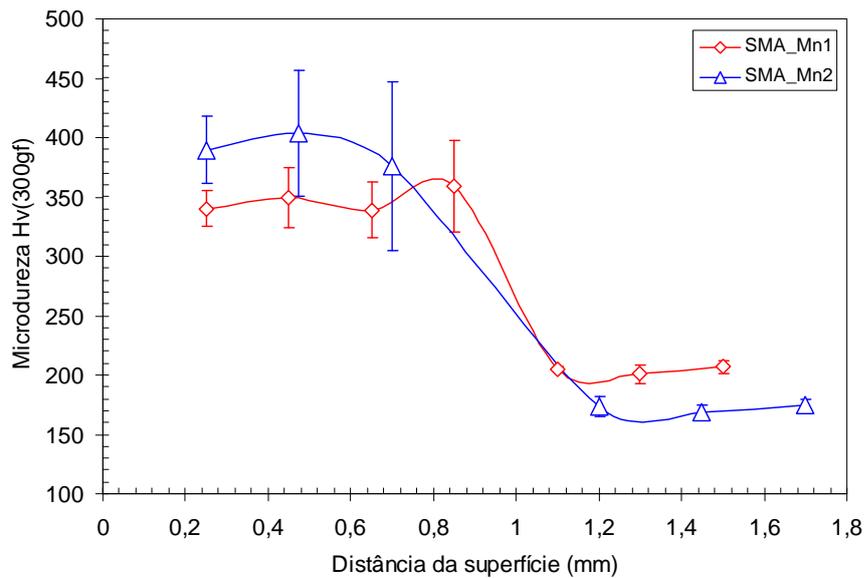


Figura 5.22. Variação da microdureza do revestimento aspergido com a quantidade Mn.

Os revestimentos de maior dureza, SMA_Mn2, 3 e 5 foram os que apresentaram maior quantidade de martensita α' , entre 45 e 74%, assim como maior quantidade de óxidos formados, Figura 5.23.

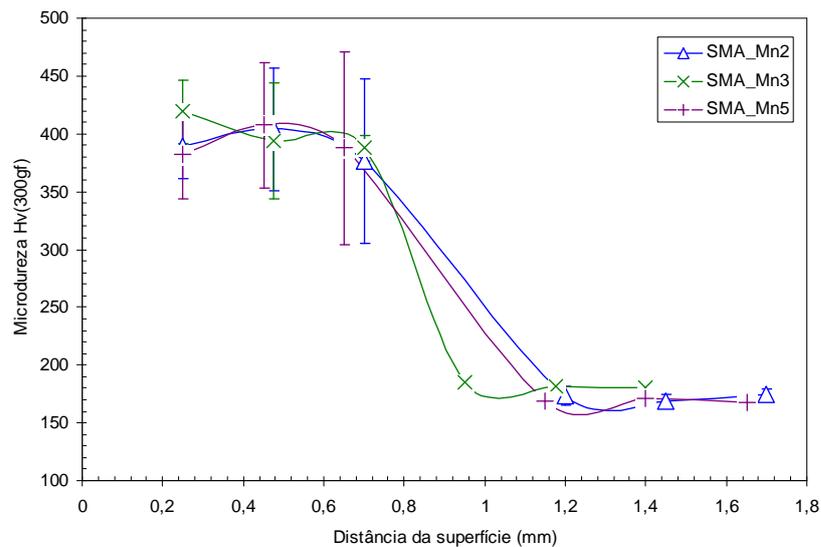


Figura 5.23. Perfil de microdureza dos revestimentos aspergidos com maior quantidade de martensita.

A microdureza dos revestimentos aspergidos variou conforme a fração de óxidos e das propriedades da fase metálica do interior das lamelas. Aparentemente os aspectos mais importantes para a definição da dureza dos revestimentos foram a presença de C e N na composição química da liga e a quantidade de óxidos, onde as menores concentrações destes foram responsáveis pela diminuição de dureza da liga SMA_MnA.

5.2. Influência da Composição Química sobre a Resistência à Cavitação dos Revestimentos Aspergidos

Não é observado período de incubação em nenhum dos revestimentos depositados por aspersão ASP, em virtude dos mecanismos frágeis de remoção de óxidos, Figura 5.24, entretanto observa-se a presença de dois regimes de perda de massa distintos, Figura 5.25. (28,32,91,92-94).

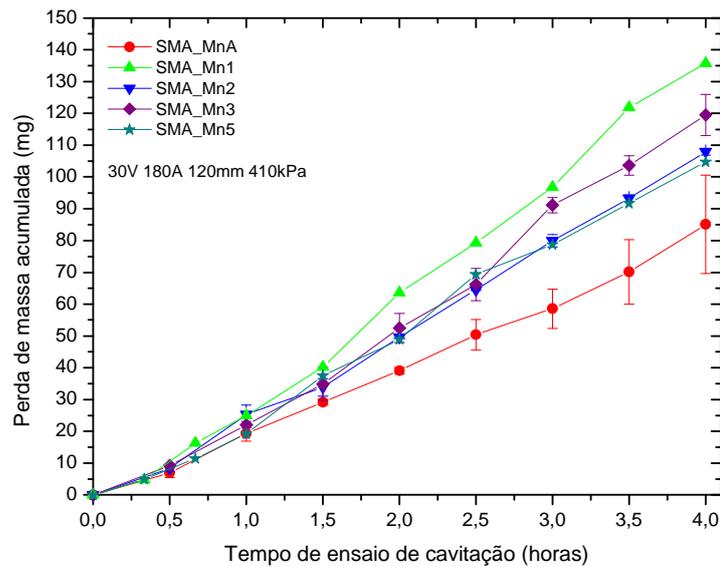


Figura 5.24. Perda de massa acumulada dos revestimentos aspergidos.

A perda de massa em função do tempo de ensaio de cavitação apresentou dois regimes de perda de massa com diferentes taxas de erosão. Diferentemente do observado em revestimentos soldados por exemplo, o primeiro regime apresenta perda de massa significativa e não pode ser considerado como sendo um período de incubação, Figura 5.25, enquanto que o segundo período apresenta valores mais elevados de perda de massa, Tabela 5.4.

A variação no regime de perda de massa ocorre entre 1,5 e 2,0 horas de ensaio, indicando alteração dos mecanismos de perda de massa dos revestimentos aspergidos, acompanhado de uma redução na resistência do revestimento ao dano produzido pela cavitação.

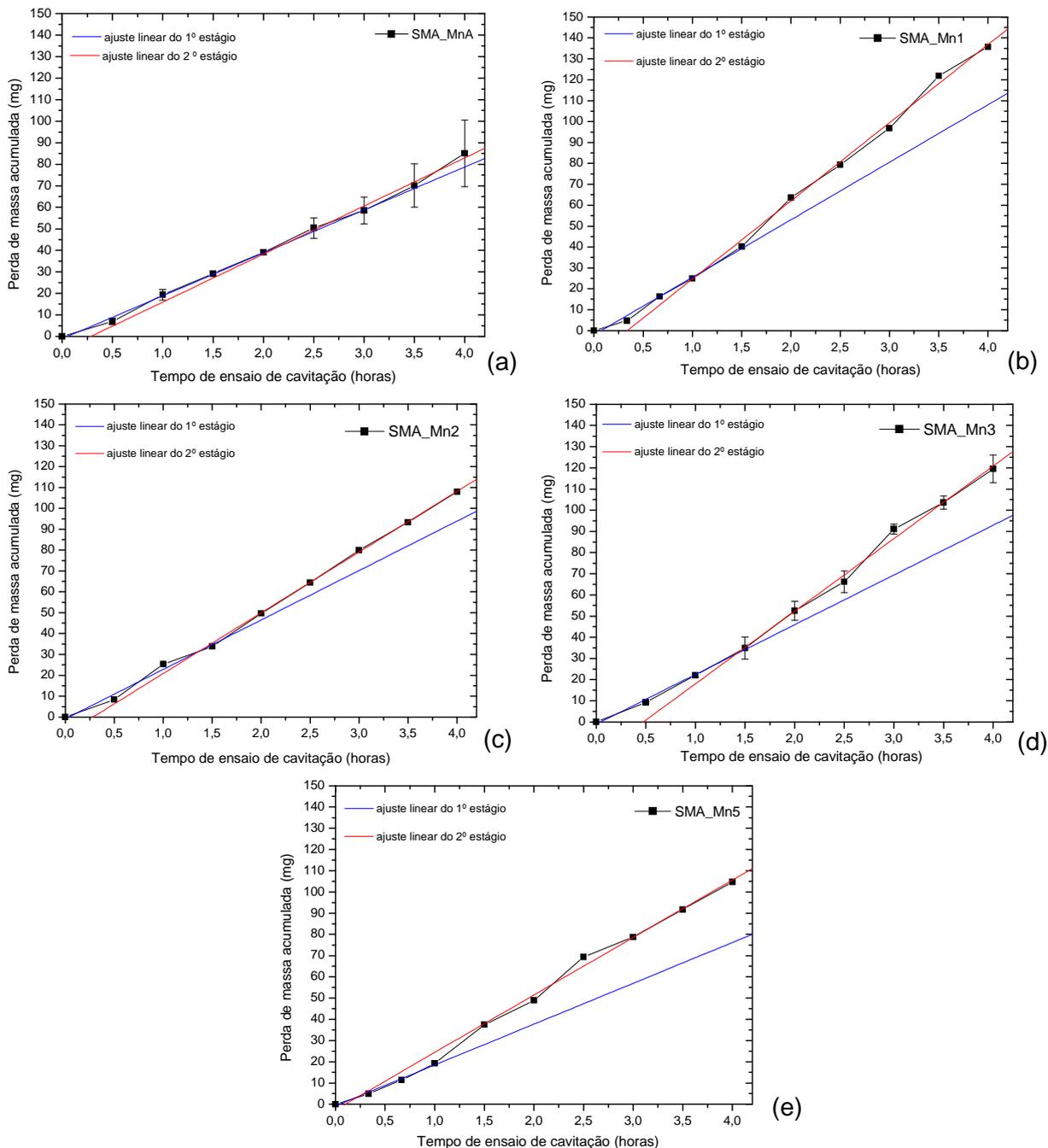


Figura 5.25. Análise de regressão linear dos diferentes regimes de perda de massa dos revestimentos aspergidos: (a) SMA_MnA, (b) SMA_Mn1, (c) SMA_Mn2, (d) SMA_Mn3, (e) SMA_Mn5

Entre as ligas ensaiadas constata-se que a liga SMA_MnA, de maior resistência à cavitação foi a liga com menor variação na taxa de perda de massa entre os diferentes regimes, apresentando valores de perda de massa mais próximos.

Tabela 5.4. Resistência à cavitação das amostras analisadas.

Liga	Taxa de perda de massa 1º regime (mg/h)	Taxa de perda de massa 2º regime (mg/h)	Taxa de perda de massa média (mg/h)
SMA_MnA (Ni)	19,97	22,34	21,0
SMA_Mn5 (Cr/Si)	19,23	27,06	27,1
SMA_Mn2 (Si)	23,70	29,10	27,5
SMA_Mn3 (Cr)	23,50	34,29	32,4
SMA_Mn1 (Mn/Si)	27,54	37,38	35,3

Observa-se que a adição de Ni na SMA_MnA promoveu uma redução significativa na perda de massa do revestimento depositado com esta liga, produzindo uma resistência à cavitação semelhante à de ligas comerciais com Co (92,111). O aumento da resistência à cavitação desta liga pode ser observado quando se compara a perda de massa da liga SMA_MnA com a liga SMA_Mn1, com composição química semelhante, Figura 5.26.

A maior resistência à cavitação da liga SMA_MnA deve-se provavelmente a menor oxidação e a melhor molhabilidade das partículas, em relação à liga SMA_Mn1, decorrente da adição de Ni.

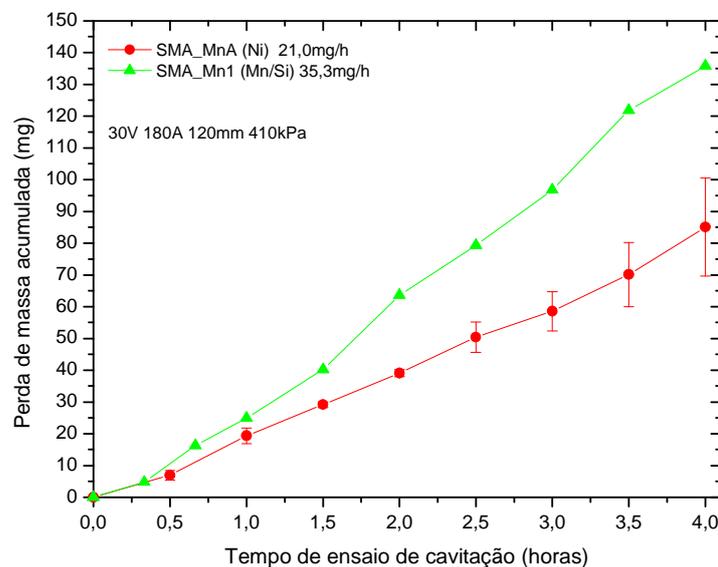


Figura 5.26. Influência da adição de Ni na perda de massa acumulada.

Em revestimentos aspergidos, a perda de massa é controlada principalmente pela ruptura da camada interlamelar (92-94), portanto a menor quantidade de óxidos e a maior deformação das lamelas, no momento do impacto, aumentam a área de

contato entre as partículas, resultando em uma maior coesão interlamelar, reduzindo a perda de massa por cavitação.

Pode-se observar a partir dos resultados obtidos com as ligas SMA_MnA e SMA_Mn1 que não há uma correlação direta entre a microdureza dos revestimentos e a resistência à cavitação.

A correlação entre dureza e resistência à cavitação não é esperada, pois em um ensaio de microdureza a resistência do revestimento à deformação é avaliada, e a maior presença de óxidos na liga, eleva a sua resistência ao indentador. Enquanto que a maior resistência à cavitação é dada pela liga com maior capacidade de absorção de energia (92-94).

O revestimento SMA_MnA apresentou propriedades semelhantes à liga austenítica com Co, AS895HY, 19,2mg/h, desenvolvida para aspersão térmica ASP, e uma liga com Co, desenvolvida para soldagem e depositada por aspersão ASP, 18mg/h, estudada por Boccanera, et al., 1999 (92,111).

Em relação às ligas sem adição de Ni observou-se um aumento da resistência à cavitação das ligas com a redução no teor de Mn, observado quando se compara a liga SMA_Mn1, com a liga SMA_Mn2 de menor teor de Mn, e teores semelhantes de Cr e Si, Figura 5.27.

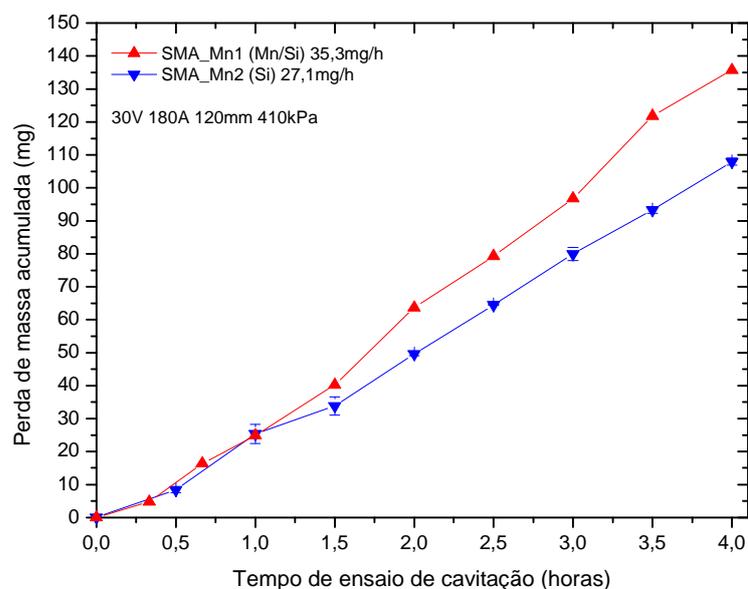


Figura 5.27. Influência do teor de Mn na perda de massa acumulada.

Adições maiores de Si ou Cr observadas quando se compara a resistência à cavitação da liga SMA_Mn3, de maior teor de Cr, com a liga SMA_Mn2, com maior quantidade de Si, Figura 5.28, não é possível diferenciar um comportamento nítido entre as duas ligas.

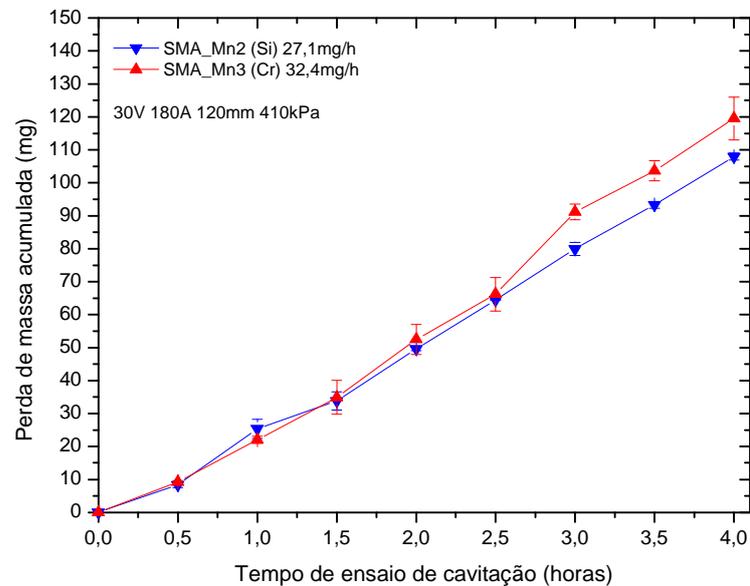


Figura 5.28. Influência do teor de Cr e Si na perda de massa acumulada.

A composição química dos revestimentos influenciou a formação de martensita após o ensaio de cavitação acelerada, Figura 5.29. A partir dos difratogramas da Figura 5.29, avaliou-se as alterações na quantidade das fases presentes nos revestimentos aspergidos após ensaio de cavitação acelerada, Figura 5.30.

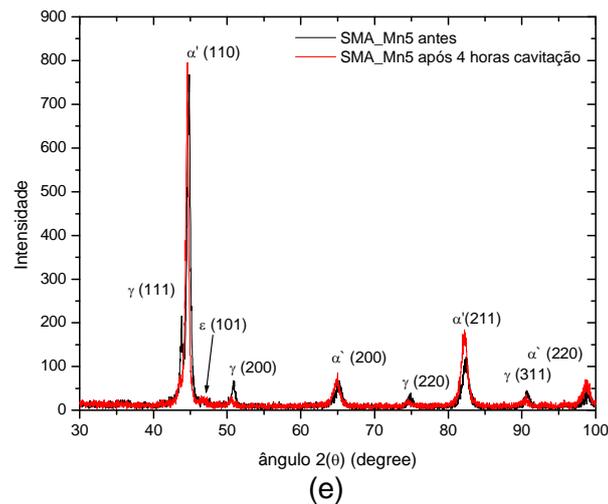
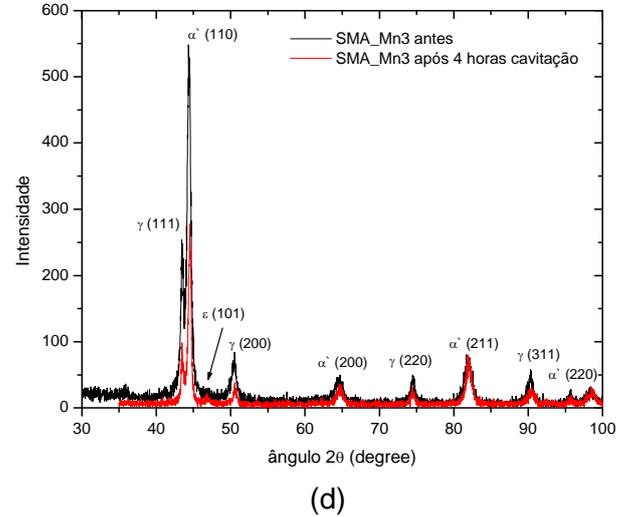
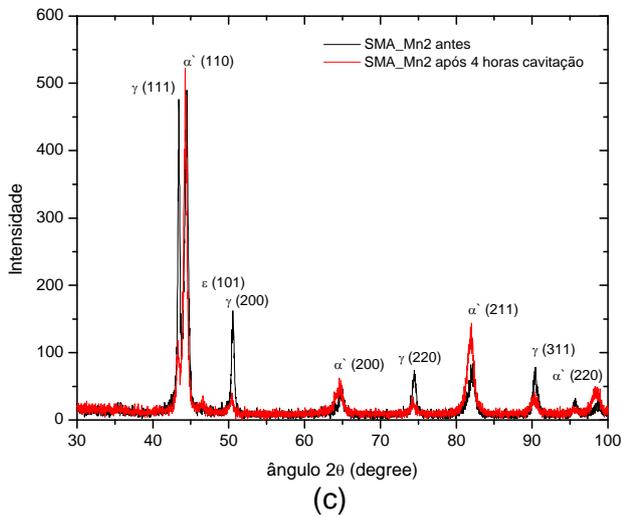
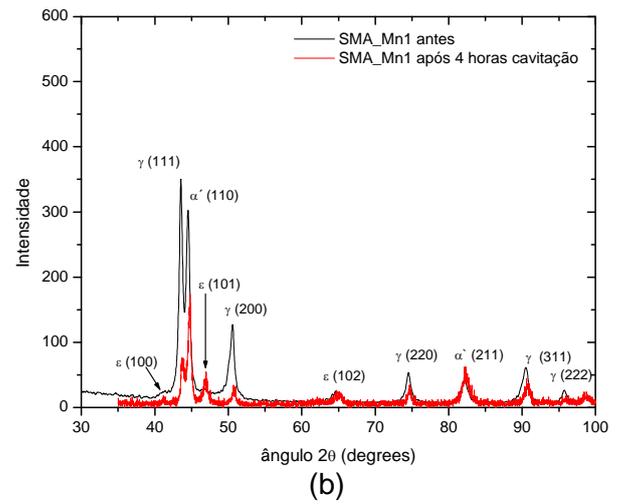
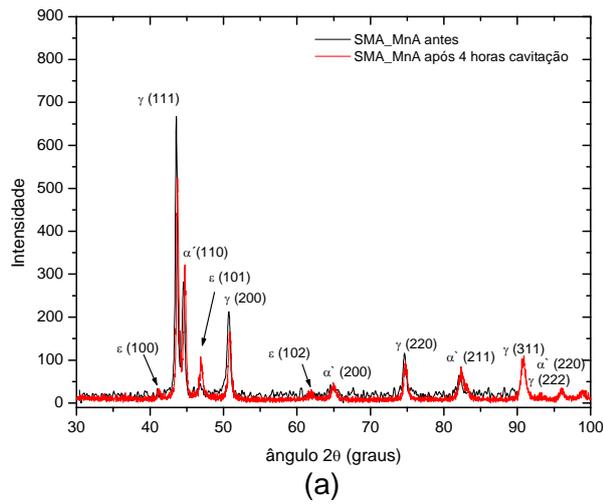


Figura 5.29. Difractogramas das amostras antes e após o ensaio de cavitação de 4 horas.

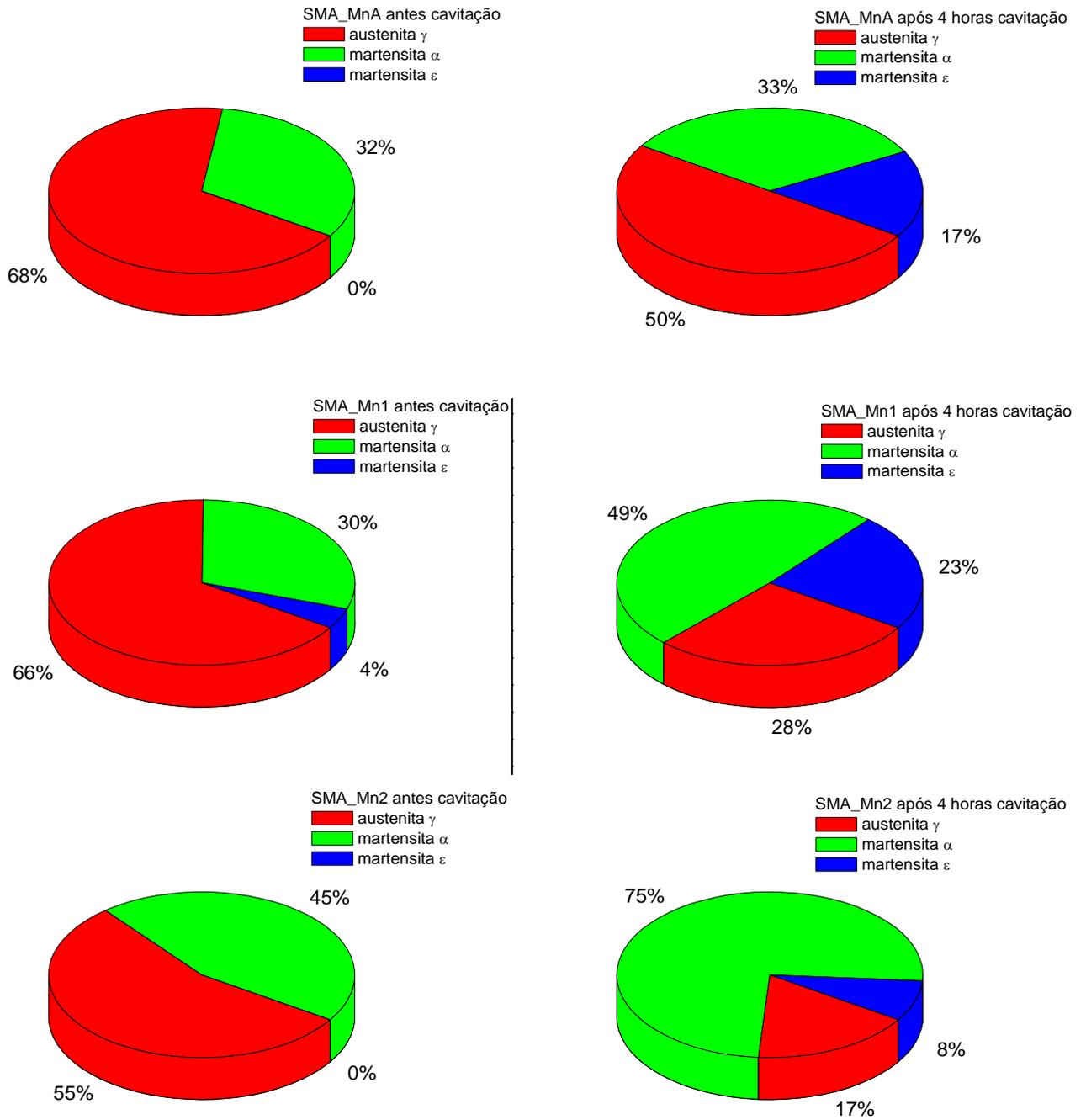
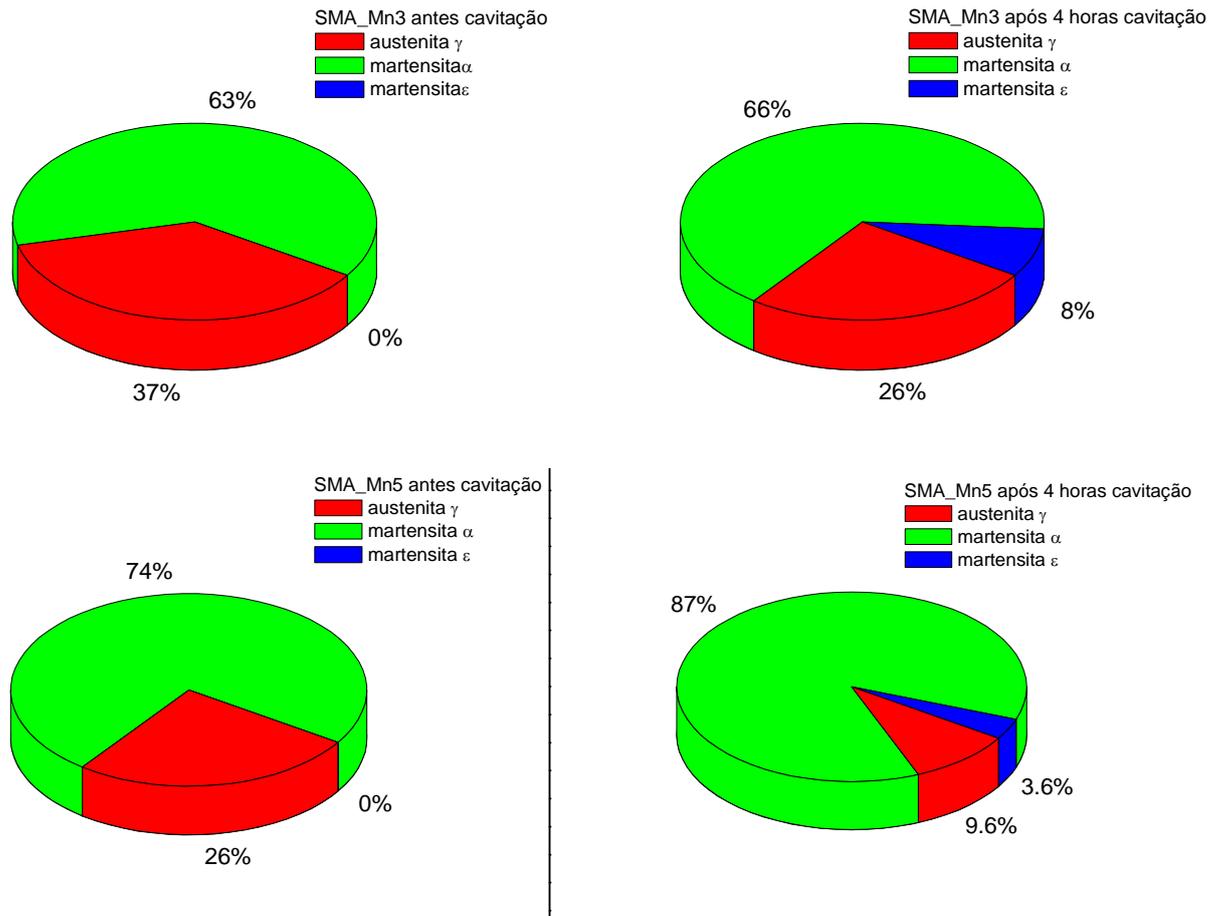


Figura 5.30. Análises quantitativas das fases presentes nos revestimentos antes e após ensaio de cavitação.



Continuação da Figura 5.30. Análises quantitativas das fases presentes nos revestimentos antes e após ensaio de cavitação.

A partir dos dados obtidos pode-se constatar uma forte correlação entre o aumento da resistência à cavitação e a maior quantidade de martensita α' e ϵ , formados após o ensaio de cavitação, entretanto estas correlações foram válidas somente para as ligas sem a presença de Ni, Figura 5.31 e 5.32.

Pode-se constatar que para os revestimentos sem Ni há uma tendência de aumento de resistência à cavitação com o aumento da quantidade de martensita no final do ensaio de cavitação, influenciado pela redução na EFE, Figura 5.32.

A diminuição da EFE e consequente aumento na quantidade de martensita formada é decorrente da variação da composição química, observa-se que as ligas com maiores teores de Si, acompanhado principalmente de menores teores de Mn apresentaram um aumento na resistência à cavitação. Neste aspecto as ligas aspergidas mostraram uma tendência muito semelhante à observada em

revestimentos soldados com adição de Co, que é o do aumento da resistência à cavitação com a redução da EFE (35-37).

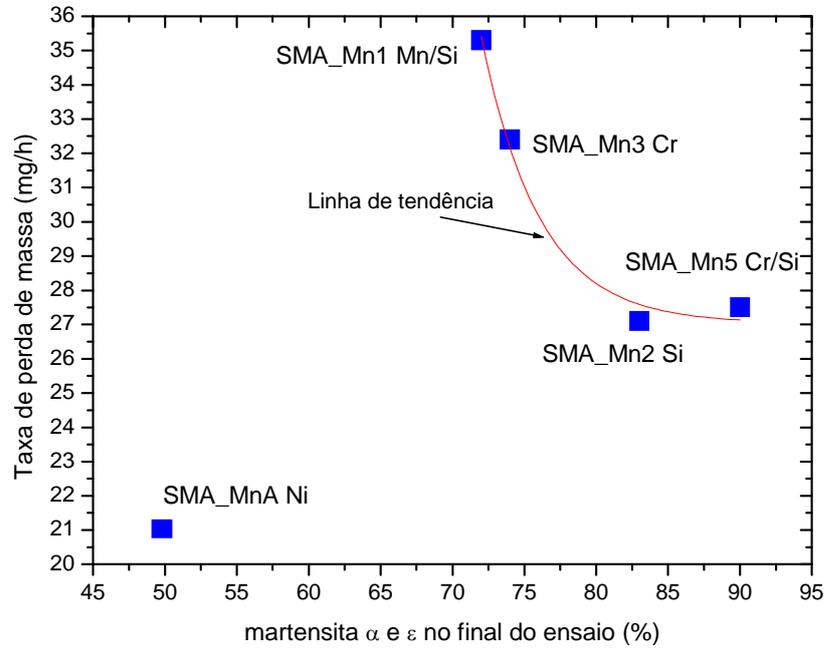


Figura 5.31. Correlação entre a quantidade final de martensita e a taxa de perda de massa.

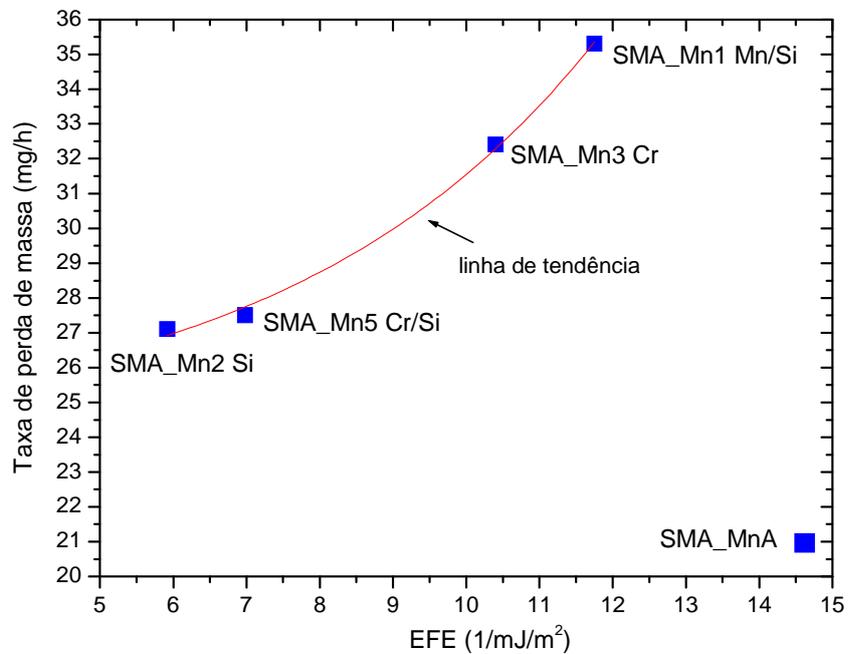


Figura 5.32. Correlação entre a EFE e a taxa de perda de massa.

A correlação entre o aumento da resistência à cavitação com o aumento da quantidade de martensita final é diferente dos observados em revestimentos soldados. Nestes revestimentos a melhor resistência à cavitação é obtida em ligas com maior formação de martensita durante o ensaio de cavitação (35,36,66,76), enquanto que as ligas aspergidas apresentaram um aumento da resistência à cavitação em decorrência da maior quantidade de martensita final. Provavelmente o fator de maior influência seja a maior resistência mecânica e o refinamento na estrutura obtido com a maior quantidade de martensita.

O tipo de martensita induzida por deformação variou conforme a quantidade de Mn presente, onde as ligas SMA_Mn2, SMA_Mn3 e SMA_Mn5, contendo aproximadamente 8% em peso de Mn, apresentaram a formação de martensita α preferencialmente, enquanto que as ligas SMA_MnA e SMA_Mn1 com teores de Mn entre 13 e 14% apresentaram a formação preferencial de martensita ϵ (112).

A quantidade de martensita ϵ formada no revestimento SMA_MnA e SMA_Mn1 é semelhante ao observado em revestimentos soldados por plasma PTA após 1,5 horas de ensaio de cavitação acelerada (29). Indicando que há a absorção de parte da energia de impacto das bolhas de cavitação pela estrutura metálica contida no interior das lamelas, aumentando a resistência à cavitação do revestimento.

Pode-se visualizar na Figura 5.31 e 5.32 que a liga SMA_MnA, com adição de Ni, apresentou resistência à cavitação superior às demais, apesar da elevada EFE, e uma menor formação de martensita por deformação. Esta aumento de resistência é decorrente da maior deformação das lamelas e menor formação de salpicos na liga SMA_MnA, e a menor presença de óxidos nesta liga.

Também foi avaliado a influência da relação $Cr_{eq}/(Cr_{eq} + Ni_{eq})$, obtida por EDX, na taxa de perda de massa dos revestimentos aspergidos, Figura 5.33, não sendo observado uma correlação satisfatória.

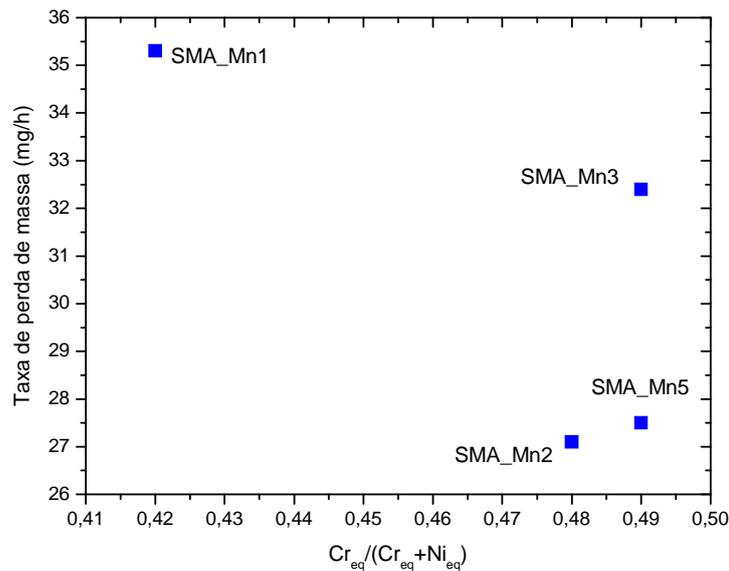


Figura 5.33. Correlação entre a relação $Cr_{eq}/(Cr_{eq} + Ni_{eq})$ e a taxa de perda de massa.

Portanto, das hipóteses inicialmente propostas observou-se que a resistência à cavitação dos revestimentos aspergidos foi influenciado principalmente pela oxidação das partículas e suas conseqüências na formação das lamelas. Onde o aumento da coesão é obtido pela maior deformação das lamelas no momento do impacto com o substrato e redução na quantidade de gotas pré-soidificadas e óxidos interlamelares. Entretanto, as hipóteses de aumento da resistência à cavitação com diminuição da EFE e com a formação de martensita durante a cavitação são válidas, porém com menor influência que a modificação da morfologia das lamelas com a redução na quantidade de óxidos.

5.3. Mecanismos de Perda de Massa por Cavitação na Ligas Testadas

Na Figura 5.34 é visualizada a superfície erodida da liga SMA_MnA após ensaio de cavitação acelerada.

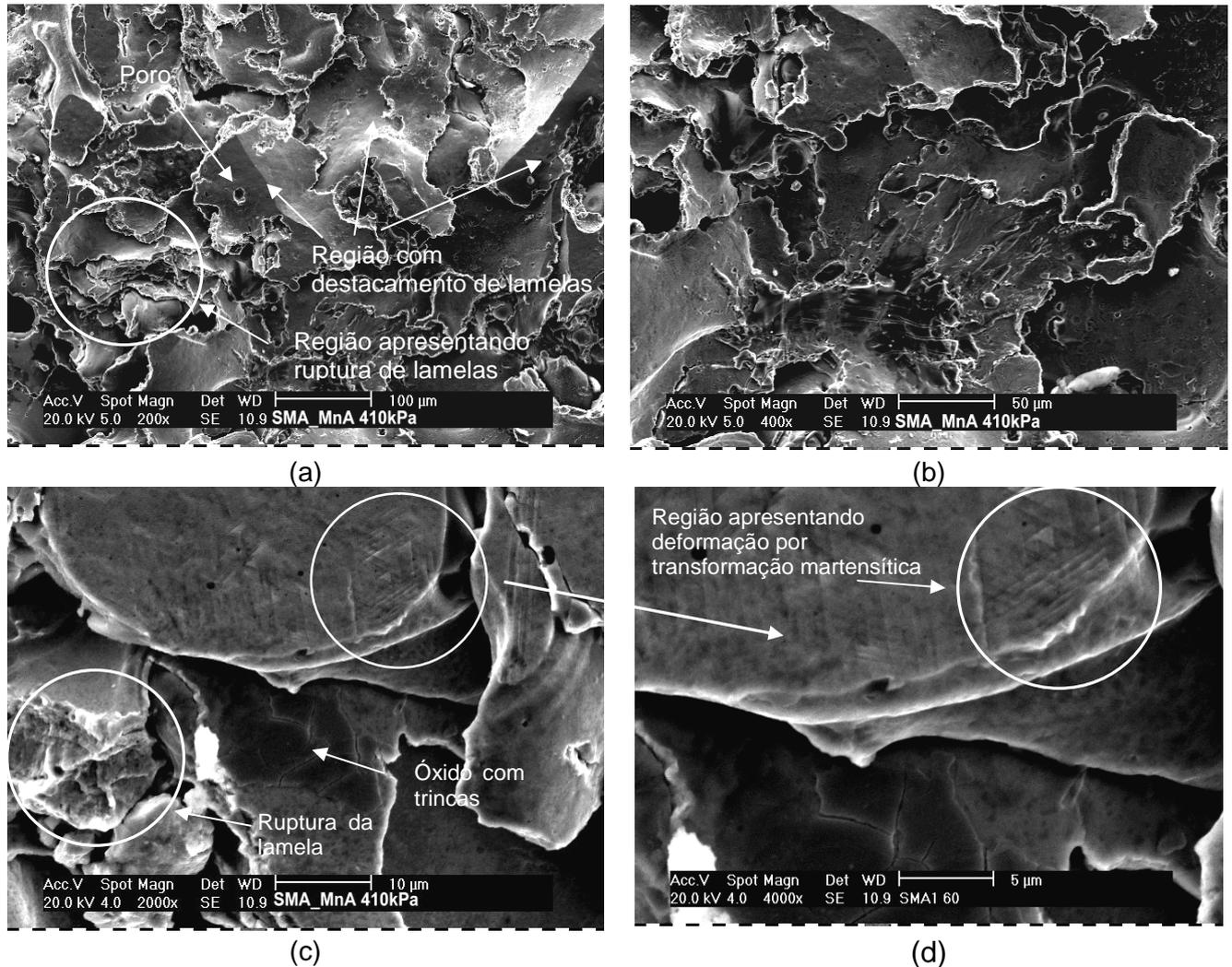


Figura 5.34. Análise da superfície erodida da liga SMA_MnA após 4 horas de ensaio de cavitação.

A análise da superfície cavitada permite diferenciar a perda de massa a partir do deslocamento das lamelas, decorrente da fratura das lamelas sendo esta indicada na Figura 5.34(a), enquanto que a erosão por ruptura das lamelas é apresentada na Figura 5.34(c).

O mecanismo de perda de massa majoritário é por destacamento das lamelas, indicando que a região oxidada interlamelar apresenta menor resistência que a fase metálica das lamelas depositadas, Figura 5.34. Esta característica é confirmada em trabalhos anteriores com revestimentos depositados por HVOF e arco elétrico ASP submetidos a cavitação, ou outros mecanismos de desgaste como abrasão (92,93,111).

Além destes mecanismos de perda de massa, é visualizado na Figura 5.34(c), e na Figura 5.34(d), a presença de uma região contendo deformação localizada. Esta deformação apresenta um formato triangular, resultante da formação de martensita ϵ . Esta estrutura é semelhante às estruturas de deformação encontradas em ligas austeníticas inoxidáveis com cobalto soldadas (51,52).

Na Figura 5.35 observa-se a presença de salpicos e gotas pré-solidificadas na superfície erodida após ensaio de cavitação acelerada do revestimento SMA_Mn1. Também é possível observar a presença de óxidos interlamelares. Pode-se constatar que a superfície erodida do revestimento SMA_Mn1 apresenta-se mais irregular e com a presença de poros e vazios decorrentes da menor molhabilidade das lamelas.

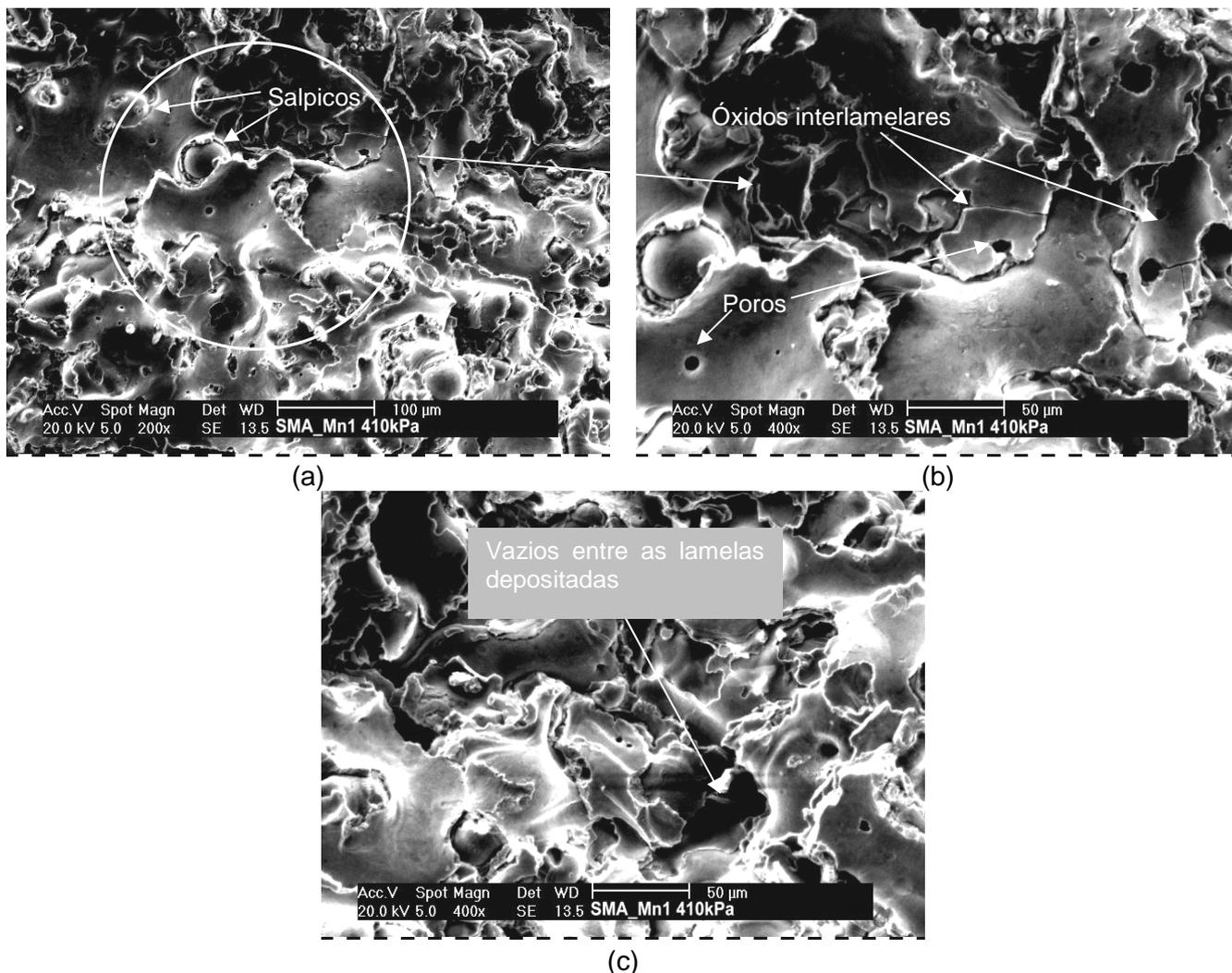


Figura 5.35. Análise da superfície erodida da liga SMA_Mn1 após 4 horas de ensaio de cavitação.

Na Figura 5.36 é visualizada a superfície erodida do revestimento SMA_Mn2 após 4h de ensaio de cavitação acelerada. Assim como observado na liga SMA_Mn1, observa-se a presença de salpicos e gotas pré-solidificadas. Assim como uma maior perda de massa em determinadas regiões da microestrutura. Esta característica também é observada na superfície das amostras das ligas SMA_Mn3, Figura 5.37 e SMA_Mn5, Figura 5.38.

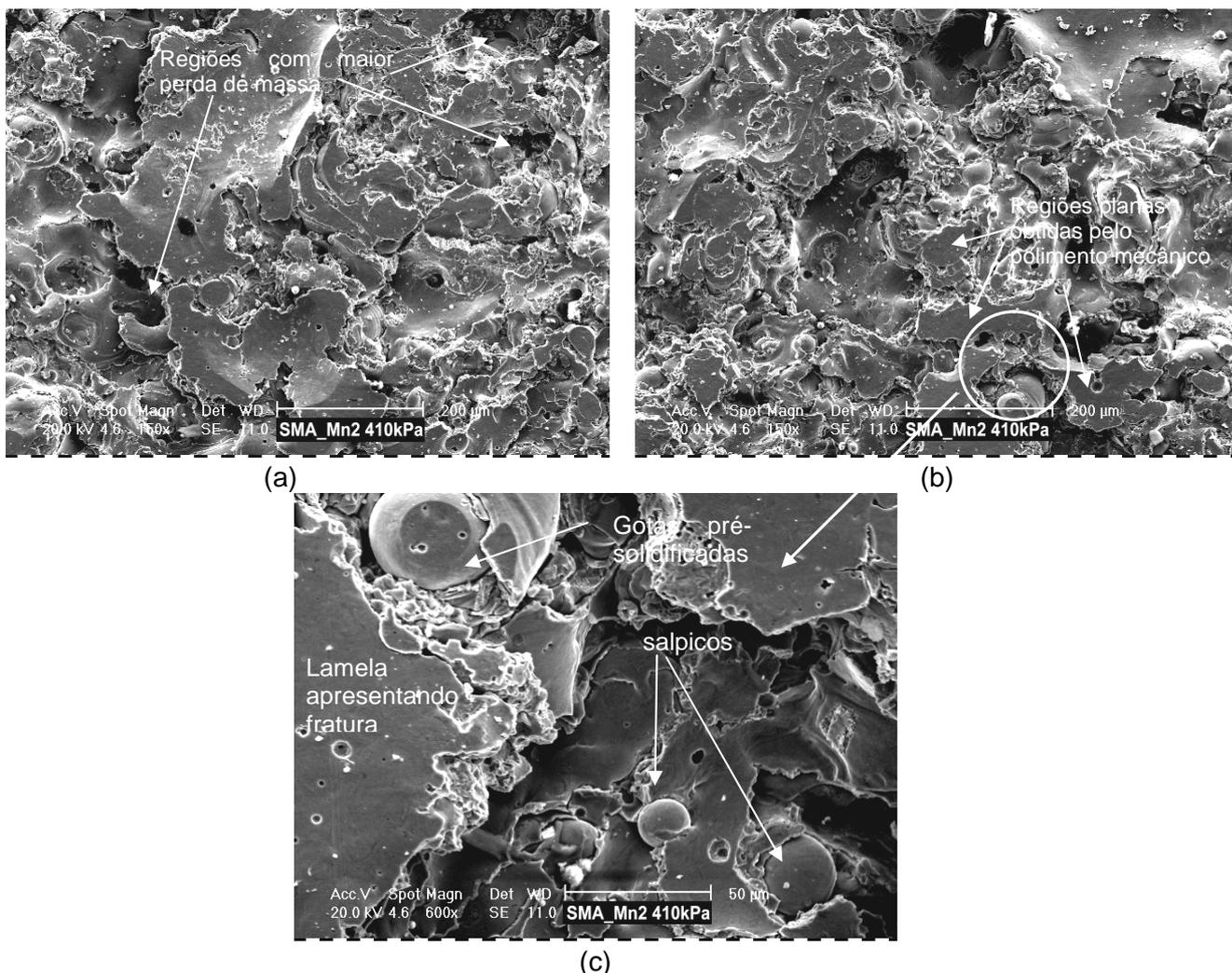


Figura 5.36. Análise da superfície erodida da liga SMA_Mn2 após 4 horas de ensaio de cavitação.

É muito provável que a maior perda de massa em algumas regiões localizadas deve-se a maior presença de salpicos e gotas pré-solidificadas em regiões que apresentam formação de lamelas com menor molhabilidade, reduzindo a sua coesão.

A maior perda de massa ao redor dos salpicos está ligada à diminuição na aderência destas partículas, aliado a um aumento da fração de óxidos destas regiões (83,110). A menor aderência destas partículas está ligada à diminuição na pressão de deposição, pois estas foram incorporadas ao revestimento após seu despreendimento no momento do impacto.

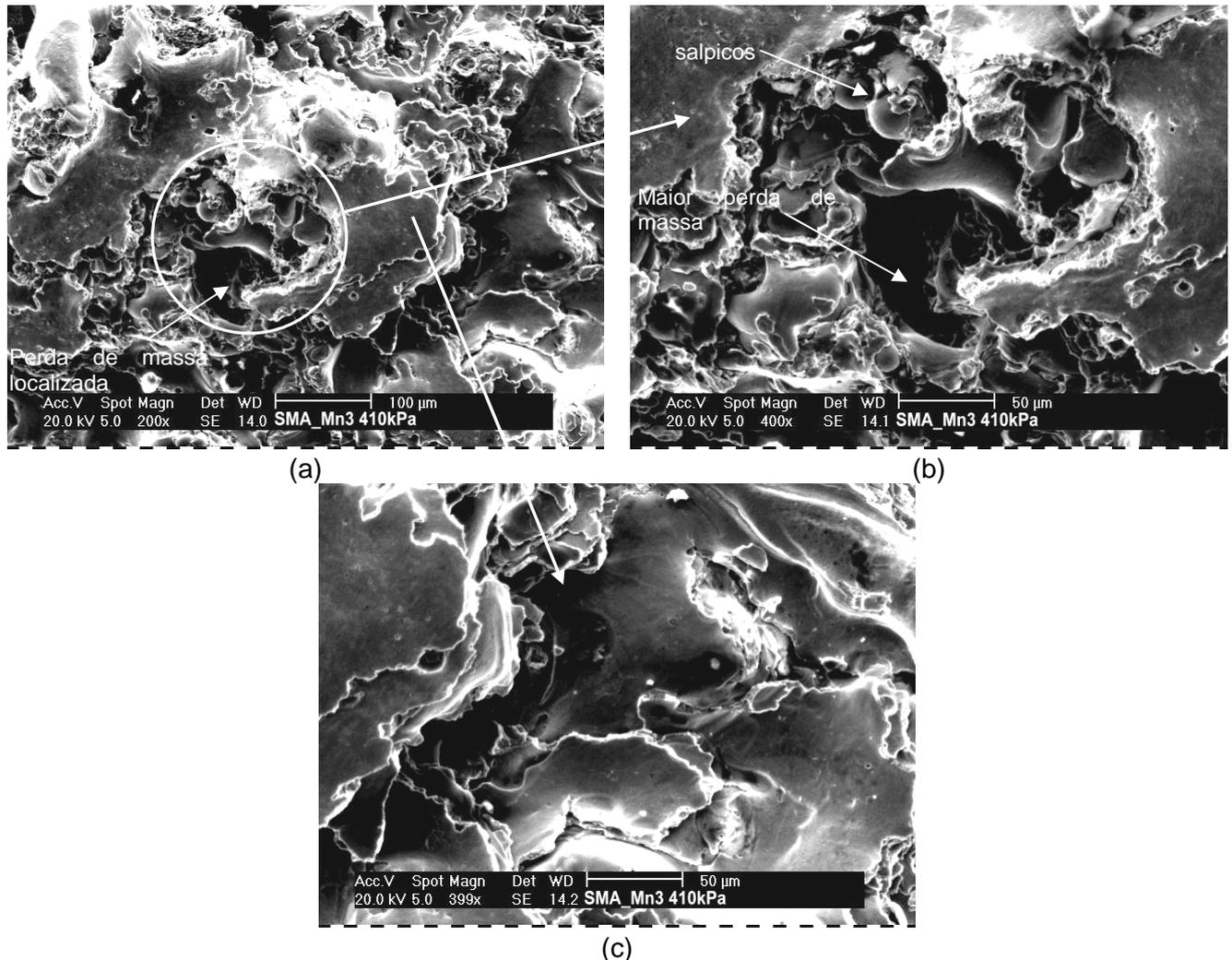


Figura 5.37. Análise da superfície erodida da liga SMA_Mn3 após 4 horas de ensaio de cavitação.

Além da presença de salpicos, um outro aspecto importante que pode justificar a presença de regiões com maior perda de massa, é a redução na área de contato entre as lamelas com menor molhabilidade.

Na Figura 5.38 constata-se a maior perda de massa ao redor de salpicos, indicando assim a diminuição na coesão entre as lamelas em regiões próximas à formação destas partículas, Figura 5.38(c).

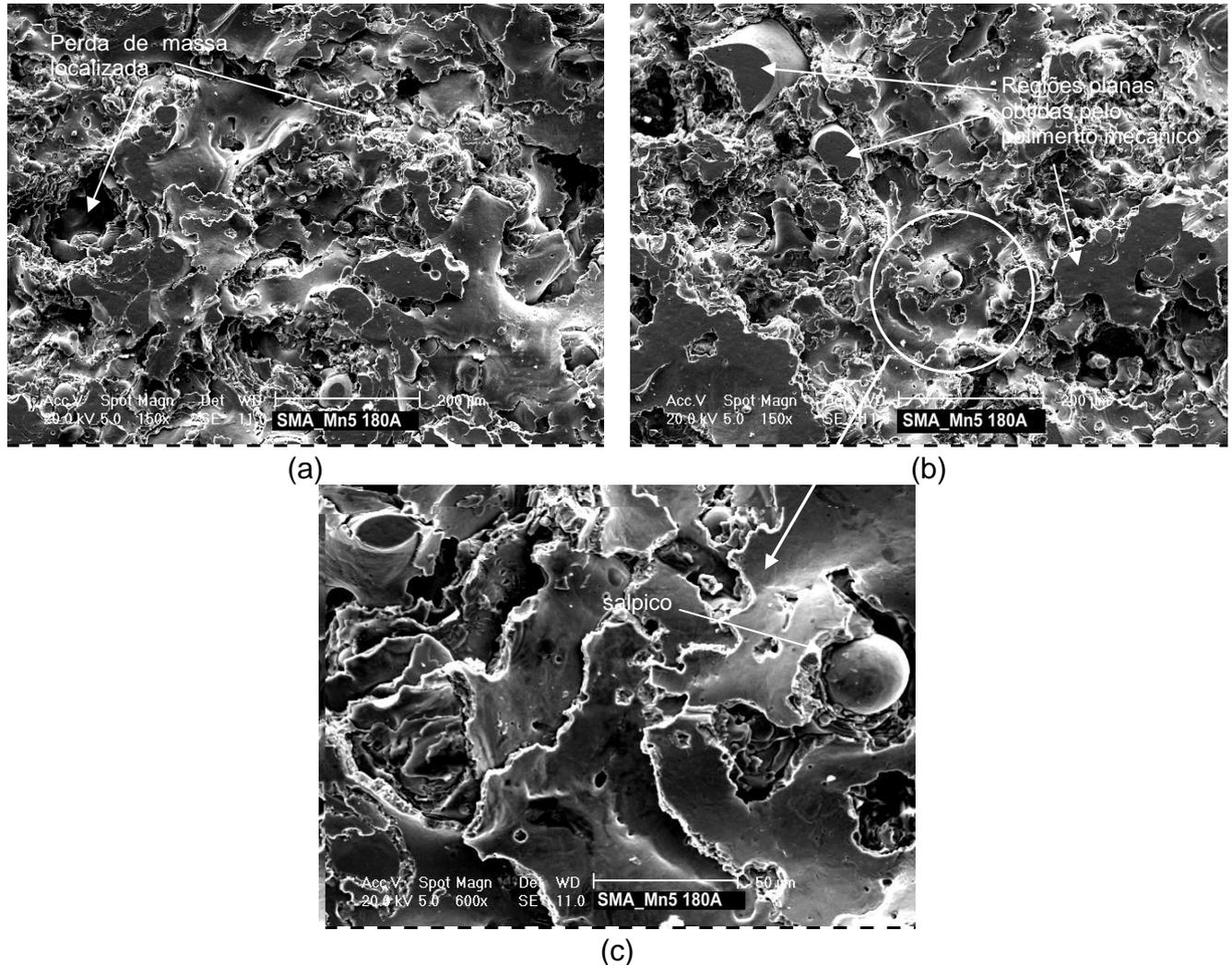


Figura 5.38. Análise da superfície erodida da liga SMA_Mn5 após 4 horas de ensaio de cavitação.

A análise dos mecanismos de perda de massa dos revestimentos aspergidos indica a existência de dois principais mecanismos de perda de massa, o primeiro resultante do deslocamento das lamelas, decorrente da fratura dos óxidos intergranulares, e o segundo a fratura das lamelas a partir da perda de massa intralamelar. Pode-se também estabelecer uma correlação entre estes dois mecanismos de perda de massa, além da existência de dois diferentes regimes observados nos ensaios de cavitação acelerada.

Inicialmente os revestimentos aspergidos apresentam um mecanismo de perda de massa decorrente principalmente pela perda de massa no interior das lamelas, promovendo a sua fratura, seguido pelo seu deslocamento, caracterizando-se como sendo o principal mecanismo de perda de massa do revestimento durante o segundo regime observado no ensaio de cavitação acelerada.

Para a liga SMA_MnA, que apresentou melhor molhabilidade das lamelas, o segundo regime de perda de massa apresentou uma taxa de perda de massa muito próxima do primeiro estágio observado no ensaio de cavitação, Figura 5.25 e Tabela 5.4, decorrente da melhor molhabilidade das lamelas, observado pelo maior achamento das lamelas na camada erodida.

Entretanto os outros revestimentos apresentaram uma maior variação entre as taxas de perda de massa dos dois diferentes regimes em virtude da menor molhabilidade das lamelas, e conseqüentemente uma menor adesão.

5.4. Influência dos Parâmetros de Deposição nas Características e Desempenho do Revestimento Fe-Mn-Cr-Si-Ni, SMA_MnA

A partir dos resultados obtidos com a influência da composição química na resistência à cavitação de revestimentos Fe-Mn-Cr-Si aspergidos, analisou-se a influência dos parâmetros de deposição na microestrutura e resistência à cavitação da liga SMA_MnA.

5.4.1. Influência do gás de transporte na microestrutura e resistência à cavitação

O tipo de gás de transporte modifica o processo de oxidação da partícula em virtude da quantidade de oxigênio disponível para a formação dos óxidos. Os gases selecionados para esta análise são: ar-comprimido, de maior reatividade devido a presença de N e O, nitrogênio, de menor reatividade em virtude da menor presença de O e argônio, como gás inerte.

As microestruturas dos revestimentos SMA_MnA depositados com os três diferentes gases de transporte são visualizadas na Figura 5.39. A maior variação no comportamento dos revestimentos depositados foi o aumento da porosidade com a

utilização de N_2 e Ar. Nas microestruturas observadas é possível visualizar os poros no tom preto e cinza escuro, óxidos, cinza intermediário e fase metálica, cinza claro.

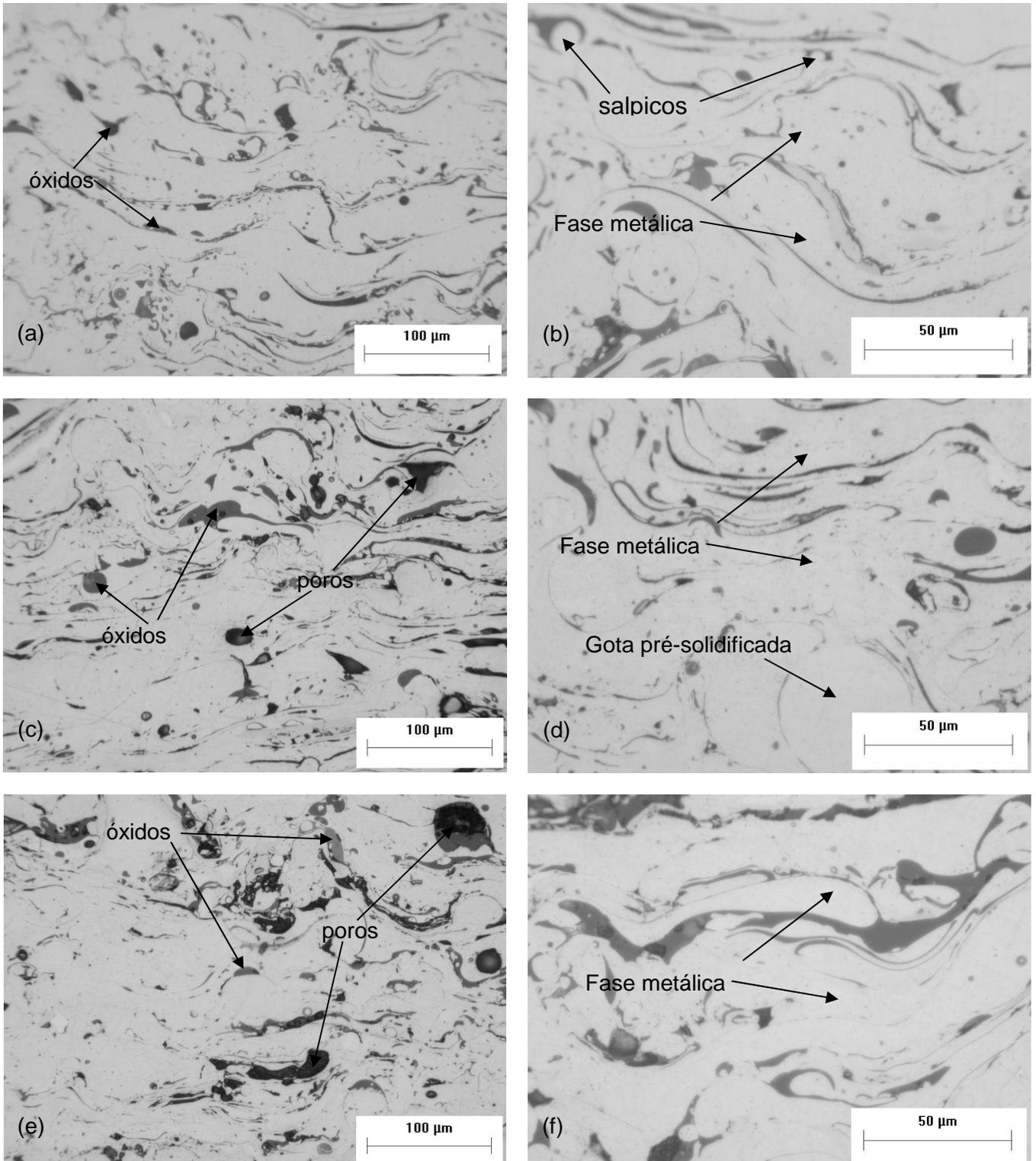


Figura 5.39. Microestrutura do revestimento de SMA_MnA depositado com diferentes gases de transporte (a,b) ar-comprimado, (c,d) argônio, (e,f) nitrogênio.

Não foi observada variação significativa na quantidade de óxidos formados nos revestimentos depositados com os gases de transporte Ar e N₂ em relação ao depositado com ar-comprimido.

A formação das lamelas e a molhabilidade das lamelas também não foram alteradas significativamente com a mudança nos gases de arraste utilizados. A manutenção da fração de óxidos independente do gás utilizado indica que o oxigênio presente no ar atmosférico, que penetra a coluna do gás de arraste, é suficiente para promover a oxidação das partículas durante o trajeto desta até o momento do impacto (81).

O aumento na porosidade com a adoção dos gases argônio e nitrogênio na liga SMA_MnA, Figura 5.40, pode ser causado pelo aumento no tamanho das partículas projetadas (113), o que pode reduzir parcialmente a molhabilidade destas no momento do impacto, explicando assim o aumento de porosidade.

Assim como observado com a microestrutura não foi verificada uma variação significativa na composição dos revestimentos depositados com diferentes gases de transporte, Tabela 5.5.

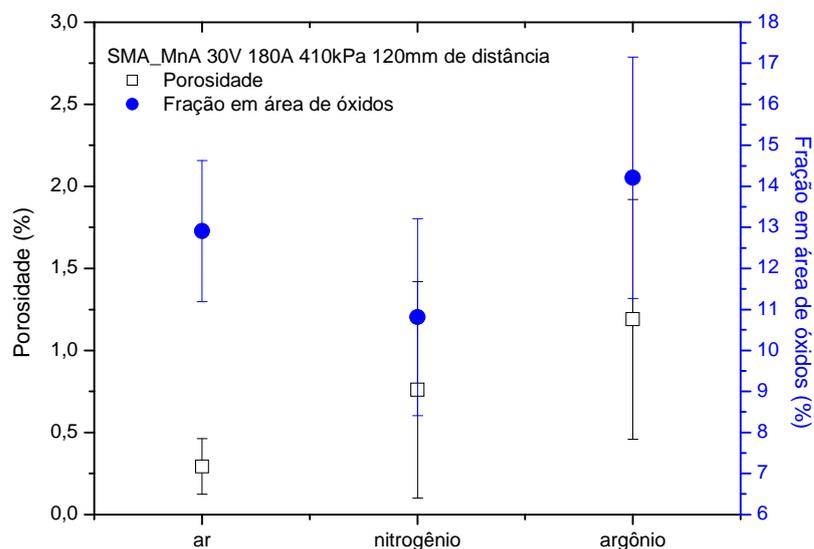


Figura 5.40. Variação da porosidade e fração de óxidos da liga SMA_MnA com o gás de transporte.

Tabela 5.5. Composição química do revestimento SMA_MnA depositado com diferentes gases de transporte.

		SMA_MnA		
		Ar-comprimido	Argônio	Nitrogênio
C	Proposta*	0,10	0,10	0,10
	Absorção	0,05	0,05	0,09
Mn	Proposta	20	20	20
	EDX	14,90±3,51	14,59±1,30	15,26±1,17
Cr	Proposta	8,0	8,0	8,0
	EDX	7,8±2,24	7,2±0,73	6,57±0,72
Si	Proposta	4,5	4,5	4,5
	EDX	4,12±0,53	4,23±0,39	4,64±0,81
Ni	Proposta	5,0	5,0	5,0
	EDX	6,0±0,3	4,93±0,59	4,81±1,44

A Figura 5.41 apresenta os difratogramas da liga SMA_MnA depositadas com argônio e nitrogênio, e a análise quantitativa das fases presentes na liga SMA_MnA é visualizada na Tabela 5.3. Observa-se uma maior quantidade de austenita γ na amostra SMA_MnA depositada com argônio.

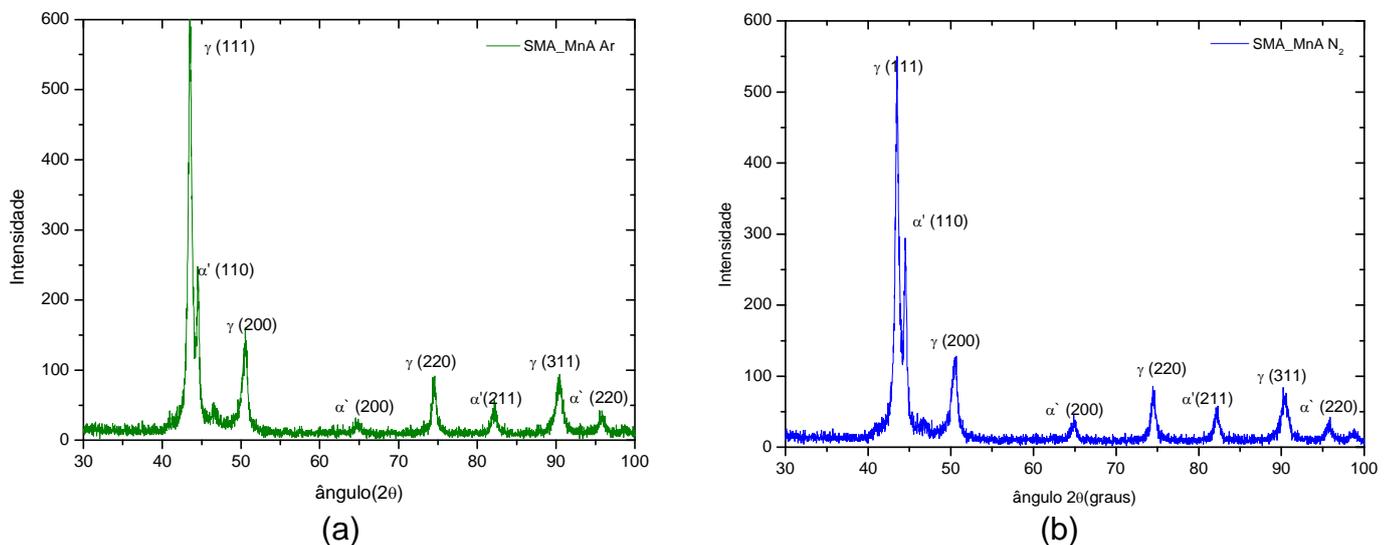


Figura 5.41. Difratogramas DRX dos revestimentos depositados com a liga SMA_MnA com (a) argônio e (b) nitrogênio.

Tabela 5.6. Porcentagem das fases presentes das amostras SMA_MnA aspergidas.

		Porcentagem das fases		
		γ (%)	α (%)	ε (%)
SMA_MnA	Ar-comp.	68,0	32,0	0,0
	Argônio	76,9	23,1	0,0
	Nitrogênio	68,2	31,8	0,0

Não foi observada nenhuma variação no perfil de microdureza nos revestimentos da liga SMA_MnA depositados com diferentes gases de transporte, Figura 5.42.

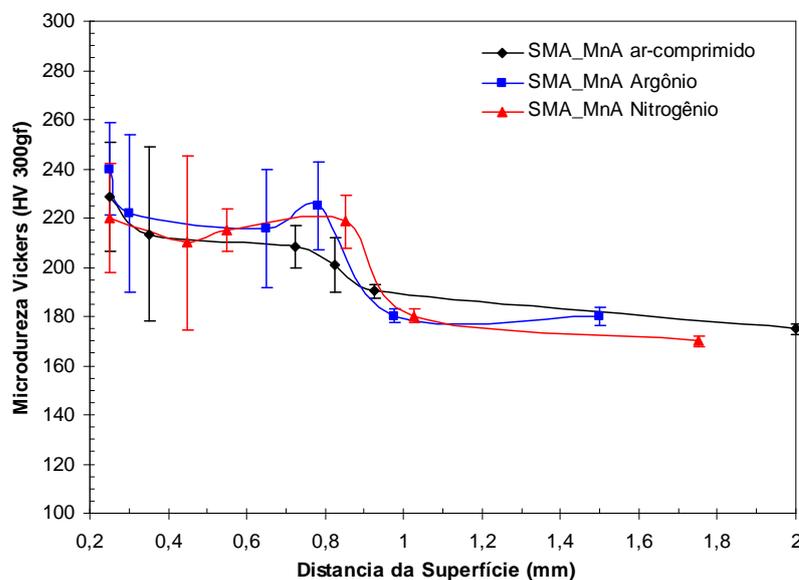


Figura 5.42. Perfil de microdureza da liga SMA_MnA depositada com diferentes gases de transporte.

No ensaio de cavitação acelerada observa-se pelos resultados obtidos que a liga SMA_MnA apresentou uma maior perda de massa no início do ensaio, 1^o estágio até 1,5 horas de ensaio, e uma menor perda de massa após este período quando depositado com Ar e N₂, com perda de massa semelhante ao final do ensaio, Figura 5.43 e Tabela 5.7. A maior perda de massa inicial dos revestimentos depositados com Ar e N₂ podem estar associadas a maior porosidade encontrada nestes revestimentos.

Os resultados obtidos com a liga SMA_MnA podem ser facilmente correlacionados com a manutenção da microestrutura e morfologia das lamelas dos revestimentos depositados com os diferentes gases.

Tabela 5.7. Taxa de perda de massa e perda de massa acumulada após 4 horas de ensaio de cavitação da liga SMA_MnA depositada com diferentes gases de transporte.

	Taxa de perda de massa 1º estágio (mg/h)	Taxa de perda de massa 2º estágio (mg/h)	Taxa de perda de massa média (mg/h)	Perda de massa acumulada (mg)
SMA_MnA ar-comp.	20,0	22,3	21,0	84,9
SMA_MnA Argônio	22,7	17,4	18,4	76,9
SMA_MnA Nitrogênio	22,7	20,4	21,8	88,3

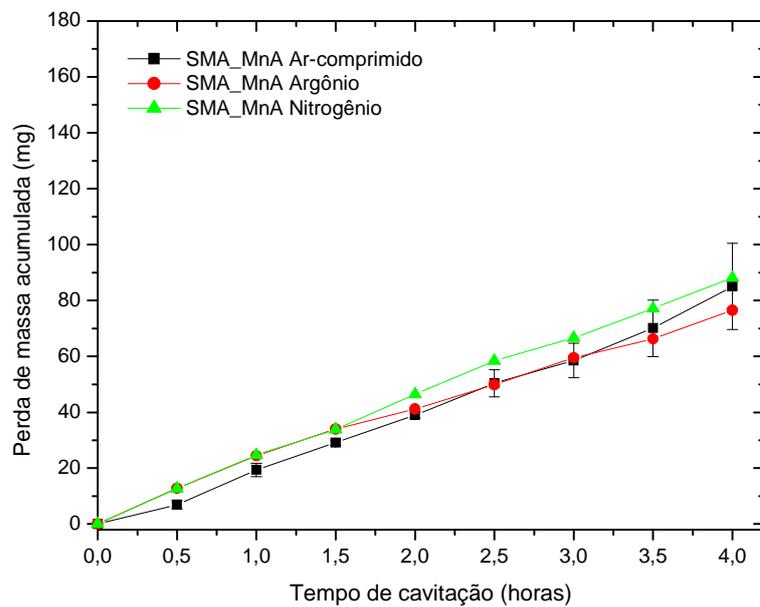


Figura 5.43. Perda de massa em ensaio de cavitação da liga SMA_MnA com diferentes gases de transporte.

Na Figura 5.44 é possível observar uma maior intensidade do pico de difração da fase martensita ϵ no revestimento depositado com Ar e N_2 , em relação ao observado nos revestimento depositado com ar-comprimido.

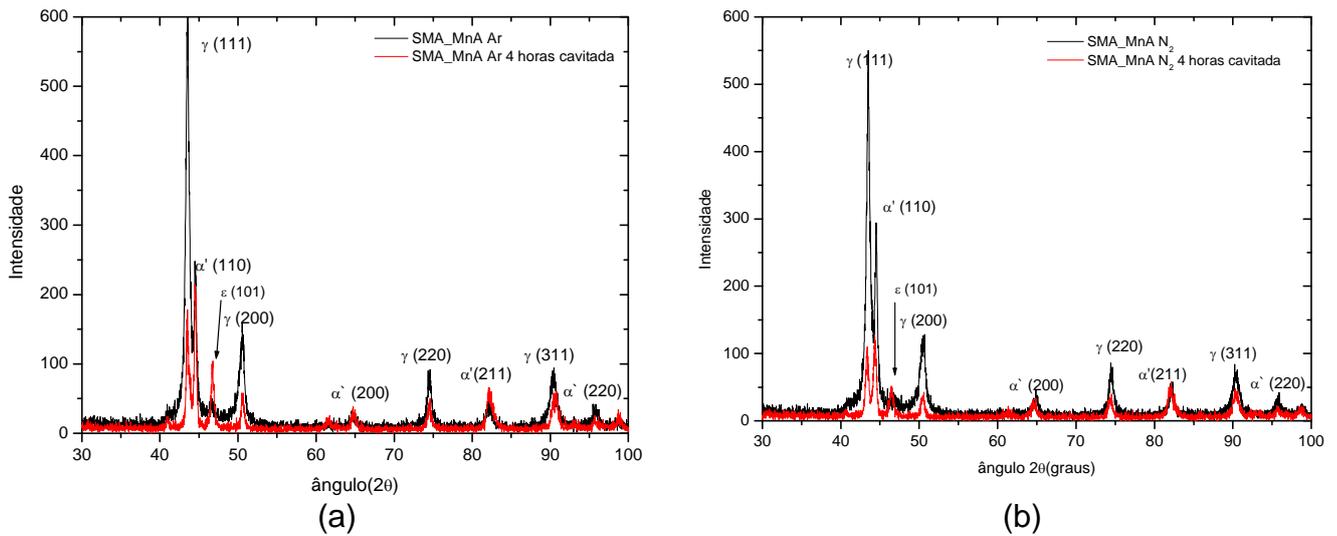


Figura 5.44. Difratogramas DRX dos revestimentos depositados com a liga SMA_MnA com (a) argônio, (b) nitrogênio, após ensaio de cavitação.

O aumento na quantidade de martensita ε no revestimento depositado com Ar foi proporcionado pela maior quantidade relativa da fase austenita γ observado antes do início do ensaio de cavitação acelerada, Figura 5.45, entretanto esta variação não foi suficiente para alterar o comportamento do revestimento para os tempos iniciais do ensaio, abaixo de 120 min, conforme observado na Figura 5.43. Entretanto para tempos maiores observou-se uma redução significativa na taxa de perda de massa, influenciado provavelmente pela maior absorção de energia gerada pelo aumento na formação de martensita ε .

Em relação à amostra SMA_MnA depositada com N_2 , o aumento na quantidade de martensita ε não é decorrente do aumento da quantidade de austenita γ antes do ensaio de cavitação, mas provavelmente devido a maior quantidade de Mn e menor quantidade de Ni, observada na Tabela 5.6.

As superfícies erodidas, após os ensaios de cavitação acelerada, da liga SMA_MnA depositada com argônio e nitrogênio são visualizados nas Figuras 5.46 e 5.47, respectivamente. As amostras SMA_MnA depositadas com Ar e N_2 apresentaram o deslocamento e fratura de lamelas durante o ensaio de cavitação, conforme observado anteriormente nas amostras depositadas com ar-comprimido.

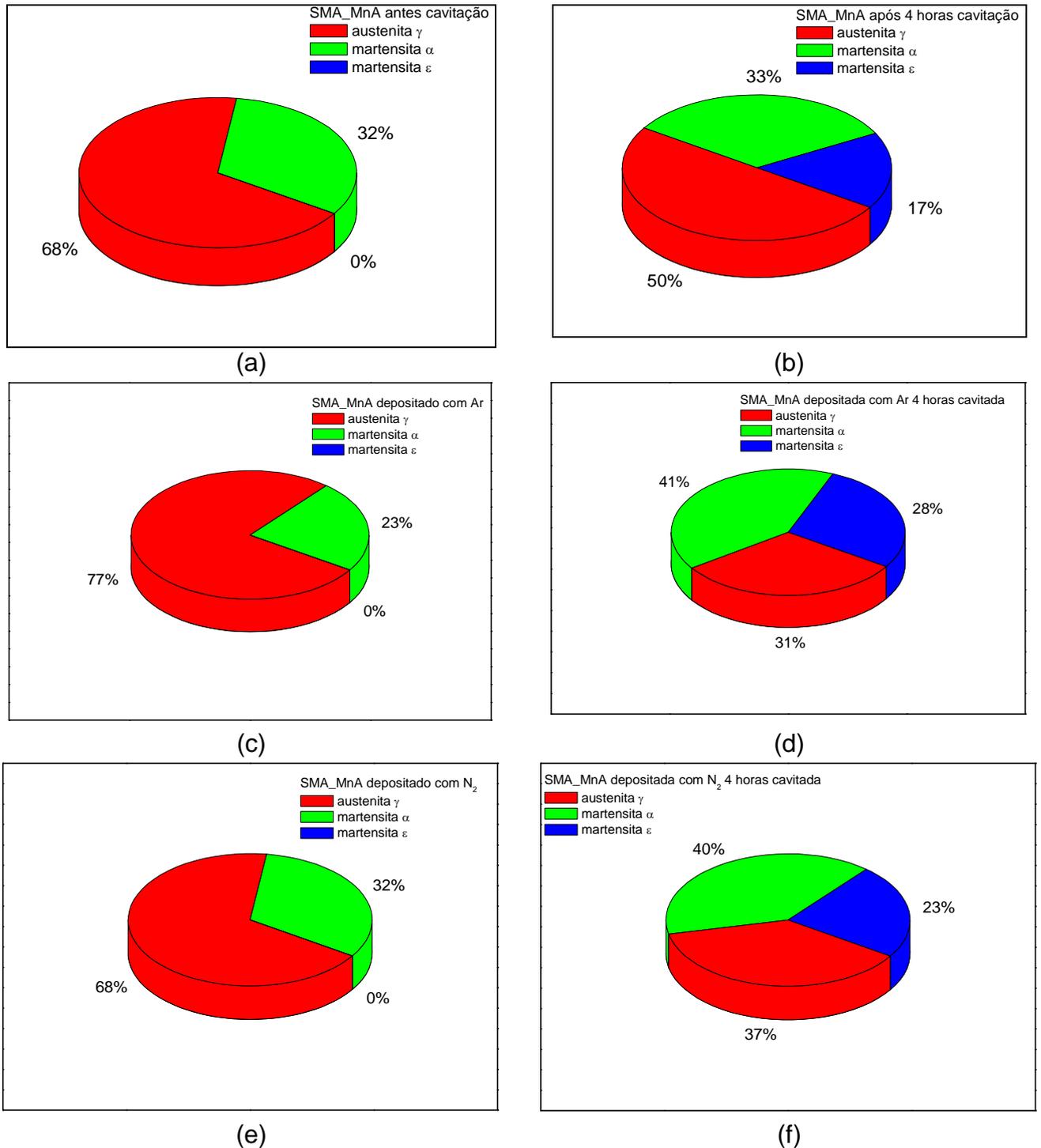


Figura 5.45. Porcentagem das fases dos revestimentos SMA_MnA após ensaio de cavitação (a,b) Ar-comprimido, (c,d) Argônio, (e,f) N₂.

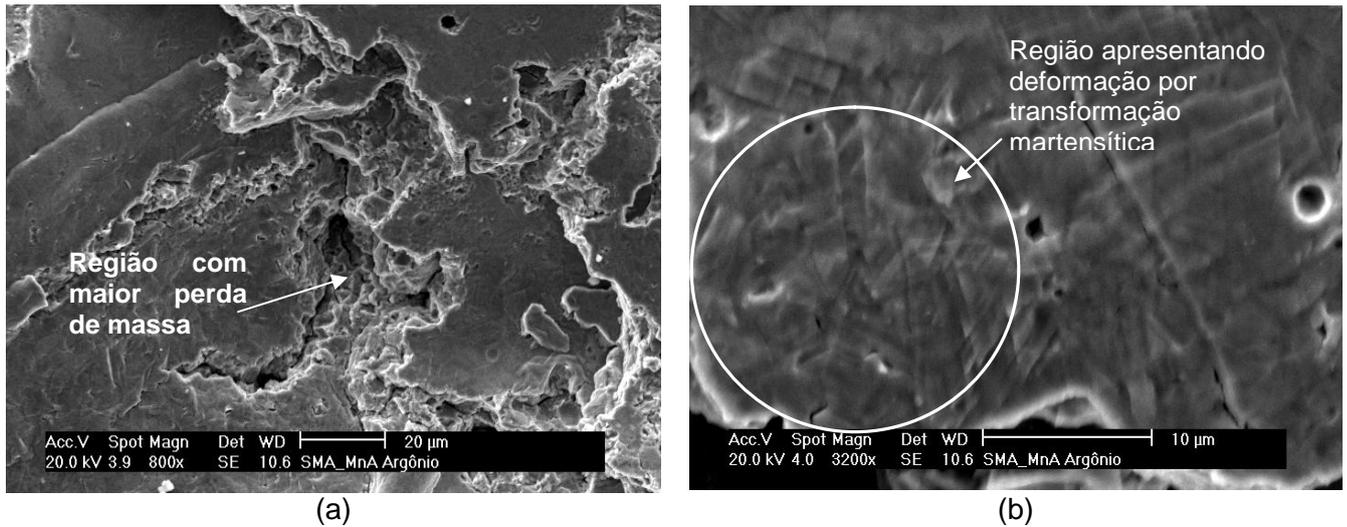


Figura 5.46. Análise da superfície erodida da liga SMA_MnA depositada com argônio, após 4 horas de ensaio de cavitação.

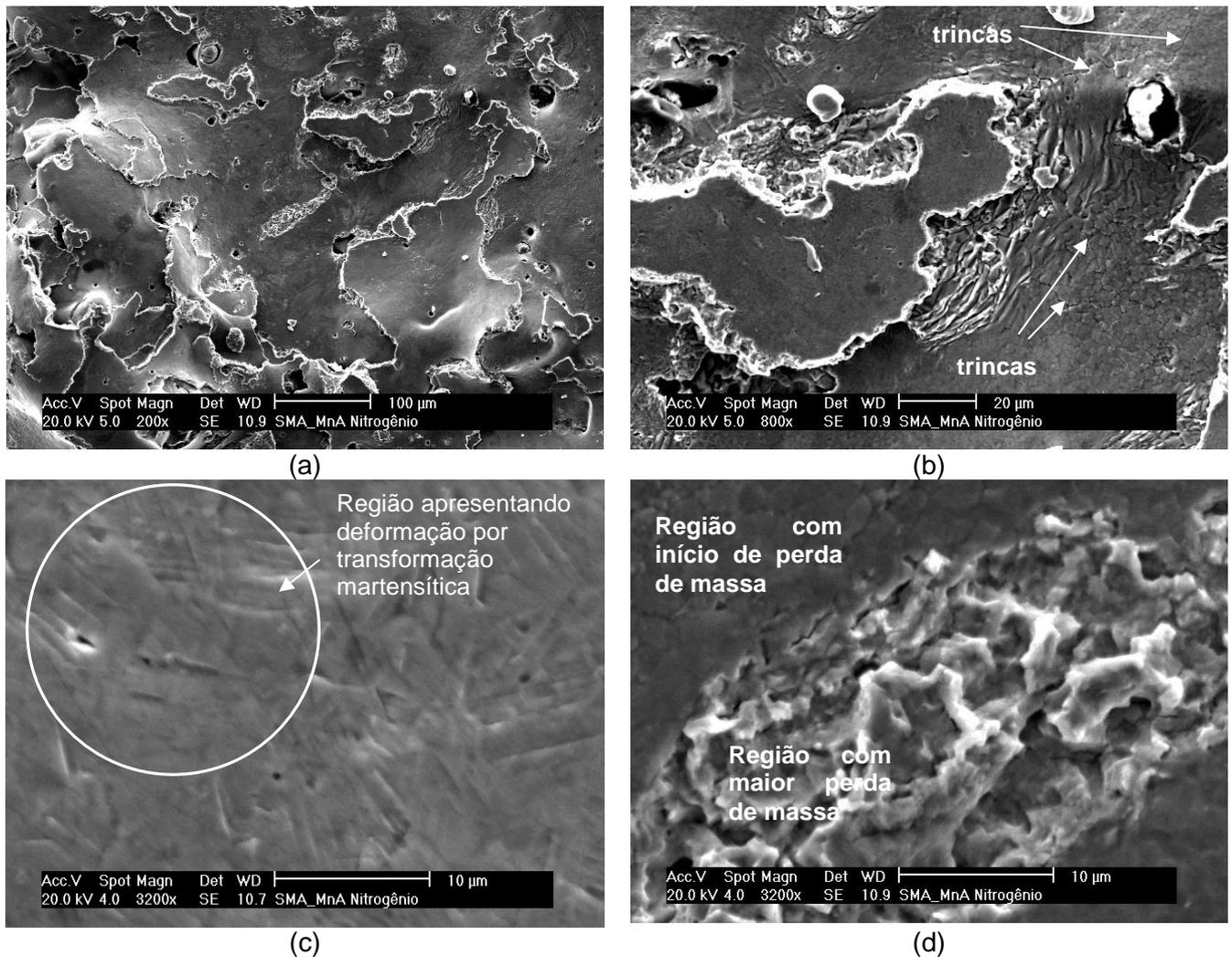


Figura 5.47. Análise da superfície erodida da liga SMA_MnA depositada com nitrogênio, após 4 horas de ensaio de cavitação.

De forma semelhante a amostra depositada com ar-comprimido, aquelas depositadas com Ar e N₂ apresentaram a formação de estruturas triangulares originadas pelo processo de formação de martensita ϵ durante o ensaio de cavitação. Estas estruturas são observadas na Figura 5.46(b) depositada com Ar e Figura 5.47(c) depositada com N₂. Nestas Figuras pode-se verificar a presença de um processo de deformação superficial resultante das transformações de fase induzidas por deformação, ficando bem caracterizado que as lamelas depositadas nos revestimentos aspergidos podem absorver as deformações, e as energias impostas durante o processo de cavitação.

Nas superfícies erodidas das amostras depositadas com Ar e N₂ foi possível observar a presença de regiões no interior das lamelas com perda de massa localizada, de forma semelhante às obtidas em revestimentos soldados (53). Estas regiões são indicadas nas Figuras 5.46(a) e 5.47 Figura 5.47(d). Este processo de perda de massa indica que os revestimentos aspergidos não apresentam perda de massa somente controlada pelos óxidos interlamelares, e que a ruptura dos óxidos não é o único mecanismo presente nestes revestimentos.

Esta perda de massa localizada pode ser responsável pela fratura observada nos revestimentos aspergidos após o ensaio de cavitação. Na Figura 5.46(b) pode-se visualizar que a ocorrência de perda de massa localizada, tendendo a fragmentar a lamelas antes do seu deslocamento.

O processo localizado de perda de massa pode indicar que o processo de perda de massa nos revestimentos aspergidos por arco elétrico ocorre através da seguinte seqüência, Figura 5.48:

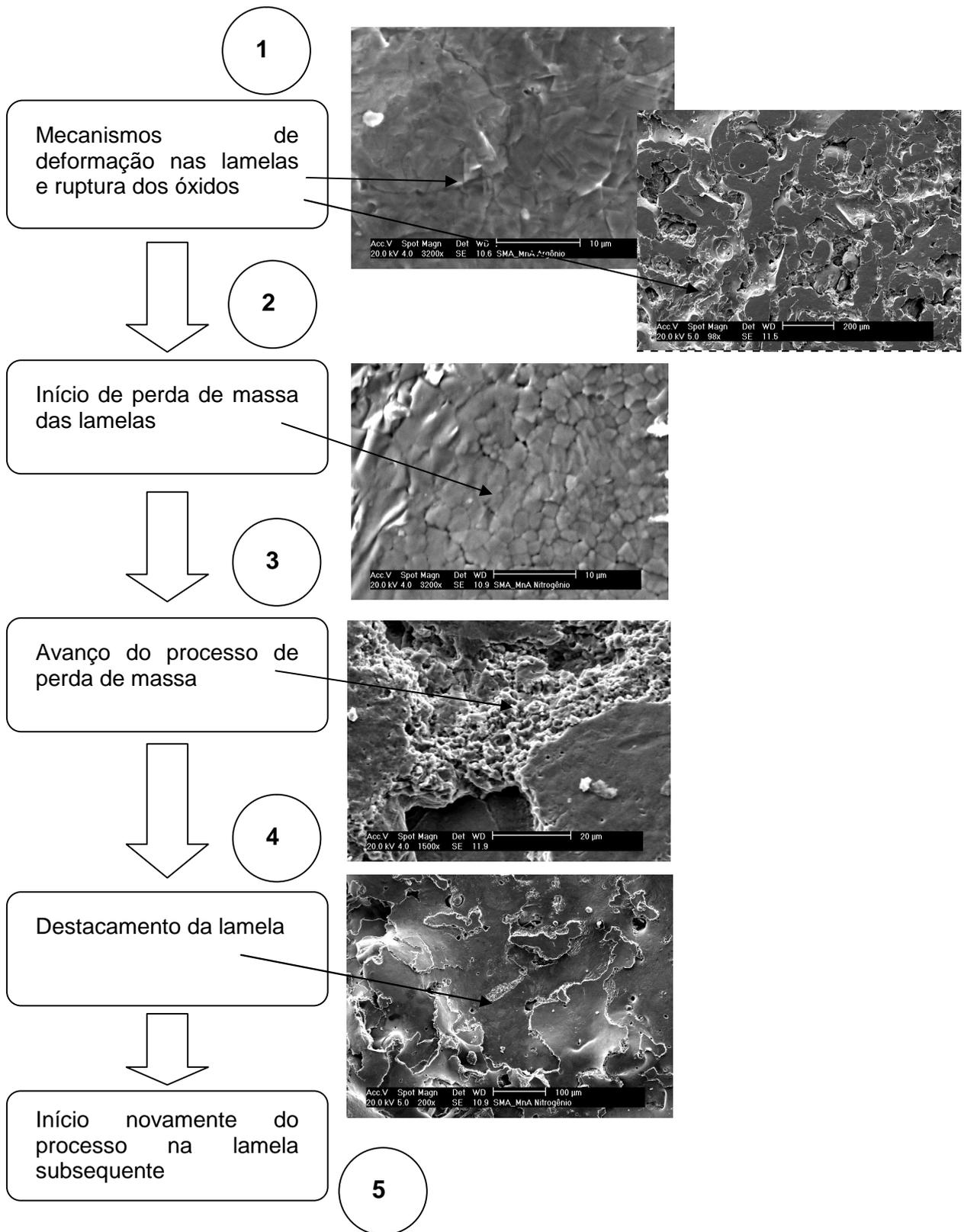


Figura 5.48. Fluxograma do processo de perda de massa em revestimento aspergido.

- a) Inicialmente a energia liberada pela implosão é absorvida pelas transformações de fase induzidas por deformação e pela fratura dos óxidos presentes no revestimento. Porém a energia absorvida nas lamelas é pequena, insuficiente para a formação de um período de incubação, agravado pela presença de óxidos frágeis.
- b) Durante o ensaio de cavitação as transformações de fase ocorrem, absorvendo a energia de impacto com a formação de martensita ε e α . Após o crescimento destas fases inicia-se a perda de massa nas lamelas.
- c) Com a perda de massa, ocorreria um processo de concentração da perda de massa nas lamelas, e com o avanço do processo a lamela é segmentada.
- d) Com a separação da lamela, a área de contato entre as lamelas diminui, reduzindo a coesão e provocando o deslocamento da lamela superior.
- e) Após o destacamento da lamela superior, a lamela inferior começa um novo ciclo de perda de massa.

5.4.2. Influência da pressão do ar-comprimido na microestrutura e resistência à cavitação

Na Figura 5.49 são visualizadas as microestruturas dos revestimentos da liga SMA_MnA depositada com diferentes pressões de ar-comprimido.

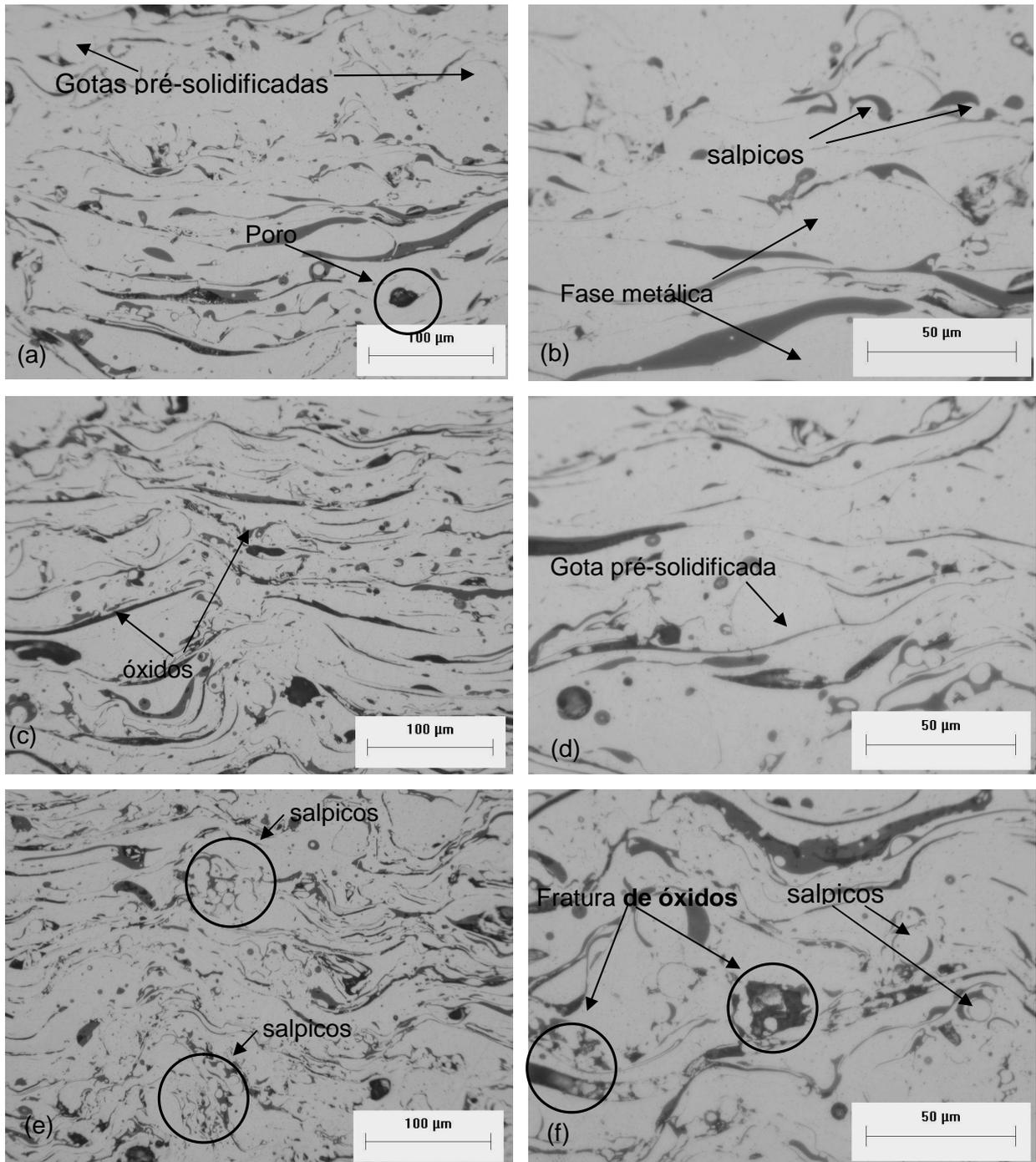


Figura 5.49. Microestrutura dos revestimentos da liga SMA_MnA depositados com pressão de: (a,b) 280kPa, (c,d) 410kPa e (e,f) 550kPa.

O aumento da pressão de trabalho alterou as dimensões e morfologia das lamelas dos revestimentos aspergidos com a liga SMA_MnA, onde observa-se um aumento da espessura com a diminuição da pressão de trabalho, em decorrência da diminuição da velocidade das partículas, e do aumento no diâmetro médio das gotas

aspergidas, conforme descrito na literatura (83,84). O aumento do diâmetro das gotas acarreta uma maior espessura das lamelas, assim como uma maior tendência de formação de salpicos, em virtude da menor instabilidade da gota. O efeito da formação de salpicos durante a projeção das gotas, somado à maior instabilidade das partículas com o aumento na velocidade de projeção e pressão de trabalho, pode ser observado pelo aumento da porosidade e fração de óxidos na amostras com maior pressão de trabalho, Figura 5.49 (e) e 5.50.

A diminuição do diâmetro das gotas, com o aumento da pressão, promoveu um aumento da relação área superficial/volume, aumentando a fração de óxidos dos revestimentos depositados com pressões mais elevadas, Figura 5.50.

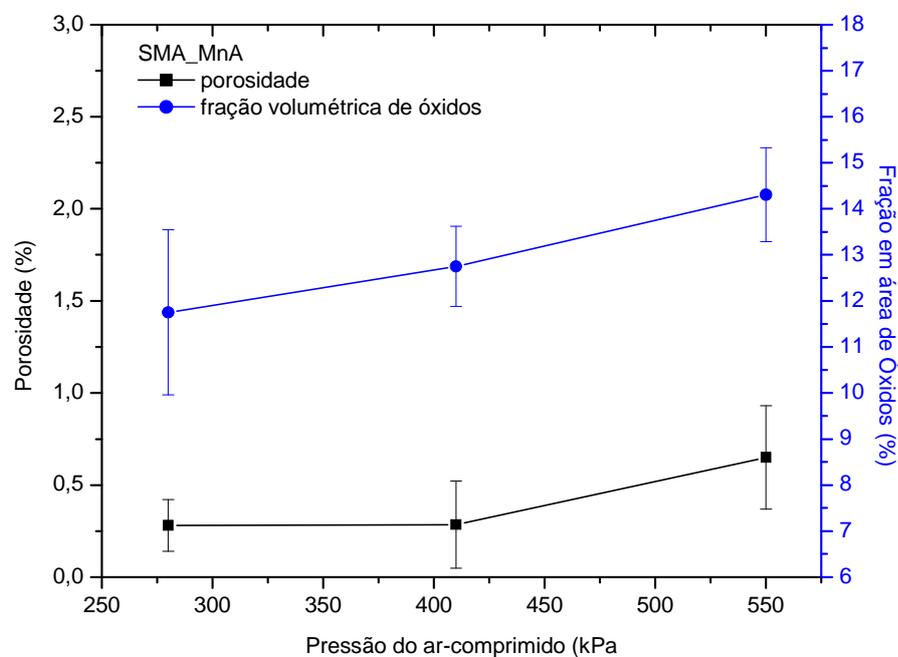


Figura 5.50. Variação da fração de óxidos e porosidade, da liga SMA_MnA, com a pressão do ar-comprimido.

Na Figura 5.51 estão os difratogramas das amostras SMA_MnA depositadas. Observa-se a formação predominantemente de austenita. A partir da intensidade dos picos de difração, Figura 5.51, calculou-se a porcentagem de fases presentes nos revestimentos depositados, Tabela 5.8.

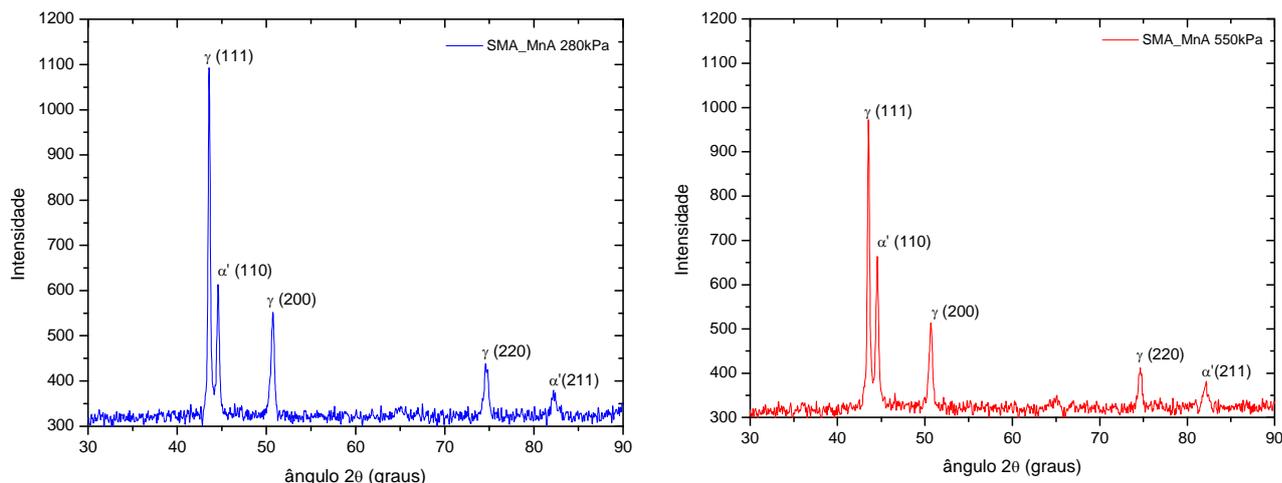


Figura 5.51. Difratograma de raios-X da liga SMA_MnA depositada com 280kPa (a), 410kPa(b) e 550kPa(c).

Tabela 5.8. Porcentagem das fases presentes das amostras SMA_MnA aspergidas.

		Porcentagem das fases	
		γ (%)	α' (%)
SMA_MnA	280kPa	72,3	27,7
	410kPa	68,2	31,8
	550kPa	66,4	33,6

Existe uma tendência de aumento da quantidade de martensita com a pressão de trabalho, Tabela 5.8, podendo ser decorrente das pequenas variações de composição química, Tabela 5.9, assim como pelo aumento na força de impacto das partículas contra a superfície, acarretando um aumento na formação de martensita por deformação.

Tabela 5.9. Variação da composição química dos revestimentos depositados com diferentes pressões de ar-comprimido.

		SMA_MnA		
		280kPa	410kPa	550kPa
Mn	Proposta	20	20	20
	EDX	13,8±1,3	14,90±3,5	12,9±0,7
Cr	Proposta	8,0	8,0	8,0
	EDX	5,4±1,3	7,8±2,2	5,8±1,5
Si	Proposta	4,5	4,5	4,5
	EDX	4,2±0,6	4,1±0,5	3,7±0,5
Ni	Proposta	5,0	5,0	5,0
	EDX	6,3±0,3	6,0±0,3	5,2±1,4

Não foi observada variação significativa na microdureza dos revestimentos depositados com com diferentes pressões de trabalho, Figura 5.52.

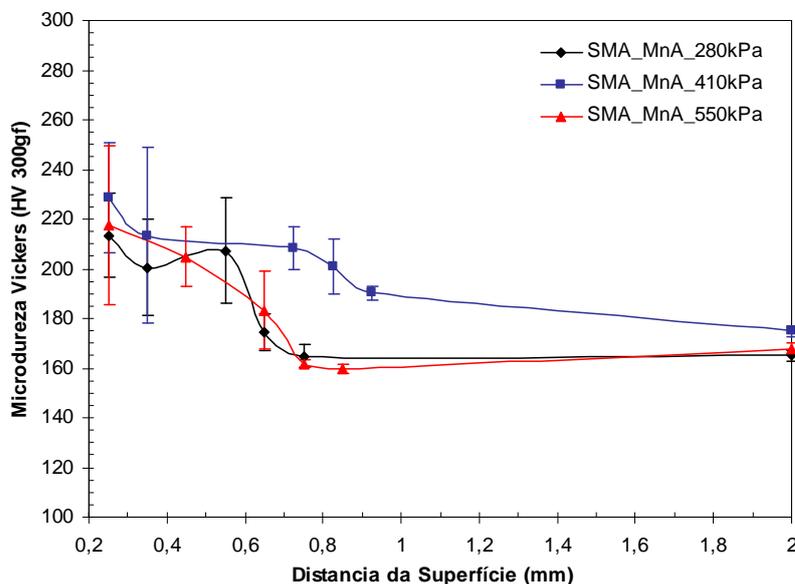


Figura 5.52. Perfil de microdureza Vickers das amostras de SMA_MnA depositadas.

A variação na pressão de deposição apresentou uma influência significativa na resistência à cavitação do revestimento SMA_MnA depositado. Obtendo valores de resistência à cavitação inferiores à da liga SMA_Mn1, por exemplo, quando depositado com pressão de 280 e 550kPa, Figura 5.53 e Tabela 5.10.

Tabela 5.10. Taxa de perda de massa e perda de massa acumulada após 4h de ensaio de cavitação da liga SMA_MnA depositada com diferentes valores de pressão do ar-comprimido.

		Taxa de perda de massa 1º estágio (mg/h)	Taxa de perda de massa 2º estágio (mg/h)	Taxa de perda de massa média (mg/h)	Perda de massa acumulada (mg)
SMA_MnA	280kPa	31,9	31,9	31,9	133,2
	410kPa	20,0	22,3	21,0	85,1
	550kPa	36,6	42,0	37,2	150,6

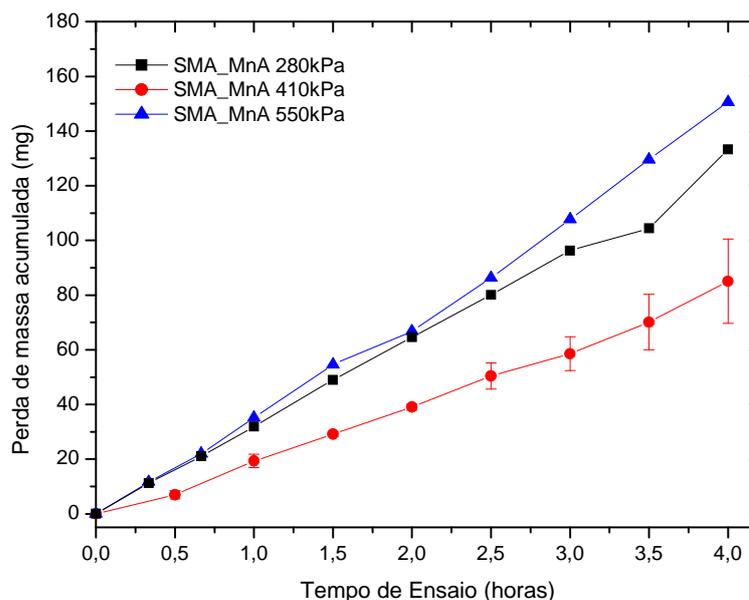


Figura 5.53. Perda de massa em ensaio de cavitação da liga SMA_MnA com diferentes valores de pressão de deposição.

A utilização de pressão de 280kPa promoveu formação de lamelas mais espessas e com menor pressão de deposição, reduzindo a coesão entre as lamelas depositadas. Esta redução na coesão entre as lamelas foi determinante na diminuição da resistência à cavitação do revestimento. Enquanto que na amostra SMA_MnA, depositada com 550kPa, a maior formação de salpicos acarretou um aumento na fração de óxidos e redução na coesão entre as lamelas, reduzindo significativamente a resistência à cavitação.

Em relação à amostra depositada com 280kPa constata-se que a diminuição na pressão reduziu a coesão e aderência do revestimento (81), influenciando assim na maior perda de massa dos revestimentos depositados com pressões mais baixas. A amostra SMA_MnA 280kPa apresentou uma remoção completa da camada do revestimento após 210min de ensaio, com isso o último ponto foi descartado no cálculo de perda de massa acumulada deste revestimento.

A Figura 5.54 apresenta o espectro de difração das amostras SMA_MnA 550kPa antes e após ensaio de cavitação acelerada, onde observa-se a transformação de fase induzida por deformação, formando martensita ϵ .

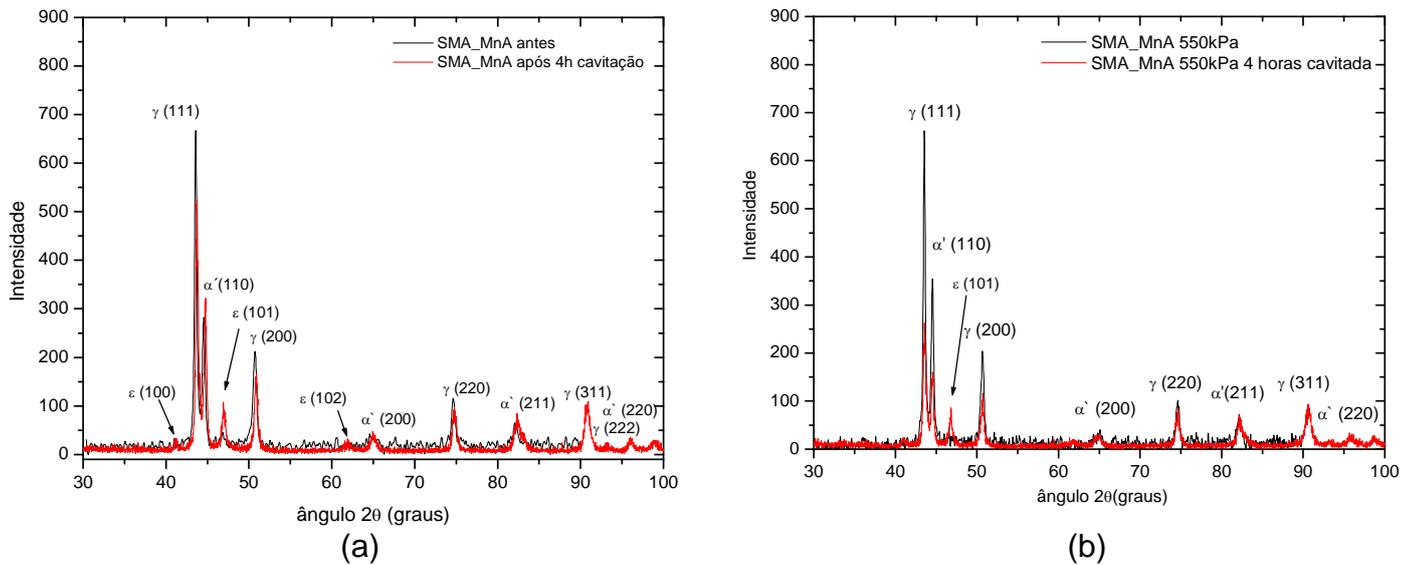


Figura 5.54. Difratometria das amostras SMA_MnA 410kPa (a) e 550kPa (b) antes e após ensaio de cavitação.

Constata-se a partir da Figura 5.55 que a formação de fases nos revestimentos é semelhante nas duas amostras ensaiadas após cavitação. Não foi realizada difração de raios-X da amostra SMA_MnA depositada com 280kPa em virtude da remoção do revestimento aspergido após ensaio de cavitação.

A amostra SMA_MnA depositada com 280kPa de pressão apresentou uma maior profundidade de desgaste devido a maior perda de massa. Comparando-se as Figuras 5.56(a), (c) e (e) pode-se verificar a menor molhabilidade das lamelas depositadas com pressão de 280kPa, em relação às amostras depositadas com 410kPa e 550kPa, assim como uma maior presença de salpicos na superfície cavitada da amostra depositada com 550kPa.

Apesar do melhor molhamento de algumas lamelas observadas na Figura 5.56(e), pode-se constatar que a ocorrência de regiões com forte presença de salpicos impede uma maior resistência à cavitação deste revestimento.

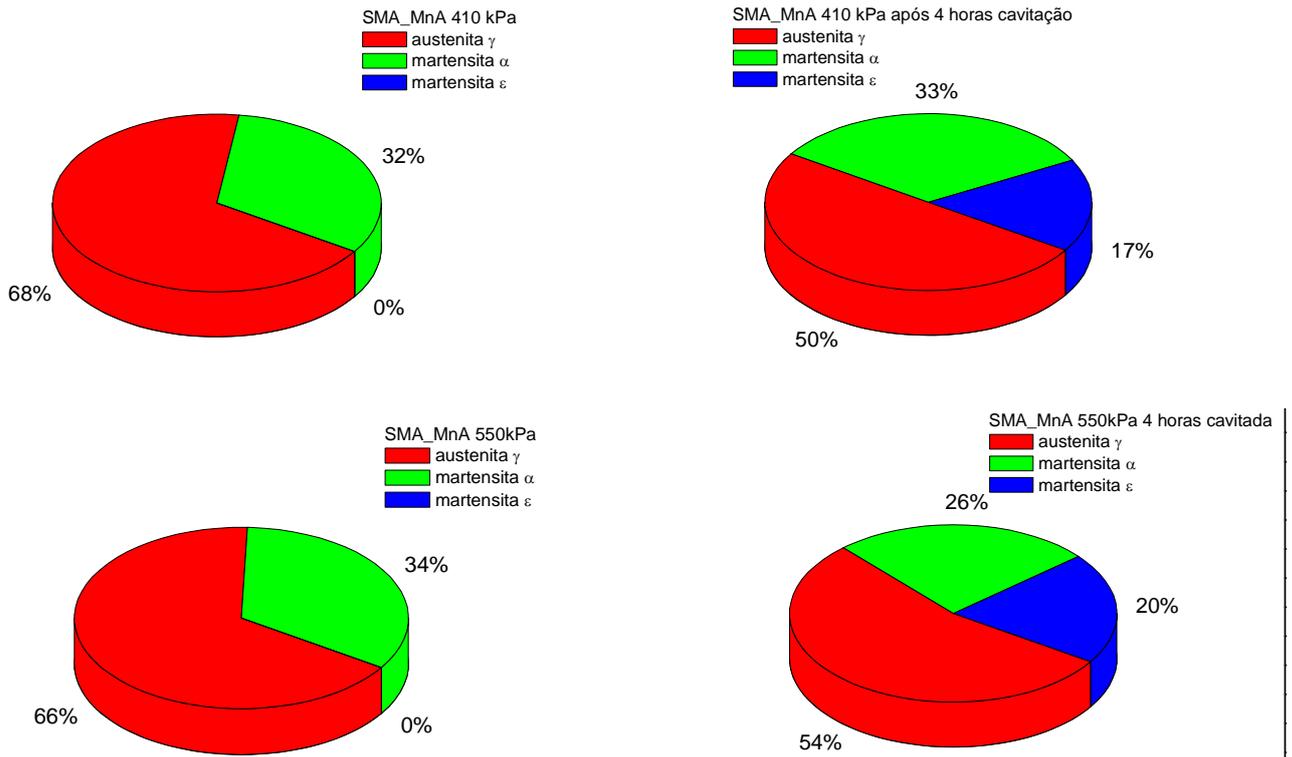
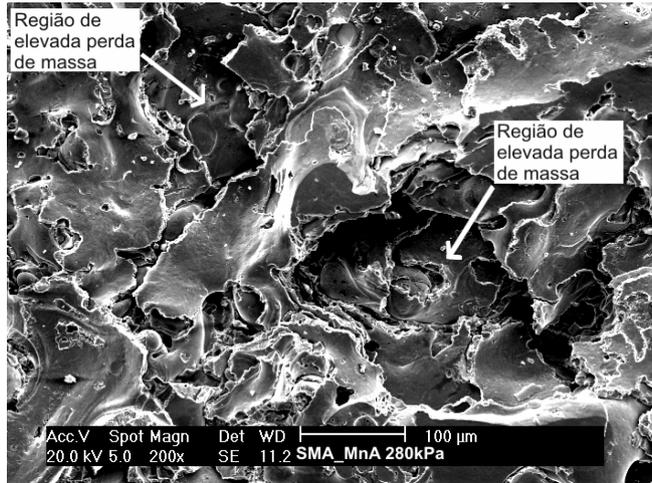
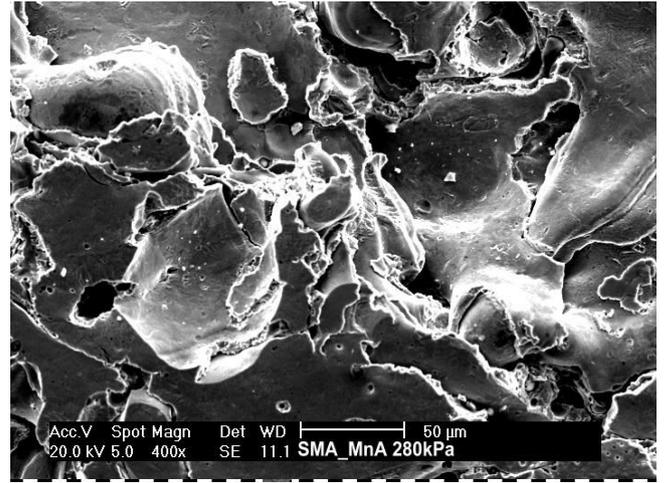


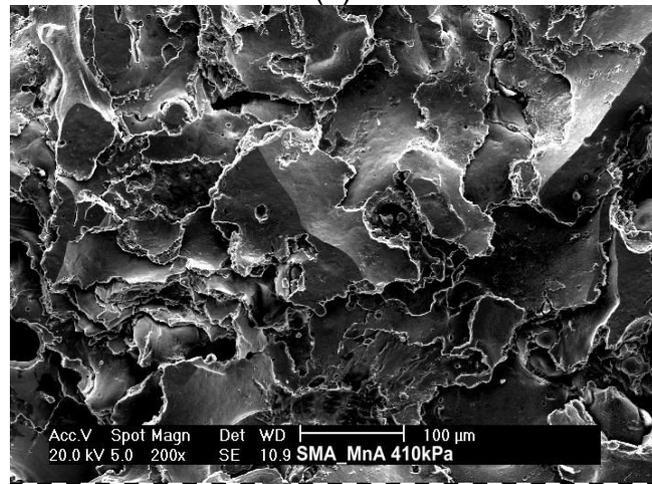
Figura 5.55. Modificação nas fases do revestimento SMA_MnA 410 e 550kPa, antes e após ensaio de cavitação



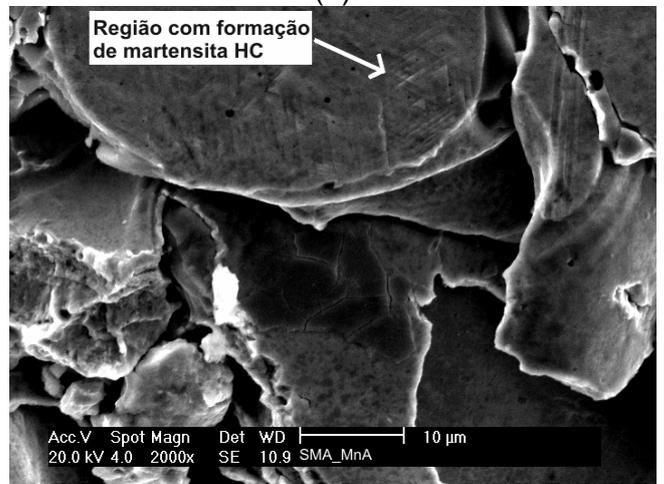
(a)



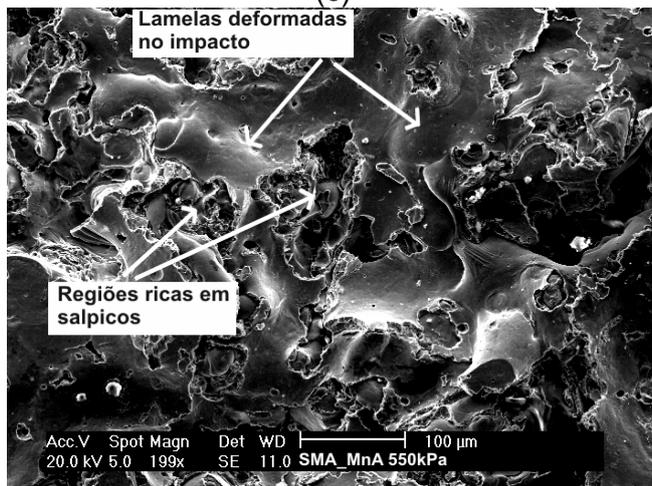
(b)



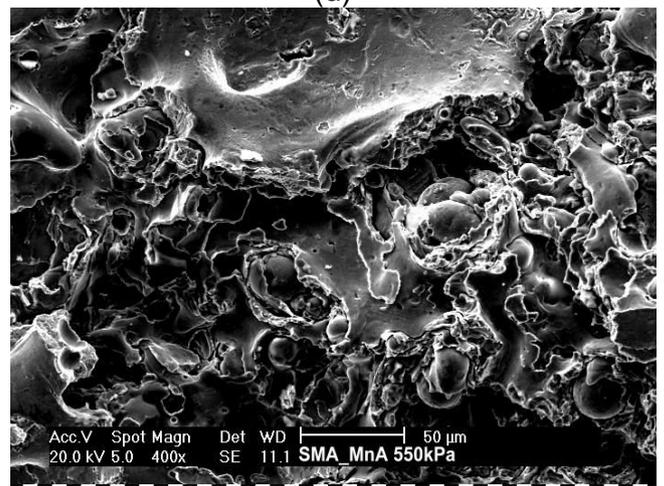
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 5.56. Superfície dos revestimentos SMA_MnA após 4 horas de ensaio de cavitação acelerada, (a,b) 280kPa, (c,d) 410kPa e (e,f) 550kPa.

5.4.3. *Influência da tensão do arco na microestrutura e oxidação e resistência à cavitação*

As microestruturas dos revestimentos depositados com a liga SMA_MnA, variando-se a tensão do arco, são visualizadas na Figura 5.57. As modificações geradas com a mudança da tensão do arco entre 25 e 35V não foram tão evidentes, no que diz respeito à variação na espessura das lamelas e formação dos óxidos.

Observa-se uma ligeira redução na porosidade para esta liga com o aumento da tensão, assim como uma tendência de redução na fração em área de óxidos, Figura 5.58. Basicamente o aumento na tensão do arco promove uma redução no tamanho médio das partículas projetadas, assim como uma maior temperatura de projeção e uma redução na velocidade das partículas no momento do impacto (83).

Observa-se o aumento na quantidade da fase austenita γ com a diminuição da tensão do arco elétrico, e conseqüentemente um aumento de martensita α' nas amostras depositadas com tensão de 30 e 35V. As análises de composição química por EDX não identificaram variações significativas nas quantidades dos elementos de liga presentes nos revestimentos, Figura 5.59 e Tabela 5.11.

Os resultados obtidos com a microdureza não confirmaram a variação na quantidade de fases presentes com a tensão do arco elétrico, apresentando uma manutenção no perfil de microdureza dos revestimentos com a variação na tensão do arco elétrico, Figura 5.60.

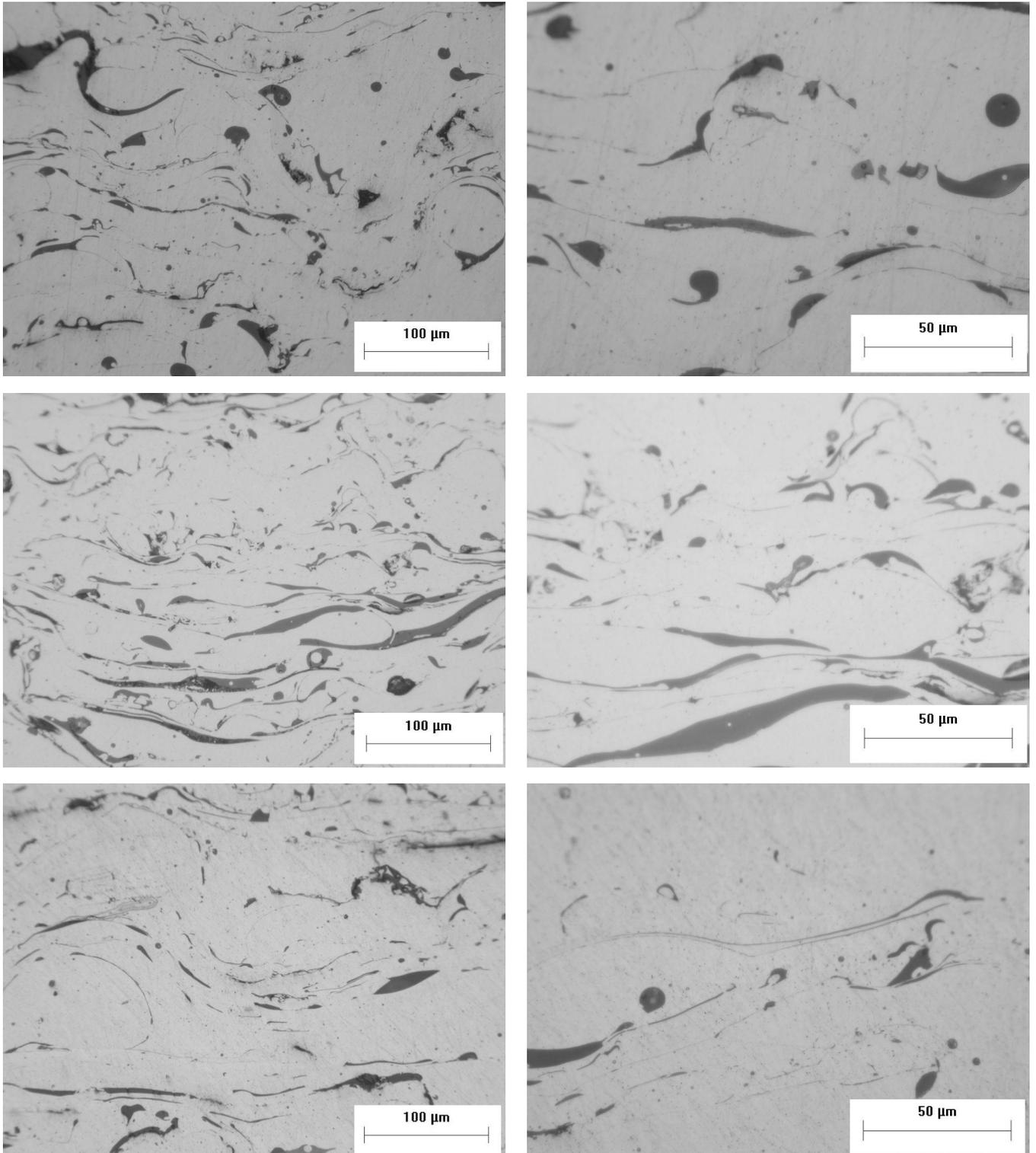


Figura 5.57. Microestrutura lamelar dos revestimentos depositados com SMA_MnA, (a,b)25V, (c,d)30V e (e,f)35V.

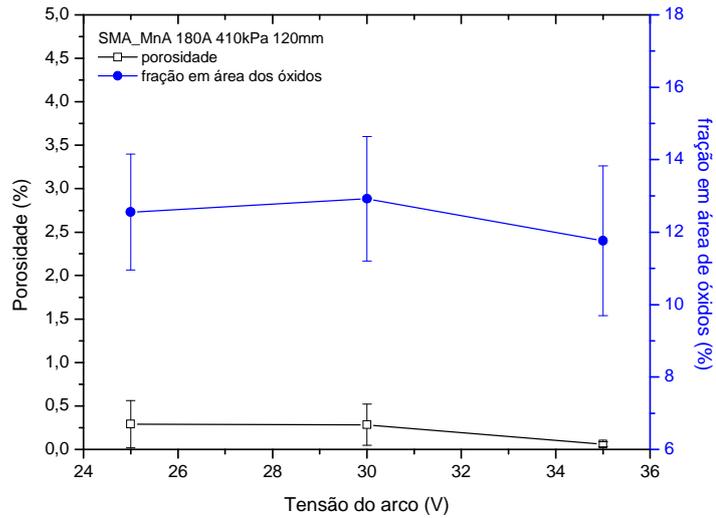


Figura 5.58. Variação da fração de óxidos e porosidade com a tensão do arco.

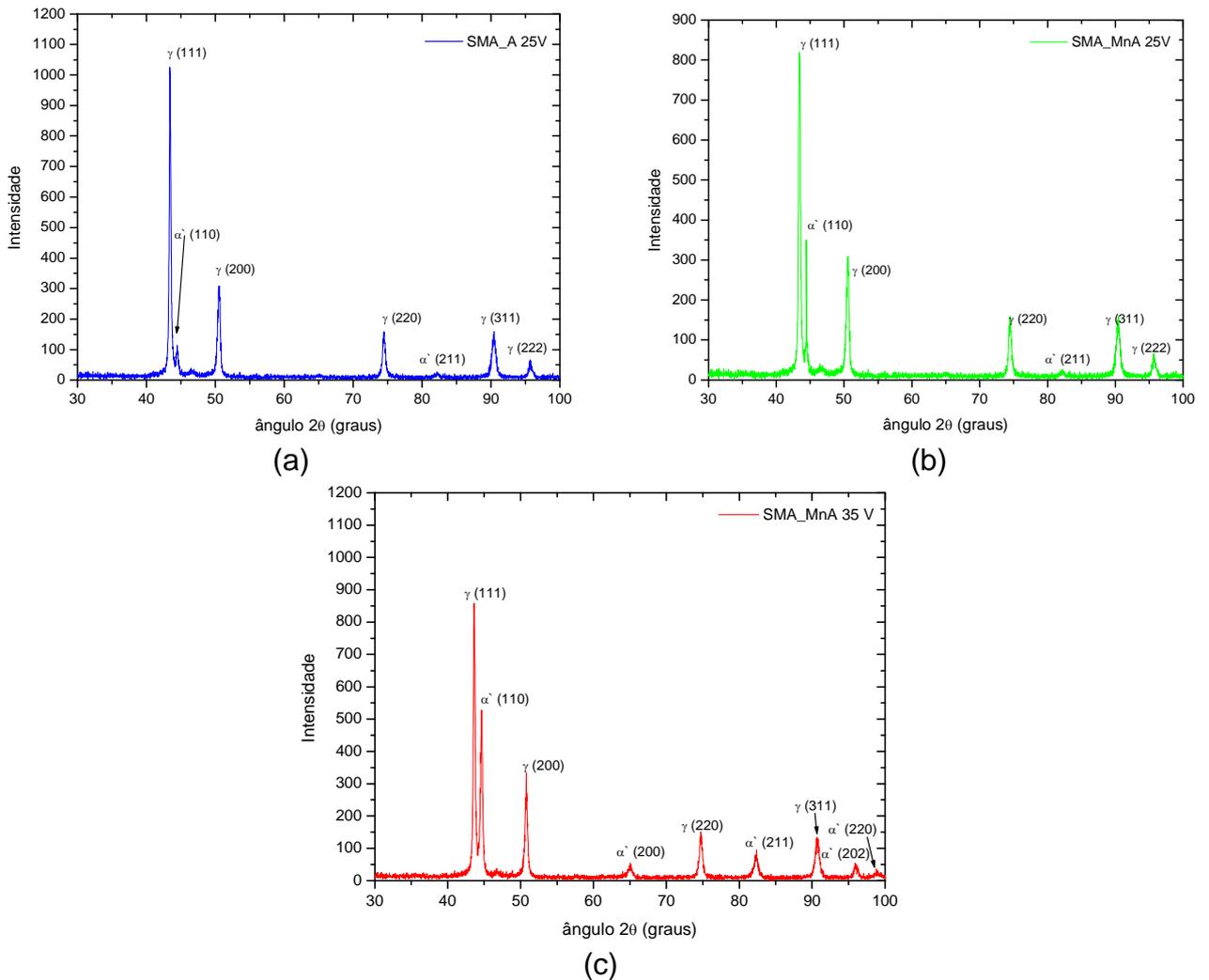


Figura 5.59. Espectro de difração de raios-X das ligas SMA_MnA aspergidas com diferentes tensões de arco.

Tabela 5.11. Porcentagem das fases presentes das amostras SMA_MnA.

		Porcentagem das fases		
		γ (%)	α' (%)	ϵ (%)
SMA_MnA	25V	74,7	25,3	0,0
	30V	68,0	32,0	0,0
	35V	67,0	33,0	0,0

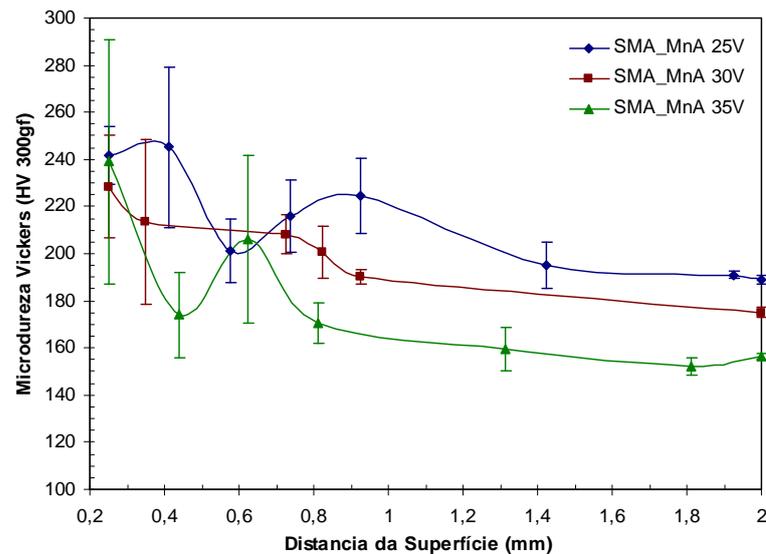


Figura 5.60. Perfil de microdureza das amostras SMA_MnA.

Observa-se na liga SMA_MnA uma redução na taxa de perda de massa com o aumento da tensão do arco, Figura 5.61 e Tabela 5.12. A menor perda de massa com o aumento da tensão pode ser decorrente da menor formação de óxidos, menor porosidade e maior quantidade de martensita α' e ϵ formada no final do ensaio de cavitação, Figura 5.62 e 5.63. A menor perda e massa é observada de forma mais clara no 2º estágio de perda de massa após 1,5 horas de ensaio.

Provavelmente as características mais importantes para o aumento de resistência à cavitação, com a maior tensão do arco elétrico na liga SMA_MnA, são a menor porosidade e fração de óxidos, em virtude da maior sensibilidade da resistência à cavitação desta liga às variações morfológicas.

Tabela 5.12. Taxa de perda de massa e perda de massa acumulada após 4 horas de ensaio de cavitação da liga SMA_MnA depositada com diferentes valores de tensão do arco.

		Taxa de perda de massa 1 ^o estágio (mg/h)	Taxa de perda de massa 2 ^o estágio (mg/h)	Taxa de perda de massa média (mg/h)	Perda de massa acumulada (mg)
SMA_MnA	25V	26,9	24,6	25,9	99,7
	30V	20,0	22,3	21,0	85,1
	35V	22,8	17,4	18,4	76,5

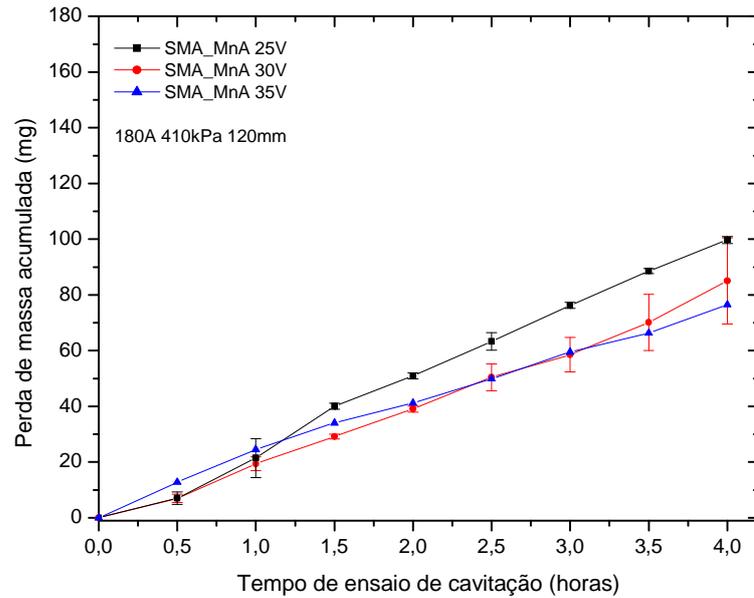


Figura 5.61. Perda de massa em ensaio de cavitação da liga SMA_MnA com diferentes valores de tensão do arco.

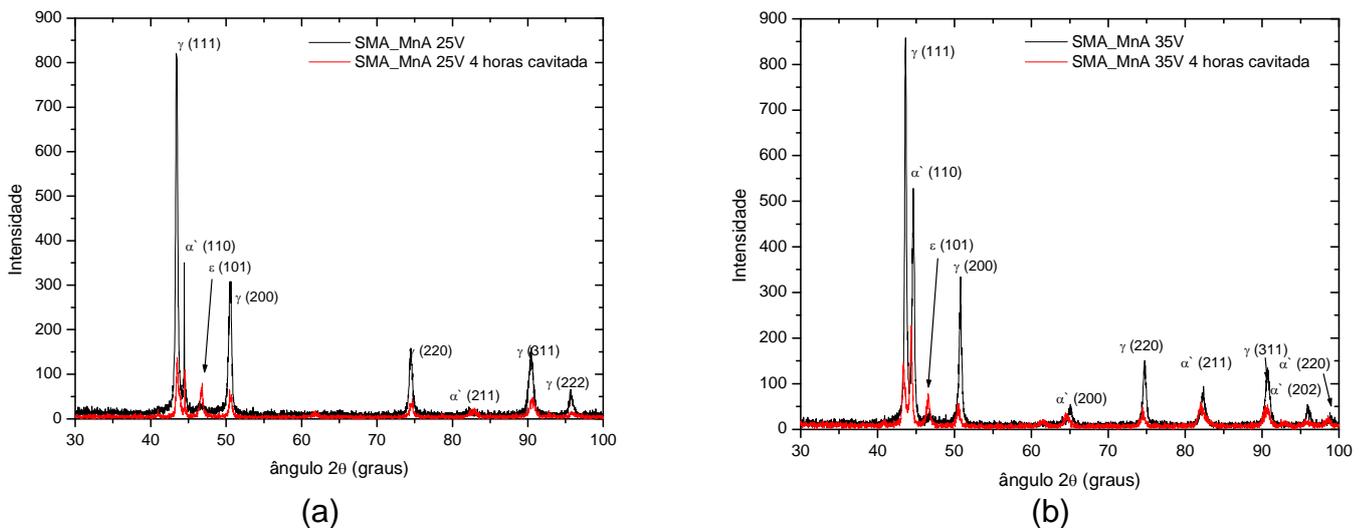


Figura 5.62. Difratometria das amostras SMA_MnA antes e após ensaio de cavitação (a) 25V (b) 35V.

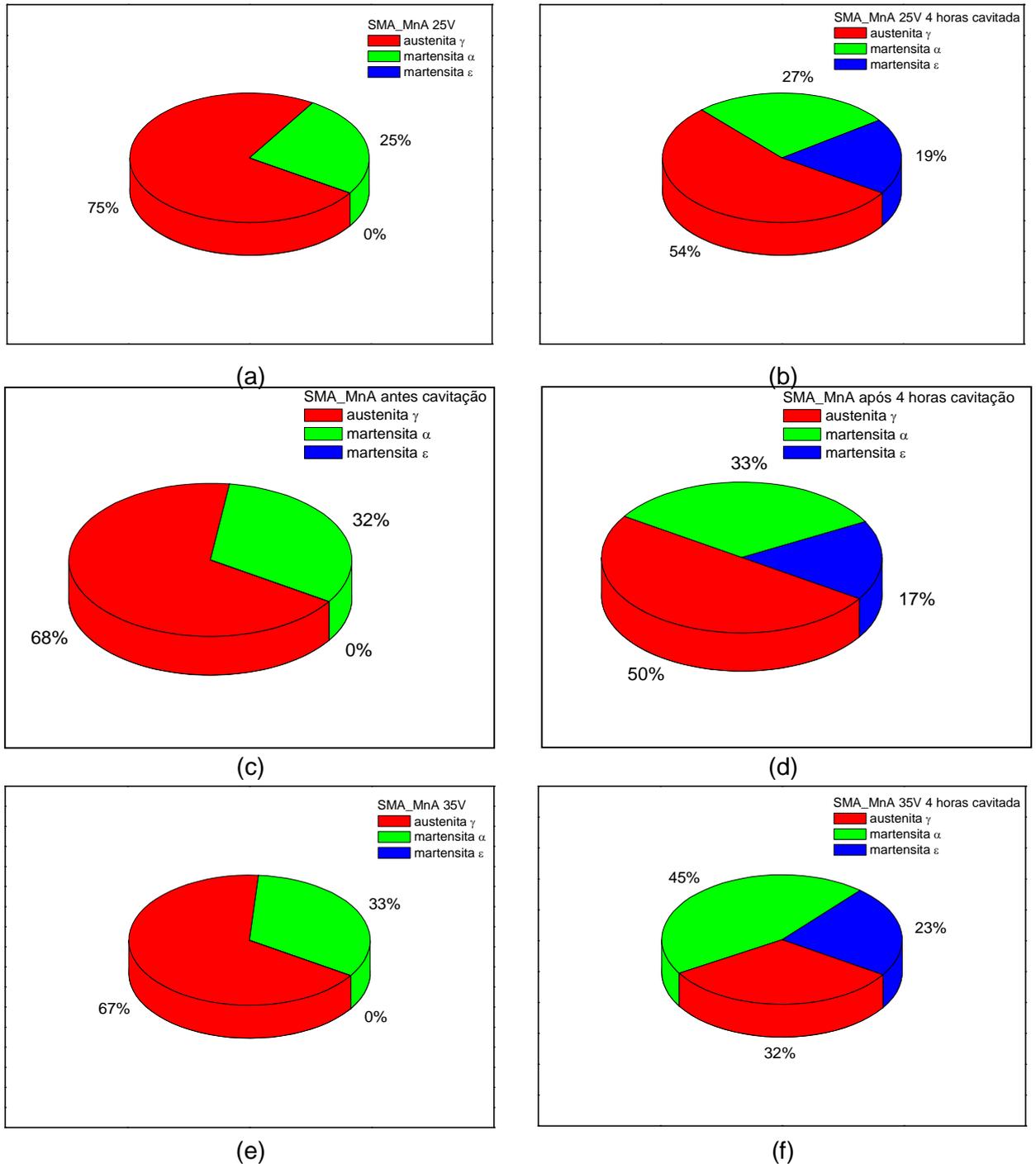


Figura 5.63. Variação das fases do revestimento SMA_MnA depositado com o ensaio de cavitação: 25V (a,b), 30V (c,d) e 35V (e,fd).

As imagens das superfícies erodidas são visualizadas na Figura 5.64, onde observa-se uma maior semelhança entre as superfícies erodidas dos revestimentos depositados com 30 e 35V, Figura 5.64(c) e (e).

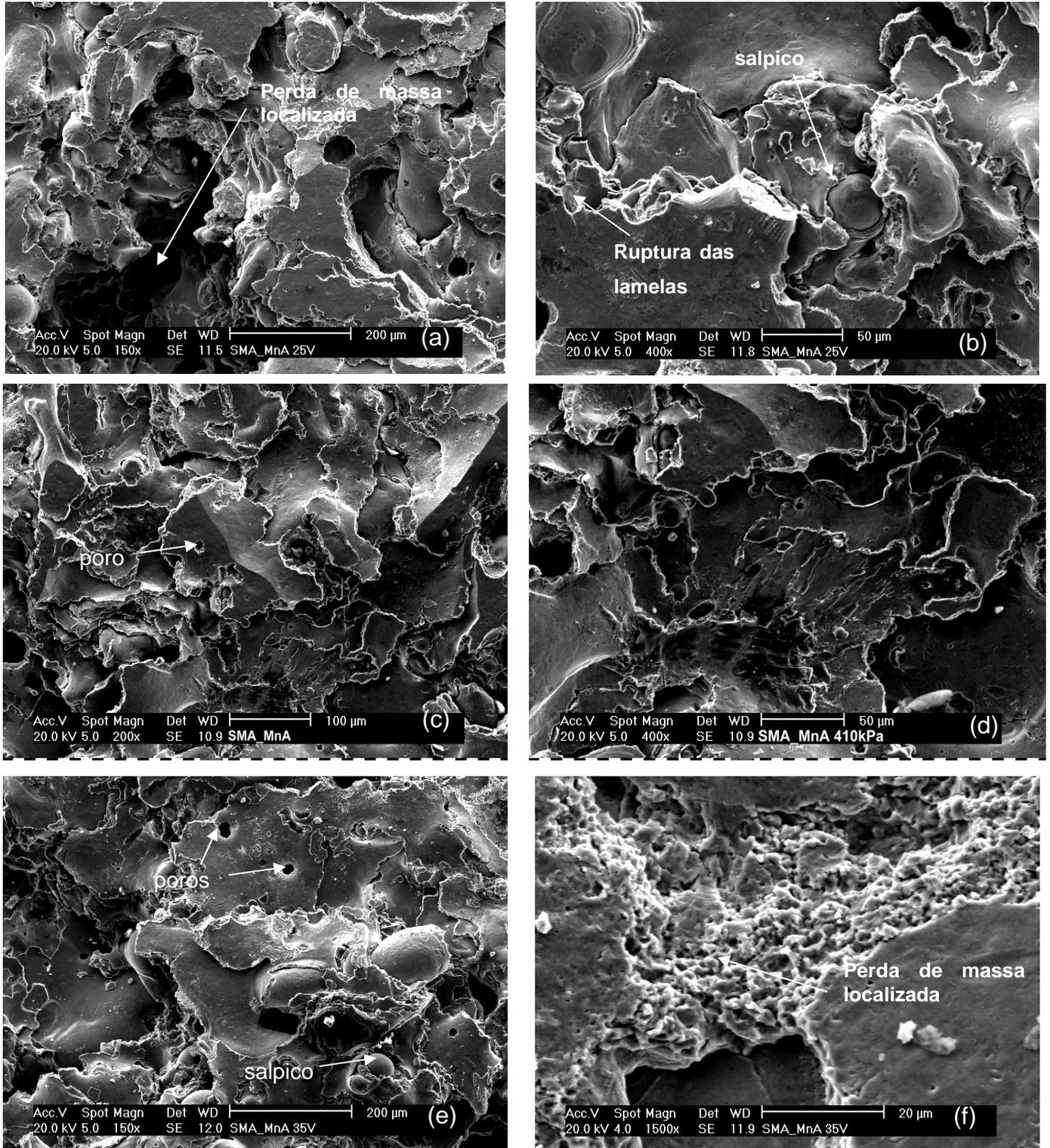


Figura 5.64. Superfície erodida das amostras SMA_MnA após 4 horas de ensaio de cavitação (a,b) 25V, (c,d) 30V, (e,f) 35V.

Na Figura 5.64 (a) é visualizada a perda de massa localizada na amostra SMA_MnA 25V, decorrente da maior concentração de salpicos e óxidos, ou devido a

menor molhabilidade da liga depositada com esta tensão. Na Figura 5.64 (b) é possível visualizar a perda de massa ao redor de salpico.

Nas superfícies erodidas dos revestimentos depositados com 30 e 35V de tensão observa-se uma maior quantidade de lamelas deformadas no impacto, e uma menor quantidade de salpicos na superfície cavitada destas amostras, comparado com o revestimento depositado com 25V, Figura 5.64(c) e (e). Como observado no revestimento SMA_MnA depositado com Nitrogênio, a superfície cavitada da amostra SMA_MnA 35V, Figura 5.64 (f), apresenta regiões com elevada perda de massa propiciando a divisão da lamela em duas partes, antes do seu destacamento pela continuação do processo de erosão por cavitação.

5.5. Avaliação da refusão por PTA

Após a avaliação da influência da composição química e das alterações nos parâmetros de deposição na microestrutura, microdureza e resistência à cavitação, avaliou-se as modificações impostas pela EFE e pela relação $Cr_{eq}/(Cr_{eq} + Ni_{eq})$ nos revestimentos na condição refundida. Verificando se estas características influenciariam a resistência à cavitação de forma semelhante à observada na condição aspergida.

5.5.1. Influência da refusão por PTA na microestrutura

Os revestimentos aspergidos apresentaram um aspecto muito semelhante aos revestimentos soldados por PTA, sendo que estes se apresentaram muito homogêneos com estrutura na forma de “escamas” devido ao processo pulsado utilizado nesta pesquisa, Figura 5.65. Na Figura 5.65(a) observa-se a presença de algumas regiões contendo poros, em decorrência de uma maior espessura da camada aspergida, o que não permitiu uma fusão adequada do substrato.



Figura 5.65. Aparência superficial dos revestimentos SMA_Mn1 (a) e SMA_Mn3 (b) após refusão por plasma PTA.

As microestruturas dos revestimentos refundidos são visualizadas nas Figuras 5.66 a 5.72. Na Figura 5.66 e 5.67 observam-se os revestimentos refundidos com a liga SMA_MnA monocamada e dupla camada, respectivamente. Esta liga foi a única a ser preparada com apenas uma camada refundida devido a formação de trincas interdendríticas observadas após a refusão da 2ª camada, Figura 5.68(a) e (b).

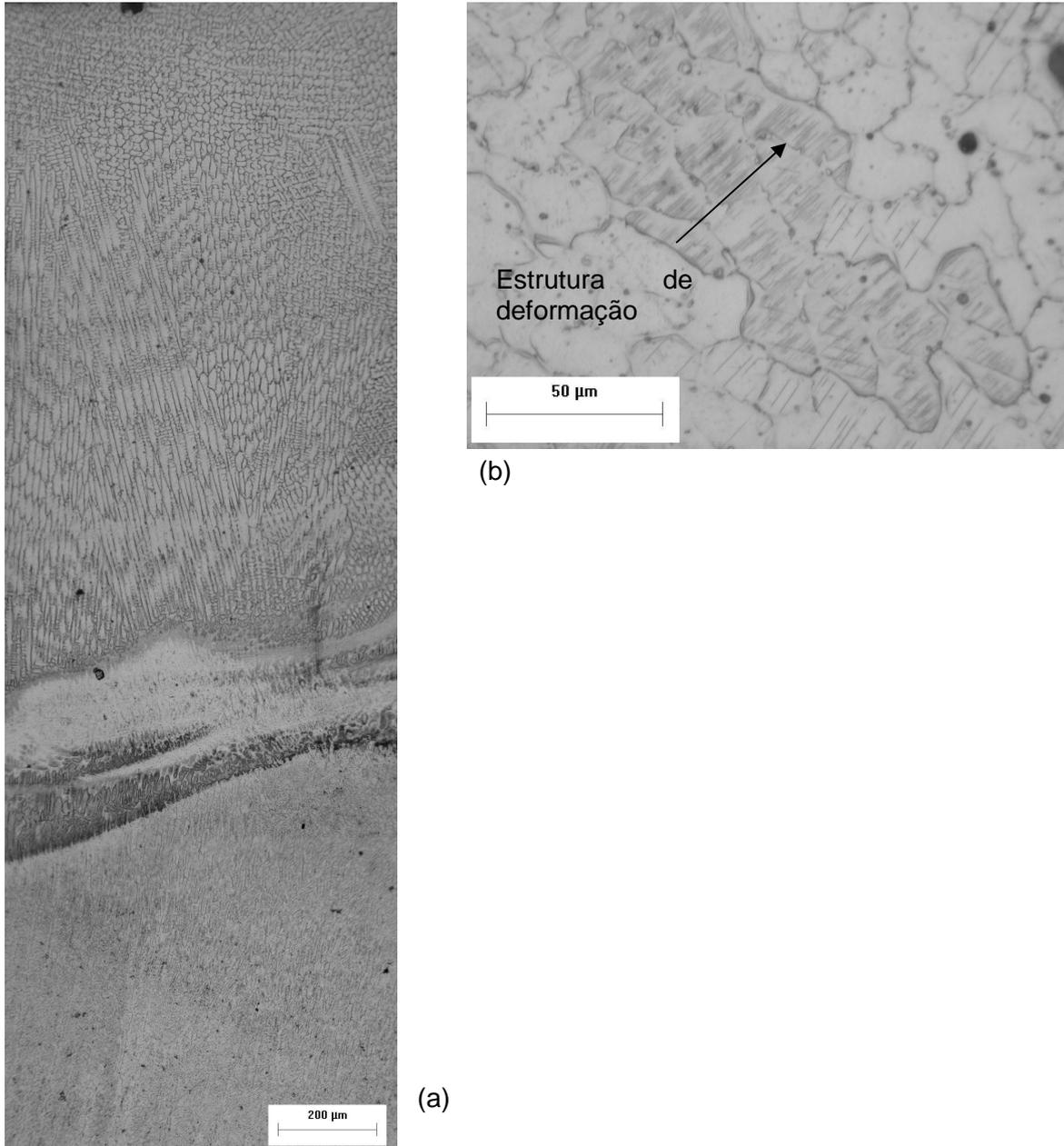


Figura 5.66. Microestrutura do revestimento SMA_MnA aspergido e refundido, monocamada.

Os revestimentos da liga SMA_MnA preparados com dupla refusão apresentaram trincas interdendríticas por toda a peça, inviabilizando a avaliação da resistência à cavitação desta liga com este procedimento. Constatou-se que as trincas eram formadas inicialmente na 2ª camada, chegando até próximo do substrato. Estas trincas formadas são interdendríticas, sugerindo assim a formação de uma fase de baixo ponto de fusão e baixa resistência mecânica nesta liga.

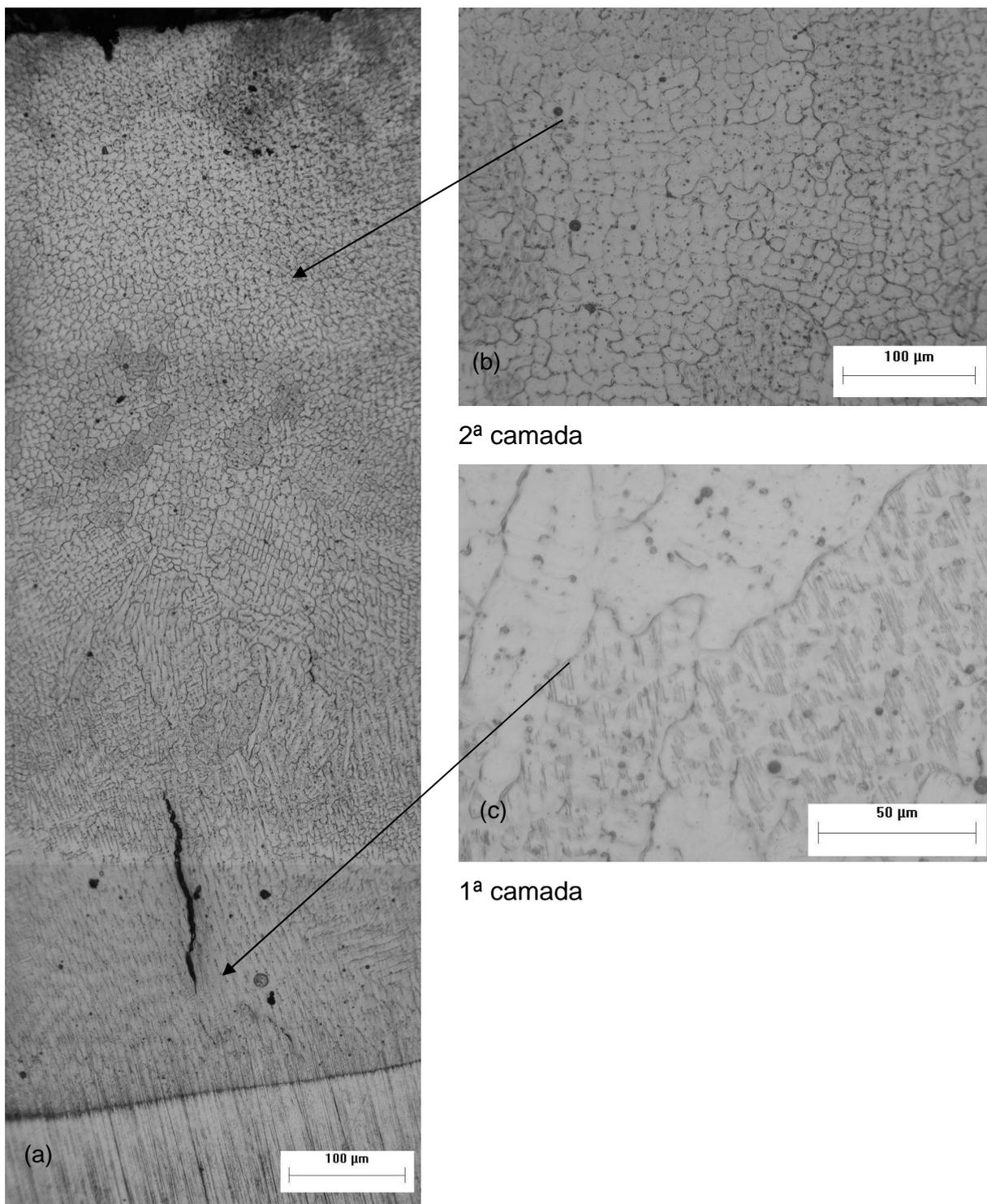


Figura 5.67. Microestrutura do revestimento SMA_MnA aspergido e refundido, dupla camada.

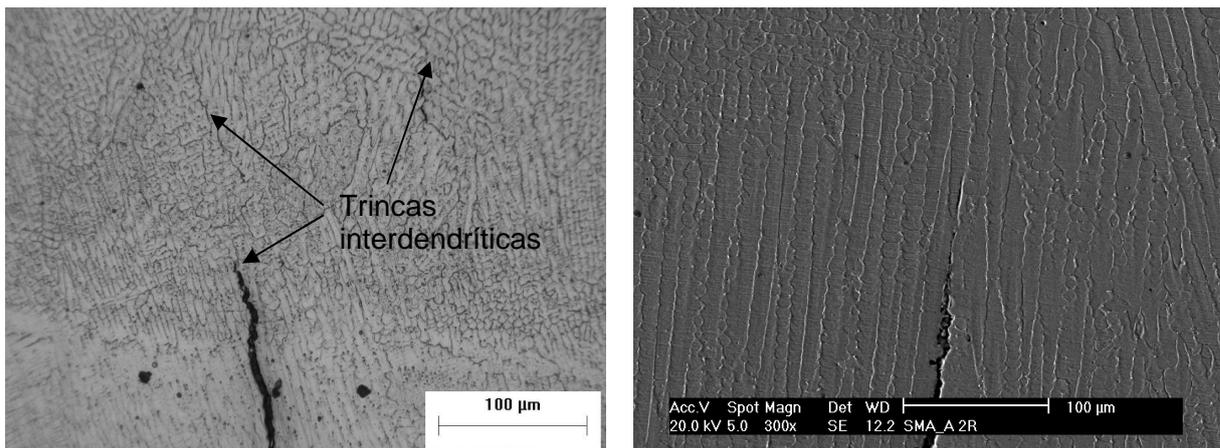


Figura 5.68. Microestrutura da 2ª camada do revestimento SMA_MnA, nota-se a presença de trinca interdendrítica.

Para se verificar a influência da composição química do substrato na primeira e segunda camada do revestimento refundido, analisando as possíveis causas da formação destas trincas, realizou-se um perfil de composição química do revestimento, Figura 5.69.

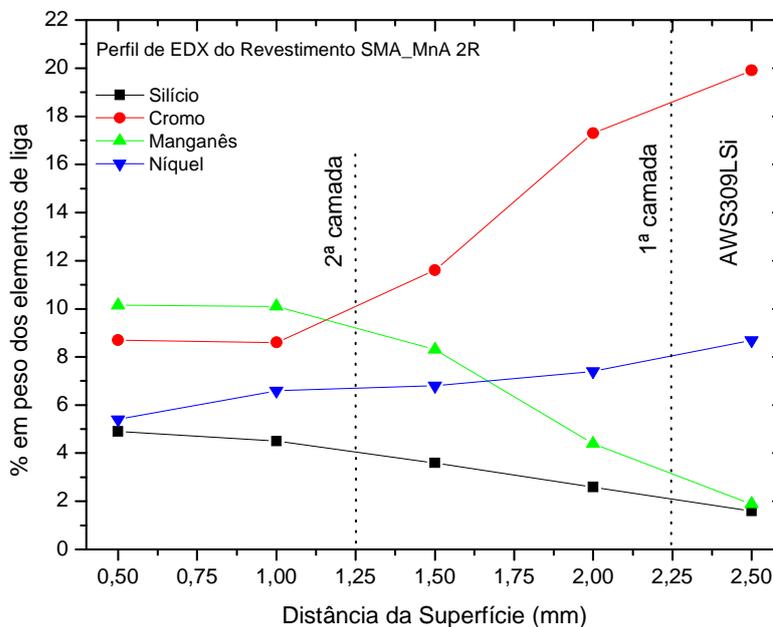


Figura 5.69. Perfil de composição química obtido por EDX para a liga SMA_MnA dupla refusão.

Constatou-se por este perfil que o fator mais provável para a formação de trincas interdendríticas na segunda camada do revestimento SMA_MnA refundido foi a relação na concentração de Si e Ni. A combinação de elevados teores de Si e Ni permite a formação de uma fase de baixo ponto de fusão em virtude da segregação que o Si apresenta durante a solidificação (58). Este problema foi menor na 1ª camada refundida devido a menor quantidade de Si, diminuindo ou eliminando a formação desta fase de baixo ponto de fusão. Outro fato considerado crítico é a eliminação do segundo procedimento de refusão eliminou o ciclo térmico gerado, reduzindo a tensão residual imposta no revestimento, diminuindo a formação de trincas.

Nas Figura 5.70(b) e (c) são visualizadas pequenas estruturas paralelas dentro da região dendrítica, indicando a formação de martensita ε nesta liga em virtude do processo de polimento e lixamento mecânico. Estas linhas paralelas também são observadas na Figura 5.68 (b) e (c) do revestimento refundido SMA_MnA.

A presença de martensita ε , indicada por estas estruturas de deformação, foi confirmada por difração de raios-X, Figura 5.71(b), na liga SMA_Mn1 refundida, enquanto que a formação de martensita ε não foi identificada no revestimento SMA_MnA, Figura 5.71(a).

A liga SMA_Mn1 apresentou a formação do pico de difração com maior intensidade no plano (200) da austenita γ , podendo indicar uma orientação cristalográfica preferencial neste revestimento, conforme observado por (52) na liga Stellite 21.

Os demais revestimentos refundidos SMA_Mn2, SMA_Mn3 e SMA_Mn5 apresentaram a formação de microestruturas bifásicas, austenita γ e martensita α' , Figura 5.72 a 5.74, confirmados pelos dados de difração de raios-X. Observa-se o aumento da concentração de martensita na 2ª camada refundida em virtude da diminuição na diluição do substrato de AWS309LSi.

O revestimento SMA_Mn3 apresentou uma faixa contendo revestimento aspergido não refundido decorrente do maior passo entre duas sequências de refusão por PTA, Figura 5.73(a).

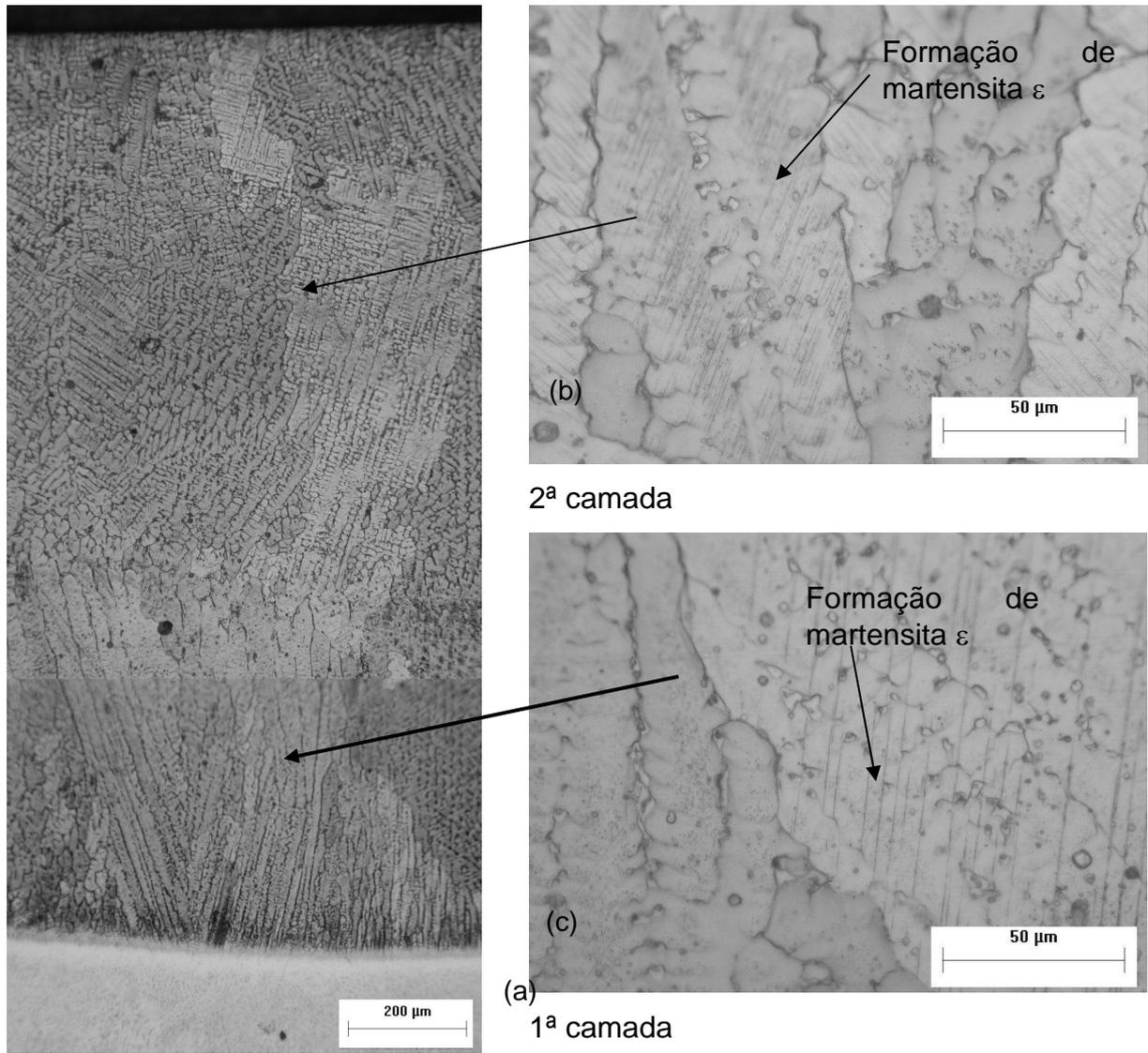


Figura 5.70. Microestrutura do revestimento SMA_Mn1 aspergido e refundido dupla camada.

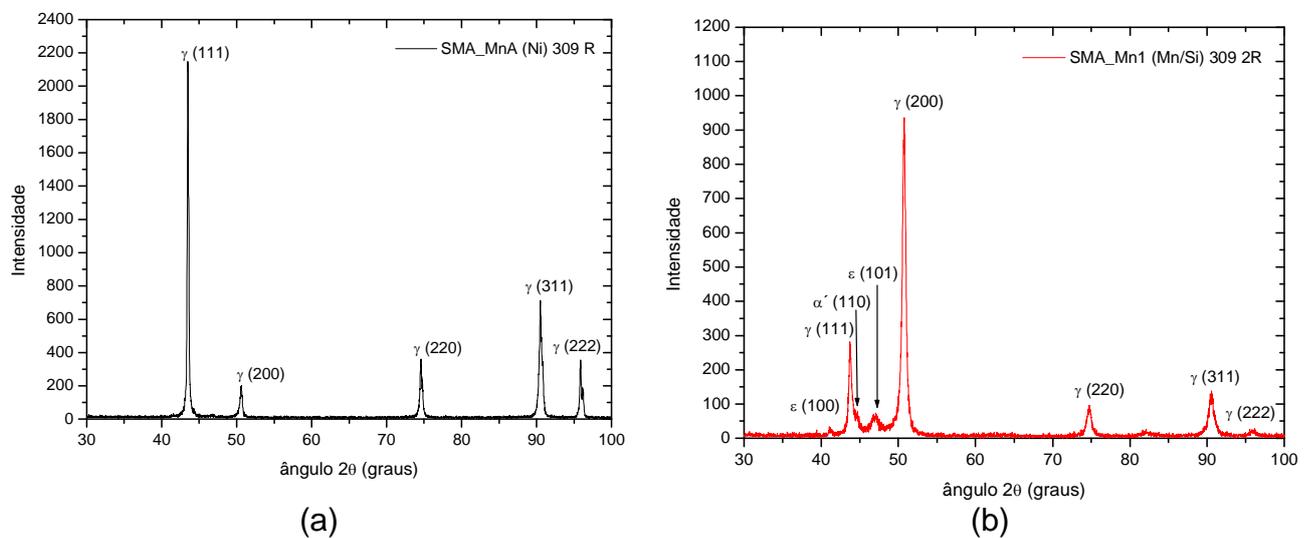


Figura 5.71. Espectro de difração de raios-X da liga SMA_MnA, (a) e SMA_Mn1 (b).

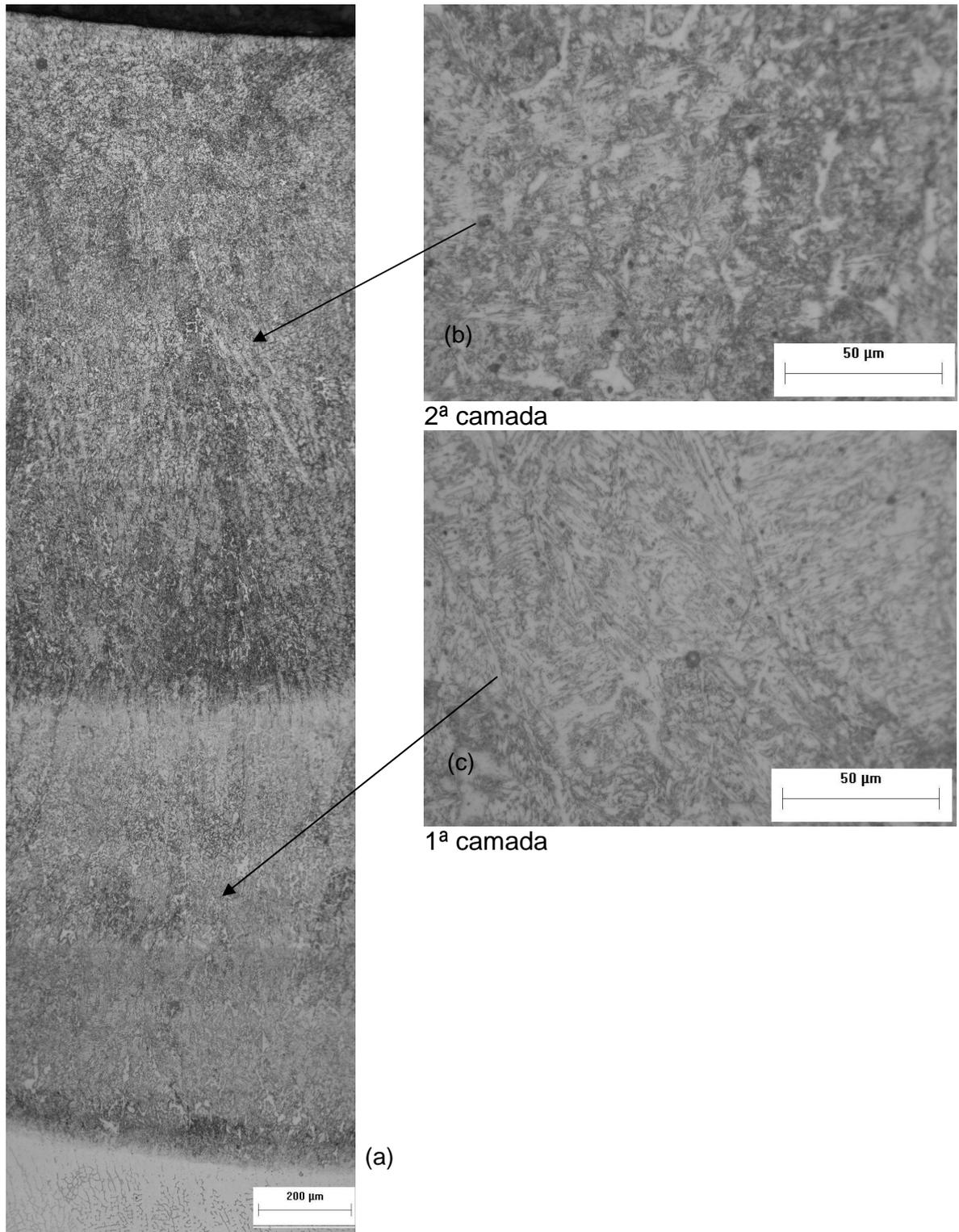


Figura 5.72. Microestrutura do revestimento SMA_Mn2 aspergido e refundido, dupla camada.

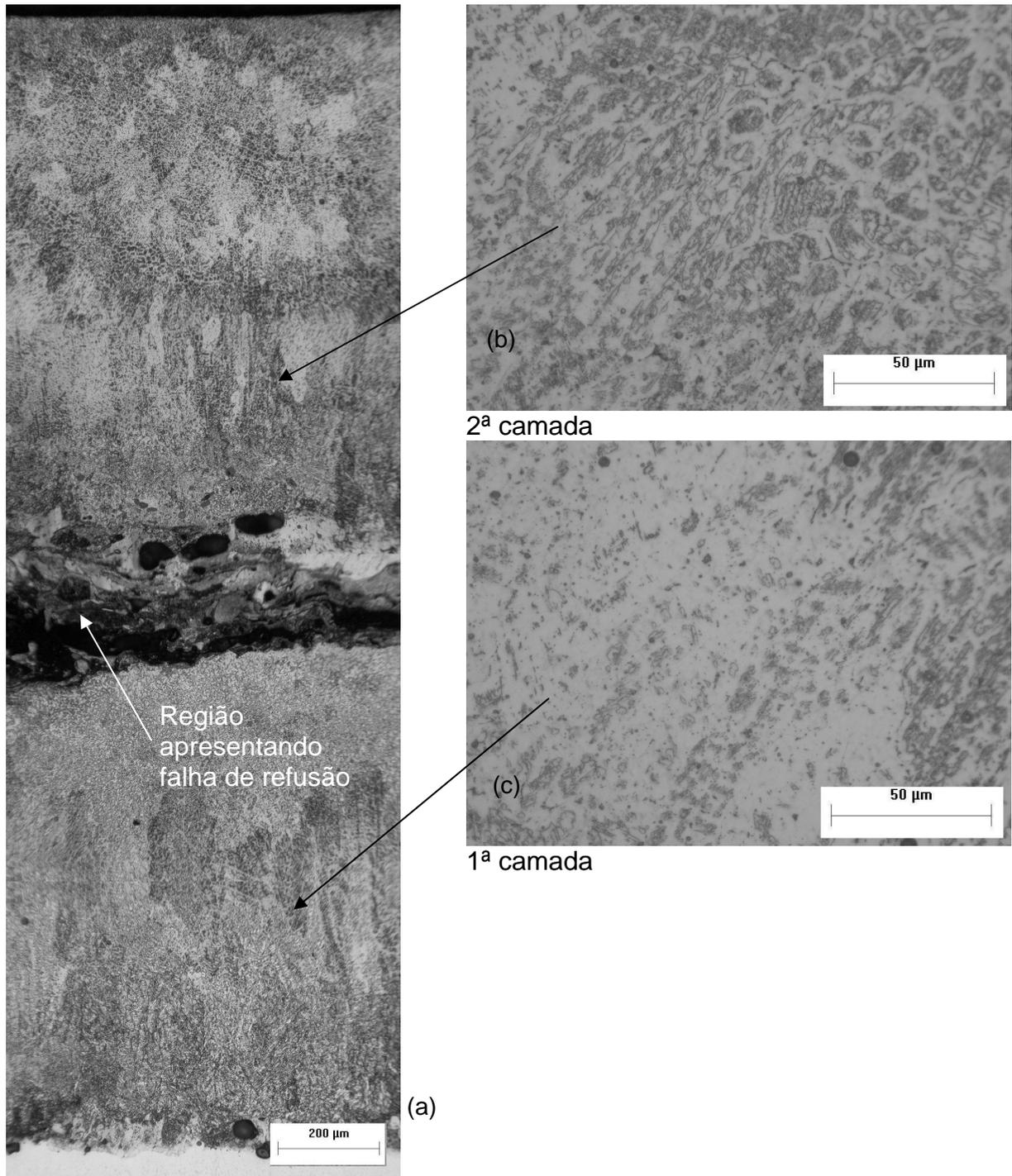


Figura 5.73. Microestrutura do revestimento SMA_Mn3 aspergido e refundido, dupla camada.

Observa-se na liga SMA_Mn5 a formação de uma região austenítica γ entre a 1ª e a 2ª camadas refundidas Figura 5.74. Esta maior formação de austenita ocorreu devido a um aumento na concentração de Ni nesta região, como pode ser visualizado na análise do perfil de composição química por EDX, Figura 5.75.

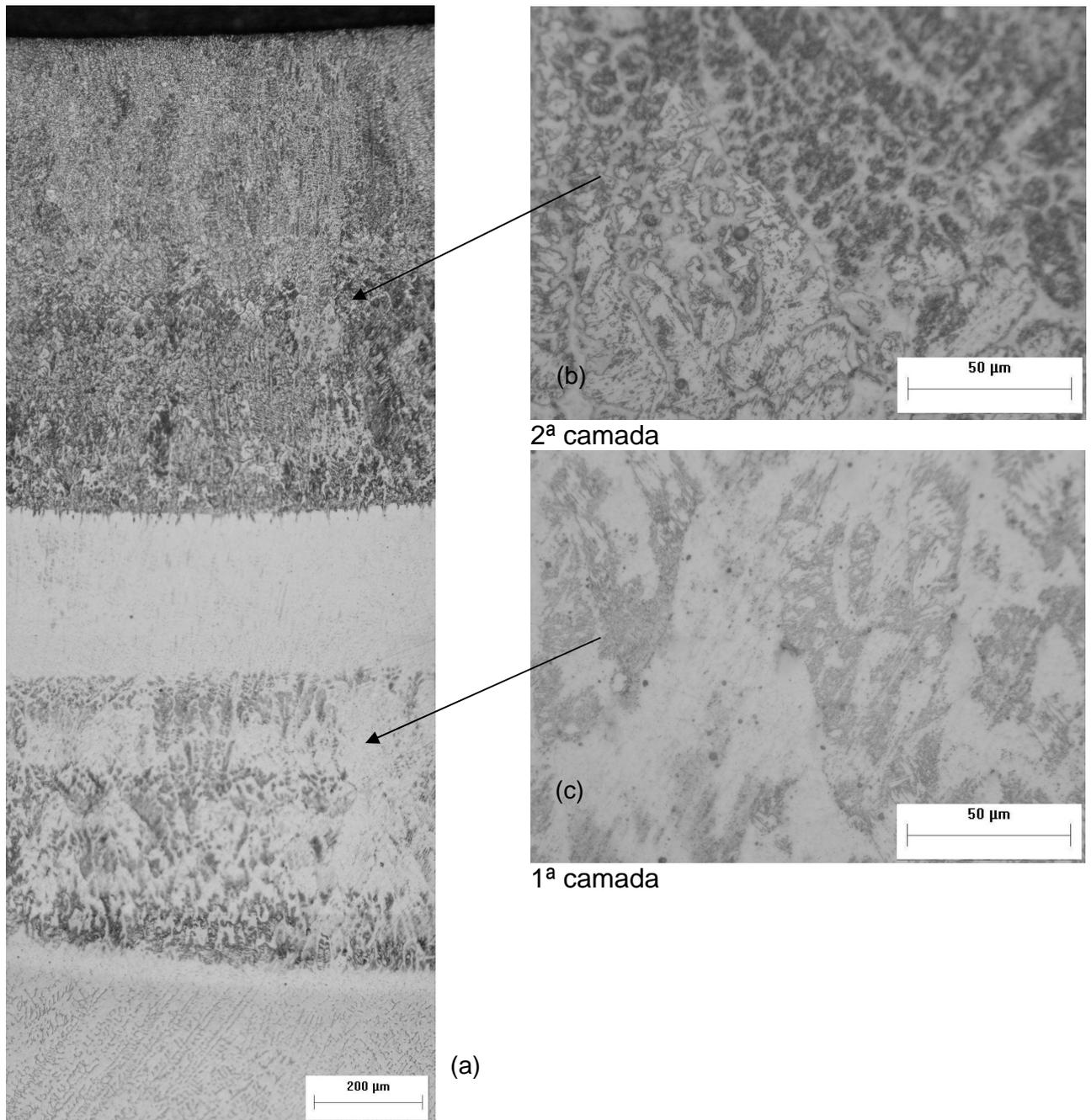


Figura 5.74. Microestrutura do revestimento SMA_Mn5 aspergido e refundido, dupla camada.

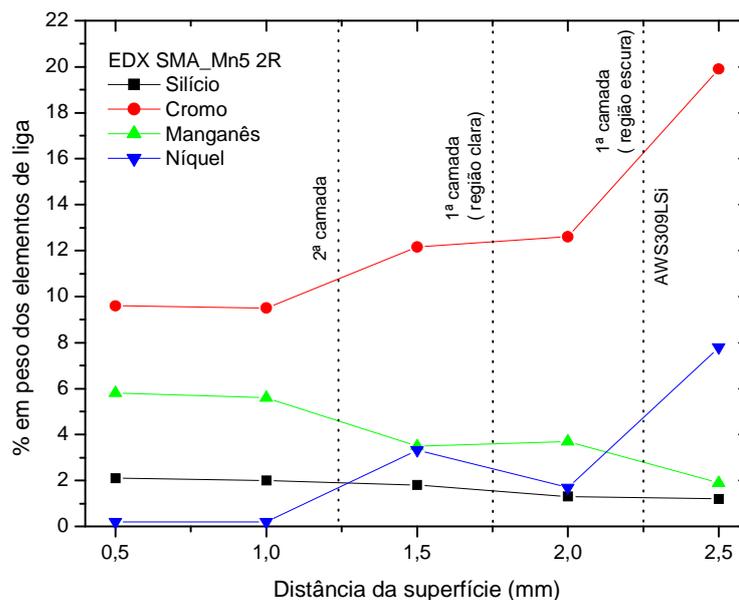


Figura 5.75. Perfil de composição química para a liga SMA_Mn5 dupla refusão.

Os espectros de difração de Raios-X dos revestimentos refundidos são visualizados na Figura 5.76, onde se observa a formação de austenita γ e martensita α' para as ligas SMA_Mn3 e 5, e a formação de martensita α' para a liga SMA_Mn2. O resultado das análises quantitativas das fases presentes nos revestimentos refundidos é visualizado na Tabela 5.13. Devido a orientação cristalográfica da liga SMA_Mn1 a determinação quantitativa das fases presentes nesta liga pode apresentar um maior erro que as demais.

O processo de refusão dos revestimentos aspergidos promoveu a diminuição na quantidade de martensita α formada. Esta redução pode ser decorrente da homogeneização da composição química dos revestimentos, aliado a maior participação do substrato no revestimento depositado, Tabela 5.13.

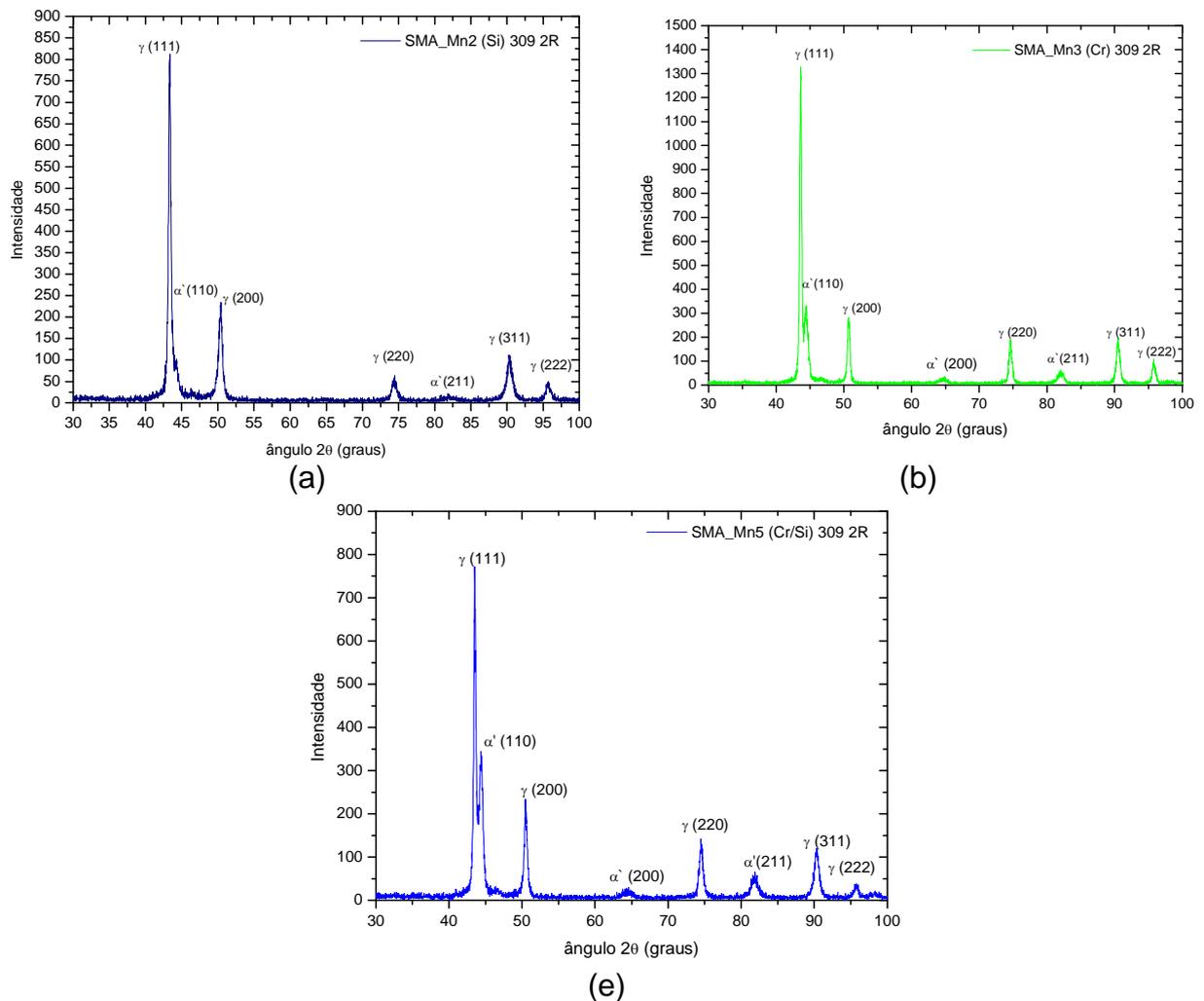


Figura 5.76. Espectro de difração de raios-X das ligas refundidas, (a)SMA_Mn2, (b)SMA_Mn3, (c)SMA_Mn5.

Tabela 5.13. Porcentagem das fases dos revestimentos refundidos.

		Porcentagem das fases		
		ε (%)	γ (%)	α (%)
SMA_MnA (Ni)	Aspergido	0,0	68,0	32,0
	Refundido	0,0	100	0,0
SMA_Mn1 (Mn/Si)	Aspergido	4,0	66,0	30,0
	Refundido	3,0	85,5	11,5
SMA_Mn2 (Si)	Aspergido	0,0	55,0	45,0
	Refundido	0,0	91,0	9,0
SMA_Mn3 (Cr)	Aspergido	0,0	37,0	63,0
	Refundido	0,0	70,0	30,0
SMA_Mn5 (Cr/Si)	Aspergido	0,0	26,0	74,0
	Refundido	0,0	74,0	26,0

Os resultados obtidos com o ensaio de microdureza, Figura 5.77, indicaram um maior valor de microdureza para a liga SMA_Mn2, e uma dureza mais baixa para o

revestimento SMA_MnA. Observa-se claramente a influência da quantidade de martensita na microdureza dos revestimentos refundidos, Tabela 5.13.

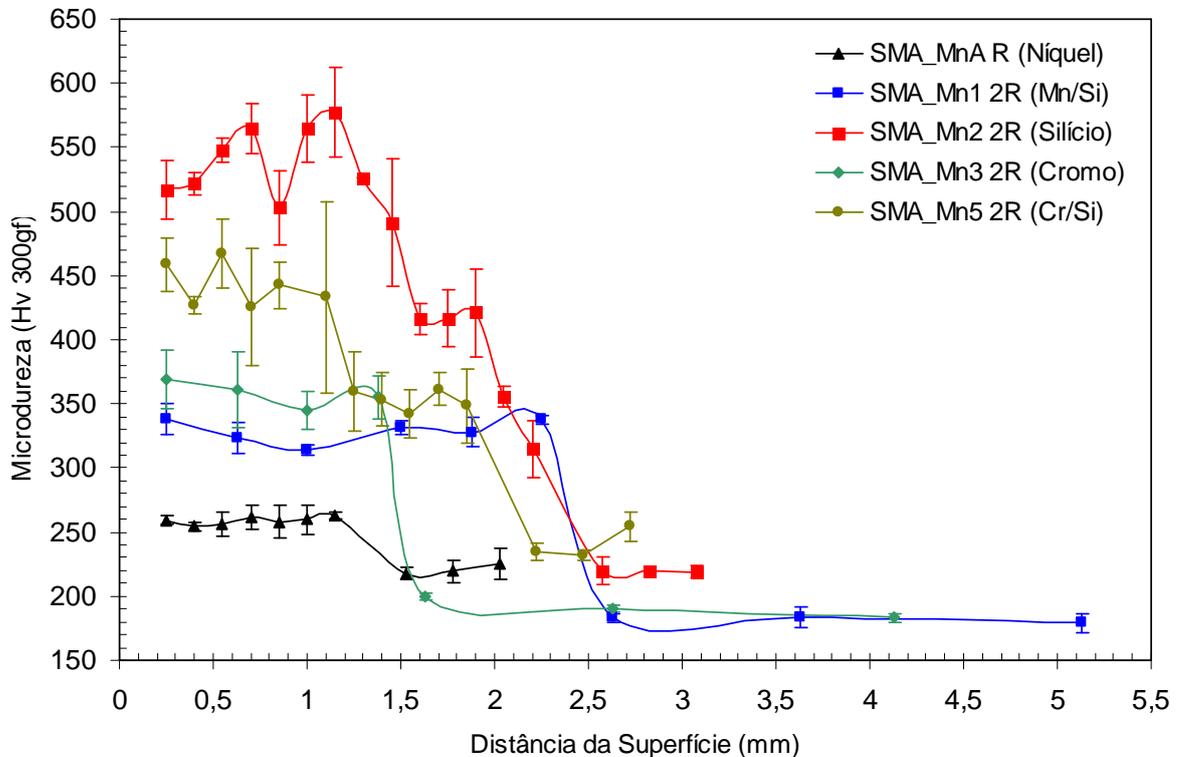


Figura 5.77. Perfil de microdureza dos revestimentos refundidos.

Comparando-se os resultados da liga SMA_MnA com a liga SMA_Mn1, Figura 5.78, observa-se o maior perfil de microdureza da liga SMA_Mn1 em razão da maior concentração de C e N, que eleva a dureza da austenita em virtude da formação de solução sólida intersticial e da maior formação de martensita α' e ϵ .

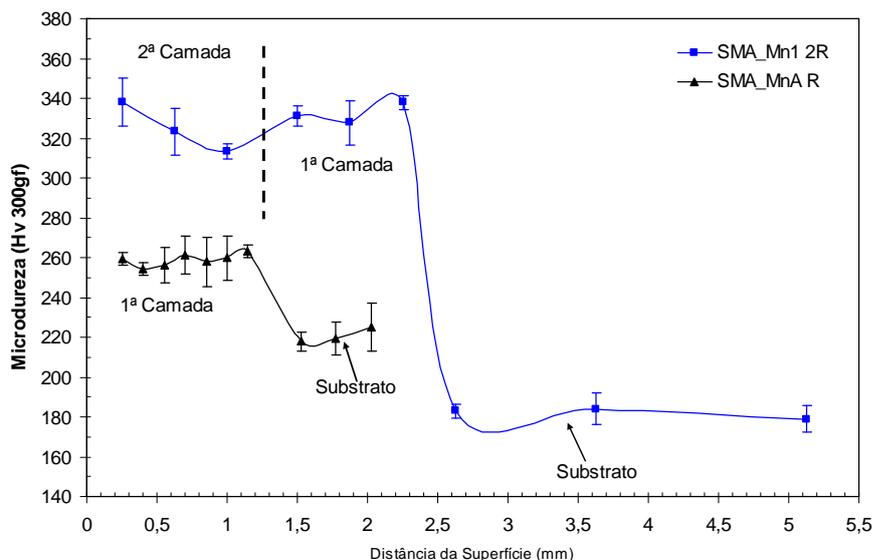


Figura 5.78. Perfil de microdureza dos revestimentos refundidos SMA_MnA e SMA_Mn1.

5.5.2. Influência da refusão por PTA na resistência à cavitação das ligas Fe-Mn-Cr-Si

Nas curvas de perda de massa em ensaio de cavitação acelerada dos revestimentos refundidos, Figura 5.79, pode-se verificar que os revestimentos SMA_Mn5, 3 e 1 apresentaram um comportamento superior ao de ligas comerciais inoxidáveis austeníticas com Co, como a liga Cavitalloy. A liga SMA_MnA apresentou perda de massa superior a esta liga, entretanto o seu resultado é melhor que da liga AWS309LSi, utilizada normalmente como revestimento resistente à cavitação. Estes resultados indicam que a metodologia adotada conseguiu viabilizar revestimentos de elevada resistência à cavitação.

Na Figura 5.80 pode-se verificar a elevada redução na taxa de perda de massa dos revestimentos após a refusão. A Tabela 5.14, apresenta a taxa de perda de massa e o período de incubação das amostras avaliadas. O revestimento SMA_Mn2 apresentou problemas de refusão, e os resultados foram descartados.

A redução na taxa de perda de massa dos revestimentos testados com a refusão, deve ser decorrente principalmente da substituição da aderência mecânica entre as lamelas por uma união metalúrgica, devido a ausência de óxidos e substituição da microestrutura lamelar por uma microestrutura mais homogênea e contínua. Além do aumento da resistência, observa-se que a liga SMA_MnA mais

resistente à cavitação na condição aspergida, apresenta a menor resistência à cavitação na condição refundida, assim como um comportamento inverso da liga SMA_Mn1. Esta característica é um forte indicador da diferença de metodologia que deve ser aplicado para obter revestimentos aspergidos resistentes à cavitação de revestimentos soldados, por exemplo.

Na Tabela 5.14 adicionou-se valores obtidos em ensaio de cavitação das ligas AS895HY aspergida e refundida e de revestimentos comerciais depositados por PTA, Cavitalloy, AWS309LSi e AWS410NiMo. A liga AS895HY foi incluída por ser uma liga desenvolvida para aspersão térmica a arco submetida ao mesmo processo de deposição. Enquanto que as demais ligas foram incluídas por se tratarem de ligas comerciais depositadas por PTA com diferentes composições químicas e microestruturas, a primeira austenítica com cobalto, a segunda austenítica inoxidável e a terceira inoxidável martensítica (111,114,115).

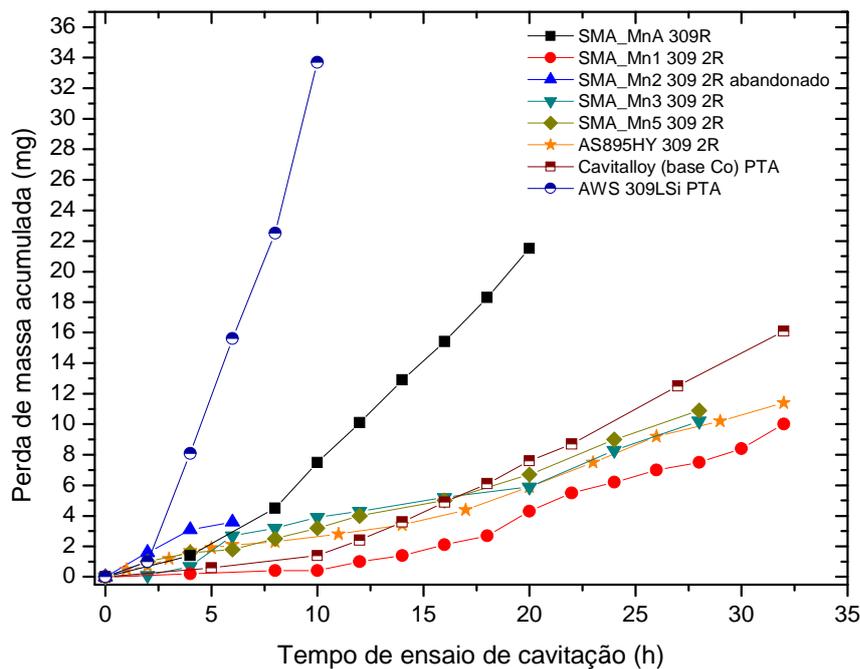


Figura 5.79. Resistência à cavitação dos revestimentos aspergidos e refundidos por PTA.

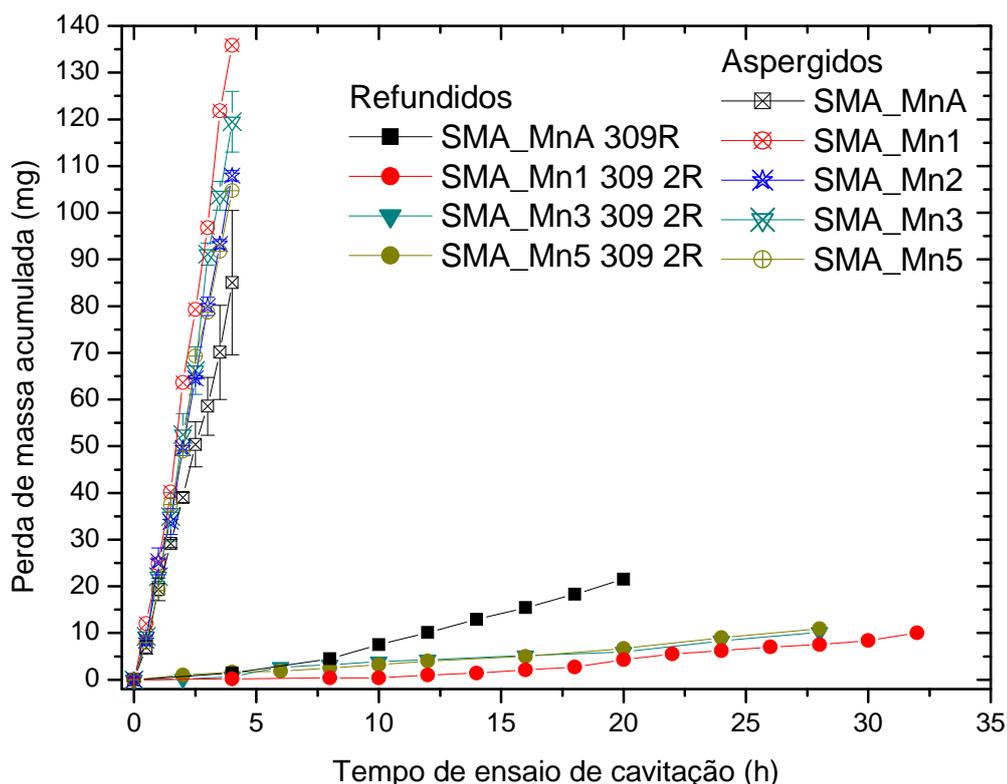


Figura 5.80. Comparação da Resistência à cavitação dos revestimentos aspergidos com os refundidos por PTA.

Tabela 5.14. Taxa de perda de massa e tempo de incubação das amostras refundidas.

Amostras	Tempo de incubação (horas)	Taxa de perda de massa refundido (mg/h)	Taxa de perda de massa aspergido (mg/h)
SMA_MnA Ni 309 R	4,7	1,39	21,0
SMA_Mn1 Mn/Si 309 2R	11,2	0,47	35,3
SMA_Mn3 Cr 309 2R	8,9	0,54	32,4
SMA_Mn5 Cr/Si 309 2R	7,1	0,53	27,5
Cavitalloy (114,115)	9,1	0,71	----
AS895_HY refundido (111)	8,0	0,50	19,2
AWS309LSi (114)	2,2	4,19	----
AWS410NiMo (114)	3,2	3,74	----

Os revestimentos SMA_Mn3 e SMA_Mn5 apresentaram uma maior perda de massa inicial em virtude da ocorrência de óxidos dispersos no revestimento, provenientes do revestimento aspergido. Esta perda de massa inicial apresenta um coeficiente angular de reta muito inferior ao obtido em regime de perda de massa constante. As ligas SMA_MnA e SMA_Mn1 não apresentaram este comportamento, em virtude da menor concentração de óxidos nos revestimentos refundidos.

Em relação ao tempo de incubação observou-se um maior tempo de incubação para a liga SMA_Mn1, e um menor para a liga SMA_MnA. O maior período de incubação foi obtido pela liga com maior concentração de austenita γ e com maior quantidade de elementos intersticiais, enquanto que a liga SMA_MnA, apesar de apresentar estrutura 100% austenita γ apresentou um período de incubação muito curto, devido a baixa presença de elementos intersticiais e maior estabilidade da austenita devido a maior quantidade de Ni e Mn (58).

Assim como descrito na literatura (33,35,36), observa-se um aumento do tempo de incubação com a diminuição da EFE dos revestimentos depositados, possibilitando um elevado endurecimento por deformação das ligas refundidas, Figura 5.81. O tempo de incubação da liga SMA_Mn1 refundida foi superior à da liga comercial Cavitalloy, que apresenta 10% de Co, indicando a possibilidade de substituição do Co por Mn em ligas resistentes à cavitação, conforme avaliado também por (29) e entre 4 e 5 vezes o período de incubação das ligas inoxidáveis AWS309LSi e AWS410NiMo (114).

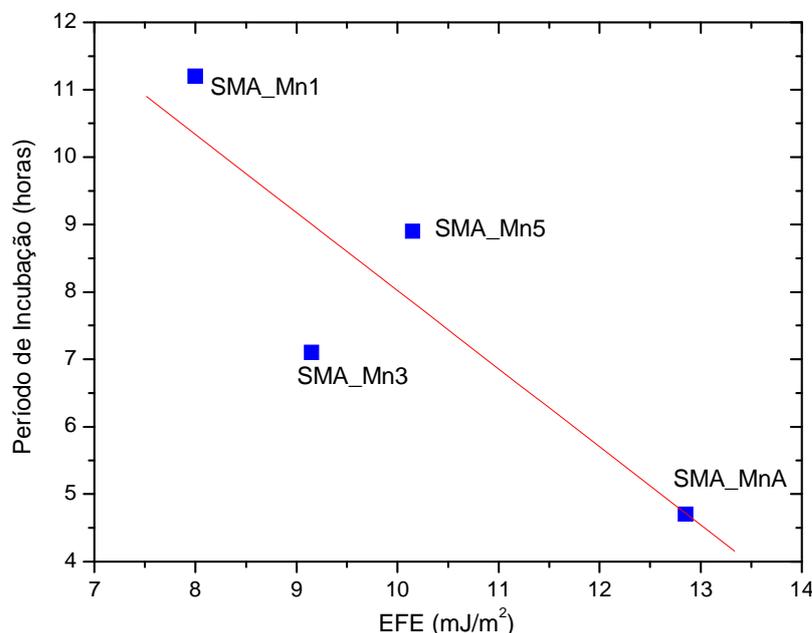


Figura 5.81. Correlação entre EFE e o tempo de incubação das ligas refundidas.

Em relação à taxa de perda de massa, as ligas SMA aspergidas e refundidas apresentaram taxa de perda de massa entre 0,47 e 0,54mg/h para as ligas SMA_Mn1, SMA_Mn3 e SMA_Mn5, enquanto que o revestimento SMA_MnA

apresentou uma perda de massa de 1,39mg/h. Assim como ocorrido com o período de incubação, o melhor comportamento foi obtido com a liga SMA_Mn1, sendo estes valores são inferiores à de ligas comerciais Cavitalloy, 0,71mg/h, AWS309LSi 4,19mg/h e AWS410NiMo, 3,74mg/h.

Observou-se uma boa correlação entre a EFE e a taxa de perda de massa dos revestimentos refundidos, Figura 5.82, assim como a porcentagem de martensita formada durante o ensaio de cavitação e a taxa de perda de massa, Figura 5.83.

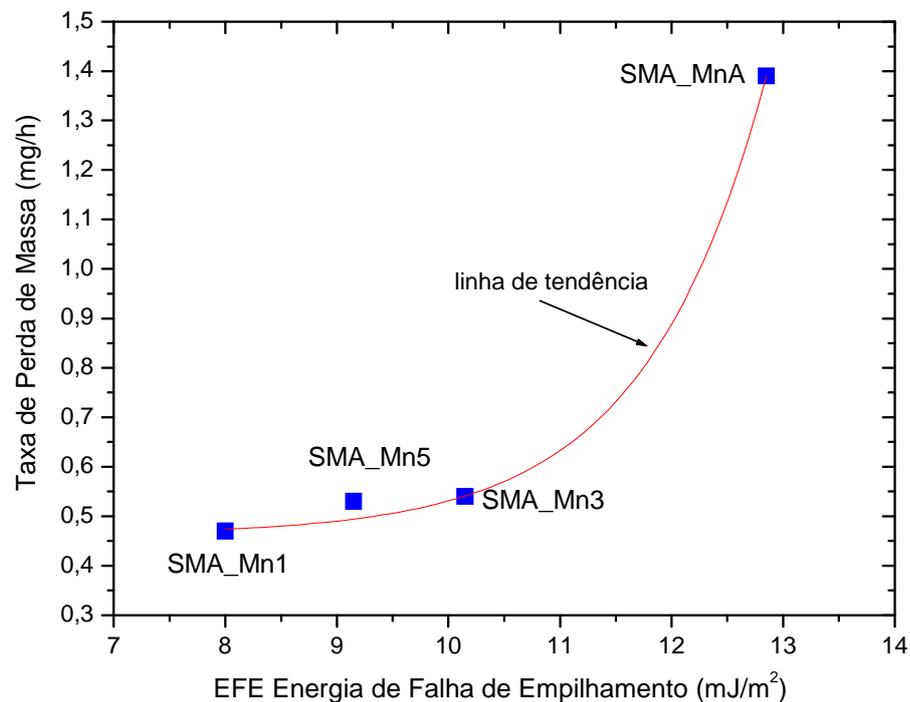


Figura 5.82. Correlação entre EFE e a taxa de perda de massa das ligas refundidas.

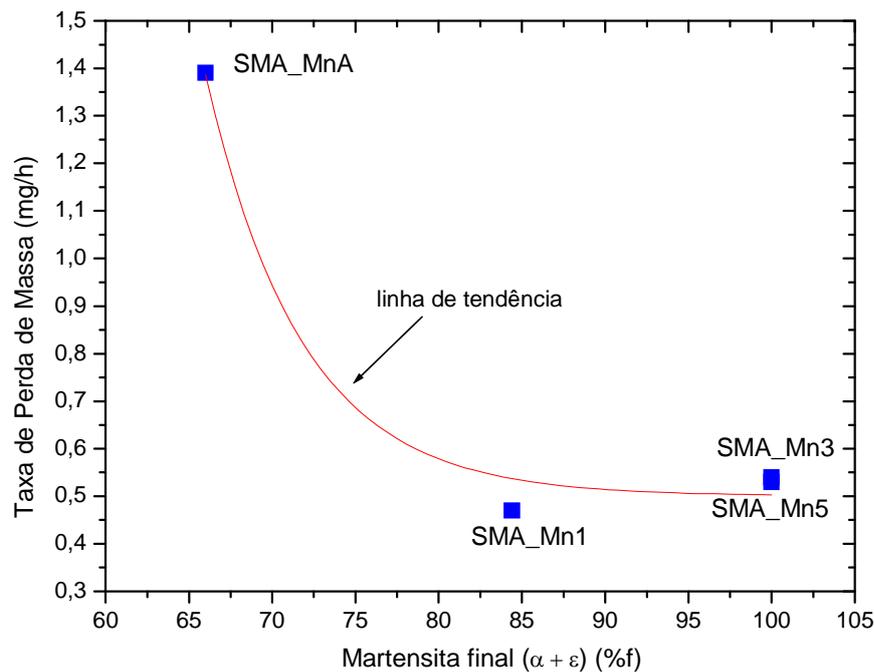


Figura 5.83. Correlação entre % martensita no final do ensaio de cavitação e a taxa de perda de massa das ligas refundidas.

Não foi possível estabelecer correlações entre o período de incubação, relação $Cr_{eq}/(Cr_{eq} + Ni_{eq})$, quantidade de martensita total ao final do ensaio e quantidade de martensita formada durante o ensaio de cavitação, indicando que o principal fator controlador para o tempo de incubação nas ligas testadas, é o endurecimento por deformação proporcionado pelos baixos valores de EFE.

A Figura 5.84 apresenta os espectros de difração de raios-X das ligas refundidas, antes e após ensaio de cavitação. Todas as ligas apresentaram a formação de martensita α' durante o ensaio de cavitação, enquanto que a formação de martensita ϵ foi observada apenas nas ligas SMA_MnA e SMA_Mn1, devido a maior quantidade de Mn nestas ligas (44). As porcentagens das fases presentes nos revestimento depositados e refundidos antes e após ensaio de cavitação são visualizadas na Figura 5.85.

Ao final do ensaio de cavitação os revestimentos refundidos apresentaram a transformação de 66 a 74% de austenita γ em martensita α' ou ϵ , Figura 5.85. Estes valores são muito superiores aos observados nos revestimentos aspergidos, que foram entre 11 e 38%, Figura 5.30. Esta variação de comportamento indica que o maior tempo de execução dos ensaios de cavitação nos revestimentos refundidos,

promoveu uma maior formação de fases induzidas por deformação. Porém, deve-se analisar que a perda de massa maior dos revestimentos aspergidos, tende a reduzir a formação de fases induzidas por deformação, em virtude do menor tempo de exposição das lamelas aspergidas à cavitação.

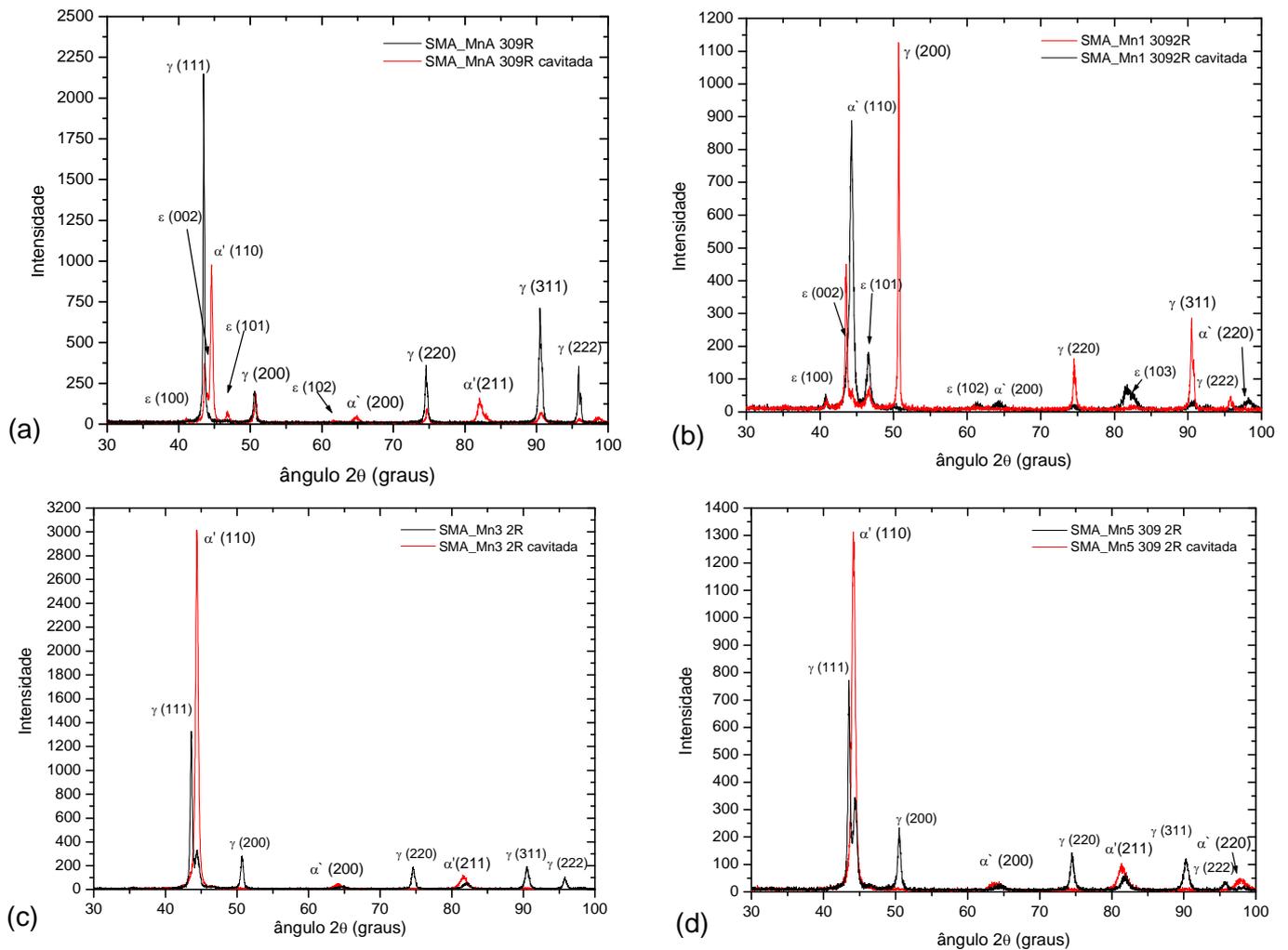


Figura 5.84. Difratogramas das amostras refundidas antes e após ensaio de cavitação, (a) SMA_MnA, (b) SMA_Mn1, (c) SMA_Mn3 e (d) SMA_Mn5.

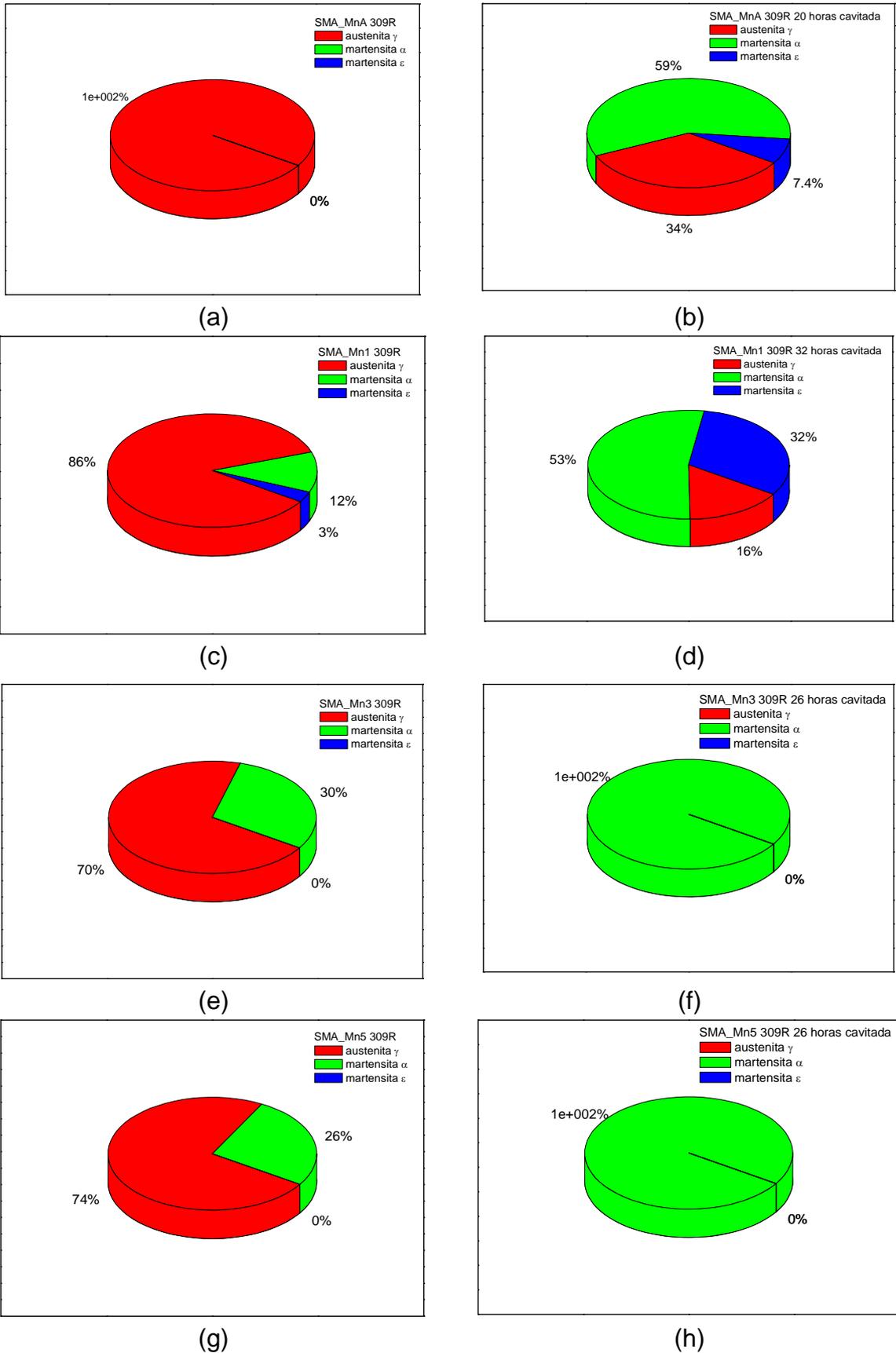


Figura 5.85 Variação das fases após ensaio de cavitação acelerada, (a,b) SMA_MnA, (c,d)SMA_Mn1, (e,f)SMA_Mn3, (g,h)SMA_Mn5.

Na Figura 5.86 observa-se as superfícies erodidas dos revestimentos SMA_Mn1, SMA_Mn3 e SMA_Mn5 durante o período de incubação. É observado nas superfícies erodidas das ligas SMA_Mn1, SMA_Mn3 e SMA_Mn5 a presença de regiões contendo deformações superficiais decorrentes de transformação martensítica, com início de perda de massa no limite destas regiões transformadas. Este mecanismo de perda de massa pode ser claramente observado na Figura 5.86(b).

Na Figura 5.86(d) e (f) pode-se constatar a perda de massa originada pela presença dos óxidos do revestimento aspergido que ficaram retidos após a refusão. A presença destes óxidos é responsável pela perda de massa inicial nos revestimentos SMA_Mn3 e SMA_Mn5 refundidos, Figura 5.79. A maior presença destes óxidos ficou concentrada na interface de refusão por PTA, formação semelhante também foi observada por (52) durante a refusão por TIG da liga Hydroloy 914.

Na Figura 5.87 é possível visualizar a superfície erodida dos revestimentos refundidos após o término do período de incubação e com uma elevada perda de massa. A perda de massa nos revestimentos refundidos ocorre por mecanismos frágeis em virtude da elevada quantidade de martensita formada durante a execução do ensaio de cavitação (50,52).

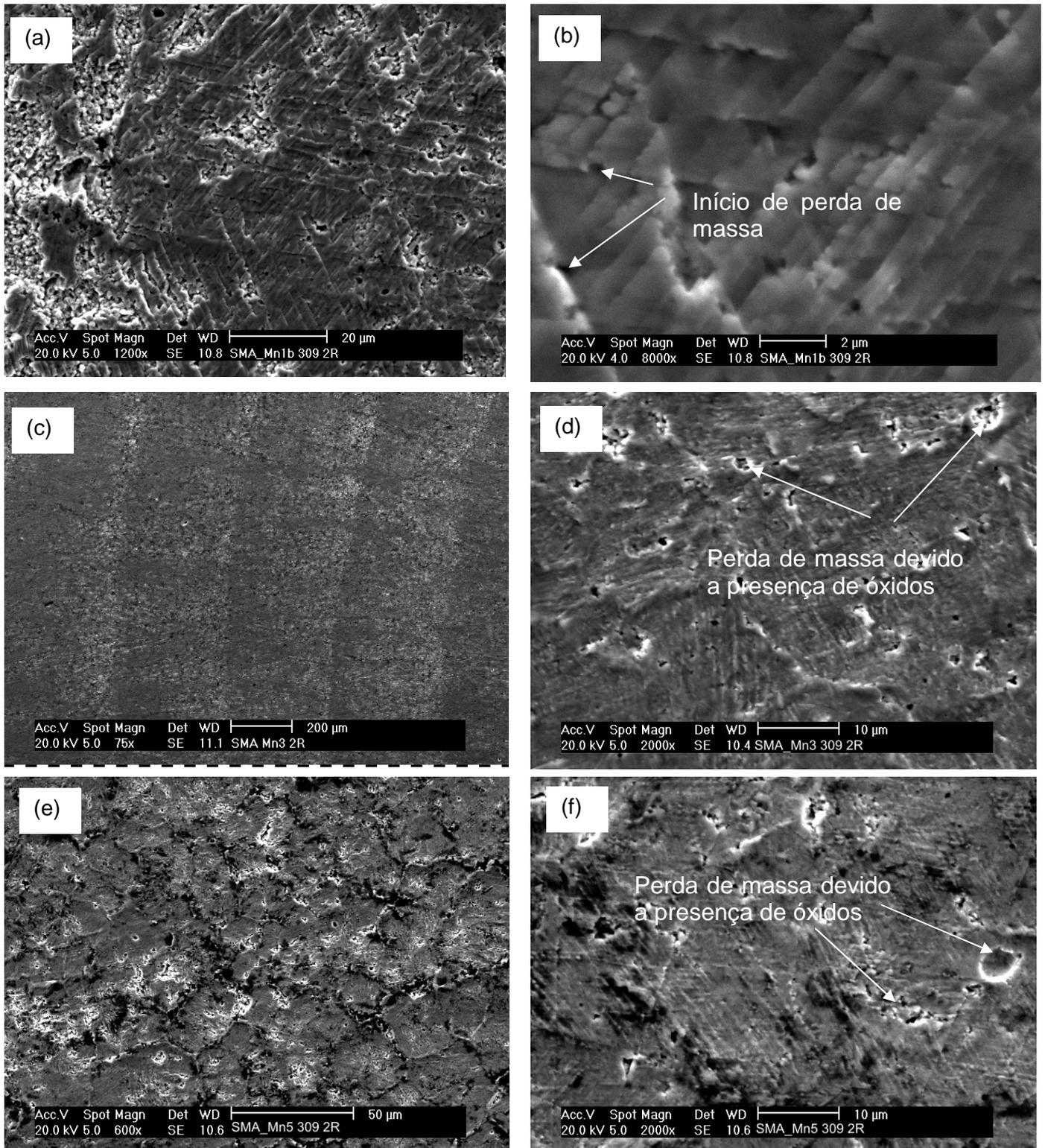


Figura 5.86. Análise da superfície após ensaio de cavitação. (a,b) SMA_Mn1-2R, 14 horas de ensaio, (c,d) SMA_Mn3-2R, 06 horas de ensaio, (e,f) SMA_Mn5-2R, 6 horas de ensaio.

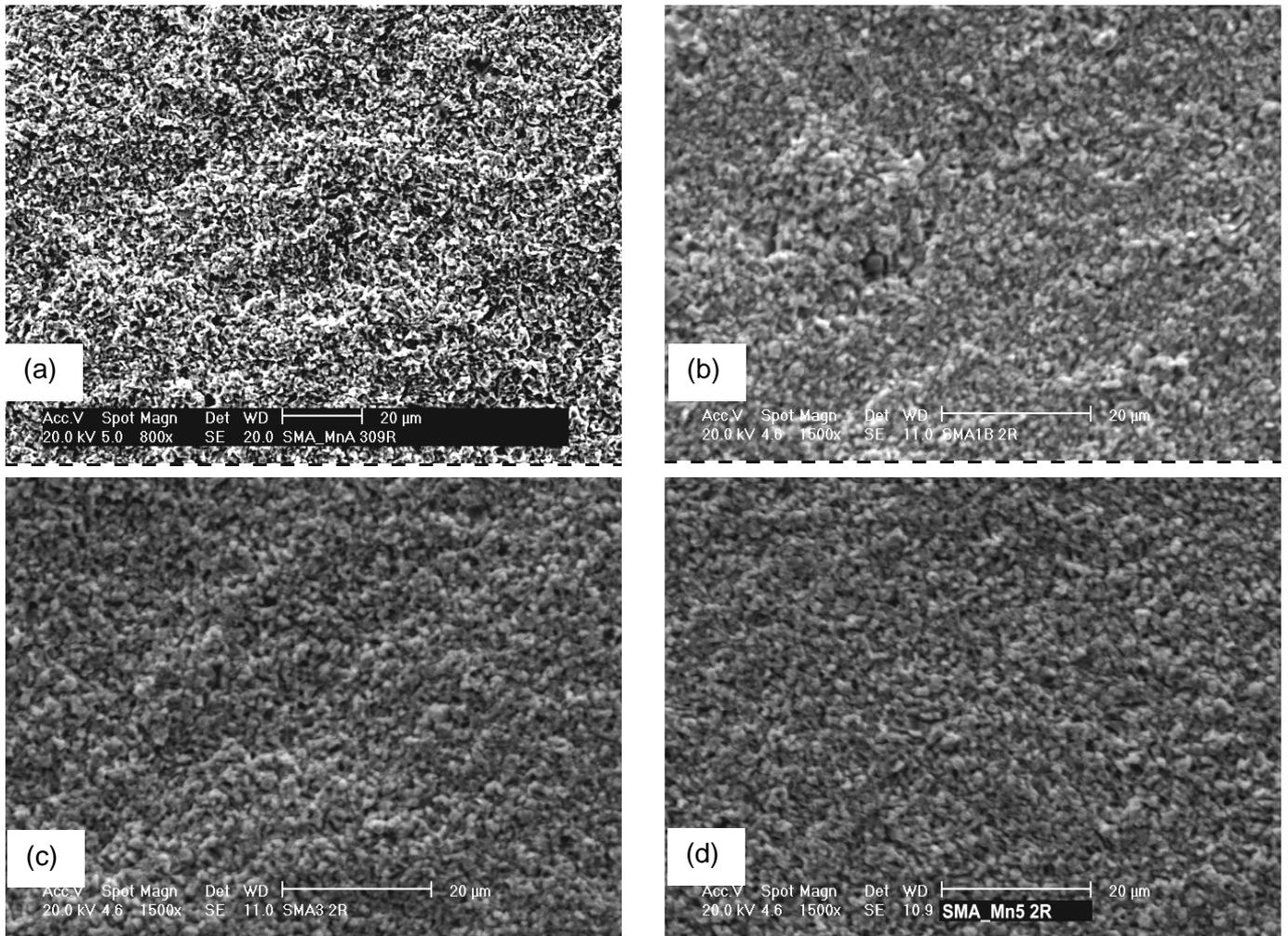


Figura 5.87. Análise da superfície após ensaio de cavitação. (a) SMA_MnA-R, 20 horas de ensaio, (b) SMA_Mn1-2R, (c) SMA_Mn3-2R, (d) SMA_Mn5-2R, as restantes com 23 horas de ensaio.

6. Conclusões

Ao final deste trabalho foi possível obter as seguintes conclusões:

- Na formação das ligas, oxidação e microestrutura obtidas por aspensão a arco elétrico:

O processo de deposição promoveu a formação e homogeneização das ligas, pela fusão do arame tubular no arco voltaico, e durante o trajeto das gotas, produzindo revestimentos com pequenas flutuações de composição química.

A redução na oxidação das gotas, pela presença de N_2 e O_2 , ocorrida durante as diferentes etapas da deposição, foi beneficiada pela adição de Ni, sendo este o efeito mais significativo para a diminuição na formação de salpicos e gotas pré-solidificadas.

- Em relação à modificação da microestrutura e resistência à cavitação com os parâmetros de processo:

As alterações nos parâmetros de deposição promoveram modificações na morfologia dos revestimentos depositados, onde se observou uma maior formação de salpicos com o aumento na pressão do ar-comprimido, assim como melhoria na molhabilidade das lamelas com o aumento na tensão de deposição, assim como uma redução na porosidade com a adoção de ar-comprimido como gás de transporte.

- Desenvolvimento teóricos das ligas resistentes à cavitação:

A partir das definições iniciais utilizadas foi possível obter revestimentos capazes de apresentar transformação induzida por deformação, em razão da sua composição química e baixa EFE, indicando a absorção de energia pelas lamelas aspergidas durante o ensaio de cavitação, assim como durante a deposição. A quantidade e o tipo de martensita formada variaram conforme a concentração de Mn nas ligas

depositadas, onde a maior quantidade de Mn induziu a maior formação de martensita, principalmente do tipo martensita ϵ .

- Resistência à cavitação das ligas aspergidas e refundidas:

O critério que controla a resistência à cavitação dos revestimentos aspergidos é a morfologia das lamelas, com aumento da resistência à cavitação em razão da redução na quantidade de salpicos e gotas pré-solidificadas, e maior deformação das lamelas. Dos demais critérios estabelecidos observa-se uma correlação entre a EFE e martensita final com a resistência à cavitação dos revestimentos aspergidos, onde os revestimentos com menor EFE e maior quantidade de martensita final apresentaram maior resistência à cavitação.

Os revestimentos aspergidos apresentam perda de massa a partir de dois diferentes mecanismos: o principal seria a perda de massa por fratura dos óxidos interlamelares e deslocamento das lamelas, e um secundário, que é a perda de massa por ruptura das placas de martensita formadas pela deformação gerada durante o ensaio de cavitação, semelhante ao descrito em revestimentos soldados.

Os revestimentos refundidos por plasma apresentaram elevada resistência à cavitação, semelhante a ligas inoxidáveis austeníticas com Co. O processo de refundição promoveu uma maior homogeneização da microestrutura, minimizando a presença de óxidos, assim como eliminando a microestrutura típica de revestimentos aspergidos.

Finalmente, o mecanismo que controla a resistência à cavitação dos revestimentos refundidos é a EFE e formação de martensita induzida por deformação, em razão da composição química das ligas.

7. Sugestões para Trabalhos Futuros

- Avaliar o uso de pré-ligas na forma de pós atomizados para adição dos elementos de liga no arame tubular, com o objetivo de melhorar a homogeneidade química, permitindo uma menor redução na perda de elementos de liga;
- Utilização das ligas estudadas para deposição de revestimentos via HVOF ou PS, pois estes processos de deposição permitem uma melhor adesão e uma menor formação de óxidos, permitindo avaliar a influência da morfologia nestes revestimentos;
- Estudo do processo de formação dos óxidos em revestimentos aspergidos, pois neste trabalho foi verificada a importância da quantidade dos óxidos formados, e maiores alterações na composição química podem promover revestimentos com variações nos tipos de óxidos formados;
- Estudo da influência dos parâmetros de deposição nas demais ligas desenvolvidas, observando se as alterações nos parâmetros de processo são capazes de melhorar a morfologia dos revestimentos, reduzindo a formação de salpicos e gotas pré-soidificadas;
- Avaliação da influência dos parâmetros de refusão por plasma na microestrutura e resistência à cavitação dos revestimentos estudados, observando se é possível obter um maior refinamento da microestrutura, assim como um aumento da resistência à cavitação;
- Avaliar o comportamento das ligas em meio corrosivo;

8. Referências Bibliográficas

1. Huth, Hans-Jörg, **Fatigue design of hydraulic turbine runners**, Trodheim, Norway 2005, 178 f., Engineering Doctor Thesis, Department of Engineering Design and Materials, Norwegian University of Science and Technology.
2. Akhtar, A., Brodie, N. W., Field welding large turbine runners, **Water Power & Dam Construction**, p. 40-46, set. 1979.
3. Akhtar, A., Materials technology for turbine performance, **Water Power & Dam Construction**, p. 13-19, ago. 1996.
4. Chang, J.T., Yeh, C.H., He J.L., Chen, K.C., Cavitation erosion and corrosion behavior of Ni-Al intermetallic coatings, **Wear**, v. 255, p. 162-169, ago./set. 2003.
5. Chang, S.C., Weng, W.H., Chen, H.C., Lin, S.J., Chung, P.C.K., The cavitation erosion of Fe-Mn-Al alloys, **Wear**, v. 181-183, p. 511-515, mar. 1995.
6. Cheng, F.T., Shi, P., Man, H.C., Using a modified Knoop Indentation Technique to estimate the cavitation erosion resistance of NiTi, **Materials Characterization**, v. 52, nº2, p. 129-134, 2004.
7. Wang, Z., Zhu, J., Effect of phase transformation on cavitation erosion resistance of some ferrous alloys, **Materials Science and Engineering A**, v. 358, nº 1-2, p. 273-278, 2003.
8. Wantang, F., Yangzeng, Z., Tianfu, J., Mei, Y., Structural changes after cavitation erosion for a Cr-Mn-N stainless steel, **Wear**, v. 205, nº 1-2, p. 28-31, abr. 1997.
9. Stella, J., Schüller, E., Heßing, C., Hamed, O.A., Pohl, M., Stöver D., Cavitation erosion of plasma-sprayed NiTi coatings, **Wear**, v. 260, nº 9-10, p. 1020-1027, mai. 2006.
10. Chiu, K.Y., Cheng, F.T., Man, H.C., Laser cladding of austenitic stainless steel using NiTi strips for resisting cavitation erosion, **Materials Science and Engineering A**, v. 402, nº 1-2, p. 126-134, 2005.
11. Falvo, A., Furguele, F.M., Maletta, C., Laser welding of a NiTi alloy: Mechanical and shape memory behaviour, **Materials Science and Engineering A**, v. 412, nº 1-2, p. 235-240, dez. 2005.
12. Cui, Z.D., Man, H.C., Cheng, F.T., Yue, T.M., Cavitation erosion–corrosion characteristics of laser surface modified NiTi shape memory alloy, **Surface & Coatings Technology**, v. 162, nº 2-3, p. 147–153, jan. 2003.
13. Paredes, R.S.C., Procopiak, L.A., **Otimização dos reparos de turbina através da pesquisa em novos processos e materiais de soldagem**, Projeto Otimização, Curitiba: LACTEC, 2002, p. 19, Relatório Técnico.

14. Paredes, R.S.C., Procopiak, L.A., Buschineli, A., Dutra, J., D'Oliveira, A.S.C., **Desenvolvimento de processos de tratamento superficial térmico e mecânico em rotores de turbinas**, Projeto TrataSuper, Curitiba: LACTEC, 2002, p. 11, Relatório Técnico.
15. Capra, A.R., Chandelier, J.G., Pukasiewicz, A.G.M., **Relatório Referente Recuperação de Cavitação e Trincas por Soldagem dos Rotores do Grupo 3 da Usina de Guaricana – UHEGUA**, Curitiba: LACTEC, dez. 2007, p. 14, Relatório Técnico.
16. Kwok, C.T., Man, H.C., Cheng, F.T., Cavitation erosion–corrosion behavior of laser surface alloyed AISI1050 mild steel using NiCrSiB, **Materials Science and Engineering A**, v. 303, nº1-2, p. 250-261, 2001.
17. Hiraga, H. Inoue, T., Shimura, H., Matsunawa, A., Cavitation erosion mechanism of NiTi coatings made by laser plasma hybrid spraying, **Wear**, v. 231, nº 2, p. 272-278, jul. 1999.
18. Erickson, L.C., Hawthorne, H.M., Troczynski T., Correlations between microstructural parameters, micromechanical properties and wear resistance of plasma sprayed ceramic coatings, **Wear**, v. 250, nº 1-12, p. 569–575, out. 2001.
19. Factor, M., Roman, I., Vickers microindentation of WC-12%Co thermal spray coating Part 1: statistical analysis of microhardness data, **Surface & Coatings Technology**, v. 132, nº 2-3, p.181-193, out. 2000.
20. Factor, M., Roman, I., Microhardness as a simple means of estimating relative wear resistance of carbide thermal spray coatings: part 1. Characterization of Cemented carbide coatings, **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 11, nº 4, p. 468-481, dez. 2002.
21. Factor, M., Roman, I., Use of microhardness as a simple means of estimating relative wear resistance of carbide thermal spray coatings: part 2. Wear resistance of cemented carbide coatings, **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 11, nº 4, p. 482-495, dez. 2002.
22. Lima, M.M., Godoy, C., Modenesi, P.J., Avelar-Batista, J.C., Davison, A., Matthews A., Coating fracture toughness determined by Vickers indentation: an important parameter in cavitation erosion resistance of WC–Co thermally sprayed coatings, **Surface & Coatings Technology**, v. 177 –178, p. 489–496, jan. 2004.
23. Li, C., Yang, G., Ohmori, A., Relationship between particle erosion and lamellar microstructure for plasma-sprayed alumina coatings, **Wear**, v. 260, nº 11-12, p. 1166–1172, jun. 2006.
24. Yuping, W., Pinghua, L., Chenglin, C., Zehua, W., Ming, C., Junhua, H., Cavitation erosion characteristics of a Fe–Cr–Si–B–Mn coating fabricated by high velocity oxy-fuel (HVOF) thermal spray, **Materials Letter**, v. 61, nº 8-9, p. 1867-1872, 2007.

25. Schiefler, Filho, M.F. de O., **Estudo microestrutural e eletroquímico de revestimentos metálicos depositados por aspersão térmica**, Florianópolis, 2004, 281 f., Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.
26. Sheir, L. L., Jarman, R. A. e Burstein, G. T., **Corrosion: Metal/Environment Reactions**, v. 01, 3ª ed, Oxford: Butterworth Heinemann, 1994.
27. Bachert, B., Ludwig, G., Stoffel, B., Sirok, B., Novak, M., Experimental investigations concerning erosive aggressiveness of cavitation in a radial test pump with the aid of adhesive copper films, **Proceedings of the 5th International Symposium on Cavitation**, Osaka, Japão, GS-11-005, 1-4 nov. 2003.
28. Boy, J. H. et al, **Cavitation and Erosion Resistant Thermal Spray Coatings**, Construction Productivity Advancement Research (CPAR) PROGRAM, Technical Report nº 97/118, Exército EUA, jul. 1997, p. 146.
29. Ribeiro, H.O., **Desenvolvimento de ligas para revestimentos por PTA resistentes à cavitação**, Florianópolis, 2007, 147 f., Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina.
30. American Standard for Testing and Materials, **ASTM G32-85**, Standard Test Method for Cavitation Erosion Usin Vibratory Apparatus, 1985.
31. Hattori, S., Ishikura, R., Zhang, Q., Construction of database on cavitation erosion and analyses of carbon steel data, **Proceedings of the 5th International Symposium on Cavitation**, Osaka, Japão, GS-11-002, 1-4 nov. 2003.
32. Godoy, C., Mancosu, R.D., Lima, M.M., Brandão, D., Houdsen, J., Avelar-Batista, J.C., Influence of plasma nitriding and PAPVD $Cr_{1-x}N_x$ coating on the cavitation erosion resistance of an AISI 1045 steel, **Surface and Coatings Technology**, v. 200,nº 18-19, p. 5370-5378, 2006.
33. Richman, R.H., e McNaughton, W.P., Correlation of cavitation-erosion behavior with mechanical properties of metals, **Wear**, v. 140, nº 1, p. 63-82, 1990.
34. Heathcock, C. J., Protheroe, B. E., Ball, A., Cavitation erosion of stainless steels, **Wear**, v. 81, p. 311-327, 1982.
35. Simoneau, R., A new class of high strain hardening austenitic stainless steels to fight cavitation erosion, **Proceedings of the IAHR Symposium**, Montréal - Canadá, set. 1986.
36. Simoneau, R., Mossoba, Y., Field experience with ultra-high cavitation resistance alloys in Francis turbines, **Proceedings of the IAHR Symposium**, Trodheim - Noruega, Jun. 1988.

37. Dubé, D., Fiset, M., Laliberté, R., Simoneau R., Cavitation Resistance Improvement of IRECA Steel via Laser Processing, **Materials Letters**, v. 28, nº 1-3, p. 93-99, 1995.
38. Meyers, M. A., Chawla, K. K., **Mechanical Behavior of Materials**, New Jersey: Prentice Hall, 1998.
39. Cahn, R.W., Haasen, P., **Physical Metallurgy**, v. 1, Amsterdam: North Holland, 1996,
40. Lhi, J.C., Zhao, M., Jiang Q., Alloy design of FeMnSiCrNi shape memory alloys related to stacking fault energy, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 31, nº 3, p. 581-584, mar. 2000.
41. Bergeon, N., Guenin, G., Esnouf, C., Characterization of the stress-induced o martensite in a Fe–Mn–Si–Cr–Ni shape memory alloy: microstructural observation at different scales, mechanism of formation and growth, **Materials Science and Engineering A**, v. 238, nº2, p. 309–316, 1997.
42. Zhao, C. Superelasticity and two-way shape memory effect in an Fe-Mn-Si-Cr-Ni-N alloy, **Journal of Materials Science Letters**, v. 19, nº 19, p. 1711 – 1713, out. 2000.
43. Li, J.C., Lü, X.X., Jiang, Q., Composition design of iron base shape memory alloys, **Journal of Materials Science Letters**, v. 18, nº11, p. 857-858, jun. 1999.
44. Dai, Q.X., Cheng, X.N., Zhao, Y.T., Luo, X.M., Yuan, Z.Z., Design of martensite transformation temperature by calculation for austenitic steels, **Materials Characterization**, v. 52, n. 4-5, p. 349– 354, jul. 2004.
45. Otsuka, H., Yamada, H., Maruyama, T., Tanahashi, H., Matsuda S., Murakami, M., effects of alloying additions on Fe-Mn-Si Shape memory alloys, **ISIJ International**, v. 30, nº8, p. 674-679, 1990.
46. Kwok, C.T., Mn, H.C., Cheng, F.T., Cavitation erosion of duplex and super duplex stainless steels, **Scripta Materialia**, vol. 39, nº9, p. 1229-1236, out 1998.
47. Allain, S., Chateau, J.P., Boauziz, O., Migot, S., Guelton, N., Correlations between the calculated stacking fault energy and the plasticity mechanisms in Fe-Mn-C alloys, **Materials Science and Engineering A**, v. 387-389, p. 158-162, 2004.
48. Frommeyer, G., Brück, U., Neumann, P., Supra-ductile and high-strength manganese-TRIP/TWIP steels for high energy absorption purposes, **ISIJ International**, V.43, nº 3, p. 438-446, 2003.
49. Honeycombe, R.W.K., **Aços: microestrutura e propriedades**, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1985.

50. Procopiak, L.A.J., **Resistência à erosão por cavitação de três revestimentos soldados**, Florianópolis, 1995, 80 f., Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina.
51. Xiaojun, Z., Procopiak, L.A.J., Souza, N.C., d'Oliveira, A.S.C.M., Phase transformation during cavitation erosion of a Co stainless steel, **Materials Science and engineering A**, v. 358, nº 1-2, p. 199-204, out. 2003.
52. Xiaojun, Z., **Effect of Surface modification processes on cavitation erosion resistance**. Curitiba, 2002, 124 f., Tese de Doutorado, PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná.
53. Liu, W., Zheng, Y.G., Liu, C.S., Yao, Z.M., Ke, W., Cavitation erosion behavior of Cr-Mn-N stainless steel in comparison with Cr13Ni5Mo stainless steel, **Wear**, v. 254, nº 7-8, p. 713-722, abr. 2003.
54. Cuppari, M.G.D.V., Souza, R.M., Sinatora, A., Effect of hard second phase on cavitation erosion of Fe-Cr-Ni-C alloys, **Wear**, v. 258, p. 596-603, 2005.
55. Cuppari, M.G.D.V., Wischnowski, F., Tanaka, D.K., Sinatora, A., Correlation between microstructure and cavitation– corrosion resistance of high-chromium cast steel—preliminary results, **Wear**, v. 225–229, p. 517–522, abr. 1999.
56. Bregliozzi, G., Schino A.Di, Ahmed S.I.-U, Kenny, J.M., Haefke, H., Cavitation wear behavior of austenitic stainless steels with different grain sizes, **Wear**, v. 258, nº 1-4, p. 503-510, jan. 2005.
57. Brooks, J. A.; Lippold, J. C. **Selection of wrought austenitic stainless steels**, In: ASM Handbook, vol. 6, Welding, Brazing and Soldering, ASM International, p. 1170-1205, 1992.
58. Lippold, J.C., Kotecki, D., **Welding metallurgy and weldability os stainless steel**, New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.
59. Kotecki, D.J., A Martensite boundary on the WRC-1992 diagram, **Welding Journal**, v. 78, nº 5, p.180-192, mai. 1999.
60. Kotecki, D.J., A Martensite boundary on the WRC-1992 diagram – part2: the effect of manganese, **Welding Journal**, v. 79, nº 12, p.346-353, dez. 2000.
61. Rao, A.S., Kung, D., **Metallic overlay materials for optimum cavitation performance of hydraulic turbines**, Canadian Electrical Association, Montreal, Quebec, 1987.
62. Will, C.R., Capra, A.R., Pukasiewicz, A.G.M., Chandelier, J.G., Paredes, R.S.C., Estudo comparativo de três ligas austeníticas com cobalto resistente à cavitação depositadas por plasma pulsado térmico, **Anais do XXXIII CONSOLDA**, Congresso Brasileiro de Soldagem, 27 a 30 de agosto de 2007, Caxias do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil.

63. Fernandes, F. M. B., **Ligas com memória de forma**, 18 f., Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, abr. 2003.
64. Akhtar, A., Salvi, R., Sikka, V.K., Cavitation erosion of NiAl, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 30, n. 2, p. 335-343, fev. 1999.
65. Wang, Y., Chen, W., Wang, L., Micro-indentation and erosion properties of thermal sprayed NiAl intermetallic-based alloy coatings, **Wear**, v. 254, n. 3-4, p. 350-355, fev. 2003.
66. Wang, Z., Zhu, j., Cavitation erosion of Fe-Mn-Si-Cr shape memory alloys, **Wear**, v. 256, nº 1-2, p. 66-72, jan. 2004.
67. Liu, W., Zheng, Y.G., Liu, C.S., Yao, Z.M., Cavitation erosion characteristics of a NiTi alloy, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 35, nº 1, p. 356-362, jan. 2004.
68. Wu, S.K., Lin, H.C., Yeh, C.H., A comparasion of the cavitation erosion resistance of TiNi alloys, SUS304 stainless steel and Ni-based self fluxing alloy, **Wear**, v. 244, nº 1-2, p. 85-93, 2000.
69. Lin, H.C., Lin, K.M., Chuang, Y.C., Chou, T.S., The welding characteristics of Fe-30Mn-6Si and F-30Mn-6Si-5Cr shape memory alloys, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 306, nº 1-2, p. 186-192, jun. 2000;
70. Bliznuk, V.V., Gavriljuk, V.G., Kopitsa, G.P., Grigoriev, S.V., Runov, V.V., Fluctuations of chemical composition of austenite and their consequence on shape memory effect in Fe-Mn-(Si, Cr, Ni, C, N) alloys, **Acta Materialia**, v. 52, nº 16, p. 4791-4799, set. 2004.
71. Li, H., Dunne, D., New corrosion resistant iron-based shape-memory alloys, **ISIJ International**, v. 37, nº 6, p. 605-609, 1997.
72. Ariapour, A., Yakubtsov, I., Perovic, D.D., Shape-memory effect and strengthening Mechanism in a Nb and N-doped Fe-Mn-Si-Based Alloy, **Metallurgical and Materials Transactions A**, vol. 32, nº 7, p. 1621-1628, jul. 2001.
73. Kubo, H., Nakamura, K., Farjami, S., Maruyama, T., Characterization of Fe-Mn-Si-Cr shape memory alloys containing VN precipitates, **Materials Science and Engineering A**, v. 378, nº 1-2, p. 343-348, jul. 2004.
74. Kajiwara S., Liu D., Kikuchi T. e Shinya N., Remarkable improvement of shape memory effect in fe-mn-si based shape memory alloys by producing nbc precipitates, **Scripta Materialia**, v. 44, nº 12, p. 2809-2814, jun. 2001.
75. Baruj A., Kikuchi T., Kajiwara S., Shinya N., Improvement of shape memory properties of NbC containing Fe-Mn-Si based shape memory alloys by simple thermomechanical treatments, **Materials Science and Engineering A**, v. 378, nº 1-2, p. 333-336, jul. 2004.

76. Wang, Z., Zhu, J., Correlation of martensitic transformation and surface mechanical behavior with cavitation erosion resistance for some iron based alloys, **Wear**, v. 256, nº 11-12, p. 1208-1213, jun. 2004.
77. Davis, J.R., **Hardfacing, weld cladding, and dissimilar metal joining**, In: ASM Handbook, vol. 6, Welding, Brazing and Soldering, ASM Intenational, p. 2000-2023, 1992.
78. Norma Petrobras, nº 2568, **Revestimentos anticorrosivos aplicados por aspersão térmica**, Rio de Janeiro, 2003.
79. Newbery, A.P., Rayment, T., Grant, P.S., A particle image velocimetry investigation of in-flight and deposition behaviour of steel droplets during electric arc sprayforming, **Materials Science and Engineering A**, v. 383, nº 1, p. 137–145, out. 2004.
80. Wang, X., Heberlein, J., Pfender, E., Gerberich, W., Effect nozzle configuration, gas pressure, and gas type on coating properties in wire arc spray, **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 8, nº 4, p. 565-575, dez. 1999.
81. Newbery, A.P., Grant, P.S., Oxidation during electric arc spray forming of steel, **Journal of Materials Processing Technology**, v. 178, nº 1-3, p.259-269, set. 2006.
82. Gedzevicius, I., Valiulis A.V., Analysis of wire arc spraying process variables on coatings properties, **Journal of Materials Processing Technology**, v. 175, nº 1-3, p. 206–211, jun 2006.
83. Newbery, A.,P., Grant, P.S., Neiser, R.A., The velocity and temperature of steel droplets during eletric arc spraying, **Surface & Coating Technology**, v. 195, nº 1, p. 91-101, mai. 2005.
84. Hoile, S., Rayment,T., Grant P.S. A.D. Roche, Oxide formation in the Sprayform Tool Process, **Materials Science and Engineering A**, v. 383, nº 1, p. 50–57, out. 2004.
85. Abedini, A., Pourmousa, A., Chandra, S., Mostaghimi, J., Effect of substrate temperature on the properties of coatings deposited by wire arc spraying, **Surface & Coatings Technology**, v. 201, nº 6, p. 3350-3358, dez. 2006;
86. Pukasiewicz, A.G.M., Capra, A.R., Chandelier, J.G., Paredes, R.S.C., Caracterização de revestimentos resistentes à cavitação depositados por aspersão térmica, **Anais do XXXI CONSOLDA** – Congresso Nacional de Soldagem, de 08 a 10 de Novembro de 2005, São Paulo – SP.
87. Deshpande, S., Sampath, S., Zhang, H., Mechanisms of oxidation and its role in microstructural evolution of metallic thermal spray coatings—Case study for Ni–Al, **Surface & Coatings Technology**, v. 200, nº 18-19, p. 5395 – 5406, mai. 2006.

88. Rodriguez, R., da Silva J. M., Paredes, R. S. C., Proteção contra a corrosão marinha – comparação de revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica com ar comprimido, argônio e nitrogênio, **Anais do 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás**, Rio de Janeiro - Brasil, 15-18 jun. 2003.
89. Sobolev, V.V., Guilemany, J.M., Oxidation of coatings in thermal spraying, **Materials Letters**, v. 37, nº 4-5, p. 231-235, nov. 1998.
90. Pukasiewicz, A.G.M., Capra, A.R., Chandelier, J.G., Paredes, R.S.C., Influência dos parâmetros de processo na deposição de liga inox com cobalto resistente à cavitação via aspersão térmica, **Anais do 61º CONGRESSO ANUAL da ABM Internacional**, Rio de Janeiro - Brasil, 17 a 20 jul. 2006, p. 3404-3412.
91. March, P., e Hubble, J., **Evaluation of relative cavitation erosion rates for base materials, weld overlays, and coatings**, Relatório Nº WR28-1-900-282, Tennessee Valley Authority Engineering Laboratory, Norris, TN, set. 1996.
92. Boccanera, L., Barra, S.R., Buschinelli, A.J.A., Schwetzke, R., Kreye, H., Cavitation erosion resistance of Co-alloyed stainless steel weld cladding as compared to thermal sprayed coatings, **Anais do XXV Encontro Nacional de Tecnologia da Soldagem**, Belo Horizonte - Brasil, 08-10 set. 1999.
93. Kreye, H., et al., Cavitation erosion resistant coatings produced by thermal spraying and by weld cladding, **Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference**, Nice - France, 25-29 mai. 1998.
94. Schwetzke, R., Kreye, H., Cavitation Erosion of HVOF Coatings, Thermal spray: practical solutions for engineering problems, **Proceedings of the 9th National Thermal Spray Conference**, ASM International, p. 153-158, 1996.
95. González, R., García, M.A., Peñuelas, I., Cadenas, M., Fernandez, M.R., Battez, A.H., Felgueroso, D., Microstructural study of NiCrBSi coatings obtained by different processes, **Wear**, v. 263, nº 1-6, p. 619-624, set. 2007.
96. Barros Neto, B. de, Scarminio, I. S., Bruns, R. E., **Como fazer experimentos**, Campinas: Editora Unicamp, 2ª ed., 2002.
97. Li, J.C., Zhao, M., Jing, Q., Alloy design of FeMnSiCr shape memory alloys related to stacking fault energy, **Metallurgical and Transactions A**, v. 31, p. 581-584, mar. 2000.
98. Grässel, O., Krüger, L., Frommeyer, G., Meyer, L.W., High strength Fe-Mn-(Al-Si) TRIP/TWIP development – properties – application, **International Journal of Plasticity**, v. 16, nº 10-11, p. 1391-1409, 2000.
99. Fortes, C., **Arames Tubulares OK**, 101 f., ESAB, 2004.
100. Guerrero, G.E., Paredes, R.S.C., Vlassov, D., Pukasiewicz, A.G.M., Influência da geometria do bocal da pistola de aspersão térmica por arco elétrico na microestrutura de revestimentos do aço AWS309L, **Anais do XVII Congresso**

- Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu – Brasil, 15-19 nov. 2006, p. 6138-6149.
101. Gonzalez, J. L., Aranda, R., Jonapa, M., **Application of Stainless Steel '92**, v. 2, p. 1009, Stockholm - Sweden, 1992.
102. Lizak, L.I., *Fiz. Met. Metall.*, 6, 1972, p. 99-101.
103. Brundle, C. R., Evans Jr., C. A., Wilson, S., **Encyclopedia of materials characterization**, Materials Characterization Series, Boston: Butterworth-Heinemann, 1992.
104. www.chemicalelements.com site visitado em 02/09/2008
105. Bradford, S.A., **Fundamentals of Corrosion in Gases**, In: ASM Metals Handbook, Corrosion, vol13, ASM International, 1995, p. 122-173.
106. National Institute for Standards and Testings, link: http://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx, data de 29/08/2008.
107. Dhiman, R., McDonald, A.G., Chandra, S., Predicting splat morphology in a thermal spray process, **Surface and Coatings Technology**, v. 201, nº 18, p. 7789-7801, jun. 2007.
108. Newbery, A.P., Grant, P.S., Droplet splashing during arc spraying of steel and the effect on deposit microstructure, **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 9, nº 2, p. 250-259, jun. 2000.
109. Sobolev, V.V., Guilemany, J.M., Flattening of droplets and formation of splats in thermal spraying: a review of recent work—part 2, **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 8, nº2, p.301-314, jun. 1999.
110. Sobolev, V.V., Guilemany, J.M., Effect of oxidation on droplet flattening and splat-substrate interaction in thermal spraying, **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 8, nº4, p. 523-530, dez. 1999.
111. Pukasiewicz, A.G.M. Capra, A.R. Paredes, R.S.C., Influence of air pressure and plasma remelting in the microstructure and cavitation resistance of the arc thermally sprayed cobalt stainless steel, **Proceedings of ITSC 2008**, International Thermal Spray Conference, Maastricht - Holanda, 02-04 jun. 2008.
112. Li, J.C., Zheng, W., Jiang, Q., Stacking fault energy of iron-base shape memory alloys, **Materials Letters**, v. 38, nº 4, p. 275-277, fev. 1999.
113. Krömmer, W., Heinrich, P., Development of coatings and the influence of industrial gases on the thermal spray process, **Proceedings of ITSC 2008**, International Thermal Spray Conference, Maastricht - Holanda, 02-04 jun. 2008.
114. Will, C.R., **Resistência à cavitação de três revestimentos comerciais depositados por plasma**, Curitiba, 2007, 88 f., Dissertação de Mestrado, PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná.

115. Will, C.R., Capra, A.R., Pukasiewicz, A.G.M., Chandelier, J.G., Paredes, R.S.C., Estudo comparativo de três ligas austeníticas com cobalto resistente à cavitação depositadas por plasma pulsado térmico, Artigo Aprovado para Publicação, **Soldagem e Inspeção**, jul. 2008.