

Karin Graf

**ESTABILIDADE A ALTA TEMPERATURA DE  
REVESTIMENTOS DE HASTELLOY C DEPOSITADOS  
POR PTA**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais. Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE) / Universidade Federal do Paraná (UFPr).

Orientadora: Profa Ana Sofia Clímaco Monteiro d'Oliveira.

Curitiba  
2004

## Resumo

A Indústria Petroquímica apresenta um dos mais severos ambientes de operação envolvendo corrosão, erosão e/ou desgaste aliados a altas temperaturas, criando assim grandes desafios no desenvolvimento de materiais que atendam a estas condições. As mudanças no processo produtivo fizeram surgir a necessidade de materiais com maior resistência que os aços inoxidáveis, foi o que deu origem ao desenvolvimento das superligas. Dentre elas podemos destacar as superligas a base de Níquel, amplamente utilizadas em função de suas excelentes propriedades físicas e mecânicas. O objetivo deste estudo é avaliar a estabilidade a altas temperaturas de revestimentos obtidos pelo processo de deposição a plasma por arco transferido (PTA) de uma superliga a base de Níquel (Ni –Cr – Mo - W), da família Hastelloy C, endurecida por solução sólida. O processo PTA foi utilizado devido às inúmeras vantagens deste processo tais como baixa diluição, alta qualidade do revestimento e boa taxa de deposição, em relação aos processos de soldagem convencionais. Inicialmente, os revestimentos foram caracterizados (diluição, microestrutura, espectroscopia por dispersão de energia (EDS), microdureza Vickers e resistência ao desgaste) em função dos parâmetros de deposição: intensidade de corrente e velocidade de deposição. A influência do substrato sobre o revestimento também foi analisada. Para estudar a estabilidade a altas temperaturas, foi desenvolvido um procedimento de ensaio específico, utilizando a equação de Arrhenius, com base na relação que existe entre as variáveis tempo e temperatura, para simular a exposição dos componentes a altas temperaturas por longos períodos de tempo. Os revestimentos foram submetidos por diferentes períodos de tempo a temperaturas distintas e novamente caracterizados. Os resultados mostram que os revestimentos sofrem mudanças microestruturais significativas ao longo do tempo quando submetidos a altas temperaturas, e estas mudanças estão associadas à variação das propriedades dureza e desgaste.

## **ABSTRACT**

Petrochemical Industry experiences one of the most aggressive environments evolving varying degrees of high temperature corrosion, erosion, wear or even the combination of these factors. Changes in refinery process required materials more resistant than stainless steels. Superalloys arise to meet these specific working conditions. Among superalloys, Ni based alloys are widely used due to their excellent physical and mechanical characteristics. The aim of this work is to evaluate high temperature stability of a Ni-Cr-Mo-W coatings, solid solution harden, of Hastelloy C family, deposited by Plasma Transferred Arc (PTA) process. Compared to traditional welding processes, Plasma transferred arc (PTA) welding is a technique with an excellent reliability, producing deposits with low dilution, high quality and good deposition rates. Coatings were first characterized (dilution levels, microstructure, EDS, Vickers microhardness profiles and wear resistance) as a function of welding parameters current intensity and deposition rates. Substrate influence was also studied. To evaluate high temperature stability, it was necessary to develop a procedure to study high temperature behaviour, based on the relationship between time and temperature, simulating long time exposure . Coating were exposed to different temperatures for different periods of time and then characterized again. Results showed that significantly microstructural changes occurred due to high temperature exposures and these changes are responsible for the variation of microhardness measurements and wear performance.

## Sumário

1. Introdução	1
2. Revisão de Literatura	4
2.1. Revestimentos	4
2.2. Processo de deposição por plasma com arco transferido (PTA)	5
2.2.1. Princípio de funcionamento	5
2.2.2. Características do processo	6
2.3. Solidificação	7
2.4. Solução sólida e precipitação	12
2.5. Superligas a base de Níquel	13
2.6. Transformações ativadas pela temperatura	18
2.7. Envelhecimento acelerado	19
2.8. Desempenho	21
2.9. Desgaste adesivo	22
3. Materiais e procedimentos	26
3.1. Materiais	27
3.2. Processamento	28
3.3. Caracterização	29
3.3.1. Diluição	30
3.3.2. Microdureza	30
3.3.3. Microestrutura	31
3.3.4. Perfil EDS	31
3.3.5. Espaçamento interdendrítico	32
3.4. Estabilidade a altas temperaturas	33
3.5. Análise de desgaste	33
3.6. Resumo das atividades experimentais	37
4. Resultados e Discussão	39

4.1. Efeito dos parâmetros de processamento	39
4.2. Exposição à altas temperaturas	55
4.3. Desgaste	66
4.4. Relação tempo x temperatura	71
5. Conclusões	82
6. Sugestões para trabalhos futuros	84
7. Referências Bibliográficas	85

## ÍNDICE DE FIGURAS TABELAS E GRÁFICOS

Figura 2.1. Esquema do processo de plasma por arco transferido (PTA).	6
Figura 2.2. Extrato da relação entre a energia livre de Gibbs e a Temperatura.	8
Figura 2.3. Gráfico relacionando a energia livre de Gibbs o raio.	9
Figura 2.4. Esquema demonstrativo do crescimento epitaxial (entre A e 1; B e 2 ;C e 3) e competitivo (entre 1, 2 e 3).	10
Figura 2.5. Esquema demonstrativo do tipo de crescimento determinado pelo gradiente térmico.	11
Figura 2.6. Esquema mostrando o desenvolvimento da equação de Arrhenius para prever a vida útil utilizando envelhecimento acelerado.	20
Figura 2.7. Esquema mostrando a influência combinada entre a carga normal e a velocidade de deslizamento sobre o fenômeno do desgaste em metais.	23
Figura 3.1. Posição de embutimento dos corpos de prova cortados transversalmente segundo o plano AA .(a) Região de corte do corpo de prova (b) Corpo de prova embutido.	29
Figura 3.2. Áreas utilizadas para o cálculo da diluição.	30
Figura 3.3. Método utilizado para medir o espaçamento interdendrítico.	32
Figura 3.4. Equipamento Pino-sobre-disco.	34
Figura 3.5. Pinos obtidos pelo processo de eletroerosão.	34
Figura 3.6. Esquema do disco.	35
Figura 3.7. Pistas de deslizamento deixadas sobre o disco após o ensaio.	36
Figura 3.8. Fluxograma das atividades para os revestimentos expostos a altas temperaturas.	38
Figura 4.1. Esquema mostrando onde foram medidos a largura e o reforço.	40

Figura 4.2. Valores de diluição para diferentes intensidades de corrente	40
Figura 4.3. Valores de dureza dos revestimentos como depositados para diferentes intensidades de corrente.	41
Figura 4.4. Estrutura dendrítica típica de solidificação obtida por microscopia óptica para intensidade de corrente de 130A , ampliada 1000x.	42
Figura 4.5. Estrutura dendrítica típica de solidificação obtida por microscopia óptica para intensidade de corrente de 150A, ampliada 1000x.	42
Figura 4.6. Estrutura dendrítica típica de solidificação obtida por microscopia óptica para intensidade de corrente de 170A, ampliada 1000x.	43
Figura 4.7. Vista geral e detalhe da microestrutura obtida por microscopia eletrônica para as diferentes intensidades de corrente.	44
Figura 4.8. Espaçamentos interdendríticos medidos nos revestimentos obtidos com diferentes intensidades de corrente.	45
Figura 4.9. Valores de diluição para diferentes velocidades de deposição.	46
Figura 4.10. Geometria da secção transversal para as diferentes velocidades de deposição (a) 5 cm/min, (b) 10 cm/min e (c) 15 cm/min.	47
Figura 4.11. Diferentes geometrias dos cortes transversais para revestimentos obtidos com os mesmos parâmetros de deposição (a) lote obtido com com variação da intensidade de corrente e (b) lote obtido com variação da velocidade de deposição.	47
Figura 4.12. Perfil químico do revestimento do primeiro lote, quando se variou a intensidade de corrente.	48
Figura 4.13. Perfil químico do revestimento do segundo lote, quando se variou a velocidade de deposição.	49
Figura 4.14. Valores de dureza dos revestimentos como depositados para diferentes velocidades de deposição.	50

Figura 4.15. Estrutura dendrítica típica de solidificação obtida por microscopia óptica para a velocidade de deposição de 5cm/min, ampliada 1000x.	51
Figura 4.16. Estrutura dendrítica típica de solidificação obtida por microscopia óptica para a velocidade de deposição de 10cm/min, ampliada 1000x.	51
Figura 4.17. Estrutura dendrítica típica de solidificação obtida por microscopia óptica para a velocidade de deposição de 15cm/min, ampliada 1000x.	52
Figura 4.18. Microestrutura obtida por microscopia eletrônica para as diferentes velocidades de deposição.	53
Figura 4.19. Valores de diluição para diferentes substratos.	54
Figura 4.20. Valores de dureza dos revestimentos como depositados para os diferentes substratos, AISI 304 e AISI 1020.	55
Figura 4.21. Microdureza medida na seção transversal das amostras submetidas a 1100°C por diferentes intervalos de tempo.	56
Figura 4.22. Valores de dureza dos revestimentos envelhecidos a diferentes temperaturas pelo período de 2 horas obtidos com diferentes intensidades de corrente.	57
Figura 4.23. Espaçamento interdendrítico medido nos revestimentos obtidos com diferentes intensidades de corrente e submetidos a temperaturas de 650 e 1000°C pelo período de duas horas.	58
Figura 4.24. Microestruturas dos revestimentos expostos a 650 e 1000°C pelo período de 2 horas obtidos com diferentes intensidades de corrente.	59
Figura 4.25. Análise semi-quantitativa realizada com EDS para identificação dos elementos presentes nos revestimentos submetidos à temperatura de 1000°C por duas horas.	60
Figura 4.26. Coalescimento dos precipitados no revestimento obtido com intensidade de corrente de 150A exposto a temperatura de 1200°C pelo período de duas horas.	61

Figura 4.27. Valores de dureza dos revestimentos expostos a diferentes temperaturas pelo período de 2 horas obtidos com diferentes velocidades de deposição.	62
Figura 4.28. Microestrutura dos revestimentos expostos às temperaturas de 650 e 1000°C pelo período de 2 horas obtidos com diferentes velocidades de deposição.	63
Figura 4.29. Valores de dureza dos revestimentos envelhecidos a diferentes temperaturas pelo período de 2 horas obtidos para diferentes substratos.	64
Figura 4.30. Microestrutura dos revestimentos expostos às temperaturas de 650 e 1000°C pelo período de 2 horas obtidos pela deposição sobre dois substratos distintos, AISI 304 e AISI 1020.	65
Figura 4.31. Taxa de desgaste dos revestimentos como depositados para diferentes cargas aplicadas, velocidade de deslizamento 2m/s e distância percorrida 2000m.	67
Figura 4.32. Taxa de desgaste dos revestimentos como depositados submetidos a uma carga de 2,0 kgf por diferentes períodos de tempo.	68
Figura 4.33. Taxa de desgaste dos revestimentos como depositados e expostos às temperaturas de 650, 1000 e 1200°C pelo período de duas horas, obtidos para diferentes cargas aplicadas.	69
Figura 4.34. Taxa de desgaste dos revestimentos como depositados e expostos as temperaturas de 650 e 1200°C por duas horas, submetidos a uma carga de 2,0 kgf por diferentes períodos de tempo.	71
Figura 4.35. Valores utilizados para construir $\ln HV$ vs $1/T$ considerando-se uma energia de ativação.	73
Figura 4.36. Valores utilizados para construir $\ln HV$ vs $1/T$ considerando-se duas energias de ativação.	76
Tabela 3.1. Composição química (% peso) dos substratos e da superliga a base de Níquel, fornecidas pelos fabricantes.	

liga a base de Níquel, fornecidas pelos fabricantes.	28
Tabela 3.2. Parâmetros de processamento.	28
Tabela 4.1. Dimensões dos revestimentos obtidos pela variação da intensidade de corrente.	39
Tabela 4.2. Dimensões dos revestimentos obtidos pela variação da velocidade de deposição.	46
Tabela 4.3. Valores de dureza para os revestimentos como depositados e expostos às temperaturas de 650 e 1000°C por duas horas, obtidos com diferentes intensidades de corrente.	72
Tabela 4.4. Valores utilizados para construir $\ln V$ vs $1/T$ .	73
Tabela 4.5. Resultados obtidos para “Q” e “A” utilizando as diferentes combinações de temperaturas para cada intensidade de corrente.	75
Tabela 4.6. Simulação para a obtenção da vida útil de revestimentos submetidos a diferentes temperaturas.	78
Tabela 4.7. Valores de temperaturas e taxas de desgaste obtidos através dos ensaios de desgaste para cada uma das condições de carregamento ensaiadas.	79
Tabela 4.8. Resultados obtidos para “Q” e “A” utilizando as diferentes combinações de temperaturas para cada condição de carregamento.	80
Tabela 4.9. Simulação para a obtenção da vida útil de revestimentos submetidos a diferentes temperaturas.	81

## 1. INTRODUÇÃO

Os ambientes severos de operação, encontrados na Indústria Petroquímica, criam grandes desafios no desenvolvimento de materiais resistentes, principalmente a altas temperaturas [1,2]. Mecanismos de degradação como erosão, corrosão e/ou desgaste são predominantes em componentes como bombas, assentos e guias de válvulas e tubulações das unidades de craqueamento catalítico, unidades de craqueamento térmico e unidades de destilação a vácuo [3,4]. A degradação destes componentes geralmente tem início na superfície dos componentes e têm seus efeitos acelerados pelas elevadas temperaturas de trabalho [5,6]. A necessidade de aumentar as pressões e temperaturas no processo de refino devido não apenas à natureza mais pesada (cadeias mais longas de hidrocarbonetos) da matéria-prima, mas também para aumentar a produtividade durante as conversões, exigem o desenvolvimento de materiais cada vez mais resistentes e estáveis a altas temperaturas.

Com o objetivo de evitar a fabricação de componentes maciços, a soldagem de revestimentos, deposição de uma camada de um material mais nobre sobre um substrato menos nobre, é uma excelente alternativa quando se deseja conferir à superfície características específicas que não são intrínsecas ao metal de base [7]. A seleção do processo de deposição e da liga a ser depositada dependem de vários fatores como as condições de operação, as características do metal de base, a relação custo/benefício do componente a ser revestido, o custo de processamento, etc. Existe uma grande variedade de materiais que podem ser utilizados como revestimentos, dentre os mais importantes podemos citar as superligas a base de Níquel e as superligas a base de Cobalto. Os substratos mais comumente utilizados são os aços de baixo ou médio carbono e os aços inoxidáveis [7,8].

As superligas a base de Níquel são conhecidas pela sua excelente resistência envolvendo ambientes corrosivos, desgaste, altas temperaturas,

elevados valores de tensão ou mesmo a combinação de todos estes fatores [2,9,10,11]. Embora as ligas a base de Cobalto apresentem uma resistência maior ao desgaste quando comparadas às ligas a base de Níquel, estas apresentam um custo menor e melhor soldabilidade.

Dentre os vários processos de deposição está o plasma por arco transferido (PTA) que permite uma maior eficiência de deposição [12,13]. em relação aos outros processos utilizados. Outras vantagens deste processo são: baixos valores de diluição [14,15,16]; homogeneidade dos cordões [14]; flexibilidade na escolha do material a ser depositado pelo fato de utilizar metal de adição em forma de pó [17,18]; alta eficiência na utilização do material de adição (até 95%) [14] e baixa distorção [16].

Os objetivos deste estudo podem ser divididos em três partes:

a) Análise de revestimentos como depositados

Esta primeira etapa consiste em depositar uma superliga a base de Níquel da família Hastelloy C pelo processo de plasma por arco transferido (PTA) sobre substratos de aço inoxidável AISI 304 para verificar a influência das variáveis de processamento, intensidade de corrente e velocidade de deposição, nos revestimentos obtidos.

b) Análise das mudanças microestruturas ao longo do tempo

Pretende-se desenvolver um procedimento que permita simular as modificações microestruturais sofridas pelo revestimento ao longo do tempo quando expostos a altas temperaturas

c) Previsão da vida útil dos revestimentos

Elaborar um pré-modelo que permita prever a vida útil destes revestimentos para diferentes temperaturas de operação.

Primeiramente, foram processadas amostras variando-se os parâmetros de deposição intensidade de corrente e velocidade. Após a análise destes resultados os parâmetros do processo foram otimizados e permaneceram constantes até o final dos estudos. Foram realizados depósitos sobre dois substratos distintos para a identificação do efeito do material de base sobre as características finais dos revestimentos. As amostras foram caracterizadas

através da diluição, microestrutura, espectroscopia por dispersão de energia (EDS), microdureza Vickers e resistência ao desgaste.

De acordo com a literatura, não existe um procedimento para a avaliação da estabilidade de revestimentos, sua estrutura e propriedades, expostos a temperaturas elevadas. Alguns pesquisadores recorrem à ciclagem térmica [19], outros apenas aquecem o material até atingir a temperatura de operação, mas em nenhum dos casos é possível prever o comportamento do material após longos períodos de exposição a temperaturas elevadas. Para isto foi necessário desenvolver uma metodologia capaz de relacionar alterações microestruturais com alguma propriedade do material, de acordo com o tempo e a temperatura de exposição. Este método de envelhecimento acelerado tem como base a equação de Arrhenius, que relaciona as variáveis tempo e temperatura. Para determinar a influência da temperatura no comportamento do material é necessário entender as relações que existem entre as variáveis tempo e temperatura com alguma propriedade característica do material, que neste estudo são a dureza e/ou resistência ao desgaste.

Os revestimentos foram submetidos por diferentes períodos de tempo à temperatura de 1100°C. Foi identificado um pico de dureza após duas horas de exposição (305 HV). Outras amostras foram então submetidas a temperaturas distintas (650, 1000, e 1200°C) pelo período de duas horas e caracterizadas segundo a microestrutura, perfil de microdureza Vickers e desempenho ao desgaste.

Foram verificadas mudanças sensíveis na microestrutura do material exposto a altas temperaturas ao longo do tempo, como precipitação e coalescimento. Estas mudanças influenciam diretamente as propriedades dureza e resistência ao desgaste.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. Revestimentos

A soldagem de revestimentos (hardfacing) é a técnica na qual uma camada de um material com propriedades especiais de resistência ao desgaste /erosão e/ou corrosão é depositada sobre um substrato com o objetivo de conferir à superfície características específicas que não são intrínsecas ao metal de base[7]. Os processos de soldagem mais utilizados são: chama oxiacetilênica, TIG (tungsten inert gas), MIG/MAG (metal inert gas/), arco submerso, laser e plasma por arco transferido (PTA) [8]. A seleção do processo de deposição e da liga a ser depositada dependem de vários fatores como as condições de operação, as características do metal de base, a relação custo/benefício do componente a ser revestido, o custo de processamento, etc.

Existe uma grande variedade de materiais que podem ser utilizados como revestimentos, dentre os mais importantes estão as superligas a base de Níquel e as superligas a base de Cobalto. Os substratos mais comumente utilizados são os aços de baixo ou médio carbono e os aços inoxidáveis [7,8].

O revestimento de componentes é de grande importância em aplicações que vão desde equipamentos de mineração utilizados para quebrar e moer rochas que operam em ambientes muito abrasivos até equipamentos de indústrias químicas e petroquímicas, onde condições bem mais severas e adversas são encontradas.

Este trabalho se concentra nos efeitos da temperatura e do desgaste na indústria petroquímica, principalmente em unidades de craqueamento catalítico, unidades de craqueamento térmico e unidades de destilação a vácuo [3]. Dentre os principais componentes afetados, podem ser citados cotovelos de tubulações, assentos e guias de válvulas e partes internas de bombas, sujeitos a vários níveis de desgaste. Na maioria dos casos, a degradação dos componentes se concentra ou inicia na superfície e têm seus efeitos acelerados pelas elevadas temperaturas de trabalho [4,6].

## **2.2. Processo de Deposição por Plasma com Arco Transferido (PTA)**

### 2.2.1 Princípio de funcionamento:

O processo de deposição por plasma com arco transferido é um processo de soldagem no qual utiliza-se material de adição na forma de pó que vai sendo alimentado ao feixe de plasma onde é fundido sobre o substrato. É chamado de soldagem por arco transferido porque a peça que está sendo revestida faz parte do circuito elétrico gerado [14]. O PTA é considerado uma extensão do processo TIG, diferindo deste por utilizar um arco piloto e um bocal de constrição do arco, além de utilizar três sistemas de gás, ao contrário do que acontece no processo TIG, que utiliza apenas um gás. No processo TIG, o eletrodo de tungstênio fecha o circuito elétrico com o bocal e necessita apenas de um gás, o gás de proteção. Para o processo a plasma, são necessários três fluxos de gás: para transportar o pó de adição, para proteger a poça de fusão e para ser ionizado e formar o plasma.

A figura 2.1. mostra um esquema do processo de soldagem a plasma por arco transferido. O equipamento consiste de uma tocha, uma fonte de energia, cilindros de gás (plasma, proteção e transporte), circuito de arrefecimento (água) e um painel de controle. O material de adição é transportado por um gás inerte (argônio, hélio ou uma mistura argônio/hidrogênio) do alimentador de pó até a ponta da tocha, onde será fundido. A energia utilizada para fundir o pó é proveniente da passagem forçada do gás de plasma (geralmente o Argônio) por um bocal resfriado a água [20] que apresenta um orifício de restrição em sua extremidade. Forma-se um elevado gradiente térmico entre o bocal e o gás de plasma que fornece aos elétrons a energia necessária para ionizar os outros átomos. Ocorre então a expansão do gás ionizado pelo arco e o circuito entre o eletrodo de tungstênio (cátodo) e a peça (ânodo) é fechado, gerando assim a energia necessária para fundir o pó de adição. Para iniciar o processo, é necessário um arco não transferido (assim chamado porque a peça a ser revestida não faz parte do circuito elétrico), denominado arco piloto, que é formado entre o eletrodo de tungstênio (cátodo) e o bocal de cobre (ânodo). Este

arco piloto tem como objetivo iniciar e estabilizar o arco principal e é extinto assim que o arco principal se forma [21].

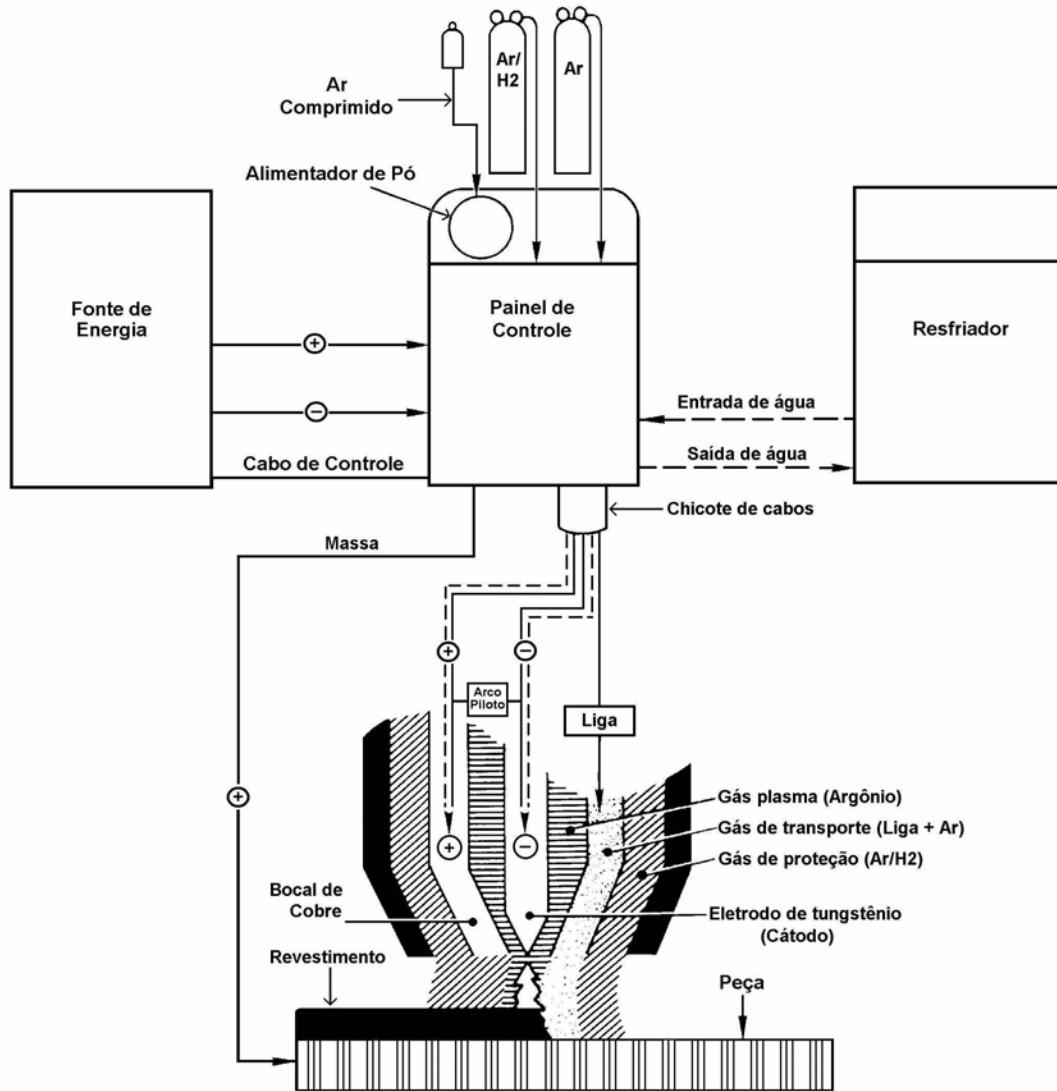


Figura 2.2. Esquema do processo de plasma com arco transferido (PTA) [22].

### 2.2.2. Características do processo:

Dentre as principais vantagens do PTA podemos citar:

- ✓ Baixos valores de diluição [14,15,16];
- ✓ Os revestimentos obtidos são homogêneos e densos, apresentando excelente união metalúrgica com o substrato [14];

- ✓ Não produz resíduos sólidos, evitando desta forma a poluição atmosférica bem como a poluição da água [17];
- ✓ Grande flexibilidade pelo fato de utilizar metal de adição em forma de pó [17,18];
- ✓ Grande eficiência na utilização do material de adição na forma de pó (até 95%) [14];
- ✓ Devido ao posicionamento do eletrodo de Tungstênio (no interior da tocha), não existe a possibilidade de contaminação da poça pelo eletrodo e a vida útil do eletrodo é maior [14];
- ✓ Baixa distorção dos componentes revestidos[16];

Algumas das desvantagens do processo PTA são:

- ✓ Equipamento de custo elevado quando comparado a outros processos convencionais de soldagem e necessidade de acessórios especiais caso as superfícies a serem revestidas não sejam planas ou cilíndricas [14];
- ✓ Maior qualificação do operador [14];

### **2.3. Solidificação**

O processo de solidificação é a transformação de fase de um metal, do estado líquido para o estado sólido, que envolve a formação de estrutura cristalina e é controlado pela energia livre de Gibbs da fase líquida,  $G_l$ , em relação à fase sólida,  $G_s$  [23]. A figura 2.2. mostra a dependência da energia livre de Gibbs com a temperatura. A fase mais estável a uma determinada temperatura será aquela que apresentar o menor valor para a energia livre.

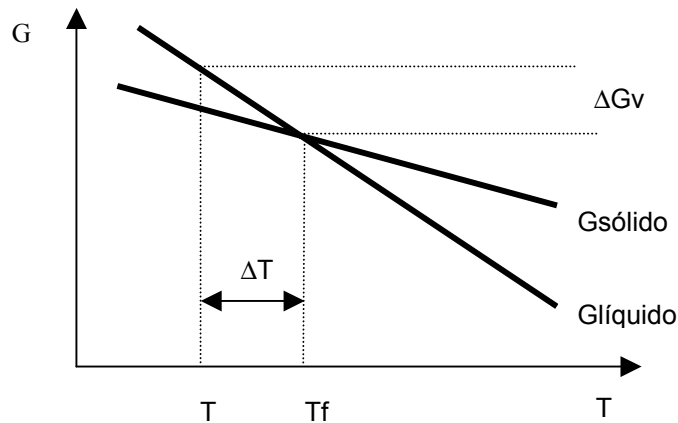


Figura 2.2. Extrato da relação entre a energia livre de Gibbs e a Temperatura [24].

Na temperatura de solidificação, os valores das energias livres do sólido e do líquido são iguais, ou seja, a variação da energia será zero e o sistema estará em equilíbrio. Para que ocorra a solidificação é necessário diminuir a temperatura abaixo da temperatura de solidificação ( $T_f$ ), na figura 2.2., para que apareça uma força termodinâmica capaz de iniciar o processo. Esta diminuição de temperatura necessária é denominada de superresfriamento e será tanto maior quanto maior for a diferença de temperaturas [25].

Quando a temperatura diminui, abaixo da temperatura de fusão, começam a aparecer pequenas aglomerações de átomos, os núcleos, que irão crescer ou não, dependendo do balanço de energia total do sistema. Quando os núcleos se formam ocorre uma diminuição da energia livre no sistema devido à mudança de fase, porém surge uma interface sólido/líquido que acarreta em um aumento da energia livre do sistema. A diminuição da energia devido à mudança de fase continua aumentando à medida que a temperatura cai, porém, a energia de interface permanece praticamente constante. Se a diminuição de energia devida à mudança de fase for maior que o aumento de energia devido ao surgimento da interface, a solidificação tem prosseguimento, caso contrário, o núcleo formado volta a fundir. O balanço de energias pode ser relacionado, figura 2.3., demonstrando a existência de um raio crítico a partir do qual a energia livre irá sempre diminuir e os núcleos tornam-se então estáveis. Esta

relação entre temperatura e raio crítico depende das propriedades do material como energia de interface, calor latente de fusão e temperatura de fusão [24].

A formação dos núcleos pode ser homogênea ou heterogênea, dependendo da forma como a nucleação teve seu início. A nucleação heterogênea ocorre em qualquer sistema comercial e pode-se dizer que este fato irá acontecer sempre que houver alguma partícula sólida presente capaz de diminuir a energia de ativação do sistema, como por exemplo uma superfície sólida em contato com o líquido, uma inclusão [26].

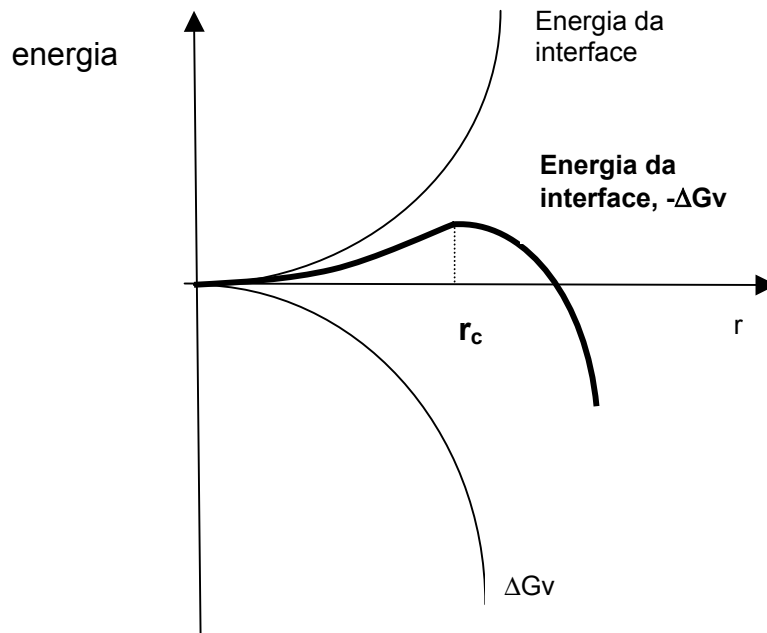


Figura 2.3. Gráfico relacionando a energia livre de Gibbs o raio [24].

Durante um processo de revestimento ocorre nucleação heterogênea [27]. O crescimento do sólido ocorre preferencialmente no sentido de orientação cristalina dos grãos parcialmente fundidos, conforme figura 2.4., e recebe o nome de crescimento epitaxial. O tamanho dos grãos do metal de base é um dos fatores que contribui para um maior ou menor refinamento da estrutura do metal depositado.

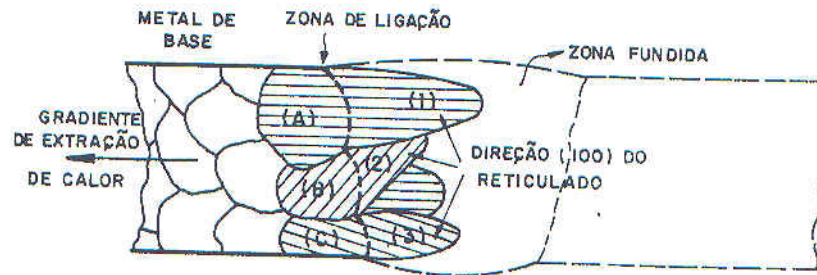


Figura 2.4. Esquema demonstrativo do crescimento epitaxial (entre A e 1; B e 2 ;C e 3) e competitivo (entre 1, 2 e 3)[25].

Os principais fatores que influenciam a forma de solidificação de um cordão depositado são a concentração de soluto, o gradiente térmico na interface sólido-líquido e a velocidade de solidificação. Todos estes fatores interagem durante a solidificação.

#### a) concentração de soluto

Para ligas metálicas, surgem diferenças de composição química entre as partes líquida e sólida durante o processo de solidificação. Enquanto o processo avança, ocorre um acúmulo de soluto que foi sendo rejeitado pela parte recém solidificada frente à interface sólido/líquido. O líquido neste ponto irá então apresentar uma concentração de soluto maior do que a concentração inicial ( $C_0$ ) da liga, fazendo com que a temperatura de solidificação diminua. A este resfriamento utiliza-se a denominação super-resfriamento constitucional.

O super-resfriamento constitucional desestabiliza o crescimento da interface macroscopicamente plana, tornando-a instável e fazendo com que o crescimento passe a ser colunar/dendrítico.

#### b) gradiente térmico na interface sólido-líquido.

A figura 2.5 mostra a influência do gradiente térmico na morfologia da interface sólido/líquido.

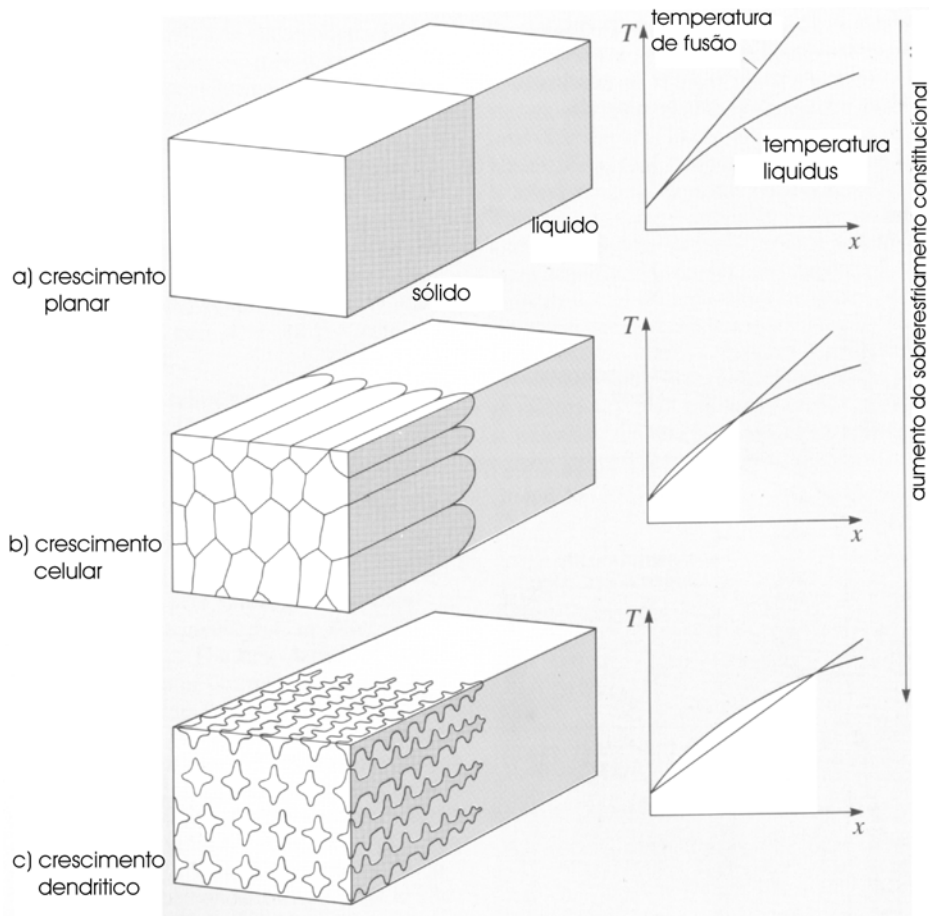


Figura 2.5. Esquema demonstrativo do tipo de crescimento determinado pelo gradiente térmico[24].

A taxa de solidificação local e o gradiente de temperatura entre o líquido e a interface são determinantes na morfologia de crescimento. Quando a taxa de solidificação é baixa, o soluto terá tempo de difundir da interface até o líquido propiciando o crescimento planar, porém quando a taxa de solidificação é muito alta esta difusão não tem tempo de ocorrer, o soluto irá ter maior concentração na interface acarretando em um super-resfriamento constitucional. Um grande gradiente térmico, ou seja, quando a diferença entre a temperatura da linha “liquidus” e a temperatura na interface for muito pequena, fig.2.5 (a), o super-resfriamento irá predominar, fazendo com que a solidificação apresente-se de forma planar. Com a diminuição do gradiente térmico, devido à segregação do soluto, e conseqüente aumento da diferença de temperatura entre a linha

“liquidus” e a temperatura na interface, o efeito do super-resfriamento constitucional passa a ser significativo e a frente de solidificação passa a ter um crescimento celular ou dendrítico, de acordo com o grau de super-resfriamento constitucional.

#### c) velocidade de solidificação

A poça de fusão poderá apresentar o formato de elipse ou de gota, dependendo da velocidade de deposição e do balanço entre as energias térmicas presentes, a energia de soldagem e as condições de transferência de calor no substrato [25, 28]. Para velocidades baixas de deposição (menor ou igual à velocidade de solidificação) a forma da poça tende a ser elíptica e para velocidades de deposição maiores tenderá a apresentar o formato de gota. Considerando-se o gradiente térmico como sendo a diferença entre a temperatura média da poça de fusão e a temperatura da linha “*liquidus*” do material, dividida pela distância da interface sólido/líquido até o centro do arco elétrico, pode-se concluir que a poça em forma de gota irá apresentar um gradiente maior no centro do cordão e um menor nas bordas. Já para poça de formato elíptico o gradiente térmico será constante ao longo de toda a borda.

A previsão do tipo de crescimento que ocorre em um processo de solidificação não é tarefa fácil, visto que existem muitas variáveis envolvidas e uma grande interação entre muitas delas.

## **2.4. Solução sólida e precipitação**

A solução sólida e a precipitação são mecanismos de endurecimento de grande importância em materiais que operam a altas temperaturas.

A solução sólida substitucional envolve a presença de átomos de soluto (convencionalmente em menor quantidade) e átomos de solvente, (convencionalmente em maior quantidade) que apresentem tamanhos próximos e estruturas eletrônicas comparáveis, ambos os componentes capazes de formar estruturas cristalinas próprias e com o mesmo número de coordenação.

Quando o soluto é adicionado ao solvente, ele substitui com facilidade os átomos solventes dentro da estrutura cristalina do mesmo, até um determinado limite, o limite de solubilidade. Considerando um metal puro, pode-se afirmar que a energia associada a uma discordância presente no cristal será independente da posição que ela ocupa na rede cristalina, visto que todos os átomos são iguais. Quando existe a presença de um átomo soluto, este irá posicionar-se onde que lhe seja mais favorável, ou seja, em uma posição que minimize a energia livre do sistema. Visto que as discordâncias geram distorções na rede, e conseqüentemente um aumento da energia livre, o átomo soluto irá colocar-se próximo a ela para diminuir assim a energia associada à distorção da rede cristalina. Então, para que a discordância se movimente, será necessário fornecer uma energia maior ao sistema para compensar a diminuição causada pela presença do átomo soluto. Este fenômeno aumenta a resistência à deformação plástica do metal e é chamado de endurecimento por solução sólida.

Para que uma liga possa sofrer o processo de endurecimento por precipitação, é necessário que haja uma diminuição na solubilidade (capacidade do solvente em manter o soluto na rede cristalina) com a diminuição da temperatura, ou seja, deve ser possível a existência de uma solução sólida (super)saturada. A partir desta solução, se a temperatura for diminuída, os átomos solutos que estavam presentes em solução sólida irão precipitar, dando origem a uma nova fase. Durante os estágios iniciais deste processo observa-se um grande aumento de resistência [29,30].

## **2.5. Superligas a base de Níquel**

Superliga é a denominação dada a ligas a base de Níquel, Níquel-Ferro ou Cobalto, resistentes a altas temperaturas e que apresentam uma boa resistência mecânica aliada a uma boa resistência à degradação superficial [31,32].

Superligas a base de Níquel são conhecidas pela sua excelente resistência envolvendo ambientes corrosivos, desgaste, altas temperaturas, elevados

valores de tensão ou mesmo a combinação de todos estes fatores [2, 9, 10]. A Indústria Petroquímica é o setor que apresenta um dos mais severos ambientes de operação criando assim grandes desafios no desenvolvimento de materiais que resistam à degradação, principalmente a altas temperaturas. Os efeitos do desgaste são bastante significativos nos processos de refino do petróleo, principalmente em unidades de craqueamento catalítico, unidades de craqueamento térmico e unidades de destilação a vácuo [3]. Nestas instalações os compostos sulfurados ( $\text{SO}_2$ ) e os ácidos naftênicos presentes na matéria-prima bruta são os principais agentes causadores de corrosão a altas temperaturas [2]. Dentre os materiais mais indicados para atender estas severas condições de operação estão as ligas a base de Cobalto, ligas a base de Níquel e ligas reforçadas por carbonetos. Cada uma destas categorias pode ser subdividida com base no tipo da mudança metalúrgica que promove maior resistência ao desgaste.

Embora as ligas a base de Cobalto apresentem uma resistência maior ao desgaste, quando comparadas às ligas a base de Níquel, estas apresentam um custo menor e melhor soldabilidade.

Todas as ligas de Níquel podem ser endurecidas por solução sólida [10]. As ligas a base de Níquel podem também ter suas propriedades de resistência ao desgaste melhoradas de diferentes maneiras, como por exemplo: endurecimento por boretos, endurecimento por carbonetos e endurecimento devido à formação de intermetálicos (fase de Laves) [31].

A estrutura cúbica de face centrada (CFC) do Níquel confere ao metal puro e às suas ligas tenacidade, ou seja, resistência mecânica aliada à ductilidade, além de permitir a dissolução de vários elementos de liga, variando seu comportamento, de acordo com o elemento de liga acrescentado. Os elementos de liga mais comumente adicionados e seus respectivos efeitos são [10, 33, 34]:

- a) Molibdênio (Mo): Aumenta a resistência à atmosferas ácidas não oxidantes, à corrosão e a resistência à altas temperaturas. O limite de solubilidade do Molibdênio no Níquel é de aproximadamente 20% [10, 33,35].

- b) Cromo (Cr): Promove a formação de uma película protetora de óxido ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) fortemente aderente à superfície. Aumenta a resistência à oxidação em ambientes contendo ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e ácido crômico ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ). Aumenta a resistência à oxidação por vapores sulfurosos a altas temperaturas. O limite de solubilidade do Cromo no Níquel varia de 35 a 40% [10, 33].
- c) Ferro (Fe): Aumenta a solubilidade do Carbono no Níquel, melhorando assim a resistência a altas temperaturas [33]. É utilizado também para reduzir custos.
- d) Tungstênio (W): Apresenta um comportamento similar ao Molibdênio no aumento da resistência a atmosferas ácidas não oxidantes e à corrosão localizada. Devido ao fato de apresentar uma densidade atômica quase duas vezes maior que a do Molibdênio e ser um elemento mais raro na natureza, não é utilizado em grandes quantidades [33].
- e) Silício: Está presente em quantidades muito pequenas e geralmente é apenas um subproduto de alguma reação de desoxidação. Quando adicionado em pequenas quantidades, intencionalmente, promove a resistência à oxidação a altas temperaturas. Em ligas contendo Fe, Co, Mo, W, as quantidades devem ser mínimas e muito bem controladas para evitar a formação de carbonetos e intermetálicos indesejados [33].
- f) Carbono (C): O Níquel não é um formador de carboneto, porém, o Carbono pode reagir com algum elemento presente na liga formando carbonetos, estes podendo ser benéficos ou não, de acordo com o tipo e a morfologia do mesmo [33,35,36].

Elementos de liga como Ferro, Cromo, Molibdênio e Tungstênio possuem um diâmetro atômico próximo ao do Níquel (1 a 13%), o que facilita a formação de uma solução sólida rica em Níquel [35] facilitando o processo de endurecimento por solução sólida.

As principais fases que podem ser observadas em ligas a base de Níquel são:

- a) Matriz  $\gamma$ : É uma matriz contínua e homogênea de estrutura CFC a base de Níquel. É uma fase não magnética capaz de acomodar grande quantidade de elementos de liga como Ferro, Cromo, Molibdênio, Tungstênio e Cobalto em solução sólida. A matriz  $\gamma$  está presente em todas as ligas a base de Níquel [31].
- b)  $\gamma'$ : Esta fase está presente em ligas que contêm Alumínio e Titânio em sua composição. Estes elementos irão combinar com o Níquel ( $\text{Ni}_3\text{Al}, \text{Ti}$ ) formando precipitados  $\gamma'$  de estrutura CFC coerentes com a matriz gama. Alguns outros elementos como Nióbio, Tântalo e Cromo também podem formar esta fase. Esta fase apresenta alta resistência a altas temperaturas e boa resistência à fluência [31].
- c)  $\gamma''$ : Nesta fase o Níquel combina com o Nióbio na presença do Ferro formando a estrutura tetragonal de corpo centrado ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ) coerente com a matriz gama, porém induzindo tensões da ordem de 2,9%. Esta fase apresenta alta resistência a baixas e médias temperaturas, sendo instáveis a temperaturas mais altas (acima de  $650^\circ\text{C}$ ). Esta fase é encontrada em ligas Ni-Fe [31].
- d) Carbonetos: Quando presente em pequenas quantidades (0,02 a 0,2%), o carbono combina-se com determinados elementos como Titânio, Tântalo e Nióbio, formando carbonetos do tipo MC. Quando submetido a tratamentos térmicos ou quando expostos a longos ciclos de trabalho, estes carbonetos tendem a se compor, formando outros carbonetos, como  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  e/ou  $\text{M}_6\text{C}$  [31].
- e) Boretos: Apresentam-se como partículas duras com morfologia variando de blocos à meia-lua, sendo observados nos contornos de grão. Aparecem em quantidade bem menor do que os carbonetos. Aumentam a resistência à fluência. [37].

Exposição posteriores a altas temperaturas podem fazer com que ocorra a precipitação de uma ou mais fases da matriz (super)saturada gama. Dentre as fases secundárias que podem vir a se formar estão os carbonetos ( $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{M}_7\text{C}_3$ ,  $\text{M}_6\text{C}$  e MC) e as fases TPC (topologically close-packed) “ $\sigma$ ” e “ $\mu$ ”. As fases TPC

são compostas por camadas de átomos paralelos aos planos {111} da matriz gama. Estes precipitados são geralmente prejudiciais e podem aparecer na forma de discos ou agulhas que tendem a nuclear a partir da interface com os carbonetos pré-existentes. As ligas que apresentam maiores quantidades de elementos com estrutura CCC, como Cromo, Molibdênio e Tungstênio, têm maior tendência para a formação das fases TCP. A distribuição destes precipitados depende da temperatura à qual a liga é submetida [32].

Durante o processo de solidificação o carboneto MC é o primeiro a se formar, pela combinação do carbono a elementos como Mo e W. Quando estes carbonetos são posteriormente expostos a altas temperaturas (acima de 815°C) eles irão se decompor em formas mais estáveis, dando origem aos carbonetos  $M_{23}C_6$  ou  $M_6C$ . Os carbonetos  $M_{23}C_6$  apresentam uma estrutura cúbica complexa e quando alguns átomos são retirados aproxima-se muito da estrutura topologicamente compacta " $\sigma$ ". A coerência entre  $M_{23}C_6$  e " $\sigma$ " é muito grande; freqüentemente verifica-se a formação da fase " $\sigma$ " a partir de partículas  $M_{23}C_6$ . A mesma relação de coerência observada entre os carbonetos  $M_{23}C_6$  e a fase " $\sigma$ " é verificada entre  $M_6C$  e a fase " $\mu$ " [38].

Apesar da boa estabilidade das superligas a base de Níquel quando submetidas a altas temperaturas, elas podem sofrer degradação. As formas mais comuns são:

- ✓ Oxidação intergranular: Afeta diretamente o comportamento em relação à fadiga térmica.
- ✓ Carbonização: Ocorre a formação de carbonetos complexos através da combinação do carbono com outros elementos de liga, presentes em solução sólida.
- ✓ Depleção de elementos de liga: Geralmente ocorre uma maior modificação da composição química no interior do revestimento do que na superfície.
- ✓ Contaminação: Ocorre principalmente em ambientes contendo altas concentrações de enxofre. Forma-se primeiramente um filme de  $Cr_2S_3$  e

caso o ataque continue, irá formar um eutético Ni-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> de baixo ponto de fusão (645°C).

## 2.6. Transformações ativadas pela temperatura

Para o entendimento das mudanças microestruturais de cada material, torna-se necessário conhecer como estas mudanças ocorrem. A partir deste ponto é necessário conhecer em quanto tempo e qual a energia necessária para que estas mudanças ocorram.

As modificações microestruturais ocorrem devido à movimentação dos átomos no interior de uma estrutura cristalina, a difusão. Quando existe o fornecimento de energia ao sistema como um aumento de temperatura, os átomos vibram com mais energia e, uma pequena fração deles, terá energia suficiente para mudar de posição dentro do reticulado. Esta fração não depende exclusivamente da temperatura, depende também da força que mantém os átomos ligados em suas posições e do gradiente químico. O mecanismo de difusão pode ser realizado através da movimentação por lacunas ou por intersticiais.[29, 30]. Para que um determinado fenômeno ocorra, como difusão, precipitação ou coalescimento, é necessário fornecer ao sistema uma energia de ativação, definida como a quantidade de energia suficiente para dar início ao processo de transformação. A taxa com que o processo ocorre varia exponencialmente com a temperatura e pode ser determinada pela equação de Arrhenius, equação 2.1.

$$V = A \exp (-Q/R_0T) \quad (2.1)$$

Onde:

V é a taxa de transformação (s<sup>-1</sup>)

Q é a energia de ativação da reação em Joule por Kilomol (J/kmol)

R<sub>0</sub> é a constante universal (8314J/kmolK)

T é a temperatura (K)

A é a constante da reação

Pode-se verificar através da equação 2.1 que as variáveis tempo e temperatura estão relacionadas entre si em razão inversa. Isto significa que um processo de difusão pode ser acelerado fornecendo-se ao sistema uma energia térmica maior. A equação de Arrhenius pode ser utilizada para várias reações, químicas e físicas [31].

Sabendo-se qual a energia de ativação de um determinado processo e a taxa de transformação, torna-se possível prever, para uma determinada temperatura, em quanto tempo cada uma das etapas de transformação será alcançada e, conseqüentemente, qual a vida útil de um componente confeccionado deste material.

## **2.7. Envelhecimento acelerado**

A identificação dos mecanismos de degradação e a relação entre as propriedades do metal com o tempo são de fundamental importância na determinação da vida útil de um componente. O procedimento de envelhecimento acelerado é utilizado para reduzir o tempo em que determinado fenômeno ocorre quando é necessário reproduzir em laboratório situações em que os tempos reais de exposição são muito longos. Existem alguns trabalhos que relacionam a resposta ao envelhecimento acelerado com um determinado mecanismo de degradação, como fluência e fadiga, porém, o potencial sinérgico destes mecanismos ainda não é completamente entendido. Alguns estudos realizados até agora na área de desenvolvimento de materiais estáveis a altas temperaturas para a Indústria Aeronáutica [19], procuram relacionar mudanças microestruturais com propriedades como resistência à fluência e fadiga. Neste modelo as relações obtidas são lineares e os ensaios foram realizados a temperaturas relativamente baixas, não superiores a 480°C. Embora existam alguns modelos para a determinação de uma relação entre propriedade X tempo, estes não podem ser utilizados quando outros fenômenos como o coalescimento de alguns precipitados, dissolução e mudanças de fase, estão envolvidos. Neste caso, ao tentar relacionar a propriedade escolhida para

caracterizar o material com a temperatura, através de um gráfico, surgem pontos de inflexão, máximo ou mínimo, o que restringe a utilização do modelo. A presença de um ponto de inflexão faz com que nesta região da curva haja duas temperaturas distintas para apenas um valor da propriedade, impossibilitando assim a determinação do coeficiente angular ( $-Q/R$ ) e conseqüentemente a energia de ativação.

Uma das maneiras de relacionar determinada propriedade com o tempo é através da utilização da equação de Arrhenius, eq.2.1. para determinar a energia de ativação e conseqüentemente relacionar o tempo de exposição com a temperatura de serviço, conforme mostra a figura 2.6.

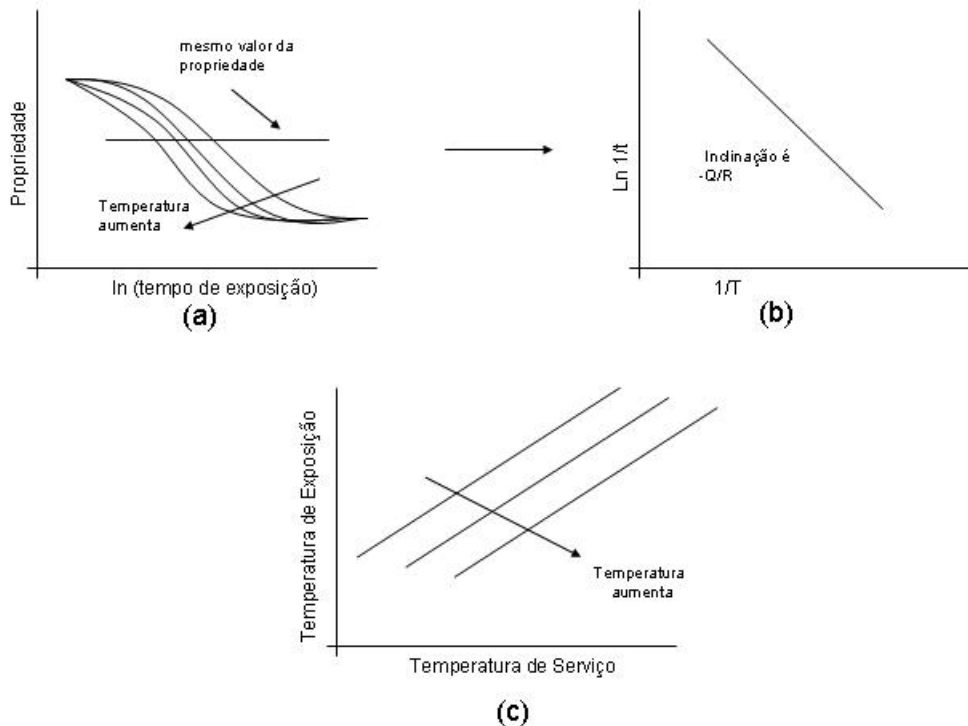


Figura 2.6. Esquema mostrando o desenvolvimento da equação de Arrhenius para prever a vida útil utilizando envelhecimento acelerado [19].

A figura 2.6 (a) mostra as curvas obtidas para uma propriedade qualquer do material ao longo do tempo para diferentes temperaturas. Para obtenção da relação ( $-Q/R$ ), figura 2.6 (b), basta traçar uma linha paralela ao eixo da

temperatura de exposição no gráfico da figura 2.6 (a), onde o valor medido da propriedade é igual para todas as condições, e relacionar os pontos em um gráfico tempo X temperatura. O coeficiente angular da reta que une estes pontos fornece a relação  $(-Q/A)$ . Para finalmente relacionar a temperatura de exposição com a temperatura de serviço basta construir um gráfico com estas coordenadas e traçar retas paralelas entre si cujo coeficiente angular é  $(Q/R)$ , figura 2.6.(c).

Considerando que a energia de ativação (Q) e a constante (A) da equação de Arrhenius sejam independentes da temperatura, podemos reescrever a equação 2.1 como:

$$\ln \left( \frac{t}{t_{ref}} \right) = \frac{Q}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \quad (2.2)$$

## 2.8. Desempenho

Dentre os vários mecanismos de degradação superficial podemos citar o desgaste adesivo proveniente do deslizamento de duas superfícies, uma contra a outra, no qual verifica-se a transferência de material entre as superfícies em contato. O desgaste adesivo pode causar perda de material (desgaste) ou não (“galling” ou “scuffing”) [39]. Os ensaios de desgaste podem ser realizados em vários tipos de sistemas de deslizamento, como pino-sobre-disco, bloco-sobre-anel, anel-sobre-anel, “four-ball” dentre outros. Estes ensaios são qualitativos, pois dependem das dimensões dos corpos de prova utilizados, e o desgaste é medido através da perda de massa do corpo de prova ou pela diminuição de suas dimensões. Para a determinação do desgaste sofrido pelo material utilizaremos a equação originalmente desenvolvida por Holm e Archard [40], que assume que o processo de desgaste é linear, ou seja, o desgaste é proporcional à carga aplicada e inversamente proporcional à dureza das superfícies em contato [39]. O número adimensional que aparece na equação de Archard para o desgaste, equação 2.3, é definido como coeficiente de desgaste “k”.

$$W = \frac{k L D}{H} \quad (2.3)$$

Onde:

W é o volume perdido

L é a carga normal aplicada

D é a distância percorrida

H é a dureza

O modelo que leva ao desenvolvimento desta equação parte do princípio que o contato entre as superfícies ocorre devido à rugosidade dos materiais, quando os picos se tocam, e a área total de contato é a soma das áreas de todos os picos em contato. Esta área pode ser considerada proporcional à carga normal aplicada e para a maioria dos casos, a deformação poderá ser considerada como sendo plástica [40].

Os testes de desgaste não garantem que os valores encontrados para o coeficiente de desgaste sejam constantes para condições de operação diferentes das simuladas nos ensaios [40].

Para complementar os estudos relacionando a microestrutura com a dureza foram utilizados testes de resistência ao desgaste, pois, segundo alguns autores [41], a resistência ao desgaste depende mais da microestrutura do material do que qualquer outra propriedade sozinha. A realização dos ensaios deve seguir uma norma, ASTM G99 [42], porém, mesmo que os testes sejam realizados corretamente, é previsto pela própria norma uma variação de 20%, em média, nos resultados obtidos.

## **2.9. Desgaste adesivo:**

O desgaste adesivo pode acontecer com ou sem a presença de um agente lubrificante. Neste estudo, consideraremos os efeitos do desgaste adesivo sem lubrificação e excluiremos os efeitos do desgaste associado à presença de

partículas sólidas, mesmo àquelas provenientes de qualquer uma das superfícies em contato (abrasão).

Durante o deslizamento adesivo, vários mecanismos de desgaste entram em operação, de acordo com a variação das condições entre as superfícies. Os principais fatores que controlam estes mecanismos são: tensões mecânicas, temperatura e oxidação. Estes fatores estão inter-relacionados e são influenciados diretamente pela velocidade de deslizamento e pela carga normal aplicada, conforme mostra a figura 2.7.

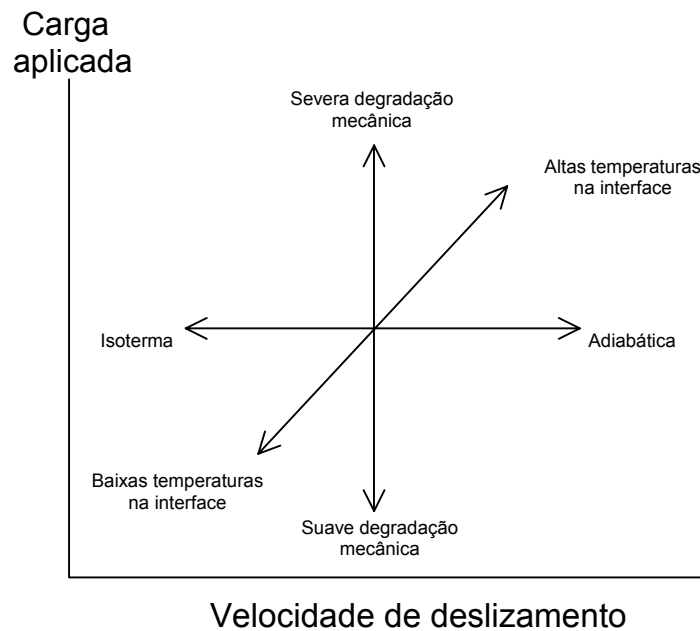


Figura 2.7. Esquema mostrando a influência combinada entre a carga normal e a velocidade de deslizamento sobre o fenômeno do desgaste em metais [40].

O aumento da carga aplicada implica em um desgaste mais severo [43]. Ambos os fatores, carga aplicada e velocidade de deslizamento irão influenciar diretamente na temperatura da interface bem como na dissipação térmica.

As tensões cujos efeitos são mais significativos são as tensões normais às superfícies em contato e as tensões de cisalhamento nas superfícies de contato e abaixo destas. Altas cargas implicam em grandes tensões normais, que fazem com que os picos do material mais duro deformem plasticamente os picos do

material mais macio, de maneira semelhante ao que ocorre quando é feita uma indentação em um microdurômetro, quando um indentador, (material mais duro) deforma plasticamente um material mais macio. Para cargas mais leves ou superfícies muito macias, as deformações dar-se-ão de maneira bem mais suave, podendo a deformação deixar de ser plástica e tornar-se elástica. Podemos concluir então que as tensões normais são determinantes no grau de deformação plástica que os materiais irão sofrer.

Para o caso das tensões de cisalhamento, o coeficiente de atrito “ $\mu$ ” será o fator determinante na identificação da posição e na magnitude das forças. Para valores de  $\mu$  menores que 0,3 aproximadamente, a tensão máxima de cisalhamento estará sob as superfícies em contato e as deformações plásticas associadas a cada passe serão muito pequenas. Para valores de  $\mu$  maiores que 0,3 aproximadamente, a tensão máxima de cisalhamento estará localizada na superfície de contato, ocasionando grandes deformações a cada passe.

Muitos mecanismos de desgaste envolvendo o grau de deformação plástica têm sido propostos, como por exemplo, a adesão e cisalhamento entre picos, a nucleação e crescimento de trincas na sub superfícies que levam à formação de cavacos em forma de lamelas, entre outros. Pode-se apenas concluir que para elevadas cargas e baixas velocidades, o desgaste severo é devido à predominância dos mecanismos de deformação plástica [40].

O fenômeno da oxidação deve também ser observado durante o desgaste, visto que quase todos os metais oxidam quando em contato com o ar. O fenômeno da oxidação e conseqüentemente a espessura da camada de óxido formada estão diretamente ligados com a temperatura, desta maneira, a velocidade de deslizamento tem um papel fundamental nesta análise. Devido à dificuldade em medir a temperatura instantânea, pode-se assumir que por um breve instante um pico estará sujeito simultaneamente às tensões máximas de cisalhamento e normal e que a temperatura máxima neste ponto pode ser determinada pela taxa de dissipação de energia a partir deste ponto.

Estudos realizados utilizando pinos de latão contra uma superfície dura (Stellite) tentam explicar como a maioria dos metais se comporta. Para baixas

cargas, a taxa de desgaste é relativamente pequena e o desgaste é chamado de suave. Com o aumento gradativo da carga, a curva sofre um aumento repentino e o desgaste torna-se severo. A região onde acontece a mudança repentina na ordem de grandeza da taxa de desgaste é denominada “zona de transição”. Existem características específicas observadas em cada uma das situações. No desgaste suave, os cavacos têm dimensões bastante pequenas, em torno de 0,01  $\mu\text{m}$ , e são basicamente formados de partículas de óxido. Em contrapartida, quando ocorre o desgaste severo, os cavacos são significativamente maiores, em torno de 20 a 200  $\mu\text{m}$ , de natureza metálica [40].

### 3. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS:

Os revestimentos utilizados neste estudo foram obtidos utilizando o processo de plasma por arco transferido (PTA), equipamento instalado no Laboratório de Revestimentos Duros do Laboratório de Materiais e Tratamentos Superficiais (LaMaTS) do departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC) da Universidade Federal do Paraná (UFPr). Uma superliga à base de Níquel, da família Hastelloy C, foi depositada sobre substratos de aço inoxidável austenítico AISI 304. Os revestimentos foram obtidos variando-se os parâmetros de deposição intensidade de corrente e velocidade durante o processamento. As demais variáveis de processamento foram mantidas constantes. Após as deposições, foi realizada a caracterização (diluição, microdureza, microestrutura e perfil EDS) dos revestimentos para verificar a influência da variação dos parâmetros de processamento. Concluída esta etapa, os parâmetros de intensidade de corrente e velocidade de deposição foram mantidos constantes e foram processadas amostras sobre dois substratos distintos, um de aço de baixo carbono e outro de aço inoxidável 304, para verificar a influência do substrato no revestimento. Nestas amostras foi medida a diluição e o perfil de dureza Vickers. Após caracterizar os revestimentos na condição como depositada, a próxima etapa foi avaliar a estabilidade a altas temperaturas. Devido aos longos períodos de campanha aos quais os componentes estão expostos, torna-se inviável reproduzir esta condição em laboratório. É necessário então a utilização de uma técnica que reduza estes tempos de exposição, mas que, produza os mesmos efeitos sobre o material. Devido à inexistência de um modelo capaz de avaliar os efeitos da temperatura sobre o material ao longo do tempo, foi necessário desenvolver um procedimento para simular esta situação. Um estudo realizado em 1996, cujo procedimento foi liberado no ano 2000 [19], mostra a avaliação de estruturas e materiais para a utilização na área de aviação através de ensaios de envelhecimento acelerado. No entanto, o fato de os materiais envolvidos estarem expostos a solicitações estruturais e não apenas na superfície, como

acontece no caso dos revestimentos, inviabiliza a aplicação direta deste mesmo procedimento no presente trabalho. O ensaio desenvolvido neste trabalho é baseado na equação de Arrhenius que relaciona as variáveis tempo e temperatura. Quanto maior a temperatura a que o material está sujeito, menor será o tempo necessário para que as alterações microestruturais decorrentes do processo de difusão ocorram e vice-versa. O ensaio foi realizado de duas maneiras distintas: a primeira submetendo os revestimentos a uma temperatura fixa de 1100°C por diferentes intervalos de tempo e a segunda, submetendo os revestimentos a diferentes temperaturas (650, 1000, e 1200°C) por um intervalo de tempo fixo de duas horas. A temperatura de 650°C é a temperatura máxima de operação, segundo o fabricante, na qual a liga é estável. A temperatura de 1200°C é uma temperatura um pouco inferior à faixa de temperaturas de fusão da liga (1265-1345°C) e a temperatura de 1000°C foi arbitrada de modo a estar dentro do intervalo compreendido entre 650 e 1200°C. Ambos os procedimentos foram realizados em forno à pressão atmosférica. Os revestimentos foram então novamente caracterizados através do perfil de microdureza Vickers e ensaios de desgaste. Para estudar o desempenho com relação ao desgaste foi utilizado o equipamento de pino-sobre-disco, desenvolvido e construído pela equipe do Laboratório de Revestimentos Duros do LaMaTS, do DEMEC da UFPR.

### **3.1. Materiais**

Neste trabalho foi utilizada a super liga a base de Níquel endurecida por solução sólida (Ni-Cr-Mo-W), da família do Hastelloy C, conhecida comercialmente por Nistelle C, fornecida pela Delloro Stellite Ltda, na forma atomizada. Esta liga é descrita pelo fornecedor como sendo estável até temperaturas em torno de 1200 °C.

Cada um dos revestimentos foi obtido depositando-se um cordão único pelo processo PTA sobre um substrato de aço inoxidável 304 de dimensões 100mm x 80mm x 7mm. Antes da deposição, o substrato foi submetido a um jateamento abrasivo com o objetivo de eliminar a oxidação e carepas de

laminação. Para a verificação da influência do substrato no revestimento, foi utilizado um substrato de aço de baixo carbono com as mesmas dimensões que o substrato de aço inoxidável.

A tabela 3.1. apresenta a composição química dos substratos e da liga utilizados, de acordo com os fabricantes.

Tabela 3.1. Composição química (% peso) dos substratos e da super liga a base de Níquel, fornecidas pelos fabricantes.

	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Fe</b>	<b>W</b>	<b>Mo</b>
<b>AISI 304</b>	0,08 (máx)	1,00 (máx)	2,00 (máx)	0,045 (máx)	0,03 (máx)	18,00/20,00 (máx)	8,00/10,50	Balanço	-	-
<b>AISI 1020</b>	0,08/0,23		0,30/0,60	0,04 (máx)	0,05 (máx)			Balanço		
<b>Liga a base de Níquel</b>	0,12	0,90	0,90	0,40	0,30	16,40	Balanço	5,50	4,5	17,50

### 3.2. Processamento

“Hardfacing” é a técnica na qual faz-se a aplicação de um material com propriedades específicas, como dureza e resistência ao desgaste (revestimento) sobre um outro que atenda aos requisitos estruturais (substrato) com o objetivo de melhorar a resistência ao desgaste do componente revestido. O processo escolhido para a obtenção dos revestimentos foi o plasma com arco transferido. Tomando por base os parâmetros de intensidade de corrente (I) de 150A e velocidade de soldagem (V) de 10cm/min, a liga Nistelle C foi depositada utilizando-se os parâmetros de deposição de acordo com a tabela 3.2., com o objetivo de verificar a influência dos parâmetros de deposição nos revestimentos obtidos.

Tabela 3.2. Parâmetros de processamento.

	<b>130A</b>	<b>150A</b>	<b>170A</b>
<b>5 cm/min</b>		X	
<b>10 cm/min</b>	X	X	X
<b>15 cm/min</b>		X	

O equipamento PTA utilizado é do modelo 300M da Delloro Stellite com alimentação em forma de pó. Os demais parâmetros, vazão do gás de plasma,

vazão do gás de proteção, vazão do gás de alimentação do pó, distância tocha/substrato e taxa de deposição foram mantidos constantes.

Os parâmetros de processamento utilizados foram:

- Vazão do gás de plasma: Ar 2,0 l/min;
- Vazão do gás de proteção: Ar 15 l/min;
- Vazão do gás de alimentação do pó: Ar 2,0 l/min;
- Distância tocha/substrato: 7 mm;
- Taxa de Deposição: 24g/min (1,44 Kg/h)

### 3.3. Caracterização

Depois da avaliação dos cordões depositados, foram realizadas medidas para determinação da largura e a altura (reforço) dos mesmos com um paquímetro. Os cordões foram cortados no sentido transversal AA e embutidos a quente, como mostra a figura 3.1., para a posterior caracterização.

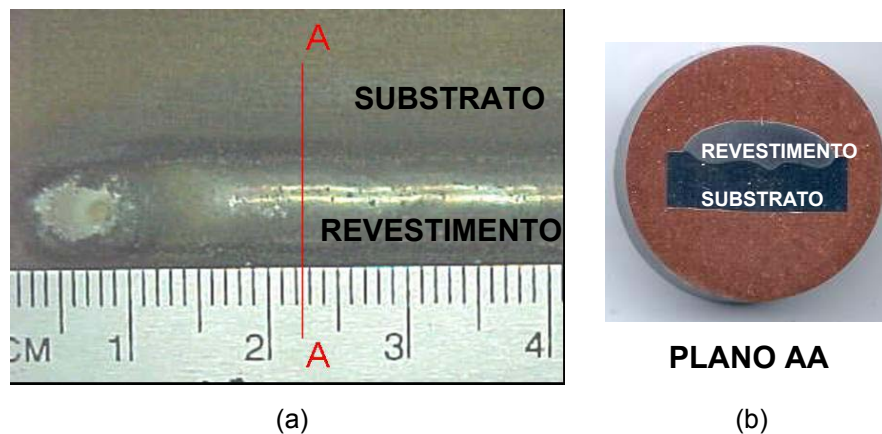


Figura 3.1. Posição de embutimento dos corpos de prova cortados transversalmente segundo o plano AA. (a) Região de corte do corpo de prova (b) Corpo de prova embutido.

A caracterização dos revestimentos foi realizada na seção transversal, plano AA, do cordão para todas as amostras. As amostras foram lixadas mecanicamente em politrizes utilizando-se lixas de carboneto de silício com granulometria variando de 180 à 1200 $\mu$ m. Após esta operação, as amostras foram polidas com alumina 4%, garantindo assim uma superfície espelhada, livre de imperfeições que porventura pudessem prejudicar as futuras análises. Após o

polimento, procedeu-se o ataque eletroquímico feito em uma solução de 10% de Ácido Oxálico Cristal  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e água destilada utilizando-se uma tensão de 6V por 3min, com o objetivo de revelar a microestrutura das amostras. Após esta preparação, as amostras foram submetidas às seguintes avaliações:

#### 3.3.1. Diluição:

O cálculo da diluição permite determinar a proporção de material do substrato que fundiu durante o processamento, contribuindo assim na formação do revestimento. Para obtenção destes valores foi utilizado o método das áreas, no qual a diluição é definida pelo quociente  $B/A$ , onde B é a área do substrato fundida durante a deposição e A é a área total do revestimento, como mostra a figura 3.2. As medidas das áreas A e B foram realizadas utilizando um software de aquisição e análise de imagem.

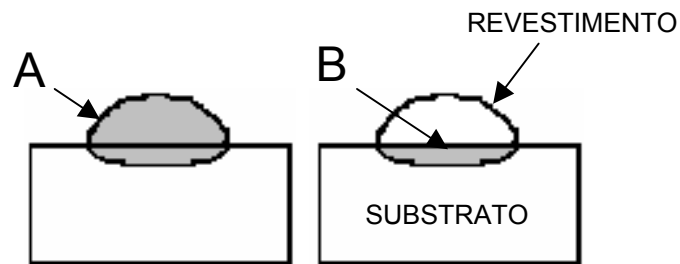


Figura 3.2. Áreas utilizadas para o cálculo da diluição.

#### 3.3.2. Microdureza:

A microdureza dos revestimentos foi medida com um microdurômetro Vickers da marca Wilson Tuckon que encontra-se no Centro de Caracterização de Materiais do LaMaTS / DEMEC / UFPR. A carga utilizada foi de 500gf. Foram realizados cinco perfis de microdureza para cada revestimento como depositado. As distâncias entre a primeira indentação e a superfície do revestimento, as indentações subseqüentes e a distância entre os perfis foi de  $250\mu\text{m}$ . Os perfis de dureza utilizados na apresentação dos resultados é a média das medidas dos cinco perfis. Para os revestimentos expostos a altas temperaturas, foram realizadas cinco indentações no revestimento. O valor de dureza apresentado nos resultados é a média destes cinco valores.

### 3.3.3: Microestrutura:

A análise da microestrutura foi realizada utilizando-se o microscópio óptico do Centro de Caracterização de Materiais LaMaTS / DEMEC / UFPR e os microscópios eletrônicos de varredura (M.E.V.) do Centro de Microscopia Eletrônica do LACTEC e da Robert Bosch/Curitiba.

Para a visualização da microestrutura no microscópio óptico é necessário que a superfície a ser analisada esteja bem plana e que haja um bom contraste entre os componentes da microestrutura. O contraste foi obtido mediante ataque eletroquímico já descrito anteriormente (item 3.3). A imagem é então formada porque a luz que incide sobre a amostra é refletida em diferentes direções, o que faz com que os raios refletidos apresentem diferentes intensidades de brilho. As imagens obtidas no microscópio óptico foram utilizadas para avaliar os efeitos da variação dos parâmetros de deposição e os efeitos da temperatura sobre o refino da estrutura, que pode ser obtida pela medição do espaçamento interdendrítico. O procedimento para realizar tal medição consiste em traçar uma linha de comprimento pré-determinado, paralela ao eixo principal da estrutura dendrítica, que intercepte os braços primários das dendritas e quantificar quantas vezes esta linha é interceptada pela microestrutura. Cada linha é medida com o auxílio de um software específico para efetuar medidas metalográficas. Ao dividir o comprimento da linha pelo número de intersecções, obtém-se o espaçamento interdendrítico aproximado, permitindo assim uma análise qualitativa do refinamento da microestrutura. Nesta análise foi utilizada a média aritmética de cinco medições. Para a realização de uma análise mais completa através da visualização mais detalhada da microestrutura foi utilizado o M.E.V.

### 3.3.4. Perfil EDS:

Além da visualização mais detalhada da microestrutura, o M.E.V. oferece a opção da realização de uma análise química semi-quantitativa em uma pequena área, à escolha do usuário. Esta análise é dita semi-quantitativa porque o usuário define quais elementos devem ser analisados e o equipamento

fornece a porcentagem de cada um deles, considerando um total de 100%. O perfil químico foi realizado na seção transversal com o objetivo de correlacionar a variação da composição química em função da variação da diluição. Os elementos considerados para esta análise foram: C, Ni, Cr, W, Mo, Fe. Para que os perfis pudessem ser correlacionados, foi traçada uma linha horizontal entre o substrato e o revestimento na altura da linha de fusão. Esta linha foi considerada como sendo o ponto de origem. A partir deste ponto convencionou-se que os valores positivos representam as distâncias medidas a partir da origem em direção ao revestimento e as distâncias negativas as distâncias medidas a partir da origem em direção ao substrato.

A análise de EDS também foi utilizada para auxiliar na identificação da composição química das fases presentes nas amostras expostas à temperatura de 1000°C.

### 3.3.5. Espaçamento interdendrítico

A análise qualitativa do refino da estrutura foi realizada através da medição do espaçamento interdendrítico. Foi traçada uma linha de comprimento conhecido paralela ao eixo principal da dendrita, passando pelos braços primários, conforme mostra a figura 3.3.

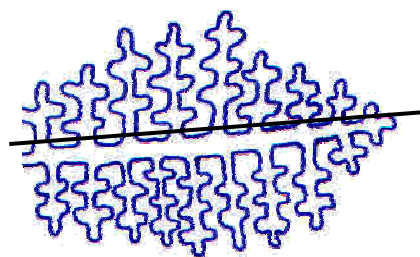


Figura 3.3. Método utilizado para medir o espaçamento interdendrítico.

O quociente entre o tamanho da reta traçada (em  $\mu\text{m}$ ) pelo número de vezes que a estrutura cruza esta linha resulta no valor do espaçamento interdendrítico. Foi utilizada a média aritmética de cinco medidas para cada microestrutura.

### **3.4. Estabilidade a altas temperaturas**

Para a determinação da estabilidade a altas temperaturas, foi necessário desenvolver um procedimento para simular o efeito da temperatura sobre o material para períodos bastante longos. A técnica relaciona a microestrutura com algum outro parâmetro, capaz de refletir as alterações microestruturais sofridas pelo material e que possa ser obtido experimentalmente. Neste caso utilizamos a dureza Vickers (HV 0,5) e a resistência ao desgaste. Como o tempo e a temperatura estão relacionados de maneira inversa, o material foi submetido a temperaturas mais altas para com isso diminuir o tempo de exposição. A primeira etapa consistiu em submeter as amostras à temperatura de 1100°C por diferentes períodos de tempo: 10min., 1h, 2h, 4h, 6h, 8,5h e 10h. Após o ensaio foram feitas medidas de dureza nos revestimentos e verificou-se a presença de um pico de dureza após duas horas de exposição. Em uma segunda etapa foram realizados testes variando-se a temperatura do forno. O material ficou submetido a temperaturas distintas (650, 1000, 1100 e 1200°C) pelo período de duas horas. Em todos os testes, cada um dos revestimentos permaneceu no forno, sem atmosfera controlada, pelo período determinado, e foi resfriado em água. Foram realizadas cinco identificações no meio da secção transversal de cada amostra. Na análise dos resultados utilizou-se a média das medidas dos valores de dureza obtidos em cada um dos revestimentos após as exposições.

### **3.5. Análise de desgaste**

Para analisar o desgaste metal/metal que ocorre devido ao contato entre duas superfícies em movimento, foi realizado o ensaio de pino sobre disco. Neste ensaio um pino de 3mm de diâmetro do revestimento a ser ensaiado foi pressionado contra um disco de aço AISI D3 em rotação. O disco com 5” de diâmetro foi temperado, revenido e depois retificado, apresentando uma dureza final de 58HRC. O equipamento de pino-sobre-disco, figura 3.4, que foi projetado

e construído pela equipe, encontra-se no Laboratório de Revestimentos Duros do LaMaTS, do DEMEC na UFPR.

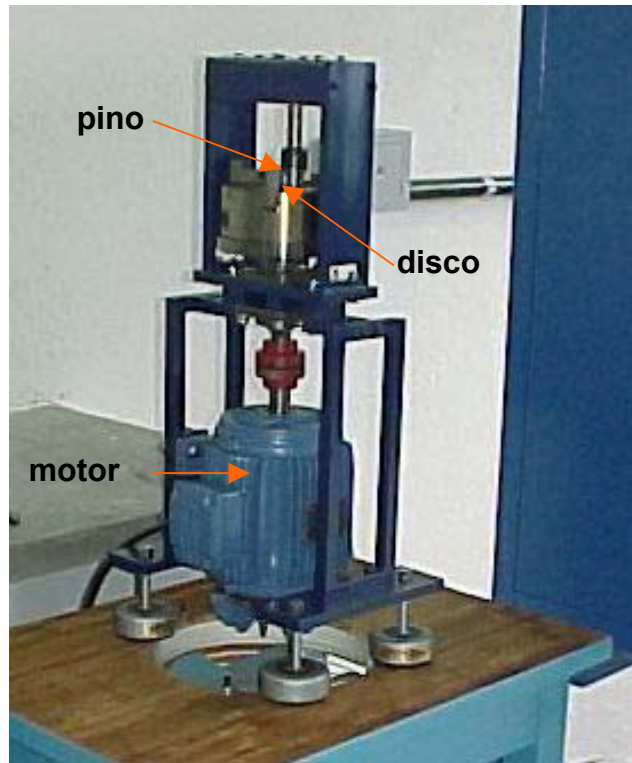


Figura 3.4. Equipamento Pino-sobre-disco.

A figura 3.5 mostra os pinos, obtidos a partir dos revestimentos por eletroerosão, utilizados no ensaio. Para garantir o paralelismo entre as duas faces planas de cada pino, os cordões foram retificados antes da retirada dos pinos.

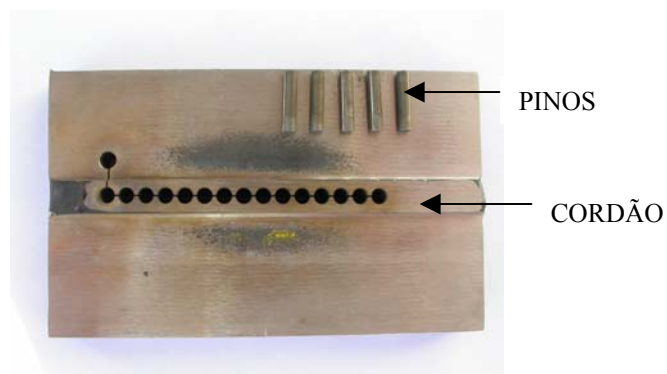


Figura 3.5. Pinos obtidos pelo processo de eletroerosão.

Os ensaios foram realizados para revestimentos depositados sobre aço inoxidável 304 processados com intensidade de corrente de 150A e velocidade de deposição de 10cm/min. Foram testados revestimentos em quatro condições distintas: como depositados, expostos à temperatura de 650, 1000 e 1200°C. A distância percorrida pelos pinos em todos os ensaios foi de 2000m e a velocidade tangencial foi mantida constante (2m/s). Para cada condição foram ensaiados três corpos de prova. Foram realizados dois ensaios distintos: O primeiro testou a resistência ao desgaste para quatro cargas distintas: 0,5; 1,0; 2,0 e 3,0 Kgf. No segundo ensaio, os pinos foram submetidos a uma carga de 2 Kgf por diferentes tempos de teste: 3, 6, 9, 12 e 15min. Os valores utilizados para caracterização do comportamento do material são a média aritmética de três valores (três corpos de prova).

O cálculo do desgaste foi medido em função da taxa de desgaste calculada a partir da perda de massa dos pinos, pesados antes e depois do ensaio. Para garantir que as condições iniciais sejam mantidas constantes para cada pino ensaiado, cada teste foi realizado a uma distância “r” (m) distinta do centro do disco, ou seja, cada pino foi ensaiado em uma pista “nova”, conforme mostra a figura 3.6. A distância “r” é a medida entre centros do disco e do pino.

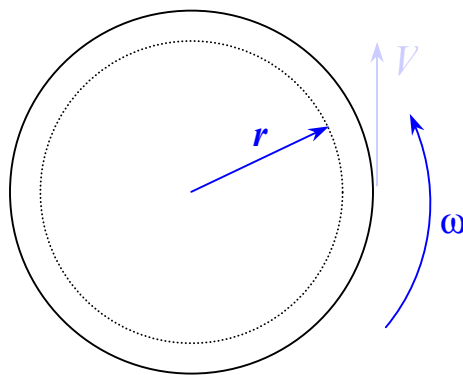


Figura 3.6. Esquema do disco.

Para garantir a mesma velocidade tangencial “V” (m/s) para todos os pinos, os ensaios utilizaram diferentes velocidades tangenciais “ $\omega$ ” (rpm). A equação 3.1 mostra a relação utilizada para o cálculo da velocidade tangencial.

$$V = \frac{2 \times \pi}{60} \times \omega \times r \quad (3.1)$$

O primeiro pino a deslizar sobre o disco foi posicionado a uma distância de 4,5mm, da borda externa do disco. Depois de realizado o primeiro ensaio, o segundo pino é posicionado a uma distância de 7,5mm da borda, ou seja, não há separação entre as pistas de deslizamento. Cada pista é utilizada apenas uma vez e quando acaba o espaço útil do disco é feita a retífica e a medição da dureza do mesmo. Em cada disco retificado foram ensaiadas 6 amostras e embora houvesse espaço para mais pistas elas não foram utilizadas devido ao pequeno raio da pista que faz com que o pino passe muitas vezes sobre o mesmo ponto. Este fato poderia comprometer o resultado do ensaio pois a presença de mais cavacos poderia levar a um desgaste mais acelerado. A figura 3.7 mostra as pistas de deslizamento deixadas sobre o disco após o ensaio.

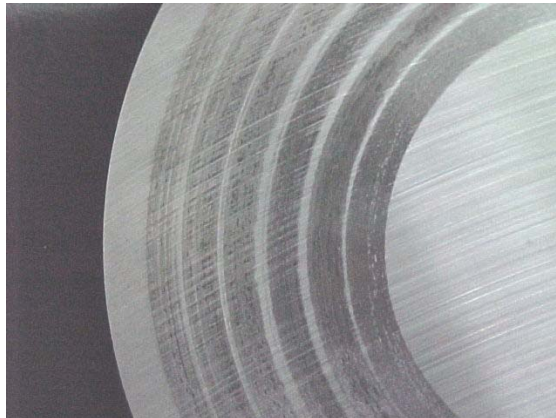


Figura 3.7. Pistas de deslizamento deixadas sobre o disco após o ensaio..

Para o cálculo da taxa de desgaste foi utilizada a equação 3.2.

$$\varphi = \frac{(\Delta m / \rho) V}{\Delta x H} \quad (3.2)$$

onde:

$\varphi$  é a taxa de desgaste ( $\text{mm}^3/\text{s}$ )

$\Delta m$  é a perda de massa (g)

$\rho$  é a densidade do material do pino ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

$\Delta x$  é a distância percorrida (m)

$H$  é a dureza do material mais duro (HRC)

$V$  é a velocidade tangencial (m/s)

### 3.6. Resumo das atividades experimentais

Primeiramente foram caracterizados os revestimentos como depositados. Todos os ensaios foram realizados tomando por base o parâmetro de intensidade de 150A e a velocidade de deposição de 10cm/min (mantidos os outros parâmetros fixos, conforme descrito anteriormente). Foram depositados dois lotes de revestimentos com o objetivo de verificar a influência dos parâmetros de deposição. O primeiro lote foi obtido com a variação das intensidades de corrente, 130, 150 e 170A. O segundo lote foi obtido com a variação das velocidades de deposição, 5, 10 e 15cm/min. Ambos os lotes foram caracterizados segundo a diluição, microdureza e microestrutura. O revestimento do primeiro lote obtido com uma intensidade de corrente de 150A e o revestimento do segundo lote obtido com velocidade de deposição de 10cm/min foram depositados com os mesmos parâmetros, com o objetivo de verificar a repetibilidade do processo PTA. Para estes revestimentos foi realizado também o EDS para a verificação da diluição. Para analisar a influência do substrato, a liga Nistelle C foi depositada sobre um substrato AISI 1020. Os revestimentos foram caracterizados segundo a diluição, microdureza e microestrutura.

Os ensaios de desempenho ao desgaste foram realizados utilizando-se o equipamento de pino-sobre-disco de duas maneiras distintas: a primeira para diferentes cargas e a segunda para diferentes tempos de ensaio (mantidos fixos os outros parâmetros).

Após a caracterização dos revestimentos como depositados, procederam-se os ensaios de exposição a altas temperaturas. A figura 3.8. mostra um fluxograma resumindo a seqüência experimental.

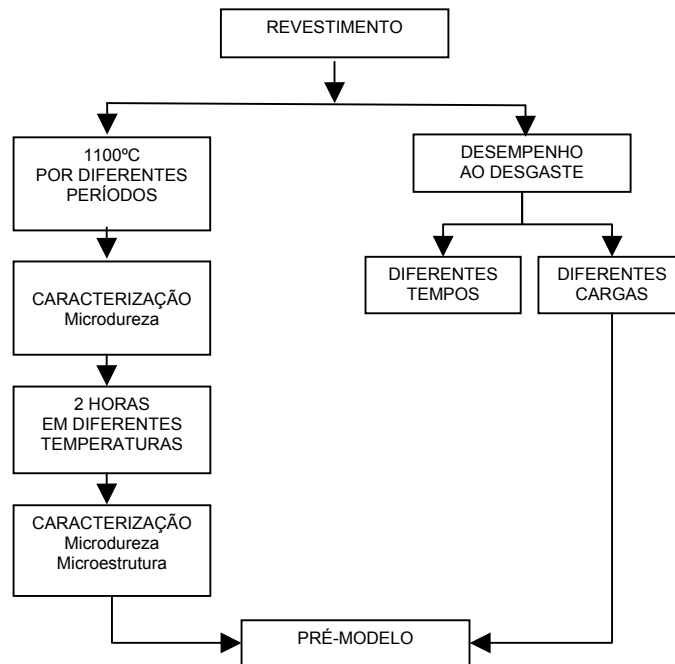


Figura 3.8. Fluxograma das atividades para os revestimentos expostos a altas temperaturas.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Trabalhos anteriores mostraram que tanto os parâmetros de processamento [44] quanto a composição química do substrato podem influenciar significativamente as características dos revestimentos [45]. Desta forma, primeiramente foi feita uma análise dos revestimentos “como depositados” obtidos através da variação dos parâmetros de deposição: intensidade de corrente e velocidade de deposição, bem como a análise de revestimentos depositados sobre dois substratos distintos: aço inoxidável AISI 304 e aço de baixo carbono AISI 1020. Na seqüência os revestimentos foram submetidos a altas temperaturas com o objetivo de identificar mudanças microestruturais que levem a alterações das propriedades dureza e resistência ao desgaste. Após a caracterização dos revestimentos, as variáveis tempo e temperatura foram relacionadas no intuito de criar um modelo capaz de prever a vida útil de um material exposto a altas temperaturas de operação.

##### 4.1. Efeito dos parâmetros de processamento

Os cordões depositados, independentemente da intensidade de corrente e da velocidade de deposição utilizada, apresentaram bom aspecto superficial, livre de defeitos macroscópicos como trincas ou porosidade.

A tabela 4.1. apresenta o efeito da intensidade de corrente nas dimensões dos cordões obtidos. A figura 4.1. mostra como foram tomadas as medidas no plano transversal ao sentido de deposição.

Tabela 4.1. Dimensões dos revestimentos obtidos pela variação da intensidade de corrente.

	<b>Largura (mm)</b>	<b>Reforço (mm)</b>
<b>130 A</b>	10,0	3,7
<b>150 A</b>	11,8	3,0
<b>170 A</b>	13,2	2,7

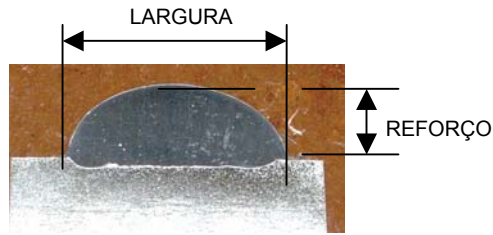


Figura 4.1. Esquema mostrando onde foram medidos a largura e o reforço.

Conforme esperado, intensidades de corrente maiores resultaram em cordões mais largos e reforços mais finos [26].

Observa-se na figura 4.2. que os níveis de diluição, determinados como a participação do substrato no revestimento final, são diretamente afetados pela intensidade de corrente. Os valores obtidos estão de acordo com a literatura [6, 8, 14, 46], que diz que quanto maior a intensidade de corrente utilizada, maior será o aporte de energia ao material fundido, ocasionando a fusão de maior quantidade de substrato, favorecendo assim uma maior mistura entre o substrato e o material do revestimento.

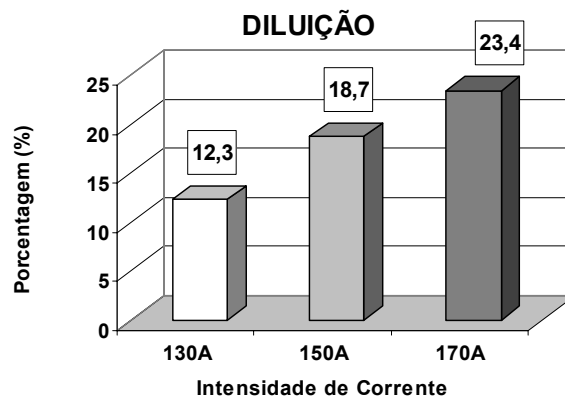


Figura 4.2. Valores de diluição para diferentes intensidades de corrente.

A figura 4.3. mostra os perfis de microdureza obtidos nos cordões como depositados, para as diferentes intensidades de corrente. O maior valor de

dureza (280HV) foi obtido com a menor intensidade de corrente e os maiores valores de intensidade de corrente levaram à obtenção de menores valores de dureza (aproximadamente 250HV). Estes resultados são consistentes com os valores de diluição obtidos. A composição química dos revestimentos obtidos com valores menores de intensidade de corrente está mais próxima da composição química do pó que lhe deu origem, fazendo com que os valores de dureza sejam mais altos.

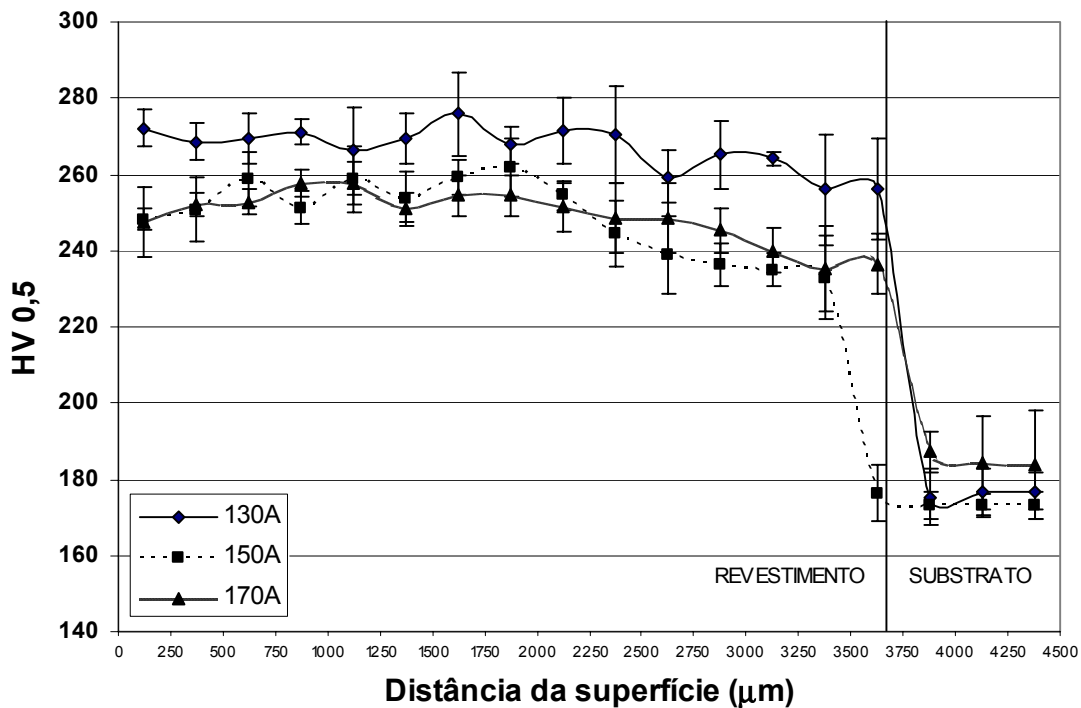


Figura 4.3. Valores de dureza dos revestimentos como depositados para diferentes intensidades de corrente.

A verificação inicial realizada com o auxílio de microscopia óptica revela uma estrutura dendrítica típica de solidificação para as diferentes intensidades de corrente, conforme mostram as figuras 4.4, 4.5 e 4.6 para as intensidades de corrente 130, 150 e 170A, respectivamente.

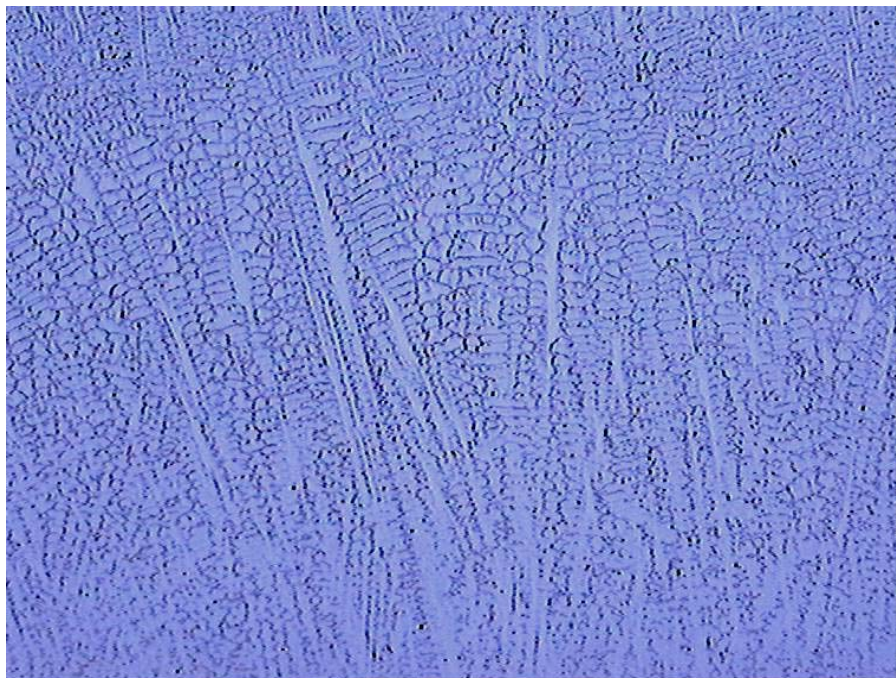


Figura 4.4. Estrutura dendrítica típica de solidificação obtida por microscopia óptica para intensidade de corrente de 130A , ampliada 1000x.

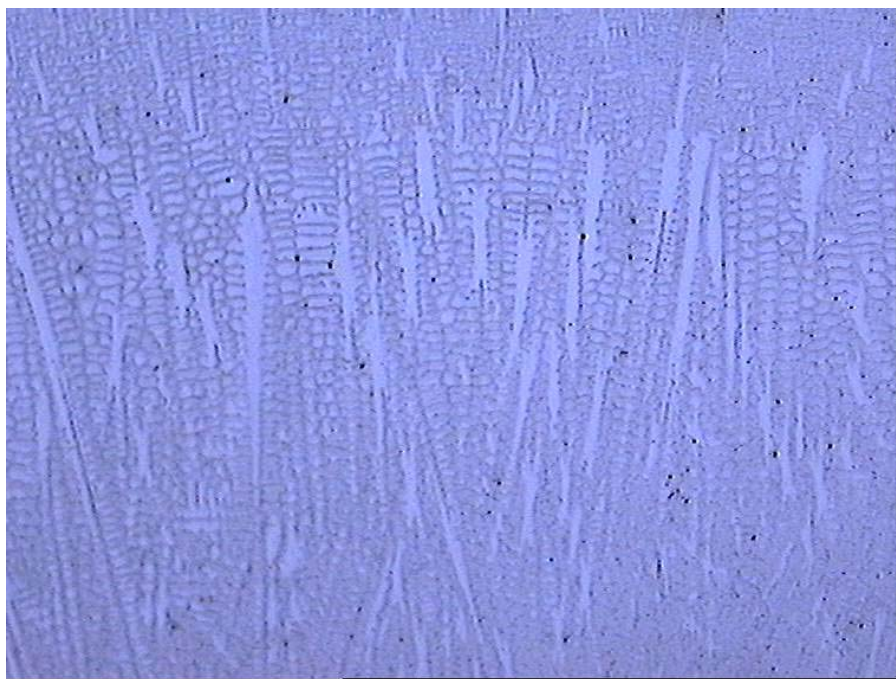


Figura 4.5. Estrutura dendrítica típica de solidificação obtida por microscopia óptica para intensidade de corrente de 150A, ampliada 1000x.

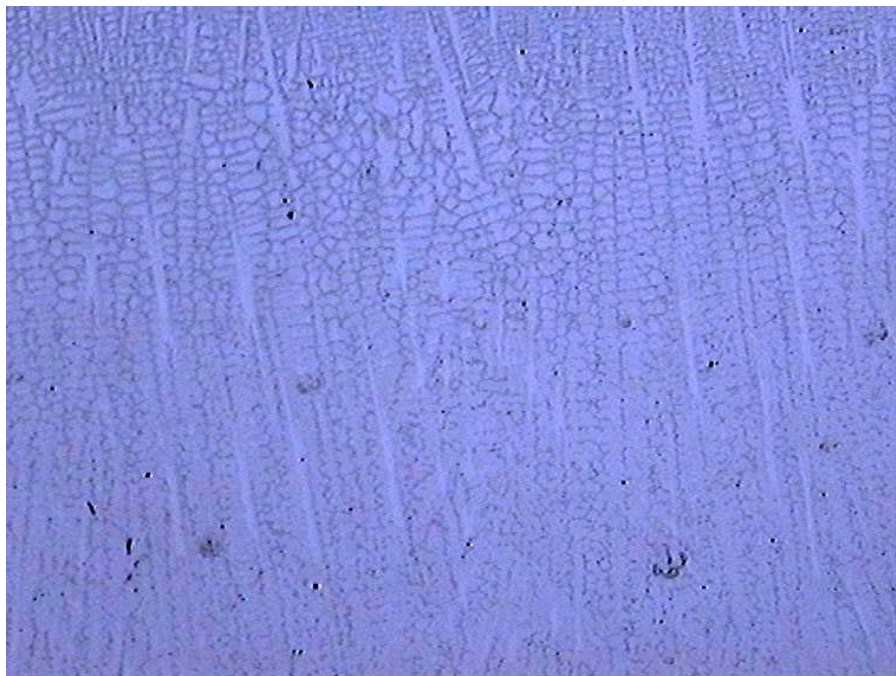


Figura 4.6. Estrutura dendrítica típica de solidificação obtida por microscopia óptica para intensidade de corrente de 170A, ampliada 1000x.

Para um maior detalhamento, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura, conforme mostra a figura 4.7.

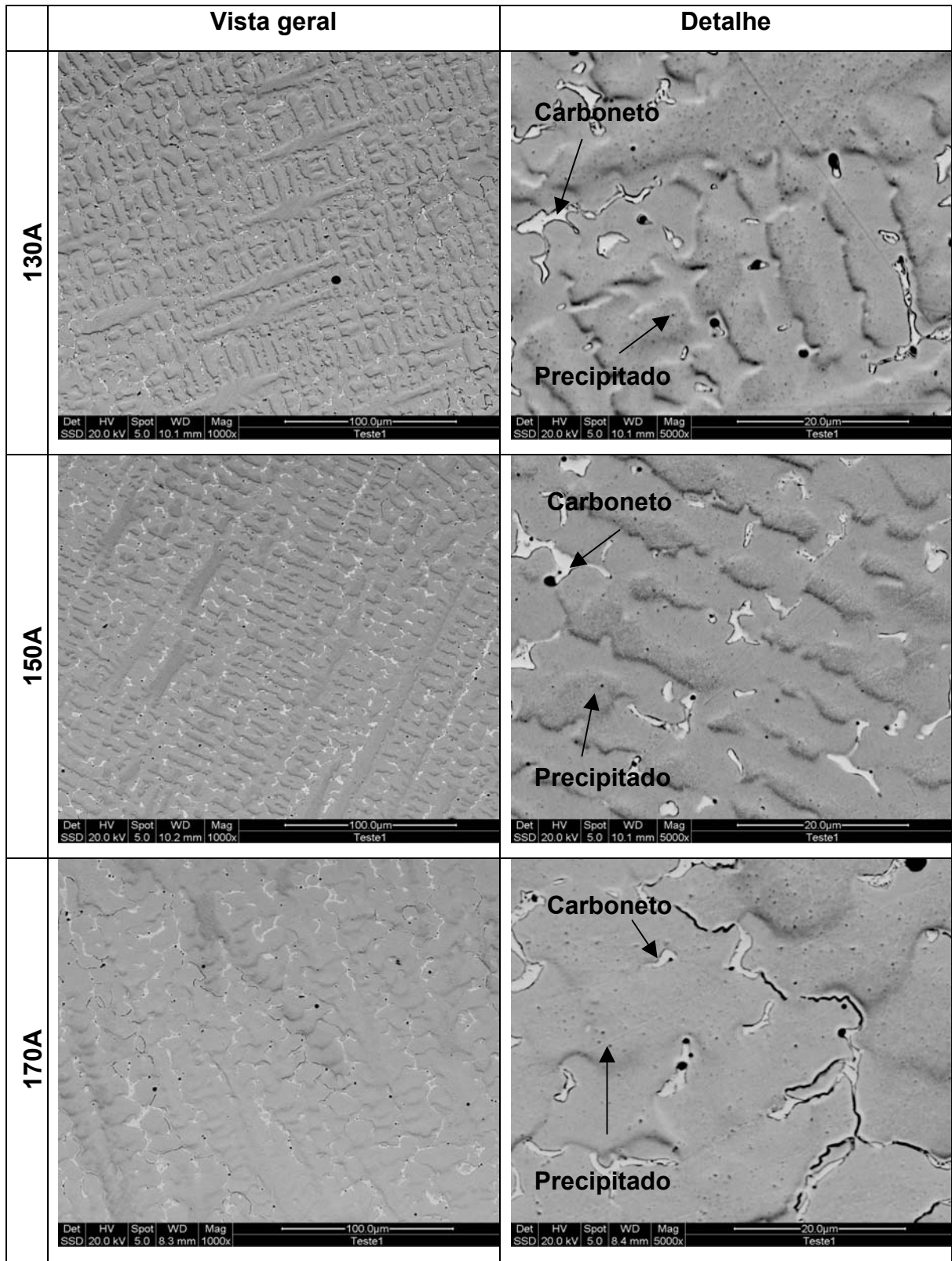


Figura 4.7. Vista geral e detalhe da microestrutura obtida por microscopia eletrônica para as diferentes intensidades de corrente.

Pode-se observar uma estrutura de solidificação típica, com uma solução sólida rica em Ni na região dendrítica ( $\gamma$ ) e regiões interdendríticas ricas em elementos de liga como Cr, Mo e W, conforme indicado na análise de EDS. Os precipitados são identificados como pequenas partículas escuras na matriz. Para as diferentes intensidades de corrente utilizadas não foram observadas diferenças significativas na microestrutura, no que diz respeito às fases presentes. Pode-se observar também que a variação do espaçamento interdendrítico para os revestimentos obtidos não é significativo. Poderia se esperar uma estrutura menos refinada quando da utilização de correntes mais elevadas, pois um aporte maior de calor irá dar origem a uma estrutura mais grosseira. Uma maneira de identificar o refino de uma estrutura é através da medida da espessura dos braços primários das dendritas. A figura 4.8. mostra as medidas dos espaçamentos interdendríticos.

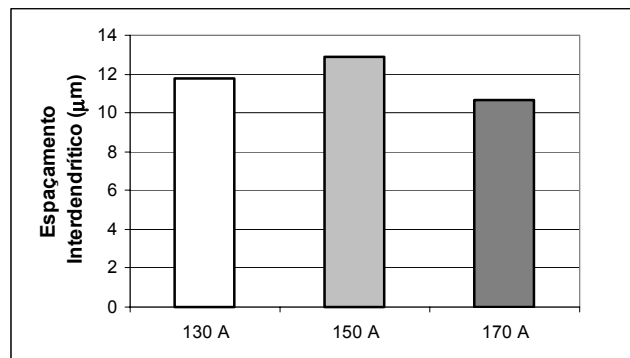


Figura 4.8. Espaçamentos interdendríticos medidos nos revestimentos obtidos com diferentes intensidades de corrente.

Passaremos agora a analisar a influência da velocidade de deposição sobre os revestimentos obtidos.

Conforme o esperado, as dimensões finais dos cordões apresentam uma sensível diferença, principalmente na largura devido às diferentes velocidades de deposição. A menor velocidade de deposição resulta em revestimentos cujas dimensões são significativamente maiores do que as dos revestimentos obtidos com velocidades maiores de deposição, conforme mostra a tabela 4.2. Como a taxa de deposição permanece constante (1,44Kg/h), quando a velocidade de

avanço da tocha é menor, mais material é depositado por unidade linear do cordão, fazendo com que os depósitos fiquem mais largos e espessos.

Tabela 4.2. Dimensões dos revestimentos obtidos pela variação da velocidade de deposição.

	Largura (mm)	Reforço (mm)
<b>5 cm/min</b>	18,8	4,3
<b>10 cm/min</b>	12,2	3,4
<b>15 cm/min</b>	10,1	2,9

A figura 4.9. mostra os níveis de diluição calculados pelo método das áreas para as diferentes velocidades de deposição. Ao contrário do que se espera, os revestimentos obtidos com velocidades menores apresentaram valores menores de diluição.

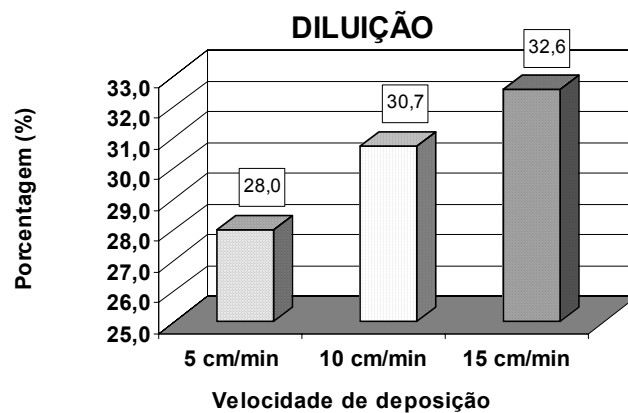


Figura 4.9. Valores de diluição para diferentes velocidades de deposição.

Devido ao maior aporte de energia para velocidades mais baixas era esperado uma maior diluição. Uma explicação pode estar no aspecto da secção transversal do cordão, pois, o cálculo de diluição pelo método das áreas não prevê nenhuma correção para perfis com geometrias diferentes. A figura 4.10 mostra as diferentes geometrias das secções transversais obtidas com diferentes velocidades de deposição.

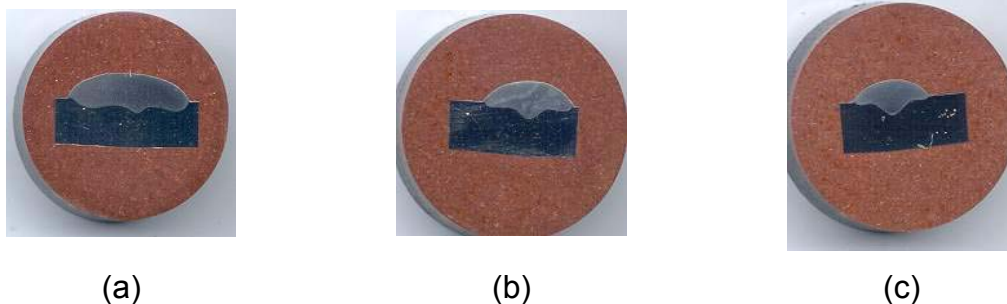


Figura 4.10. Geometria da secção transversal para as diferentes velocidades de deposição (a) 5 cm/min, (b) 10 cm/min e (c) 15 cm/min,

É importante ressaltar que para o primeiro lote de revestimentos depositados apenas o parâmetro intensidade de corrente sofreu variação e para o segundo lote apenas a velocidade de deposição sofreu variação. Porém, existe uma condição em que os revestimentos do primeiro e do segundo lote foram depositados com os mesmos parâmetros: o revestimento obtido com 150A quando se variou a intensidade de corrente e o revestimento obtido com velocidade de deposição de 10 cm/min quando se variou a velocidade de soldagem. Espera-se, portanto que os valores medidos de diluição sejam próximos para estes revestimentos. No entanto, não foi verificada a repetibilidade dos resultados nos níveis de diluição para estes revestimentos. Este fato pode ser atribuído às diferenças na geometria da secção transversal, conforme mostra a figura 4.11.

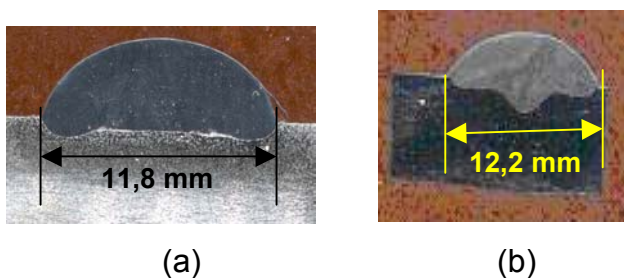


Figura 4.11. Diferentes geometrias dos cortes transversais para revestimentos obtidos com os mesmos parâmetros de deposição (a) lote obtido com com variação da intensidade de corrente e (b) lote obtido com variação da velocidade de deposição.

Esta diferença pode ter sido originada devido à variação na afiação do eletrodo de tungstênio, a agitação da poça de fusão, ou outro fato relacionado diretamente ao processo de deposição.

Para determinar então a composição química do revestimento e do substrato e poder identificar desta forma qual foi a participação do substrato no revestimento, diluição, foi realizado um perfil químico nas amostras provenientes dos dois lotes, quando se variou a intensidade de corrente e quando se variou a velocidade de deposição, conforme mostram as figuras 4.12. e 4.13. respectivamente.

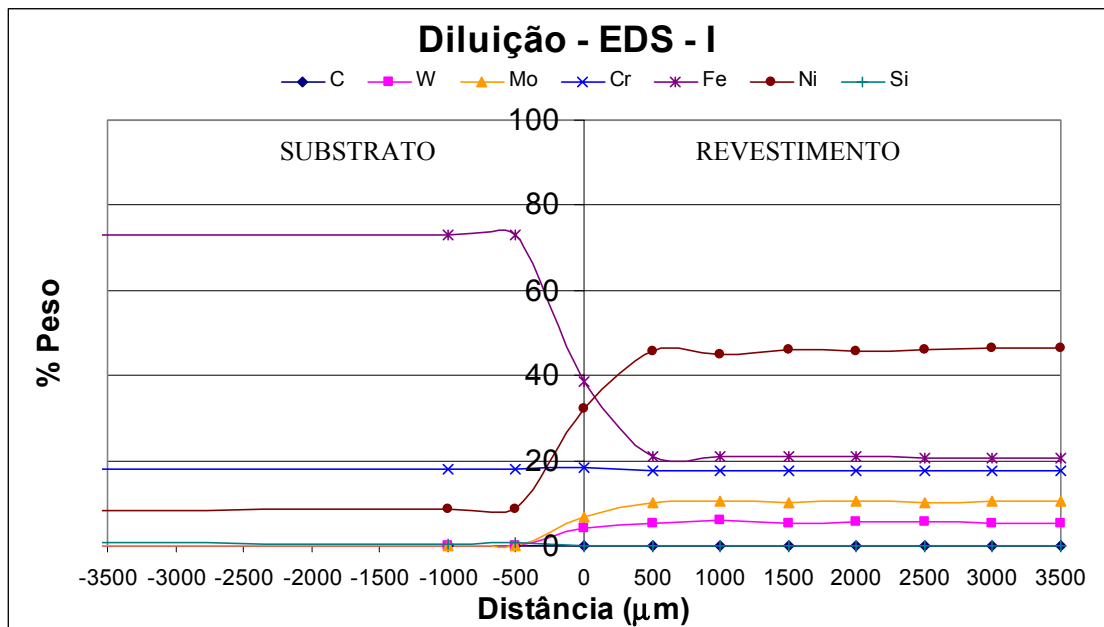


Figura 4.12. Perfil químico do revestimento do primeiro lote, quando se variou a intensidade de corrente.

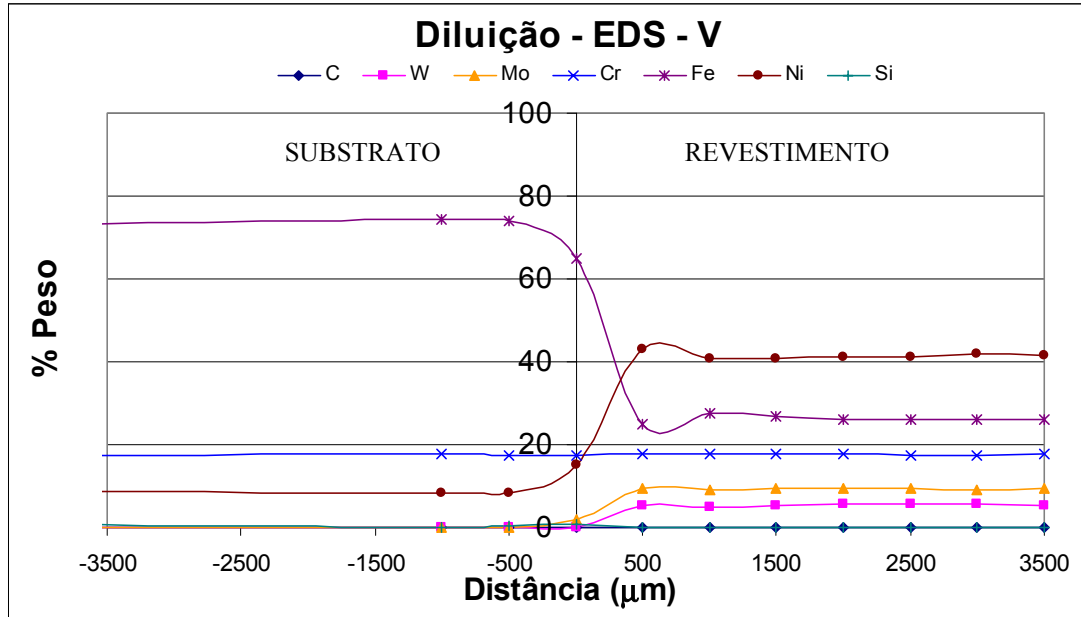


Figura 4.13. Perfil químico do revestimento do segundo lote, quando se variou a velocidade de deposição.

Os perfis químicos foram obtidos com base nas quantidades presentes dos principais elementos químicos do substrato e do revestimento: C, W, Mo, Cr, Fe, Ni e Si. Podemos observar que os dois gráficos apresentam valores compatíveis para quase todos os elementos, a exceção do Fe e Ni, e que as diferenças mais significativas encontram-se principalmente nos primeiros 500 μm abaixo e acima da linha que separa originalmente o revestimento do substrato. Esta constatação está consistente com a hipótese de que a geometria tem influência nos valores de diluição medidos pelo método das áreas. As pequenas diferenças para os níveis de Ferro e Níquel encontradas no revestimento, em torno de 6%, podem ser devido ao caráter do ensaio, que considera apenas os elementos selecionados pelo usuário e cujo resultado é ajustado para que a soma dos elementos indicados seja de 100%. Outra hipótese pode ter origem no processamento. Se durante a deposição houve uma maior agitação da poça, elementos de fácil difusão, como o Fe, terão melhores condições para difundir e irão aparecer em maior quantidade no revestimento [47].

A figura 4.14. mostra os perfis de microdureza obtidos nos cordões como depositados, para as diferentes velocidades de deposição. A dureza média dos

revestimentos mantêm-se constante em quase toda sua extensão (240HV). Os perfis de dureza obtidos mostram que a velocidade de deposição tem pouca influência nestes valores.

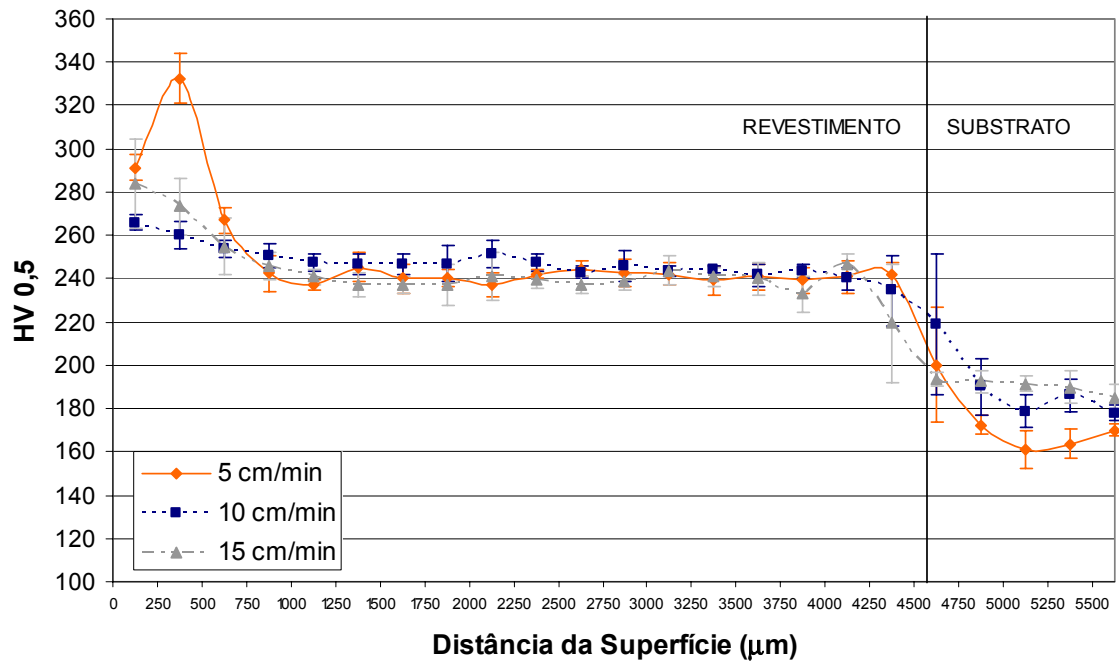


Figura 4.14. Valores de dureza dos revestimentos como depositados para diferentes velocidades de deposição.

As diferenças de dureza medidas no substrato estão associadas à geometria irregular da poça de fusão observada na secção transversal.

A avaliação inicial da microestrutura, realizada com o auxílio de microscopia óptica, revela uma estrutura dendrítica típica de solidificação para as diferentes velocidades de deposição, conforme mostram as figuras 4.15., 4.16 e 4.17.

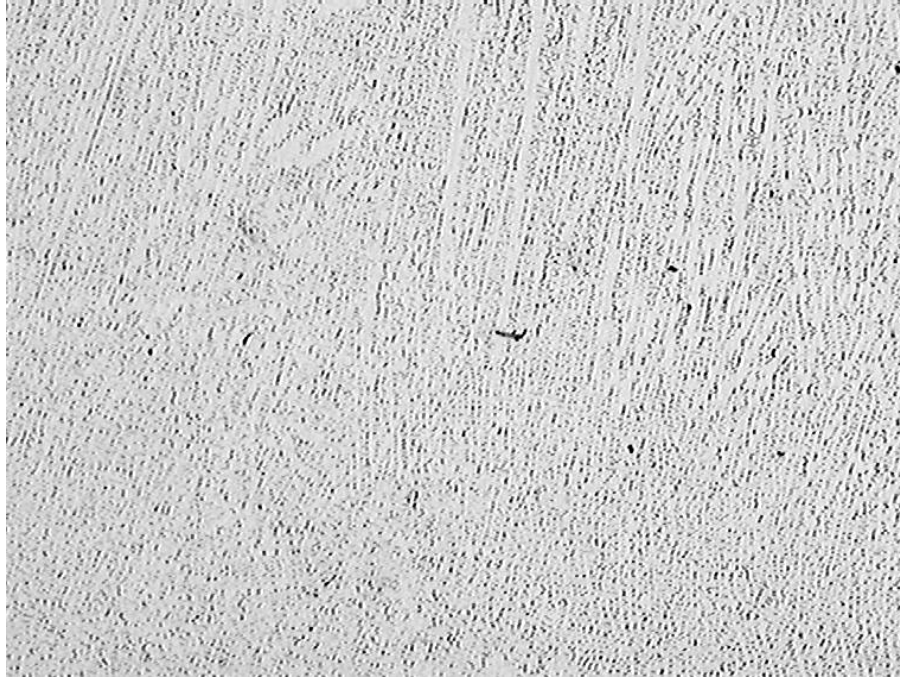


Figura 4.15. Estrutura dendrítica típica de solidificação obtida por microscopia óptica para a velocidade de deposição de 5cm/min, ampliada 1000x.

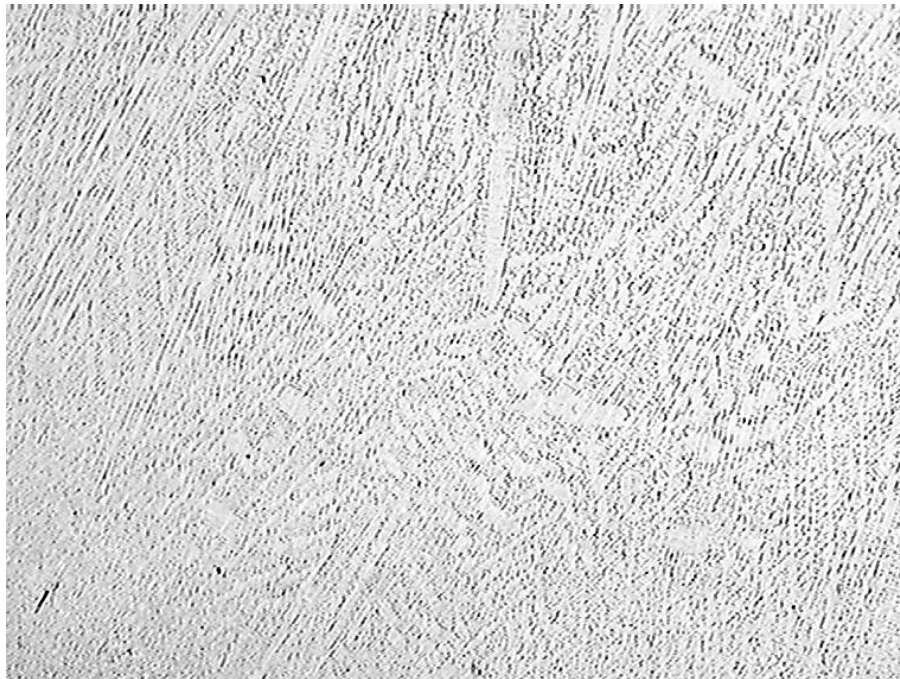


Figura 4.16. Estrutura dendrítica típica de solidificação obtida por microscopia óptica para a velocidade de deposição de 10cm/min, ampliada 1000x.



Figura 4.17. Estrutura dendrítica típica de solidificação obtida por microscopia óptica para a velocidade de deposição de 15cm/min, ampliada 1000x.

Uma análise mais detalhada foi possível com a utilização do microscópio eletrônico de varredura, figura 4.18.

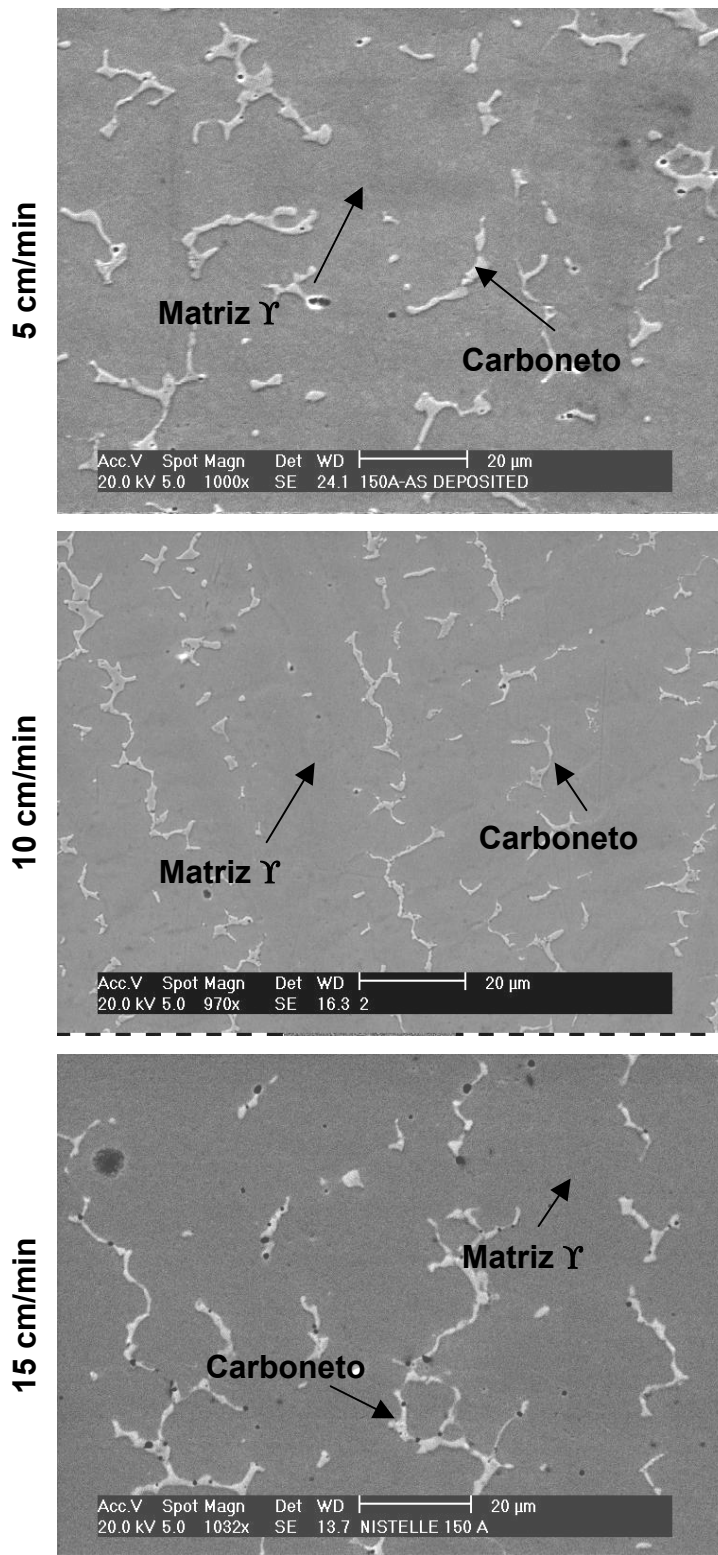


Figura 4.18. Microestrutura obtida por microscopia eletrônica para as diferentes velocidades de deposição.

Assim como as amostras processadas com variação de intensidade de corrente, as amostras com diferentes velocidades de deposição também apresentaram uma estrutura típica de solidificação, com uma solução sólida rica em Ni na região dendrítica ( $\gamma$ ) e regiões interdendríticas ricas em elementos de liga como Cr, Mo e W. A microestrutura não apresentou variação em função da velocidade de deposição.

#### *Influência do Substrato*

A literatura menciona que a composição química do substrato pode ser determinante nos níveis de diluição, dependendo dos parâmetros de processamento [21, 45, 48]. Para verificação desta influência, foi feita a deposição sobre dois substratos distintos: aço inoxidável 304 e aço de baixo carbono, mantendo-se os parâmetros de processamento fixos, com intensidade de corrente 150A e velocidade de deposição de 10 cm/min. A figura 4.19 mostra os valores de diluição obtidos.

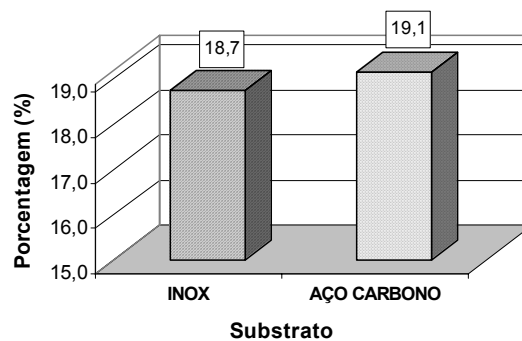


Figura 4.19. Valores de diluição para diferentes substratos.

Os resultados mostraram valores de diluição, obtidos utilizando-se os métodos das áreas, bem próximos. Devido ao fato do aço de baixo carbono apresentar uma maior difusividade que o aço inoxidável, seria esperado que maiores teores de elementos do substrato difundissem para o revestimento fazendo com que os valores de dureza fossem menores e a diluição maior. Porém, a condutividade térmica do aço carbono também é maior que a do aço

inoxidável fazendo com que o calor seja dissipado mais rapidamente, o que favorece a menor diluição.

A figura 4.20 mostra o perfil de microdureza medido na secção transversal dos revestimentos.

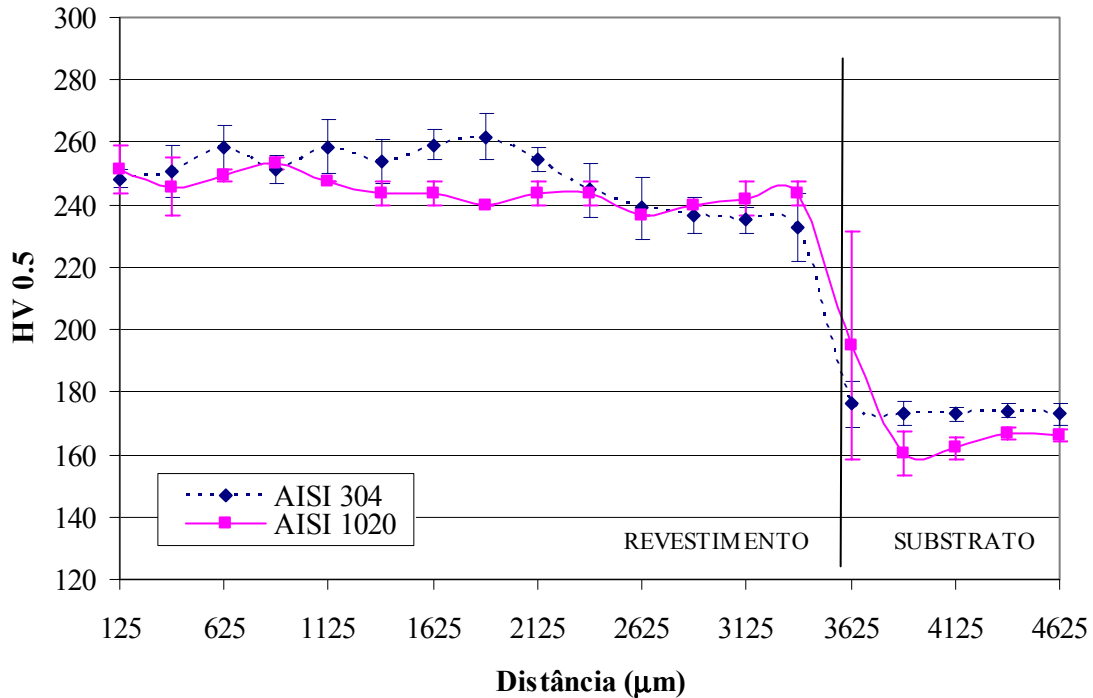


Figura 4.20. Valores de dureza dos revestimentos como depositados para os diferentes substratos, AISI 304 e AISI 1020.

Os perfis de dureza medidos mostraram consistência em relação aos valores medidos de diluição.

#### 4.2. Exposição a altas temperaturas

Para estabelecer um método que permita prever o comportamento dos revestimentos submetidos a altas temperaturas, primeiro é necessário conhecer as mudanças microestruturais do material ao longo do tempo. Devido à dificuldade de reproduzir em laboratório as condições reais onde os revestimentos operam por longos períodos a temperaturas elevadas (500°C), foi

necessário desenvolver um procedimento de “envelhecimento acelerado” para conseguir obter estas modificações em um intervalo de tempo menor.

O comportamento dos revestimentos quando expostos a temperaturas elevadas foi inicialmente avaliado mantendo-se as amostras obtidas com a menor diluição, intensidade de corrente de 130A, no forno à temperatura de 1100°C por diferentes períodos de tempo. Os resultados mostraram um comportamento semelhante ao das ligas de Cu-Al ao serem envelhecidas [49], conforme mostra a figura 4.21. Identifica-se um pico de dureza após o período de duas horas.

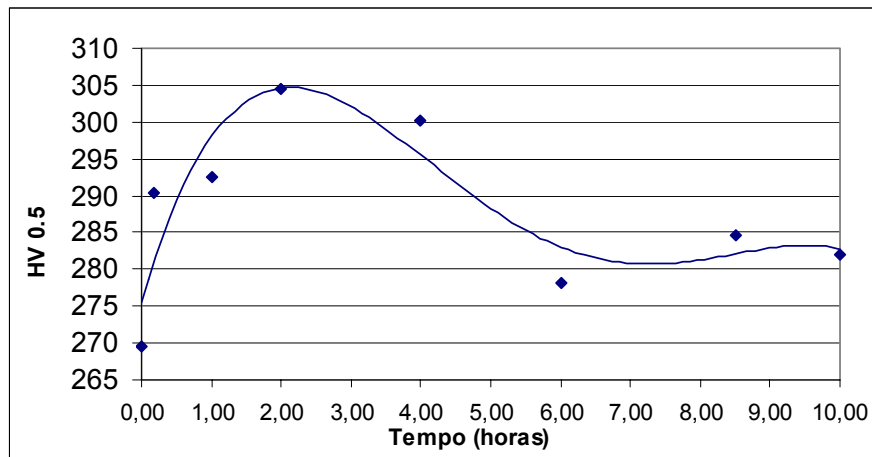


Figura 4.21. Microdureza medida na seção transversal das amostras submetidas a 1100°C por diferentes intervalos de tempo.

Na seqüência, outras amostras foram mantidas em um forno sem atmosfera controlada por um período de duas horas nas temperaturas de 650°C, 1000°C e 1200°C, com o objetivo de simular diferentes tempos de operação a uma temperatura inferior à 650°C (envelhecimento acelerado).

Inicialmente foi avaliado o efeito dos parâmetros de deposição, intensidade de corrente e velocidade. Os revestimentos obtidos com as diferentes intensidades de corrente apresentaram respostas semelhantes à exposição nas diferentes temperaturas, como mostra a figura 4.22.

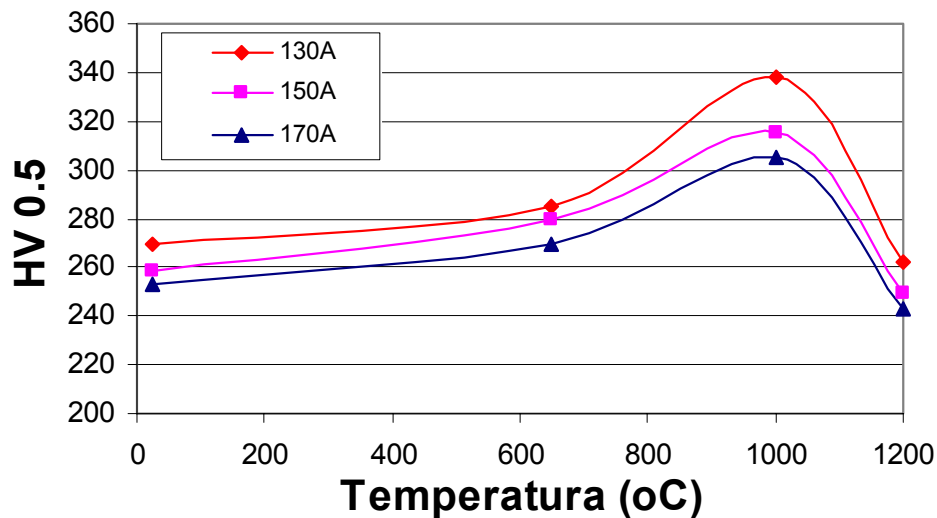


Figura 4.22. Valores de dureza dos revestimentos envelhecidos a diferentes temperaturas pelo período de 2 horas obtidos com diferentes intensidades de corrente.

Os valores de dureza aumentam até uma temperatura em torno de 1000°C ocorrendo uma queda abrupta nos valores de dureza para temperaturas superiores a este valor. O fato de os revestimentos obtidos com menor intensidade de corrente apresentarem valores de dureza mais altos pode ser atribuído a uma solução sólida mais saturada que é devida a uma maior velocidade de resfriamento, conseqüência de um menor aporte de energia.

Pode-se observar também que o fenômeno da precipitação tem uma influência maior nos valores da dureza do que o parâmetro de deposição intensidade de corrente. Este comportamento também é observado quando se analisa o refinamento da estrutura, figura 4.23. Espera-se um maior refinamento da estrutura para intensidades menores de corrente devido à taxa de resfriamento mais elevada para os revestimentos “como depositados”, porém, o aumento da temperatura de exposição leva à obtenção de uma microestrutura menos refinada, e à precipitação de carbonetos. Este fato é devido ao calor disponível que fornece a energia necessária para o coalescimento da estrutura.

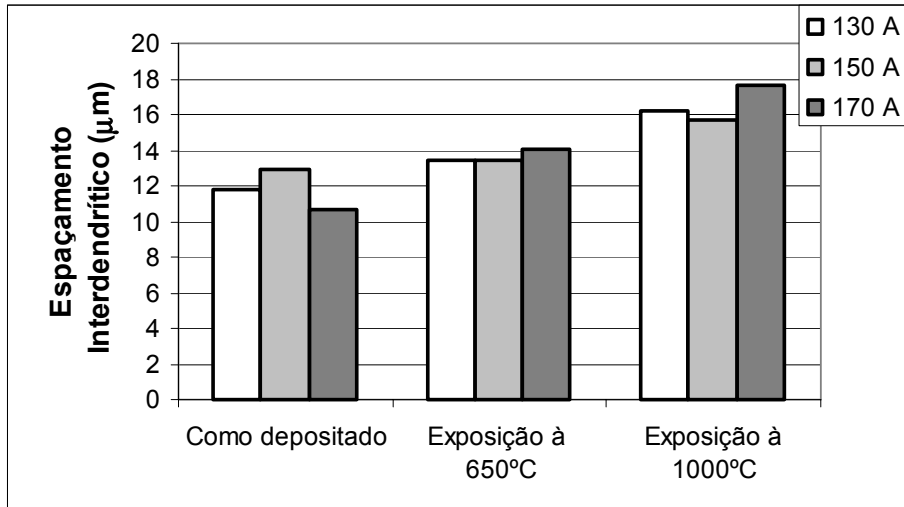


Figura 4.23. Espaçamento interdendrítico medido nos revestimentos obtidos com diferentes intensidades de corrente e submetidos a temperaturas de 650 e 1000°C pelo período de duas horas

Pode-se concluir que os efeitos da intensidade de corrente passam a ter um papel secundário em aplicações a altas temperaturas visto que o fenômeno da precipitação e do coalescimento interferem de maneira bem mais significativa nos valores medidos dos espaçamentos interdendríticos.

As microestruturas para as diferentes temperaturas, obtidas com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura, figura 4.24, mostram as mudanças sofridas pelo material com a temperatura.

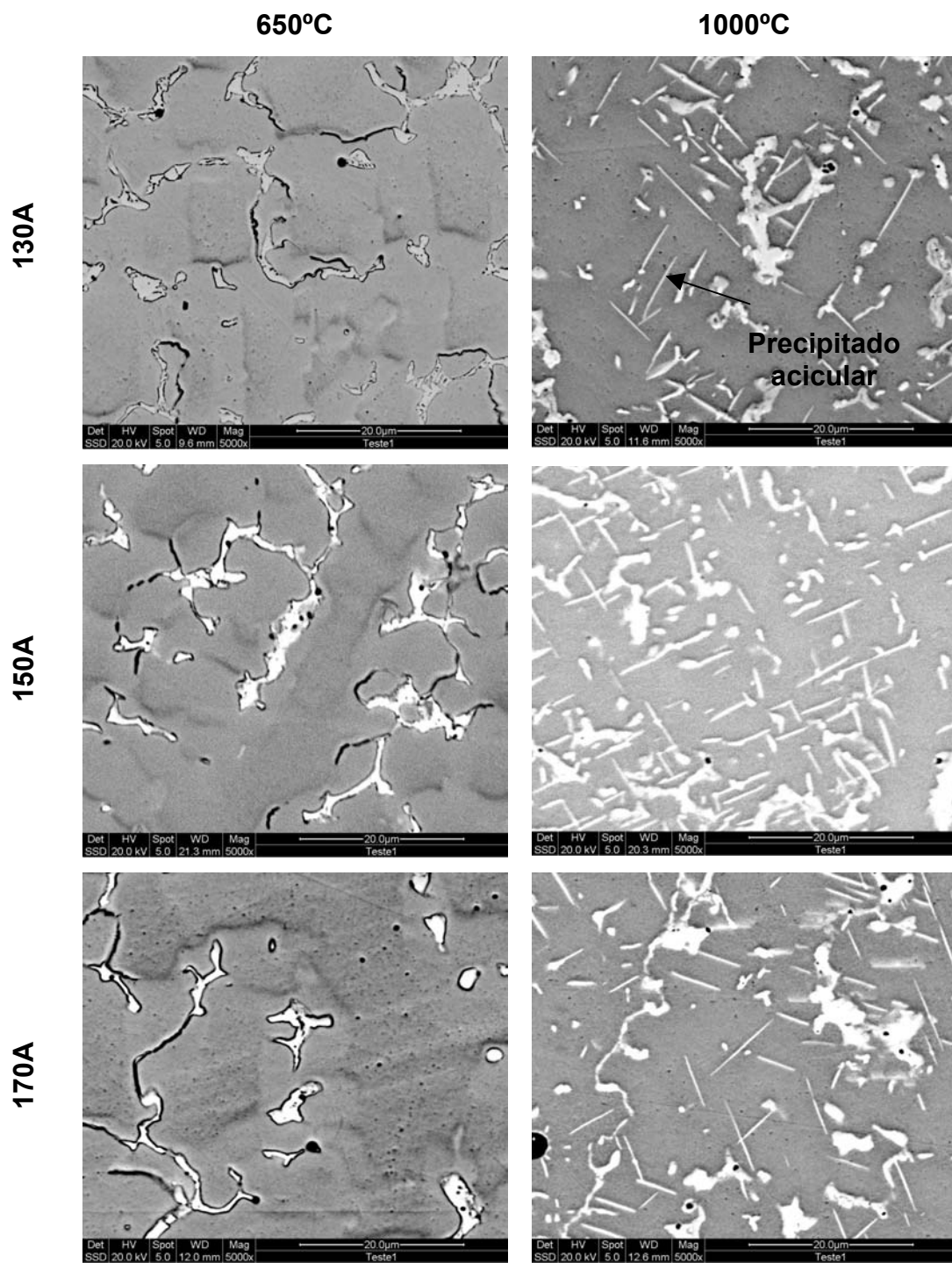


Figura 4.24. Microestruturas dos revestimentos expostos a 650 e 1000°C pelo período de 2 horas obtidos com diferentes intensidades de corrente.

Os revestimentos expostos à temperatura de 650°C apresentam uma microestrutura bastante semelhante à dos revestimentos como depositados, o que está de acordo com a pequena variação da dureza medida. À medida que a temperatura aumenta é esperado um crescimento e coalescimento dos carbonetos, diminuindo assim a dureza. Porém, o que ocorre é o aparecimento de precipitados secundários [20] de forma acicular, que contribuem para o aumento nos valores medidos de dureza. Estes precipitados são ricos em Cr, W, Fe e C , conforme mostra a figura 4.25.

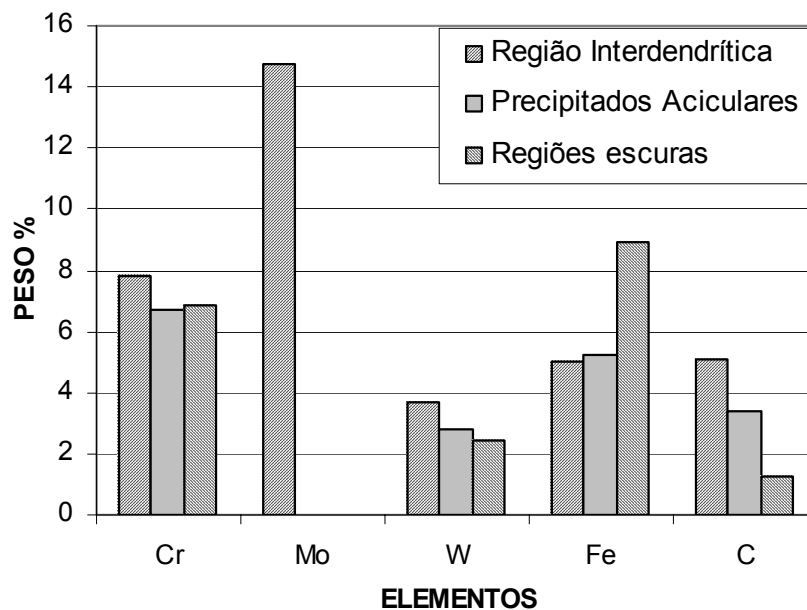


Figura 4.25. Análise semi-quantitativa realizada com EDS para identificação dos elementos presentes nos revestimentos submetidos à temperatura de 1000°C por duas horas.

A natureza distinta de cada um dos precipitados é facilmente observada pela análise de seu spectrum. Os carbonetos (áreas claras nas regiões interdendríticas) e precipitados primários (pontos escuros na matriz dendrítica) são aqueles que se formam durante o processo de deposição e os carbonetos e precipitados secundários (aciculares) são aqueles que aparecem após as exposições a altas temperaturas. De acordo com a literatura [50, 51], a formação de carbonetos  $M_6C_3$  e fases intermetálicas ricas em elementos como

Ni, C, W e Mo pode ser observada em superligas a base de Níquel expostas à temperaturas entre 650 e 1100°C.

Embora estes carbonetos aciculares contribuam para um sensível aumento de dureza, eles podem vir a contribuir para uma perda de ductilidade e diminuição da capacidade de contenção de outros elementos de liga [15].

Após atingido o pico de dureza os valores diminuem como consequência do coalescimento e dissolução dos precipitados, como mostra a figura 4.26, obtida após duas horas de exposição a 1200°C para o revestimento depositado com uma intensidade de corrente de 150A.

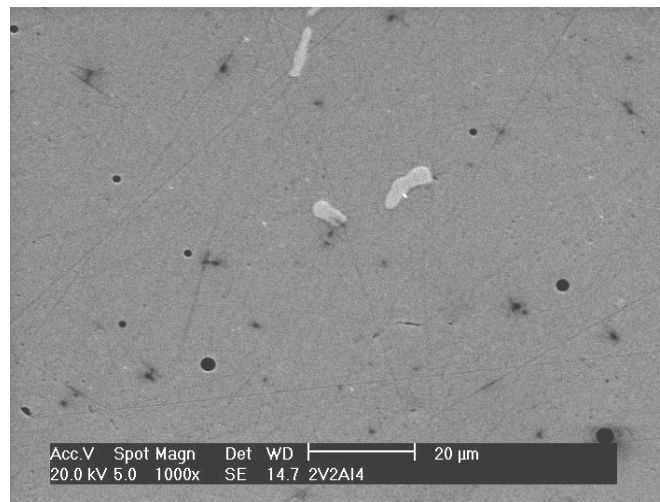


Figura 4.26. Coalescimento dos precipitados no revestimento obtido com intensidade de corrente de 150A exposto a temperatura de 1200°C pelo período de duas horas.

Após a análise da influência da variação da intensidade de corrente de deposição, procedeu-se a análise dos efeitos da variação da velocidade de deposição nos revestimentos expostos a altas temperaturas. Confirmando as variações pouco significativas dos valores medidos de dureza, realizadas logo após a deposição, para as diferentes velocidades de deposição, os revestimentos apresentaram valores muito próximos entre si a partir da exposição à 650°C, como mostra a figura 4.27.

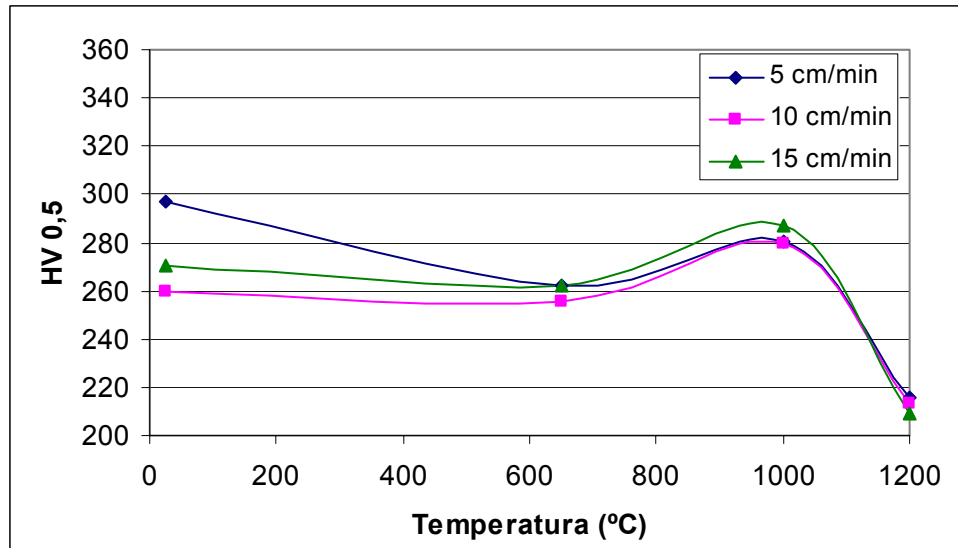


Figura 4.27. Valores de dureza dos revestimentos expostos a diferentes temperaturas pelo período de 2 horas obtidos com diferentes velocidades de deposição.

Os fenômenos de endurecimento por precipitação a partir da solução sólida, conforme mostra a figura 4.28, e posterior queda de dureza devido ao coalescimento dos precipitados são observados para os revestimentos obtidos com diferentes velocidades de deposição.

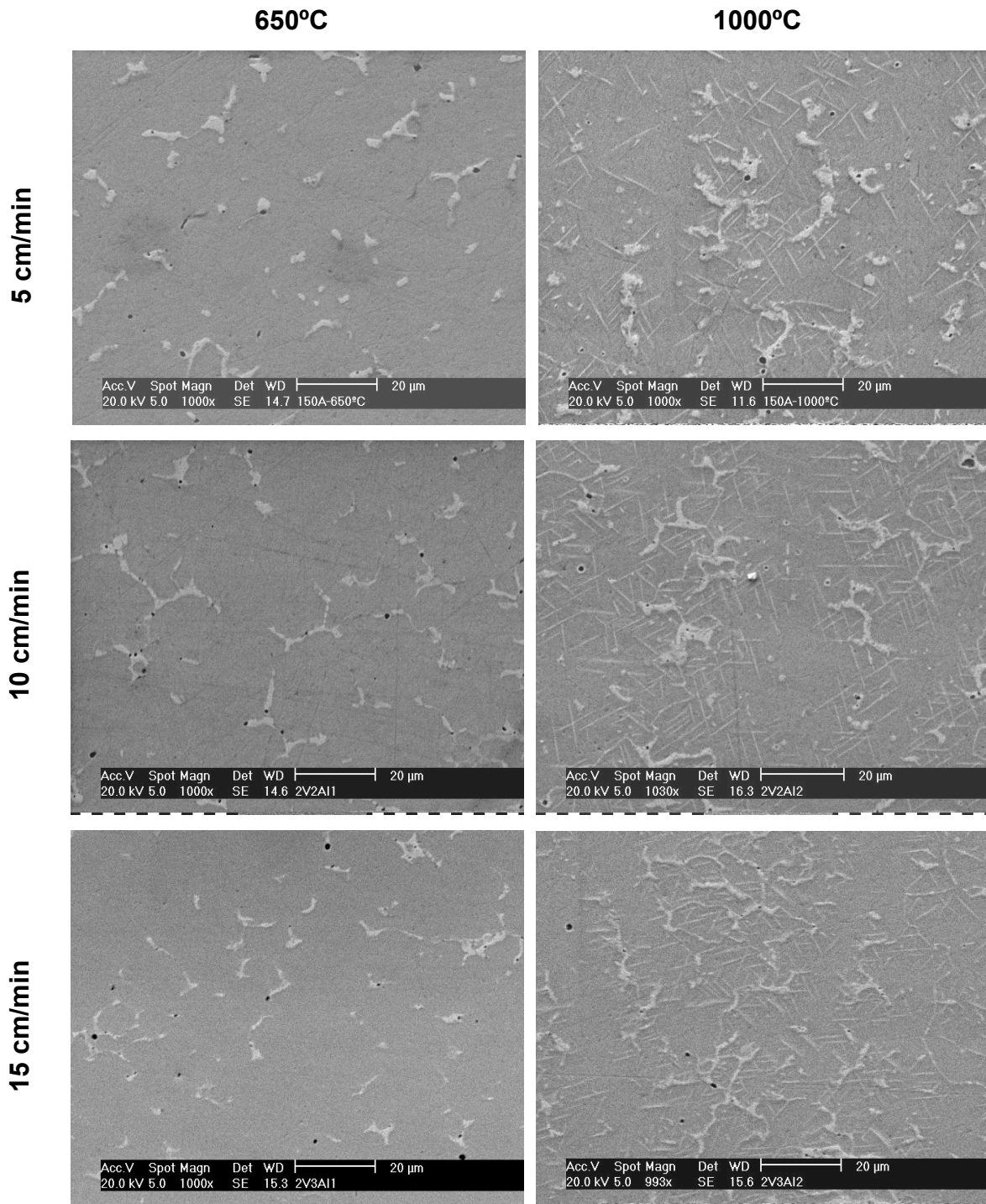


Figura 4.28. Microestrutura dos revestimentos expostos às temperaturas de 650 e 1000°C pelo período de 2 horas obtidos com diferentes velocidades de deposição.

A pequena variação nos valores de dureza associada à semelhança dos revestimentos após o envelhecimento acelerado sugere que, para o intervalo de velocidade de deposição utilizado, esta variável não desempenha um papel determinante.

#### *Influência do Substrato*

Seguindo a mesma metodologia, revestimentos processados com uma intensidade de corrente de 150A e velocidade de deposição 10cm/min foram depositados sobre dois substratos distintos: aço inoxidável AISI 304 e aço de baixo carbono AISI 1020 e submetidos a diferentes temperaturas. Os revestimentos apresentaram valores de dureza muito próximos na condição como depositada e curvas com a mesma tendência, porém, a partir da exposição à 650°C foram observadas diferenças significativas, conforme mostra a figura 4.29.

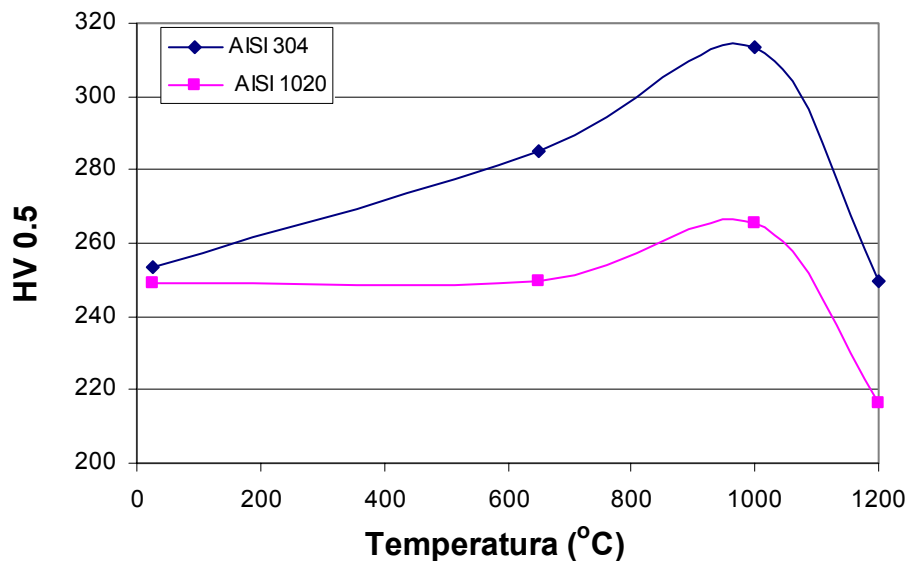


Figura 4.29. Valores de dureza dos revestimentos envelhecidos a diferentes temperaturas pelo período de 2 horas para diferentes substratos.

O aumento de dureza para os revestimentos sobre o aço inoxidável foi bem mais acentuado que o aumento para os revestimentos obtidos sobre aço de baixo carbono. Para um estudo mais detalhado, recorreu-se à análise por M.E.V. A

figura 4.30. apresenta as microestruturas dos revestimentos depositados sobre os dois substratos, expostos a 1000 e 1200°C.

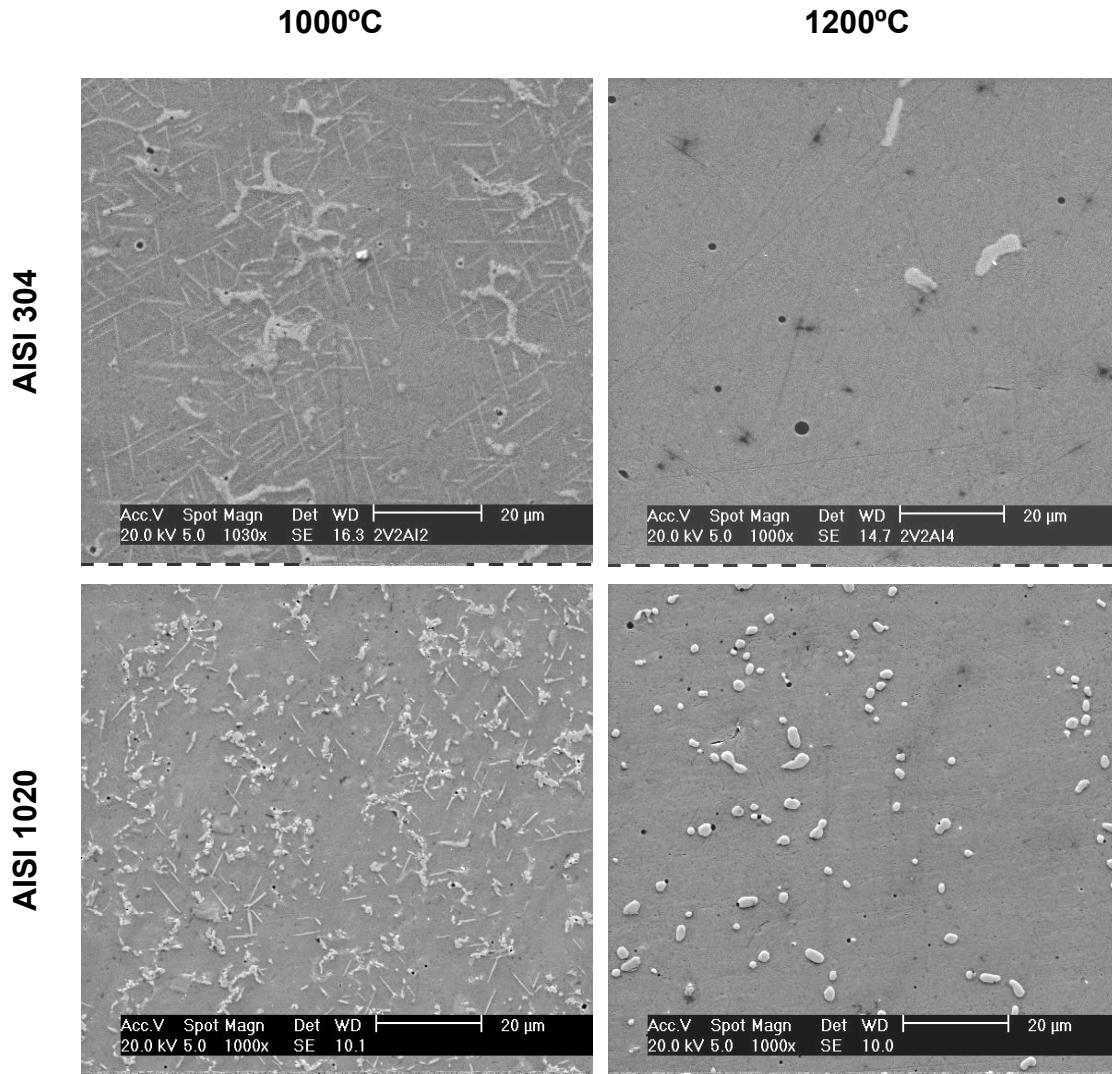


Figura 4.30. Microestrutura dos revestimentos expostos às temperaturas de 650 e 1000°C pelo período de 2 horas obtidos pela deposição sobre dois substratos distintos, AISI 304 e AISI 1020.

Os precipitados encontrados a 1000°C nos revestimentos com substrato de AISI 304 apresentam-se em menor quantidade, porém dimensões maiores que os revestimentos sobre AISI 1020. Esta distribuição também é verificada na temperatura de 1200°C, quando já ocorreu o coalescimento dos precipitados. A distribuição dos precipitados bem como a possível presença de maior

quantidade de elementos de liga difundidos no revestimento a partir do substrato de aço de baixo carbono podem explicar os valores medidos da dureza.

### **4.3. Desgaste**

Com o intuito de identificar outro parâmetro capaz de traduzir as alterações microestruturais observadas, foram realizados ensaios de desgaste metal/metal. Para tanto foram realizados ensaios do tipo pino-sobre disco. Foi avaliado o desgaste adesivo sofrido pelos pinos retirados do revestimento quando ensaiados sobre um disco de aço temperado AISI D3 e revenido, com uma dureza final de 58HRC. Foi considerado que não existe desgaste abrasivo entre as partículas que foram destacadas com as superfícies em contato. Como a perda de massa em si não é uma variável muito representativa [52] pois não considera outros fatores como a distância percorrida e a tensão nominal, o comportamento foi caracterizado utilizando-se a taxa de desgaste, que leva em consideração não apenas a perda de massa, as tensões aplicadas e a distância percorrida mas também a densidade do material menos resistente, a dureza do material mais duro e a velocidade tangencial. Todos os ensaios foram feitos para revestimentos obtidos com os parâmetros de deposição: intensidade de corrente de 150A e velocidade de deposição de 10 cm/min,

Os revestimentos como depositados foram submetidos a diferentes cargas: 0,5, 1,0, 2,0 e 3,0Kgf. A figura 4.31. mostra o comportamento medido para a mesma distância percorrida.

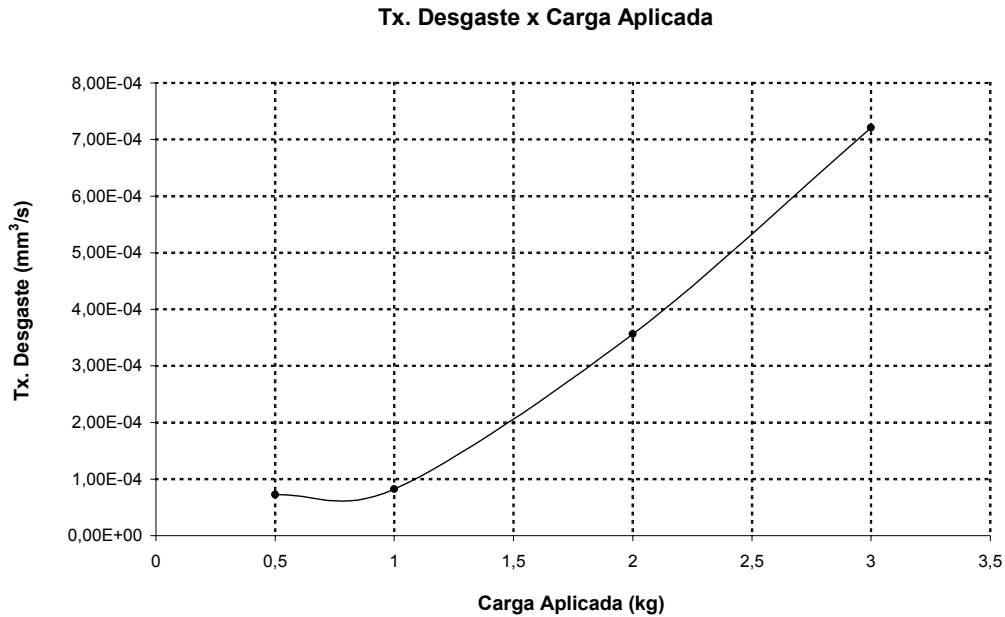


Figura 4.31. Taxa de desgaste dos revestimentos como depositados para diferentes cargas aplicadas, velocidade de deslizamento 2m/s e distância percorrida 2000m.

Conforme o esperado, para cargas maiores a taxa de desgaste é maior [53, 54]. Existe um aumento abrupto na taxa de desgaste para cargas a partir de 1 Kgf, o que sugere uma mudança no mecanismo de desgaste que está atuando.

A figura 4.32. mostra o comportamento dos revestimentos como depositados, quando estes foram submetidos a uma carga constante (2,0 Kgf) por diferentes períodos de tempo.

### Tx. Desgaste x Tempo de Ensaio

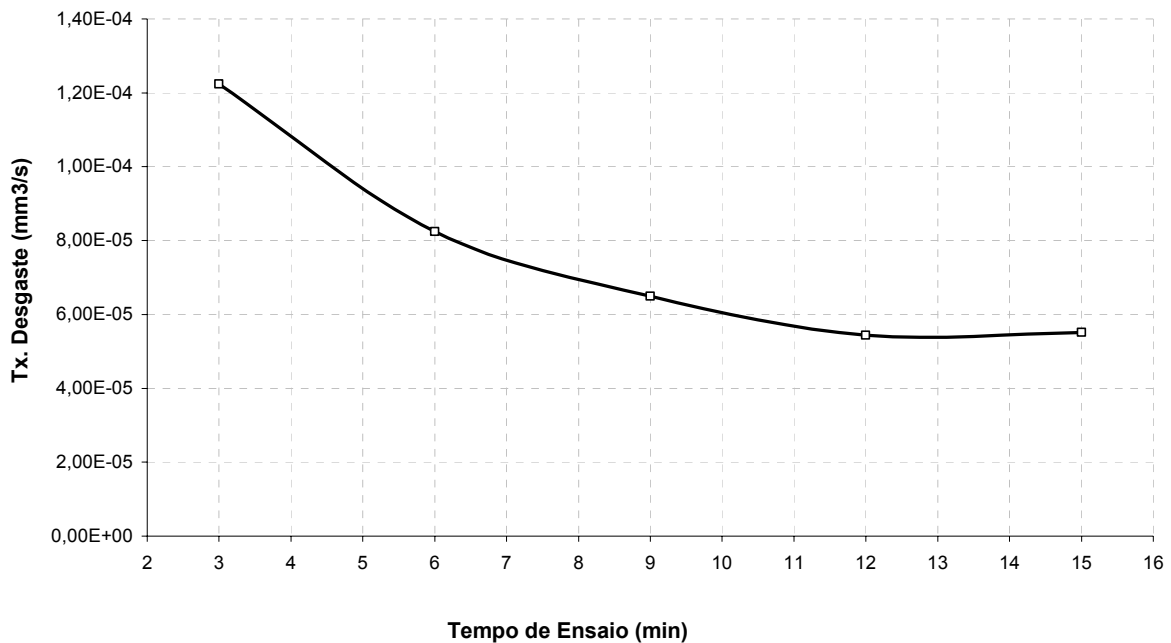


Figura 4.32. Taxa de desgaste dos revestimentos como depositados submetidos a uma carga de 2,0 Kgf por diferentes períodos de tempo.

Verifica-se que nos primeiros dez minutos de ensaio ocorre uma queda na taxa de desgaste medida. Este fato é esperado e pode ser explicado pela presença de picos e vales (rugosidade) nas superfícies dos materiais. O destacamento de material dos picos irá ocasionar uma maior perda de massa no início do ensaio, que irá diminuindo a medida que o ensaio avança e os picos vão se destacando do material ou mesmo sofrendo deformação plástica [40]. Após este tempo observa-se uma tendência a estabilizar a taxa de desgaste. Dentre as hipóteses que justificam este comportamento pode-se citar:

- ✓ uma diminuição do coeficiente de atrito entre as superfícies em contato devido à diminuição da rugosidade
- ✓ um aumento de resistência provocado pelo fenômeno do encruamento devido às deformações plásticas sofridas pelas superfícies em contato
- ✓ a formação de uma camada de óxido entre as superfícies em contato [55].

Para verificar o comportamento dos revestimentos expostos a altas temperaturas em relação ao desgaste, os revestimentos foram submetidos ao procedimento de envelhecimento acelerado, conforme já descrito anteriormente. A figura 4.33 mostra o comportamento quando os revestimentos, como depositados e expostos às temperaturas de 650, 1000 e 1200°C por duas horas, foram submetidos a diferentes cargas: 0,5, 1,0, 2,0 e 3,0Kgf, para uma distância percorrida e velocidade de deslizamento fixas, de 2000m e 2m/s respectivamente.

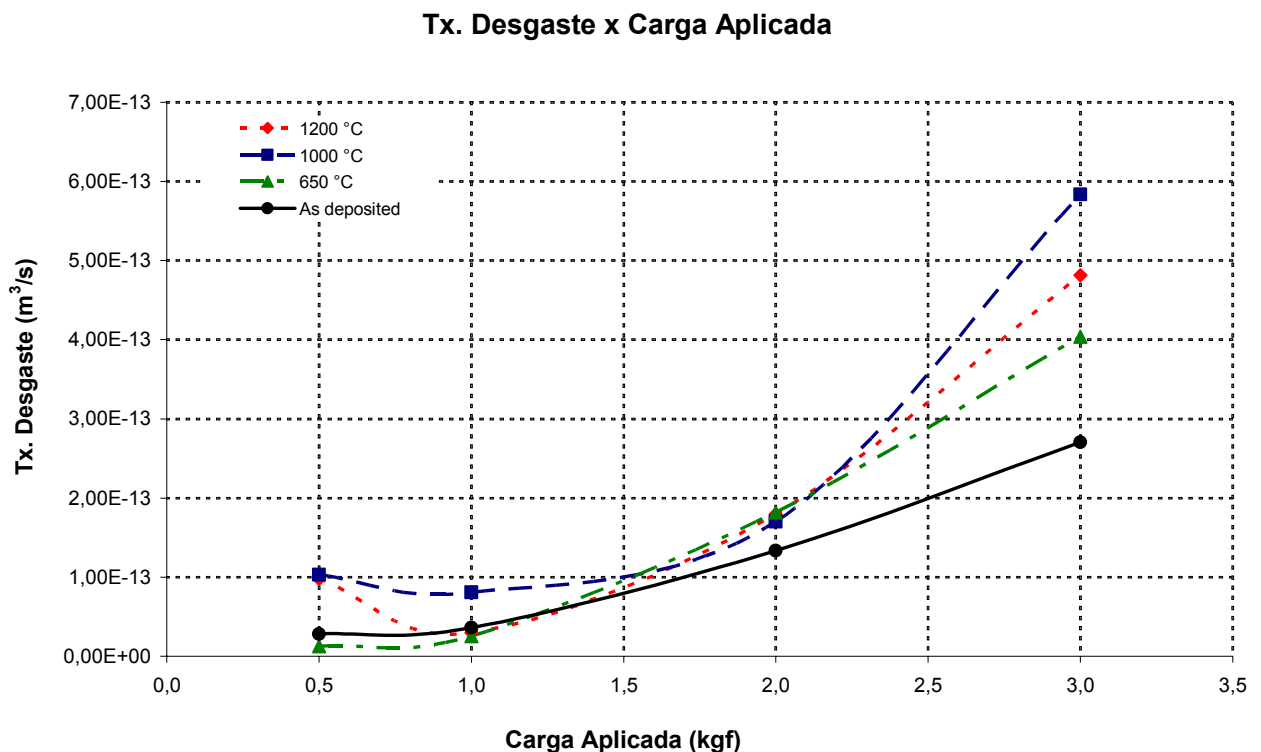


Figura 4.33. Taxa de desgaste dos revestimentos como depositados e expostos às temperaturas de 650, 1000 e 1200°C pelo período de duas horas, obtidos para diferentes cargas aplicadas.

Pode-se observar que existem diferenças nas curvas de desgaste para as diferentes condições. Para cargas mais baixas a microestrutura parece não ter muitos efeitos sobre as taxas de desgaste. Isto pode ser observado através da análise dos valores da taxa de desgaste para cargas menores que 2Kgf, onde o comportamento dos revestimentos é muito semelhante. Com o

aumento da pressão de contato observam-se mudanças na taxa de desgaste. Para cargas de 3Kgf, os revestimentos com dureza maior (expostos à temperatura de 1000°C) que deveriam apresentar o melhor desempenho com relação ao desgaste [43,53], ao contrário do esperado, apresentam a maior taxa de desgaste. A menor taxa de desgaste verificada para os revestimentos expostos à 1200°C em relação aos revestimentos expostos à 1000°C sugere que, a partir do momento em que o revestimento atinge a condição de super envelhecimento, a taxa de desgaste não será mais acelerada.

Para uma análise mais detalhada da influência da microestrutura no desempenho do material com relação ao desgaste foram realizados ensaios mantendo-se a carga fixa e variando-se o tempo de ensaio. A carga de 2Kgf foi escolhida por apresentar variações muito pequenas nos valores obtidos da taxa de desgaste, como já foi demonstrado através da figura 4.33, e os ensaios foram feitos nos revestimentos como depositados, envelhecidos a 650° e 1200°C. Utilizaram-se estas duas temperaturas de envelhecimento, pois elas simulam as condições inicial e final de operação (super envelhecimento). A velocidade de deslizamento foi mantida constante (2m/s). A figura 4.34 apresenta o resultado destes ensaios relacionando a taxa de desgaste para os diferentes períodos de duração do teste.

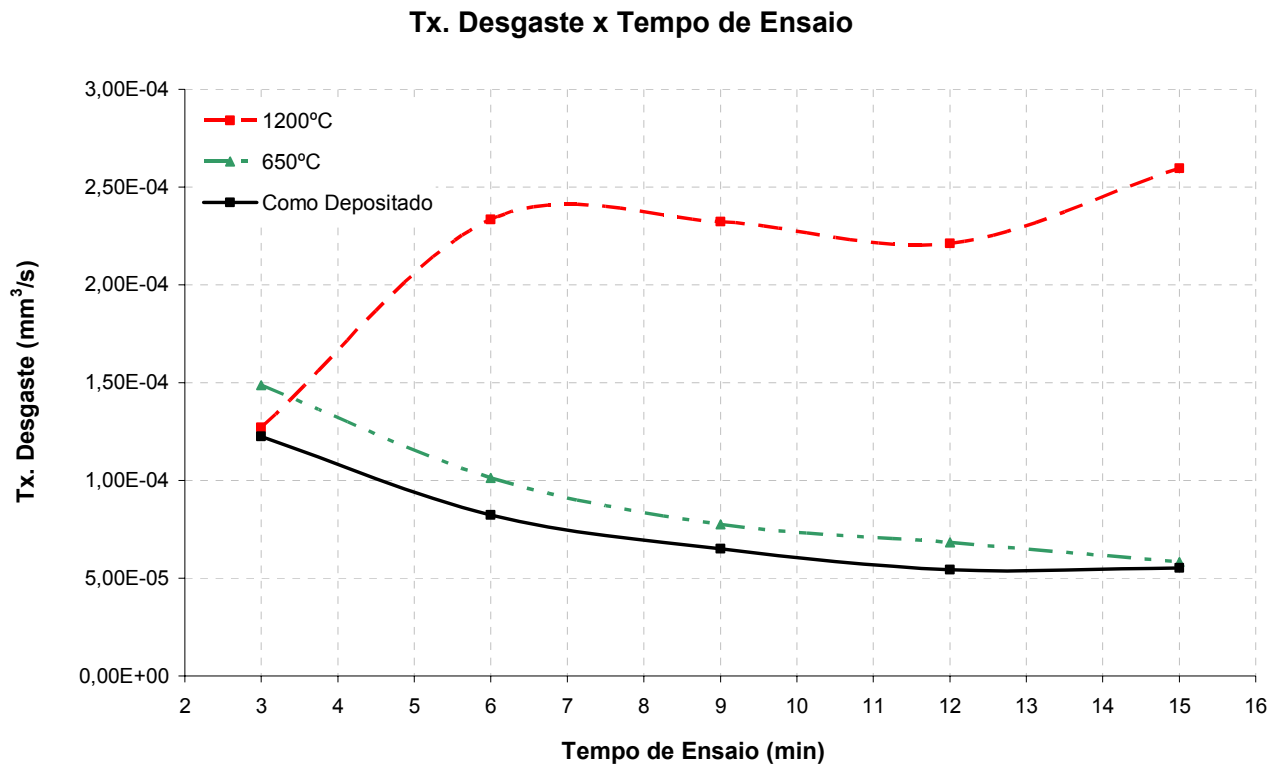


Figura 4.34. Taxa de desgaste dos revestimentos como depositados e expostos as temperaturas de 650 e 1200°C por duas horas, submetidos a uma carga de 2,0 Kgf por diferentes períodos de tempo.

Observa-se um comportamento semelhante para os revestimentos como depositados e os revestimentos submetidos a 650°C. Para os revestimentos submetidos a 1200°C observa-se que a taxa de desgaste é maior, o que nos leva a crer que revestimentos operando em temperaturas mais baixas (500°C) operando por longos períodos de tempo devem apresentar um aumento da sua taxa de desgaste na condição super envelhecida.

#### 4.4. Relação tempo X temperatura

Com base nos ensaios realizados e apesar da avaliação do comportamento do revestimento ter sido efetuada em apenas três temperaturas distintas, algumas hipóteses serão assumidas no intuito de correlacionar as

variáveis: tempo e temperatura. Serão utilizados os valores de dureza dos revestimentos como depositados e expostos às temperaturas de 650 e 1000°C por duas horas, obtidos para o processamento variando-se a intensidade de corrente como medida de transformação da microestrutura. Consideraram-se os resultados até o pico de dureza (1000°C), pois não é possível utilizar este raciocínio quando temos um mesmo valor da propriedade escolhida para caracterizar o material para duas temperaturas distintas. A energia de ativação para que ocorra a precipitação será calculada para as três intensidades de corrente utilizando-se a equação de Arrhenius. O método gráfico e o método analítico serão utilizados para determinação dos valores da energia de ativação “Q” e da constante “A”. A tabela 4.3 mostra os valores de dureza utilizados nos cálculos da energia de ativação para as diferentes intensidades de corrente.

Tabela 4.3. Valores de dureza HV0,5 para os revestimentos como depositados e expostos às temperaturas de 650 e 1000°C por duas horas, obtidos com diferentes intensidades de corrente.

	<b>130A</b>	<b>150A</b>	<b>170A</b>
<b>25°C</b>	269	258	252
<b>650°C</b>	284	279	269
<b>1000°C</b>	338	315	305

Para a construção deste gráfico será considerado apenas  $\ln HV$ , pois os tempos envolvidos são constantes (2h) para cada temperatura considerada. Então, a energia de ativação será obtida pelo método gráfico, partindo-se da equação de Arrhenius:

$$\ln HV = \ln A - \frac{Q}{R_o * T}$$

O coeficiente angular da reta “x” será:  $-Q/R_o$

Para  $R_o = 8314 \text{ J/Kmol K}$ , teremos  $Q = -8314 * x$

A tabela 4.4. mostra os valores utilizados na construção do gráfico  $\ln V$  vs  $1/T$ :

Tabela 4.4. Valores utilizados para construir  $\ln V$  vs  $1/T$

T °C	T K	1/T	130	$\ln HV$	150	$\ln HV$	170	$\ln HV$
25	298	3,36E-03	269	<b>5,60</b>	259	<b>5,56</b>	253	<b>5,53</b>
650	923	1,08E-03	285	<b>5,65</b>	279	<b>5,63</b>	269	<b>5,60</b>
1000	1273	7,86E-04	338	<b>5,82</b>	315	<b>5,75</b>	306	<b>5,72</b>

Em função da avaliação do comportamento do revestimento para apenas três temperaturas, duas hipóteses podem ser estudadas com respeito à energia de ativação:

1ª. Se for possível traçar uma única reta passando pelos três pontos, podemos dizer que existe apenas uma energia de ativação para o fenômeno da precipitação.

2ª. Se for mais adequado traçar duas retas, isto significa que há mais de uma energia de ativação responsável pelos fenômenos observados.

Serão apresentados a seguir os resultados considerando-se as duas hipóteses:

a) Para uma energia de ativação

Utilizando-se os dados da tabela 4.4 e partindo-se da condição inicial como depositada, tem-se o seguinte resultado, figura 4.35.

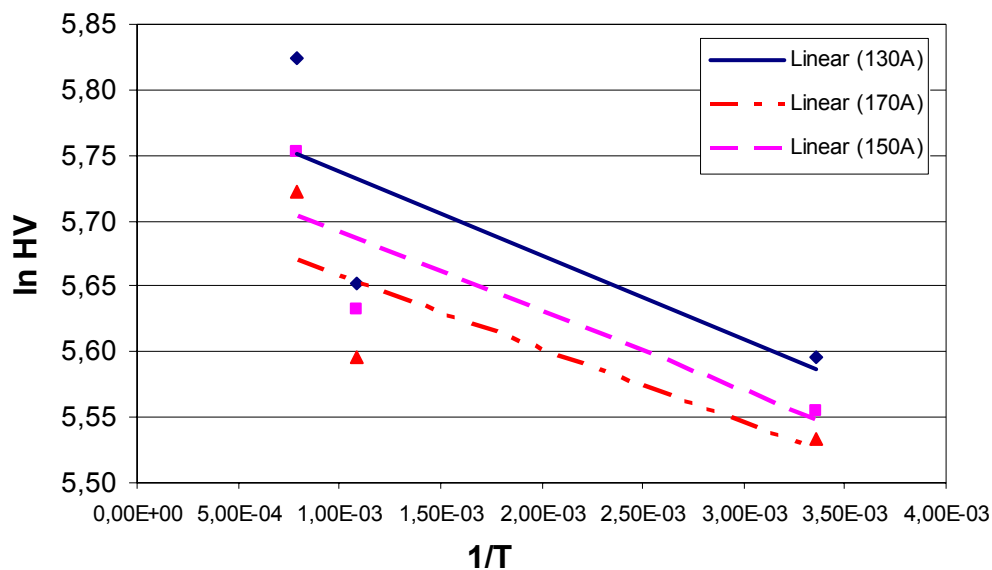


Figura 4.35. Valores utilizados para construir  $\ln Hv$  vs  $1/T$  considerando-se uma energia de ativação.

Assumindo que os dados são consistentes com a equação de Arrhenius foram traçadas linhas de tendência para cada uma das intensidades de corrente. Pode-se observar que as inclinações das curvas são muito próximas para as diferentes intensidades.

O valor de “x”, coeficiente angular da reta, é lido diretamente no gráfico, figura 4.35, e a energia de ativação é calculada como segue para as diferentes intensidades de corrente:

- Para 130A

$$x = (5,75 - 5,59) / (0,000786 - 0,00336) \rightarrow x = -62$$

$$Q = - 8314 * x = -8314 * (-62)$$

$$Q = 0,52 \text{ MJ/Kmol}$$

- Para 150A

$$x = (5,7 - 5,55) / (0,000786 - 0,00336) \rightarrow x = -58$$

$$Q = - 8314 * x = -8314 * (-58)$$

$$Q = 0,48 \text{ MJ/Kmol}$$

- Para 170A

$$x = (5,67 - 5,53) / (0,000786 - 0,00336) \rightarrow x = -54$$

$$Q = - 8314 * x = -8314 * (-54)$$

$$Q = 0,45 \text{ MJ/Kmol}$$

O valor da energia de ativação pelo método gráfico será a média aritmética dos três valores calculados: 0,48 MJ/Kmol K.

Proceder-se-á à determinação da energia de ativação pelo método analítico com o objetivo de confirmar o valor obtido graficamente. Os valores de dureza utilizados serão os mesmos da tabela 4.4. e será novamente considerada a variável dureza.

Considerando-se duas temperaturas  $T_1$  e  $T_2$ , as velocidades de reação serão  $V_1$  e  $V_2$  respectivamente. Podemos dizer então que  $V_1 = A \exp(-Q/R_0T_1)$  e  $V_2 = A \exp(-Q/R_0T_2)$ . Ao dividirmos uma equação pela outra, teremos:

$$\frac{V_2}{V_1} = \exp\left(-\frac{Q}{R_0T_2} + \frac{Q}{R_0T_1}\right) = \exp\left(\frac{Q}{R_0} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right)$$

Ao utilizar as diferentes combinações dos valores de temperatura e dureza consegue-se determinar os valores da energia de ativação “Q” para uma das condições. Para então determinar o valor da constante A, basta aplicar a equação de Arrhenius.

$$\ln V = \ln A - \frac{Q}{R_0 * T}$$

teremos então:

$$A = \frac{V_1}{\exp\left(-\frac{Q}{R_0T}\right)}$$

lembrando que:

$$V = \frac{\ln HV}{7200}$$

pois os valores de dureza utilizados foram obtidos após um período de duas horas, ou seja 7200s. A tabela 4.5 resume os resultados do cálculo da energia de ativação e da constante A para cada uma das intensidades de corrente, utilizando-se as temperaturas de 25 e 1000°C que representam a existência de uma única energia de ativação para que ocorra a precipitação.

Tabela 4.5. Resultados obtidos para “Q” e “A” utilizando as diferentes combinações de temperaturas para cada intensidade de corrente

	T 1	T 2	Q (MJ/Kmol)	A
<b>130A</b>	25	1000	0,74	5,03E-02
<b>150A</b>	25	1000	0,63	4,64E-02
<b>170A</b>	25	1000	0,62	4,50E-02

Pode-se observar pelos resultados da tabela 4.5 que os valores calculados para as energias de ativação, utilizando-se as temperaturas de 25 e 1000°C, apresentam valores muito próximos aos obtidos pelo método gráfico. Observa-se também que para as diferentes intensidades de corrente a variação nos valores calculados de “Q” e “A” são pequenas, confirmando assim a consistência da metodologia proposta.

b) Para duas energias de ativação

Utilizando-se os dados da tabela 4.4 e partindo-se da condição inicial como depositada, tem-se o seguinte resultado, figura 4.36.

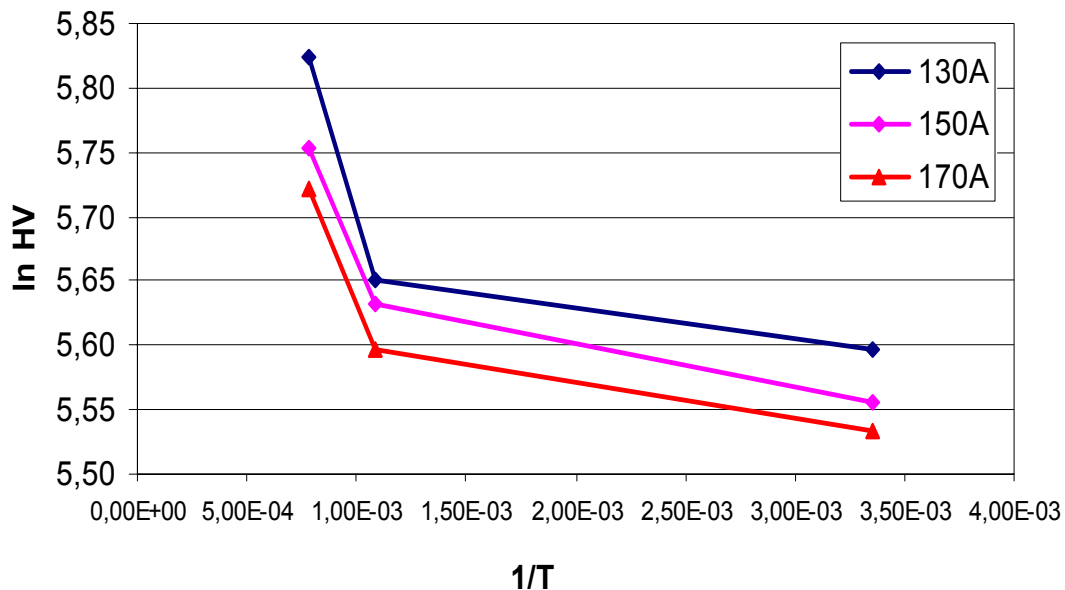


Figura 4.36. Valores utilizados para construir ln Hv vs 1/T considerando-se duas energias de ativação.

Assumindo que os dados são consistentes com a equação de Arrhenius foram traçadas duas retas para cada uma das intensidades de corrente. Pode-se observar que as inclinações das curvas são muito próximas para as diferentes intensidades de corrente quando são considerados os mesmos intervalos de temperatura.

O valor de “x”, coeficiente angular de cada uma das retas, é lido diretamente no gráfico, figura 4.36 e a energia de ativação é calculada como segue para as diferentes intensidades de corrente:

- Para 130A considerando 1000 e 650°C

$$x = (5,60 - 5,65) / (0,000786 - 0,00336) \rightarrow x = -24$$

$$Q = - 8314 * x = -8314 * (-24)$$

$$Q = 0,20 \text{ MJ/Kmol}$$

- Para 130A considerando 650 e 25°C

$$x = (5,65 - 5,82) / (0,000786 - 0,00336) \rightarrow x = -584$$

$$Q = - 8314 * x = -8314 * (-584)$$

$$Q = 4,86 \text{ MJ/Kmol}$$

- Para 150A considerando 1000 e 650°C

$$x = (5,56 - 5,63) / (0,000786 - 0,00336) \rightarrow x = -23$$

$$Q = - 8314 * x = -8314 * (-23)$$

$$Q = 0,20 \text{ MJ/Kmol}$$

- Para 150A considerando 650 e 25°C

$$x = (5,63 - 5,75) / (0,000786 - 0,00336) \rightarrow x = -412$$

$$Q = - 8314 * x = -8314 * (-412)$$

$$Q = 3,43 \text{ MJ/Kmol}$$

- Para 170A considerando 1000 e 650°C

$$x = (5,53 - 5,60) / (0,000786 - 0,00336) \rightarrow x = -19$$

$$Q = - 8314 * x = -8314 * (-19)$$

$$Q = 0,16 \text{ MJ/Kmol}$$

- Para 170A considerando 650 e 25°C

$$x = (5,60 - 5,72) / (0,000786 - 0,00336) \rightarrow x = -427$$

$$Q = - 8314 * x = -8314 * (-427)$$

$$Q = 3,56 \text{ MJ/Kmol}$$

O valor das energias de ativação pelo método gráfico são as médias aritméticas dos três valores calculados para cada um dos intervalos de temperatura. Para o intervalo 1000 e 650°C o valor da energia de ativação é de 0,19 MJ/Kmol e para 650 e 25°C o valor da energia de ativação é de 3,95 MJ/Kmol, o que sugere que os mecanismos responsáveis pelo comportamento do material antes e após a temperatura de 650°C são distintos.

Proceder-se-á à determinação da energia de ativação pelo método analítico com o objetivo de confirmar o valor obtido graficamente. Os valores de dureza utilizados serão os mesmos da tabela 4.4. e será novamente considerado apenas  $\ln HV$ , pois os tempos envolvidos são constantes.

A tabela 4.6 resume os resultados do cálculo da energia de ativação e da constante A para cada uma das intensidades de corrente, utilizando-se os intervalos de temperatura de 25 e 650° e de 650 e 1000°C, que representam a existência de duas energias de ativação.

Tabela 4.6. Resultados obtidos para “Q” e “A” utilizando as diferentes combinações de temperaturas para cada intensidade de corrente

	<b>T 1</b>	<b>T 2</b>	<b>Q (MJ/Kmol)</b>	<b>A</b>
<b>130A</b>	25	650	0,21	4,07E-02
<b>150A</b>	25	650	0,27	4,01E-02
<b>170A</b>	25	650	0,22	3,85E-02
<b>130A</b>	650	1000	4,74	7,36E-02
<b>150A</b>	650	1000	3,39	6,03E-02
<b>170A</b>	650	1000	3,60	5,97E-02

Pode-se observar pelos resultados da tabela 4.6 que os valores calculados para as energias de ativação apresentam valores muito próximos aos obtidos pelo método gráfico. Observa-se também que, para as diferentes intensidades de corrente, a variação nos valores calculados de “Q” e “A” para o mesmo intervalo de temperaturas é pequena.

Para confirmar se existe apenas uma ou mais energias de ativação relacionadas ao fenômeno da precipitação será necessária a realização de mais ensaios utilizando-se temperaturas intermediárias entre 25 e 1000°C. Os pontos

deverão ser colocados em um gráfico  $\ln HV$  “versus”  $1/T$ . O menor número de retas possíveis de serem traçadas por estes pontos irá determinar a quantidade e os valores das energias de ativação presentes.

### Simulação

Para avaliar a existência de uma ou mais energias de ativação são necessários mais pontos no gráfico  $\ln HV$  versus  $1/T$ , pontos estes que podem ser obtidos através de testes em revestimentos submetidos a temperaturas intermediárias às utilizadas.

Para simular o cálculo do tempo necessário para atingir-se a mesma modificação estrutural representada pela variação da dureza, em uma temperatura qualquer, utilizou-se a equação de Arrhenius:

$$\ln V = \ln A - \frac{Q}{R_o * T}$$

Para previsão da vida útil de um revestimento submetido a diferentes temperaturas considerando-se a existência de apenas uma energia de ativação utilizar-se-ão os valores de “Q” e “A” obtidos da tabela 4.5 para a condição de processamento de 150A, e as temperaturas de referência  $T_1=25^\circ\text{C}$  e  $T_2=1000^\circ\text{C}$ .

Então:

$$Q = 0,63 \text{ MJ/Kmol}$$

$$A = 4,64E-02$$

$$HV = 315$$

$$T = 1273\text{K}$$

$$\frac{315}{t} = 4.64E - 02 * \exp\left(\frac{0,63E06}{8314 * T}\right)$$

A tabela 4.7 mostra os valores do tempo previsto em horas e em meses.

Tabela 4.7. Simulação para a obtenção da vida útil de revestimentos submetidos a diferentes temperaturas.

T (°C)	25	100	200	400	600	800
tempo (h)	8765,69	8326,61	7974,82	7602,21	7407,65	7288,17
tempo (meses)	12,01	11,41	10,92	10,41	10,15	9,98

Os valores da simulação apresentam uma tendência consistente, pois com o aumento da temperatura espera-se que haja uma diminuição da vida útil do revestimento.

Uma outra forma de abordar esta simulação pode ser feita assumindo que as variações microestruturais são representadas pela taxa de desgaste. Para este caso a energia de ativação é considerada até a condição de superenvelhecimento, ou seja, até a solubilização e coalescimento dos precipitados. A tabela 4.8. resume as combinações de valores da taxa de desgaste e temperaturas utilizados para os cálculos considerando-se a existência de duas energias de ativação, a primeira como sendo a energia necessária para que ocorra a precipitação (25 e 1000°C) e a segunda para que ocorra a dissolução e o coalescimento dos precipitados (1000 e 1200°C), para cada uma das cargas utilizadas.

Tabela 4.8. Valores de temperaturas e taxas de desgaste obtido através dos ensaios de desgaste, para cada uma das condições de carregamento ensaiadas.

	<b>T1</b>	<b>T2</b>	<b>Tx 1</b>	<b>Tx 2</b>
<b>0,5 Kgf</b>	298	1273	2,83E-14	1,03E-13
	1273	1473	1,03E-13	9,80E-14
<b>1 Kgf</b>	298	1273	3,64E-14	8,09E-14
	1273	1473	8,09E-14	2,98E-14
<b>2 Kgf</b>	298	1273	1,34E-13	1,70E-13
	1273	1473	1,70E-13	1,79E-13
<b>3 Kgf</b>	298	1273	2,71E-13	5,83E-13
	1273	1473	5,83E-13	4,81E-13

Da mesma forma, utilizando a equação de Arrhenius, foram calculados os valores para a energia de ativação “Q” e para a constante “A”. A tabela 4.9 resume os valores de “Q” e “A” calculados para cada uma das condições de carregamento.

Tabela 4.9. Resultados obtidos para “Q” e “A” utilizando as diferentes combinações de temperaturas para cada condição de carregamento.

	T 1	T 2	Q (J/Kmol)	Q (MJ/Kmol)	A
<b>0,5 Kgf</b>	25	1000	4178957,3	4,18	3,73E-14
	1000	1200	(-3878865,5)	-3,88	1,41E-13
<b>1 Kgf</b>	25	1000	2583472,7	2,58	3,81E-14
	1000	1200	(-77848202)	-77,85	7,18E-11
<b>2 Kgf</b>	25	1000	769753,3	0,77	7,90E-14
	1000	1200	4021189,615	4,02	1,22E-13
<b>3 Kgf</b>	25	1000	2478093,0	2,48	2,30E-13
	1000	1200	(-14991166,8)	-14,99	8,18E-13

Pode-se observar que existe uma grande discrepância nos valores calculados, tanto para a energia de ativação “Q” quanto para a constante “A”. A presença de valores negativos para a energia de ativação, embora graficamente represente apenas um coeficiente angular da reta negativo, não faz sentido na prática, pois estaria sugerindo uma reação espontânea na qual ocorre a liberação de energia. Este fato não foi observado, pois os revestimentos expostos à temperatura de 1000° não coalescem espontaneamente, mas precisam de uma energia externa para o fenômeno acontecer. A disparidade dos resultados obtidos pode estar relacionada à menor sensibilidade do equipamento de pino-sobre-disco para cargas menores, como se pode observar pelos resultados obtidos nos ensaios. Outro fator que poderia influenciar os resultados é o fato da área de contato do pino ser insuficiente para representar a microestrutura. Aliado a estes fatores deve-se salientar o caráter qualitativo do ensaio de pino sobre disco, ou seja, o ensaio pretende qualificar os revestimentos um em relação ao outro no sentido de verificar qual apresenta resistência maior, e não quantificar o comportamento.

## 5. CONCLUSÕES

- ✓ A variação da intensidade de corrente de deposição resulta em uma pequena variação nos valores de dureza medidos nos revestimentos. A menor intensidade de corrente resultou em um revestimento mais duro enquanto a maior intensidade de corrente resultou no revestimento de menor dureza. Porém, para componentes expostos a altas temperaturas estas diferenças passam a serem desprezíveis.
- ✓ A variação da velocidade de deposição não apresentou diferenças significativas, nem como depositadas, nem após a exposição a altas temperaturas.
- ✓ O substrato não influencia os perfis de dureza em revestimentos como depositados. Porém, após a exposição a altas temperaturas, existe uma distribuição e morfologia distintas para os precipitados e os valores de dureza passam a apresentar diferenças sensíveis, em função do tipo de substrato utilizado.
- ✓ Os valores de diluição obtidos utilizando-se o método das áreas são significativamente influenciados pela geometria da secção transversal do cordão depositado na interface revestimento / substrato. No entanto a medida da diluição em função do teor de ferro apresenta um comportamento coerente com a literatura.
- ✓ Os fenômenos de precipitação, dissolução e coalescimento de carbonetos são os responsáveis pelas mudanças estruturais sofridas pelo revestimento durante as exposições a altas temperaturas. Tanto a dureza quanto a resistência ao desgaste são significativamente influenciadas por estas modificações.
- ✓ A proposição de um modelo para relacionar tempo e temperatura utilizando a propriedade dureza mostrou-se bastante consistente, porém a margem de erro pode ser significativamente reduzida através de um refinamento no

modelo, para determinar assim a existência de uma ou mais energias de ativação relacionadas à precipitação.

- ✓ Os ensaios de desgaste conseguem caracterizar os revestimentos de forma qualitativa, porém, a modelagem a partir dos dados deste ensaio mostra uma discrepância muito grande de valores e certa inconsistência com relação aos cálculos da vida útil.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Realização de ensaios de pino-sobre-disco para revestimentos depositados sobre substratos distintos, na condição como depositados e expostos a diferentes temperaturas, no intuito de verificar se existe relação entre o substrato e o desempenho ao desgaste.
- ✓ Realização de ensaios de envelhecimento acelerado para temperaturas intermediárias aos valores apresentados pelo período de duas horas, utilizando revestimentos obtidos com um parâmetro de deposição fixo. O objetivo é a obtenção de uma seqüência mais detalhada da modificação estrutural bem como das medidas de dureza.
- ✓ Refinamento do modelo proposto para previsão de vida útil através de uma otimização nos dados utilizados que pode ser feita através da utilização de uma propriedade que melhor represente a variação da microestrutura.
- ✓ Validação experimental dos resultados obtidos para a vida útil de revestimentos.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M.J. Donachie, S.J. Donachie, “A Technical Guide – Superalloys”, The Materials Information Society, 2002
- [2] D. Ragghu, J. B. C. Wu, “Alloy solutions to Combat Synergistic Wear and Corrosion in Demanding Process Environments”, EPRI Corrosion and Degradation Conference, 1999
- [3] D. Raghu, B. McKee, C. Sheriff, J. B.C.Wu, “High Temperature Erosion Resistant Materials for Petroleum Refinery Equipment”, NACE International, 2001
- [4] D. Ragghu, J. B. C. Wu, “Recent Developments in Wear and Corrosion-Resistant Alloys for the Oil Industry”, Coating & Linings, p. 27-36, November 1997
- [5] Metals Handbook, vol 18, ASM International, 1992
- [6] J.R. Davis, “Surface Engineering for corrosion and wear resistance”, ASM International, 2001.
- [7] J.R. Davis: “Hardfacing, Weld Cladding and Dissimilar Metal Joining”, ASM Handbook – Welding, Brazing and Soldering, Vol. 6, 10<sup>th</sup> Edition, ASM Metals Park, Ohio, p. 699-828, 1993
- [8] W. Wu, L. Wu, “The Wear Behaviour Between Hardfacing Materials“, Metallurgical and Materials Transactions , 3648-vol.27A,1996
- [9] M.J. Donachie, S.J. Donachie “Nickel and Nickel Alloys” ASM – Desk Editions – Metals Handbook Superalloys, on line
- [10] <http://www.stellite.com>, on line,05.12.2003
- [11] H.J.Kim, Y.J. Kim, “ Microstructural Evaluations of the Plasma Transferred Arc Coated Layers on the Hardness, Wear resistance and Corrosion of the Hardfacing of Ni and Co-based Alloys”, 15<sup>th</sup> International Spray Conference, Nice, France, 1998.

- [12] B. Foltran, "Comparação de Revestimentos de Superligas à Base de Cobalto (Co-Cr-W-C) Depositados por Eletrodo Revestido, Plasma por Arco Transferido e Laser", Dissertação de mestrado, UFPR/2000.
- [13] E. Lugscheider, B.C. Oberlander, "Surface Modification Technologies" V, Ed: TS Sudarshan e J. F. Braza, p.383, 1992
- [14] A.S.C.M.d'Oliveira, "Revestimentos soldados / Revestimentos duros", UFPR, p. 10 - 18, 2001
- [15] H.Hällén, E. Lugscheider, A.Ait-Mekideche "Plasma Transferred Arc Surfacing with High Deposition Rates", Fourth National Thermal Spray conference, Pittsburg, PA, USA, p 537-539 , 4-10 May 1991
- [16] R.B.Silvério, A.S.C.M. D'Oliveira, "Revestimento de ligas de Co por PTA com alimentação de pó e arame", II Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, Uberlândia/MG, Abril 2003
- [17] R. Suchentrunk, G. Staudigl, D. Jonke, H.J. Fuesser, "Industrial Applications for Plasma Processes – Exemples and Trends", Surface and Coatings Technology 97 p 1-9, 1997
- [18] R. L. Deuis, J. M. Yellup and C. Subramanian: "Metal-Matrix Composite Coatings by PTA Surfacing",. Composites Science and Technology 58 pp 299-309, 1998
- [19] "Accelerated Aging of Materials and Structures: The Effects of Long-Term Elevated-Temperature Exposure", [www.nap.edu/openbook/htmt/29html](http://www.nap.edu/openbook/htmt/29html), p. 17-44, 1996
- [20] W. Xibao, L. Hua: "Metal powder thermal behaviour during the plasma transferred arc surfacing process". Surface and Coatings Technology 106 , p 156-161, 1998
- [21] E. Lugscheider, U. Morkramer, A. Ait-Mekideche, "Advances in PTA Surfacing", Proceedings of the Fourth National Thermal Spray Conference, Pittsburg, PA, USA, p 529-535, 1991
- [22] B.B. Foltran, "Comparação dos Revestimentos de Superligas à base de Cobalto (Co-Cr-W-C) Depositados por Eletrodo Revestido, Plasma por Arco Transferido e Laser", Dissertação de Mestrado, pg 19, 2000

- [23] H. D. Solomon, General Electric Company, "Fundamentals of Weld Solidification", ASM Handbook – Welding, Brazing and Soldering, Vol. 6, 10<sup>th</sup> Edition, ASM Metals Park, Ohio, p. 45-54, 1993
- [24] A.S.C.M d'Oliveira, "Fundição e Processos de Conformação", Curso de Especialização em Engenharia de Materiais Metálicos/UFPR, 2000.
- [25] E. Wainer, S.D. Brandi, F.D.H. de Mello, "Soldagem - Processos e Metalurgia"; p. 371-386; 1995
- [26] K. Fisher, "Fundamentals of Solidification", Trans Tech Publications, 1986
- [27] R. S. C. Paredes, "Soldagem I", Curso de Especialização em Engenharia de Materiais Metálicos/UFPR, 1999.
- [28] S. Kou, "Welding Metallurgy", John Wiley & Sons;1987.
- [29] L. H. Van Vlack, "Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais"; 4<sup>a</sup>. Edição, Editora Campus, p.216-222, 1984
- [30] P. Haasen; "Physical Metallurgy"; Cambridge University Press;p-171-239; 1996
- [31] N.S. Stoloff, "Wrought and P/M Superalloys", ASM Handbook, Vol. 1, 10<sup>th</sup> Edition, ASM Metals Park, Ohio, p. 950-994, 1993
- [32] D. A. De Antonio, D. D. T. Howson, M. F. Rothman, "Heat Treating of Superalloys", ASM Handbook, Vol. 4, 10<sup>th</sup> Edition, ASM Metals Park, Ohio, p. 793-814, 1993
- [33] A.I. Asphahani, "Corrosion of Nickel-Base Alloys", ASM Handbook – Corrosion, Vol. 13, 10<sup>th</sup> Edition, ASM Metals Park, Ohio, p. 641-657, 1993
- [34] J. M. Svoboda, "Nickel and Nickel Alloys", ASM Handbook – Casting, Vol. 15, 10<sup>th</sup> Edition, ASM Metals Park, Ohio, p. 815-823, 1993
- [35] W. L. Mankins, S. Lamb: "Nickel and Nickel Alloys". ASM Handbook Properties and Selection: Iron, Steels and High Performance Alloys, Vol. 2, 10<sup>th</sup> Edition, ASM Metals Park, Ohio, p. 429-430, 1993
- [36] D. J. Tillack, "Selection of Nickel, Nickel-Copper, Nickel-Chromium, and Nickel-Chromium-Iron Alloys", ASM Handbook – Welding, Brazing and Soldering, Vol. 6, 10<sup>th</sup> Edition, ASM Metals Park, Ohio, p. 586-592, 1993

- [37] V. B. John, "Engineering Materials", Macmillan College Work out Series, 1998
- [38] C. T. Sims, W. C. Hagel, "The Superalloys", John Wiley & Sons, EU.A., 1972
- [39] W.A. Glaeser, "Sliding Contact Damage Testing". ASM Handbook – Friction, Wear, and Surface Testing, Vol. 18, 10<sup>th</sup> Edition, ASM Metals Park, Ohio, p. 346-358, 1993
- [40] I.M.Hutchings, "Tribology, Friction and engineering materials", Arnold, London, 1992
- [41] H. Reshetnyak, J. Kübarsepp, " Structure Sensivity of wear Resistance of Hardmetals", Int. J. Of refractory Metals & Hard metals 15, p 89-98, 1997
- [42] Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus, ASTM G99 – 95a<sup>ε1</sup>
- [43] J. Aoh, Y. Jeng, E. Chu, L.Wu, " On the Wear Behavior of surface clad layers under higher temperature", Wear, p 225-229, 1999
- [44] K Graf, E. Y. Kuwabara, A.S. C. M. D'Oliveira, "Plasma Transferred Arc Hardfacing with a Ni-based Alloy", European Congress on Advanced Materials, their Processes and Applications, Munich/Germany, 2002
- [45] A. E.Yaedu, A.S.C.M. D'Oliveira, "Determinação da influência do substrato nas características do Stellite 1 depositado por plasma de arco transferido", I Encontro dos Programas de Recursos Humanos em Petróleo e Gás Natural do Paraná, Curitiba, 2001
- [46] A.S.C.M. D'Oliveira, R. Vilar, C.G.Feder, "High temperature behavior of plasma transferred arc and laser Co-based alloy coatings", Applied Surface Science 201, p154-160, 2002
- [47] R.V. Sharples, "The Plasma Transferred Arc (PTA) weld surfacing Process", Research Report, The Welding Institute, **ANO**
- [48] R.L.C Santos , A.S.C.M.D´Oliveira, R.S.C Paredes, "Plasma Transferred arc hardfacing using pulsed current.", Journal of Materials Processing Technology, submetido para publicação: , 2003.
- [49] D.A. Porter, K.E. Easterling, "Phase Transformations in Metals and Alloys", Chapman & Hall, 1992, Second Edition, p 291 – 302, 1992

- [50] A. Hidouci, J.M. Pelletier, F. Ducoin, D. Dezert, R.El Guerjouma, "Microstructural and mechanical characteristics of laser coatings", *Surface and Coatings Technology* 123, p 17-23, 2000
- [51] M.J. Cieslak, T.J.Headley, A.D.Roming Jr., "The welding Metalurgy of Hastelloy alloys C-4, C-22, and C276", *Metallurgical Transactions A*, p 2035-2047, 1986
- [52] L.J. Yang, N.L.Loh, " The Wear properties of Plasma Transferred Arc Cladded Stellite Specimens", *Surface and Coatings Technology* 71, p196-200, 1995
- [53] H. Kim, B.Yoon, C.Lee; " Wear Performance of the Fe-based Alloy Coatings Produced by Plasma Transferred arc Weld-surfacing Process"; *Wear* 249, p 846-852, 2002
- [54] K. Graf, A.S.C.M. D'Oliveira, "Microstructural Stability and Wear Performance of a Ni Based Alloy PTA Coating, 17<sup>th</sup>. International Congress of Mechanical Engineering, São Paulo/SP, 2003
- [55] J.Aoh, J. Chen, "On the Wear characteristics of cobalt-based hardfacing layer after thermal fatigue and oxidaxion", *Wear* 250, p 611-620, 2001