

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LEANDRO JOÃO DA SILVA

**REVESTIMENTO NiCrSiBC: MICROESTRUTURA E O COMPORTAMENTO
TRIBOLÓGICO EM ELEVADAS TEMPERATURAS**

CURITIBA

2014

LEANDRO JOÃO DA SILVA

**REVESTIMENTO NiCrSiBC: MICROESTRUTURA E O COMPORTAMENTO
TRIBOLÓGICO EM ELEVADAS TEMPERATURAS**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, no curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Ana Sofia C. M. D'Oliveira, Ph.D.

CURITIBA

2014

S586r

Silva, Leandro João da
Revestimento NiCrSiBC : microestrutura e o comportamento tribológico
em elevadas temperaturas/ Leandro João da Silva. – Curitiba, 2014.
80 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia,
Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, 2014.

Orientador: Ana Sofia C. M. D'Oliveira .
Bibliografia: p. 67-70.

1. Revestimentos de metal. 2. Ligas de Níquel. 3. Metais - Soldagem. 4.
Tribologia. 5. Metais a altas temperaturas. I. Universidade Federal do Paraná.
II.D'Oliveira, Ana Sofia C. M.. III. Título.

CDD: 671.736

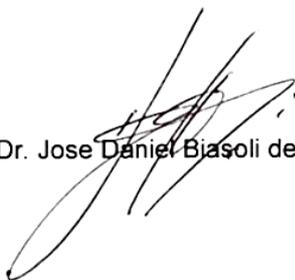
TERMO DE APROVAÇÃO

LEANDRO JOÃO DA SILVA

REVESTIMENTO NiCrSiBC: MICROESTRUTURA E COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO EM ELEVADAS TEMPERATURAS

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em Engenharia Mecânica, área de concentração Manufatura, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Jose Daniel Biasoli de Mello
UFU



Prof. Dr. Giuseppe Pintaúde
UTFPR



Prof. Dr. Sérgio Luiz Henke
UFPR

Curitiba, 15 de dezembro de 2014.

Dedico este trabalho ao desenvolvimento científico/tecnológico brasileiro

AGRADECIMENTOS

Este é o momento de relembrar minhas memórias dos últimos dois anos e reconhecer aqueles que me ajudaram. Inicialmente, agradeço a minha família e noiva, Simone Sierra, pelo apoio e compreensão. À Professora Ana Sofia C. M. D'Oliveira pela oportunidade, confiança, paciência e conhecimentos transmitidos. Espero, num futuro recente, voltarmos a trabalhar juntos. Da mesma forma, agradeço à Professora Danielle Bond, minha tutora na graduação, que sempre acreditou no meu potencial e me encaminhou para pós-graduação.

Esta pesquisa foi desafiadora, empolgante e satisfatória. Encerro o mestrado com sentimento de dever cumprido. Isso seria muito difícil sem colaboração dos Professores Sérgio Luiz Henk e Américo Scotti, bem como dos amigos de pós-graduação: Cristiano J. Sheuer; Gustavo B. Sucharski; Eduardo Alberti, Edson Takano; Juliane Cruz; Lucas Behene; Cíntia Prêve; Irene Bida; dentre outros.

Agradeço os membros da banca, Prof. José Daniel Biasoli de Mello (UFU/UFSC), Giuseppe Pintaúde (UTFPR) e Sérgio Luiz Henke (UFPR) pela participação e contribuições ao trabalho. À CAPES/CNPq pelo apoio financeiro. Aos Institutos Lactec, LORXI- Laboratório de Óptica de Raios-x e Instrumentação e a IMM- Indústria de Moldes e Matrizes pela caracterização e confecção das amostras.

Por fim, agradeço a UFPR pelo ensino público, gratuito e de qualidade.

Leandro J. da Silva
Curitiba, PR, Brasil
Dezembro de 2014

Terão verdadeiramente clareza de pensamento aqueles que
trataram as “coisas simples” com a merecida importância
e as “coisas importantes” com a devida simplicidade

Hammed (2000)

RESUMO

A deposição de revestimentos soldados envolve a interação com o substrato metálico: diluição. Independente da técnica, alguma diluição sempre ocorrerá. De fato, é importante que ocorra para garantir a ligação metalúrgica entre o revestimento e o substrato. Entretanto, na maioria das vezes, a diluição causa alterações na composição química e conseqüentemente na microestrutura e desempenho do revestimento. Apesar de existirem alguns estudos do efeito da diluição sobre o desempenho da liga NiCrSiBC à temperatura ambiente, em elevadas temperaturas o assunto ainda está em aberto. Assim, o presente trabalho teve por objetivo avaliar o efeito da diluição sobre a microestrutura e o comportamento tribológico em elevadas temperaturas da liga NiCrSiBC processada por plasma com arco transferido (PTA) sobre aço inoxidável AISI 304. O impacto da diluição sobre a microestrutura dos revestimentos foi avaliado por meio de EDX, DRX, MEV-EDS, microscopia óptica e dureza; o comportamento tribológico, através de ensaios de desgaste por deslizamento, na configuração esfera sobre disco, a 400, 550 e 700° C. Os resultados mostraram que o aumento da diluição suprimiu a formação do boreto Cr_5B_3 e em conseqüência disso, a dureza reduziu. O comportamento tribológico foi determinado pelo efeito combinado da diluição e temperatura de ensaio. A diluição modifica a resistência a oxidação e o tipo de óxido formado; a temperatura determina a quantidade de oxidação e ambos influenciam a formação de elementos interfaciais. Com o aumento da temperatura, os revestimentos com maior diluição apresentaram melhor desempenho devido a formação de uma tribocamada compacta que cobre grande parte da trilha de desgaste. Esse comportamento está relacionado com a menor resistência a oxidação dos revestimentos com maior diluição e teor de Fe, o que leva a uma maior geração de debris e pode ser traduzido em maior quantidade de matéria prima para formação da tribocamada.

Palavras-chave: Revestimentos soldados. Colmonoy-6®. Diluição. Desempenho. Comportamento tribológico em elevadas temperaturas.

ABSTRACT

Hardfacing involves the interaction with substrate steel being coated: dilution. Irrespective of the technique, some dilution always occur. In fact, it is required to ensure the metallurgical bond between the coating and the substrate. Usually dilution causes changes on the chemical composition, microstructure and as consequence on the performance of coating. Although these effects have been study at room temperature, the impact of dilution on the high temperature performance is an open subject. This work assessed the effect of dilution on the high temperatures wear behavior of NiCrSiBC alloy processed by plasma transferred arc (PTA) on stainless steel AISI 304. The impact of dilution on the microstructure of the coatings was evaluated by EDX, XRD, SEM-EDS, optical microscopy and hardness; high temperature wear behavior through ball on disc sliding wear test. The results showed that dilution increases suppressed the formation of Cr_5B_3 borides formation and as consequence hardness decreased. Wear behavior was determined by combined effect of dilution and test temperature. Dilution alters oxidation resistance and the kind of oxides formed; test temperature the amount of oxidation, and both determine tribolayers formation. With increasing of temperature, the coating with higher dilution exhibited the better performance than coatings with lower dilution due a compacted tribolayer formation which almost covering the wear track. This behavior is related with poor oxidation resistance of coating s with higher dilution and Fe content. It drives to a higher debris generation, which can be translated in higher amount of feedstock to tribolayer formation.

Keywords: Hardfacing. Colmonoy-6®. Dilution effect. Performance; High temperature wear behavior.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática do processo PTA	17
Figura 2. Determinação da diluição pelo método das áreas.....	19
Figura 3. Fatores que controlam o modo de solidificação	20
Figura 4. Variação microestrutural e do parâmetro G/R em função da distância da linha de fusão	21
Figura 5. Revestimentos NiCrSiBC: Mecanismos de desgaste e coeficiente de atrito (COF) de ensaios tribológicos realizados em diferentes temperaturas com distância de deslizamento de 450 m.....	27
Figura 6. Abordagem utilizada para variação da diluição	32
Figura 7. Perfis de dureza realizados na secção transversal do revestimento	34
Figura 8. Ensaios de dureza realizados no topo dos revestimentos.....	35
Figura 9. Configuração do tribômetro utilizado nos ensaios	36
Figura 10. Geometria e dimensões do corpo de prova sugerido pelo fabricante.....	37
Figura 11. Proposta de corpo de prova para realização de ensaios tribológicos em revestimentos soldados	38
Figura 12. Aspecto do revestimento depositado (1 passe) com corrente de soldagem de 180 A, velocidade de deslocamento da tocha de 60 mm.min ⁻¹ e taxa de alimentação de 17g.min ⁻¹	41
Figura 13. Efeito da interação entre a liga e o substrato sobre microestrutura dos revestimentos	43
Figura 14. Imagens obtidas por MEV (amostras sem ataque): secção transversal junto a linha de fusão, juntamente com mapas de composição química dos principais elementos (Fe, Ni e Cr).....	43
Figura 15. Imagens obtidas por MO (com ataque): Variação da microestrutura na secção transversal do revestimento	44
Figura 16. Modelo proposto para variação microestrutural na secção transversal em função do parâmetro G/R e concentração de soluto no líquido	45
Figura 17. Variação da dureza ao longo da secção transversal dos revestimentos (1 e 2 passes).....	45
Figura 18. Imagens obtidas por MEV (sem ataque): microestrutura da secção transversal, longitudinal e de topo dos revestimentos	47

Figura 19. Imagens obtidas por MEV (sem ataque): Microestrutura da secção de topo e mapa de composição (EDS) dos revestimentos com 32% de diluição (1passe)	48
Figura 20. Imagens obtidas por MEV (sem ataque): Microestrutura da secção de topo e linha de composição química (EDS) dos revestimentos com 14% de diluição	49
Figura 21. Evolução do coeficiente de atrito para ensaios realizados: (a) 400; (b) 550; e (c) 700° C.....	51
Figura 22. Formação de tribocamadas no centro da trilha de desgaste.....	52
Figura 23. Microanálises semiquantitativas (EDS) das tribocamadas.....	53
Figura 24. Coeficiente de desgaste em função da temperatura de ensaio	54
Figura 25. Influência da diluição e da temperatura de ensaio sobre o volume desgastado	55
Figura 26. Trilha de desgaste de revestimentos com 15% de diluição ensaiados a 700° C: setas indicam a fragmentação carbonetos e boretos	56
Figura 27. Penetração do contra corpo em função do tempo de ensaio: (a) 400; (b) 550; e (c) 700°C.....	57
Figura 28. Topografia obtida por microscopia confocal: camada de transferência aderida à esfera.....	58
Figura 29. Efeito da temperatura sobre a dureza dos revestimentos (<i>in-situ</i>)	59
Figura 30. Imagem obtidas por MEV-SE: fraturas no centro das trilhas de desgaste	60
Figura 31. (a)Topografia da trilha de desgaste obtida por microscopia confocal e (b) modelo proposto para o comportamento dinâmico dos debris para o contra corpo esférico	61
Figura 32. Modelo proposto para o desgaste adesivo adjacente aos carbonetos/boretos.....	63
Figura 33. Imagem obtida por MEV-SE: morfologia dos debris e composição química (EDS)	64
Figura 34. Macrografias obtidas por microscópio estereoscópio (lupa): vista superior e de topo dos revestimentos.....	72
Figura 35. Parâmetros de rugosidade 2D Ra e Rq	73
Figura 36. Parâmetros de rugosidade 3D Sa e Sq.....	74
Figura 37. Coeficiente de simetria – Ssk.....	75

Figura 38. Coeficiente de achatamento –Sku, curtose.....	75
Figura 39. Topografia obtida por microscopia confocal da superfície da amostra antes dos ensaios.....	76
Figura 40. Efeito indireto da exposição a elevada temperatura sobre a dureza dos revestimentos	77
Figura 41. Calorimetria diferencial de varredura de uma amostra do revestimento com 2 camadas	78
Figura 42. Difratoograma: varredura completa.....	79
Figura 43. Corpos de prova utilizados nos ensaios tribológicos.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Parâmetros dos ensaios tribológicos, de revestimentos NiCrSiBC, reportados na literatura	26
Tabela 2.	Principais equipamentos utilizados no desenvolvimento da pesquisa ...	30
Tabela 3.	Composição química nominal do MA e MB (% peso)	30
Tabela 4.	Parâmetros utilizados na deposição dos revestimentos.....	31
Tabela 5.	Parâmetros utilizados nos ensaios de DRX	33
Tabela 6.	Condições dos ensaios tribológicos definitivos	40
Tabela 7.	Dimensões médias dos depósitos.....	41
Tabela 8.	Análises semiquantitativas da composição química dos revestimentos (% em peso).....	42
Tabela 9.	Diversidade de microconstituintes, da liga NiCrSiBC, reportados na literatura	46
Tabela 10.	Valores de dureza de revestimentos NiCrSiB reportados na literatura ..	48
Tabela 11.	Parâmetros de deposição utilizados nos testes preliminares	71
Tabela 12.	Características dimensionais dos depósitos.....	71
Tabela 13.	Parâmetros de rugosidade 2D.....	76
Tabela 14.	Parâmetros de rugosidade 3D.....	76
Tabela 15.	Resultado do teste de Tukey para os revestimentos com 15% de diluição	77
Tabela 16.	Resultado do teste de Tukey para os revestimentos com 32% de diluição	78
Tabela 17.	Cartas utilizadas para identificação das fases cristalinas dos revestimentos.....	79

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	PROCESSO PLASMA COM ARCO TRANSFERIDO (PTA)	17
2.2	SOLDAGEM DE MATERIAIS DISSIMILARES	18
2.2.1	Interação entre o material de adição e o substrato	18
2.2.2	Solidificação da poça fundida	20
2.3	COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO EM ELEVADAS TEMPERATURAS	22
2.4	REVESTIMENTO NiCrSiBC (COLMONOY-6®)	24
2.4.1	Efeito da diluição sobre a microestrutura e desempenho da liga NiCrSiBC	24
2.4.2	Comportamento tribológico em elevadas temperaturas da liga NiCrSiBC	26
2.5	CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
3	METODOLOGIA	29
3.1	METODOLOGIA GERAL	29
3.2	EQUIPAMENTOS E INSUMOS	30
3.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31
3.3.1	Deposição dos revestimentos	31
3.3.2	Caracterização dos revestimentos	32
3.3.3	Ensaio tribológicos	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1	CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS REVESTIMENTOS	41
4.1.1	Efeito da diluição sobre composição química e microestrutura dos revestimentos	42
4.1.2	Caracterização microestrutural do topo dos revestimentos	46
4.2	ENSAIOS TRIBOLÓGICOS	49
4.2.1	Efeito da diluição sobre o coeficiente de atrito e desgaste	50
4.2.2	Efeito da diluição sobre o regime e o mecanismo de desgaste	57
5	CONCLUSÕES	65
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	66
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
	APÊNDICES	71

APÊNDICE 1 – Seleção de parâmetros de deposição.....	71
APÊNDICE 2 – Paramêtros de rugosidade	73
APÊNDICE 3 – Topografia dos corpos de prova.....	75
APÊNDICE 5 – Difratoqramas e cartas utilizadas	79
APÊNDICE 6 – Corpos de prova utilizados nos ensaios tribológico	80

1 INTRODUÇÃO

Existe uma demanda crescente e contínua por materiais mais resistentes que possam operar sob elevadas temperaturas. Inicialmente, nas décadas de 1920 e 1930, os aços inoxidáveis atendiam essas necessidades, mas com o advento da Segunda Guerra Mundial e o desenvolvimento da turbina a gás se fez necessário o desenvolvimento de materiais ainda mais resistentes. A comunidade científica respondeu à essa demanda com o desenvolvimento das superligas (DONACHIE; DONACHIE, 2002).

O termo “superliga” tem sido utilizado para descrever ligas com elevada resistência ao desgaste e a corrosão em elevadas temperaturas (acima de 450° C). Dentre os vários tipos de superligas, as mais utilizadas são as à base de Co e Ni. De modo geral, as superligas à base de Co são utilizadas em aplicações que requerem resistência ao desgaste, e as superligas a base de Ni quando se necessita resistência a corrosão (SMITH, 1992).

Atualmente, as superligas à base de Ni vêm sendo mais utilizadas que as ligas de Co, principalmente devido ao menor custo. Particularmente, as superligas da família NiCrSiBC. Esse sistema de ligas foi desenvolvido para fornecer, simultaneamente, resistência ao desgaste e a corrosão em elevadas temperaturas. O elevado desempenho dessas ligas se deve a formação de diversos tipos de boretos e carbonetos e ao elevado teor de Cr (WALLCOLMONOY, 2013).

Existem muitas aplicações práticas em que contatos tribológicos operam sob elevadas temperaturas, tipicamente sistemas dinâmicos, encontrados principalmente componentes da indústria aeroespacial, de geração de energia e em processos metalúrgicos. O principal desafio no projeto e fabricação desses componentes é conciliar propriedades estruturais, superficiais e o custo. Isso porque, na maioria das vezes, esses fatores são concorrentes. Uma solução, já estabelecida, para esse desafio, é a proteção de componentes através de revestimentos soldados.

O desenvolvimento de um revestimento soldado consiste, basicamente, em selecionar um substrato que atenda as principais solicitações estruturais e um revestimento, isto é, o material e a técnica de deposição, levando em consideração a interação com o substrato, para ajustar as propriedades superficiais de acordo as necessidades da aplicação.

O desempenho de um revestimento soldado vai depender, principalmente, do nível de interação entre a liga e o substrato, ou seja, a diluição. Uma diluição mínima é necessária para garantir a ligação metalúrgica entre o substrato e o revestimento. Por outro lado, uma diluição excessiva, na maioria dos casos, é indesejável por causar alterações na composição química, microestrutura e desempenho do revestimento.

Vários pesquisadores, utilizando diferentes técnicas e substratos (ferrosos), chamaram a atenção para o impacto da diluição sobre as características dos revestimentos NiCrSiBC (CHANDRAN et al., 2011; DAS et al., 2007; HEMMATI et al., 2012; RAMACHANDRAN et al., 2009; RAMASUBBU et al., 2011). Em linhas gerais, os resultados reportados na literatura convergem no sentido de que a diluição é prejudicial para o desempenho dos revestimentos (desgaste a temperatura ambiente e corrosão aquosa). Esse comportamento foi associado com o aumento do teor de Fe nos revestimentos.

O comportamento tribológico em elevadas temperaturas da liga NiCrSiBC foi avaliado por Gurumoorthy et al., 2007; Kesavan; Kamaraj, 2010, 2011. Nesses trabalhos, a liga NiCrSiBC foi processada por PTA sobre aço inoxidável AISI 316 L. O desempenho foi determinado pela formação de um elemento interfacial. Com o aumento da temperatura de ensaio, o atrito e o desgaste reduziram, devido ao estabelecimento de uma tribocamada que reduziu o contato metal/metal. Com tudo, o efeito da diluição sobre o comportamento tribológico em elevadas temperaturas não foi avaliado. Portanto, nesse contexto que o presente trabalho está inserido.

1.1 OBJETIVO

Avaliar o efeito da diluição sobre a microestrutura e comportamento tribológico em elevadas temperaturas de revestimentos NiCrSiBC processados por PTA sobre substrato de aço inoxidável AISI 304.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROCESSO PLASMA COM ARCO TRANSFERIDO (PTA)

O processo PTA é relativamente bem entendido. A base teórica correspondente foi estabelecida por Davis (2001), entre outros. Esse processo é referenciado por produzir revestimentos de qualidade e com baixos níveis de interação entre o material de adição e o substrato. Basicamente, conforme mostrado na Figura 1, o PTA pode ser considerado uma modificação processo TIG, tendo como diferença principal a constrição do arco, o que permite a utilização de material de adição na forma de pó.

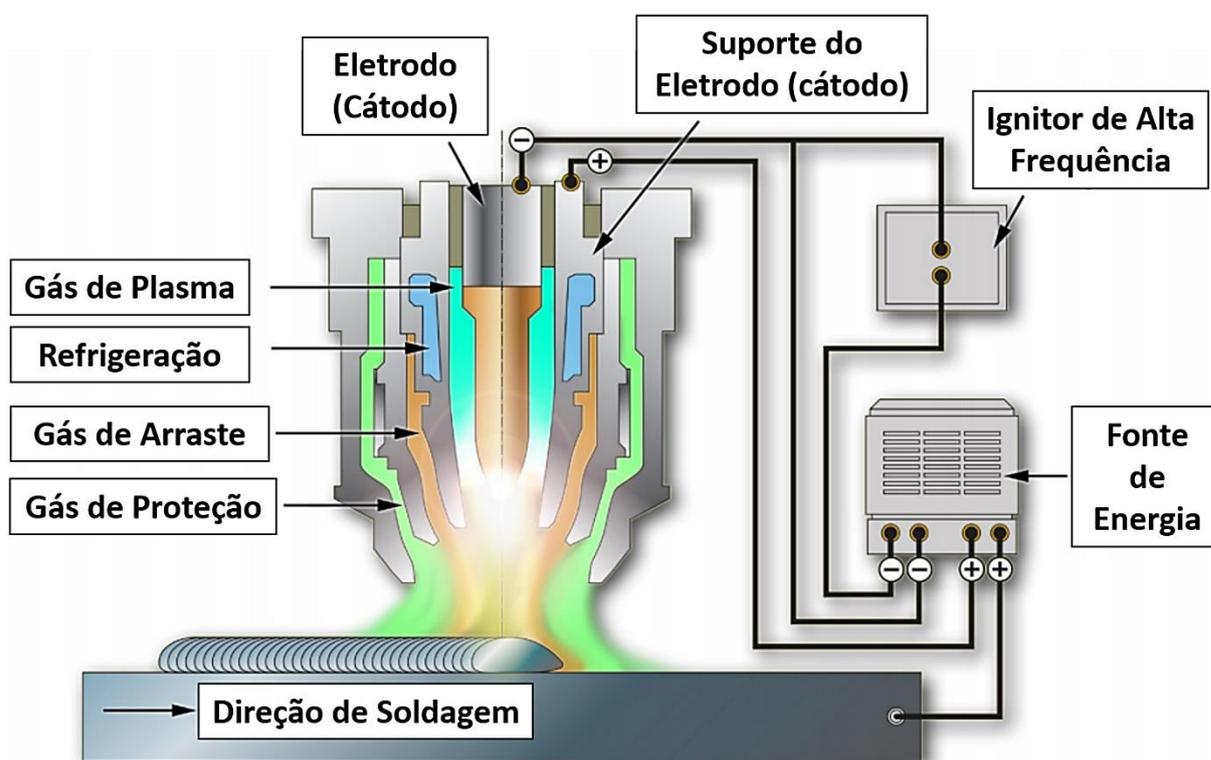


Figura 1. Representação esquemática do processo PTA

Fonte: Sulzer – Metco (2012)

Dentre os vários parâmetros de processamento, aqueles que têm influência direta sobre o nível de interação entre a liga e o substrato são a corrente de soldagem, vazão do gás de plasma, velocidade de deslocamento da tocha e taxa de alimentação, conforme reportado por Reis e Scotti (2007).

2.2 SOLDAGEM DE MATERIAIS DISSIMILARES

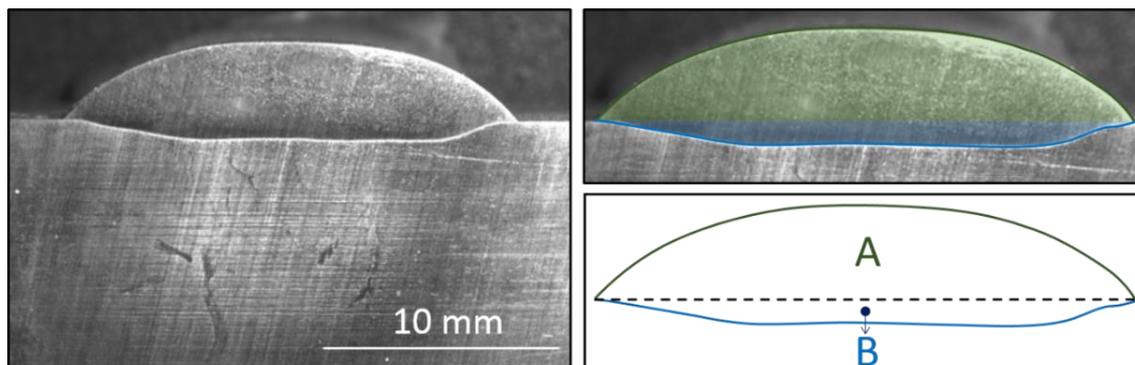
A soldagem de materiais dissimilares é frequentemente realizada na recuperação de componentes desgastados, união de materiais de difícil soldabilidade, transição de propriedades ou para fornecer à superfície características não intrínsecas ao material de base. Esse último caso é denominado de revestimento soldado (*Hardfacing*). Um dos principais aspectos na deposição dos revestimentos soldados é a interação entre a liga e o substrato, uma vez que a composição química e, conseqüentemente, o desempenho do revestimento são determinados pela magnitude dessa interação.

2.2.1 Interação entre o material de adição e o substrato

A composição química final do revestimento depende das composições individuais do material de adição, do substrato e do nível de interação entre ambos, isto é, a diluição. A diluição é estimada em termos das alterações causadas na composição química do material de adição devido a interação com o substrato. Por exemplo, um revestimento com 30% de diluição é composto de 70% de material de adição e 30% de substrato.

O método das áreas, apresentado na Figura 2, é a maneira mais simples e comum de se avaliar a diluição. A diluição também pode ser estimada a partir da concentração de algum elemento no revestimento (X_r), no material de adição (X_p) e no substrato (X_s) (Equação 1). Da mesma forma, a concentração de algum elemento pode ser estimada a partir do conhecimento da diluição.

O método das áreas parte do pressuposto que a mistura entre o material de adição e o substrato, na poça fundida, seja homogênea, o que é razoável aceitar para materiais com baixa complexidade metalúrgica. Já o método da composição química (média ponderada), assume que a diluição varia linearmente de 0 e 1, sendo que no substrato a diluição é 1 e no material de adição é 0. Esse último método é um pouco mais rigoroso, mesmo assim, não faz uma quantificação exata da interação o material de adição e o substrato.



$$D(\%) = \frac{\text{área fundida do substrato (B)}}{\text{área fundida total (A+B)}} * 100$$

Figura 2. Determinação da diluição pelo método das áreas

Nota. Revestimento NiCrSiBC depositado por PTA sobre AISI 304 (sem ataque químico)

$$X_r = X_s \cdot D + X_p(1 - D)$$

Equação. 1

Alguns autores mostram que na soldagem de materiais dissimilares, tipicamente, existe um gradiente de composição na interface revestimento/substrato (linha de fusão) (HEMMATI, et al., 2012; DUPONT e KUSKO, 2007; KAUL et al., 2003). Esse gradiente, pode ter diferentes denominações, dependendo do contexto, como: região não misturada (*unmixed zone*); área não preenchida pelo metal de dição (*filler-metal-depleted area*); região parcialmente misturada (*partially mixed zone*); região de mistura intermediária (*intermediate mixed zone*) (KOU, 2002).

Segundo (KOU; YANG, 2007), essa variação de composicional é considerada uma macrosegregação, pois ocorre numa escala muito maior (entre 100 e 200 μm ao longo da linha de fusão) que a microsegregação. A macrosegregação, na soldagem de materiais dissimilares, foi inicialmente reportada por Savage e colaboradores em 1967 e foi observada para diferentes materiais, como os aços inoxidáveis, ligas de alumínio e superligas.

Existem controvérsias quanto da natureza da macrosegregação e diversas explicações já foram sugeridas, incluindo: diferença entre a temperatura de fusão do metal de solda e substrato, convecção fraca junto a linha de fusão (camada limite); mistura insuficiente entre os dois líquidos; segregação do soluto na solidificação; alteração no modo de solidificação (planar, celular e dendrítico) e difusão no estado sólido (KOU; YANG, 2007).

2.2.2 Solidificação da poça fundida

A solidificação é um fenômeno comum a todo processo de soldagem por fusão. A estrutura de solidificação desempenha um papel fundamental sobre as propriedades do metal de solda. O metal de solda é constituído por uma estrutura primária de grãos e cada grão individual tem uma subestrutura, que resulta da microsegregação (KOU, 2002; LANCASTER, 1999).

O tipo de subestrutura depende do tipo de frente de solidificação. Esta por sua vez, em ligas metálicas, é determinada pela concentração de soluto no líquido e pelo parâmetro de solidificação G/R , onde G é o gradiente de temperatura na direção de solidificação e R é a taxa de solidificação. A Figura 3 sumariza como esses fatores influenciam o modo de solidificação e os vários tipos de frente de solidificação (LANCASTER, 1999).

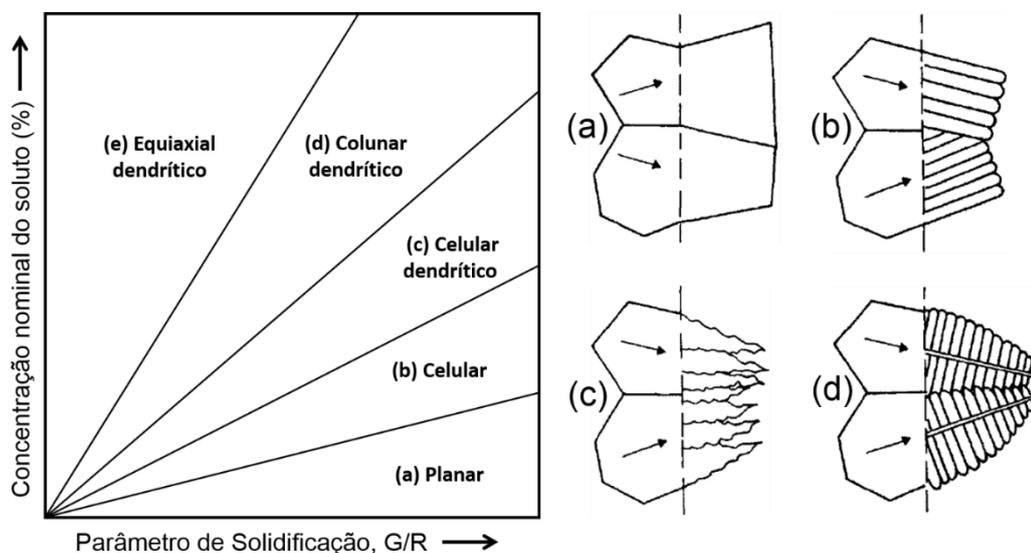


Figura 3. Fatores que controlam o modo de solidificação

Fonte: Lancaster (1999)

Junto à linha de fusão R tende a zero, enquanto G é elevado (elevada razão G/R), à medida que a solidificação prossegue, R aumenta se aproxima da velocidade de soldagem, e G diminui (baixa razão G/R), o que explica a variação microestrutural observada na secção transversal dos revestimentos soldados. Segundo Villar (2012), essa variação do parâmetro de solidificação G/R ocorre rapidamente próximo a linha

de fusão e permanece, aproximadamente, constante durante maior parte da solidificação, conforme esquema apresentado na Figura 4.

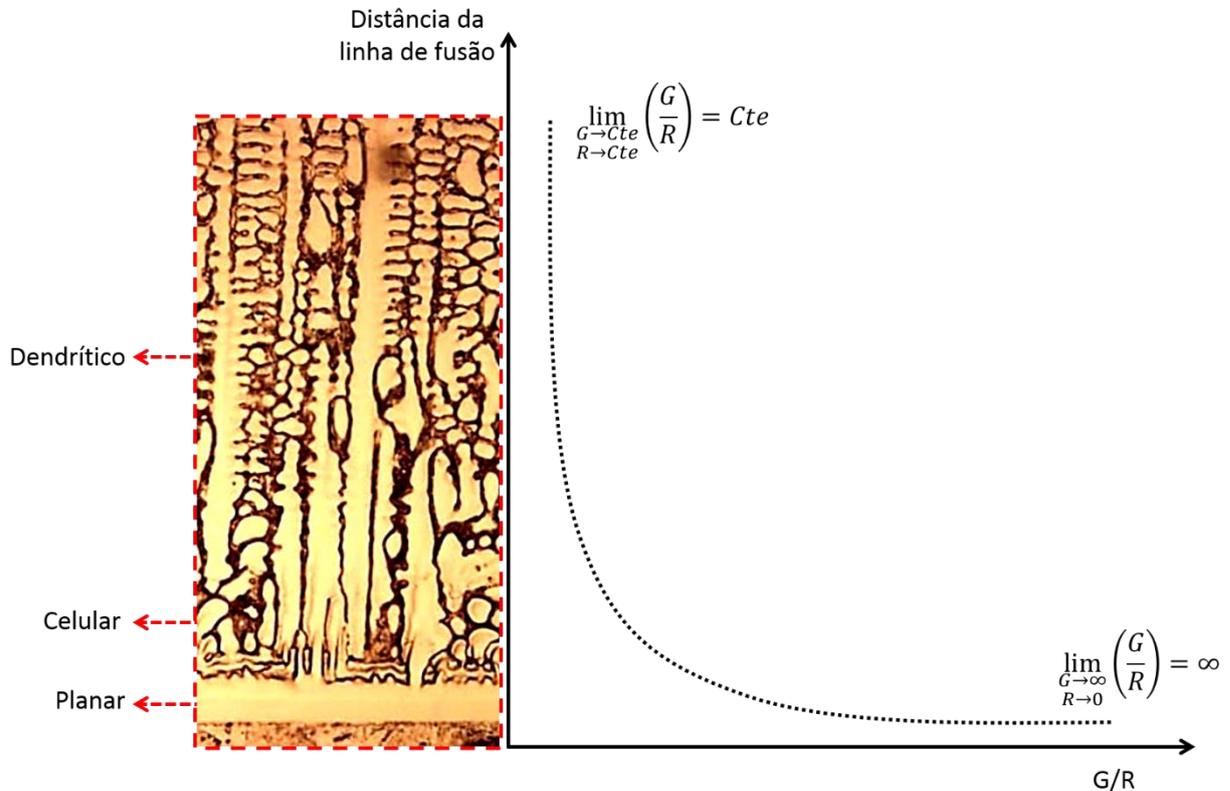


Figura 4. Variação microestrutural e do parâmetro G/R em função da distância da linha de fusão
 Nota. Secção transversal do revestimento Stellite-6® (Co) depositado por PTA sobre SAE 1020 atacado quimicamente, para revelar microestrutura, com ácido oxálico.
 Fonte: Micrografia - Bond (2008)

Quando materiais similares são soldados, o crescimento dos grãos ocorre com a mesma orientação cristalográfica dos grãos do substrato. No contexto da soldagem, este fenômeno é conhecido como crescimento epitaxial. (LANCASTER, 1999). Entretanto, na soldagem de materiais dissimilares, devido diferenças na composição química e na estrutura cristalina, o crescimento epitaxial pode ser suprimido.

Mesmo em casos de alta molhabilidade entre o líquido e o substrato, como no caso da soldagem, um fator de caráter cristalográfico pode intervir na eficiência da nucleação heterogênea, trata-se do índice de epitaxia (e) definido pela Equação 2. Quando o índice for menor que 0,15 (15%) o substrato apresenta elevada eficiência de nucleação (GARCIA, 2007).

Garcia (2007) explica que nem sempre essa relação encontra respaldo experimental, em alguns casos as características de afinidade físico-químicas

prevalecem sobre o parâmetro estrutural na definição da eficiência de nucleação, mas de forma geral, o índice de epitaxia pode ser usado como indicador da eficiência de agentes nucleantes.

$$e = \frac{a_s - a_m}{a_m} \quad \text{Equação. 2}$$

Onde:

- a_s - espaçamento da rede cristalina do substrato (s);
- a_m - espaçamento da rede cristalina do metal (m).

2.3 COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO EM ELEVADAS TEMPERATURAS

O comportamento tribológico não é uma propriedade intrínseca do material, mas uma resposta do material ao tribosistema, isto é, depende do conjunto constituído pelo corpo, contra corpo, elemento interfacial e o ambiente (ZUM GAHR, 1987). No caso de desgaste por deslizamento em elevadas temperaturas, o elemento interfacial tem um papel decisivo sobre o comportamento tribológico (PAUSCHITZ et al., 2008).

Segundo Pauschitz et al., (2008), durante deslizamento não lubrificado, reduções significativas na taxa de desgaste e no coeficiente de atrito podem ocorrer com o aumento da temperatura. A justificativa para esse comportamento é a formação de um elemento interfacial, denominado tribocamada, que inibe ou reduz o contato metal/metal.

Jiang, Stott e Stack, (1995) realizaram um estudo detalhado sobre a formação da tribocamada, onde mostraram que a formação da tribocamada não é um fenômeno controlado pela oxidação, apesar desta ter um papel importante, mas estreitamente ligado com a aglomeração, cominuição, compactação, deformação termomecânica e sinterização dos debrís. Stott (2002) explica que o aumento da temperatura atua no sentido de aumentar a taxa geração de debrís (matéria prima para formação da tribocamada) e a taxa de sinterização.

A formação da tribocamada inicia-se, após a geração dos debris, com a aglomeração, de uma fração desses debris, em regiões e ancoramento, sobre fraturas ou fases de reforço. Com a evolução do deslizamento, essas partículas são cominuídas pelo contra corpo, bem como, sujeitas a intensa deformação e compactação (camada de óxidos compactados). A medida que a temperatura aumenta, a taxa de sinterização aumenta, levando ao estabelecimento de uma camada contínua, polida, muito dura e resistente denominada vítrea (*glaze*). Geralmente, a camada vítrea é observada em contatos tribológicos que operam acima de 150° C (PAUSCHITZ, et al., 2008).

Dois tipos de tribocamadas podem coexistir em um sistema tribológico: uma camada de debris compactados; e a camada vítrea. Apesar de ambas promoverem proteção contra o desgaste, a camada vítrea é mais eficiente, pois apresenta maior resistência mecânica (STOTT, 2002). As características mecânicas e microestruturais da tribocamada dependem das condições de deslizamento (carga, velocidade e distância), bem como do tribosistema (composição química do par tribológico, atmosfera e temperatura) (PAUSCHITZ et al., 2008).

Após o estabelecimento da tribocamada dois processos competitivos passam a ocorrer durante o deslizamento: o colapso da tribocamada, resultando na formação de mais debris; e consolidação de uma nova tribocamada (STOTT, 2002). Se a taxa de remoção da tribocamada for maior do que a taxa de consolidação, a taxa de desgaste e o coeficiente de atrito serão altos (desgaste oxidativo severo). Por outro lado, se a tribocamada de debris compactados resistir, uma tribocamada vítrea poderá ser estabelecida e a taxa de desgaste e o coeficiente de atrito serão muito baixos (desgaste oxidativo brando).

De acordo com Stott e Jordan (2001), a manutenção da tribocamada vai depender principalmente da carga e da dureza do substrato. Quanto maior a carga e menor a dureza do substrato, maior a chance da tribocamada ser removida. O tamanho e conseqüentemente a probabilidade dos debris serem expulsos da trilha tende a aumentar com o aumento da carga. Por outro lado, cargas muito baixas podem não fornecer compactação suficiente para o estabelecimento da camada vítrea, como reportado por Pauschitz et al., 2008.

2.4 REVESTIMENTO NiCrSiBC (COLMONOY-6®)

A liga Colmonoy-6®, pertence a família de ligas NiCrSiBC, tem como característica principal a elevada resistência ao desgaste e a corrosão em elevadas temperaturas. Essa liga foi desenvolvida para aplicação por aspensão térmica, mas devido as excelentes características e menor custo em relação as ligas de Co, vem sendo processada por diversas técnicas, como: PTA (REINALDO; D'OLIVEIRA, 2012); TIG (RAMASUBBU et al., 2011); e *Laser Cladding* (HEMMATI, 2013).

A metalurgia da liga NiCrSiBC é particularmente complexa e envolve a formação de diversos boretos, carbonetos, dendritas ricas em Ni e reações eutéticas (binárias e ternárias). Dependendo da razão Si/B, tanto o eutético Ni-Ni₃B como o Ni-Ni₃Si podem ser a reação eutética dominante. No caso da liga em estudo, a reação eutética dominante é a Ni-Ni₃B, porque a razão entre o Si e o B é baixa. Entretanto, devido a solidificação fora do equilíbrio e dependendo da composição local (segregação), diferentes reações eutéticas, previstas e não previstas no equilíbrio, podem ocorrer (HEMMATI, 2011).

2.4.1 Efeito da diluição sobre a microestrutura e desempenho da liga NiCrSiBC

Utilizando técnicas distintas, vários pesquisadores chamaram a atenção para o impacto da interação entre a liga e o substrato sobre a microestrutura de revestimentos NiCrSiBC. Hemmati et al., 2012 depositaram uma liga semelhante (Colmonoy-69®) com a técnica *laser cladding* sobre chapas de aço baixo carbono e observaram alterações significativas na microestrutura e redução da dureza dos revestimentos com o aumento da diluição. Os autores atribuem essas alterações ao aumento do teor de Fe e explicam que o Fe modifica e suprime a formação dos boretos de Cr durante a solidificação.

Ramasubbu et al., (2011), com objetivo de avaliar o efeito da diluição na microestrutura e dureza da liga Colmonoy-6®, realizaram sobreposição de cinco camadas com o processo TIG, iniciando sobre uma chapa de AISI 316, e observaram que a quantidade de boretos na 1° e 2° camada (maior diluição) é inferior que a

quantidade na 3°, 4° e 5° (menor diluição), porém a quantidade de carbonetos não alterou significativamente. Logo os boretos são mais sensíveis à diluição que os carbonetos.

Outra abordagem, com a mesma metodologia de Ramasubbu et al., (2011), mas com o objetivo de avaliar o efeito da diluição na resistência a corrosão aquosa foi realizada Chandran et al., (2011). Os resultados apresentados mostram que a resistência à corrosão é menor nos revestimentos com alta diluição (1° e 2° camadas). A maior resistência à corrosão ocorreu nos cordões com maior fração volumétrica de boretos (3°, 4° e 5° camadas). Com isso, os autores concluíram que a presença de boretos é importante, não apenas para a resistência ao desgaste, mas também para transmitir maior resistência a corrosão ao revestimento.

Uma comparação entre as ligas Colmonoy-5® e Colmonoy-6® com diferentes níveis de diluição foi realizada por Das et al., (2007). A metodologia utilizada é semelhante a de Ramasubbu et al., (2011), porém com apenas duas camadas de sobreposição. Ocorreram alterações significativas entre as ligas, como esperado, e dividido a variação da diluição. Esse resultado, novamente reforça a grande sensibilidade das ligas NiCrSiBC a pequenas alterações na composição química.

Além da composição química, a liga Colmonoy-6® também apresenta alta sensibilidade às condições de resfriamento. Ramasubbu et al., (2011) e Chandran et al., (2011) levantaram essa hipótese quando comparam a dureza do revestimento com baixa diluição (5 camadas) com a dureza de uma amostra sem diluição, depositada sobre uma chapa de cobre. Ao contrário do esperado, a amostra depositada sobre o cobre, sem diluição e com maior taxa de resfriamento (estrutura mais refinada) apresentou menor dureza.

Hemmati et al., (2013), comprovaram essa hipótese, através de um ensaio de análise térmica diferencial (DTA) com diferentes taxas de resfriamento e concluíram que para mesma composição química, elevadas taxas de resfriamento suprimiram a formação dos boretos Cr_5B_3 . Esse comportamento pode ser explicado considerando a reação peritética $\text{L} + \text{CrB} \rightarrow \text{Cr}_5\text{B}_3$ que ocorre a 1900° C no diagrama binário Cr-B. O crescimento do boreto Cr_5B_3 , sobre o CrB, é controlado pela difusão de B e Cr, assim pode-se associar a elevada taxa de resfriamento com comprometimento do crescimento do boreto Cr_5B_3 .

2.4.2 Comportamento tribológico em elevadas temperaturas da liga NiCrSiBC

O comportamento tribológico em elevadas temperaturas da liga NiCrSiBC foi avaliado por Kesavan; Kamaraj, (2010 - 2011) e Gurumoorthy et al., (2007). Porém nesses trabalhos o efeito da diluição não foi avaliado. A liga NiCrSiBC foi depositada por plasma com arco transferido (PTA) sobre AISI 316. Os ensaios tribológicos, na configuração pino (topo reto) sobre disco, foram realizados de acordo com os parâmetros apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros dos ensaios tribológicos, de revestimentos NiCrSiBC, reportados na literatura

Referências	Contra corpo	Velocidade	Carga	Distância	Temperatura
(KESAVAN; KAMARAJ, 2011)	NiCrSiBC	0,25 m.s ⁻¹	60 N	450 1600 m	25 – 300 550° C
(KESAVAN; KAMARAJ, 2010)	Ø 6 mm Topo reto	0,25 m.s ⁻¹	60 N	450 – 800 1600 m	25 – 300 550° C
(GURUMOORTHY et al., 2007)	Ra: 0,3 µm	0,1 m.s ⁻¹	50 N	Não informa	25 – 550° C

Os resultados desses autores convergem no sentido de que com o aumento da temperatura, o desgaste e o coeficiente de atrito reduzem devido a formação de uma tribocamada compacta que reduz ou inibe o contato metal/metal. Os mecanismos de desgaste reportados são adesão e abrasão, Figura 5. O desgaste adesivo ocorre devido ao contato metal/metal e o abrasivo devido a projeção de asperezas duras e acúmulo de debris na trilha de desgaste. Em todos os casos foi reportada uma transição de desgaste severo (abrasão e adesão), para brando (desgaste oxidativo) devido ao aumento da temperatura de ensaio. Segundo Kesavan; Kamaraj, 2010, a transição severo/brando está associada com o aumento do nível de oxidação, o que favorece a formação da tribocamada.

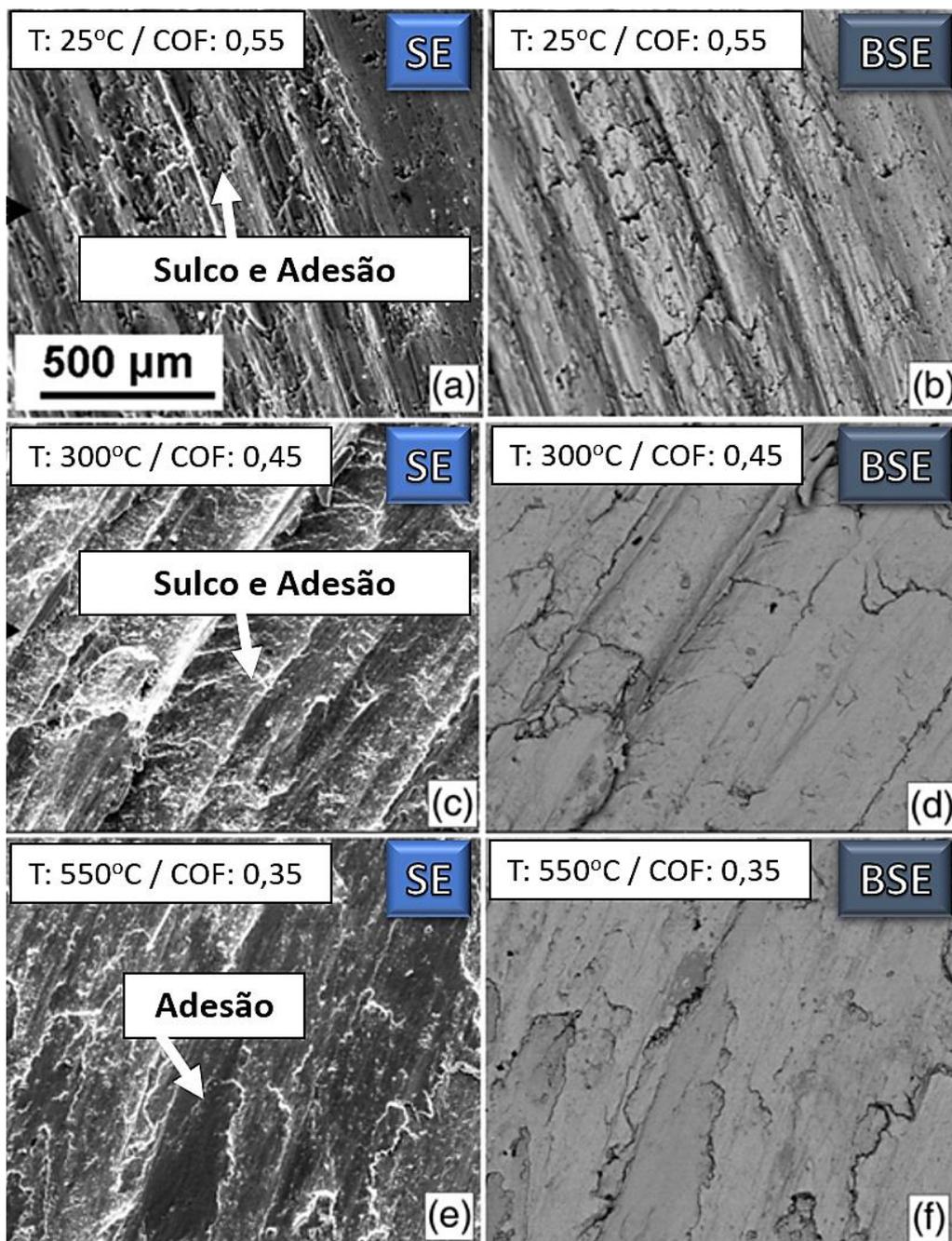


Figura 5. Revestimentos NiCrSiBC: Mecanismos de desgaste e coeficiente de atrito (COF) de ensaios tribológicos realizados em diferentes temperaturas com distância de deslizamento de 450 m
Fonte: Kesavan; Kamaraj, 2010

2.5 CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As informações coletadas na literatura indicam que:

- ✓ Podem ocorrer alterações significativas, na microestrutura, dureza e no desempenho, de revestimentos NiCrSiBC, em função de pequenas alterações na composição química e taxa de resfriamento. Logo é esperado que o conjunto constituído pela técnica e parâmetros processamento tenha influência significativa sobre as características do revestimento. Porque esse conjunto determina o nível de diluição e a taxa de resfriamento;
- ✓ A microestrutura, dureza e desempenho são determinadas pelo teor de Fe no revestimento, este por sua vez, pelo nível de diluição (aços baixo carbono e aços inoxidáveis). O Fe suprime e modifica a formação, principalmente do boretos. Com o aumento do teor de Fe (diluição) a fração volumétrica e o tamanho dos boretos diminuem, conseqüentemente a dureza. Entretanto esse fenômeno ainda não está bem compreendido;
- ✓ O comportamento tribológico em elevadas temperaturas da liga NiCrSiBC é relativamente bem entendido. Contudo, o efeito da diluição ainda não foi avaliado. Considerando que vários autores reportaram alterações significativas na microestrutura e desempenho à temperatura ambiente, da liga em estudo, em função do aumento da diluição, é esperado que a diluição exerça influência significativa sobre o comportamento tribológico em elevadas temperaturas.

3 METODOLOGIA

Esse capítulo aborda a metodologia geral, equipamentos/insumos e o procedimento experimental adotados para realização dos estudos sobre o efeito da interação entre a liga e substrato, na microestrutura, dureza e o comportamento tribológico em elevadas temperaturas dos revestimentos NiCrSiBC processados por PTA sobre placas de teste de AISI 304.

3.1 METODOLOGIA GERAL

A abordagem da presente pesquisa é experimental e foi desenvolvida considerando a proposta do trabalho, que é: contribuir para o entendimento do efeito da diluição no comportamento tribológico em elevadas temperaturas da liga NiCrSiBC. Iniciando com avaliação do efeito da diluição na microestrutura e dureza e finalizando com a avaliação do efeito da diluição no desgaste por deslizamento em elevadas temperaturas. Para tal, foram propostas as seguintes etapas metodológicas:

1. Desenvolvimento de um método para realização de ensaios de desgaste rotativo (esfera sobre disco) em cordões lineares, visando evitar defeitos de início e fim de cordão, manter a diluição constante, maior facilidade de fabricação de amostras e maior aproveitamento das matérias primas;
2. Deposição dos cordões com largura suficiente para realização dos ensaios tribológicos (19 ± 1 mm) e manufatura das amostras (projeto proposto na etapa 1);
3. Caracterização microestrutural dos revestimentos;
4. Realização dos ensaios tribológicos, com parâmetros (carga, velocidade e distância de deslizamento) determinados através de testes preliminares;
5. Caracterização do comportamento tribológico.

3.2 EQUIPAMENTOS E INSUMOS

A parte experimental foi realizada no Laboratório de Engenharia de Superfícies da UFPR, exceto a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), difração de raios-x (DRX) e a usinagem dos corpos de prova, que foram realizadas nos Institutos Lactec, LORXI- Laboratório de Óptica de Raios-x e Instrumentação e na IMM-Indústria de Moldes e Matrizes, respectivamente. Na Tabela 2 são apresentados os principais equipamentos utilizados neste trabalho.

Tabela 2. Principais equipamentos utilizados no desenvolvimento da pesquisa

Descrição	Modelo	Fabricante
Processamento PTA	PTA STARWELD 300	Deloro
Tocha	Excalibur	Kennametal
Microscópio Estereoscópio (lupa)	SZX 7	Olympus
Microscópio Óptico	BX51	Olympus
Microscopia Confocal	Lext OLS400 3D Laser	Olympus
MEV	VEGA 3	Tescan
EDS	X-ACT	Oxford
Difração de raios-X	XRD-7000	Shimadzu
Fluorescência de raios-X	EDX-800HS	Shimadzu
Microdureza	HMV-2T	Shimadzu
Desgaste por deslizamento	High Temperature Tribometer	CSM

A superliga NiCrSiBC, comercialmente conhecida como Colmonoy-6®, fornecida na forma de pós-atomizados, com granulometria entre 60 – 180 μm , foi depositada sobre substratos de aço inoxidável AISI 304. Na Tabela 3 são apresentadas as composições químicas do material de adição (MA) e do material de base (MB).

Tabela 3. Composição química nominal do MA e MB (% peso)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	B	Ni	Fe
MA (NiCrSiBC)	0,7	2-4,5	-	-	-	14-15	3,1-3,5	Base	4
MB (AISI 304)	0,08-0,1	0,75	2	0,04	0,03	18-20	-	8-10	Base

Fonte: Wall Colmonoy® e AcelorMittal® (fabricantes)

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.3.1 Deposição dos revestimentos

As placas de teste, de aço inoxidável AISI 304, foram seccionadas nas dimensões de 100 x 60 x 12,7 mm³. Em seguida, passaram por uma limpeza superficial, com jateamento abrasivo, utilizando oxido de alumínio branco com 60 mesh, pressão de 350 kPa, distância do alvo de aproximadamente 30 cm e durante 15 segundos (procedimento padrão para remoção de sujeiras e óxidos). Antes das deposições, o material de adição (pó) foi seco a 100°C durante 2 horas, visando eliminação da umidade.

As deposições foram realizadas de acordo com os parâmetros apresentados na Tabela 4, utilizando argônio. As condições de processamento por PTA foram estimadas com base em trabalhos do grupo (REINALDO; D'OLIVEIRA, 2012) e ajustadas através da realização de testes preliminares (APÊNDICE 1). A integridade dos cordões foi avaliada através de inspeção visual e ENDs (líquidos penetrantes).

Tabela 4. Parâmetros utilizados na deposição dos revestimentos

Distância tocha/peça	Taxa de alimentação do pó	Vazão gás de plasma	Vazão gás de arraste	Vazão gás proteção	Velocidade de avanço	Corrente de soldagem
(mm)	(g.min ⁻¹)	(L.min ⁻¹)	(L.min ⁻¹)	(L.min ⁻¹)	(mm.min ⁻¹)	(A)
10	17	2	0,8	15	60	180

Nota: O equipamento não permite a aquisição dos valores de tensão (v)

A variação da diluição foi determinada através da sobreposição de passes (camadas). Foram depositados revestimentos com uma e duas camadas sobrepostas, como esquematizado na Figura 6, e os parâmetros de processamento foram mantidos constantes. A temperatura de interpasse, nos revestimentos com duas camadas, foi controlada com um pirômetro e mantida abaixo de 100° C.

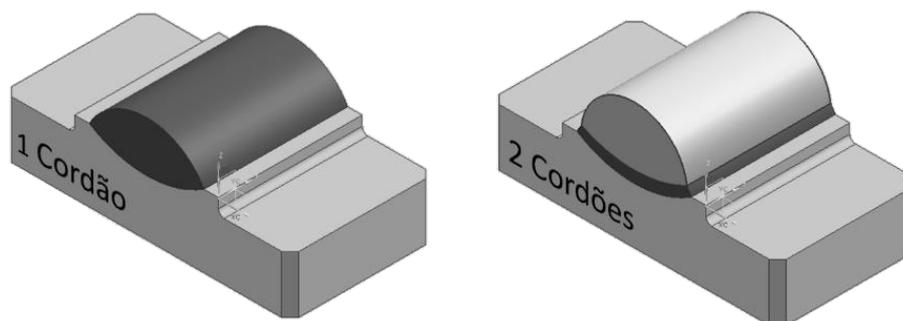


Figura 6. Abordagem utilizada para variação da diluição

3.3.2 Caracterização dos revestimentos

Os revestimentos foram caracterizados por meio da análise da composição química, diluição, identificação das fases cristalinas, microestrutura e dureza, onde:

➤ *Composição química;*

Macroanálises semiquantitativas foram realizadas com a técnica de fluorescência de raios-x (FRX). Esta técnica analisa a composição química de uma área referente a um diâmetro de 10 mm. As análises foram realizadas na superfície de topo das amostras.

Microanálises semiquantitativas foram realizadas utilizando a técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Todas as microanálises foram realizadas na faixa de 0 – 10 keV e altura de trabalho de 15 mm, onde as possíveis bandas de um elemento são detectadas eficientemente. Nas microanálises dos boretos, foi utilizada tensão de aceleração de 5kV e altura de 10 mm para aumentar a sensibilidade do sinal do equipamento e minimizar o efeito pêra.

➤ *Diluição: interação entre a liga e o substrato;*

A diluição foi estimada pelo teor de Fe nos revestimentos, conforme Equação 3. O Fe foi escolhido porque é o elemento que altera a liga, originalmente, hipereutético para hipoeutético (HEMMATI et al., 2012).

$$Diluição(\%) = \frac{Fe_r - Fe_p}{Fe_s - Fe_p} * 100 \quad \text{Equação. 3}$$

Onde:

Fe_r : teor de Fe no revestimento;

Fe_s : teor de Fe no substrato;

Fe_p : teor de Fe no material de adição (pó).

➤ *Identificação das fases cristalinas;*

A identificação das fases cristalinas presentes nos revestimentos foi realizada através de difração de raios-x (DRX), utilizando os parâmetros apresentados na Tabela 5. Os ensaios foram realizados na superfície do topo das amostras (mesma superfície dos ensaios tribológicos).

Tabela 5. Parâmetros utilizados nos ensaios de DRX

Alvo	Cu K α ($\lambda = 0,15406$ nm)
Tensão	40 kV
Corrente	20,0 mA
Movimentação do eixo	$\theta - 2\theta$
Faixa de varredura	30°-100°
Velocidade de varredura	1,0 (grau.min ⁻¹)
Amostragem	0,02°
Modo de varredura	Contínua

➤ *Microestrutura;*

A microestrutura dos revestimentos foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), amostras sem ataque químico (preparação metalográfica comum), com tensão de aceleração de 20 kV, altura de 15 mm e com detector de elétrons retroespalhados (BSE). Complementando a caracterização, foram obtidas algumas imagens por microscopia óptica (MO), para tal as amostras foram atacadas com o reagente *marble* (4 g CuSO₄ + 20 ml HCl + 20 ml H₂O).

➤ *Ensaio de dureza (ABNT-NBR 6507)*

Ensaio de dureza foram realizados na secção transversal (perfis) e no topo dos revestimentos (superfície dos ensaios tribológicos), com objetivo de avaliar o impacto da diluição. Foi utilizado um penetrador Vickers e carga normal de 1 kgf. As medições foram realizadas apenas no metal de solda (revestimentos).

O número mínimo de medições foi determinado considerando precisão 30 HV 1 (erro do equipamento é de 25 HV) e um intervalo de confiança de 95%, sendo que os perfis de dureza representam a média de cinco perfis paralelos com espaçamento de 0,25 mm entre os perfis, conforme esquema apresentado na Figura 7.

No topo dos cordões foi realizada uma malha de idetações de 12x12 mm² com espaçamento de 3 mm entre as idetações, totalizando 25 medições, segundo o esquema apresentado na Figura 8. Objetivo dessa malha é avaliar a dureza numa área, semelhante a do ensaio tribológico.

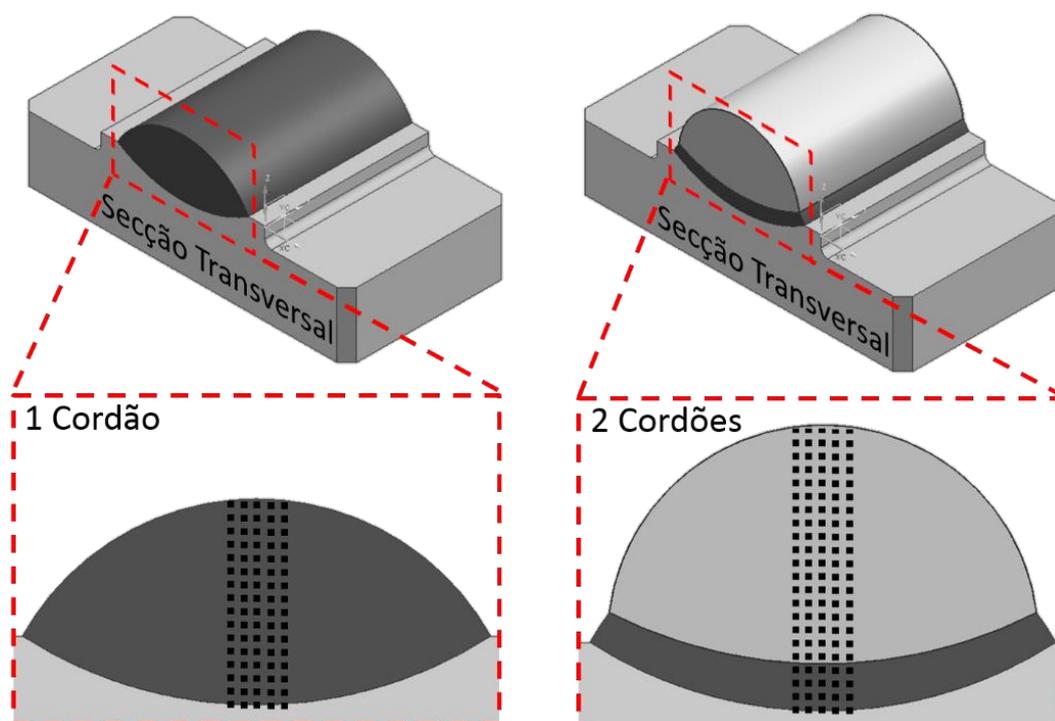


Figura 7. Perfis de dureza realizados na secção transversal do revestimento

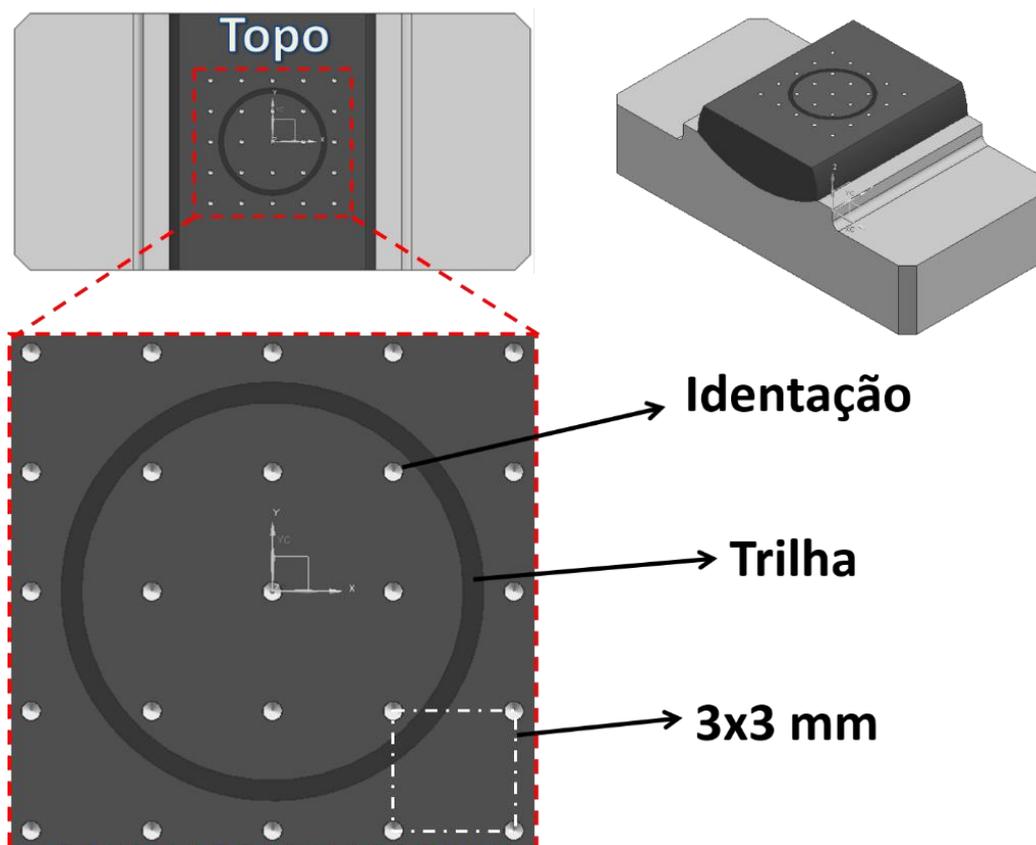


Figura 8. Ensaios de dureza realizados no topo dos revestimentos

3.3.3 Ensaios tribológicos

➤ *Configuração do Ensaio*

Foi utilizado um tribômetro com a configuração esfera sobre disco, no qual o disco é móvel (rotativo) e a esfera é fixa (ASTM G99, 2010), para estudar o comportamento tribológico dos revestimentos NiCrSiBC em elevadas temperaturas, conforme esquematizado na Figura 9.

A taxa de aquecimento e resfriamento foram de, aproximadamente, 20 e 10° C.min⁻¹ respectivamente. O equipamento não permite o ajuste dessas taxas. A temperatura é controlada por um sistema com dois termopares ANSI tipo K (similar ao DIN NiCr-Ni), um no controle da temperatura do forno e outro no corpo. Esses termopares têm um erro de calibração de ±3° C a 25° C.

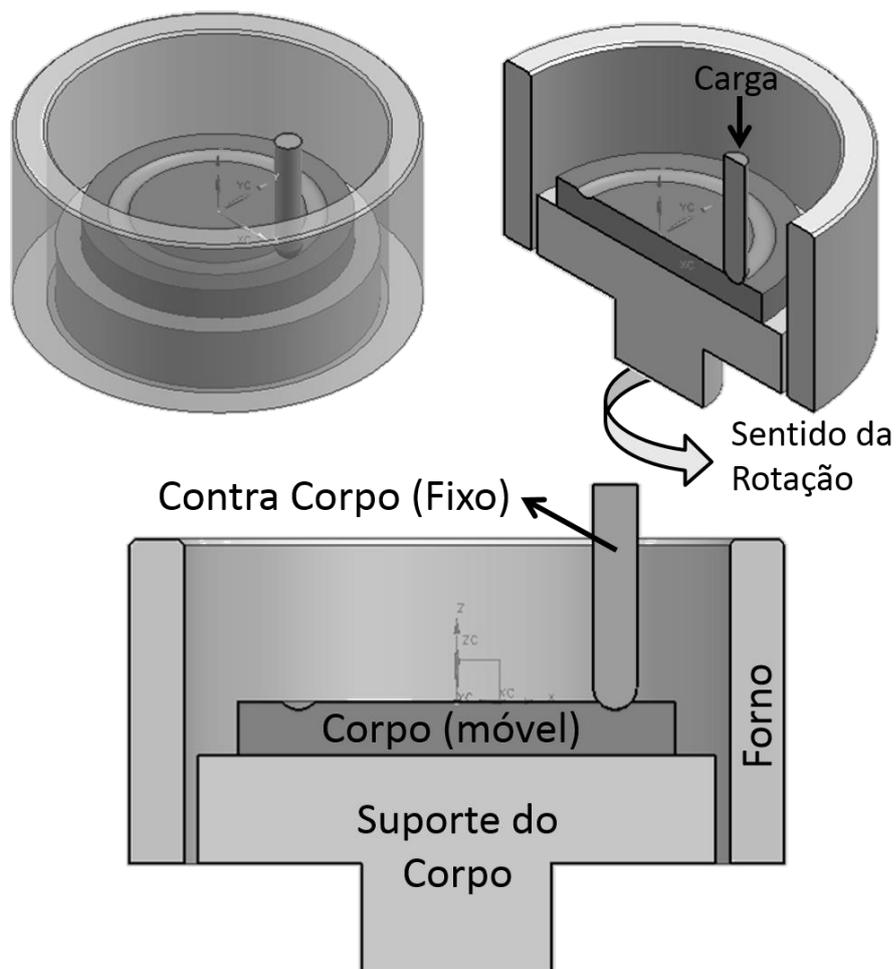


Figura 9. Configuração do tribômetro utilizado nos ensaios

➤ *Projeto e Manufatura das Amostras*

O fabricante do tribômetro (CSM) sugere a utilização de corpos de prova com geometria circular (corpo e a trilha), conforme apresentado na Figura 10. Entretanto, trabalhos do grupo (BRUNETTI, 2012; GOMES, 2012) reportaram dificuldades na deposição de geometrias circulares.

O problema na deposição de geometrias circulares é que o início e o fim do cordão coincidem na mesma região. Em função disso, é esperado, que as características do revestimento nessa região, sejam diferentes do restante do revestimento, como reportado por Ocelík et al., (2012).

Diante disso, uma das etapas metodológicas do presente trabalho foi o desenvolvimento de uma solução para esse problema. Conforme projeto apresentado na Figura 11, a solução proposta consiste em depositar cordões lineares com largura suficiente (19 ± 1 mm) para realização dos ensaios tribológicos e posteriormente usar

corpos de prova retangulares, cuja as dimensões, permitissem a fixação adequada no tribômetro, ou seja, um retângulo circunscrito no porta amostra.

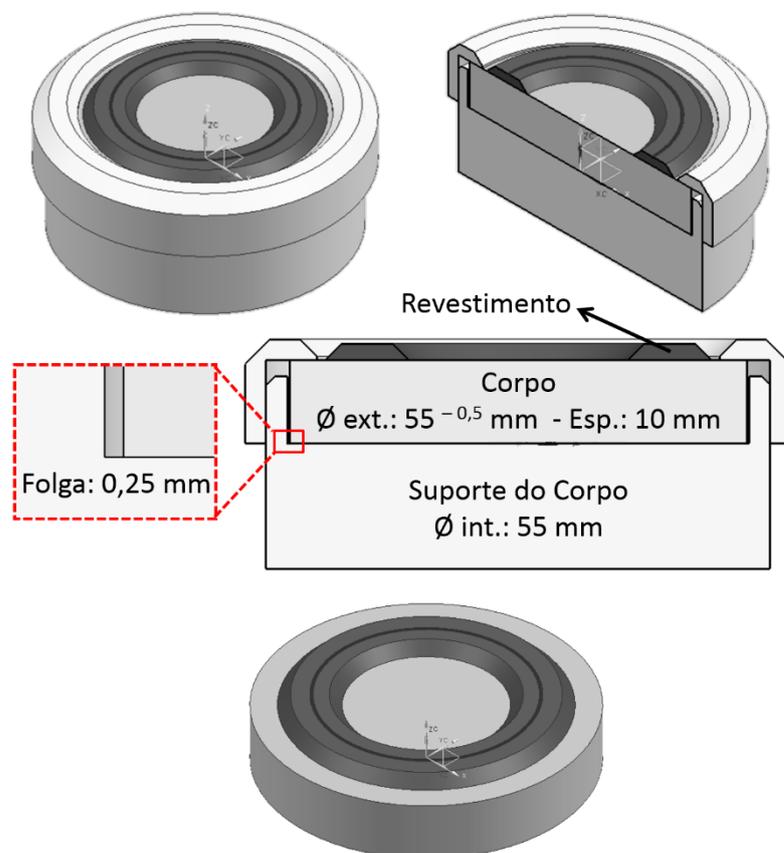


Figura 10. Geometria e dimensões do corpo de prova sugerido pelo fabricante

Após a deposição, as amostras foram usinadas por fresamento visando atender as necessidades dimensionais e corrigir o empenamento proveniente das elevadas tensões residuais da soldagem. A superfície de topo, além de fresada foi retificada.

A retificação garantiu o paralelismo entre a o topo e a face inferior, das amostras, com rugosidade média (Ra) de $1,00 \mu\text{m}$. O batimento vertical (paralelismo), de todos os corpos foi avaliado com um relógio apalpador com resolução de $0,01 \text{ mm}$ em uma mesa de desempenho e não excedeu $\pm 0,01 \text{ mm}$ numa distância de 25 mm . (\varnothing da trilha: 10 mm).

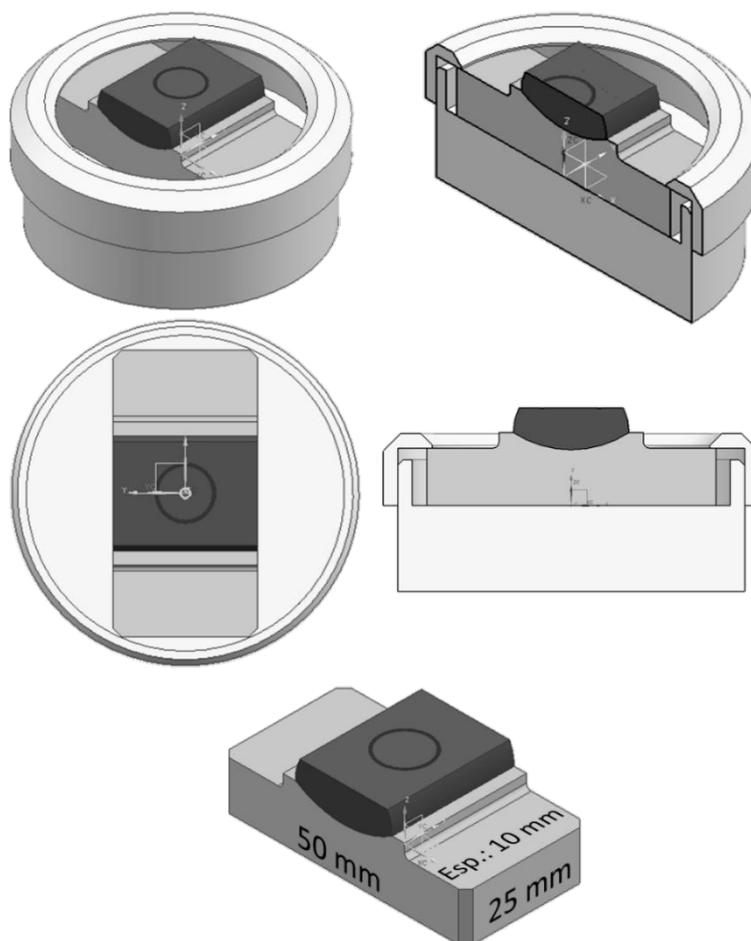


Figura 11. Proposta de corpo de prova para realização de ensaios tribológicos em revestimentos soldados

➤ *Procedimento Experimental e Caracterização*

Os ensaios tribológicos foram conduzidos segundo as orientações da norma ASTM G99-05 (2010). Antes de cada bateria de ensaios, o tribômetro foi devidamente calibrado (força tangencial - rotação do eixo - raio da trilha) de acordo com o que prescreve o manual do equipamento.

Uma esfera de alumina com \varnothing 6 mm foi utilizada como contra corpo. A ideia foi utilizar um contra corpo refratário e inerte, que não exercesse influência sobre o comportamento tribológico, para avaliação do efeito da diluição sobre os mecanismos de desgaste.

As condições dos ensaios tribológicos estão sintetizadas na Tabela 6. Estas condições foram estimadas com base em trabalhos do grupo (BRUNETTI, 2012; GOMES, 2012) e validadas por meio de testes preliminares. O objetivo dos testes

preliminares foi determinar o tempo mínimo de ensaio para atingir o regime permanente, ausência de vibração e não exceder a força tangencial máxima do equipamento.

Inicialmente foram determinadas a velocidade e carga, através de pré-testes de curta duração (20 minutos) e posteriormente a distância de deslizamento. O primeiro teste foi realizado com carga de 3 N e velocidade tangencial de $0,3 \text{ m.s}^{-1}$. Sob essas condições foi constatada intensa vibração, ocasionou grande dispersão no coeficiente de atrito. Provavelmente essa vibração é decorrente de ressonância entre a frequência natural de vibração do sistema e a rotação da amostra.

No ensaio seguinte a velocidade tangencial foi reduzida para 100 mm.s^{-1} , mesmo assim a vibração foi constatada, mas neste caso, bem menos intensa. Por fim a carga foi aumentada para 5 N e sob essas condições não ocorreu vibração, tampouco a força tangencial foi excedida.

A próxima etapa foi determinar o tempo de ensaio para o estabelecimento do regime permanente. Utilizando uma carga de 5 N velocidade tangencial de $0,1 \text{ m.s}^{-1}$ e foram realizados ensaios com duração de 250 minutos (1500 m) a 400, 550 e 700° C. Observou-se, através da variação da média, que o regime permanente se estabelece após 65 minutos de ensaio ou 390 metros de deslizamento. Então foram realizados ensaios de 500 metros (83,33 minutos).

Os ensaios definitivos, foram repetidos, no mínimo, três vezes para cada condição, dependendo da variabilidade. O comportamento tribológico foi caracterizado em termos coeficiente de desgaste, coeficiente de atrito, superfície desgastada e morfologia dos debrís. O volume desgastado foi calculado através do produto da área transversal desgastada pelo perímetro da circunferência. A área transversal desgastada foi determinada pela topografia da trilha, 12 vezes (3 por quadrante) para cada corpo de prova. Os dados topográficos foram obtidos através de microscopia confocal a laser; a superfície desgastada e os debrís por MEV.

A profundidade de penetração do contra corpo foi medida através de um transdutor angular LVDT (*Linear Variable Differential Transformer*). O software do equipamento converte o movimento angular em linear considerando o comprimento do braço do tribometro. Os resultados de penetração são apresentados em termos de unidades arbitrária, conforme recomendação da norma ASTM G99-05 (2010).

Tabela 6. Condições dos ensaios tribológicos definitivos

Corpo		
Material		Revestimento NiCrSiBC com 1 e 2 camadas de sobreposição
Dimensão externa	(mm)	50 x 25
Rugosidade Ra	(μm)	1,02 (retificado)
Contra Corpo		
Material		Al ₂ O ₃
Dimensão da esfera	(mm)	Ø 6,0
Rugosidade Ra	(μm)	Como fornecida – Polida
Características do Ensaio		
Força aplicada	(N)	5,0
Velocidade tangencial	(m.s ⁻¹)	0,1
Distância percorrida	(m)	500
Raio da trilha	(mm)	5
Temperatura	(°C)	400 – 550 - 700°C
Atmosfera		ar
Umidade relativa	(%)	58-62
Variável resposta		Penetração do contra corpo / Coeficiente de atrito

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS REVESTIMENTOS

A seleção adequada dos parâmetros de processamentos (corrente de soldagem, velocidade de deslocamento da tocha e taxa de alimentação) resultou em cordões com bom acabamento superficial, livres de defeitos e com largura, de 19 ± 1 mm, conforme apresentado na Figura 12 e Tabela 7. Uma breve discussão sobre a seleção dos parâmetros de processamento é apresentada no APÊNDICE 1.

Como esperado, em função da sobreposição de passes, a diluição reduziu de 32 para 15%, na primeira e segunda camada respectivamente.

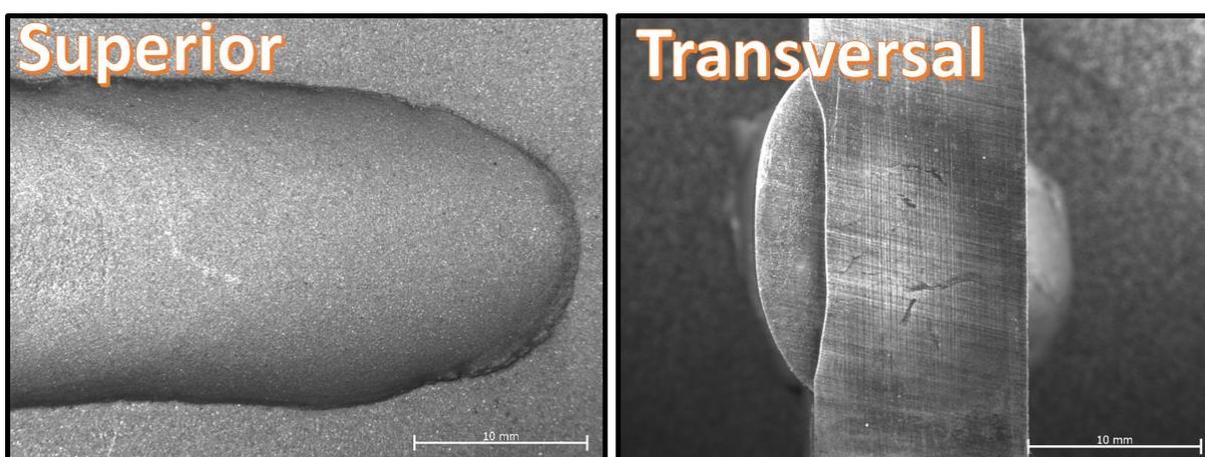


Figura 12. Aspecto do revestimento depositado (1 passe) com corrente de soldagem de 180 A, velocidade de deslocamento da tocha de $60 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ e taxa de alimentação de $17 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$

Tabela 7. Dimensões médias dos depósitos

Condição do revestimento	Largura (mm)	Reforço (mm)	Penetração (mm)	Molhabilidade (graus)
1 camada	20	3	2	45°
2 camadas	20	7	2	45°

4.1.1 Efeito da diluição sobre composição química e microestrutura dos revestimentos

A interação entre a liga e o substrato teve impacto sobre composição química do revestimento, Tabela 8, principalmente sobre os teores de Ni e Fe. Com o aumento da diluição, o teor de Fe aumenta, aproximadamente, na mesma proporção que o Ni diminui, confirmando a grande solubilidade entre esses elementos. Não ocorreram alterações significativas na quantidade de Cr e Si, porque a quantidade desses elementos, tanto na liga, quando no substrato é semelhante.

Tabela 8. Análises semiquantitativas da composição química dos revestimentos (% em peso)

Condição	Ni (%)	Cr (%)	Fe (%)	Si (%)
Substrato AISI 304	8,0	18,9	72,6	0,5
Liga NiCrSiBC Pura	81,0	13,2	4,4	1,4
Revestimento com 1 camada	54,6	15,9	26,5	3,0
Revestimento com 2 camadas	65,0	17,1	14,7	3,2

Em função da variação da composição química, decorrente da sobreposição de passes, também foram constatadas alterações significativas na microestrutura revestimentos. A presença de diversos boretos (CrB, Ni₄B₃, Cr₅B₃, Ni₃B e Ni₂B), identificados nos revestimentos com baixa diluição (15%), não foi observada para os revestimentos com maior diluição (32%), como confirmado no difratogramas apresentados na Figura 13.

Esse comportamento confirmou resultados de vários pesquisadores que, utilizando técnicas distintas (PTA, TIG e *Laser Cladding*), já haviam chamado a atenção para o efeito da interação entre a liga NiCrSiBC e diferentes substratos (AISI 1020, AISI 304 e AISI 316) sobre a microestrutura dos revestimentos (DAS et al., 2007; HEMMATI et al., 2012; RAMASUBBU et al., 2011).

Em linhas gerais, esses pesquisadores concordam que as alterações na microestrutura, principalmente em relação a fração volumétrica e morfologia dos boretos, ocorrem com o aumento do teor de Fe nos revestimentos. Entretanto, o papel do Fe nessas alterações não foi bem discutido na literatura.

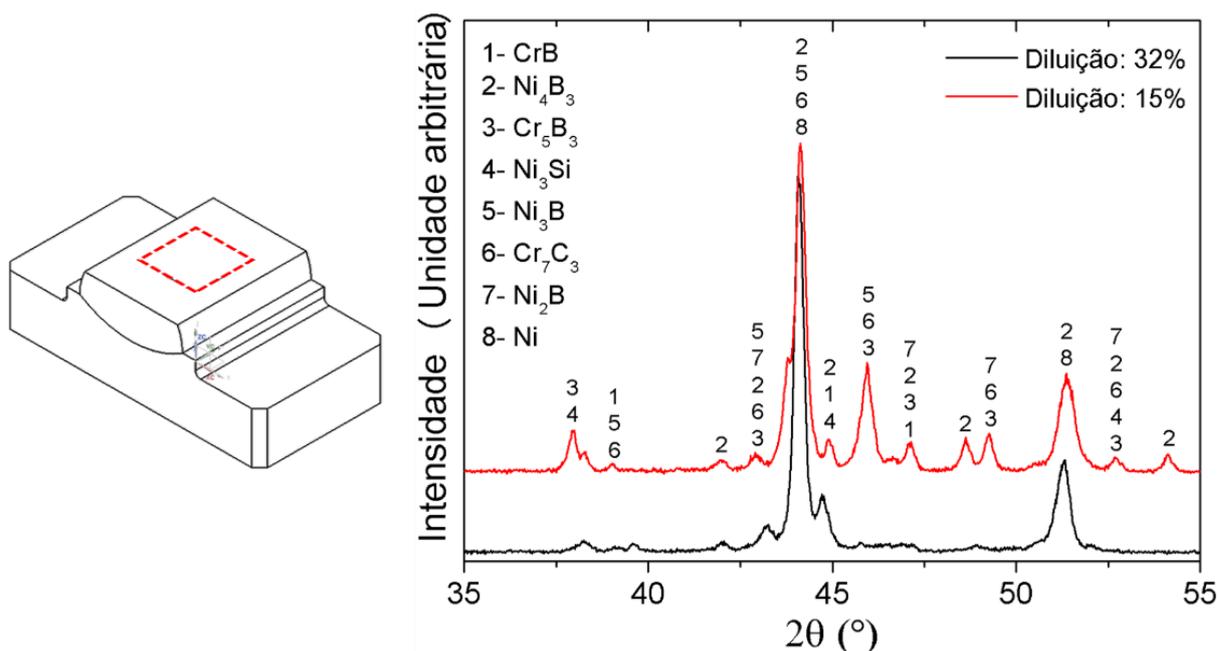


Figura 13. Efeito da interação entre a liga e o substrato sobre microestrutura dos revestimentos

O efeito da diluição sobre a microestrutura dos revestimentos pode ser facilmente observado próximo a interface do revestimento/substrato, onde há uma faixa livre de boretos (Figura 14). O mapa de composição química, dos principais elementos (Fe, Ni e Cr), Figura 14, confirma que que essa faixa é mais rica em Fe.

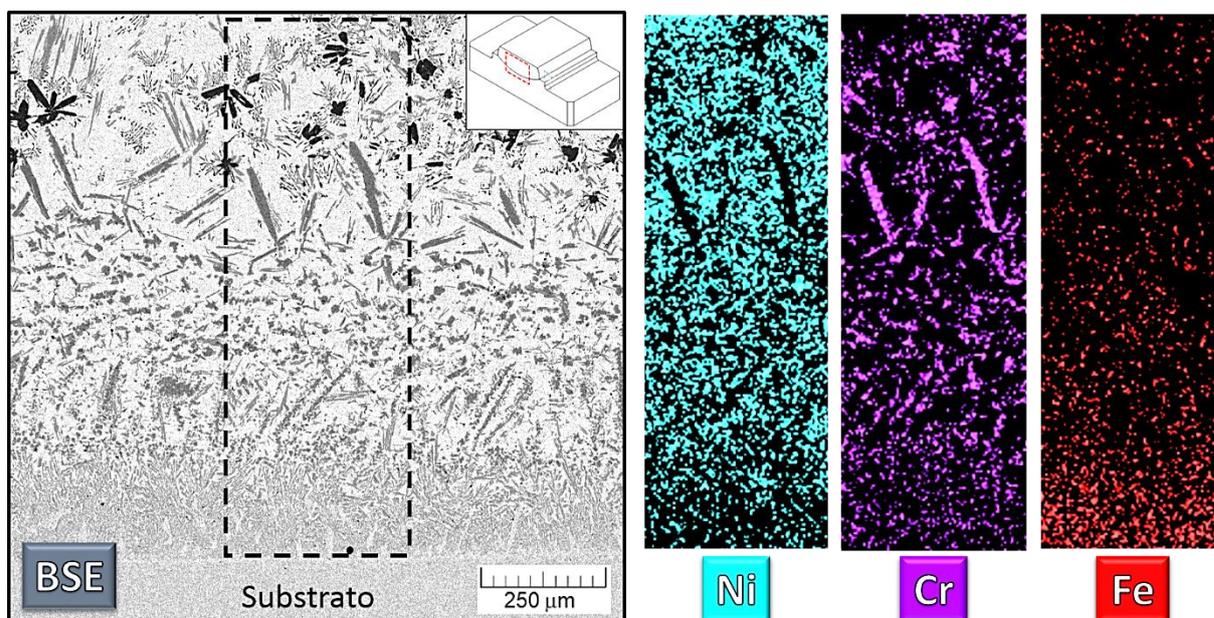


Figura 14. Imagens obtidas por MEV (amostras sem ataque): secção transversal junto a linha de fusão, juntamente com mapas de composição química dos principais elementos (Fe, Ni e Cr)

Hemmati et al., (2012) que depositaram uma liga semelhante, mas com a técnica *laser cladding* sobre aço baixo carbono, reportaram esse mesmo comportamento, adicionalmente constataram que essa faixa rica em Fe e livre de boretos aumenta, progressivamente, com o aumento da diluição, podendo até, abranger toda a extensão do revestimento. Porém, é importante ressaltar, que nesse trabalho, a espessura dos revestimentos é, aproximadamente, 1 mm.

Essa intensa variação microestrutural, próximo à linha de fusão, pode ser explicada considerando que a liga, inicialmente, com composição hipereutética (baixo teor de Fe) muda para eutética e hipoeutética devido ao aumento do teor de Fe na interface substrato/revestimento, como mostrado na Figura 15.

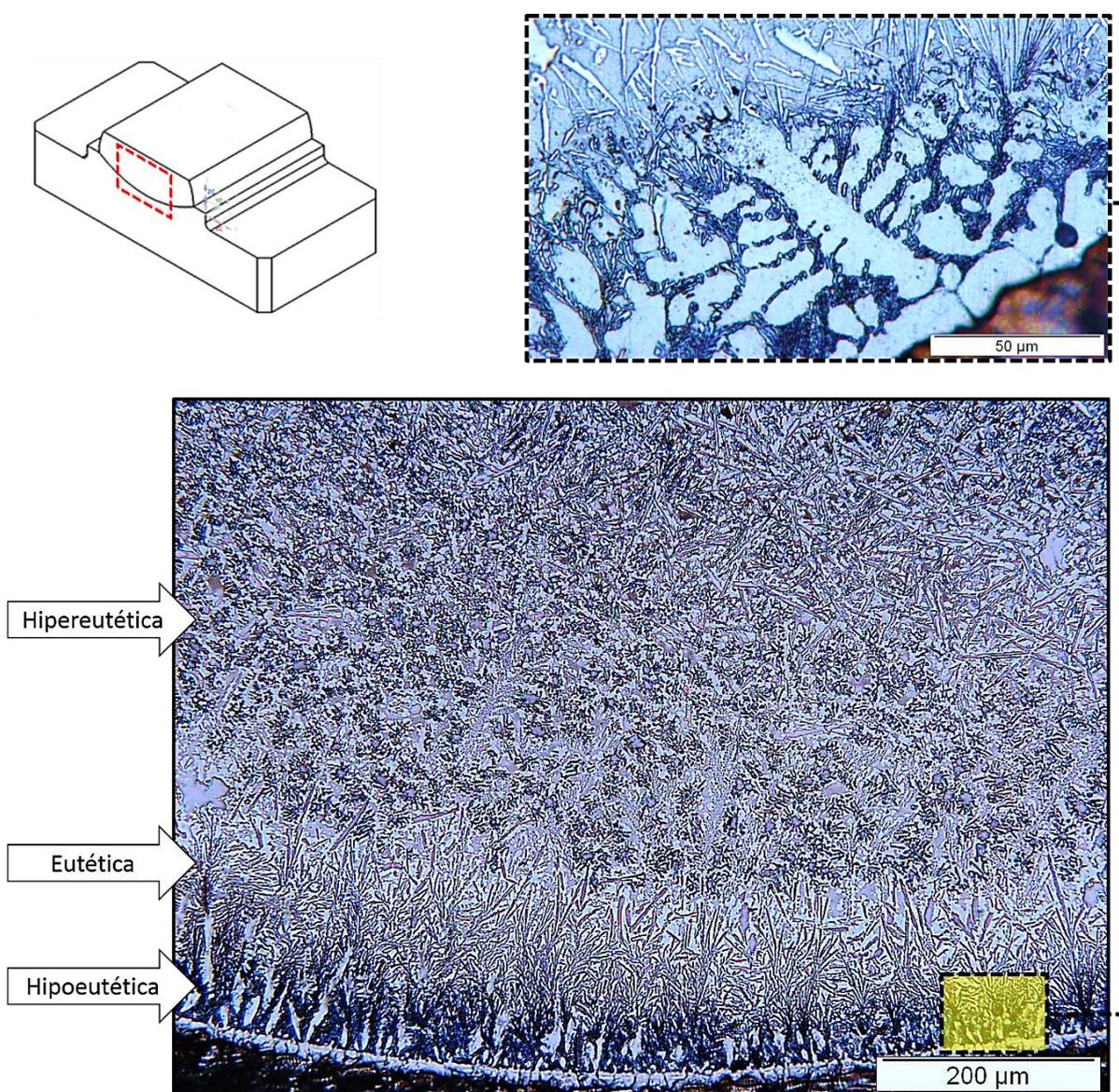


Figura 15. Imagens obtidas por MO (com ataque): Variação da microestrutura na secção transversal do revestimento

Junto da interface com o substrato (linha de fusão), onde o parâmetro G/R é elevado e ocorre maior concentração de Fe, a liga é hipoeutética com estrutura de solidificação planar/celular. Aumentando a distância da linha de fusão, a concentração de Fe e o parâmetro G/R diminuem, identifica-se uma região com estrutura eutética acicular (morfologia semelhante foi identificada por Zhang et al., 2010), Figura 16. Na sequência, ocupando o restante do revestimento, observa-se uma estrutura hipereutética, com grande densidade de carbonetos e boretos, e menor teor de Fe. Os perfis de durezas acompanham a intensa variação microestrutural, aumentando com o aumento da fração volumétrica de boretos, em direção ao topo, Figura 17.

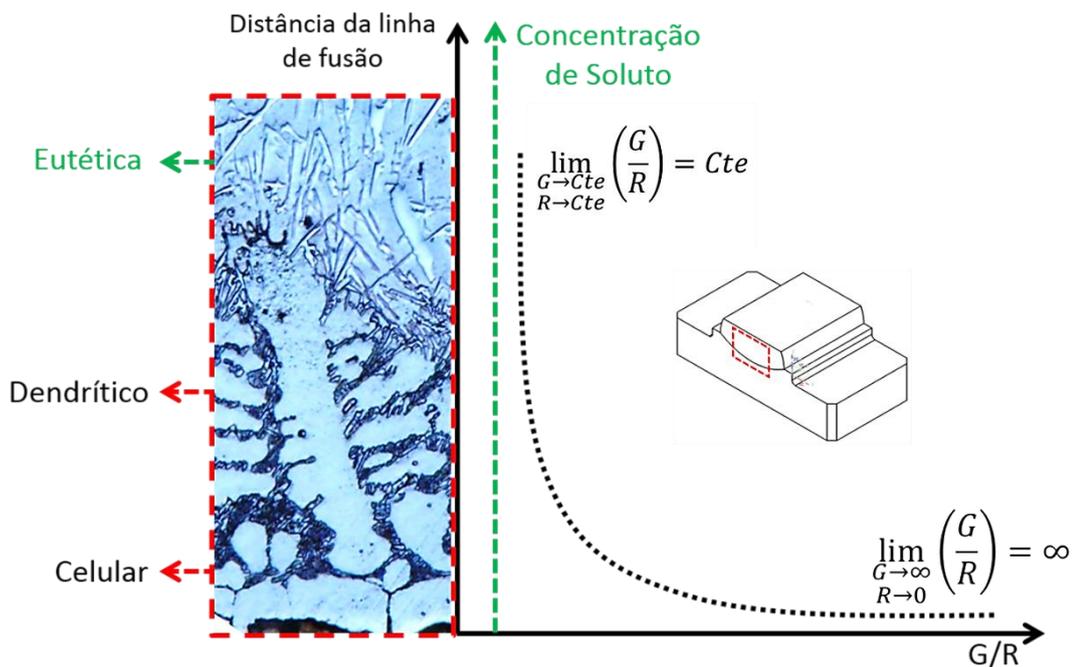


Figura 16. Modelo proposto para variação microestrutural na seção transversal em função do parâmetro G/R e concentração de soluto no líquido

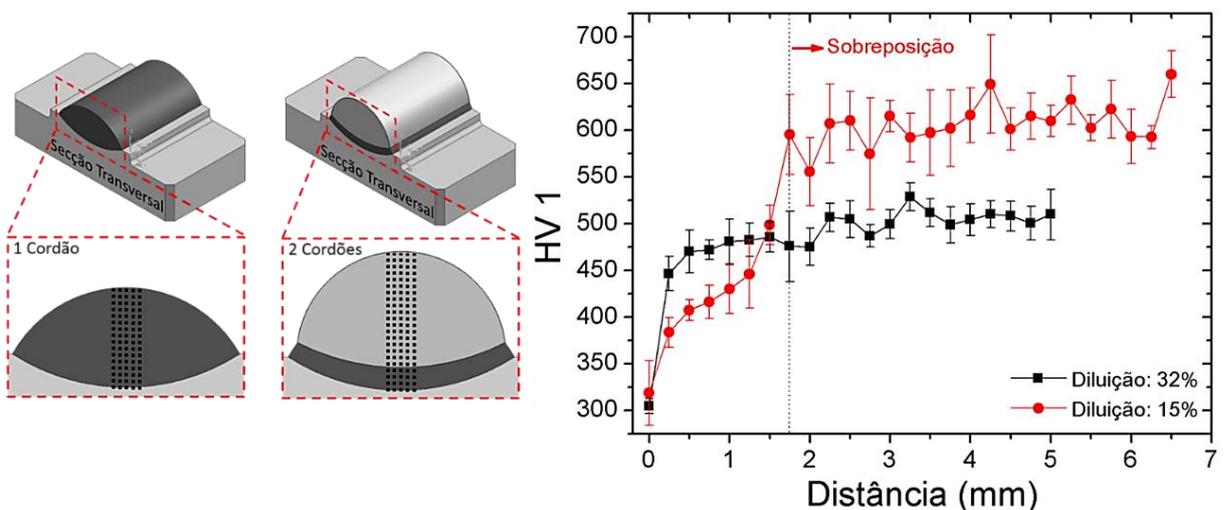


Figura 17. Variação da dureza ao longo da seção transversal dos revestimentos (1 e 2 passes)

Nota: A primeira indentação (zero) é no substrato e o restante no revestimento

4.1.2 Caracterização microestrutural do topo dos revestimentos

Considerando que os ensaios tribológicos foram realizados na superfície de topo dos revestimentos, distante da linha de fusão, foi necessário caracterizar a superfície de topo dos revestimentos. Como todas as amostras foram usinadas juntas, com os mesmos parâmetros e têm a mesma espessura (para cada grupo, 1 e 2 camadas) é razoável admitir que tenham a mesma microestrutura e dureza, no topo.

A microestrutura dos revestimentos NiCrSiBC reflete a multiplicidade de microconstituintes reportados pela literatura (Tabela 9) e já identificados na análise da secção transversal.

Em alguns trabalhos, apenas o DRX foi utilizado como ferramenta de identificação, em outros, resultados de EDS foram utilizados para ajudar a interpretar o DRX. O problema nesse último caso é que as informações cristalográficas fornecidas pelo DRX, representam regiões macroscópica e a correlação com a composição química, via EDS, numa região microscópica não é precisa.

Conforme resumido na Tabela 9, existe muita informação sobre a microestrutura dos revestimentos NiCrSiBC, entretanto pouca discussão sobre formação desses microconstituintes, bem como o efeito da diluição sobre estes.

Dentre os trabalhos relacionados com a liga NiCrSiBC, provavelmente, a tese de Hemmati, bem como seus artigos, são os mais completos. Esse autor utilizou diversas técnicas de caracterização (TEM, EBSD, DTA, etc.), juntamente com simulações computacionais (ThermoCalc) para explicar e discutir seus resultados.

Tabela 9. Diversidade de microconstituintes, da liga NiCrSiBC, reportados na literatura

Referências	Técnica	Substrato	Microconstituintes
(HEMMATI, 2013)	Laser	AISI 1020	CrB / Cr ₅ B ₃ / Cr ₇ C ₃ / Ni ₃ B / Ni ₂ B / Ni ₃ Si
(KESAVAN; KAMARAJ, 2010)	PTA	AISI 316L	Cr ₅ B ₃ / Cr ₂ B / Cr ₇ C ₃ / Ni ₃ Si / Cr ₂ B
(RAMASUBBU et al., 2011)	TIG	AISI 316L	CrB / Cr ₂ B / Cr ₇ C ₃ / Cr ₆ C / Cr ₂₃ C ₆
(SUDHA et al., 2008)	PTA	AISI 304L	Cr ₂ B / Cr ₇ C ₃ / Cr ₃ C ₂
(GURUMOORTHY et al., 2007)	PTA	AISI 316L	(Ni, Fe) ₃ B / Ni ₃ Si / Cr ₇ C ₃ / Cr ₅ B ₃ / Cr ₇ B ₃
(NAVAS et al., 2006)	Laser	AISI 1015	(Cr, Fe) ₇ C ₃ / Ni ₃ B / CrB
(KAUL et al., 2003)	Laser	AISI 316L	Cr ₅ B ₃ / Cr ₇ C ₃ / Cr ₂ B

A fim de verificar a existência de algum tipo de textura ou sentido de crescimento preferencial (sentido de extração de calor) foram realizadas micrografias na secção transversal, longitudinal e de topo. Em função da intensa formação de boretos e carbonetos, não foram observadas diferenças na microestrutura das secções transversal, longitudinal e de topo, conforme mostrado na Figura 18.

Os revestimentos com 32% de diluição apresentaram, na superfície do topo, dureza média de 496 ± 20 HV1, enquanto os revestimentos com 15% de diluição, 661 ± 55 HV1. Esses valores de dureza, estão coerentes com resultados reportados na literatura, conforme apresentado na Tabela 10.

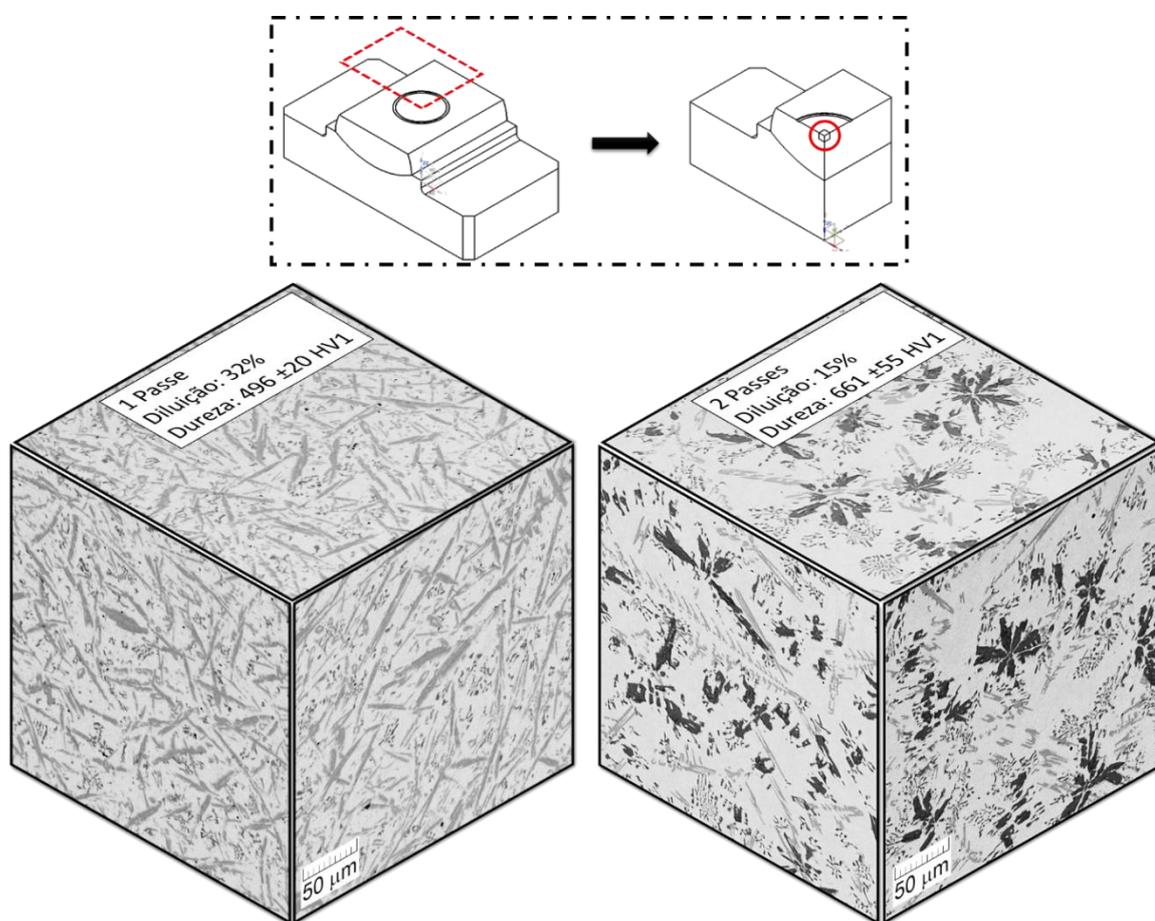


Figura 18. Imagens obtidas por MEV (sem ataque): microestrutura da secção transversal, longitudinal e de topo dos revestimentos

Nos revestimentos com uma camada (32% de diluição), o elevado grau de interação entre a liga e o substrato suprimiu a formação dos boreto de Cr (estrelares). Não ocorreram alterações significantes em relação aos carbonetos de Cr, concordando com as pequenas alterações ocorridas no teor de Cr dos revestimentos.

Tabela 10. Valores de dureza de revestimentos NiCrSiB reportados na literatura

Referências	Técnica	Substrato	Diluição	Dureza
(HEMMATI et al., 2012)	Laser	AISI 1020	35 – 15%	520 – 680 HV 0,5
(RAMASUBBU et al., 2011)	TIG	AISI 316L	1 e 2 passes	450 – 750 HV 10
(KESAVAN; KAMARAJ, 2011)	PTA	AISI 316L	Não Informa	430 HV 10

O efeito do Fe sobre a formação dos boretos não está totalmente compreendido. Ramasubbu et al., (2011) atribui esse comportamento a maior afinidade química entre B e Fe do que B e Cr, entretanto não foram encontrados indícios (DRX) de boretos de Fe.

A microestrutura dos revestimentos com 32% de diluição, Figura 19, é composta por uma matriz austenítica de em Ni, contendo Fe e Cr em solução solida, carbonetos de Cr (agulhas) e um eutético (estrutura ramificada) constituído por Ni e Cr_2B (HEMMATI, 2013). O mapa de composição confirma que as principais fases primárias, responsáveis pelo reforço da matriz, são ricas em Cr.

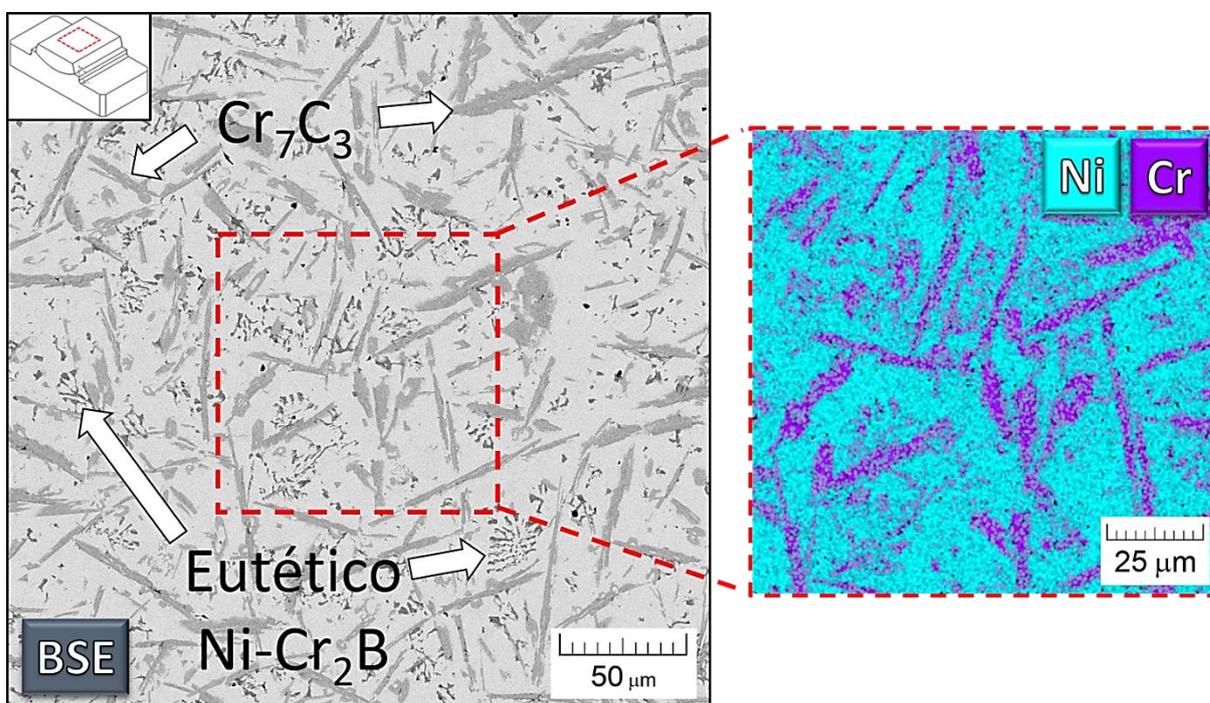


Figura 19. Imagens obtidas por MEV (sem ataque): Microestrutura da secção de topo e mapa de composição (EDS) dos revestimentos com 32% de diluição (1passe)

Nos revestimentos com 2 camadas e 15% de diluição, a microestrutura é constituída por uma matriz austenítica de Ni, contendo Fe e Cr em solução sólida, boretos de Cr (estrelares), carbonetos de Cr (agulhas) e um eutético (estrutura ramificada) constituído por Ni e Cr_2B , Figura 20. Adicionalmente, Figura 17, o perfil de composição mostra que durante a formação do boretos (estrelares) ocorre segregação dos elementos Fe e Si. Em função disso, esses boretos, são contornados por uma faixa mais rica em Fe e Si.

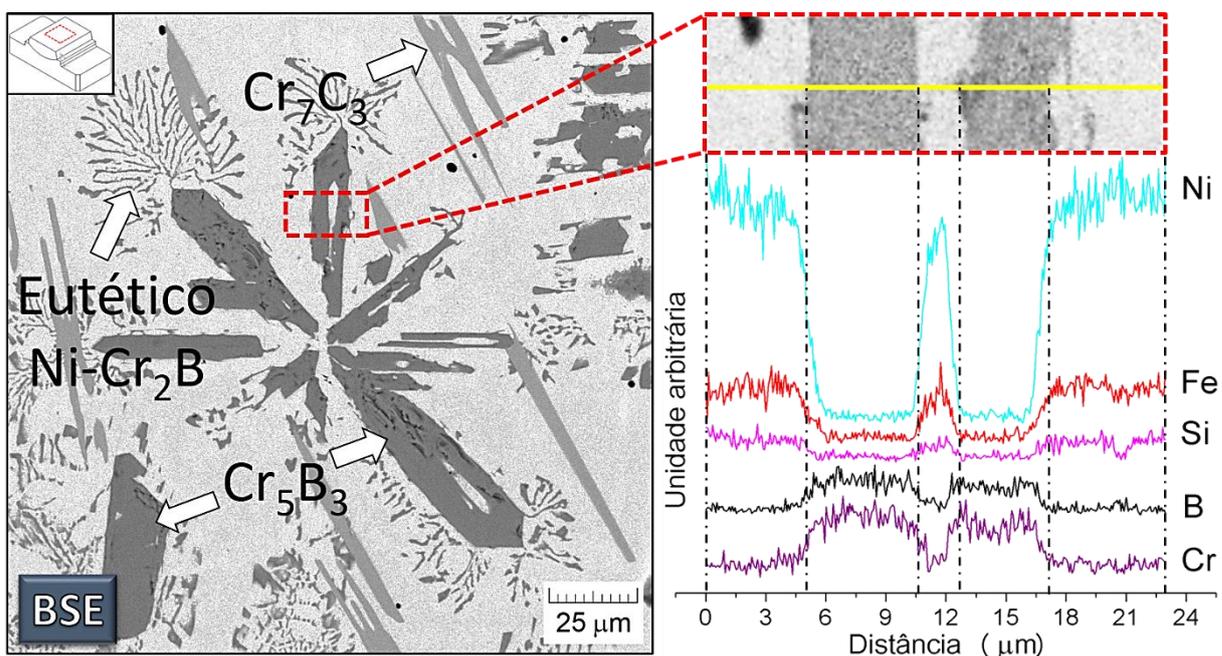


Figura 20. Imagens obtidas por MEV (sem ataque): Microestrutura da secção de topo e linha de composição química (EDS) dos revestimentos com 14% de diluição

4.2 ENSAIOS TRIBOLÓGICOS

A metodologia desenvolvida para realização de ensaios tribológicos do tipo esfera sobre disco rotativo em revestimentos soldados lineares foi considerada satisfatória, pois garantiu fixação e paralelismo adequado das amostras. A seleção adequada dos parâmetros dos ensaios tribológicos resultou em ensaio livres de vibração sem exceder o limite de força tangencial do tribômetro.

4.2.1 Efeito da diluição sobre o coeficiente de atrito e desgaste

O impacto da diluição sobre o coeficiente de atrito, nos ensaios realizados a 400 e 550° C (Figura 21a-b) é pouco significativo, mas tornou-se significativo nos ensaios realizados a 700° (Figura 21c). Para os revestimentos com 32% de diluição, após um transiente inicial, ocorre uma redução no coeficiente de atrito. Enquanto que nos revestimentos com 15% de diluição o comportamento é semelhante as demais temperaturas.

Essa redução no coeficiente de atrito é justificada pela formação de tribocamadas. As tribocamadas atuam no sentido de reduzir o contato direto entre o corpo e o contra corpo, portanto a adesão (JIANG; STOTT; STACK, 1998).

Nos revestimentos com 32% de diluição ocorreu a formação de dois tipos de tribocamadas; uma compacta, que cobre a maior parte da trilha; e outra menos compacta (ilhas de óxido). Por outro lado, nos revestimentos com 15% de diluição, foi constatada apenas a formação da tribocamada menos compactada (ilha de óxidos), Figura 22. Apesar de ambas tribocamadas serem protetoras, a tribocamada mais compacta é mais eficiente, devido maior resistência mecânica (STOTT, 2002).

Independente da diluição, a fração da área da trilha de desgaste coberta pela tribocamada, aumenta com o aumento da temperatura de ensaio. Entretanto, a fração da trilha coberta é maior nos revestimentos com 32% de diluição, especialmente, pela tribocamada compacta, que pode ser vítrea.

A maior fração da trilha coberta por tribocamadas, nos revestimentos com 32% de diluição, pode ser explicada considerando que esses revestimentos têm menor resistência a oxidação, formando mais óxidos, conseqüentemente gerando mais debris, (maior quantidade de matéria prima para formação da tribocamada) o que favorece a formação da tribocamada.

O efeito da diluição sobre a resistência a oxidação de uma liga de Ni semelhante à utilizada neste trabalho foi avaliado por Fernandes et al., (2012). Segundo esses autores, quanto maior a diluição, maior a o ganho de massa. Esse comportamento foi justificado pela formação de uma camada de óxido de Fe poroso, que oferece pouca resistência à difusão do oxigênio.

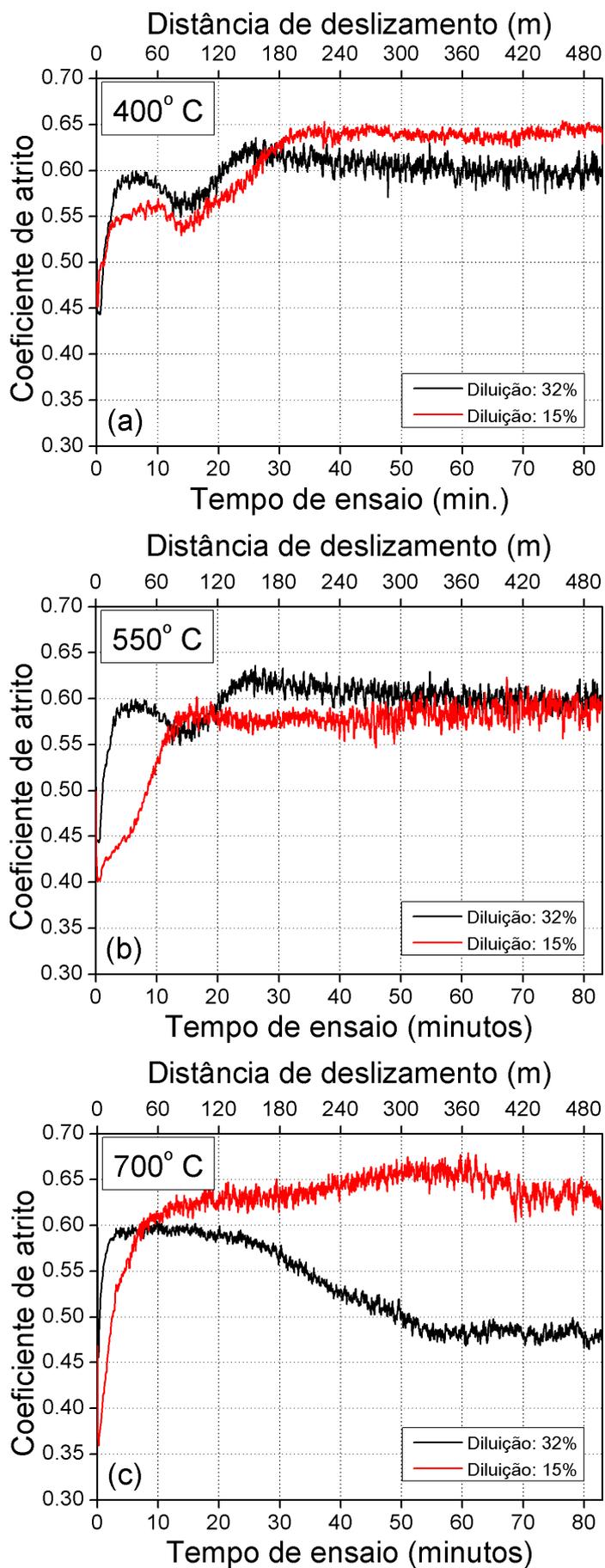


Figura 21. Evolução do coeficiente de atrito para ensaios realizados: (a) 400; (b) 550; e (c) 700° C

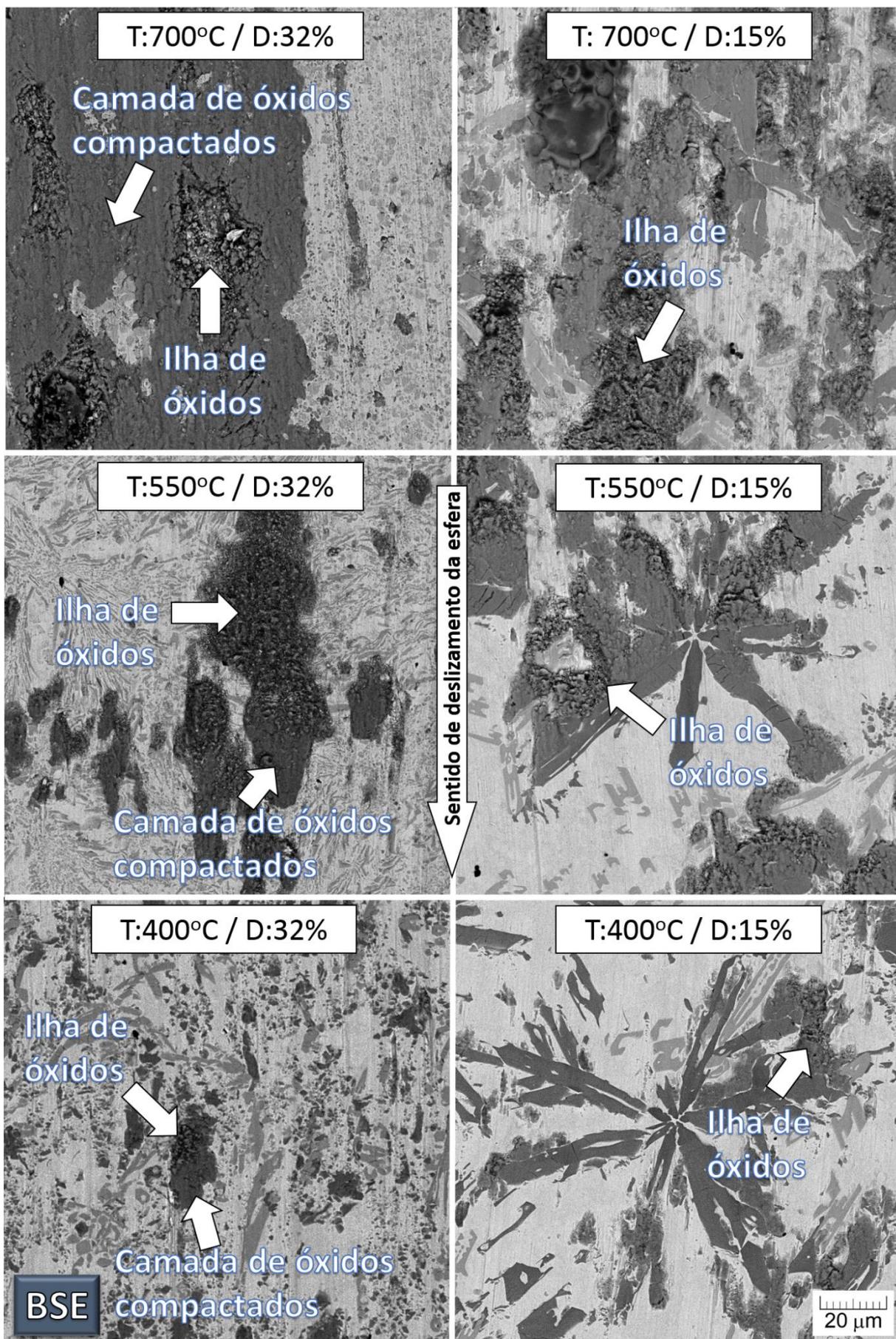


Figura 22. Formação de tribocamadas no centro da trilha de desgaste

Microanálises qualitativas (EDS) das tribocamadas, Figura 23, confirmam que a tribocamada formada no revestimento com 32% de diluição é mais rica em Fe do que a tribocamada dos revestimentos com 14% de diluição.

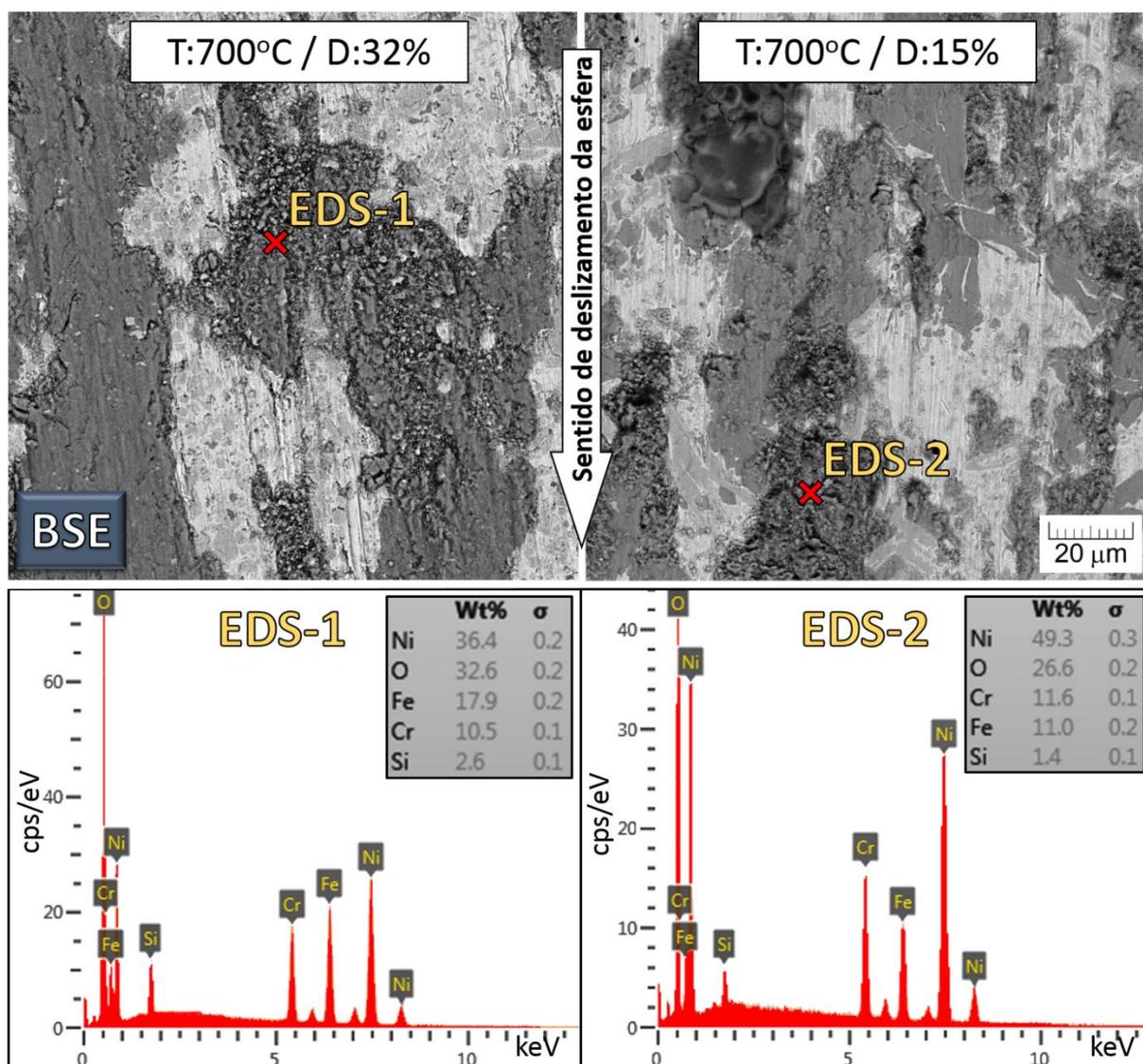


Figura 23. Microanálises semiquantitativas (EDS) das tribocamadas

De forma geral, o volume desgastado aumentou com o aumento da temperatura de ensaio, Figura 24. Porém, um comportamento inverso foi reportado por Gurumoorthy et al. (2007), Kesavan e Kamaraj, (2010 - 2011). Nesses trabalhos o volume desgastado diminuiu com o aumento da temperatura devido a formação de tribocamadas. A natureza desse comportamento inverso pode ser explicada considerando o contra corpo utilizado em cada caso.

Gurumoorthy et al. (2007), Kesavan e Kamaraj, (2010 - 2011) utilizaram um contra corpo do mesmo material do corpo (NiCrSiBC) com \varnothing 6 mm e topo reto. Nesse caso, ambos, corpo e contra corpo, contribuem (gerando debris) para formação da tribocamada. Por outro lado, no presente trabalho, foi utilizada uma esfera de alumina com \varnothing 6 mm, que apresentou desgaste insignificante, logo apenas o corpo (revestimento) contribuiu para formação da tribocamada. Logo, existe um compromisso entre geometria e composição química do contra corpo para formação da tribocamada.

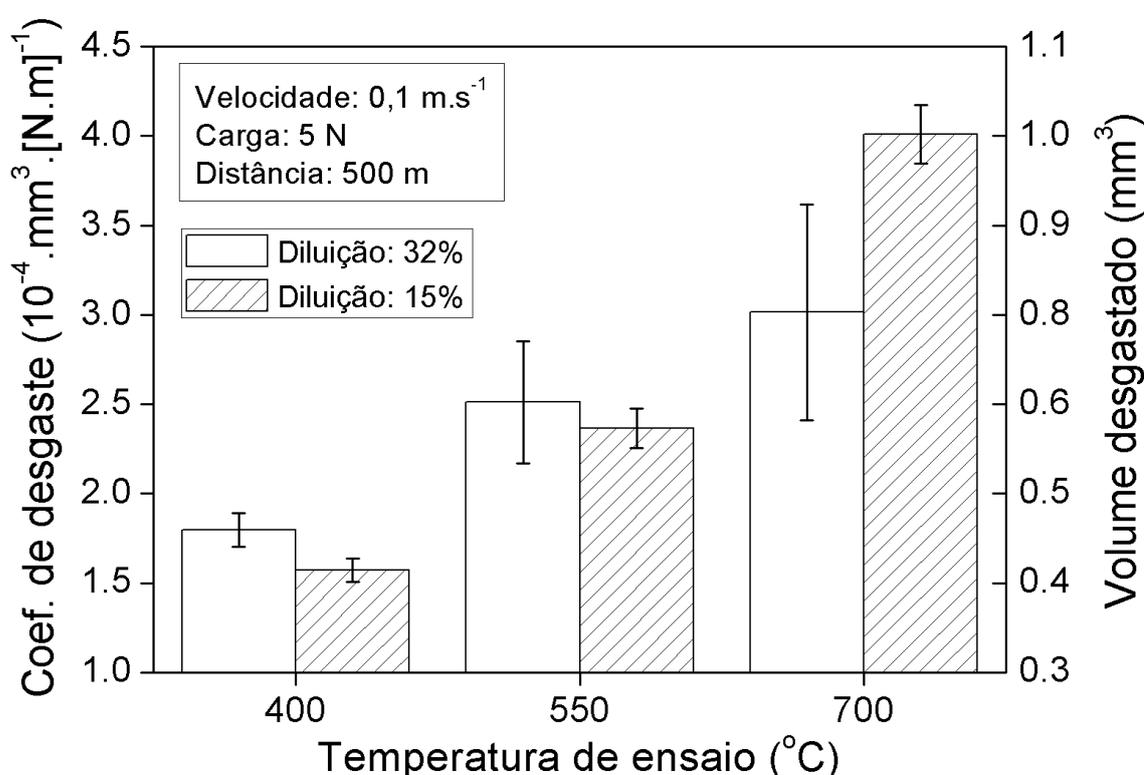


Figura 24. Coeficiente de desgaste em função da temperatura de ensaio

A fim de comparar as médias do volume desgastado em cada temperatura, foram realizados testes t de *student* com nível de significância de 5% ($\alpha=0,05$). Os resultados mostram que: a 400° C os revestimentos com 15% têm melhor desempenho; a 550° C o desempenho, para ambas diluições é semelhante; e a 700° C os revestimentos com 32% têm melhor desempenho.

Com base nos resultados do teste de hipótese, o comportamento do volume desgastado em função da temperatura de ensaio pode ser dividido em dois momentos distinto: a 400° C; e a 700° C. A 400° C o desempenho é determinado pela microestrutura do revestimento, ou seja, os revestimentos com 15% de diluição, com

mais boretos e maior dureza apresentam melhor desempenho. Por outro lado, a 700° C o desempenho é determinado pelas tribocamadas, isto é, os revestimentos com 32% de diluição apresentam melhor desempenho devido a formação de um tribocamada compacta que cobre grande parte da trilha de desgaste. O volume desgastado a 550° C representa o ponto de inflexão no comportamento, onde ambos os fatores, microestrutura e tribocamada competem. Uma outra interpretação é de que a 550° C a diluição não influencia no desempenho.

Procurando aprofundar a compreensão sobre o comportamento do volume desgastado em função da diluição e da temperatura de ensaio, foi realizado o teste de análise de variância (ANOVA) com fator duplo (temperatura e diluição), com nível de significância de 5% ($\alpha=0,05$). Os resultados indicam que a diluição e a temperatura têm influência significativa sobre o volume desgastado, sendo que a temperatura de ensaio é o fator mais influente, como apresentado na Figura 25.

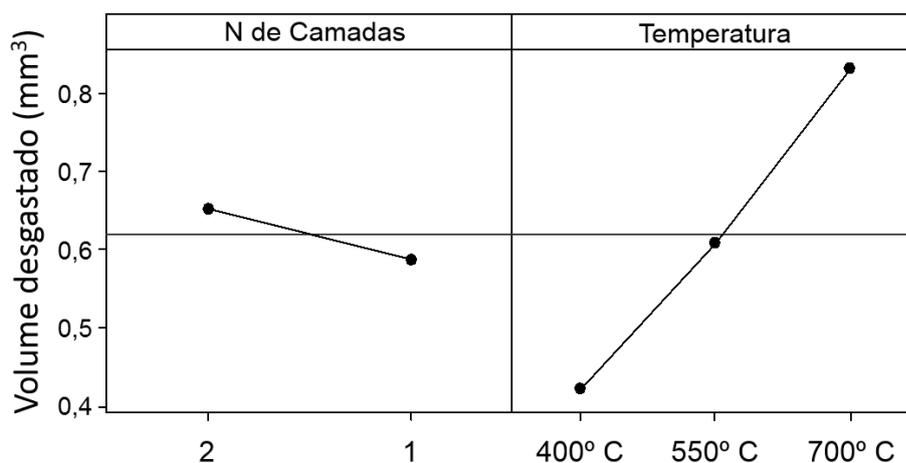


Figura 25. Influência da diluição e da temperatura de ensaio sobre o volume desgastado

O desempenho inferior dos revestimentos com menor diluição e maior dureza a 700° C é atribuído a dois fatores: menor geração de debris devido a maior resistência a oxidação, o que dificulta a formação e estabilização da tribocamada; e a quebra e destacamento dos boretos e carbonetos de Cr, que permanecem na trilha maximizando o desgaste abrasivo, como evidenciado na Figura 26.

Os carbonetos Cr_7C_3 (agulhas) e dos boretos Cr_5B_3 (estrelares) não resistem aos esforços impostos pela esfera de alumina e fraturam. Devido redução da dureza com o aumento da temperatura, a matriz pode não fornecer sustentação para os carbonetos e boretos, facilitando a fratura.

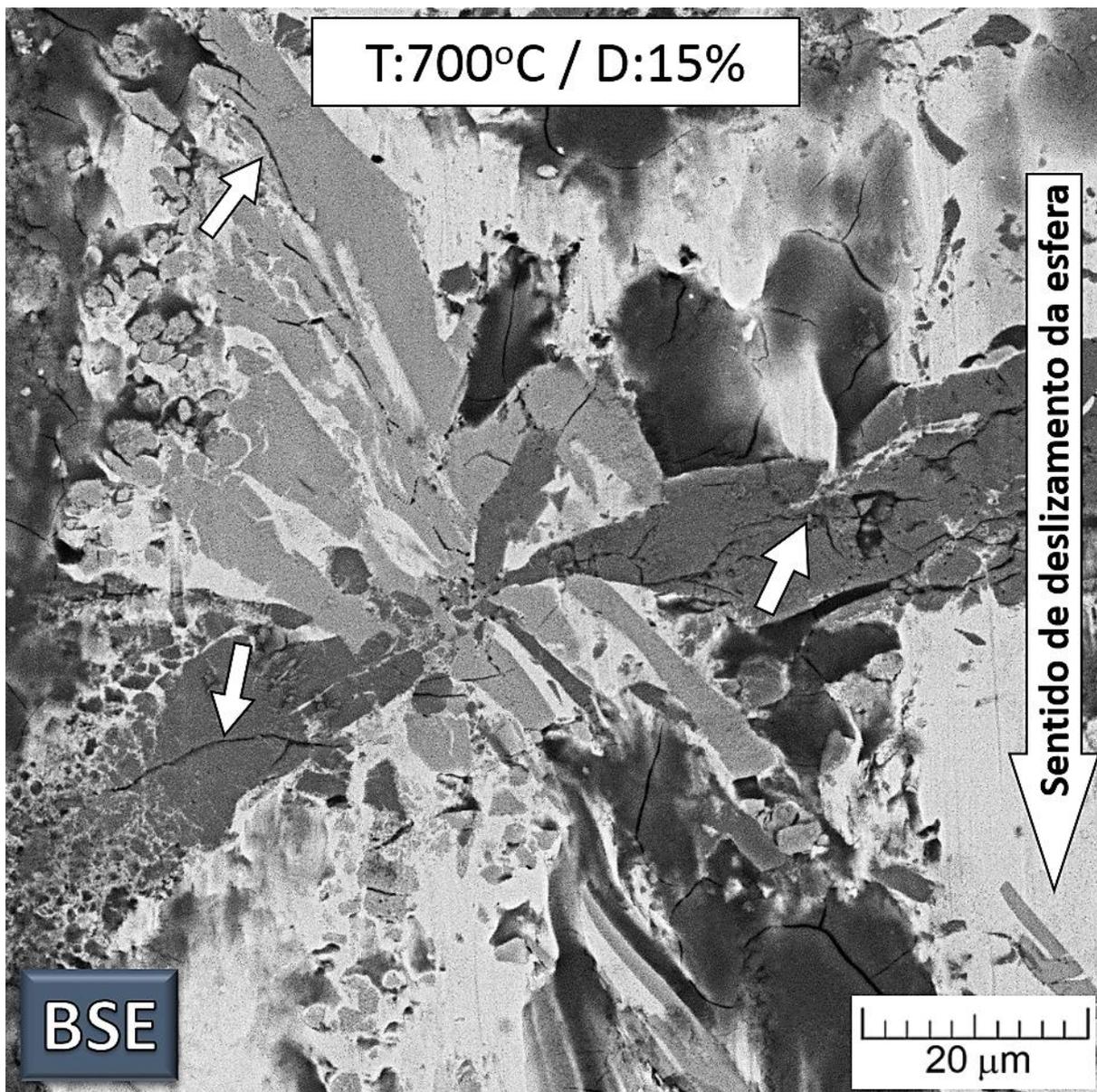


Figura 26. Trilha de desgaste de revestimentos com 15% de diluição ensaiados a 700° C: setas indicam a fragmentação carbonetos e boretos

Segundo Vardavoulias (1994) as fases duras têm uma função importante no desgaste oxidativo e o seu tamanho é o parâmetro mais relevante. Fases menores que a espessura da tribocamada podem aumentar a dureza do corpo e promover melhor sustentação para tribo camada, mas tendem a ser removidas da trilha de desgaste com o colapso da tribocamada. Por outro lado, fases maiores tendem a permanecer na trilha, neste caso, a capacidade de proteger a matriz dos esforços do contra corpo, vai depender da resistência da fase e do grau de coerência com a matriz.

4.2.2 Efeito da diluição sobre o regime e o mecanismo de desgaste

O monitoramento da profundidade de penetração do contra corpo (esfera de alumina) no corpo (revestimento), realizado através de um transdutor angular LVDT que permitiu identificar uma transição entre o regime de desgaste severo e brando nos primeiros minutos de ensaio para todas as condições, Figura 27.

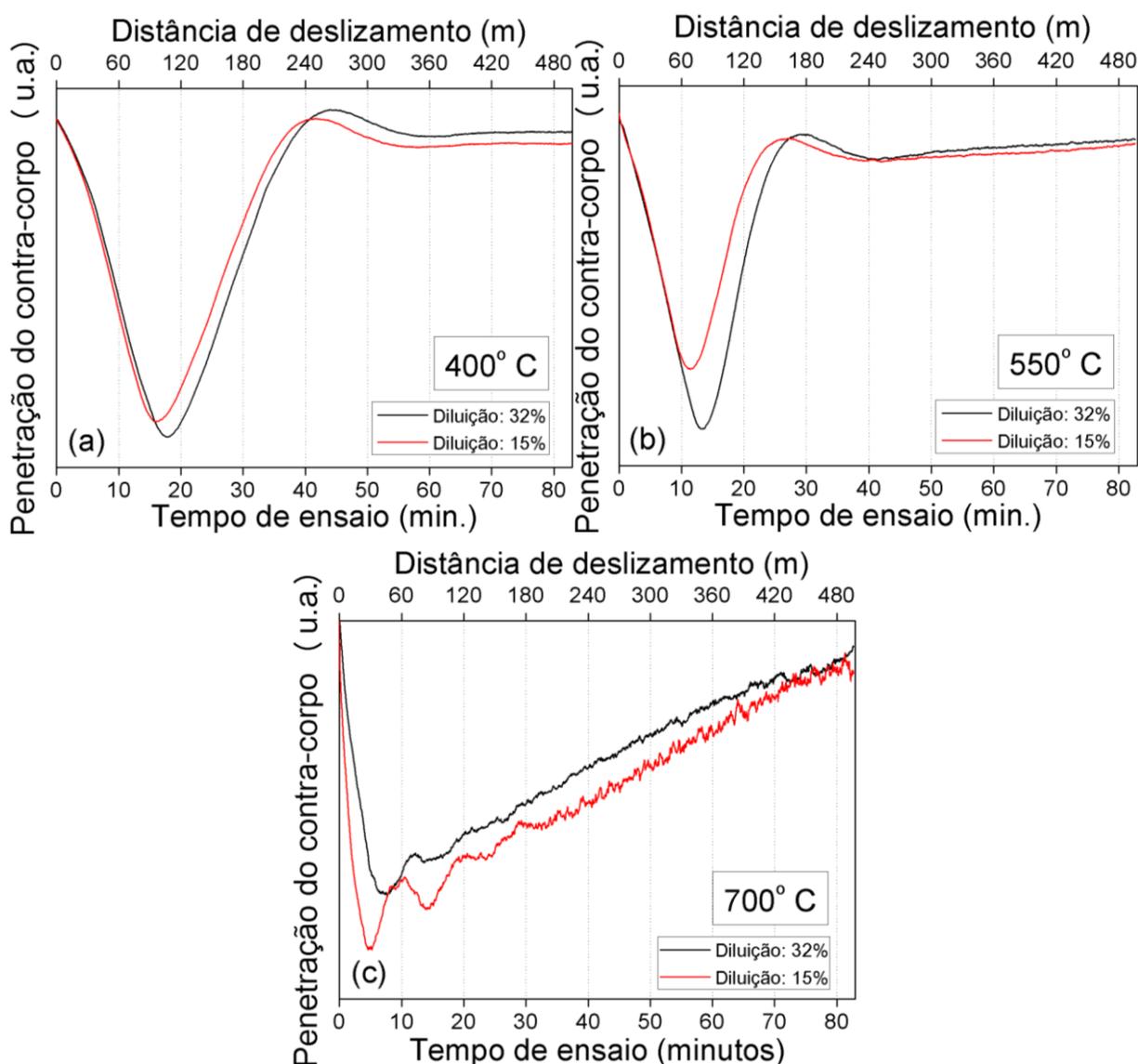


Figura 27. Penetração do contra corpo em função do tempo de ensaio: (a) 400; (b) 550; e (c) 700°C

Essa transição no regime de desgaste pode ser explicada, considerando que no início do deslizamento a área de contato entre a esfera e o revestimento é muito pequena, logo a pressão de contato é alta, sob essas condições o regime de desgaste

severo, caracterizado por extensa deformação plástica e geração de grandes debris, ocorre. À medida que a esfera penetra no contra corpo, a área de contato aumenta e pressão de contato diminui, com isso o regime brando é estabelecido (QUINN, 1983).

Em todos os revestimentos observa-se um ponto de inflexão na curva da penetração em função do tempo de ensaio (Figura 27), após o qual, a penetração retrocede até, aproximadamente, o plano de referência. Esse comportamento é associado, principalmente, com a transferência de material do corpo (revestimentos) para o contra corpo (esfera). A Figura 28 mostra a adesão sobre a esfera.

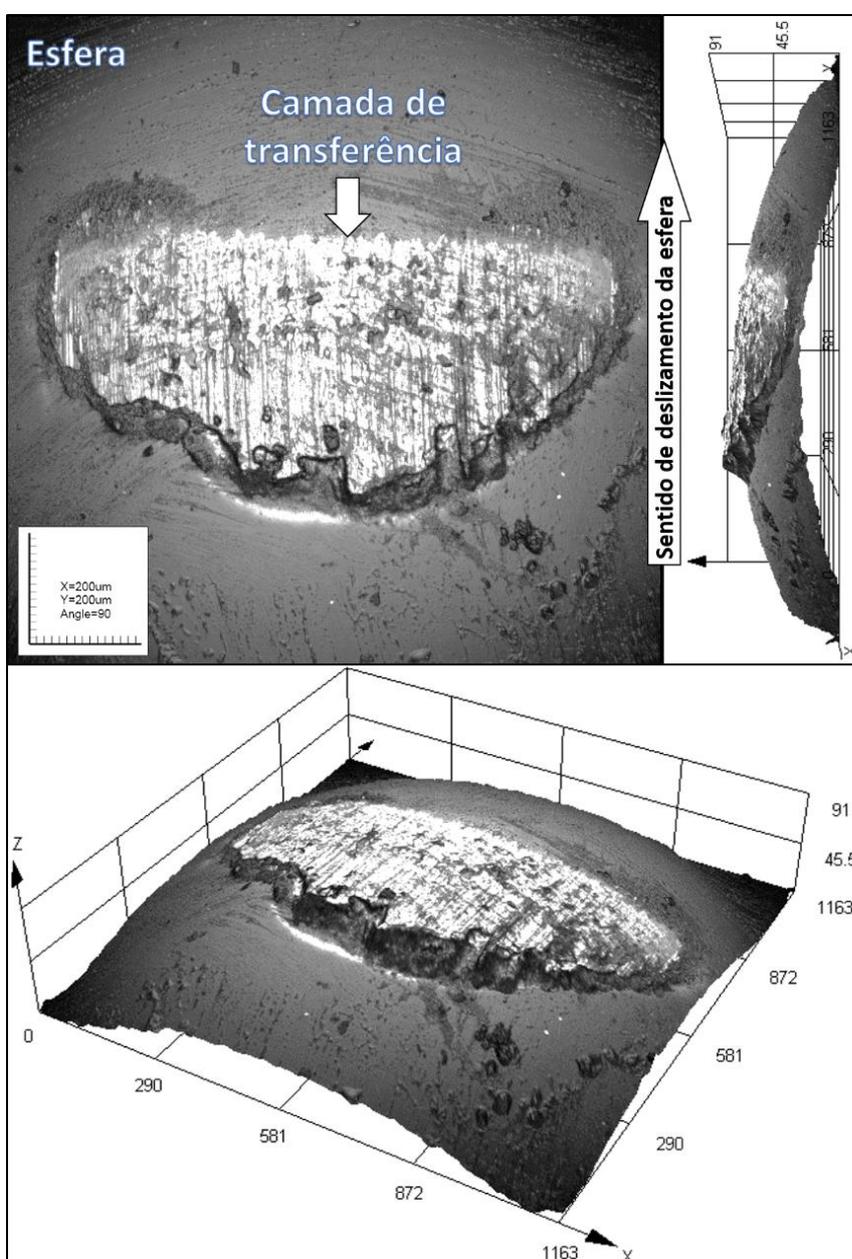


Figura 28. Topografia obtida por microscopia confocal: camada de transferência aderida à esfera

O tempo de ensaios para inflexão da curva é inversamente proporcional a temperatura de ensaio, isto é, ocorre mais rapidamente para temperatura maiores. Esse comportamento pode estar relacionado com a redução da resistência mecânica do material (dureza) com o aumento da temperatura, como reportado por Zikin et al., (2013), Figura 29.

Interessante notar que o retorno do contra corpo ao plano de referência ocorre mais rapidamente a 400 e 550° C, enquanto que a 700° C, ocorre continuamente até o final do ensaio. A 700° C, ocorre uma redução significativa na resistência dos revestimentos (Figura 29) e, provavelmente, do material transferido para esfera. Em função da redução na resistência, a camada de transferência pode ter maior dificuldade em se estabilizar sobre a esfera.

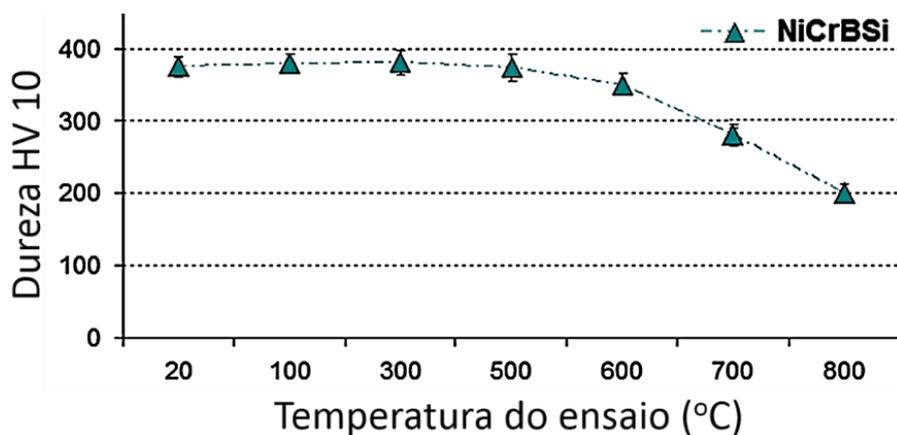


Figura 29. Efeito da temperatura sobre a dureza dos revestimentos (*in-situ*)

Fonte: Zikin et al., (2013)

Os mecanismos de desgaste predominantes, considerando a fratura e o coeficiente de atrito médio no regime permanente, são: adesivo; e abrasivo. Conforme apresentado no quadro da Figura 30.

O desgaste adesivo pode ter ocorrido devido o contato direto entre a esfera e o revestimento ou deslocamento da tribocamada. Já o desgaste abrasivo, em função de asperidades da esfera ou debrís que permanecem na trilha atuando como agentes abrasivos, principalmente na configuração esfera sobre disco, em que a geometria côncava da trilha dificulta a remoção dos debrís (Figura 31a) e a esfera tende a arrastar/comprimir os debrís pela trilha, conforme modelo apresentado na Figura 31b.

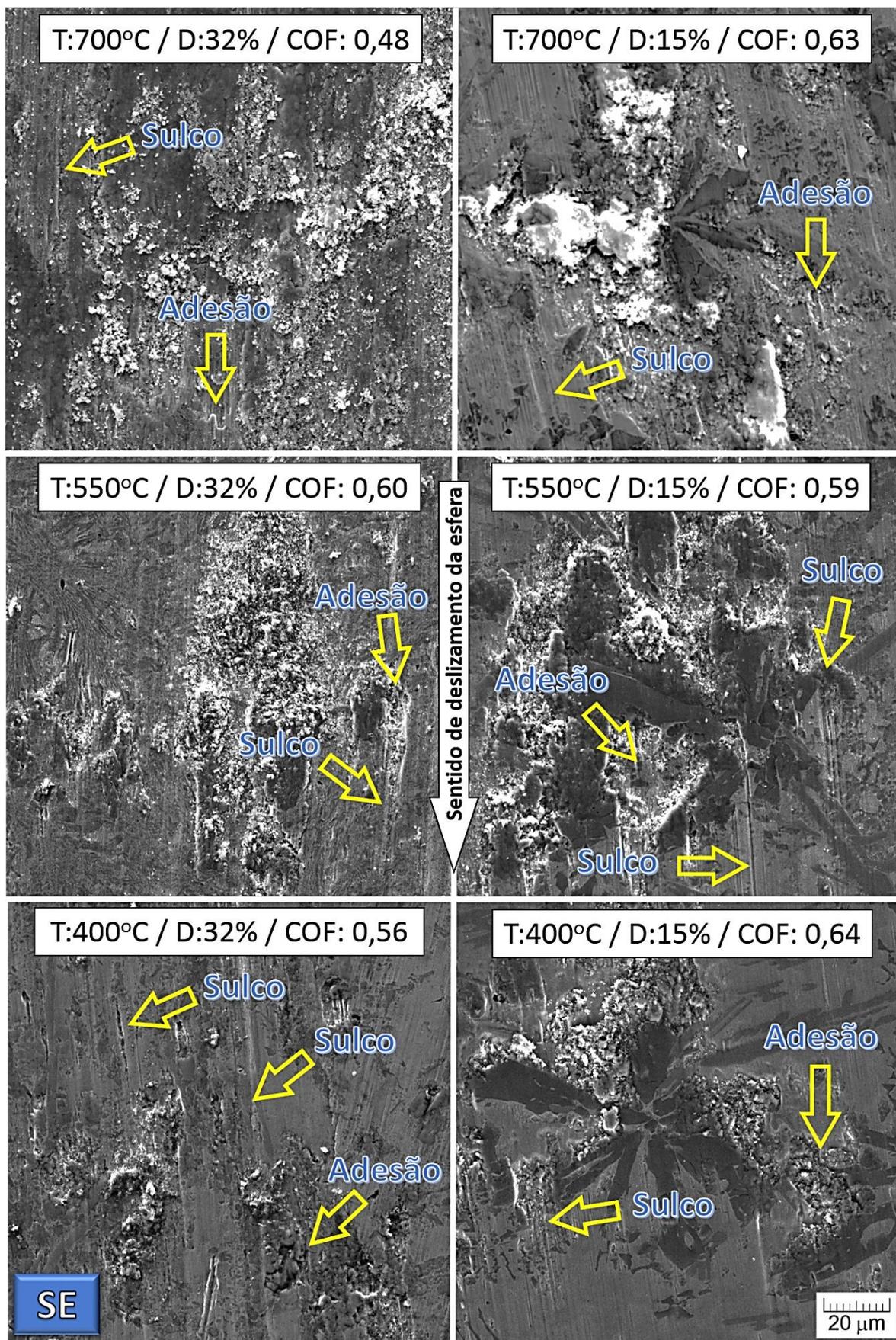


Figura 30. Imagem obtidas por MEV-SE: fraturas no centro das trilhas de desgaste

Nota: Coeficiente de atrito médio (COF) no regime permanente (média após 70 minutos de ensaio)

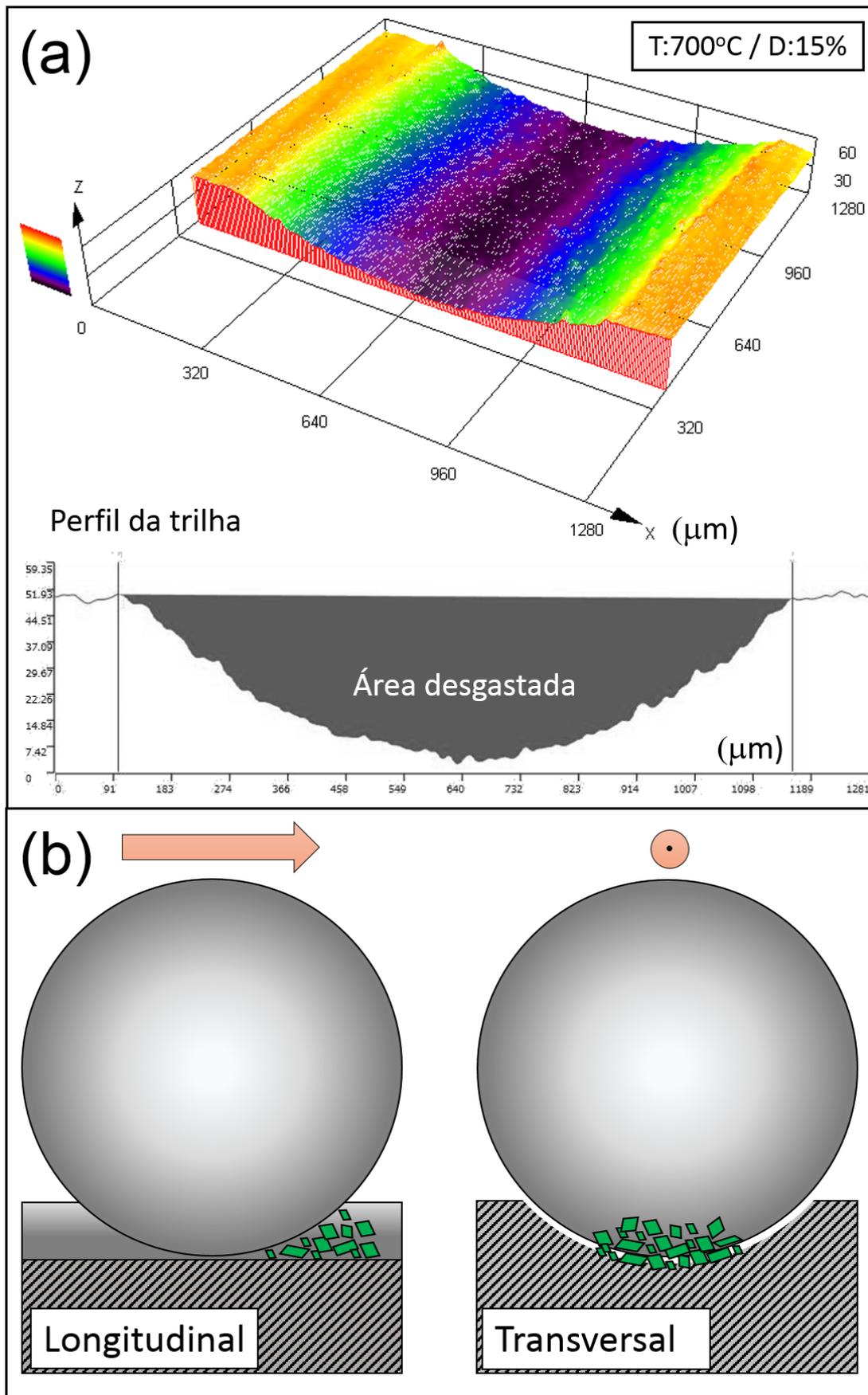


Figura 31. (a) Topografia da trilha de desgaste obtida por microscopia confocal e (b) modelo proposto para o comportamento dinâmico dos debrís para o contra corpo esférico

Um comportamento interessante, observado principalmente nos revestimentos com 15%, nos quais ocorreu a formação dos boretos Cr_5B_3 (estrelares), é a ocorrência de desgaste adesivo antes e abrasivo após os a passagem da esfera sobre esses boretos (considerando o sentido de deslizamento da esfera).

Conforme modelo hipotético apresentado na Figura 32, quando à esfera se aproxima do boreto ocorre um aumento da pressão de contato, devido à restrição causada pelo boreto, e em função disso, ocorre a adesão de uma porção do material da matriz sobre a esfera. O material deformado a frente da esfera atua como uma cunha, empurrando a esfera para cima (pile-up - Dey et al., (2011)). Então, a porção de material aderido à esfera tende a ser arrancada da matriz, causando desgaste adesivo. O desgaste abrasivo, observado após a esfera passar sobre os boretos, ocorre devido a fragmentação dos boretos. Esses fragmentos, de elevada dureza, são arrastados pela trilha, promovendo sulcamento ou micro corte direcional.

Complementando a caracterização, foi avaliada a morfologia e composição química dos debris (Figura 33). Para todos os ensaios, os debris apresentaram grande dispersão de morfologia e tamanho. É esperado que os debris tenham morfologia diferente em função do momento em que foram gerados, por exemplo, espera-se que um debri gerado no regime severo tenha a seja maior que um debri gerado no regime moderado. De forma geral os debris são constituídos de óxidos metálicos e extremamente frágeis, em muitos casos a própria manipulação fragmentou as partículas. Como esperado, os debris provenientes dos revestimentos com maior diluição, são mais ricos em Fe.

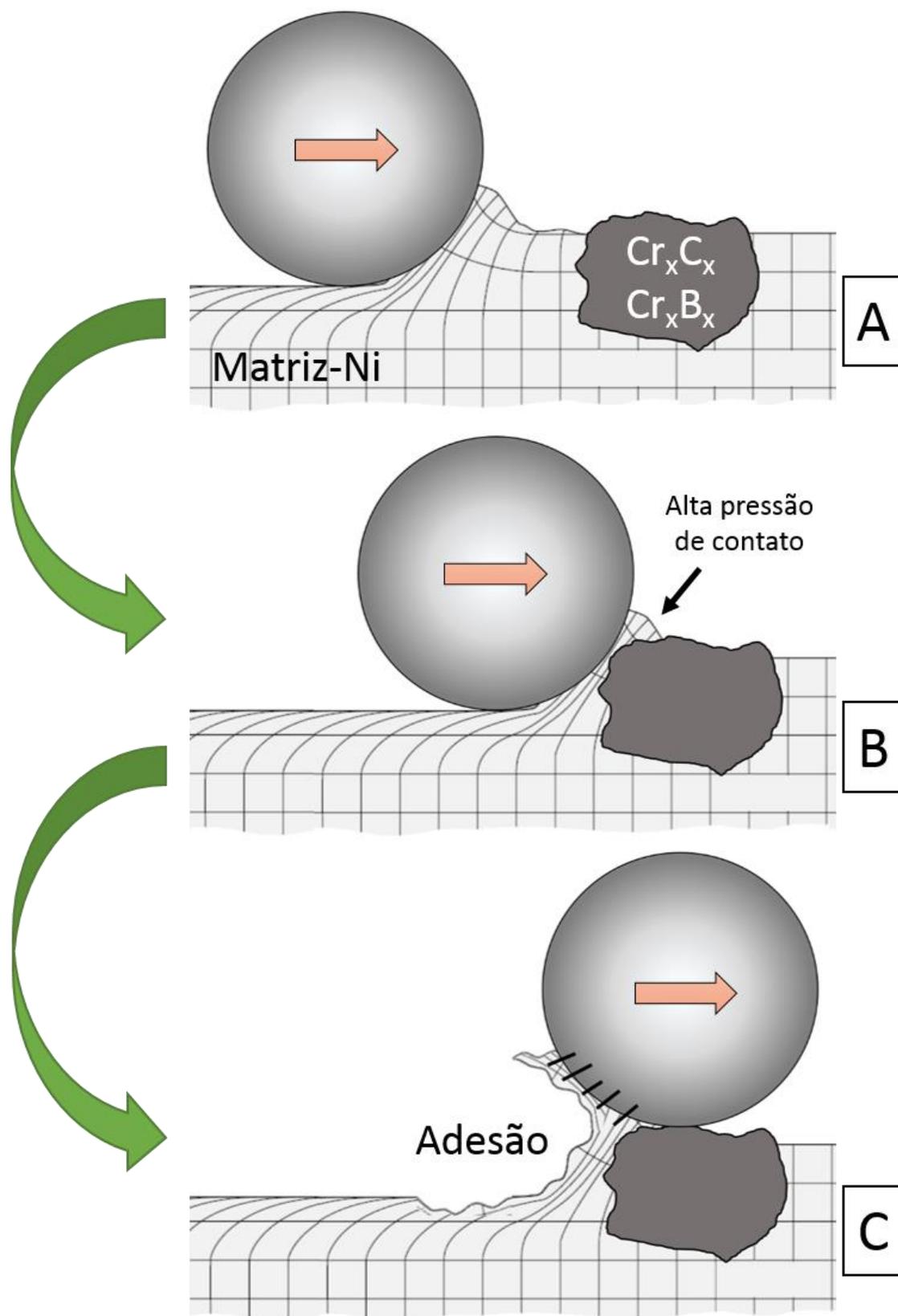


Figura 32. Modelo proposto para o desgaste adesivo adjacente aos carbonetos/boretos

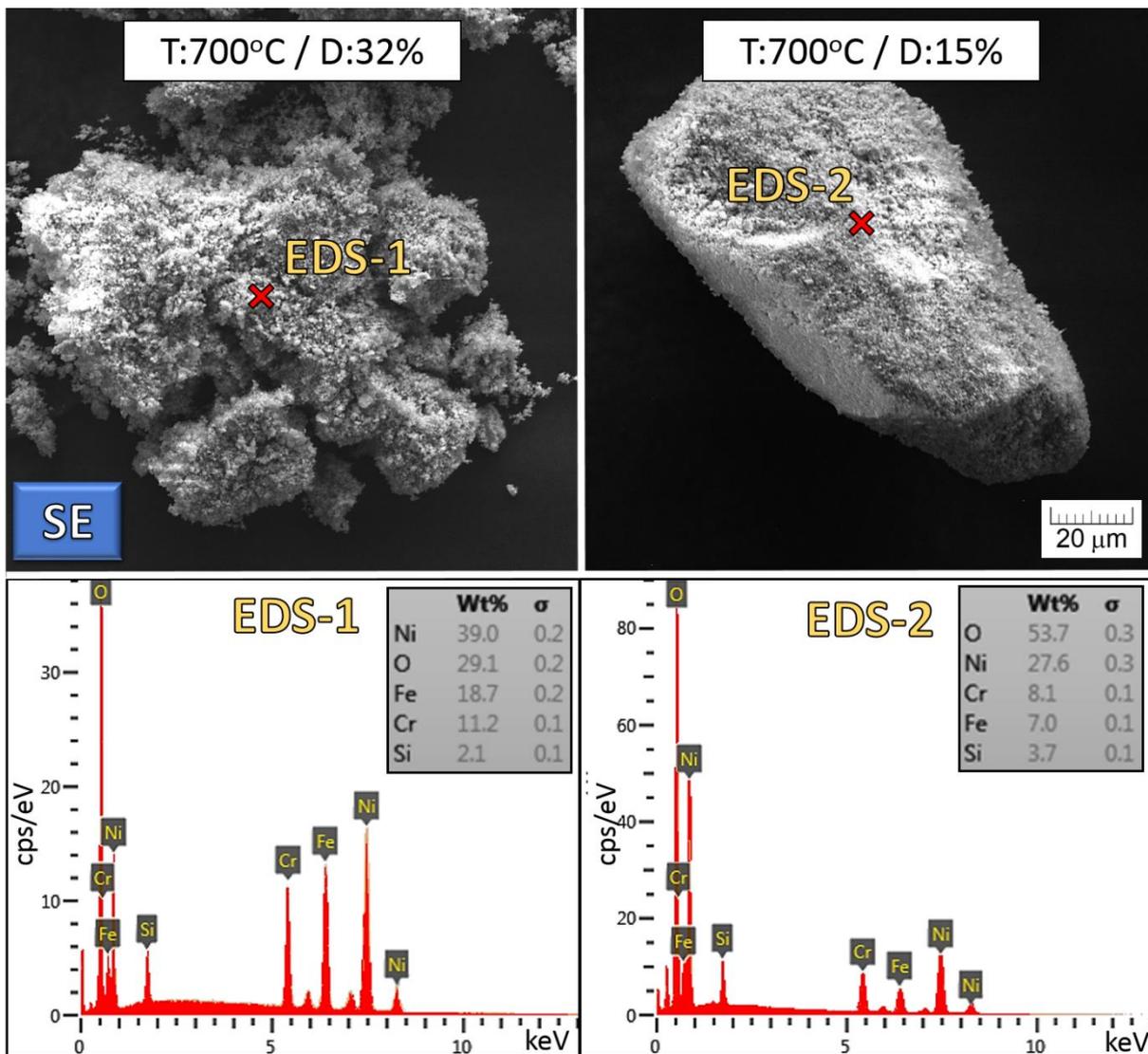


Figura 33. Imagem obtida por MEV-SE: morfologia dos debris e composição química (EDS)

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho avaliou-se o efeito da diluição sobre a microestrutura e o comportamento tribológicos em elevadas temperaturas da liga NiCrSiBC processada por PTA sobre AISI 304. Para as condições testadas e resultados apresentados, conclui-se que a diluição tem efeito significativo sobre a microestrutura e comportamento tribológico em elevadas temperaturas, de modo que:

- ✓ A microestrutura foi fortemente influenciada pelo teor de Fe nos revestimentos, principalmente em relação aos boretos. A dureza dos revestimentos reduziu com o aumento da diluição (aumento do teor de Fe) devido a redução na fração volumétrica e o tamanho dos boretos de Cr;
- ✓ O comportamento tribológico foi determinado pelo efeito combinado da diluição e temperatura de ensaio. A diluição modifica a resistência à oxidação e o tipo de óxido formado; a temperatura determina a quantidade de oxidação e ambos influenciam a formação de elementos interfaciais. Com o aumento da temperatura, os revestimentos com maior diluição apresentaram melhor desempenho devido a formação de uma tribocamada compacta que cobre grande parte da trilha de desgaste. Esse comportamento está relacionado com a menor resistência a oxidação dos revestimentos com maior diluição e teor de Fe, o que leva a uma maior geração de debris e pode ser traduzido em maior quantidade de matéria prima para formação da tribocamada;
- ✓ Ocorreram variações de mecanismo desgaste em função da diluição. No revestimento com 15%, no qual foram identificados boretos Cr_5B_3 (estrelares), ocorreu desgaste adesivo antes e abrasivo após os a passagem da esfera sobre os boretos (considerando o sentido de deslizamento). Quando a esfera se aproxima do boreto ocorre um aumento da pressão de contato, devido à restrição causada pelo boreto, e em função disso, ocorre a adesão de uma porção do material da matriz sobre a esfera, promovendo desgaste adesivo. O desgaste abrasivo, após a passagem da esfera sobre o boreto, tem três causas: fragmentação dos boretos; asperezas na esfera; e o material aderido sobre a esfera.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se para trabalhos futuros:

- ✓ Correlacionar à resistência a oxidação com a fração da trilha coberta por tribocamada;
- ✓ Realizar ensaios tribológicos utilizando corpo e contra corpo do mesmo material, com diferentes níveis de diluição, objetivando simular uma aplicação prática.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **G99-05**: Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6507**: Ensaio de dureza Vickers. 1 ed. Sp, 2008.

BOND, D; D'OLIVEIRA, A. S. C. M. Effect of Current and Atomized Grain Size Distribution on the Solidification of Plasma Transferred Arc Coatings. *Materials Research*, v15, p.770-774, 2012

BRUNETTI, C. **Intermatálicos NiAl processados in-situ por plasma com arco transferido: efeto da diluição nas propriedades e no comportamento tribológico**. [s.l.] UFPR, 2012.

CHANDRAN, S.; VINAYAK, S. Effect of substrate dilution on corrosion of colmonoy-6 weld overlays in nitric acid. **International Journal of ...**, v. 6, n. 3, p. 199–212, 2011.

DAS, C. R. et al. Effects of dilution on microstructure and wear behaviour of NiCr hardface deposits. **Materials Science and Technology**, v. 23, n. 7, p. 771–779, jul. 2007.

DAVIS, J. R. **Surface engineering**: For corrosion and wear resistance. Ohio: Asm International, Metaterials Park, 2001.

DEY, S. K. et al. Ultra-mild wear mechanisms of Al–12.6wt.% Si alloys at elevated temperature. **Wear**, v. 271, n. 9-10, p. 1842–1853, jul. 2011.

DONACHIE, M. J.; DONACHIE, S. J. **SUPERALLOYS**: A Technical Guide. 2. ed. Ohaio: ASM International, Metals Park, 2002.

DUPONT, J.; KUSKO, C. Technical note: Martensite formation in austenitic/ferritic dissimilar alloy welds. **WELDING JOURNAL-NEW YORK-**, 2007.

FERNANDES, F.; CAVALEIRO, A.; LOUREIRO, A. Oxidation behavior of Ni-based coatings deposited by PTA on gray cast iron. **Surface and Coatings Technology**, v. 207, p. 196–203, ago. 2012.

GAHR, ZUM - **Microstructure and Wear Of Materials**. Elsevier, 1ºed, 1987

GARCIA, A. **Solidificação**: Fundamentos e Aplicações. SP: Unicamp, 2007

GOMES, R. J. N. **EFEITO DA TEMPERATURA NA RESISTÊNCIA AO DESGASTE DE LIGAS A BASE DE COBALTO**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná UFPR, 2012.

GURUMOORTHY, K. et al. Microstructural aspects of plasma transferred arc surfaced Ni-based hardfacing alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 456, n. 1-2, p. 11–19, maio 2007.

HEMMATI, I. Evolution of microstructure and properties in laser cladding of a Ni-Cr-B-Si hardfacing alloy. **Contact Mechanics and ...**, 2011.

HEMMATI, I. **Laser-deposited metallic coatings: processing, characterization, alloy development**. [s.l.] Universidade de Groningen, 2013.

HEMMATI, I. et al. Microstructure and Phase Formation in a Rapidly Solidified Laser-Deposited Ni-Cr-B-Si-C Hardfacing Alloy. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 45, n. 2, p. 878–892, 25 set. 2013.

HEMMATI, I.; OCELÍK, V.; DE HOSSON, J. T. M. Dilution effects in laser cladding of Ni–Cr–B–Si–C hardfacing alloys. **Materials Letters**, v. 84, p. 69–72, out. 2012.

JIANG, J.; STOTT, F. H.; STACK, M. M. A mathematical model for sliding wear of metals at elevated temperatures. **Wear**, v. 183, p. 20–31, 1995.

JIANG, J.; STOTT, F. H.; STACK, M. M. The role of triboparticulates in dry sliding wear. v. 31, n. 5, p. 245–256, 1998.

KAUL, R. et al. LASER CLADDING OF AUSTENITIC STAINLESS STEEL WITH NICKEL BASE HARDFACING ALLOY. v. 19, n. 4, p. 269–273, 2003.

KESAVAN, D.; KAMARAJ, M. The microstructure and high temperature wear performance of a nickel base hardfaced coating. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 24, p. 4034–4043, set. 2010.

KESAVAN, D.; KAMARAJ, M. Influence of aging treatment on microstructure, wear and corrosion behavior of a nickel base hardfaced coating. **Wear**, v. 272, n. 1, p. 7–17, out. 2011.

KOU, S. **Welding metallurgy**. 2. ed. NY: John Wiley & Sons, 2002.

KOU, S.; YANG, Y. Fusion-boundary macrosegregation in dissimilar-filler welds. **WELDING JOURNAL-NEW YORK-**, p. 303–312, 2007.

LANCASTER, J. F. **Metallurgy of Welding**. 6. ed. UK: Woodhead, 1999.

NAVAS, C. et al. Abrasive wear behaviour of laser clad and flame sprayed-melted NiCrBSi coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 24, p. 6854–6862, ago. 2006.

OCELÍK, V. et al. Elimination of Start/Stop defects in laser cladding. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 8-9, p. 2403–2409, jan. 2012.

PAUSCHITZ, A.; ROY, M.; FRANEK, F. Mechanisms of sliding wear of metals and alloys at elevated temperatures. **Tribology International**, v. 41, p. 584–602, 2008.

QUINN, T. Review of oxidational wear: part I: the origins of oxidational wear. **Tribology International**, p. 257–271, 1983.

RAMACHANDRAN, C. S. et al. Dry sliding wear behaviour of plasma transferred arc hardfaced colmonoy surface. **Surface Engineering**, v. 25, n. 6, p. 440–448, ago. 2009.

RAMASUBBU, V. et al. Effect of dilution on GTAW Colmonoy 6 (AWS NiCr–C) hardface deposit made on 316LN stainless steel. **Materials Science and Technology**, v. 27, n. 2, p. 573–580, fev. 2011.

REINALDO, P. R.; D'OLIVEIRA, A. S. C. M. NiCrSiB Coatings Deposited by Plasma Transferred Arc on Different Steel Substrates. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 22, n. 2, p. 590–597, 29 jun. 2012.

REIS, R. P.; SCOTTI, A. **Fundamentos e prática da soldagem a plasma**. SP: Artibler, 2007

VILAR, R. **Laser surface modification of steel and cast iron for corrosion resistance**: Laser surface modification of alloys for corrosion and erosion resistance. Cambridge: Woodhead, 2012

SMITH, F. W. **Structure and properties of engineering alloys**. 2. ed. Ny: Mcgraw-hill, 1993.

STOTT, F. High-temperature sliding wear of metals. **Tribology International**, v. 35, n. 8, p. 489–495, 2002.

STOTT, F. H.; JORDAN, M. P. The effects of load and substrate hardness on the development and maintenance of wear-protective layers during sliding at elevated temperatures. **Wear**, v. 250-251, n. PART 1, p. 391–400, 2001.

SUDHA, C. et al. Microchemical and microstructural studies in a PTA weld overlay of Ni–Cr–Si–B alloy on AISI 304L stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 10, p. 2103–2112, fev. 2008.

SULZER - METCO. **Representação do Processo PTA**. 2012. Disponível em: <www.sulzer.com>

VARDAVOULIAS, M. The role of hard second phases in the mild oxidational wear mechanism of high-speed steel-based materials. **Wear**, v. 73, p. 105–114, 1994.

ZHANG, H. et al. Laser cladding of Colmonoy 6 powder on AISI316L austenitic stainless steel. **Nuclear Engineering and Design**, v. 240, n. 10, p. 2691–2696, out. 2010.

ZIKIN, A. et al. High temperature wear of cermet particle reinforced NiCrBSi hardfacings. **Tribology International**, v. 68, p. 45–55, dez. 2013.

WALLCOLMONOY. **Colmonoy-6**. Disponível em: <<http://www.wallcolmonoy.com/>>. Acesso em: 15 jun. 2013.

APÊNDICES

APÊNDICE 1 – Seleção de parâmetros de deposição

Os parâmetros de deposição foram selecionados considerando além da diluição, a integridade e aspectos geométricos dos revestimentos. Os parâmetros dos testes preliminares são sumarizados na Tabela 11, enquanto que as características gerais dos revestimentos na Tabela 12 e no quadro da Figura 34.

O revestimento (a) não foi aprovado porque apresentou falta de fusão e largura insuficiente para os ensaios tribológicos, então, para resolver a falta de fusão, a corrente de soldagem foi aumentada, cordão (b), mas a largura ainda continuou insuficiente. Afim de aumentar a largura, a velocidade de deslocamento da tocha foi reduzida, cordão (c), com isso a largura necessária foi obtida, mas esse cordão apresentou falta de fusão. Por fim, a corrente de soldagem foi aumentada novamente, cordão (d), e o problema da falta de fusão foi resolvido. Esse cordão atendeu os pré-requisitos e com isso todas as deposições foram feitas com os mesmos parâmetros.

Tabela 11. Parâmetros de deposição utilizados nos testes preliminares

Dopósito	Corrente (A)	Velocidade de deslocamento (mm.s⁻¹)	Taxa de alimentação (g.min⁻¹)
(a)	130	100	17
(b)	150	100	17
(c)	150	60	17
(d)	180	60	17

Tabela 12. Características dimensionais dos depósitos

Depósito	Largura (mm)	Reforço (mm)	Penetração (mm)	Molhabilidade (°)
(a)	12	3	0,8	44
(b)	13,8	3,2	0,6	44
(c)	16	4	0,7	66
(d)	20	3,3 – 7*	1	45

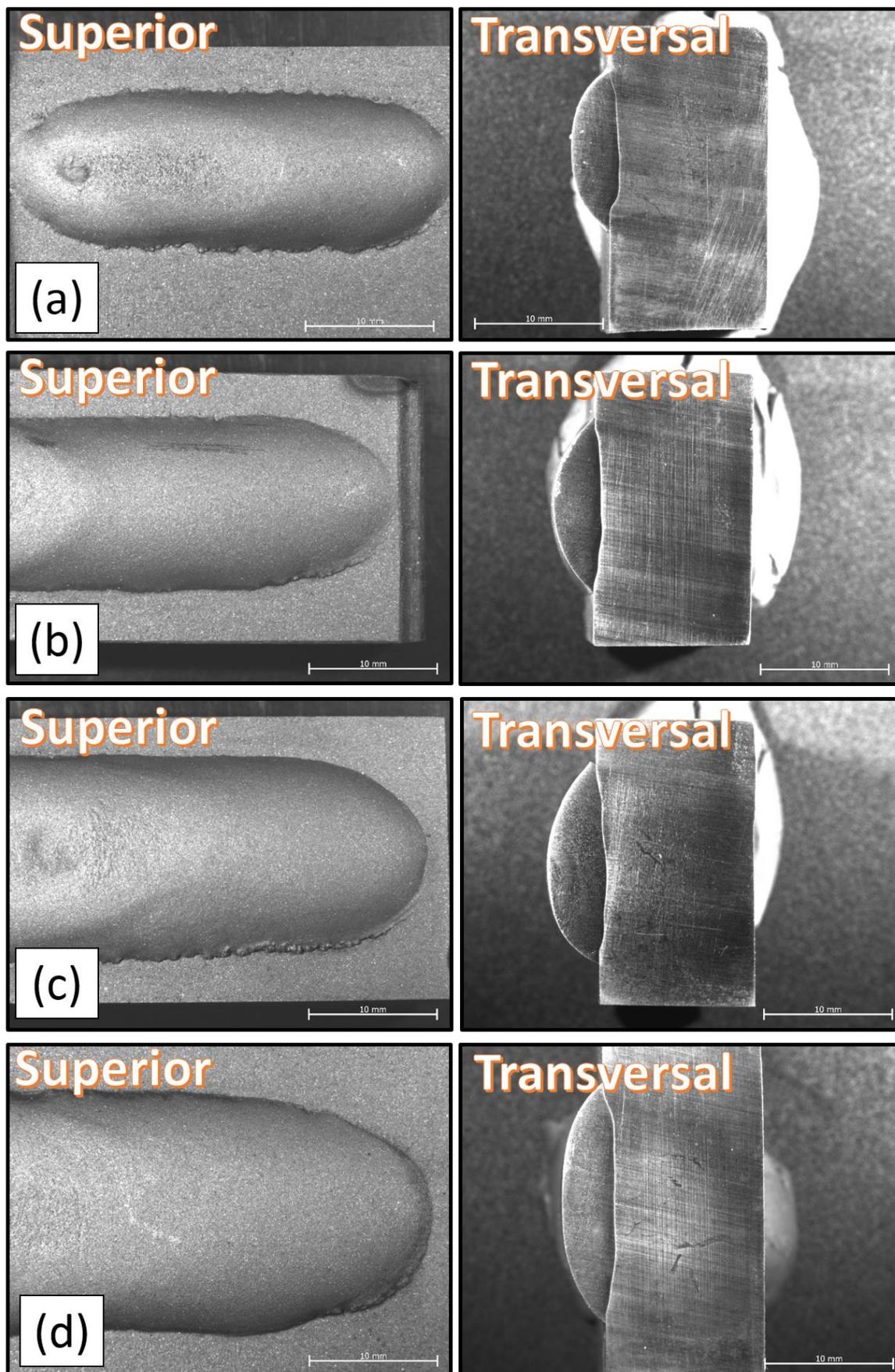


Figura 34. Macrografias obtidas por microscópio estereoscópio (lupa): vista superior e de topo dos revestimentos

APÊNDICE 2 – Paramêtros de rugosidade

Linha média

É a linha que divide o perfil de rugosidade tal que a soma das áreas acima é igual à soma das áreas abaixo, ao longo de um comprimento de medição.

Parâmetros de rugosidade 2D: Ra(CLA); Rq (RMS) e; Rz

O parâmetro Ra representa o valor médio aritmético de todos os desvios do perfil de rugosidade da linha média. O Ra é o parâmetro mais usado, aplicável a maioria dos processos de fabricação e quase todos equipamentos apresentam esse parâmetro. Entretanto esse parâmetro não faz nenhuma distinção entre picos e vales pico, assim uma das principais desvantagens do Ra é que ele pode dar valores idênticos para superfícies totalmente diferentes, conforme mostrado da Figura 35. O problema com o “efeito médio” do Ra pode ser corrigido através da aplicação da raiz média quadrática, Rq (RMS), uma vez que esse parâmetro é ponderado pelo quadrado das duas alturas (picos e vales).

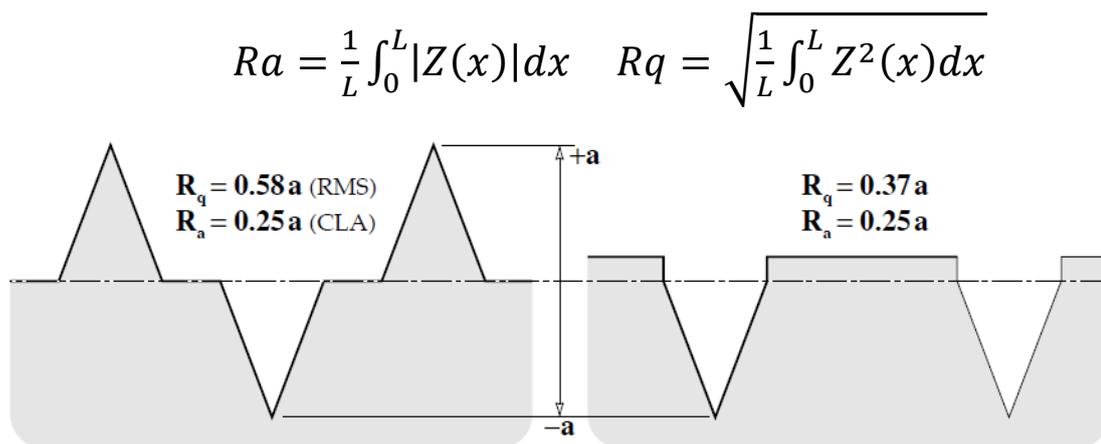


Figura 35. Parâmetros de rugosidade 2D Ra e Rq

Fonte: Stachowiack e Batchalor, 2001

O parâmetro Rz representa a altura máxima do perfil da rugosidade, isto é a soma entre os cinco maiores picos e vales dividido por cinco.

Parâmetros de rugosidade 3D: Sa; Sq e; Sz

Os parâmetros de rugosidade 3D Sa, Sq e Sz são expansões dos parâmetros 2D Ra, Rq e Rz, conforme apresentado na Figura 36. Pelo fato dos parâmetros 3D avaliarem uma área, ao invés de uma linha, podem ser considerados mais representativos.

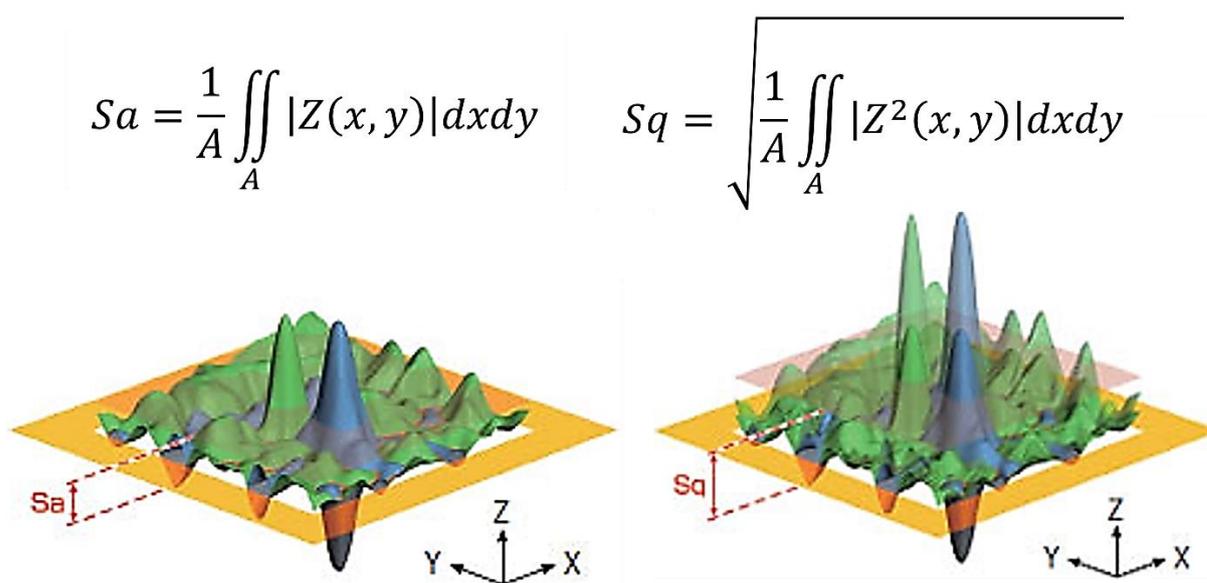


Figura 36. Parâmetros de rugosidade 3D Sa e Sq

Fonte: Olympus

Parâmetros estatísticos: coeficiente de simetria (Ssk) e de achatamento (Ssu)

Os parâmetros Ssk e Ssu fornecem informações sobre a topografia com base da distribuição de frequências, conforme apresentado nas Figura 37 e Figura 38. Para uma superfície Gaussiana, que apresenta uma distribuição de alturas (picos e vales) simétrica em relação ao plano médio, os coeficientes de simetria e de achatamento (curtose) são 0 e 3 respectivamente.

Conforme mostrado na Figura 37, um fator de assimetria positivo, resulta de uma superfície com picos agudos (maior área de vales). Por outro lado, com assimetria negativa os picos são achatados e os vales são agudos (superfície desgastada).

Complementando o coeficiente de simetria o coeficiente de achatamento (curtose) fornece informações sobre picos ou vales atípicos (outliers) e sobre a

geometria dos picos ou vales. Por exemplo, o Sku maior que 3 (leptocúrtica) indica uma distribuição de frequências com poucos *outliers* e com picos/vales agudos. Já Sku menor que 3 (platicúrtica) indica a presença de *outliers* e geometria com picos e vales arredondados, conforme mostrado nas Figura 37 e Figura 38.

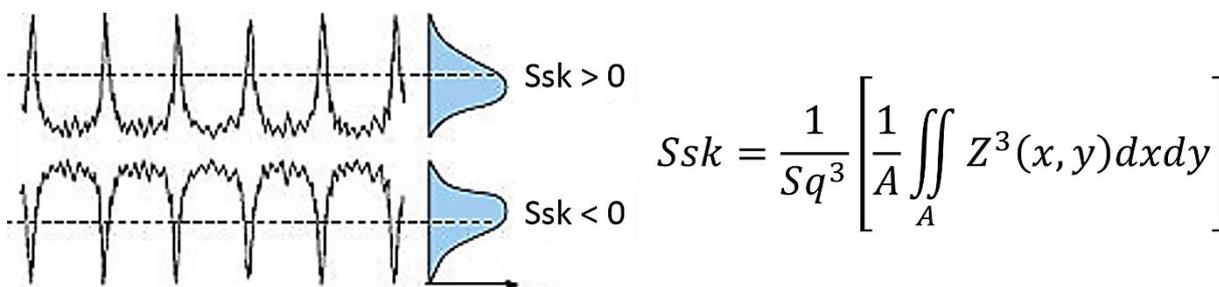


Figura 37. Coeficiente de simetria – Ssk

Fonte: Olympus

Nota: Adaptado do parâmetro Rsk (2D)

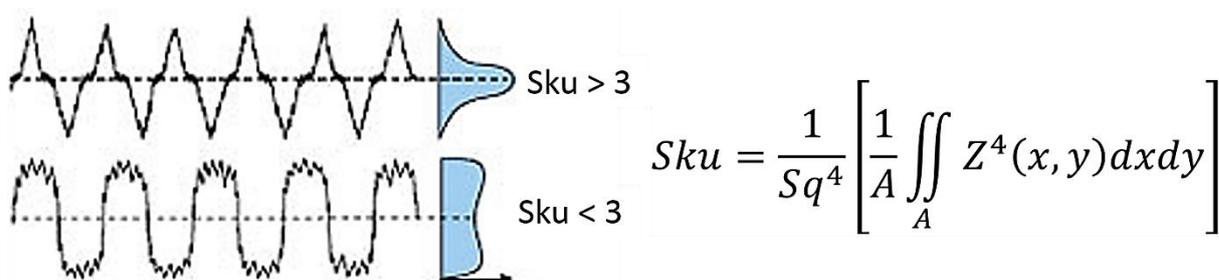


Figura 38. Coeficiente de achatamento – Sku , curtose

Fonte: Olympus

Nota: Adaptado do parâmetro Rsu (2D)

APÊNDICE 3 – Topografia dos corpos de prova

Considerando que no desgaste por deslizamento, dentre outros, o contato entre as duas superfícies sólidas é discreto, isto é, ocorre em pontos de contato individuais (asperezas), entende-se que a topografia tem um papel importante no entendimento das propriedades tribológicas de uma superfície. Então antes da realização dos ensaios tribológicos foi feita a caracterização da topografia da superfície.

As medições de rugosidade foram realizadas numa área referente a um quadrado com lado de 650 μm , utilizando uma lente objetiva de 20x, filtro gaussiano e *cut-off* de 0,8 mm.

Em função da usinagem das amostras, era esperado que ocorresse um direcionamento da superfície (sulcos) no sentido da retificação. Conforme apresentado na Tabela 13, o perfil de rugosidade (2D) perpendicular aos sulcos seja diferente do perfil de rugosidade alinhado com os sulcos. O mapa de topografia, Figura 39, juntamente com os parâmetros de rugosidade 3D, Tabela 14, fornecem informações mais representativas sobre a topografia da superfície.

Utilizando os parâmetros estatísticos (3D) S_{ku} e S_{sk} , coeficiente de achatamento e de simetria respectivamente, observa-se que a distribuição de frequência é platicúrtica ($S_{ku} < 3$) com assimetria negativa ($S_{sk} < 0$), o que sugere que a superfície das amostras seja composta por picos e vales arredondados (perfil senoidal), condizente com o processo de retificação, que tende a amassar os picos.

Tabela 13. Parâmetros de rugosidade 2D

Direção do perfil de rugosidade em relação a direção de retificação	Ra (μm)	Rq (μm)	Rz (μm)
Perpendicular (90°)	1,02	1,24	6,06
Alinhado (0 ou 180°)	0,15	0,19	1,34

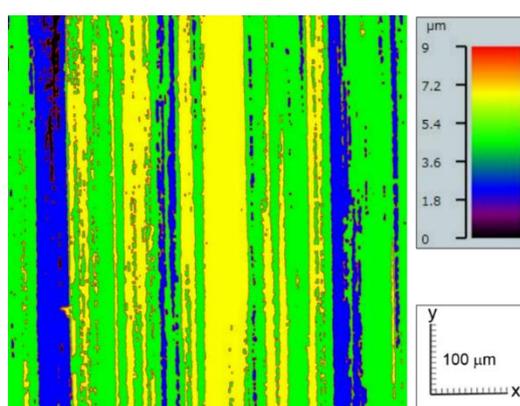


Figura 39. Topografia obtida por microscopia confocal da superfície da amostra antes dos ensaios

Tabela 14. Parâmetros de rugosidade 3D

Sa (μm)	Sq (μm)	Sz (μm)	S_{ku}	S_{sk}
1,03	1,27	9,03	2,66	-0,35

APÊNDICE 4 – Efeito indireto da exposição em elevadas temperaturas sobre a dureza dos revestimentos

Objetivando avaliar o efeito da exposição em elevadas temperaturas, foram realizados ensaios de dureza na superfície de topo das amostras após os ensaios tribológicos (avalição indireta). Para ambas diluições, foi observado um aumento da dureza dos revestimentos expostos a 550° C, Figura 40.

Análise de variância (ANOVA), com nível significância de 5% ($\alpha=0,05$), juntamente com o teste de Tukey, comprovaram que a dureza média dos revestimentos (1 e 2 camadas) expostos a 550° C é significativamente maior que as outras condições, como apresentado nas Tabela 15 e Tabela 16.

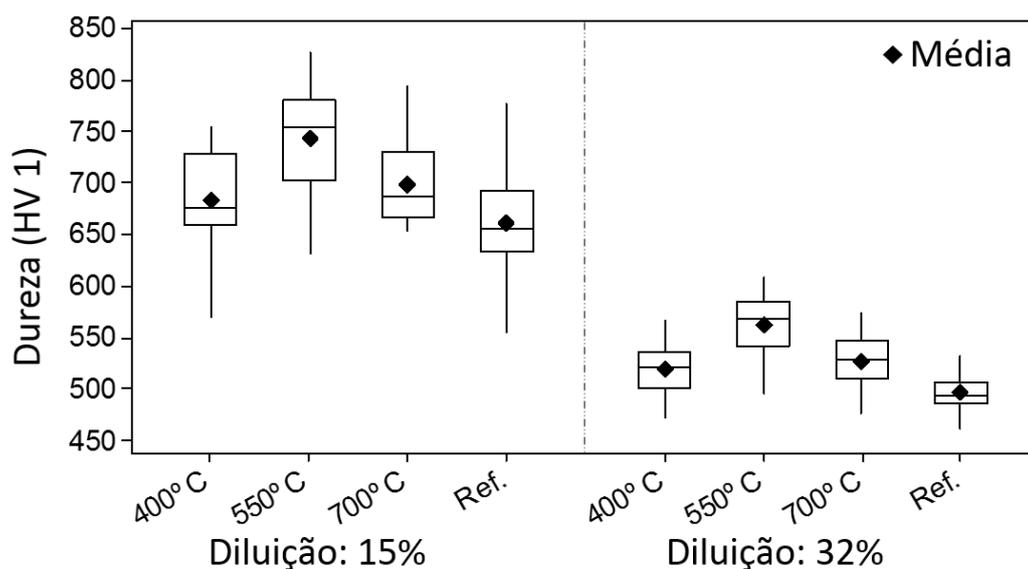


Figura 40. Efeito indireto da exposição a elevada temperatura sobre a dureza dos revestimentos

Tabela 15. Resultado do teste de Tukey para os revestimentos com 15% de diluição

Temperatura	N de medidas	Média	Agrupamento
550° C	25	743	A
700° C	25	699	A B
400° C	25	683	B
Ref.	25	662	B

Tabela 16. Resultado do teste de Tukey para os revestimentos com 32% de diluição

Temperatura	N de medidas	Média	Agrupamento
550° C	25	561,9	A
700° C	25	525,2	B
400° C	25	518,6	B C
Ref.	25	495,6	C

Esse comportamento é característico de um tratamento de envelhecimento. O aumento da dureza dos revestimentos expostos a 550° C pode ser explicado considerando que ocorreu precipitação. Entretanto não foram constatados novos picos nos padrões de difração.

Kesavan e Kamaraj, (2011) que realizaram um estudo semelhante, com a mesma liga, mas a 650° C, atribuíram esse comportamento a precipitação de finos carbonetos de Cr do tipo $Cr_{23}C_6$, porém o fenômeno não foi discutido, tampouco comprovado.

A fim de comprovar essa hipótese, foi realizada uma análise exploratória num calorímetro diferencial de varredura (DSC). Foi utilizada taxa de aquecimento e resfriamento de 10° C/min e amostra retirada do topo de revestimento com dimensões de 3 x 3 x 1 mm³. Os resultados mostram uma variação sutil no fluxo de calor, tanto no aquecimento quanto no resfriamento, próximo a 550° C, Figura 41. Entretanto testes mais detalhados são necessários para o entendimento do fenômeno.

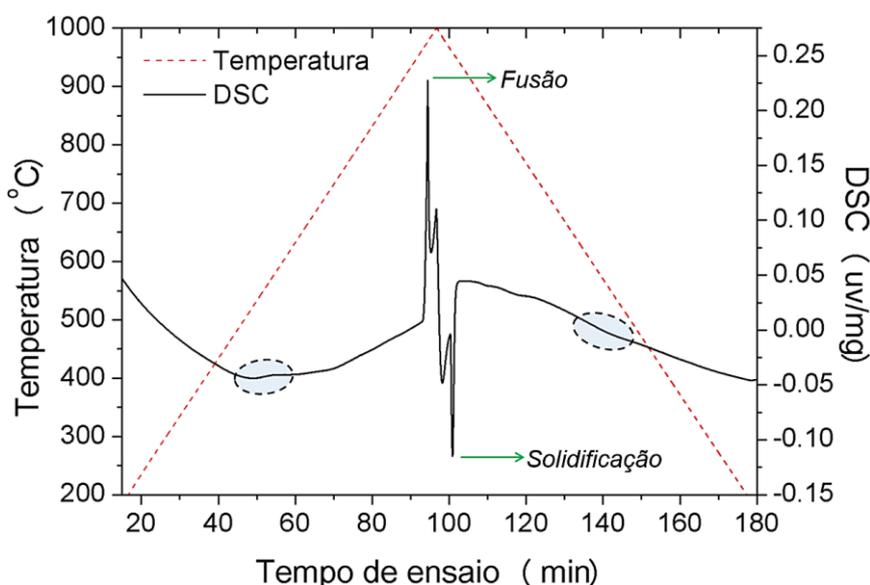


Figura 41. Calorimetria diferencial de varredura de uma amostra do revestimento com 2 camadas

APÊNDICE 5 – Difratogramas e cartas utilizadas

A região entre 35 e 55° foi selecionada como de interesse, pois foi nessa região que ocorreram as alterações mais significativas. Difratograma completo é apresentado na Figura 42; as cartas utilizadas na identificação das fases na Tabela 17

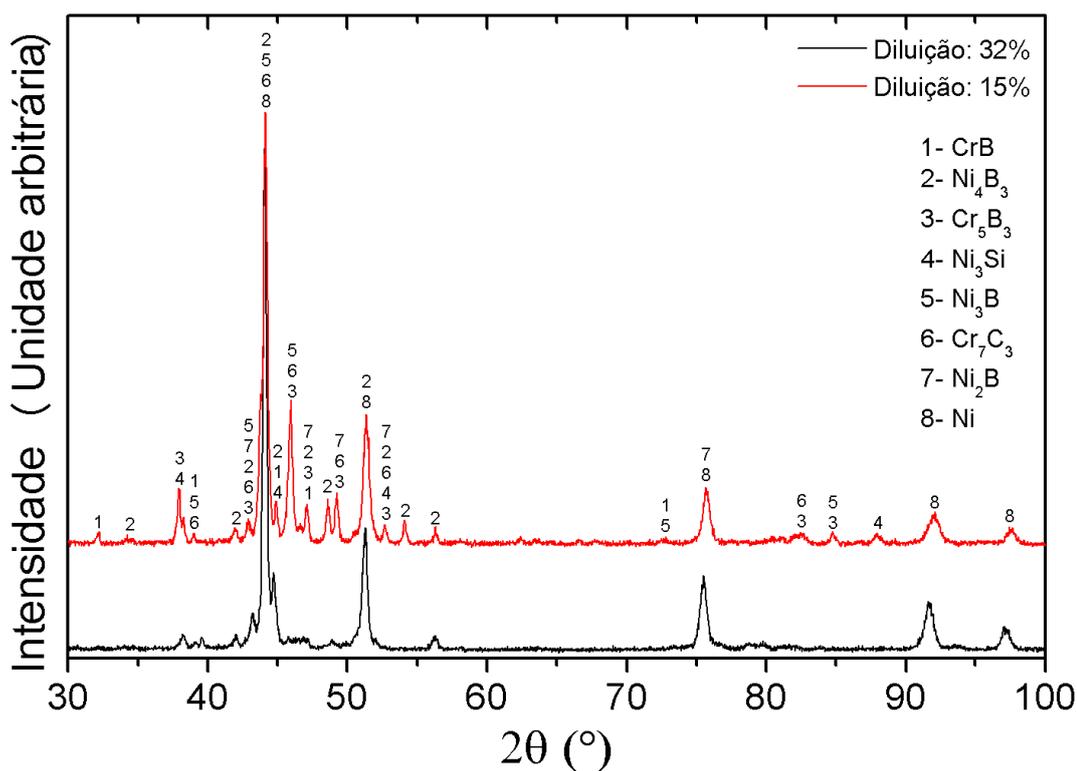


Figura 42. Difratograma: varredura completa

Tabela 17. Cartas utilizadas para identificação das fases cristalinas dos revestimentos

Compostos	Cartas
1 - CrB	PDF # 320277
2 - Ni ₄ B ₃	PDF #120417
3 - Cr ₅ B ₃	PDF # 320278
4 - Ni ₃ Si	PDF # 31048
5 - Ni ₃ B	PDF # 170335
6 - Cr ₇ C ₃	PDF # 361482
7- Ni ₂ B	PDF # 30883
8 -Ni	PDF # 40850

APÊNDICE 6 – Corpos de prova utilizados nos ensaios tribológico

A usinagem foi realiza em uma fresadora CNC, o que garantiu parâmetros de usinagem constantes e repetibilidade. Posteriormente, todas as amostras de uma mesmo grupo (1 ou 2 cordões) foram retificadas juntas, logo todas as amostras de uma mesmo grupo foram sujeitas as mesmas condições de retificação e consequentemente o mesmo acabamento e espessura. Aspecto das amostras, deposi de usinadas, na Figura 43

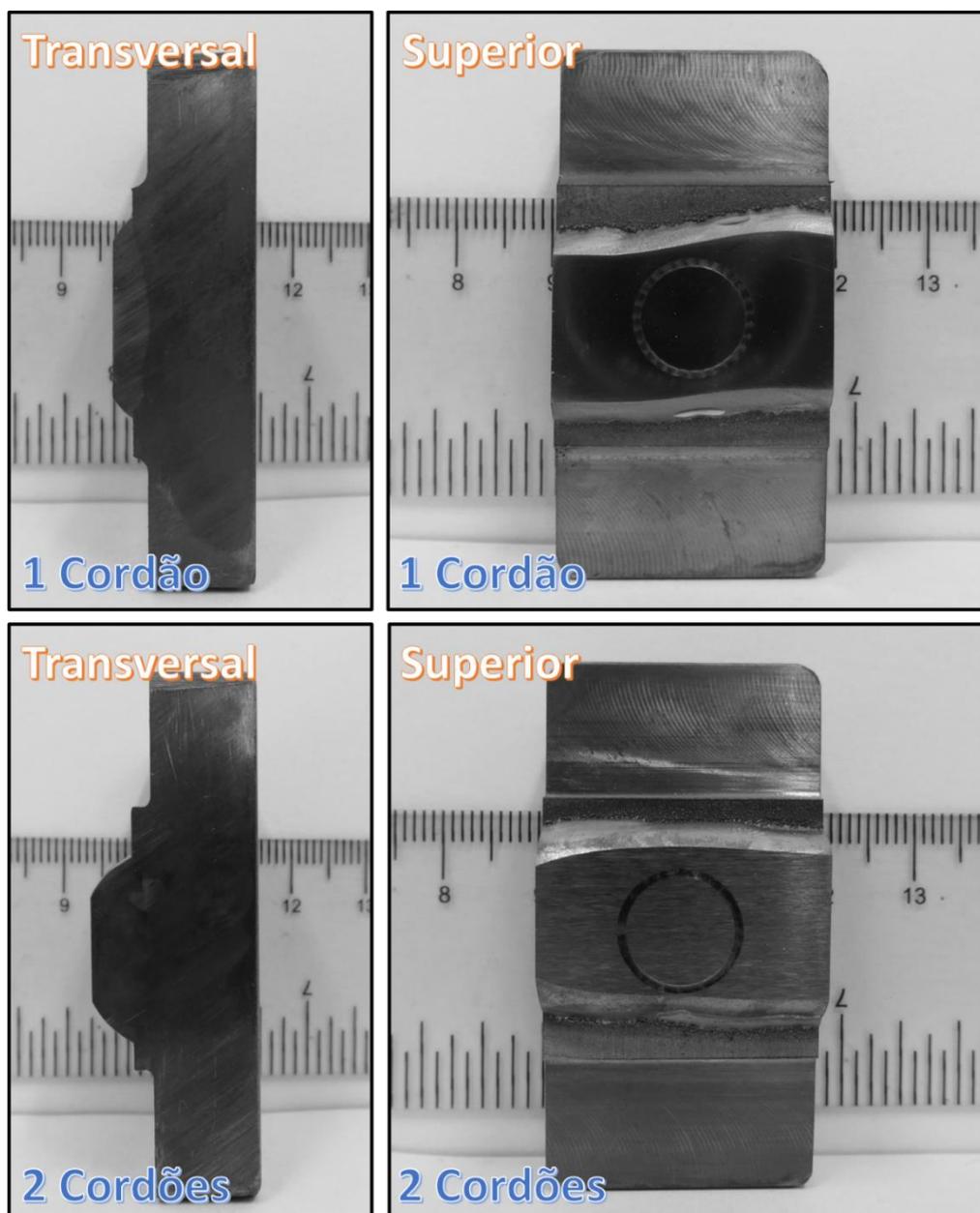


Figura 43. Corpos de prova utilizados nos ensaios tribológicos