

ANO
2019

IVANDRO BONETTI | DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTO A BASE DE FeNbC DEPOSITADO POR ASPERSÃO TÉRMICA CHAMA A PÓ SOBRE O AÇO AISI 1020



UDESC

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS – CCT
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Esta tese tem como objetivo o desenvolvimento e caracterização de revestimento resistentes ao desgaste a base de FeNbC depositado por aspersão térmica chama a pó. Ensaio de desgaste abrasivo, potencial de corrosão, tensão de aderência e a determinação da fração de óxidos foram realizados para a avaliação da resistência e mecanismos de desgaste do revestimento a base de FeNbC.

Orientador: Júlio César Giubilei Milan

Coorientador: Ramón Sigifredo Cortés Paredes

JOINVILLE, 2019

TESE DE DOUTORADO

**DESENVOLVIMENTO E
CARACTERIZAÇÃO DE
REVESTIMENTO A BASE DE FeNbC
DEPOSITADO POR ASPERSÃO
TÉRMICA CHAMA A PÓ SOBRE O
AÇO AISI 1020**

IVANDRO BONETTI

JOINVILLE, 2019

IVANDRO BONETTI

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTO A BASE DE
FENBC DEPOSITADO POR ASPERSÃO TÉRMICA CHAMA A PÓ SOBRE O AÇO
AISI 1020**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Júlio César Giubilei Milan

Co-orientador: Prof. Dr. Ramón Sigifredo Cortés Paredes

JOINVILLE

2019

Bonetti, Ivandro

B712d Desenvolvimento e caracterização de revestimento a base de FeNbC depositado por aspensão térmica chama a pó sobre o aço AISI 1020 / Ivandro Bonetti. – 2019.

165 p. : il. ; 30 cm.

Orientador: Júlio César Giubilei Milan.

Coorientador: Ramón Sigifredo Cortés Paredes.

Bibliografia: p. 000-000

Tese (Doutorado) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Joinville. 2019.

1. Ciência dos materiais. 2. Nióbio. 3. Pulverização de metal. 4. Rebolos. I. Milan, Júlio César Giubilei. II. Paredes, Ramón Sigifredo Cortés. III. Universidade do Estado de Santa Catarina. Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título

CDD 620.11

**Desenvolvimento e Caracterização de Revestimento a Base de FeNbC
Depositado por Aspersão Térmica Chama a Pó sobre o Aço AISI 1020**

por

Ivandro Bonetti

Esta tese foi julgada adequada para obtenção do título de

DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS


Área de concentração “Ciência e Engenharia de Materiais”
e aprovada em sua forma final pelo

CURSO DE DOUTORADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS
DO CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS DA
UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA.


Banca Examinadora:




Prof. Dr. Julio Cesar Giubilei Milan
CCT/UDESC (Orientador/Presidente)



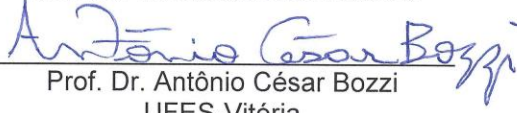
Prof. Dr. Abel André Cândido Recco
CCT/UDESC
Membro da Banca Examinadora



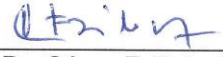
Prof. Dr. Ramon Sigifredo Cortés
Paredes - UFPR-Curitiba (coorientador)
Membro da Banca Examinadora



Prof. Dr. Gustavo Bavaresco Sucharski
PUC-PR-Curitiba
Membro da Banca Examinadora



Prof. Dr. Antônio César Bozzi
UFES-Vitória
Membro da Banca Examinadora



Prof. Dr. César Edil da Costa
CCT/UDESC
Membro da Banca Examinadora

Joinville, SC, 20 de maio de 2019.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida e pelas oportunidades que me fizeram escolher o caminho do conhecimento, e que através dele me permitem tentar ser uma pessoa melhor a cada dia.

Aos meus pais por toda dedicação e esforço que me possibilitaram tantas conquistas pessoais e profissionais. O exemplo de retidão que vocês me passaram será o legado que carregarei por todos os dias que virão.

À minha esposa que sempre soube cuidar de nossa família nos momentos em que estive ausente nessa caminhada em busca de conhecimento. Pela dedicação e atenção.

Às minhas filhas Renata e Rebeca, motivos de alegria e orgulho na vida. Meninas tão jovens que são fontes de inspiração pelo amor e esforço que demonstram com a dança e com os estudos. Tenho a certeza que estão no caminho certo.

Ao Professor Dr. Júlio César Giubilei Milan que não mediu esforços e dedicação na orientação deste trabalho. Sua paciência e comprometimento pessoal transmitiram segurança no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Dr. Ramón Sigifredo Cortés Paredes pela co-orientação e por não se cansar em sempre estar disponível diante as dúvidas no processo de aspersão. Em especial agradeço por propiciar o uso irrestrito de toda a infraestrutura do Laboratório de Aspersão Térmica e Soldagens Especiais (LABATS) da Universidade Federal do Paraná (UFPR) tão necessária para realizar as etapas experimentais do trabalho.

Ao Professor Dr. César Edil da Costa por disponibilizar tempo e compartilhar seu conhecimento, e especialmente pelo privilégio de sua amizade.

Ao Professor Dr. Gustavo Bavaresco Sucharski por todo auxílio na realização experimental da deposição do revestimento e por todas as inspiradoras discussões e troca de experiências. Minha gratidão e meu respeito.

Ao Professor Dr. Abel André Cândido Recco pela contribuição e disponibilidade em realizar ensaios de difração de elétrons retroespalhados e pelo alto nível de discussões técnicas.

À Professora Dra. Eleani Maria da Costa por disponibilizar as instalações do NIT-SIN da PUC-RS e apoio nos ensaios de corrosão. Por sua contribuição em discutir os resultados a respeito do potencial de resistência a corrosão do revestimento foram claras e decisivas.

À Katryanne Bacca pela realização dos ensaios de corrosão e levantamento de dados.

À Thais Alexandrino Proença e Fernanda Correa que habilmente pilotaram o microscópio confocal e em muito contribuíram na obtenção de resultados a respeito da topografia do revestimento.

À Bruna de Freitas Zeppelino, Eliana Franco e Elisangela Aparecida dos Santos de Almeida pelas análises sempre pontuais e coerentes no desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos e colegas de IFSC, Professores Dr. Anael Preman Krelling e Dr. Alexandre Galioto por todas as contribuições tribológicas.

A todos os Professores do Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais pelos ensinamentos ao longo das disciplinas cursadas e pelo convívio extra-classe.

Aos colegas do Grupo do Pó pela honra de permitirem fazer parte deste time, especialmente àqueles que pacientemente contribuíram na elaboração deste trabalho: Kamila Kazmierczak, Everton Rafael Breitenbach, Flavia Costa da Silva, Fernando Demboski e Matheus Boligon.

Ao Instituto Federal de Santa Catarina por permitir o afastamento para capacitação que possibilitou a dedicação necessária para a realização deste trabalho.

“Afinal, o que fica para um homem,
além de sua honra... e da coragem de
viver por ela? ”

(A cor da coragem - Julian Kulski)

RESUMO

BONETTI, Ivandro. **Desenvolvimento e caracterização de revestimento a base de FeNbC depositado por aspersão térmica chama a pó sobre o aço AISI 1020**. 2019. 165 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais – Área: Engenharia de Materiais e Metalurgia) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Joinville, 2019.

Processos de aspersão térmica permitem a deposição de revestimentos para aplicações de proteção ao desgaste e à corrosão por diversas técnicas. A aspersão por chama a pó caracteriza-se por menores investimentos em equipamentos e custos operacionais, e pela possibilidade de depositar materiais metálicos no campo de serviço. Os revestimentos obtidos por aspersão térmica apresentam características morfológicas próprias ao tipo de técnica empregada. A morfologia e os microconstituintes influenciam a resistência ao desgaste, à corrosão, aderência do revestimento e coesão interlamelar. O objetivo deste trabalho foi de desenvolver e caracterizar o revestimento obtido a partir do pó de FeNbC em processo de aspersão a chama oxi-acetilênea. A metodologia de Taguchi permitiu analisar estatisticamente a influência da granulometria do pó, distância de aspersão, taxa de alimentação e preaquecimento do substrato sobre a fração de óxidos formados, tensão de aderência, microdureza e desgaste abrasivo do revestimento. As amostras do revestimento foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia por energia dispersiva (EDS), difração de elétrons retroespalhados (EBSD), difração de raios-X, microdureza Knoop, avaliação de aderência por carga de tração e fração de óxidos. Ensaio de desgaste abrasivo foram realizados em um equipamento do tipo roda de borracha/areia a seco para a avaliação do comportamento tribológico. A influência da variação da granulometria do pó, distância de aspersão, taxa de alimentação e preaquecimento do substrato foram comparados na perda de massa das amostras do revestimento. Medidas eletroquímicas de resistência a polarização foram realizadas para avaliar o potencial de proteção à corrosão do revestimento de FeNbC. O potencial de corrosão (E_{corr}) foi realizado por testes de polarização determinando a densidade de corrente de corrosão. Difração de raios-X mostraram a presença das fases Fe α , NbC, Fe₃Al e Fe₃AlC. Na amostra do revestimento foi identificado a formação de óxidos. A camada do revestimento depositada não ultrapassou a espessura de 250 μ m, a microdureza nas amostras atingiram valores entre 759 HK_{0,3} a 1119 HK_{0,3}. A resistência ao desgaste abrasivo foi influenciado pelo menor teor de óxido no revestimento. A heterogeneidade microestrutural e a topografia com distribuição homogênea de picos contribuíram para o acúmulo e permeabilidade do eletrólito reduzindo a resistência a corrosão do revestimento. De modo geral o preaquecimento do substrato foi o fator de controle mais significativo no comportamento do revestimento.

Palavras-chave: Ferronióbio. Carbetos de Nióbio. Aspersão térmica chama a pó. Desgaste abrasivo.

ABSTRACT

BONETTI, Ivandro. **Development and characterization of a FeNbC thermal spray flame coating onto steel AISI 1020**. 2019. 165 p. Thesis (Doctorate in Materials Science and Engineering – Area: Materials Engineering and Metallurgy) – University of the State of Santa Catarina. Post-graduate Program in Materials Science and Engineering, Joinville, 2019.

Thermal spraying processes allow the deposition of coatings for wear and corrosion protection applications through various techniques. The powder flame spray is characterized by lower investments in equipment and operating costs and the possibility of depositing metallic materials in field. Coatings obtained by thermal spraying have morphological characteristics typical of the technique used. Morphology and microconstituents influence wear resistance, corrosion resistance, coating adhesion and interlamellar cohesion. The aim of this work was the development and characterization of a coating obtained using FeNbC powder in oxyacetylene flame spray process. Taguchi's method allowed the statistical analysis of powder particle size, spray distance, feed rate and substrate preheating influence on the fraction of formed oxides, adhesion stress, microhardness and abrasive wear of the coating. The coating samples were characterized by scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy (EDS), backscattered electron diffraction (EBSD), X-ray diffraction, Knoop microhardness, adhesion resistance and oxides fraction evaluation. Abrasive wear tests were performed on a rubber wheel/dry sand type equipment for the tribological behavior evaluation. The variation influence of powder particle size, spray distance, feed rate and substrate preheating were compared through the mass loss of coating samples. Electrochemical polarization resistance measurements were performed to evaluate the corrosion protection potential of the FeNbC coating. The corrosion potential (E_{corr}) was performed by polarization tests determining the corrosion current density. The X-ray diffraction showed the presence of Fe α , NbC, Fe₃Al and Fe₃AlC phases. Oxide formation was identified on the coating sample. Thickness of the deposited coating did not exceed 250 μm , microhardness values varied from 759 HK_{0.3} to 1119 HK_{0.3}. Abrasive wear resistance was influenced by the oxide content in the coating. Microstructural heterogeneity and topography with homogeneous distribution of peaks contributed to the accumulation and permeability of the electrolyte reducing the coating corrosion resistance. In general, substrate preheating was the most significant control factor in the coating behavior.

Keywords: Alloy Niobium Iron. Niobium Carbide. Flame Thermal Spraying. Abrasive Wear.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Espessura de revestimento segundo processos de engenharia de superfície..... | 26 |
| Figura 2 - Evolução da produção da liga ferro-nióbio..... | 30 |
| Figura 3 - Diagrama de fase do sistema Fe-Nb | 34 |
| Figura 4 - Diagrama de fase do sistema Fe-Al | 36 |
| Figura 5 - Classificação dos processos de aspersão | 38 |
| Figura 6 - Comparação entre processos de aspersão térmica | 40 |
| Figura 7 - Representação esquemática do funcionamento da aspersão por FS | 41 |
| Figura 8 - Representação esquemática do revestimento obtido por aspersão térmica | 44 |
| Figura 9 - Revestimentos depositado por aspersão térmica. (a) FS; (b) HVOF..... | 46 |
| Figura 10 - Sistema binário NbO..... | 50 |
| Figura 11 - Representação esquemática dos principais modos de desgaste | 53 |
| Figura 12 - Mecanismos de contato..... | 53 |
| Figura 13 - Interações físicas entre partículas abrasivas e superfície dos materiais..... | 55 |
| Figura 14 - Desgaste abrasivo em revestimento de aço inoxidável AISI 304 obtido por AT. a) microestrutura lamelar; b) topografia representativa do arrancamento de lamela | 57 |
| Figura 15 - Superfície do revestimento de WC-Co após o ensaio de desgaste abrasivo. a) topografia; b) região de arrancamento no revestimento | 58 |
| Figura 16 - Superfície de desgaste a) após ensaio abrasivo com SiO ₂ b) região em detalhe ... | 59 |
| Figura 17 - Morfologia do pó de aspersão a) – 53 µm; b) – 75 µm; c) -75 + 53 µm | 63 |
| Figura 18 - Montagem dos corpos de prova no dispositivo de fixação para aspersão | 64 |
| Figura 19 – Representação esquemática do planejamento experimental | 65 |
| Figura 20 - Modo de aplicação dos passes no processo de aspersão..... | 72 |
| Figura 21 - Topografia superficial obtida pela microscopia confocal..... | 76 |
| Figura 22 - Representação esquemática do ensaio de determinação da tensão de aderência... | 77 |
| Figura 23 - Tipos de fraturas resultantes do teste de aderência de revestimentos..... | 78 |
| Figura 24 – Determinação da porosidade e fração de óxido na microestrutura do revestimento. (a) MEV-BSE; (b) porosidade; (c) óxidos..... | 79 |
| Figura 25 - Diagrama esquemático do sistema de desgaste abrasivo..... | 81 |
| Figura 26 - Morfologia das partículas do abrasivo..... | 82 |
| Figura 27 - Tribometro do tipo roda de borracha/areia a seco | 83 |
| Figura 28 – Morfologia dos pós de FeNbC obtido por moagem de alta energia. a) pó -53 µm 500x; b) pó -53 µm 2000x; c) pó -75 µm 500x; d) pó -75 µm 2000x | 86 |
| Figura 29 - Dispersão do tamanho de partícula do pó..... | 87 |
| Figura 30 - Histograma das distribuições de frequência do tamanho de partícula do pó de FeNbC. (a) -53 µm, (b) -75 µm | 88 |
| Figura 31 - Análise química do pó usado na aspersão. a) pó -53 µm; b) pó – 75 µm..... | 89 |
| Figura 32 - Micrografias da seção transversal dos revestimentos. As imagens (a)-(c) e (d)-(f) referem-se às condições experimentais do pó -53 µm obtidas sem e com preaquecimento do substrato, respectivamente..... | 91 |
| Figura 33 - Análise elementar pontual obtida por EDS de uma partícula do revestimento obtido por aspersão térmica..... | 93 |
| Figura 34 - Mapeamento EDS. a) BSE; b) C; c) O; d) Al; e) Nb e f) Fe | 94 |
| Figura 35 - Difratoograma de raio-X do pó e revestimento | 95 |

| | |
|---|-----|
| Figura 36 – Mapa EBSD. a) mapa de distribuição de fases; b) e c) MEV; d) e e) EDS..... | 97 |
| Figura 37 - Mapa EBSD. a) mapa de distribuição de fases b) e c) imagens de elétrons retroespalhados; d) e e) EDS..... | 98 |
| Figura 38 - Boxplot da fração óxidos e porosidade. a) poros; b) fração de óxidos | 100 |
| Figura 39 - Efeitos principais sobre as médias da fração de óxidos no revestimento..... | 101 |
| Figura 40 – Topografia superficial do revestimento. a) C1; b) C7 | 104 |
| Figura 41 - Rugosidade superficial das condições experimentais | 105 |
| Figura 42 - Espaço morfológico do revestimento obtido nas condições experimentais | 106 |
| Figura 43 - Boxplot para os resultados de tensão de aderência | 108 |
| Figura 44 - Efeitos principais sobre as médias da tensão de aderência | 109 |
| Figura 45 - Relação entre tensão de aderência e óxidos formados no revestimento. a) tensão de aderência e fração de óxidos nas condições experimentais; b) micrografia da microestrutura do revestimento..... | 110 |
| Figura 46 - Aspecto dos corpos de prova após o ensaio de aderência. a) C1; b) C2; c) C3; d) C4; e) C5; f) C6; g) C7; h) C8; i) C9 | 112 |
| Figura 47 - Relação da espessura do revestimento e tensão de aderência | 113 |
| Figura 48- Boxplot para os resultados de microdureza Knoop..... | 114 |
| Figura 49 - Efeitos principais sobre as médias da microdureza da seção transversal do revestimento..... | 115 |
| Figura 50 - Resistência ao desgaste abrasivo do revestimento de FeNbC obtido por aspersão térmica a chama | 118 |
| Figura 51 - Efeitos principais sobre as médias da resistência ao desgaste abrasivo..... | 119 |
| Figura 52 – Micrografias da pista de desgaste abrasivo das condições experimentais. a) C1; b) C7; c) C8; d) C9..... | 121 |
| Figura 53 - Imagem MEV da pista de desgaste da condição experimental 8. a) pista de desgaste; b) - c) região central da pista de desgaste; d) - e) borda da pista de desgaste | 124 |
| Figura 54 - Micrografia da região central da pista de desgaste da condição experimental 8 | 125 |
| Figura 55 - Curvas OCP para as condições experimentais e substrato | 126 |
| Figura 56 - Curvas de polarização das condições experimentais e substrato | 128 |
| Figura 57 - Análise microestrutural por imagens de MEV/FEG na amostra de teste de confirmação. a) SE 1000x; b) SE 3000x; c) BSE 3000x | 131 |
| Figura 58 - Análise EDS em linha na amostra de teste de confirmação. a)BSE; b) Mapeamento EDS | 132 |
| Figura 59 - Aspecto da fratura na superfície de contato das amostras submetidas ao ensaio de aderência. a) amostra 1; b) amostra 2; c) amostra 3..... | 133 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1 - Comparação de propriedades físico-químicas entre NbC e WC | 32 |
| Tabela 2 - Comparação entre processos de aspersão térmica | 39 |
| Tabela 3 – Densidade, ponto de fusão e estrutura atômica do nióbio e seus óxidos | 51 |
| Tabela 4 - Composição química do FeNbC (% peso) | 61 |
| Tabela 5 - Representação esquemática da montagem de peneiras padrão | 62 |
| Tabela 6 - Fatores experimentais segundo a metodologia de Taguchi | 69 |
| Tabela 7 - Arranjo ortogonal Taguchi L9 | 69 |
| Tabela 8 - Graus de preparação com jateamento abrasivo | 70 |
| Tabela 9 - Parâmetros do processo de aspersão FS utilizados nos revestimentos estudados | 73 |
| Tabela 10 - Parâmetros utilizados nas análises por DRX | 74 |
| Tabela 11 - Distribuição acumulada do tamanho de partícula dos pós de partida para aspersão térmica | 87 |
| Tabela 12 - Distribuição acumulado do tamanho de partícula do pó | 88 |
| Tabela 13 - Fração percentual de óxidos na microestrutura do revestimento | 101 |
| Tabela 14 - Tensão de aderência para os experimentos do arranjo L9 de Taguchi | 107 |
| Tabela 15 - Microdureza da seção transversal do revestimento | 114 |
| Tabela 16 - Resistência ao desgaste abrasivo para as condições experimentais | 118 |
| Tabela 17 - Extrapolação de Tafel nas curvas de polarização | 129 |
| Tabela 18 - Determinação da condição otimizada no teste de confirmação | 131 |
| Tabela 19 - Resultados obtidos no teste de confirmação | 133 |
| Tabela 20 - Cartas empregadas para análise de picos de DRX | 156 |
| Tabela 21 - ANOVA da fração de óxido para os fatores de controle | 157 |
| Tabela 22 - Ranqueamento da influência dos fatores de controle para fração de óxidos | 158 |
| Tabela 23 - Teste de comparação para fração de óxido pelo método Tukey | 158 |
| Tabela 24 - ANOVA da tensão de aderência para os fatores de controle | 160 |
| Tabela 25 - Ranqueamento da influência dos fatores de controle para tensão de aderência | 161 |
| Tabela 26 - Teste de comparação para tensão de aderência pelo método Tukey | 161 |
| Tabela 27 - ANOVA da microdureza para os fatores de controle | 162 |
| Tabela 28 - Ranqueamento da influência dos fatores de controle para microdureza | 163 |
| Tabela 29 - Teste de comparação para microdureza pelo método de Tukey | 163 |
| Tabela 30 - ANOVA da resistência ao desgaste abrasivo para os fatores de controle | 164 |
| Tabela 31 - Ranqueamento da influência dos fatores de controle na resistência ao desgaste abrasivo do revestimento | 165 |
| Tabela 32 - Teste de comparação para perda de massa pelo método de Tukey | 165 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|------------|---|
| ANOVA | - Análise de Variância |
| APS | - Processo de AT por Plasma por Arco não Transferido |
| ASP | - Processo de AT por Arco Elétrico |
| ASTM | - American Society for Testing and Materials |
| AT | - Aspersão Térmica |
| AWS | - American Welding Society |
| BC | - Contraste de Banda |
| BSE | - Elétrons Retroespalhados |
| CBMM | - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração |
| CCT | - Centro de Ciências Tecnológicas |
| CS | - Processo de AT a frio |
| CVD | - <i>Chemical Vapour Deposition</i> |
| DEM | - Departamento de Engenharia Mecânica |
| DEMEC | - Departamento de Engenharia Mecânica |
| DGun | - Processo de AT por Detonação |
| DNPM | - Departamento Nacional de Produção Mineral |
| DRX | - Difração de Raios X |
| DTA | - Análise Térmica Diferencial |
| EBSD | - Difração de Elétrons Retroespalhados |
| E_{corr} | - Potencial de Corrosão |
| EDS | - Espectroscopia por Energia Dispersiva |
| EPMA | - Microanálise por Sonda de Elétrons |
| FeNbC | - Ferro Carbetto de Nióbio |
| FS | - Aspersão Térmica por Chama a Pó |
| GEPSI | - Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces |
| HVOF | - Processo de AT por Chama de Alta Velocidade |
| i_{corr} | - Densidade de Corrente de Corrosão |
| IFSC | - Instituto Federal de Santa Catarina |
| LABATS | - Laboratório de Aspersão Térmica e Soldagens Especiais |
| MAD | - Médio Desvio Angular |
| MEV | - Microscopia Eletrônica de Varredura |
| NIT-SIN | - Núcleo de Desenvolvimento de Superfícies, Interfaces e Nanoestruturas |
| OCP | - Potencial de Circuito Aberto |
| PUC-RS | - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul |
| PVD | - <i>Physical Vapour Deposition</i> |
| R_p | - Resistência de Polarização |
| S_a | - Rugosidade Média |
| SCFH | - Normal pé cúbico por hora |
| SE | - Elétrons Secundários |
| S_{ku} | - <i>Kurtosis</i> |
| S_q | - Rugosidade Média Quadrática |
| S_{sk} | - Assimetria |
| UDESC | - Universidade do Estado de Santa Catarina |
| UFPR | - Universidade Federal do Paraná |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 23 |
| 2 | OBJETIVOS | 28 |
| 2.1 | OBJETIVO GERAL | 28 |
| 2.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 28 |
| 3 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 29 |
| 3.1 | CARBETO DE NIÓBIO | 29 |
| 3.1.1 | Compostos intermetálicos do sistema ferro nióbio | 33 |
| 3.1.2 | Compostos intermetálicos do sistema ferro-alumínio | 35 |
| 3.2 | ASPERSÃO TÉRMICA | 37 |
| 3.2.1 | Aspersão térmica por chama a pó (FS) | 40 |
| 3.2.2 | Morfologia dos revestimentos obtidos em aspersão térmica FS | 44 |
| 3.3 | CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DO REVESTIMENTO OBTIDO POR ASPERSÃO TÉRMICA FS | 45 |
| 3.3.1 | Microestrutura | 45 |
| 3.3.2 | Aderência | 46 |
| 3.3.3 | Porosidade e óxidos | 48 |
| 3.4 | COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO E DESGASTE ABRASIVO | 52 |
| 3.4.1 | Desgaste abrasivo | 54 |
| 3.4.2 | Desgaste abrasivo em revestimentos depositados por aspersão térmica | 56 |
| 3.5 | CORROSÃO EM REVESTIMENTOS OBTIDOS POR ASPERSÃO TÉRMICA | 60 |
| 4 | MATERIAIS E MÉTODOS | 61 |
| 4.1 | MATERIAIS | 61 |
| 4.2 | EQUIPAMENTOS | 66 |
| 4.3 | MÉTODOS EXPERIMENTAIS | 67 |
| 4.3.1 | Limpeza e preparação do substrato | 69 |
| 4.3.2 | Deposição por aspersão térmica chama a pó | 71 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 4.4 | CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS..... | 73 |
| 4.4.1 | Preparação metalográfica das amostras..... | 73 |
| 4.4.2 | Análise de fases..... | 74 |
| 4.4.3 | Medição da espessura do revestimento..... | 75 |
| 4.4.4 | Rugosidade..... | 75 |
| 4.4.5 | Medição de aderência..... | 77 |
| 4.4.6 | Medição de porosidade e fração de óxidos..... | 79 |
| 4.4.7 | Medição de microdureza..... | 80 |
| 4.5 | AVALIAÇÃO DE RESISTÊNCIA AO DESGASTES ABRASIVO..... | 81 |
| 4.6 | AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CORROSÃO DO REVESTIMENTO..... | 83 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 85 |
| 5.1 | CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS..... | 85 |
| 5.2 | CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS..... | 90 |
| 5.2.1 | Morfologia dos revestimentos depositados..... | 90 |
| 5.2.2 | Mapeamento EDS..... | 92 |
| 5.2.3 | Identificação das fases cristalinas por DRX..... | 94 |
| 5.2.4 | Difração de elétrons retroespalhados..... | 96 |
| 5.2.5 | Avaliação da fração de óxidos e porosidade..... | 99 |
| 5.3 | TOPOGRAFIA E RUGOSIDADE DO REVESTIMENTO..... | 103 |
| 5.4 | ADERÊNCIA POR TRAÇÃO..... | 107 |
| 5.5 | MICRODUREZA NA SEÇÃO TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO..... | 113 |
| 5.6 | DESGASTE ABRASIVO..... | 117 |
| 5.7 | POTENCIAL DE CORROSÃO DO REVESTIMENTO..... | 126 |
| 5.8 | PARÂMETROS OTIMIZADOS E TESTE DE CONFIRMAÇÃO..... | 130 |
| 6 | CONCLUSÕES..... | 135 |
| 7 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 136 |
| 8 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 137 |

| | |
|--------------------|-----|
| ANEXO I..... | 153 |
| ANEXO II | 154 |
| ANEXO III..... | 155 |
| APÊNDICE I..... | 156 |
| APÊNDICE II..... | 157 |
| APÊNDICE III | 160 |
| APÊNDICE IV | 162 |
| APÊNDICE V | 164 |

1 INTRODUÇÃO

A ampliação do conhecimento a respeito de novas técnicas de tratamento de superfície resistentes ao desgaste e corrosão é fundamental para o incremento da vida útil de componentes mecânicos, condição que influencia a redução de custos envolvidos nos processos de fabricação de componentes.

Aplicações industriais em muitas situações requerem uma composição de propriedades mecânicas que somente podem ser obtidas pela aplicação de revestimentos. Materiais compósitos constituídos por uma fase de reforço e matriz têm surgido como uma opção em revestimentos, nos quais a resistência ao desgaste pode ser melhorada, especialmente em aplicações que demandam de resistência à abrasão.

Camadas de revestimento de carbetos de metais de transição são comumente obtidos usando técnicas como PVD (*Physical Vapour Deposition*) e CVD (*Chemical Vapour Deposition*) (SARUKI et al., 1989) (MESQUITA; SCHUH, 2012). Uma das principais limitações destes procedimentos está no uso de equipamento complexo e condições de alto vácuo, que tornam estes procedimentos limitados tanto do ponto de vista técnico quanto do custo para peças de grandes dimensões (CASTILLEJO et al., 2014). As exigências ambientais obrigam a aplicação de processos industriais que venham a minimizar os impactos e danos que eventualmente possam ser gerados ao meio ambiente. A obtenção de revestimentos por processos de aspersão térmica (AT) apresentam menor potencial de danos ambientais se comparado a outros processos, como por exemplo, deposição eletrolítica de cromo (BURG, VON; LIU, 1993).

Cada vez mais, revestimentos de materiais compósitos tem a sua aplicabilidade aumentada. Recentemente empresas que geram energia anunciaram que estão centrando e integrando recursos no sentido de gerar energia a partir de matriz energética limpa visando maior eficiência no processo produtivo. Plantas industriais atuais consideram a geração de 510 MW combinando geração de energia solar e eólica (HARDWICKE; LAU, 2013). Estes avanços tecnológicos certamente podem utilizar os novos desenvolvimentos na indústria da aspersão térmica para alcançar altos níveis de eficiência por meio da aplicação de revestimentos a base de cermets que possibilitem a melhora da resistência ao desgaste e redução de atrito entre componentes.

A indústria aeroespacial tem aplicado revestimento por AT desde 1968 no desenvolvimento de componentes de aeronaves, especialmente no sistema de trem de pouso (GHABCHI et al., 2009). Com foco na redução de custos operacionais e na produção de

componentes mais leves e resistentes ocorreram grandes alterações na composição dos materiais estruturais. Por este motivo a técnica de AT vem tendo atenção a partir da primeira década do século XXI na indústria aeroespacial. Atualmente esforços têm sido direcionados no sentido de se obter processos que assegurem a deposição de revestimentos que apresentem resistência ao desgaste, a corrosão e a fadiga, bem como revestimentos multifuncionais resistentes a erosão e a abrasão, e que forneçam proteção aos efeitos eletromagnéticos e de formação de gelo na superfície de componentes aplicados à indústria aeroespacial (FAUCHAIS; VARDELLE, 2012).

Portanto, revestimentos de materiais compósitos, como o carbetos de nióbio, podem proporcionar a combinação ideal de propriedades mecânicas na superfície, permitindo seu uso sobre um substrato de menor custo, desta forma gerando uma solução econômica e tecnicamente interessante. A aplicação de revestimentos por AT de carbetos de nióbio sobre o substrato de aço ao carbono vem surgindo como uma alternativa aos processos de obtenção de revestimento por soldagem, soldagem a frio ou no estado sólido (MAJUMDAR et al., 2006), (ZHANG et al., 2008).

O cermet FeNbC apesar de apresentar características mecânicas promissoras tem sua aplicabilidade como componentes resistentes ao desgaste e a corrosão que necessita ser investigada (HUANG et al., 2007), (BRANDOLT et al., 2014), (CRUZ; FRIDMAN, 2018) e (GALVANI et al., 2018). Por este motivo vislumbra-se a necessidade de investigar as propriedades mecânicas de revestimentos a base de FeNbC obtidos por AT.

Os dados e conhecimentos gerados a respeito do carbetos de nióbio durante a última década tem indicado que se trata de um material com potencial para aplicações em revestimentos resistentes ao desgaste, como apontado nos estudos elaborado por (GALVANI et al., 2018) e (CRUZ; FRIDMAN, 2018).

Carbetos de metais de transição, ou carbetos refratários são compósitos cristalinos baseado em um metal que geralmente é ordenado em uma estrutura fechada onde o carbono ocupa posições intersticiais. Representados pelos grupos IV B a VI B na tabela periódica dos elementos químicos, tem uso muito difundido como fases duras em ligas técnicas (AHN et al., 2001), (SILVESTRONI et al., 2012). Tais carbetos são empregados devido as suas propriedades físicas únicas, tais como elevado ponto de fusão (GUBERNAT, 2013), (BENDAVID et al., 2003), dureza acima de 20 GPa (SUBRAMANIAN, C. et al., 1996), (AMRIOU et al., 2003), condutividade elétrica e supercondutividade (HOTOVY et al., 1998) e resistência a corrosão (SEO et al., 2003); (ORJUELA et al., 2014).

Destaca-se que o Brasil atende a 90% da demanda mundial de nióbio, carbeto de nióbio e da liga ferro nióbio obtidos a partir da extração dos minérios columbita-tantalita e do pirocloro (DNPM, 2018). Em relação a mineração em jazidas brasileiras cerca de 80% é realizado pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), a qual desde 1997 tem suas minas certificadas com ISO 14001, atendendo aos rigorosos padrões ambientais internacionais. Cabe ressaltar que o peróxido de nióbio (Nb_2O_5) e o carbeto de nióbio (NbC) não apresentam notificação de riscos à saúde ou são classificados pelos órgãos de controle ambiental como materiais perigosos.

A deposição de carbeto de nióbio em matriz metálica com a finalidade de gerar endurecimento para atender requisitos de resistência ao desgaste, resistência à corrosão e resistência à oxidação em altas temperaturas apresenta viabilidade, especialmente ao que se refere no quesito de aumentar a vida útil dos componentes tornando-os adequados para aplicações industriais (BÉMONT et al., 2004).

O uso de revestimentos de materiais endurecidos para reparação de componentes desgastados apresenta diversas vantagens, especialmente quando esta manutenção apresenta a possibilidade de ser realizada em campo. O custo de reparação superficial de componentes mecânicos que apresentam grandes dimensões, ou formas complexas e que operam em condições de abrasão através da aplicação de revestimento de materiais endurecidos por técnicas de rápida deposição, como é o caso da aspersão térmica por chama pó (FS), podem representar uma redução de custo operacional.

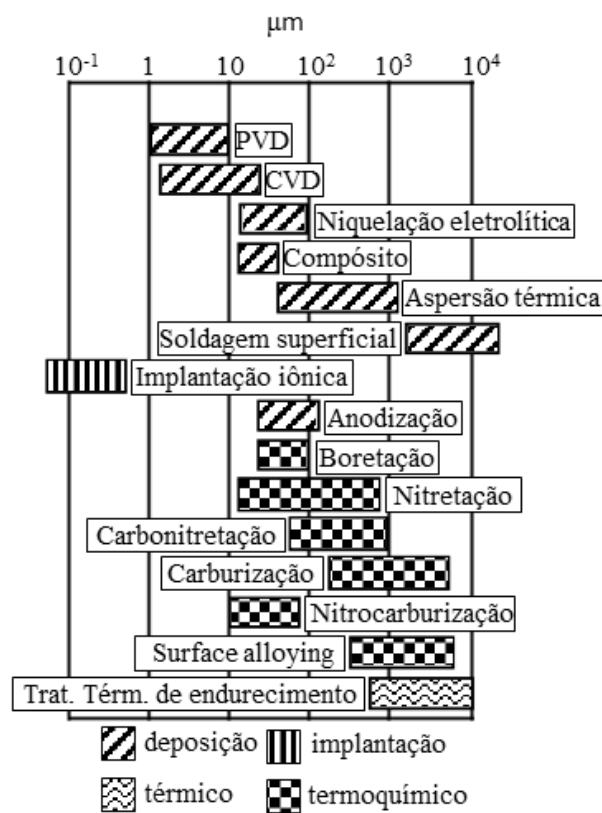
O termo engenharia de superfície foi interpretado por Stratford; Subramanian (1995) como uma área que engloba técnicas que permitem modificar e melhorar o desempenho de superfície em aplicações que envolvam desgaste, fadiga, corrosão e biocompatibilidade. Apresenta importância crítica sobre a manufatura industrial e encontra aplicações estratégicas em diversas áreas tais como mineração, geração e distribuição de energia, automotiva e aeroespacial.

O completo entendimento dos fenômenos que ocorrem na interface do revestimento com o substrato e na interface com o meio ambiente é o fator crítico para garantir a seleção adequada da técnica de deposição, e conseqüentemente a obtenção de uma superfície resistente ao desgaste e corrosão. Comumente, uma das principais características na engenharia de superfície que determina a seleção da técnica de deposição é a espessura do revestimento.

A Figura 1 resume as várias técnicas disponíveis para obtenção de revestimentos associado a espessura que o processo permite obter. A espessura de um revestimento pode

variar de dimensões nanométricas, como na implantação iônica, a valores milimétricos como em processos de soldagem superficial. Contudo, não se pode definir que um revestimento seja adequado a condições de resistência ao desgaste simplesmente pelo controle da espessura. Portanto, há a necessidade de reconhecer uma situação particular de desgaste, e a partir deste ponto projetar revestimento por meio de técnicas de deposição que possibilite obter um sistema de revestimento adequado às aplicações desejadas.

Figura 1 – Espessura de revestimento segundo processos de engenharia de superfície



Fonte: Adaptado de SUBRAMANIAN et al., 1996.

O processo de AT é uma tecnologia relacionada a engenharia de superfície que possibilita a produção de revestimentos sem a ocorrência de diluição ou de processos difusionais com o substrato. Isto representa uma importante vantagem tecnológica de deposição, uma vez que, as propriedades do revestimento são mantidas após a aspersão e não são influenciadas pelas propriedades do substrato.

Em relação ao desenvolvimento de superfícies resistentes ao desgaste os processos de AT encontram ampla aplicabilidade na indústria aeroespacial e de geração de energia, especialmente na indústria de turbina a gás (IGT). Estes segmentos demandam cerca de 60%

das aplicações globais do mercado de aspersão térmica, o qual inclui materiais, equipamentos, consumíveis e serviços de recobrimento. A demanda restante é distribuída sobre um grande número de aplicações relacionados a indústria da produção de combustíveis (HARDWICKE; LAU, 2013), biomedicas (CIZEK; MATEJICEK, 2018), automobilística (GÉRARD, 2006) e indústria eletrônica (ZHU et al., 2015), mineração e siderúrgica (BOURITHIS; PAPADIMITRIOU, 2009) e (HOLMBERG et al., 2017).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Esse trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento de um revestimento de FeNbC depositado pelo processo de aspersão térmica por chama a pó (FS) sobre substrato de aço SAE 1020, bem como caracterizar e avaliar a qualidade do revestimento obtido.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos podem então ser destacados:

- Realizar deposição de camadas do cermet FeNbC por processo de aspersão FS, através da estruturação de um arranjo experimental segundo a metodologia de Taguchi;
- Analisar a microestrutura das típicas estruturas formadas em revestimentos obtidos por AT quantificando o teor de óxidos;
- Avaliar a microdureza da seção transversal da camada obtida a partir da variação dos níveis dos fatores de controle granulometria do pó, distância de aspersão, taxa de alimentação e preaquecimento do substrato;
- Avaliar a adesão do revestimento ao substrato e coesão interlamelar por meio de ensaio de aderência por carga de tração;
- Avaliar a resistência ao desgaste abrasivo do revestimento por meio do ensaio de desgaste do tipo roda de borracha/areia a seco;
- Medir o potencial de resistência à corrosão do revestimento quando submetido a ensaios eletroquímicos.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 CARBETO DE NIÓBIO

Diversos estudos são conduzidos buscando encontrar metodologias que permitam aplicar o carbeto de nióbio em condições de serviço onde tradicionalmente são empregados tungstênio e cobalto (KNOTEK et al., 1983), (ZHANG et al., 2008) (CHEREPOVA; DMITRIEVA, 2016) e (FRANCO et al., 2017). Estes elementos químicos quando adicionados em revestimentos apresentam risco à saúde humana, e pela ótica do consumo apresentam esgotamento dos recursos naturais.

O aumento significativo no custo do trabalho e da carga tributária em países produtores destes materiais, como a China, associado a crescente elevação dos custos de mineração promoveram um aumento em escala nos preços destes materiais.

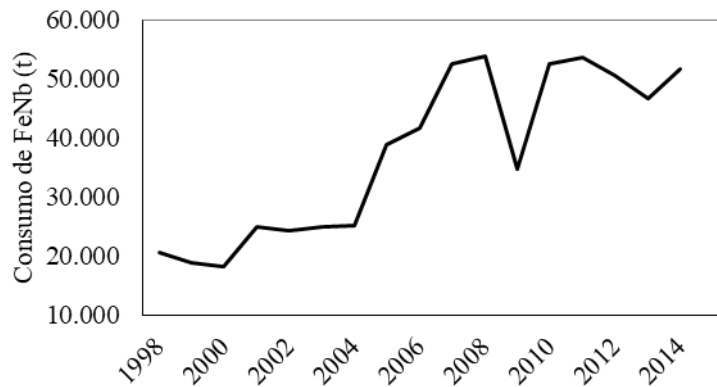
Diante destes fatos o carbeto de nióbio representa uma possibilidade de substituição na cadeia de fornecimento de materiais empregados para a produção de superfícies resistentes ao desgaste e a corrosão a um menor custo (WOYDT; MOHRBACHER, 2015) e (HUANG et al., 2016).

O desenvolvimento do uso do nióbio como microconstituente nos aços ampliou significativamente a demanda e consumo deste elemento, contudo até a década de 1990 a disponibilidade e os preços tornavam sua empregabilidade proibitiva. A produção brasileira de nióbio, na forma da liga ferronióbio apresenta tendência crescente de consumo no mercado internacional nos últimos quinze anos, como pode ser observado na Figura 2. Contudo como qualquer *commodity* é influenciado pelo cenário econômico mundial, o que explica a relativa variação de consumo. Cabe ressaltar que os dados referentes a produção da liga ferronióbio foram obtidos a partir do Sumário Mineral Brasileiro elaborado pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNMP) para o período investigado.

A principal utilização do nióbio está sob a forma da liga ferronióbio abrangendo cerca de 90% do mercado consumidor (HENDERSON, 2016). A liga ferronióbio é amplamente empregada como microligante no desenvolvimento de aço-liga resistente ao desgaste em alta temperatura com adições de nióbio típicas na faixa de 0,04% em peso. Estes aços geralmente são aplicados na construção de oleodutos e gasodutos nas plataformas de exploração de petróleo em águas profundas. Na indústria automobilística são empregados em componentes estruturais que exigem elevada resistência mecânica como rodas e chassis. Na indústria

ferroviária são aplicados na fabricação de trilhos em curvas e desvio nos quais o desgaste é mais intenso (PEREIRA JUNIOR, 2018).

Figura 2 - Evolução da produção da liga ferro-nióbio



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

O nióbio é caracterizado por ser um elemento formador de carbeto, consequência de sua afinidade com o carbono. O carbeto de nióbio pode ser produzido a partir de uma reação direta do nióbio com o carbono em temperatura elevada em um estado fundido, e até mesmo em reações *in situ* em processos empregados na obtenção de revestimentos, como por exemplo laser cladding (DONG et al., 2012). O carbeto de nióbio apresenta tipicamente morfologia poligonal, sendo reconhecido por sua capacidade em reduzir coeficiente de atrito e volume de material removido em condições de desgaste a seco (SU; CHEN, 1997), característica que o faz ser atrativo em revestimentos de alta dureza resistentes ao desgaste.

Estudos apontam que materiais metálicos associados ao carbeto de nióbio podem facilmente competir com cerâmicas e metal duro, assim, qualificando-o para sua inserção no grupo de materiais tribológicos de elevada resistência ao desgaste (ARDILA et al., 2014). A resistência ao desgaste e a dureza do carbeto de nióbio fazem com que seu uso seja fator determinante sobre as propriedades mecânicas em aços, bem como em ferros fundidos (NYLÉN, 2001), (MOHRBACHER, 2011). Sugere-se portanto que no desenvolvimento de novos materiais será possível associar o carbeto de nióbio na obtenção de revestimentos resistentes ao desgaste, qualificando-o como uma alternativa em substituição a materiais tradicionalmente utilizados na engenharia de superfície.

Na obtenção de revestimentos resistentes ao desgaste tradicionalmente tem sido utilizado o cromo, cobalto e tungstênio, os quais apresentam notificação de riscos à saúde. Segundo Woydt et al. (2016) o trióxido de tungstênio (WO_3) e tetraóxido de tricobalto (Co_3O_4) apresentam elevado potencial toxigênico, sendo formados na superfície do

revestimento por oxidação e/ou por tribo-oxidação, assim como por reações químicas com metal de trabalho fluidizado, os quais são liberados ao meio ambiente na forma de partículas de desgaste ou como sais (aerossóis).

Tais componentes, WO_3 e Co_3O_4 , tem recebido diversas notificações e rótulos no quadro da *European Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical Substance Programme*, também conhecido sob a sigla REACH, que pode ser encontrada no site do European Chemicals Agency. Especificamente o Co_3O_4 é categorizado como um produto potencialmente tóxico, quando inalado, podendo ocasionar displasias de diversas naturezas, bem como afetar a reprodutibilidade humana. Enquanto que o WO_3 igualmente apresenta registro de toxicidade, sendo um composto químico suspeito de causar câncer.

O European Parliament and the Council a respeito do ciclo de vida de veículos publicou em 21/10/2000 no *Official Journal of the European Union* a diretiva 2000/53/EC que proíbe expressamente o uso de chumbo, cádmio, cromo hexavalente e mercúrio em todos os veículos colocados no mercado após 01/07/2003 (carros de passageiros e veículos comerciais leves de até 3,5 toneladas), o total permitido de quantidade de cromo hexavalente é limitado em 2 g por veículo (PICAS et al., 2006).

O Nb_2O_5 e o NbC são compostos químicos que não tem registro de classificação de risco, até o momento, o que o torna um potencial material para substituição do cobalto e tungstênio. Segundo a European Chemicals Agency (ECHA) os subprodutos do cobalto e tungstênio apresentam elevada toxicidade e são suspeitos de se comportarem como agentes cancerígenos.

Neste aspecto por apresentar baixo risco à saúde justifica-se o uso do nióbio em aços e ligas técnicas. Em tais aplicações além se comportar como a fase dura, quando na forma de carbetos, que incrementa a resistência ao desgaste e atua na melhoria da dureza a quente, também pode ser um elemento de refinamento de grão melhorando as propriedades mecânicas a partir da homogeneização microestrutural. Entretanto as propriedades mecânicas podem ser comprometidas se o teor de nióbio na liga estiver elevado, ou se a precipitação de fase Laves de carbetos de nióbio (composição AB_2) for excessiva (ZHAO et al., 2008).

A aplicação do nióbio em revestimentos na forma de carbetos pode ser justificada ao comparar algumas de suas propriedades físico-químicas com o carbetos de tungstênio. O carbetos de nióbio é reconhecido por apresentar elevada tenacidade e módulo de elasticidade, além da excelente estabilidade química (ZOITA et al., 2010), (SUSTARSIC et al., 2003), propriedades importantes para aplicações que exijam resistência ao desgaste e corrosão.

Pelos dados apresentados na Tabela 1 a densidade do NbC é uma das propriedades de destaque, especialmente quando se analisa a aplicabilidade em projetos estruturais. A densidade do NbC é somente metade daquela do WC, a qual deve ser considerado quando se compara os preços da matéria prima. Assim sendo o uso do NbC torna-se economicamente atraente uma vez que é possível reduzir o peso do componente projetado.

Tabela 1 - Comparação de propriedades físico-químicas entre NbC e WC

| Propriedade | WC | NbC | Impacto sobre a aplicabilidade |
|---|---------|---------|---|
| Densidade [g/cm ³] | 15,63 | 7,81 | Inércia, aplicações dinâmicas, densidade aproximada a dos ferro fundido, aço e metais duros, maior volume por kg comprado. |
| Ponto de fusão [°C] | 2870 | 3520 | Resistência ao desgaste a quente da aresta de corte nos insertos de usinagem. |
| Módulo de Elasticidade [GPa] | 700-730 | 380-480 | Menor tensão de contato mas ainda com ação de resistência à abrasividade. |
| Coefficiente de Expansão térmica linear [ppm/K] | 5,5 | 6,6 | Em combinação com módulo de elasticidade possibilita a redução da incompatibilidade térmica com a matriz de metal levando a menores tensões residuais |
| Microdureza [GPa] | 24-28 | 17-22 | Melhor performance em relação a resistência ao desgaste abrasivo. |
| Resistividade elétrica [μΩcm] | 20 | 35 | Indica a capacidade em aplicação que necessite de condutância como por exemplo eletrodos para processo de EDM. |
| Condutividade térmica [W/m K] | 84 | 14 | Retirada de calor por atrito indicando a possibilidade de uso como dissipadores de energia térmica. |
| Calor específico [J/g K] | 0,203 | 0,351 | |

Fonte: Adaptado de WOYDT et al. (2016).

O elevado ponto de fusão do NbC sugere que em aplicações relacionadas à resistência ao desgaste a quente o comportamento deste material seja favorável, por outro lado se observa certa dificuldade em relação a sinterabilidade usando processos convencionais sem a adição de elementos redutores de formação de fase líquida (KIM et al., 2009). Neste aspecto a moagem de alta energia pode melhorar a sinterabilidade das partículas do NbC, uma vez que este processo de ativação mecânica altera o estado de energia interna e aumenta a área superficial de contato das partículas.

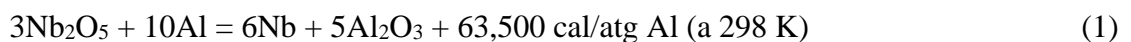
O carbetto de nióbio apresenta valores elevados de condutividade elétrica sugerindo assim aplicabilidade em eletrodos e células de produção e armazenamento de energia (CUPPARI; SANTOS, 2016). A baixa condutividade térmica o categoriza entre os materiais refratários indicados para construção de revestimentos que sirvam de barreira térmica, entretanto a condutividade térmica substancialmente aumenta em temperaturas elevadas (EMELYANOV, 1994).

Woydt e Mohrbacher (2013) demonstraram que revestimento de NbC, obtidos por metalurgia do pó, exposto a ensaio de desgaste por deslizamento apresentaram taxa de desgaste na ordem de 5×10^{-7} mm³/N.m. Este resultado permite categorizar revestimentos de NbC como resistente ao desgaste por deslizamento ao comparar a outros materiais tradicionais, como por exemplo WC, Cr₃C₂ e (Ti, Mo) (C, N). Esta baixa taxa de desgaste apresentada pelo revestimento sugere associação da elevada capacidade de carga do NbC em aplicações de desgaste por deslizamento.

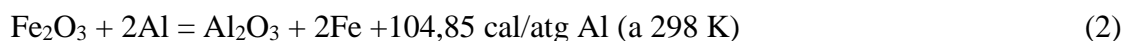
Segundo as propriedades apresentadas na Tabela 1 e considerando a possibilidade de otimizações, tais como redução na porosidade e refinamento de grão, é possível esperar que revestimento a base de NbC apresente potencial para ser classificado como referência de resistência ao desgaste.

3.1.1 Compostos intermetálicos do sistema ferro nióbio

O processo de produção da liga ferro-nióbio usa uma redução de óxido de nióbio e minério de ferro com alumínio em forno a arco elétrico, tal processo é chamado de redução aluminotérmica ou simplesmente aluminotermia. As reações químicas que representam o processo de redução aluminotérmica são representados pelas reações químicas (1) e (2).



Entretanto, o estado de energia envolvido nesta reação não é suficiente para manter o banho em fase líquida. Desta forma é necessário adicionar energia ao sistema da seguinte forma, conforme ilustra a equação 2.

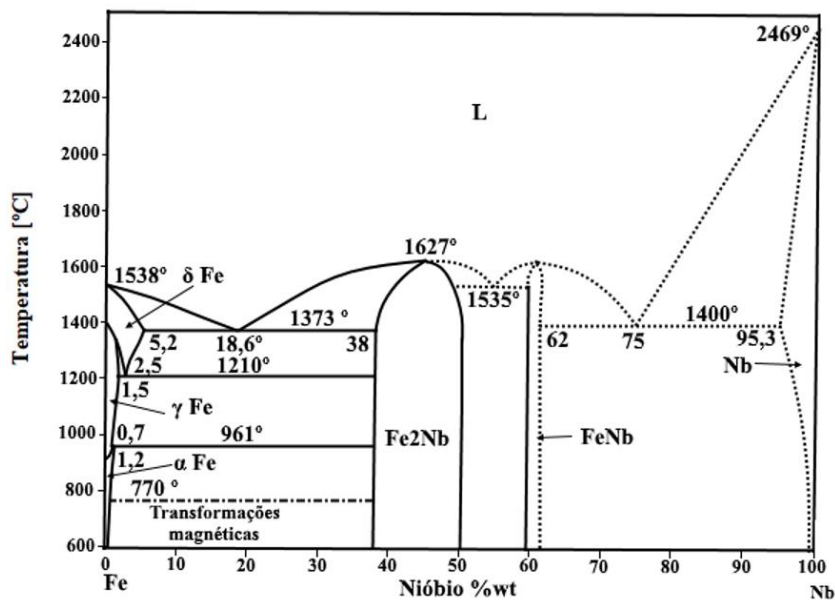


Com isto o banho é mantido em temperaturas acima de 2200 °C assegurando a condição necessária para a separação da escória do ferronióbio e as transformações de fases. O material processado é resfriado ao ar e posteriormente segue para a cadeia de fornecimento.

O nióbio tem uma elevada afinidade com o carbono, a adição de uma fonte de carbono diretamente para este processo provoca precipitação primária do NbC crescido por fase líquida em uma matriz de ferro, em vez de formar fases intermetálicas do sistema FeNb. As partículas de carbeto formadas neste processo tem morfologia cúbica e podem apresentar tamanho geralmente variando de 10 a 40 µm (WOYDT et al., 2016).

O diagrama de fase do sistema Fe-Nb, demonstrado na Figura 3, foi elaborado por Paul; Swartzendruber, (1986), contudo na literatura se percebe diversos autores que investigaram modelos de diagrama de equilíbrio para este sistema. Em comum, todos os diagramas consideram a existência de duas fases intermetálicas, a fase Leaves (ϵ) e a fase μ . Porém alguns autores divergem em relação ao limite de formação da fase μ , Paul; Swartzendruber (1992) consideram que esta fase ocorre por meio de uma reação congruente, enquanto que Huang (1990) sugere sua formação a partir de uma reação peritética.

Figura 3 - Diagrama de fase do sistema Fe-Nb



Fonte: Adaptado de PAUL; SWARTZENDRUBER, 1992.

Na Figura 3 é observado que a fase Leaves ϵ (Fe_2Nb), de estrutura hexagonal, se forma a partir de 1627 °C e tem uma variação de composição entre 38 a 50,5 % peso Nb. A variação de composição do composto intermetálico μ (FeNb) está entre 59,5 a 61 % peso Nb. A reação eutética formando as fases ϵ e μ para uma composição de 55 % peso Nb é observada no

diagrama. Outra reação eutética, onde o líquido se transformará através da reação eutética em uma mistura de solução sólida rica em Nb e FeNb ocorre a cerca de 1400 ° C e a uma composição de 75% em peso de Nb. Entretanto, deve-se salientar que a liga de ferronióbio não é um sistema binário, coexistem algum teor em peso de impurezas, motivo pelo qual as linhas liquidus e as linhas solidus e solvus para o intermetálico FeNb, próximo ao eutético, são tracejadas, o que é uma indicação de algum grau de incerteza.

Portanto, é possível prever que o diagrama ilustrado na Figura 3 possa não estar completamente definido, motivo pelo qual se observa a presença de outras regiões compostas por linhas tracejadas. Diante desta incerteza diversos outros pesquisadores (GOLDSCHMIDT, 1957), (RAMAN, 1967), (ZELAYA BEJARANO et al., 1991), (PAUL; SWARTZENDRUBER, 1992), (ZELAYA BEJARANO et al., 1993), (SRIKANTH; PETRIC, 1994), (TOFFOLON; SERVANT, 2000), (OKAMOTO, 1993), (TAKEYAMA et al., 2005), (GRÜNER, 2007) ao longo do tempo propõem modelos que buscam definir as condições de equilíbrio do sistema FeNb.

Em uma das mais recentes publicações a respeito do sistema Fe-Nb, Voss et al. (2011) ao investigarem a faixa de homogeneidade das fases intermetálicas por metalografia, microanálise por sonda de elétrons (EPMA) e análise térmica diferencial (DTA) apontam a incerteza sobre a correta estequiometria de formação do intermetálico Leaves Fe_2Nb em relação aos dados apontados por outros autores. A importância de determinar com exatidão a temperatura e faixa estequiométrica de formação deste intermetálico está associado a certeza da sua influência sobre a propriedade de resistência à fluência em altas temperatura nas ligas em que seu uso na composição é considerado. Contudo até os dias atuais apesar dos esforços empregados por diversos autores ainda permanece a incerteza sobre os dados de formação desta fase no diagrama binário Fe-Nb, conforme se observa Figura 3 pelas regiões compostas pelas tracejadas.

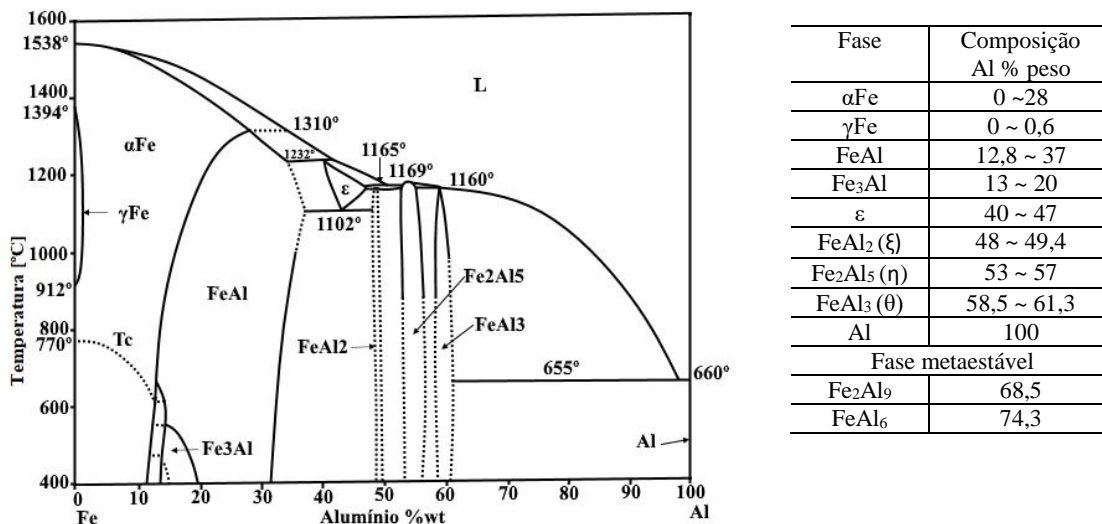
3.1.2 Compostos intermetálicos do sistema ferro-alumínio

Os aluminetos de ferro são caracterizados por sua baixa ductilidade e resistência ao desgaste em temperatura ambiente, o que limita sua utilização na forma direta como produto (VEDULA, 2000). Contudo, estando associados a uma outra fase apresentam potencial para diversas aplicações, especialmente quando a resistência a corrosão e oxidação são necessárias. Amiriyan et al. (2017) demonstram que o revestimento obtido por aspensão térmica de Fe_3Al , contendo partículas dispersas de TiC, apresenta resistência ao desgaste, segundo os autores

este comportamento estaria associado a elevada dureza do carvão. Na literatura são encontrados diversos exemplos em que os intermetálicos de aluminetos ricos em ferro associados a uma segunda fase dura demonstram comportamento tribológico que os categorizam como materiais resistentes ao desgaste (SUBRAMANIAN, R. et al., 1996), (XU et al., 2004).

Alguns intermetálicos que podem ser formados em condições de equilíbrio no sistema Fe-Al são apresentados na Figura 4, sendo possível coexistirem outros em condições metaestáveis.

Figura 4 - Diagrama de fase do sistema Fe-Al



Fonte: Adaptado de KATTNER; BURTON, 1992

O uso de intermetálicos, ricos em ferro, como FeAl e Fe₃Al se caracterizam por incrementarem a resistência a corrosão e tenacidade às ligas, por outro lado FeAl₂, Fe₂Al₅ e FeAl₃ em ligas metálicas apresenta limitação em função da fragilidade causada pelo maior teor de alumínio.

A obtenção de intermetálico do sistema Fe-Al com maior teor de ferro em revestimento obtido por aspersão térmica FS depende do nível de energia contidas nas partículas. O processo de aspersão a chama se caracteriza por apresentar baixa velocidade de transferência de partícula (~90 m/s) se comparado a outros processos, assim como temperatura de chama de ~ 3000 °C, condições estas que poderiam limitar a formação de intermetálicos durante o processo de deposição. Contudo, é possível que o nível de energia das partículas seja elevado por meio da moagem de alta energia. Desta forma a associação do

processo de moagem de alta energia e AT poderia conduzir a formação de intermetálicos e consequentemente interferir nas propriedades mecânicas do revestimento, tais como resistência ao desgaste e corrosão.

3.2 ASPERSÃO TÉRMICA

Aspersão térmica é um grupo de processos de recobrimento em que um fluxo de partículas em uma condição fundida, semifundida ou completamente solidificadas são aceleradas e depositadas sobre ação de carga de impacto e subsequentemente deformação plástica. Após atingirem o substrato uma fração de partículas solidificam experimentando altas taxas de resfriamento. Revestimentos obtidos por AT resultam de processos estocásticos (FAUCHAIS et al., 2010) que ocorrem sob a combinação de diversos parâmetros operacionais para formar uma ou mais camadas de revestimento.

As técnicas de AT têm atraído interesse industrial por conta da versatilidade de operação, custo de investimento, produtividade na obtenção de revestimentos de espessura micrométrica. Além de associarem menor impacto ambiental se comparado a processos homólogos como as técnicas de eletrodeposição, os quais podem gerar gases e névoas que necessitam de tratamento adequado (KOROPCHAK; ROYCHOWDHURY, 1990); (CHOY, 2003); (GREWAL et al., 2013).

A invenção do processo de aspersão térmica é atribuída a Max Ulrich Schoop quando em 1909 realizou experiências de deposição usando partículas de estanho ou chumbo em um processo que atualmente é conhecido com aspersão chama a pó.

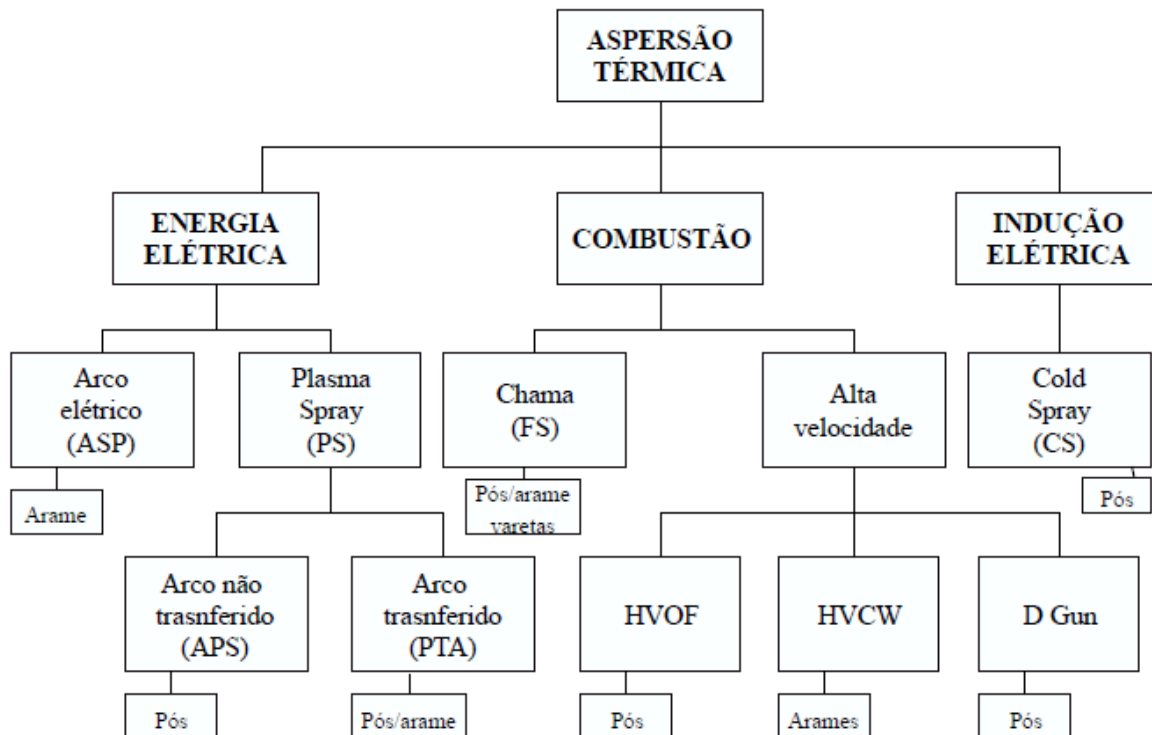
A principal vantagem do processo de aspersão é a diversidade de materiais que podem ser empregados para produzir revestimento. Além do que são processos que depositam camada sem aquecer significativamente o substrato, e com isso não produzem alterações das propriedades deste. Porém é um processo limitado pela complexidade da geometria da peça, ou seja cavidades pequenas ou profundas em que a tocha ou a pistola não possam direcionar o fluxo de material acabam não recebendo a camada.

Existem diversos tipos diferentes de processos de AT, os quais podem ser classificados por diferentes maneiras, como por exemplo, pela forma da matéria prima empregada. Estes podem se apresentar na forma de pó, arames, varetas ou cordões flexíveis. Estes processos podem ainda ser categorizados pelo modo de aquecimento, o qual pode ser por energia elétrica ou combustão.

A classificação proposta por Sucharski (2012) na qual os processos de AT são subdivididos de acordo com a fonte de energia é ilustrado na Figura 5. Segundo esta ordenação de processos a energia térmica fornecida ao sistema de aspersão poderia estar sendo gerada por três fontes distintas, energia elétrica, combustão ou indução elétrica. Adicionalmente a esta classificação dispõem-se a forma física em que a matéria-prima é fornecida ao sistema de aspersão, a qual pode estar disposta na forma de arame, vareta ou pó.

Contudo, a escolha do processo adequado depende da análise de propriedades físico-química e metalúrgica entre revestimento e substrato, geometria da peça, requisitos de projeto do recobrimento, além de atender as condições econômicas.

Figura 5 - Classificação dos processos de aspersão



Fonte: Adaptado de SUCHARSKI (2012).

Os valores médios obtidos para algumas características de alguns dos processos anteriormente categorizados estão apresentados na Tabela 2. A energia térmica e cinética transferida às partículas depende do tipo do processo de aspersão empregado e dos parâmetros operacionais selecionados, portanto as propriedades do revestimento obtido resultam das condições impostas na determinação do sistema de deposição.

Uma vez que o revestimento obtido em processos de aspersão acontece pela deposição de camadas sobrepostas, a velocidade das partículas apresenta papel fundamental sobre a

densificação das lamelas (GOMES, 2016). Portanto, nos processos em que as partículas atingem maior velocidade no momento do impacto ao substrato a camada obtida apresentará maior densidade. E processos que apresentam menor velocidade das partículas originam revestimento com maior porosidade.

Tabela 2 - Comparação entre processos de aspersão térmica

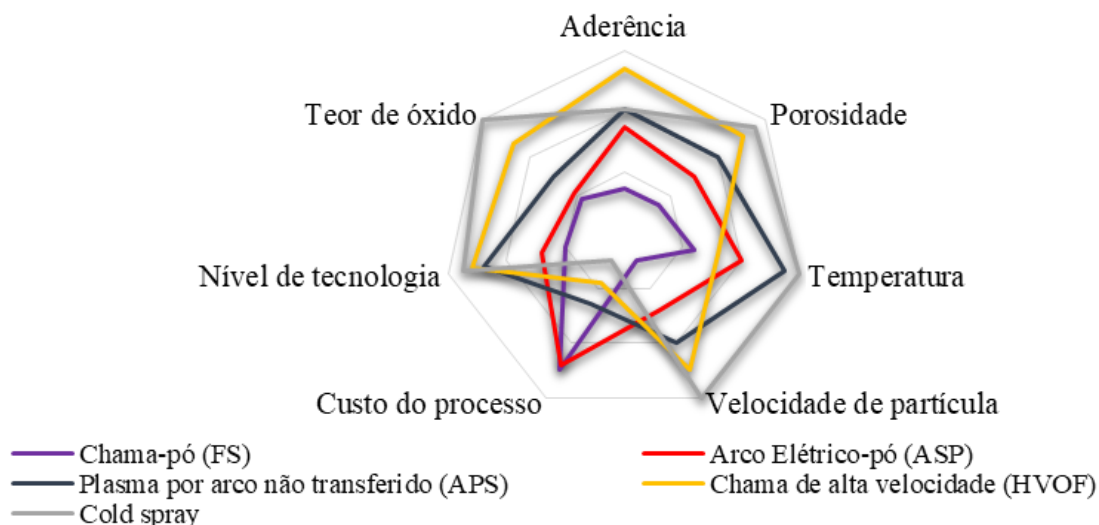
| Processo | Tipo de matéria prima | Gás de transporte usual | Temperatura do arco/chama [°C] | Velocidade das partículas [m/s] | Taxa de deposição [kg/h] | Aderência do revestimento [MPa] | Porosidade [%] |
|---|-----------------------|-------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------|---------------------------------|----------------|
| Chama a pó (FS) | Pó | Ar/N ₂ | < 3200 | ± 50 | 2 - 6 | 14 - 21 | 5 - 10 |
| Chama-arame (FS) | Arame | Ar comp. | < 3200 | < 150 | 6 - 12 | 14 - 21 | 5 - 10 |
| Arco elétrico (ASP) | Arame | Ar comp. | ~ 4000 | < 200 | 10 - 25 | 28 - 41 | 5 - 10 |
| Chama de Alta Velocidade ou Ultrassônico (HVOF) | Pó | N ₂ | 2600 - 3200 | < 600 | 1 - 9 | >70 | 1 - 2 |
| Plasma por Arco não Transferido (APS) | Pó | N ₂ ou Ar | 12000 - 16000 | < 500 | 2 - 10 | 20 - 45 | 4 - 7 |
| Detonação (D Gun™) | Pó | N ₂ | > 2900 | 730 - 790 | 3 - 6 | 70 - 83 | 0,5 - 2 |
| Aspersão a Frio (Cold Spray – CS) | Pó | He ou N ₂ | < 600 | 500 - 1500 | 3- 15 | 26 - 44 | 3,7 – 4,5 |

Fonte: Adaptado de JR. TUCKER, 1993; PAWLOWSKI, 2008; AMIN; PANCHAL, 2016; SULZER METCO, 2018; FST, 2018;

A comparação entre os vários processos de AT levando em consideração custo de operação, a velocidade de partícula, temperatura que do arco/chama, o nível de porosidade, a resistência a aderência do revestimento, assim como teor de óxido interlamelar e o nível de tecnologia do sistema de deposição é apresentada na Figura 6.

Esta comparação evidencia que o processo de aspersão FS é caracterizado por atingir as menores velocidades de projeção da partícula e temperatura entre todos os processos, tais condições impactam diretamente na aderência do revestimento, na quantidade de óxido e porosidade obtidos no revestimento.

Figura 6 - Comparação entre processos de aspersão térmica



Fonte: Adaptado de FST, 2018

A Figura 6 mostra que para cada condição tecnológica existe um processo de aspersão diferenciado, portanto a seleção do processo depende de diversos fatores, e nem sempre a escolha do processo mais adequado tecnicamente representa a condição ideal para todos as condições de análise. Exemplificando, o processo de aspersão a frio (cold spray) a maioria dos parâmetros de comparação sugerem tratar-se da opção ideal, entretanto ainda é um processo de custo elevado, o que em determinadas situações pode se tratar de uma condicionante de rejeição para sua escolha.

Apesar de existirem diversos tipos diferentes de processos de aspersão, a seguir são apresentados os conceitos sobre o processo de aspersão FS, o qual foi utilizado nos experimentos realizados nesta tese. A escolha deste processo leva em conta a versatilidade, haja visto tratar-se de um processo que possibilita a aplicação em campo. Pesa ainda na escolha a possibilidade de realizar a deposição a partir da alimentação do material na forma de pó, uma vez que o material utilizado neste estudo se encontrava nesta forma.

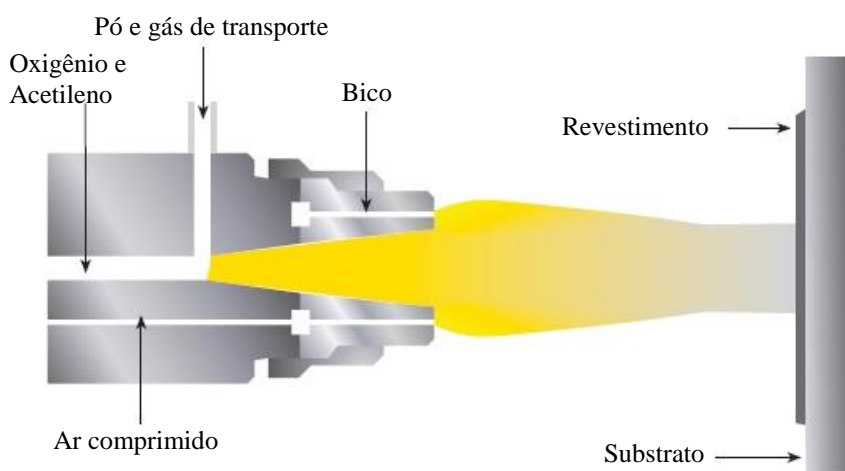
3.2.1 Aspersão térmica por chama a pó (FS)

Neste tipo de processo a energia fornecida ao material sob a forma de pó é gerado pela combustão de gases, os quais podem ser a mistura de oxigênio com acetileno, propano, propileno, gás natural ou hidrogênio. Contudo, devido as características de capacidade térmica e custo, o acetileno e o propano são usualmente empregados. Adicionalmente, um

fluxo de gás de arraste, geralmente ar comprimido ou um gás inerte (argônio ou nitrogênio), atomiza as partículas fundidas em direção ao substrato com velocidades em torno de 50 m/s atingindo até 140 m/s (IRVING et al., 1993), (PAPYRIN et al., 2006) e em alguns casos através de modernos equipamentos esta velocidade pode atingir até 300 m/s (AMOKRANE et al., 2011) . Após o impacto as partículas se deformam sobre a superfície e solidificam rapidamente em uma condição metaestável formando as lamelas (*splats*), estas empilham sobre o substrato formando uma camada lamelar estruturada (BERNDT et al., 2007).

O princípio de funcionamento do processo de aspersão FS é ilustrado na Figura 7. A mistura dos gases combustíveis no bico da pistola produz uma chama oxidante capaz de fundir o material em forma de pó, um gás de transporte cria um fluxo de arraste das partículas do pó direcionando-as ao substrato.

Figura 7 - Representação esquemática do funcionamento da aspersão por FS



Fonte: Adaptado de SULZER METCO, 2018.

O controle estequiométrico da mistura dos gases de combustão assegura a energia térmica suficiente para realizar a fusão das partículas do pó. Antes da combustão ocorrer na pistola de aspersão os gases são misturados numa câmara e a vazão é controlada por registros de fluxo. A velocidade na qual as partículas deixam o bico da pistola é a resultante da expansão dos gases combustíveis associado a pressão empregada. Para resfriar o bico da pistola, concentrar a chama e reduzir a possibilidade de espalhamento das partículas do pó é usado um fluxo de ar comprimido.

As partículas depois de aquecidas ao deixarem a pistola voam em direção ao substrato em um fluxo de aspersão. Ao atingirem o substrato deformam e absorvem a forma da superfície do substrato e perdem energia em altas taxas de resfriamento. Os parâmetros de

processo utilizado ditam o ancoramento mecânico das partículas ao substrato e com as camadas subjacentes que se formam.

Segundo Uyulgan et al. (2007) os principais parâmetros do processo que afetam o comportamento mecânico do revestimento obtido por aspersão FS são o tamanho, temperatura e velocidade da partícula, taxa de alimentação do material, distância de aspersão e temperatura do substrato. A variação dos parâmetros de processo exercem influência em relação a microestrutura, morfologia e comportamento de propriedades mecânica do revestimento obtido (ALLEN et al., 2001), (YANG et al., 2010), (LEE et al., 2012), (VARDELLE et al., 2016), (BACIU et al., 2017).

Os processos de aspersão que empregam material de deposição na forma de pó devem ter controle sobre a distribuição granulométrica e tamanho de partículas. Partículas menores alcançam velocidades e temperaturas elevadas, condições essenciais para assegurar a fusão e conseqüentemente coesão e aderência a superfície do substrato (LI; YANG, 2013). Porém, pós muito finos, abaixo de 5 μm podem prejudicar o fluxo contínuo de alimentação causando entupimento no sistema (FAUCHAIS et al., 2010). Além do eventual sobreaquecimento das partículas que podem contaminar a parte interna da tocha, consequência da retenção destas no bico da tocha. Usualmente em processos de aspersão o recomendável é usar pó com granulometria mínima entre 30 a 50 μm (PICAS et al., 2006).

A temperatura da chama determina o aquecimento das partículas e é principalmente influenciada pelo fluxo de combustível, portanto a temperatura da partícula é dependente do ajuste da taxa de combustão. De acordo com Tucker Jr. (1993) a estequiometria de gases utilizados na combustão exerce influência também sobre a energia térmica das partículas que atingem o substrato, e portanto definem as propriedades mecânicas do revestimento. A menor velocidade e temperatura das partículas produzidas no processo de aspersão comparadas àquelas atingidas em outros processos justifica a ocorrência de maior nível de porosidade no revestimento depositado pelo processo de aspersão FS (HIGUERA et al., 2002).

Outro fator que exerce influência sobre as propriedades do revestimento é a distância de aspersão, que compreende a trajetória desde a saída da tocha até as partículas atingirem a superfície do substrato. De acordo com Saremi e Valefi (2013) para menores distâncias de aspersão a cristalinidade das fases formadas após a aspersão é afetada, isto pode ser resultado da maior transferência de calor devido a menor distância de voo da partícula, a qual atinge o substrato com maior nível de energia, e que portanto permite a formação de fases em uma condição termodinamicamente mais estável. Baciú et al. (2017) igualmente apontam que

processos de aspersão realizados com distâncias menores levam a formação de revestimentos com menor nível de porosidade. Tal condição está diretamente relacionada com o maior aporte de energia térmica no impacto das partículas na superfície do substrato gerando uma condição de solidificação com menor taxa de resfriamento permitindo uma maior estabilidade metalúrgica.

A distância de aspersão excessiva eventualmente pode influenciar a resistência adesiva/coesiva do revestimento produzindo maior nível de porosidade e óxidos interlamelares, (REDJDAL et al., 2013).

A temperatura de preaquecimento do substrato influencia a morfologia do revestimento, uma vez que afeta a molhabilidade da partícula ao impactar sobre a superfície do substrato, além de atrasar a solidificação o que melhora a estabilidade das fases formadas durante a aspersão. Nesse aspecto o preaquecimento modifica a taxa de resfriamento minimizando a formação de microtrincas de origem térmica, assim promovendo integridade microestrutural e melhorando as propriedades mecânicas do revestimento (SAMPATH; JIANG, 2001), (YADAV et al., 2006).

O preaquecimento exerce influência no estado de tensões internas do substrato. A literatura reconhece que é um fator importante na melhoria da aderência do revestimento, melhorando o ancoramento mecânico das partículas durante o mecanismo de deformação na superfície do substrato (LEIGH; BERNDT, 1997), (BAHBOU; NYLÉN, 2004). No momento do choque das partículas em deposição sobre o substrato ocorre um resfriamento muito rápido, e por este motivo uma contração do material depositado. Já o substrato por estar em temperatura ambiente sofre uma dilatação proveniente do aquecimento produzido pela temperatura das partículas em aspersão. Portanto, o substrato dilata ao absorver a energia térmica e cinética das partículas.

O desequilíbrio de energia térmica no sistema substrato/revestimento pode afetar o estado de tensão interna, ocasionando implicações negativas especialmente no que se refere a aderência do revestimento. O preaquecimento pode ser utilizado como forma de prevenir tal problema e promover uma redistribuição no estado de tensão. Segundo Lyphout et al. (2012) a aderência depende da redução da tensão de compressão na interface por meio do preaquecimento do substrato, principalmente nas primeiras camadas, as quais são críticas para uma boa ligação.

Considera-se ainda que a adesão/coesão do revestimento obtido com substrato preaquecido é marcadamente maior do que se observa em revestimento obtido sem preaquecimento (BIANCHI et al., 1997). A molhabilidade entre as partículas e o substrato é

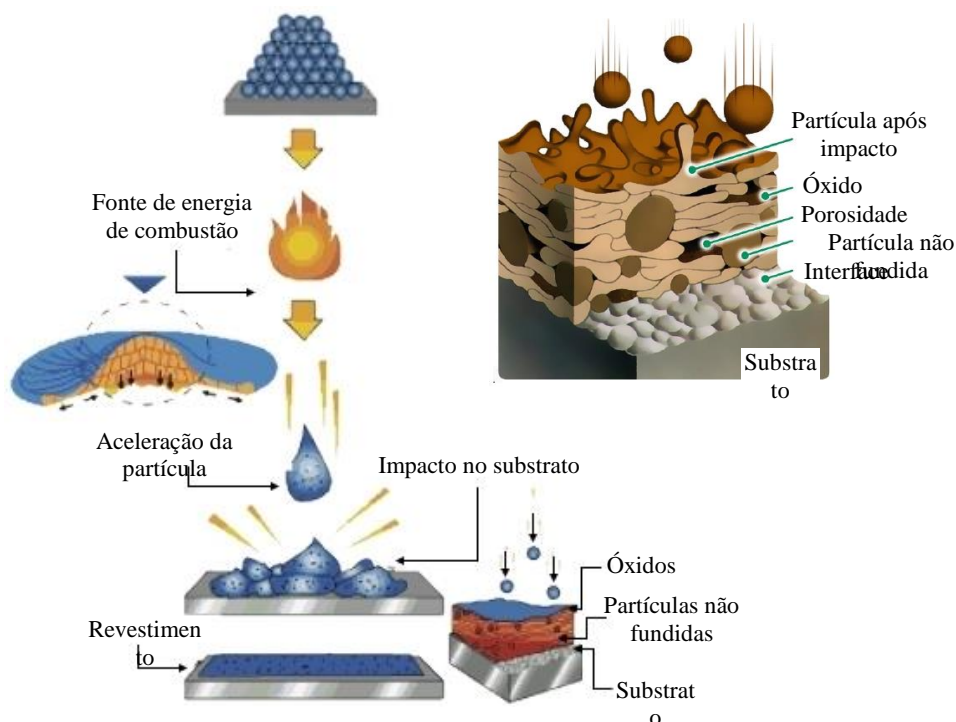
um parâmetro importante em relação a microestrutura do revestimento. Entretanto, a molhabilidade pode ser melhorada por meio do preaquecimento do substrato, independentemente do tempo de exposição do substrato a esta temperatura (YANG et al., 2010) e (YADAV et al., 2006).

Comparando a outros processos a aspersão por chama se distingue devido ao menor custo de aquisição e manutenção do equipamento, facilidade de operação e alta eficiência associado a moderada taxa de deposição.

3.2.2 Morfologia dos revestimentos obtidos em aspersão térmica FS

O revestimento formado em processos de AT é esquematizado através da Figura 8 . A microestrutura obtida é tipicamente apresentada sob a forma de lamelas. Estas estruturas se originam a partir da deformação, solidificação e ancoramento mecânico das partículas ao atingirem o substrato. Imperfeições como poros, vazios e trincas são encontrados ao longo do revestimento, a intensidade e a extensão destes dependem de parâmetros de processo, da natureza do material que compõem o revestimento e da interação entre substrato e material de revestimento.

Figura 8 - Representação esquemática do revestimento obtido por aspersão térmica



As partículas aceleradas em direção ao substrato são depositadas formando uma camada com características metalúrgicas próprias, podendo apresentar vazios, óxidos e porosidade, os quais causam influência sobre propriedades físicas e mecânicas do revestimento. O processo de AT pode levar a formação de regiões de fusão localizada, difusão atômica com a formação de soluções sólidas ou até compostos intermetálicos, caracterizando o mecanismo de adesão química-metalúrgica (PAREDES et al., 2006). A quantidade de poros no revestimento pode estar relacionada com a temperatura e velocidade da partícula no processo de aspersão. O emprego de valores menores nestes dois parâmetros de processo implica na redução da capacidade de deformação das partículas que colidem com o substrato e conseqüentemente, provocando falha de adesão entre as lamelas.

A intensidade de poros também pode estar associada ao tamanho médio das partículas. Haja visto que partículas maiores podem manter-se no estado sólido, em função da limitação na velocidade das partículas no processo de aspersão chama a pó. A presença de partículas solidificadas afeta a molhabilidade com o substrato e com outras partículas no momento do impacto (KHAN; LU, 2009). Por outro lado, é possível minimizar a porosidade no revestimento através da otimização de parâmetros de processo como demonstrado por Sucharski et al. (2015) que obteve menor nível de porosidade no revestimento alterando níveis da taxa de alimentação do material e da pressão do gás de trabalho.

Durante o processo de aspersão muitas partículas fundidas reagem com o gás de transporte ou com a atmosfera circundante resultando em partículas de óxidos dispersos entre as lamelas (WEN et al., 2015). É possível afirmar que a presença de óxidos pode afetar as propriedades mecânicas do revestimento, assim como reduzir a coesão entre as lamelas influenciando o comportamento ao desgaste.

A coesão das partículas e a aderência do revestimento dependem da natureza e dos parâmetros do processo de aspersão empregados, portanto é fundamental que algumas variáveis sejam controladas para que o revestimento produzido cumpra com os requisitos de projeto.

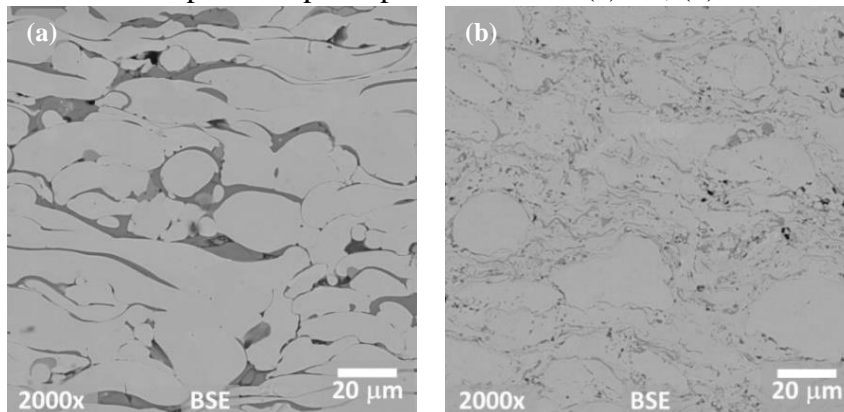
3.3 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DO REVESTIMENTO OBTIDO POR ASPERSÃO TÉRMICA FS

3.3.1 Microestrutura

Os processos de aspersão por apresentarem características e parâmetros distintos entre si podem fazer com ocorram diferenças microestruturais, especialmente em relação a

porosidade e óxidos formados, conseqüentemente influenciando a aderência. Já os parâmetros do estado da partícula incluindo estrutura, tamanho, velocidade e temperatura anterior ao impacto determinam a microestrutura e subsequentemente propriedades do revestimento resultante. A Figura 9 ilustra a diferença da morfologia entre dois revestimentos de FeMnCrSiB do trabalho desenvolvido por Sucharski (2016) obtidos por processo de AT a chama e HVOF.

Figura 9 - Revestimentos depositado por aspersão térmica. (a) FS; (b) HVOF



Fonte: Adaptado de Sucharski (2016).

A morfologia de revestimentos obtidos por processo FS caracterizada pelas lamelas alongadas consequência da elevada molhabilidade das partículas que impactaram sobre o substrato, conforme ilustra a Figura 9 (a), também é perceptível a presença de óxidos interlamelares mais espessos. Na Figura 9 (b) é observado lamelas menores, óxidos interlamelares com espessura mais fina e visivelmente com menor porosidade. O trabalho de Sucharski (2016) revela que nos revestimentos obtidos por HVOF, em média, a porosidade reduziu cerca de 19% e a aderência é aproximadamente 48% maior do que no revestimento de FeMnCrSiB depositado por FS.

3.3.2 Aderência

A ligação na interface entre substrato e camada depositada é crítica na funcionalidade do componente revestido, especialmente em condições de operações em que a resistência ao desgaste é um requisito de projeto. A aderência na interface pode ser comprometida pela incorporação de contaminações no substrato, estas atuam como fator de concentração de tensão e tornam-se agentes de nucleação e propagação de trincas que podem afetar o desempenho tribológico do revestimento (WOOD, 2010). Diante disto, é fundamental o

cuidado na preparação da superfície do substrato afim de garantir além da aderência do revestimento a resistência ao desgaste.

A aderência do revestimento ao substrato é consequência da ancoragem mecânica das partículas que atingem a superfície irregular do substrato. A aderência pode ser aumentada através do aumento da rugosidade da superfície do substrato promovido pelo jateamento abrasivo (PALATHAI et al., 2008).

Segundo Thiem et al. (2017) é fundamental que o revestimento, no processo de aspersão a chama não ultrapasse a espessura de 250 μm . Os autores observaram que ocorreu delaminação do revestimento, mesmo variando os parâmetros de processo quando a espessura ultrapassava este valor. Segundo Jr. Tucker (1993) revestimento com espessura de até 250 μm , para efeitos de investigação de propriedades mecânicas, reproduz a condições usuais em serviço, fornecendo uma medida realística da aderência evitando a influência de tensões residuais que podem estar presente influenciando o comportamento do revestimento.

O jateamento abrasivo na preparação do substrato é uma operação que eleva a resistência ao cisalhamento interfacial, uma vez que o aumento da rugosidade do substrato desenvolve condição favorável na ancoragem mecânica entre revestimento e substrato (KRAMER, 1983).

Outra maneira complementar que visa melhorar a capacidade de retenção de partículas que impactam é o preaquecimento do substrato. Tal medida visa alterar a molhabilidade entre as partículas e o substrato, assim como entre as partículas e a camada já depositada, favorecendo não somente a aderência, mas a coesão interlamelar. O preaquecimento do substrato reduz o gradiente térmico das partículas ao impactarem fazendo com que o tempo de resfriamento seja aumentado criando condições que favorece a aderência e eventualmente reduzindo a porosidade (SUCHARSKI, 2016).

A análise de aderência depende de diversas variáveis, contudo o teor de poros e óxidos interlamelares tem influência significativa, uma vez que a quantidade excessiva de ambos reduz a adesão do revestimento e a coesão das lamelas.

Para qualificar o revestimento em relação a aderência a norma AWS C2.18 (1993) recomenda que todas as medidas da tensão de aderência fiquem acima de 10,3 MPa, e que a média dos valores obtidos em todos os corpos de prova esteja acima de 13,8 MPa. Contudo esta norma apresenta tais recomendações para a AT de alumínio, zinco e suas ligas e compostos, como o material deste estudo é um cermet de FeNbC tais recomendações podem ser usadas como referencial teórico.

3.3.3 Porosidade e óxidos

A quantidade de poros no revestimento pode ser influenciada pelo tipo do processo empregado. Processos de aspersão térmica produzidos sobre uma atmosfera não inerte são caracterizados pela obtenção de camada com elevada porosidade, formação de óxidos e partículas não fundidas, como resultado pode ocorrer uma fraca ligação na interface entre revestimento e substrato comprometendo a aderência (SRIVATSAN; LAVERNIA, 1992). Segundo Tucker Jr. (1993) medidas de porosidade tomadas a partir da análise metalográfica apontam que revestimentos fabricados a partir de processos HVOF e D-gun apresentam valores médios menores do que 2%. Para processos a plasma a porosidade varia entre 5 a 15%, e em processo a chama este valor pode estar acima de 15%.

A porosidade em revestimentos obtidos por aspersão a chama pode ser considerada uma das formas de controlar a qualidade do revestimento. Contudo é uma das imperfeições presentes na camada depositada que apresenta elevada imprecisão em sua determinação em função da dificuldade na preparação metalográfica de manter preservada a microestrutura da seção transversal.

Uma distinção deve sempre ser feita entre a porosidade real e a porosidade aparente e perceptível a partir das avaliações metalográficas. Em alguns casos a porosidade pode apresentar tamanhos tão pequenos que fica comprometida a avaliação através de microscopia óptica necessitando maiores ampliações. Em outros casos a quantidade de poros na região que se pretende avaliar pode ser comprometida pelo arrancamento de partículas do revestimento durante a etapa de preparação metalográfica. Todavia, é possível que durante o polimento da superfície algumas regiões do revestimento sejam arrancadas e venham a aderir sobrepondo sobre outras regiões que anteriormente apresentavam sítios de porosidade, assim mascarando o resultado de porosidade.

Portanto, a análise de porosidade deve assumir padrões e/ou procedimentos reprodutíveis na preparação metalográfica da amostra, caso contrário essa dimensão pode não ser representativa, e, portanto, induzindo a resultados equivocados. Casteletti et al. (2010) observaram ao estudarem a influência do acabamento superficial do revestimento depositado por AT em relação a resistência ao desgaste abrasivo. Os autores perceberam que alguns poros derivariam do arrancamento de partículas pré-solidificadas, assim como da falta de coesão entre as lamelas.

Especialmente durante o polimento uma pressão exagerada da amostra contra o meio abrasivo poderia produzir o fechamento de poros em regiões dúcteis do revestimento, ou por outro lado, o arrancamento de material em regiões frágeis assim favorecendo uma tendência nos resultados. Por outro lado, uma pressão de contato reduzida no polimento poderia não remover defeitos gerados na amostra na etapa de corte.

Óxidos são fases que podem ser originadas em condições metaestáveis, típica situação encontrada nos processos de aspersão, as quais envolvem altas temperaturas, capazes de fundir as partículas, associadas ao rápido resfriamento logo após o impacto das partículas sobre o substrato. A formação de óxidos pode ocorrer durante o voo das partículas ou após o impacto das partículas com o substrato (VARDELLE et al., 1997), contudo depende da reatividade dos elementos químicos que compõem o revestimento com o oxigênio presente na atmosfera circundante. Segundo Wood (2010) a presença de óxidos em posições interlamelares nos revestimentos depositados por aspersão térmica influenciam a ejeção de carbetos, afetam o atrito no tribosistema e contribuem para reduzir a resistência ao desgaste da camada depositada.

O nióbio é reconhecido por apresentar afinidade química com carbono e nitrogênio. Entretanto, reage com oxigênio formando três diferentes óxidos, NbO, NbO₂ e Nb₂O₅. O conhecimento das características de formação de fases do sistema Nb-O é fundamental para avaliar o comportamento de resistência a corrosão em altas temperaturas de ligas a base de nióbio.

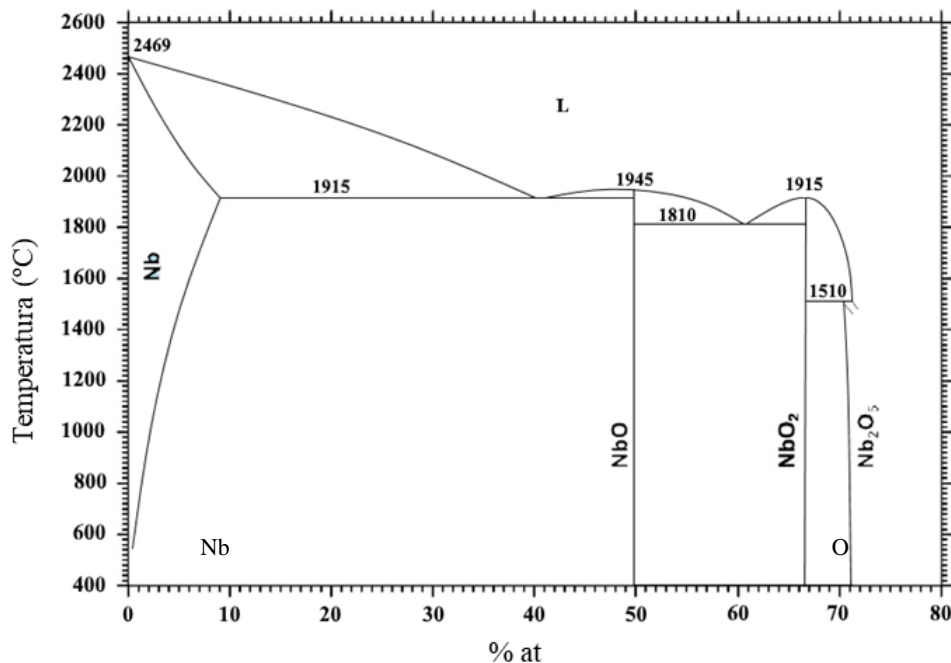
Diante deste, fato diversos pesquisadores ao longo do tempo intensificaram seus esforços buscando elucidar o sistema de equilíbrio NbO. Brauer (1940) publicou o primeiro estudo sobre o tema, e nos anos de 1960 diversos outros autores apresentaram discussões sobre óxidos estequiométricos e não estequiométricos (SCHWARTZ et al., 1961), (LING; KOLSKI, 1962), (HIATT; HICKMOTT, 1965), (GATEHOUSE; WADSLEY, 1964), (BOWMAN et al., 1966), (SCHÄFER et al., 1966), (ALLPRESS et al., 1968), entretanto não há consenso na literatura sobre as propriedades físicas e nomenclatura de diversos óxidos de nióbio não estequiométricos.

O diagrama de fases do sistema Nb-O compilado por Elliot (1960) e mais recentemente por Massalski et al. (1990) mostra apenas as fases de óxidos estáveis, contudo outros estudos (KIMURA, 1973), (NAITO et al., 1980), (NAITO; MATSUI, 1984) e (MATSUI; NAITO, 1985) revelam que em temperatura entre 1573 K a 1673 K a existência de cinco fases não estequiometricamente estáveis, a saber Nb₁₂O₂₉, Nb₂₂O₅₄, Nb₄₇O₁₁₆, Nb₂₅O₆₂ e Nb₅₃O₁₃₂. A existência de outras fases não estequiométricas NbO_{2,42} e NbO_{2,47}, na

faixa de temperatura de 1273 K a 1373 K foi demonstrada por (MARUCCO, 1974). Kubaschewski; Hopkins (1961) ao revisarem a cinética de formação de óxidos do sistema Nb-O concluem que o mecanismo de oxidação apresenta características de acordo com a faixa de temperatura, de modo que até 573 K ocorre em escala logarítmica a adsorção do oxigênio sobre a superfície do nióbio, aproximadamente de 573 K a 773 K a oxidação se intensifica em escala logarítmica, de 773 K a 1523 K a oxidação forma trincas ou delaminação de uma densa camada de oxidação, e acima de 1573 K a oxidação acontece rapidamente.

O diagrama de fase do sistema Nb-O é mostrado na Figura 10, na qual é identificado que através de uma reação peritética a 1510 °C a fase Nb_2O_5 é formada, enquanto que as fases NbO e NbO_2 se formam por reações congruentes a 1945 °C e 1915 °C, respectivamente. A solubilidade sólida do oxigênio varia de 0,25 % at. a 500 °C a 0,72 % em at. na temperatura eutética de 1925 °C (MASSIH; PEREZ, 2006). Massalski et al. (1990) referenciam que a solubilidade sólida do oxigênio é de 0,8 % at a 500°C até 9,0 % at a 1915 °C, conforme ilustra a Figura 10.

Figura 10 - Sistema binário NbO



Fonte: Adaptado de Massalski et al. (1990).

A alteração da densidade e do ponto de fusão do nióbio, comparativamente, aos valores destas duas propriedades, para os diferentes óxidos estáveis, identificados no diagrama de fases do sistema Nb-O é evidenciado na Tabela 3.

Tabela 3 – Densidade, ponto de fusão e estrutura atômica do nióbio e seus óxidos

| | Nióbio | NbO | NbO ₂ | Nb ₂ O ₅ |
|--------------------------------|--------|--------|------------------|--------------------------------|
| Densidade (g/cm ³) | 8,57 | 7,26 | 5,98 | 4,95 |
| Ponto de fusão (°C) | 2469 | 1945 | 1915 | 1510 |
| Estrutura atômica | CCC | Cúbica | Tetragonal | Ortorrômbica |

Fonte: Adaptado de Souza Jr. (2012).

Buscando avaliar a cinética de formação de fases Massih; Perez (2006) revisaram os dados experimentais encontrados na literatura para a solubilidade, temperatura de fusão e energia livre de formação dos óxidos do sistema Nb-O por meio do método CALPHAD (CALculation of PHase Diagram). Os dados calculados pelos autores a respeito de energia livre de formação são apontados abaixo, os autores concluíram que os resultados obtidos revelaram proximidade aos valores experimentais disponíveis na literatura.

$$\Delta G_{\text{NbO}} = -466,057 + 0,399 T \quad 2210 < T \text{ (K)} < 6000$$

$$\Delta G_{\text{NbO}_2} = -849,262 + 0,612 T \quad 2175 < T \text{ (K)} < 6000$$

$$\Delta G_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = -2077,756 + 1,625 T \quad 1765 < T \text{ (K)} < 6000$$

Óxidos de nióbio são aplicados na fabricação de semicondutores e memristores, e podem ser adicionados a materiais vítreos para aumentar o índice de refração e em dispositivos fotocromáticos (NICO et al., 2016). O monóxido de nióbio apresenta comportamento tipicamente metálico, obtido a partir da oxidação do Nb, não apresenta um emprego tecnológico em larga escala, contudo é usado como capacitores eletrolíticos sólidos (QIU et al., 2002). O NbO₂ apresenta estequiometria entre o NbO e Nb₂O₅ e pode ser obtido a partir de oxidação controlada do Nb ou NbO, ou pela redução do Nb₂O₅ conforme (KAMAL et al., 1981), eletricamente, se caracteriza ser um semicondutor em temperaturas elevadas (JANNINCK; WHITMORE, 1966), em pesquisa mais recente é investigado o uso em resistores de memória devido a sua propriedade de comutação resistiva (SLESAZECK et al., 2015).

O pentóxido de nióbio (Nb₂O₅), termodinamicamente, é o óxido do sistema Nb-O mais estável, e pode ocorrer em estado amorfo ou em nove estruturas cristalinas diferentes encontradas em diversas literaturas.

3.4 COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO E DESGASTE ABRASIVO

Diversos autores avaliaram a resistência ao desgaste de revestimentos de carbetos de nióbio obtidos por diferentes rotas de fabricação e depositados sobre diversos substratos. Em comum todos indicaram um comportamento que sugere categorizá-lo como um material resistente ao desgaste e à corrosão (SEN, 2005); (OLIVEIRA et al., 2006); (SEN; SEN, 2008); (WOYDT; MOHRBACHER, 2013); (ORJUELA et al., 2014); (FERNANDES et al., 2015).

Segundo Wood (2010) o desempenho tribológico de revestimentos obtidos por AT depende de diversos fatores, tais como composição do revestimento, natureza e distribuição das fases, microestrutura, porosidade e tensão residual.

A avaliação do desgaste de uma superfície em contato com outro corpo sólido deve levar em consideração o sistema tribológico que estão envolvidos. Segundo Zum Gahr (1987) um sistema tribológico, por definição, é constituído por um corpo sólido, contra corpo, elementos interfaciais e meio ambiente. A interação entre estes elementos gera diferentes modos de desgastes que podem ser categorizados. Percebe-se que na literatura técnica diversos autores sugerem diferentes formas de classificação dos mecanismos de desgaste (BURWELL; STRANG, 1952); (GODFREY, 1980); (JHANMIR, 1980); (RABINOWICZ, 1995); (LUDEMA, 1996).

O desgaste ocorre quando no corpo sólido ou no contracorpo é evidenciado a perda de material e/ou danos a superfície. É importante definir que a resistência ao desgaste não é uma propriedade intrínseca do material, mas uma característica do tribossistema no qual está inserido.

Segundo a DIN 50320 (1979) os modos de desgaste podem ser definidos da seguinte forma. O desgaste adesivo caracterizado pela formação e quebra de ligação interfaciais promovendo a transferência de material de uma superfície para outra em contato.

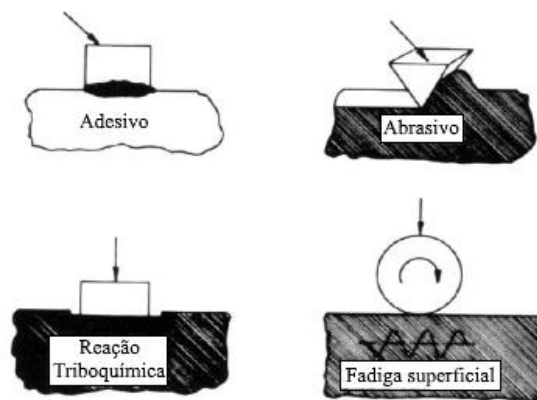
O desgaste abrasivo identificado pela formação de sulcos e riscos formados a partir do deslocamento de partículas duras abrasivas, as quais podem inclusive impregnar sobre a superfície desgastada.

O desgaste por reação triboquímica tipificado pela formação de produtos de reação química entre elementos do tribossistema. Este se caracteriza pela continua remoção de material e nova formação de produtos de reação química na região de contato das superfícies.

E o desgaste por fadiga superficial, no qual a região em movimento relativo é submetida a carregamento que gera um estado cíclico de tensões levando a formação de pits e trincas, e posterior arrancamento de material. O deslizamento e/ou rolamento, assim como impacto de partículas na superfície podem associar tensão superficial cíclica induzindo a formação e propagação de trincas.

A Figura 11 representa melhor os diferentes mecanismo de desgaste, na qual se observa os quatro principais modos: adesivo, abrasivo, triboquímico e fadiga superficial.

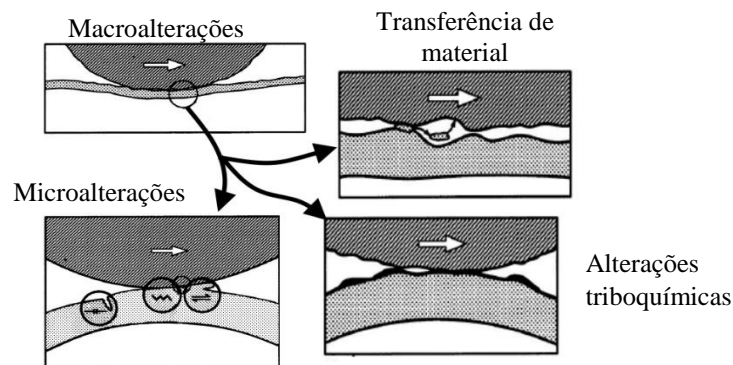
Figura 11 - Representação esquemática dos principais modos de desgaste



Fonte: Adaptado de DIN 50320 (1979).

Em um sistema tribológico pode ocorrer simultaneamente diferentes mecanismos de desgaste, condição que torna complexa a investigação dos fenômenos que ocorrem no movimento relativo entre as superfícies. Em todos estes fenômenos estão envolvidos efeitos mecânicos em micro e macroescala, além de aspectos químicos e de transferência de material, como ilustra a Figura 12.

Figura 12 - Mecanismos de contato



Fonte: Adaptado de Holmberg et al. (1998)

Macroalterações associam o estado de tensão e a deformação em toda a área de contato entre o revestimento e contracorpo. Por outro lado microalterações igualmente descrevem o comportamento de tensão residual e deformação, contudo em escala menor, assim caracterizando geração e propagação de microtrincas, material removido e formação individual de partículas. A transferência de material ocorre tanto em escala macro quanto micrométrica, e esta influencia diretamente a condição de atrito e desgaste.

Portanto o comportamento de desgaste dos materiais é comandado por mecanismos típicos (adesivo, abrasivo, triboquímico e fadiga), sendo que estes dependem das características de um tribosistema, tais como a forma de interação dos elementos tribológicos (rolamento, deslizamento, impacto) e de parâmetros operacionais (carregamento, velocidade do movimento relativo, temperatura de contato, tempo).

3.4.1 Desgaste abrasivo

Superfícies expostas a condições atmosféricas severas estão propensas a serem danificadas pelo impacto de partículas e objetos sólidos gerando degradação devido a abrasividade destes. O ensaio de abrasão simula este modo de desgaste, sendo que a análise dos resultados indicam o desempenho da superfície quando expostas a condições abrasivas.

O desgaste abrasivo resulta da presença de partículas duras que estão entre duas superfícies em movimento relativo, ou pela presença de protuberâncias endurecidas de uma ou de ambas as superfícies. Estas partículas duras podem ser definidas como um produto do processamento, como um mineral ou pedaços/fragmentos gerados pelo deslocamento das superfícies. Diferentes processos físicos podem estar contribuindo conjuntamente para promover o desgaste abrasivo, estes dependem dos materiais envolvidos e das condições operacionais. Contudo, a ocorrência e a intensidade do desgaste dependem de diversos fatores do tribosistema, tais como a morfologia, distribuição e dureza das partículas abrasivas, bem como da carga de contato e da dureza da superfície que está sendo desgastada.

No campo da tribologia é comum definir que este desgaste pode ocorrer a dois corpos/deslizamento, quando partículas abrasivas deslizam através de uma superfície para abradar o material. Ou a três corpos/rolamento quando as partículas estão soltas e podem mover-se uma em relação à outra e possivelmente rolar através da superfície de desgaste, condição em que as partículas atuam como elemento interfacial entre as superfícies. Desgaste abrasivo a três corpos pode gerar taxa de desgaste de até dez ordens de grandeza de menor

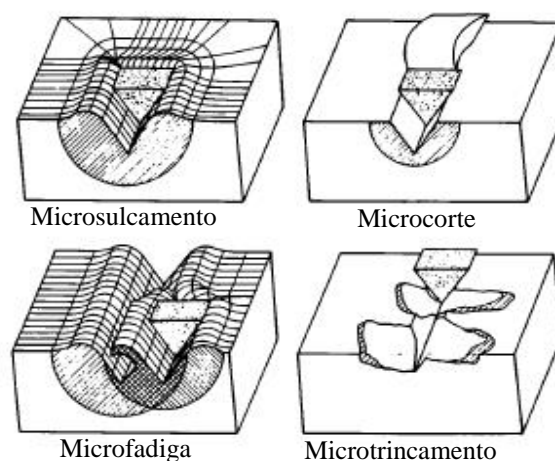
intensidade (HUTCHINGS, 1992), haja visto que o rolamento livre das partículas proporciona menor remoção de material, assim como ao menor ângulo de ataque das partículas abrasivas.

As interações físicas que podem ocorrer entre as partículas abrasivas e a superfície dos materiais em condições de desgaste abrasivo são demonstradas na Figura 13. No microsulcamento (*microploughing*) as partículas deformam plasticamente a superfície do corpo sólido, sem contudo promover arrancamento na região da pista de desgaste. O microcorte (*microcutting*) se caracteriza por promover arrancamento de material e formação de debris em igual volume ao da pista de desgaste formada.

O aumento da dureza da superfície exposta ao desgaste pode resultar na transição de formação de microcorte para microtrinca (*microcracking*). A indentação de partículas abrasivas duras pode resultar na formação e propagação de microtrinca, especialmente na superfície de materiais frágeis.

A intensidade do desgaste abrasivo pode ser quantificada por meio de ensaio normalizado. Provavelmente um dos testes mais conhecido para caracterizar desgaste abrasivo a três corpos/rolamento ou dois corpos/deslizamento é definido pela norma ASTM G 65 (CHACON-NAVA et al., 2010). Conceitualmente, é utilizado areia de sílica, com granulometria normalizada, contra o material ensaiado usando uma roda de borracha como contracorpo. As partículas de areia atuam como abrasivo deslizando sobre a superfície produzindo sulcos/riscos e indentações. Então a perda de massa da amostra de teste é convertida em volume de material removido (BUDINSKI, 2007). Este ensaio produz uma condição de desgaste em que geralmente as partículas abrasivas permanecem integras após o processo de abrasão (MISRA; FINNIE, 1980).

Figura 13 - Interações físicas entre partículas abrasivas e superfície dos materiais



Fonte: Adaptado de Zumghar (1987).

Neste ensaio é possível que as partículas do abrasivo sejam incrustadas na roda de borracha durante o movimento e deslizem através de superfície do corpo de prova, neste caso, caracterizando um desgaste abrasivo a dois corpos/deslizamento, porém também é possível que as partículas passem na região de contato entre corpo de prova e roda de borracha rolando e deslizando.

3.4.2 Desgaste abrasivo em revestimentos depositados por aspersão térmica

O comportamento tribológico de revestimentos obtidos por processos de aspersão térmica depende de diversos fatores, como a composição química, natureza e distribuição das fases, aderência na interface substrato/revestimento, homogeneidade microestrutural, porosidade e vazios e presença de defeitos como partículas pré-solidificadas, microtrincas e vazios.

A porosidade e vazios, assim como outras características microestruturais tais quais contornos de lamelas, inclusões interfaciais e distribuição não homogênea de carbeto atuam na nucleação e propagação de trincas e conseqüentemente influenciam o comportamento tribológico do revestimento (WOOD, 2010).

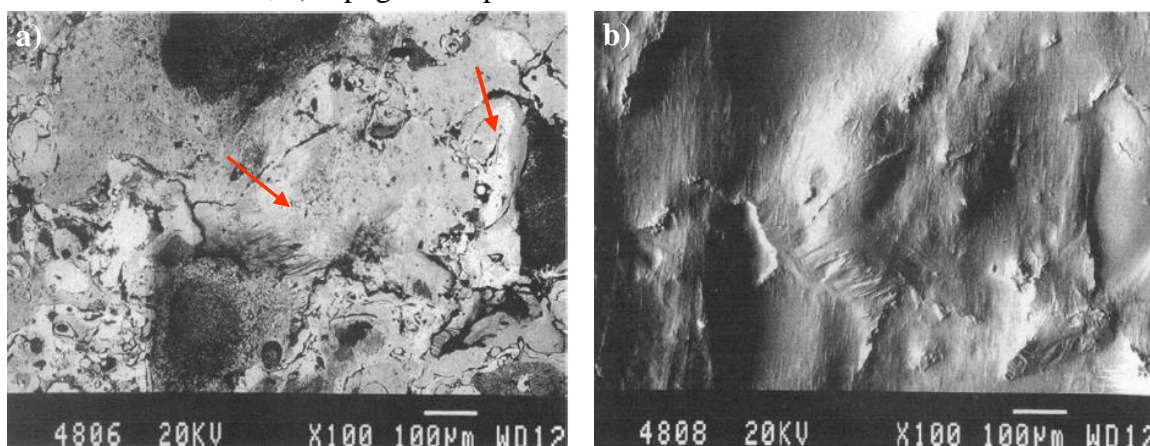
Portanto, a resistência ao desgaste abrasivo em revestimentos depositados em processos de AT depende da conjunção de diversos fatores, entre os quais se destacam as propriedades e características do revestimento (microestrutura, dureza, coesão entre as partículas, porosidade, teor de óxido, aderência ao substrato), as condições de serviço (carga aplicada, dureza e tamanho do abrasivo) e condições ambientais (temperatura e umidade).

Kumari et al. (2010) evidenciam que o comportamento tribológico do revestimento de WC em matriz de Co, depositado por HVOF, apresenta dependência da fração volumétrica da fase dura presente. Por outro lado, a retenção de grãos refinados de WC uniformemente distribuídos na matriz dúctil, assim reduzindo o livre caminho médio entre carbonetos, é um fator determinante para melhorar a resistência ao desgaste abrasivo do revestimento.

A formação de trincas e posterior delaminação de material podem também conduzir a um desgaste na superfície de contato. O deslizamento e/ou rolamento, e ainda, o impacto de partículas sólidas podem associar um elevado estado de tensão residual devido a força de contato conduzindo a nucleação e propagação de trincas e posterior delaminação da superfície desgastada (KIM et al., 2003), (KLAASEN; KÜBARSEPP, 2006). Nesta condição é comum surgir regiões de desgaste (pits) caracterizado pelo arrancamento de material.

A resistência ao desgaste abrasivo dos revestimentos depositados por aspersão térmica é influenciado tanto pela presença de óxidos, quanto a heterogeneidade no tamanho das lamelas. A natureza frágil dos óxidos, que se formam no revestimento em posição interlamelar, facilitam o arrancamento das lamelas do revestimento. Por outro lado, a heterogeneidade do tamanho das lamelas contribuem para acelerar o desgaste abrasivo do revestimento (DALLAIRE et al., 1995). A Figura 14 (a) ilustra a heterogeneidade microestrutural tipicamente observada em camadas de revestimentos depositada por AT, onde percebe-se a coexistência de lamelas com diferentes tamanho, destacadas pelas setas. A Figura 14 (b) apresenta a região de desgaste em que a cavidade visível ilustra o arrancamento de lamela do revestimento de aço inoxidável AISI 304, depositado pelo processo de aspersão a arco elétrico.

Figura 14 - Desgaste abrasivo em revestimento de aço inoxidável AISI 304 obtido por AT. a) microestrutura lamelar; b) topografia representativa do arrancamento de lamela



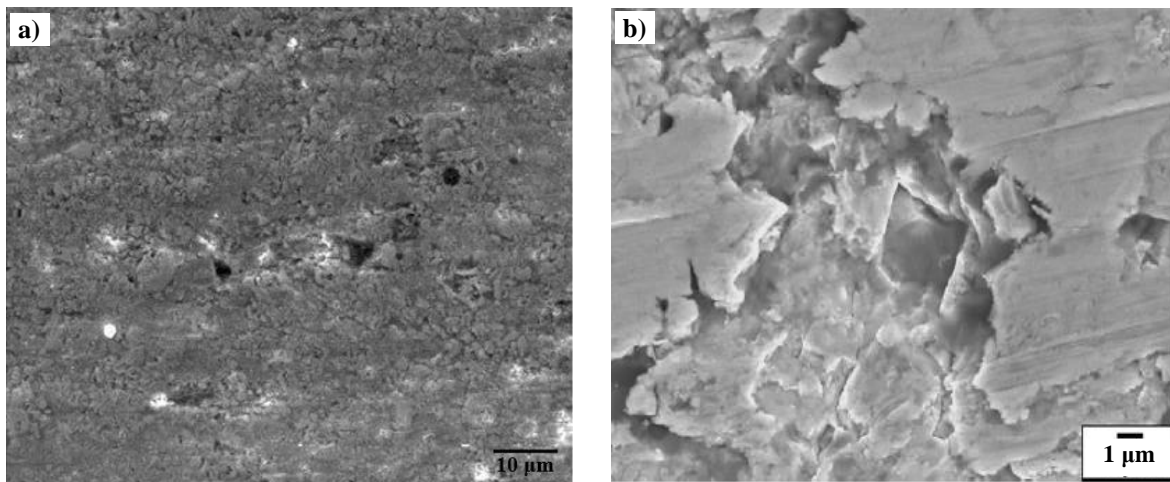
Fonte: Adaptado de Dallaire et al. (1995).

O desgaste abrasivo em revestimentos constituídos por fases duras como carbetos, depositados por AT se manifesta por diferentes mecanismos. Os mecanismos de desgaste são influenciados por uma série de parâmetros, incluindo a quantidade de poros no revestimento, tamanho, forma, distribuição e fração de carbonetos dispersos na matriz.

Houdková et al. (2011) identificaram que em revestimentos de WC-Co obtidos por HVOF a superfície de desgaste caracterizou-se pela topografia suavizada de desgaste, com a presença de alguns poucos riscos/sulcos irregulares e rasos, conforme é mostrado na Figura 15 (a). Neste caso as partículas duras presentes na microestrutura do revestimento minimizaram penetração das partículas abrasivas evitando a formação de riscos/sulcos. O principal mecanismo foi caracterizado pela remoção do material da matriz entre as partículas

duras, seguido por enfraquecimento das ligações e posterior arrancamento das partículas de carbetto.

Figura 15 - Superfície do revestimento de WC-Co após o ensaio de desgaste abrasivo. a) topografia; b) região de arrancamento no revestimento



Fonte: (a) Houdková et al. (2011); (b) Kumari et al. (2010).

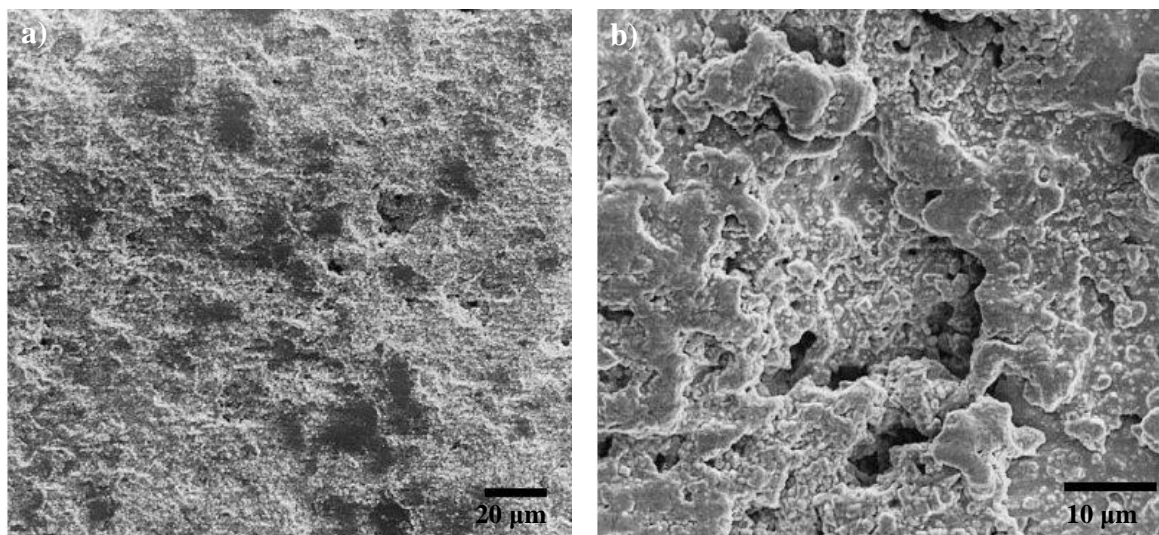
Uma forma de minimizar o desgaste abrasivo por mecanismos relatados poderia ser através da redução do médio caminho livre entre os carbonetos. Para tanto a fração volumétrica de carboneto deveria ser maior, com isto, o arrancamento da fase dúctil seria menor, e por consequência, o arrancamento da fase de carboneto seria mais difícil de ocorrer.

Casteletti et al. (2010) ao investigarem o comportamento tribológico do revestimento de WC-Co depositados por HVOF revelam que vários mecanismos de desgaste atuam no início do processo de desgaste. Tais como remoção de partículas presolidificadas e penetração de abrasivos nas porosidades pré-existentes. No entanto, a medida que o processo de desgaste prossegue os mecanismos iniciais tornam-se inativos, e então, o mecanismo predominante, passa a ser remoção da fase dúctil da matriz, seguido do arrancamento das partículas de carboneto, caracterizando um desgaste abrasivo a três corpos/rolamento. Na Figura 15 (b) Kumari et al. (2010) demonstram a região de arrancamento do grão de WC e a região circundante da fase dúctil que foi completamente removida. Este é um exemplo de revestimento com baixa fração volumétrica de carbetto, na qual ocorre preferencialmente a remoção da fase dúctil, causando desgaste na camada.

Bozzi e de Mello (1999) avaliaram a resistência ao desgaste a três corpos e os mecanismos de desgaste em um revestimento de WC-12%Co depositado por HVOF em

substrato de aço 1020. Os experimentos foram realizados usando os abrasivos SiO_2 , Al_2O_3 e SiC com variação de carga através de um abrasometro não padronizado. O desgaste abrasivo na camada de WC-Co depositado por AT é ilustrado na Figura 16, bem como a heterogeneidade microestrutural tipicamente observada em revestimentos depositados por processos de AT. A pista de desgaste é caracterizada pela ausência de riscos/sulcos. Bozzi e de Mello (1999) relatam que o principal mecanismo de desgaste é governado por deformação plástica da matriz dúctil quando o ensaio foi realizado usando SiO_2 , não sendo evidenciado fratura frágil das lamelas. Sugerem devido a elevada tensão de contato entre abrasivo e superfície da amostra ocorreu um processo de polimento indicado na Figura 16 (a) pela presença de áreas alisadas.

Figura 16 - Superfície de desgaste a) após ensaio abrasivo com SiO_2 b) região em detalhe



Fonte: Bozzi e de Mello (1999).

Bozzi e de Mello (1999) sugerem que o desgaste mostrado na Figura 16 (b) ocorre predominantemente pela combinação de micropolimento e gradual degradação das lamelas, sendo que, as microtrincas e poros pré-existent nucleam a formação de debris de desgaste. Os autores definem que o mecanismo de desgaste e a taxa de desgaste dependem da natureza do abrasivo empregado no ensaio. Partículas abrasivas que geram menor taxa de desgaste, como é o caso do SiO_2 , predominou o mecanismo de micropolimento e gradual degradação das lamelas. Por outro lado partículas de SiC , as quais determinaram o aumento da taxa de desgaste no revestimento, o mecanismo de desgaste foi caracterizado por fratura frágil interlamelar.

3.5 CORROSÃO EM REVESTIMENTOS OBTIDOS POR ASPERSÃO TÉRMICA

A resistência à corrosão de revestimentos obtidos em processos de AT, além de ser influenciado pelo ambiente em que está exposto, é uma propriedade que depende das características do revestimento, como por exemplo da composição, fases presentes e características microestruturais, assim como da interação entre revestimento, substrato e ambiente. No desenvolvimento de revestimentos resistentes a corrosão é fundamental considerar o compatibilidade físico-químico entre revestimento e substrato, haja visto, que nestes tipos de processo de deposição raramente se produz uma camada plenamente impenetrável por líquidos e gases corrosivos, portanto neste caso a corrosão depende de um sistema e não de revestimento e substrato individualmente.

Uma característica importante de acordo com a aplicabilidade do revestimento é o seu potencial de resistência a corrosão. O revestimento especialmente na região de interface compõe um sistema que deve apresentar compatibilidade galvânica, aderência e elevada densidade para evitar que meios corrosivos entre em contato com o substrato. Por outro lado, a espessura mínima do revestimento é um requisito fundamental para assegurar a resistência a corrosão do revestimento, uma vez que, tal premissa evitaria que agentes corrosivos penetrassem no revestimento em direção ao substrato por meio dos poros (VACKEL et al., 2015).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo são apresentados os materiais utilizados, equipamentos e parâmetros para obtenção do revestimento de FeNbC por aspersão térmica FS sobre o substrato aço carbono SAE/AISI 1020. Assim como as variáveis dos ensaios realizados para caracterizar o revestimento e as propriedades mecânicas investigadas. Todo o trabalho experimental foi realizado nos laboratórios do Departamento de Engenharia Mecânica e Física (DEM - DEFIS), do Centro de Ciências Tecnológicas (CCT), na Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC). No Laboratório de Aspersão Térmica e Soldagens Especiais (LABATS) do Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC) da Universidade Federal do Paraná (UFPR). No Laboratório de Materiais da área Mecânica do Instituto Federal de Santa Catarina (IFSC – Campus Joinville). E no Laboratório de Corrosão do Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces (GEPSI) do Núcleo de Desenvolvimento de Superfícies, Interfaces e Nanoestruturas (NT-SIN) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUC/RS).

4.1 MATERIAIS

O material utilizado neste trabalho foi o FeNbC, foi fornecido pela CBMM na forma de partículas com tamanho superior a 1 mm. A composição química é apresentado na Tabela 4, de acordo com o laudo de fornecimento apresentado no Anexo 1.

Tabela 4 - Composição química do FeNbC (% peso)

| Nb | Fe | C | Al | Ti (ppm) | Si | Ta | Pb | S |
|------|------|------|------|----------|------|--------|--------|------|
| 40,2 | 43,3 | 6,51 | 3,92 | 489 | 0,80 | < 0,10 | < 0,10 | 0,03 |

Granulometria < 1,00 mm

Fonte: CBMM (2017).

Como o material recebido da CBMM não foi fornecido na forma de pó foi necessário inicialmente reduzir o tamanho do particulado. Para garantir a alimentação do pó de partida no equipamento de aspersão o material teve sua granulometria reduzida por meio da moagem de alta energia em atmosfera de argônio. Segundo Gang et al. (2003) no caso de materiais metálicos a moagem de alta energia produz partículas com tamanho variando de 10 a 100 µm, os quais são amplamente empregados na produção de revestimento por AT.

O procedimento de preparação do pó de aspersão foi realizado em moinho planetário do Laboratório de Metalurgia do Pó do DEM/UEDESC com esferas de aço SAE/AISI 52100 com razão esfera/carga de 3:1, com tempo de 20 minutos e rotação de 300 rpm.

Para evitar oxidação do material a moagem foi realizada em atmosfera de argônio com pressão de 3 kgf/mm². Gordo et al. (2005) ao avaliarem a influência dos parâmetros do processamento de pó do compósito Fe-TiCN por moagem de alta energia concluíram que o tempo de moagem e tipo do moinho são os fatores mais influentes sobre a morfologia e microestrutura do pó. Perceberam ainda que o moinho planetário e o moinho excêntrico possibilitaram obter as mesmas propriedades microestruturais, contudo em menor tempo de moagem no moinho planetário. Este estudo justificou a escolha deste tipo de moinho para a preparação do pó para aspersão térmica neste estudo.

A partir da moagem de alta energia foram obtidos três granulometrias do pó de FeNbC classificadas por peneiramento mecânico, atendendo a recomendação da norma ASTM E11 (2017) foram utilizadas as peneiras n° 200 (75 µm) e n° 270 (53 µm).

A Tabela 5 apresenta as três frações granulométricas de pós que foram utilizadas neste trabalho a partir do peneiramento do particulado, bem como a representação esquemática da montagem das peneiras-padrão e peneira de fundo.

Tabela 5 - Representação esquemática da montagem de peneiras padrão

| Granulometria do pó | - 53 µm | - 75 µm + 53 µm | - 75 µm |
|------------------------------|---|---|---|
| Montagem das peneiras padrão | <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 0 auto;"> N° 270 Fundo </div> | <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 0 auto;"> N° 200 N° 270 Fundo </div> | <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 0 auto;"> N° 200 Fundo </div> |

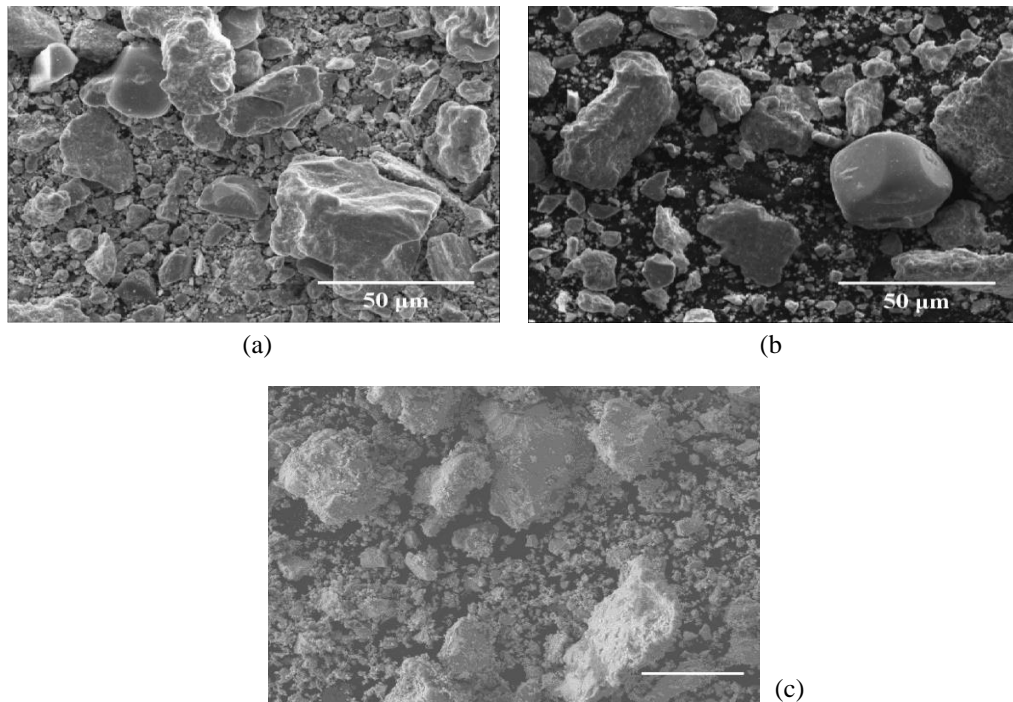
Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

É importante ressaltar que no pó com granulometria de - 53 µm a maioria das partículas presentes apresentam tamanho inferior a 53 µm tendo ultrapassado a peneira N° 270. O pó - 75 + 53 µm a maioria das partículas presentes variaram de tamanho em um intervalo de 75 µm a 53 µm, portanto, esta fração do pó é aquela que ultrapassou a peneira N° 200 e ficou retido acima da peneira N° 270. O pó - 75 µm a maioria das partículas presentes são menores do que 75 µm e ultrapassaram a peneira N° 200.

Os pós para aspersão, após a moagem de alta energia, foram submetidos a secagem em estufa a 120 °C, por uma hora, desta forma, buscou-se evitar que a umidade e outras contaminações voláteis interferissem negativamente no processo de deposição.

A morfologia dos pós de FeNbC usados na produção do revestimento por aspersão térmica é comparada na Figura 17. Observa-se uma grande dispersão de tamanhos de partículas nas imagens obtidas por MEV. O pó de FeNbC apresenta geometria irregular com cantos vivos, condição semelhante foi observado nos estudos de Esteban e Gordo (2006), Martinelli et al. (2007), Özdemirler et al. (2017). A morfologia irregular do pó está associada com a re-soldagem e fratura das partículas durante o processo de moagem de alta energia (REDJDAL et al., 2013).

Figura 17 - Morfologia do pó de aspersão a) – 53 μm ; b) – 75 μm ; c) -75 + 53 μm

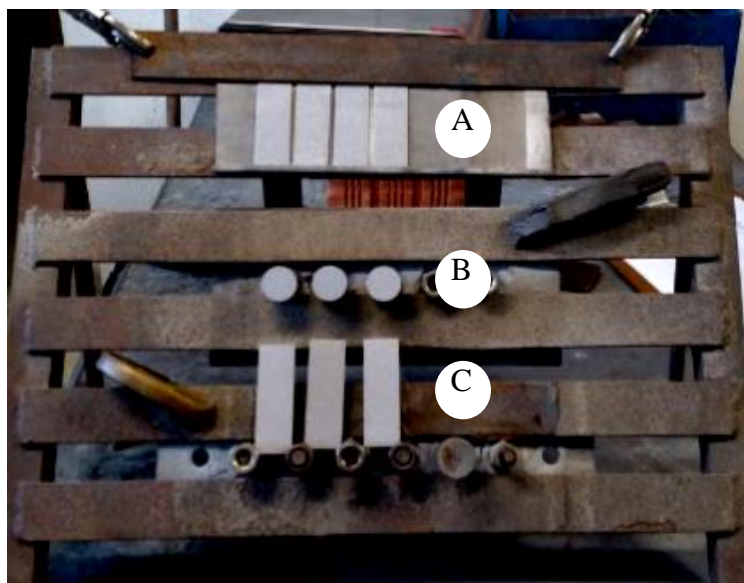


Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

O substrato utilizado para a realização da aspersão térmica FS foi o aço SAE/AISI 1020, por se tratar de um material de baixo custo e de boa conformabilidade por diversos processos de fabricação mecânica. Este aço de construção mecânica é amplamente utilizado na fabricação de componentes estruturais expostos a condições que exijam revestimentos protetivos resistentes ao desgaste e a oxidação visando ampliar a vida útil em condições de serviço.

A montagem das amostras no dispositivo de fixação é ilustrada na Figura 18, desta forma buscou-se garantir que a deposição do revestimento nas amostras fosse realizada de modo idêntico em termos de condições operacionais.

Figura 18 - Montagem dos corpos de prova no dispositivo de fixação para aspersão



- A** - CDP caracterização do revestimento e potencial de corrosão
- B** - CPD tensão de aderência
- C** - CDP desgaste abrasivo

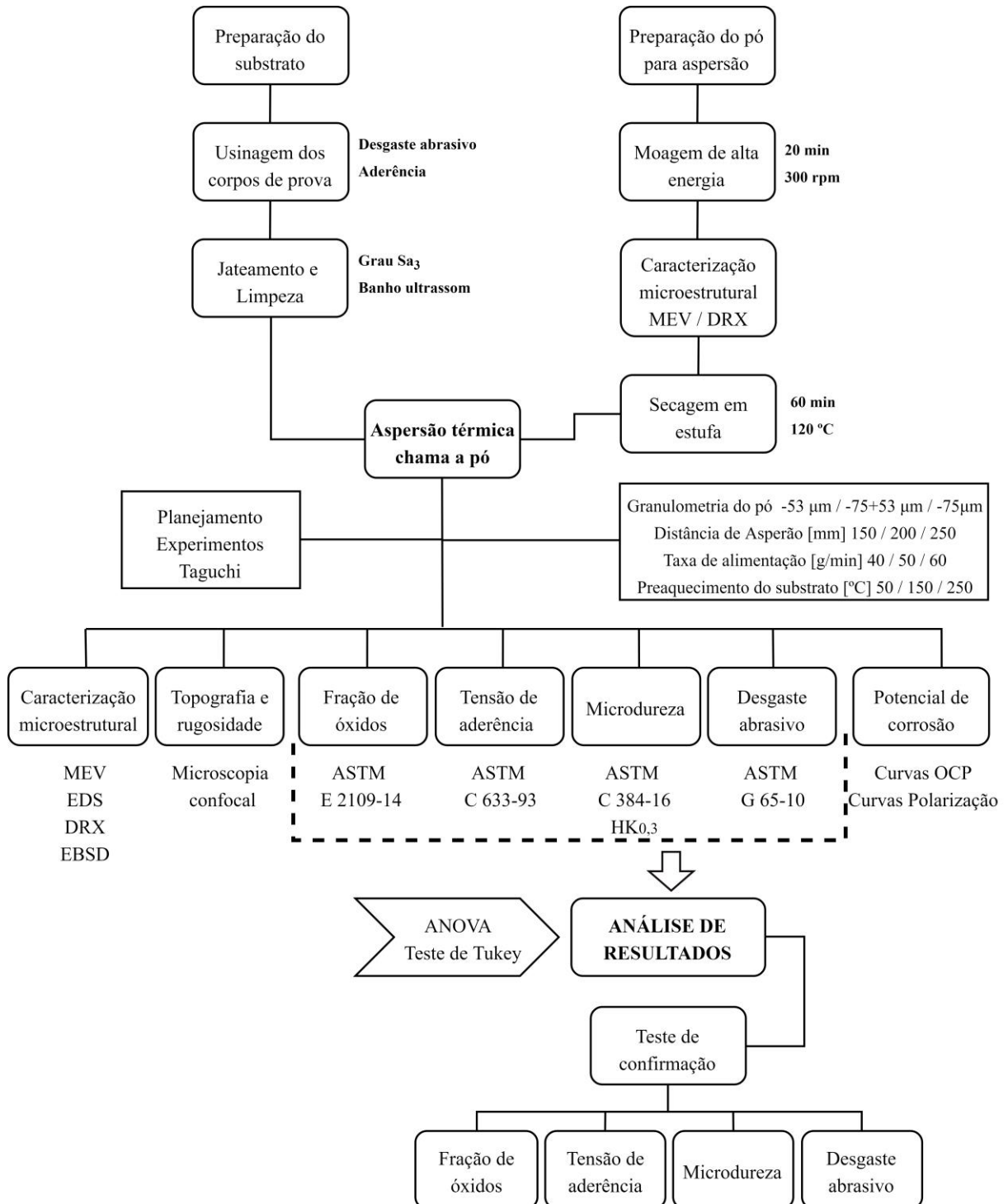
Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Na preparação do substrato foram obtidos corpos de prova com diferentes geometrias de acordo com as recomendações normalizadas para cada ensaio. As amostras usadas para avaliar a aderência do revestimento apresentavam diâmetro de 25 mm sugerido na norma ASTM C 633 (1993), apresentadas pela letra B na Figura 18. Já as amostras utilizadas para determinar a resistência ao desgaste abrasivo tem dimensões de 25 x 75 x 10 mm (larg. x comp. x esp.) de acordo com as recomendações da norma ASTM G 65 (2010) e identificadas pela letra C na Figura 18. As amostras utilizadas para caracterização microestrutural e potencial de corrosão do revestimento foram seccionadas a partir dos corpos de prova com 25 x 75 x 1,2 mm, as quais podem ser identificadas pela letra A na Figura 18. Posteriormente foi realizado o jateamento e limpeza das superfícies utilizadas para a deposição do revestimento.

O planejamento experimental utilizado para alcançar os resultados a partir da preparação do pó e das amostras do substrato é apresentado na Figura 19. É evidenciado que a análise dos resultados de fração de óxidos no revestimento, tensão de aderência, microdureza da seção transversal e desgaste abrasivo foi realizada a partir de ferramentas estatísticas, como análise de variância e teste de comparação dos valores médios a partir da metodologia de

Tukey. Como forma de validar a metodologia experimental de Taguchi, ou seja avaliar a repetitividade dos resultados foi realizado um teste de confirmação.

Figura 19 – Representação esquemática do planejamento experimental



Adicionalmente foi caracterizado a microestrutura do revestimento usando microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia por energia dispersiva, difração de elétrons retroespalhados e difração de raios X. Também foi avaliado o potencial de corrosão do revestimento analisando as curvas de potencial aberto e as curvas de polarização.

4.2 EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados foram disponibilizados nos laboratórios do Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais – PGECM da Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, e compreendem:

- Moinho planetário de esferas horizontal de alta velocidade (Fritsch PULVERISETTE 5);
- Analisador de tamanho de partículas por difração a laser (Shimadzu SALD 2201);
- Tribômetro do tipo roda de borracha/areia a seco (PGCEM);
- Microscópio confocal (Leica DCM3D);
- Microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV/FEG - Jeol-JSM 6107F);
- Microscópio eletrônico de varredura (Zeiss DSM 940 A);
- Sistema EBSD (Oxford NORDLYSNANO);
- Cortadora de precisão com sistema automático (Buehler ISOMET 4000);
- Prensa embutidora automática (Struers CITOPRESS 10);
- Polidora automática (Buehler VIBROMET 2).

Outros equipamentos utilizados foram disponibilizados no Laboratório de Aspersão Térmica e Soldagens Especiais (LABATS) do Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC) da Universidade Federal do Paraná (UFPR):

- Equipamento de aspersão térmica (Metco 6PII);
- Pirômetro infravermelho (Fluke 62);
- Difractômetro de Raios-X (Shimadzu XRD-7000).

No Laboratório de Materiais da área Mecânica do Instituto Federal de Santa Catarina (IFSC) Campus Joinville:

- Microdurômetro (Shimadzu HVM-2T);
- Micrômetro Externo Digital capacidade de 25 – 50 mm, resolução de 0,001 mm e exatidão de $\pm 1 \mu\text{m}$;
- Microscópio estereoscópio (Zeiss Stemi DV 4 com câmara acoplada AxioCamERc 5s).

No Laboratório de Corrosão do Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces (GEPsi) do Núcleo de Desenvolvimento de Superfícies, Interfaces e Nanoestruturas (NT-SIN) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUC/RS):

- Microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV/FEG - Fei-F50);
- Microscópio eletrônico de varredura (Phillips XL 30);
- Potenciostato/galvanostato (Autolab PGSTAT 302 N).

4.3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Para avaliar a influência dos parâmetros do processo de aspersão sobre as propriedades mecânicas e microestruturais do revestimento foi necessário realizar um planejamento experimental capaz de comparar resultados, e por consequência determinar as variáveis de maior influência.

Nesta pesquisa foi utilizado a metodologia de Taguchi para definir o planejamento experimental. Taguchi usou os modelos fatoriais fracionados e arranjos ortogonais para propor uma metodologia robusta na análise de resultados. Segundo Hebbale (2017) esta ferramenta estatística permite gerar informações sobre um determinado processo realizando uma menor quantidade de experimentos, reduzindo assim custo e tempo de experimentações.

Portanto, a técnica proposta por Taguchi permite determinar os melhores parâmetros do processo de AT para obter o revestimento adequado em termos de propriedades microestruturais e mecânicas.

Para o processamento das informações, visando obter os resultados finais nesta metodologia, a análise de variância (ANOVA) foi utilizada.

Após realizar a análise dos resultados, e a obtenção da condição ideal, Taguchi recomenda a realização de um experimento de confirmação, de modo a comprovar a repetibilidade dos resultados, mantendo as condições experimentais ideais durante o experimento (PAREDES, 1998). Justifica-se o uso do método de Taguchi para planejar os experimentos deste estudo em função da simplicidade experimental que o diferenciam de outros métodos como tratamento em pares, tratamento em blocos ou experimentos fatoriais, amplamente observados na literatura.

(i) O planejamento de experimento de Taguchi se baseia na redução da variância da resposta do que se pretende estudar;

(ii) Minimização da sensibilidade do sinal de resposta em relação aos fatores de ruídos (estes fatores são aqueles que não podem ser controlados, ou que tem um difícil controle ao longo do processo);

(iii) Como o principal objetivo desta metodologia é minimizar a variabilidade do sinal de resposta usa-se apenas experimentos saturados, nos quais não se está preocupado em levantar média de valores do sinal de resposta. Desta forma, se reduz a quantidade de experimentos necessários para se definir a informação correspondente a resposta desejada, assim economizando tempo e recursos, conforme se observa em outros estudos realizados a respeito da deposição de revestimentos por aspersão térmica (PRAVEEN et al., 2016) e (LIN et al., 2016). Experimentos saturados são modelos ajustados para minimizar a variabilidade do sinal de resposta, nos quais todas as possíveis interações entre os fatores do planejamento experimental foram usadas para determinar os níveis das outras variáveis.

Neste trabalho foi utilizado o planejamento experimental de Taguchi com o arranjo ortogonal L9, onde é possível estudar 4 fatores com 3 níveis. Foi realizado um experimento de confirmação, sendo aplicado o conjunto de parâmetros sugerido pelo planejamento experimental.

De acordo com a metodologia de Taguchi as variáveis que afetam as características do objeto deste estudo podem ser classificadas em três categorias: fatores de controle, parâmetros fixos e resposta. A Tabela 6 demonstra a distribuição destes fatores para o delineamento da configuração experimental.

Tabela 6 - Fatores experimentais segundo a metodologia de Taguchi

| Resposta | Fator de controle | Parâmetros Fixos |
|--|--|---|
| Fração de óxido formado; Tensão de aderência; Microdureza na seção transversal do revestimento; Resistência ao desgaste abrasivo; | Granulometria do pó; Distância de aspersão; Taxa de alimentação; Preaquecimento do substrato. | Rugosidade do substrato; Limpeza abrasiva (Sa3); Número de passes; Pressão e fluxo de gás de transporte. |

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Definidos os fatores de controle foi possível determinar o arranjo ortogonal necessário para compor a matriz de experimentos. A Tabela 7 apresenta o arranjo experimental proposto para este estudo.

Tabela 7 - Arranjo ortogonal Taguchi L9

| Condição | Granulometria (μm) | Distância de Aspersão (mm) | Taxa de alimentação do pó (g/min) | Pré-aquecimento do substrato ($^{\circ}\text{C}$) |
|----------|---------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|---|
| C1 | - 53 | 150 | 40 | 50 |
| C2 | - 53 | 200 | 50 | 150 |
| C3 | - 53 | 250 | 60 | 250 |
| C4 | - 75 | 150 | 50 | 250 |
| C5 | - 75 | 200 | 60 | 50 |
| C6 | - 75 | 250 | 40 | 150 |
| C7 | - 75 + 53 | 150 | 60 | 150 |
| C8 | - 75 + 53 | 200 | 40 | 250 |
| C9 | - 75 + 53 | 250 | 50 | 50 |

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

4.3.1 Limpeza e preparação do substrato

Para garantir a melhor condição de aderência a superfície foi limpa e ativada mecanicamente por jateamento abrasivo. A ativação da superfície depende de três etapas fundamentais:

- (i) limpeza: foi necessário garantir que a superfície estivesse sem a presença de sujeidades tais como graxas ou óleos, nem de impurezas como óxidos ou umidade. Dentre os diversos processos disponíveis para assegurar a limpeza da superfície o mais eficiente e econômico é o jateamento abrasivo. A Tabela 8 apresenta os graus de preparação com

jateamento abrasivo, segundo a norma Sueca, a NACE INTERNATIONAL (National Association of Corrosion Engineers) e a norma Britânica.

Tabela 8 - Graus de preparação com jateamento abrasivo

| Sistema | Norma Sueca | NACE | Norma Britânica |
|----------------------------------|-------------|------|--------------------------|
| Jateamento ligeiro | Sa. 1 | 4 | Light blast to brush-off |
| Jateamento comercial | Sa. 2 | 3 | BS4232 Third Quality |
| Jateamento ao metal quase branco | Sa. 2 ½ | 2 | BS4232 Second Quality |
| Jateamento ao metal branco | Sa. 3 | 1 | BS4232 First Quality |

Fonte: Adaptado de BLASTAL (2018).

Nos corpos de prova a área superficial do substrato exposta a deposição foi limpa por meio de jateamento abrasivo com óxido de alumínio marrom, com granulometria e demais especificações apresentadas no Anexo 2. O processo de jateamento foi realizado em cabine estanque, com pressão de trabalho de 60 psi, assegurando grau de preparação Sa. 3. O aumento da pressão de trabalho do jateamento promove a ampliação da rugosidade, mas também promove degradação do grão abrasivo e conseqüente formação de grão residuais (MELLALI et al., 1997).

- (ii) rugosidade do substrato: após a limpeza foi necessário avaliar se a rugosidade do substrato estaria adequada para assegurar condições favoráveis ao ancoramento do revestimento. Conforme a norma PETROBRAS N 2568 (2011) recomenda-se que a rugosidade do substrato jateado esteja entre 75 a 120 μm (valor de rugosidade R_y ou valor da distância pico/vale). A escolha do óxido de alumínio foi influenciada pela morfologia angular do grão. Esta condicionante geométrica do grão do abrasivo é favorável para promover o arrancamento da superfície a ser jateada, e assim gerar as irregularidades que atuam como ponto de ancoramento para as partículas que atingem o substrato.

Mellali et al. (1997) ao avaliarem a influencia dos parâmetros do jateamento abrasivo na aderência do revestimento determinaram que os melhores resultados foram obtidos quando a rugosidade do substrato medida no parâmetro R_a era de 5 μm , observaram ainda que a força de adesão reduziria com a elevação deste valor, devido ao estado de tensão residual induzida pelo processo de jateamento. Lima e Trevisan (2007) relatam que genericamente a rugosidade superficial mais adequada apresenta valores de R_a entre 2,5 a 13 μm , sendo que a força de adesão incrementa com o aumento da rugosidade, contudo acima de 10 μm a força de adesão tende a reduzir. Redjal et al. (2013) e Yang et al. (2017) obtiveram melhores resultados de

aderência quando a rugosidade do substrato era de R_a 6 μm . O fabricante de sistemas de aspersão térmica Oerlikon Metco sugere que a rugosidade do substrato deveria apresentar valores entre 9 a 11 μm em deposições FS que usem pistolas 5P-II ou 6P-II (OERLIKON METCO, 2018), a qual foi utilizada neste trabalho. Para atender a estas recomendações observadas na literatura sobre a rugosidade superficial do substrato todas as amostras que foram submetidas a preparação por jateamento abrasivo tiveram sua rugosidade avaliada, em média apresentaram R_a de 7,87 μm com desvio padrão de 0,85 μm . Portanto este valor foi adequado para garantir a ancoragem mecânica das partículas na interface.

- (iii) preaquecimento: tem como objetivo promover a queima e volatilização de graxas, óleos e umidade expostos na superfície do substrato. O aquecimento neste estudo foi realizado por meio de uma chama redutora de um queimador, e também pela chama da própria pistola de aspersão térmica. O controle da temperatura de preaquecimento do substrato foi realizado por meio de um pirômetro infravermelho portátil, com precisão de $\pm 1,5\%$ da leitura.

4.3.2 Deposição por aspersão térmica chama a pó

O uso do processo de aspersão com chama oxiacetilênica foi selecionado em função da elevada temperatura de chama, pela capacidade de depositar material na forma de pó e por se tratar de uma opção de deposição versátil e econômica, haja visto que este tipo de operação de AT é caracterizada pelo baixo custo operacional e facilidade de manuseio. Para assegurar a temperatura adequada no processo de aspersão, a combustão foi realizada com chama oxidante, na qual a taxa de combustão utilizada foi de 2:1 (oxigênio/acetileno), com esta taxa foi garantido a completa combustão do acetileno. Sucharski (2016) ao investigar a otimização de parâmetros do processo de aspersão térmica FS, concluiu que os melhores resultados foram alcançados com taxa de combustão de 2:1, motivo usado como critério de escolha deste parâmetro no estudo. Uma combustão ineficiente pode gerar maior quantidade de partículas não fundidas e inclusões de óxidos interlamelares, os quais prejudicam as propriedades do revestimento. De acordo com Jr. Tucker, (1993) a estequiometria de gases utilizados na combustão exerce influência também sobre a energia térmica das partículas que atingem o substrato e, portanto poderiam influenciar as propriedades mecânica do revestimento.

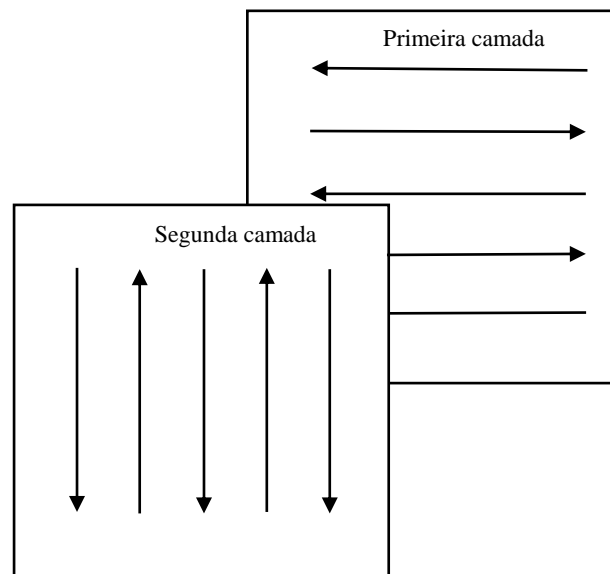
Além de assegurar a combustão completa dos gases, existem outros fatores operacionais do processo de aspersão que ao serem controlados possibilitam a obtenção de revestimento com menor incidência de imperfeições microestruturais, tal como a posição angular da pistola de aspersão em relação ao substrato.

A pistola de aspersão em relação ao substrato no momento da deposição foi mantida em posição perpendicular para assegurar a obtenção do revestimento com menor intensidade de porosidade e de óxidos interlamelares.

A espessura do revestimento foi mantida uniforme uma vez que as amostras eram mantidas fixas no dispositivo de fixação e a pistola de aspersão foi movida em uma distância de aspersão predeterminada e com velocidade constante. A espessura de revestimento é dependente do número de passes realizados no processo de deposição (REDJDAL et al., 2013), para tanto foi fixado o número de passes em todas as condições experimentais.

Os passes foram aplicados conforme orienta a norma PETROBRAS N 2568 (2011) cruzados no sentido pés/cabeça/pés e esquerda/direita/esquerda ilustrado na Figura 20.

Figura 20 - Modo de aplicação dos passes no processo de aspersão



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

A Tabela 9 apresenta os parâmetros de processo de aspersão térmica utilizados nas deposições dos revestimentos delineados pelo planejamento experimental. As análises e resultados foram realizados a partir da variação de dois parâmetros de processo, taxa de alimentação e distância de deposição, pela variação de uma condição relativa ao pó de aspersão, ou seja, granulometria do pó de FeNbC e pela variação de um parâmetro relacionado a condição do substrato, ou seja, temperatura de preaquecimento das superfícies a serem revestidas.

Tabela 9 - Parâmetros do processo de aspersão FS utilizados nos revestimentos estudados

| | | | |
|---|--------------|-----------|------|
| Modelo da pistola | 6PII - Metco | | |
| Modelo do alimentador | 5MPE | | |
| Pressão de oxigênio (PSI) | 40 | | |
| Fluxo de oxigênio (SCFH) | 80 | | |
| Pressão de acetileno (PSI) | 15 | | |
| Fluxo de acetileno (SCFH) | 40 | | |
| Pressão de gás de transporte –Argônio (PSI) | 49 | | |
| Fluxo de gás de transporte – Argônio (SCFH) | 10 | | |
| Pressão de ar comprimido (PSI) | 14,5 | | |
| Taxa de alimentação do pó [g/min] | 40 | 50 | 60 |
| Distância de deposição [mm] | 150 | 200 | 250 |
| Granulometria do pó [μm] | - 53 | - 75 + 53 | - 75 |
| Pré aquecimento do substrato [$^{\circ}\text{C}$] | 50 | 150 | 250 |

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram preparadas a partir do corte transversal dos corpos de prova obtidos no processo de aspersão térmica em cada condição experimental. Em relação ao corte das amostra foi observado a necessidade de fazer com que o disco abrasivo apresentasse sentido de corte promovendo a compressão do revestimento. Tal medida visava preservar a aderência do revestimento ao substrato, assim evitando deslocamento deste por ação das forças de cortes.

4.4.1 Preparação metalográfica das amostras

A análise microestrutural do revestimento obtido pela AT foi realizada a partir de imagens obtidas por MEV com o auxílio de detectores SE e BSE, para verificar a heterogeneidade da microestrutura nas camadas formadas. Assim, foi possível identificar características nos revestimentos depositados por aspersão térmica, tais como a morfologia lamelar dos splats, porosidades, vazios, microtrincas, e óxidos interlamelares.

O mapeamento e a análise pontual da composição química semiquantitativa da microestrutura do revestimento foi realizado através de EDS.

4.4.2 Análise de fases

Pela difração de raios X (DRX) e difração de elétrons retroespalhados (EBSD) foi possível identificar as fases presentes no pó usado no processo de aspersão, assim como nos revestimentos obtidos. A Tabela 10 apresenta os parâmetros utilizados nas análises por DRX.

Tabela 10 - Parâmetros utilizados nas análises por DRX

| | |
|----------------------------------|---|
| Alvo | Cu K α ($\lambda = 0,15406$ nm) |
| Tensão | 40 kV |
| Corrente | 20,0 mA |
| Movimentação do eixo | $\theta - 2\theta$ |
| Faixa de varredura (2θ) | 20° - 120° |
| Velocidade de varredura | 1,66 °/min |
| Amostragem (step) | 0,02 |
| Modo de varredura | Contínua |

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

A análise de fase foi realizada por DRX na região central da amostra em forma de chapa, em cada uma das nove condições estabelecidas pelo planejamento experimental. No caso da análise de fases presentes no pó usado para a aspersão, esta foi realizada por meio da coleta aleatória de uma massa de 10 g de cada uma das três granulometrias utilizadas.

Utilizou-se como referência o banco de dados JCPDSICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Centre for Diffraction Data), informações disponíveis na literatura, software X Pert Phillips e software OriginPro 9.0 para verificação de picos.

A análise de fases foi complementada pelo estudo da distribuição das fases cristalográfica por meio de EBSD. A qual permitiu analisar a cristalinidade de partículas que compõem o revestimento a partir da seção transversal. A técnica de EBSD apresenta-se como uma alternativa de caracterização microestrutural quando dimensões de fases entre 0,5 e 1,0 μm são muito grandes para serem analisados por microscopia eletrônica de transmissão, contudo são suficientemente pequenas para serem estudadas por DRX (LIMA, 2005).

A preparação metalográfica através do polimento mecânico da amostra visou a redução da rugosidade superficial. Inicialmente foi empregado como meio abrasivo alumina com tamanho de grão de 1,0 μm e em seguida sílica coloidal de 0,05 μm , com tempo de polimento de 12 h em cada operação, tendo uma carga de contato entre pano de polimento e amostra de 4,02 N e frequência de vibração de 40 %.

O mapa de distribuição das fases foi obtido usando um equipamento que consiste de uma câmara NordlysNano, da marca Oxford, acoplada ao microscópio de emissão de campo (FEG-SEM), da marca Jeol JSM-6701F. A superfície da amostra apresentava uma inclinação de 70° em relação a horizontal para maximizar a emissão dos elétrons retroespalhados, além de reduzir a fração de elétrons absorvidos pela amostra e a intensidade de interação entre o feixe de elétrons e a amostra. A resolução espacial do EBSD foi melhorada com o uso de tensão de feixe de 15 kV, corrente de sonda de 20 μ A e 15 mm de distância de trabalho. O passo de varredura na imagem analisada variou entre 0,16 a 2 μ m. Cada padrão de difração de Kikuchi foi analisado por 10 bandas de difração e a velocidade de indexação foi de 21 padrões de difração por segundo.

4.4.3 Medição da espessura do revestimento

A espessura do revestimento obtido por aspersão térmica FS que foi submetido ao ensaio de aderência segundo a norma ASTM C 633 (1993) não deve variar, em toda superfície do corpo de prova, em mais de 250 μ m. Sendo necessário realizar operações de usinagem caso a espessura ultrapasse este valor. Por esta razão foi controlada a quantidade de passes no processo de aspersão, afim de evitar a posterior usinagem do revestimento. Uma operação de usinagem poderia induzir um estado de tensão que afetaria o desempenho do revestimento em relação a aderência. Uma espessura típica como camada depositada por AT a chama está entre 160 e 240 μ m, contudo para aplicações na indústria automobilística é suficiente uma espessura de 80 μ m (GÉRARD, 2006).

Para atender a recomendação da norma ASTM C 633 (1993) foi utilizado um micrômetro digital com resolução de 0,001 mm, capacidade de 25 a 50 mm e exatidão de ± 1 μ m para determinar a espessura do revestimento. Foram realizadas quinze medições da espessura do corpo de prova de cada condição experimental, antes de realizar a aspersão FS, e posteriormente foram tomadas quinze medidas da espessura do corpo de prova revestido. A medida obtida para a espessura do revestimento produzido foi determinada pelo método dimensional diferencial.

4.4.4 Rugosidade

Após a deposição do revestimento foram realizadas análises da rugosidade por meio de microscopia confocal com o objetivo de avaliar a rugosidade por diferentes parâmetros,

rugosidade média (S_a), média quadrática (S_q), assimetria (S_{sk}) e *kurtosis* (S_{ku}). Foram realizadas 12 medições de área para cálculo dos parâmetros de rugosidade para cada uma das nove condições experimentais. Estas medições foram realizadas na região central do corpo de prova que foi, posteriormente, submetido ao ensaio de desgaste por abrasão em roda de borracha.

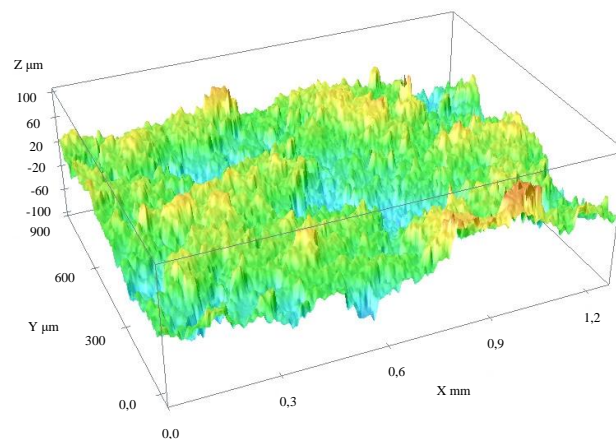
A decisão de avaliar rugosidade das amostras revestidas por meio da análise de imagens topográficas a partir da microscopia confocal (rugosidade tridimensional) se deve a condição de que a superfície obtida pela AT não apresenta um sentido preferencial de rugosidade, como por exemplo pode ocorrer em uma superfície obtida em um ensaio de desgaste.

A análise da rugosidade superficial do revestimento foi realizada por meio de microscopia confocal, com o equipamento Leica DCM3D. A microscopia confocal permite obter imagens topográficas tridimensionais por meio da reflexão de um feixe de laser através de lentes objetivas. A área escaneada na amostra para determinar o valor da rugosidade foi tomada a partir de uma superfície de $1,27 \times 0,95 \text{ mm}^2$ e a distância focal de $504 \mu\text{m}$.

Os parâmetros de rugosidade analisados foram aqueles que consideram a topografia da amostra, sendo eles S_a , S_q , S_{ku} e S_{sk} . Para cada teste foram realizadas quinze análises em áreas distintas, localizadas na região central da amostra de cada condição experimental.

Na Figura 21 é observado a imagem topográfica obtida por microscopia confocal em que se pode avaliar o comportamento da rugosidade em uma região amostral do corpo de prova.

Figura 21 - Topografia superficial obtida pela microscopia confocal



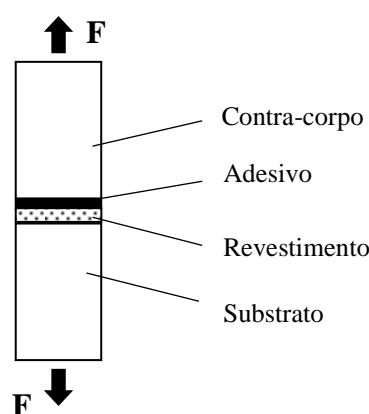
Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

A topografia típica de revestimentos obtidos por AT é mostrada na Figura 21, em que se evidencia a presença de picos e vales uniformemente distribuídos na superfície obtida, e sem direção preferencial de rugosidade. Ou seja, observa-se uma topografia aleatória sem direções preferenciais.

4.4.5 Medição de aderência

O revestimento obtido por aspersão térmica pode ser qualificado pela análise de aderência. O ensaio para a determinação desta propriedade do revestimento segue a norma ASTM C 633 (1993), a qual recomenda a operação de um ensaio destrutivo realizado em uma máquina de ensaio de tração. Neste ensaio um corpo de prova revestido é unido por meio de um adesivo a um contracorpo com as mesmas dimensões e sem revestimento. Por meio de uma máquina universal para ensaios mecânicos de tração é determinado a força de ruptura dos corpos de prova e a análise é complementada pela avaliação das características visuais apresentadas na região da ruptura e da intensidade da tensão de ruptura. A Figura 22 ilustra, esquematicamente, o procedimento realizado no ensaio para determinação da tensão de aderência.

Figura 22 - Representação esquemática do ensaio de determinação da tensão de aderência



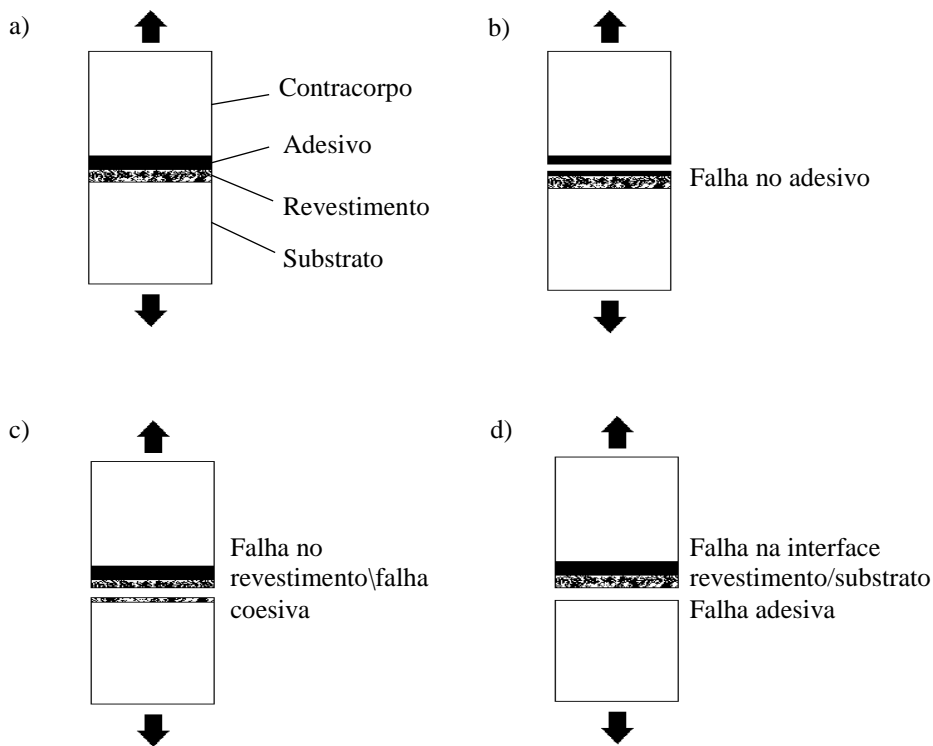
Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Os possíveis modos de falha do revestimento submetido ao ensaio de aderência são ilustrados na Figura 23.

Na Figura 23 (a) é observado o corpo de prova antes da realização do ensaio, na qual se observa, além do substrato e contracorpo, a camada de revestimento e o adesivo. A Figura

23 (b) representa a falha no adesivo, condição em que a força aplicada faz com que a adesão e coesão no ensaio excederam a capacidade de resistência do adesivo. Outro tipo de falha pode ocorrer ao longo da camada do revestimento, neste caso a falha é dita coesiva, apontada na Figura 23 (c). E ainda pode ocorrer a falha na interface entre revestimento e substrato, neste caso trata-se de uma falha adesiva ilustrada na Figura 23 (d). A análise do local do rompimento após o ensaio de aderência pode revelar o tipo de falha ocorrido. A falha tendo origem adesiva significa que ocorreu algum problema na preparação da superfície do substrato ou do contracorpo, ou até mesmo no processo de cura do adesivo. Por outro lado, se a falha for de origem coesiva pode-se sugerir que ocorreu problema em relação ao processo de AT ou no material utilizado na aspersão.

Figura 23 - Tipos de fraturas resultantes do teste de aderência de revestimentos



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Para a realização do ensaio de aderência utilizou-se o adesivo epóxi bi-componente EA 3423™ do fabricante Loctite®. Esse adesivo tem cura aeróbica não demandando de aditivção e nem aquecimento, o que facilita a preparação das amostras. Todo o processo de preparação das amostras foi realizado em um dispositivo que permitiu o alinhamento de quatro amostras simultaneamente, assim garantindo as condições necessárias para a colagem

do contracorpo e revestimento. Para cada condição experimental foram procedidas três repetições do ensaio de aderência.

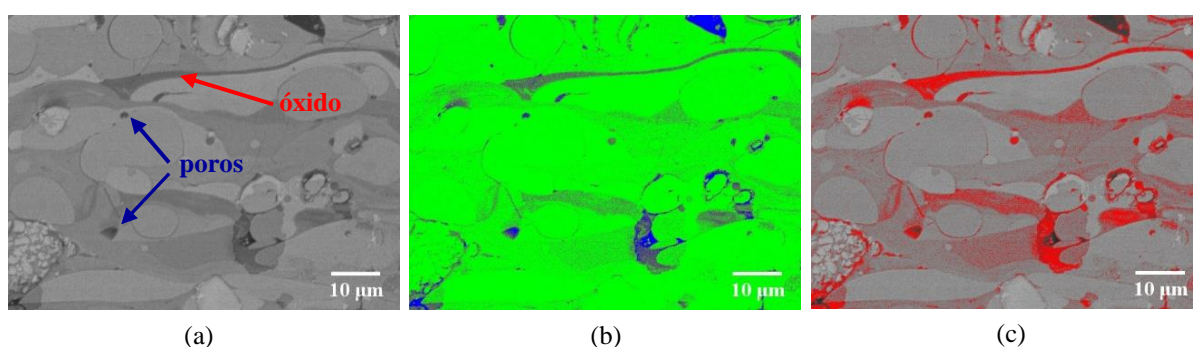
As propriedades de aderência entre revestimento e substrato dependem de uma série de fatores tais como limpeza e preparação do substrato, parâmetros do processo de aspersão, características microestruturais do revestimento. Fukumoto et al. (2005) sugerem que as propriedades de contato entre substrato e revestimento são fortemente influenciadas pela molhabilidade das partículas fundidas com o substrato. Portanto, é possível prever que se alguma destas condições falharem certamente a aderência do revestimento estará comprometida.

4.4.6 Medição de porosidade e fração de óxidos

A porosidade foi quantificada através da análise da seção transversal de imagens, obtidas por MEV, do revestimento preparadas por procedimentos metalográficos.

A sequência utilizada na avaliação de imagens para determinar o percentual de porosidade e a fração, em área, de óxidos é apresentada na Figura 24. A imagem, obtida em modo BSE, revela a existência de diferentes tons de cinza, a qual varia de uma tonalidade clara e escura, respectivamente fase metálica e óxidos interlamelares, de acordo com a Figura 24. As regiões na cor preta são poros presentes no revestimento. Por meio do software ImageJ® (Wayne Rasband, NIH, EUA) as imagens foram convertidas para 8 bits afim de diferenciar as tonalidades de cinza, com isto foi possível quantificar a área da imagem composta por fase metálica no tom verde e porosidade na cor azul, como identificado na Figura 24 (b), assim como as regiões constituídas por óxidos na cor vermelha observado na Figura 24 (c).

Figura 24 – Determinação da porosidade e fração de óxido na microestrutura do revestimento. (a) MEV-BSE; (b) porosidade; (c) óxidos



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

As imagens utilizadas para determinação dos microconstituintes apresentavam ampliação de 1500x. Com o auxílio do software foi determinado a área relativa a fração de óxidos e poros. Os valores médios e a dispersão de medidas foram obtidos a partir da análise de quinze imagens de cada uma das condições experimentais. A determinação do percentual, em fração de área, correspondente a cada um dos microconstituintes levou em consideração o procedimento estabelecido no método B da norma ASTM E2109 (2014).

4.4.7 Medição de microdureza

O revestimento obtido por aspersão térmica FS apresenta tipicamente uma microestrutura heterogênea formada por múltiplas fases, além de porosidade, vazios e partículas não fundidas. Essa heterogeneidade microestrutural faz com que o ensaio de microdureza, em que se aplica carga estática menor do que 1 kgf, apresente grande dispersão de medidas. A norma ASTM E 384 (2016) detalha os requisitos mínimos necessários para quantificar a microdureza do revestimento.

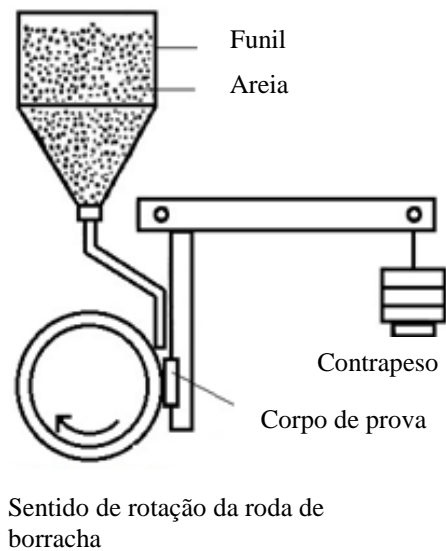
A escolha da microdureza Knoop para caracterizar o revestimento neste estudo levou em consideração o fato de que o indentador Knoop atinge profundidade aproximadamente duas vezes menor do que o penetrador Vickers. Desta forma a microdureza Vickers poderia conduzir a uma tendência no sentido de aumentar a dispersão de valores da dureza em função influência da heterogeneidade microestrutural das subcamadas. Outro fator que foi levado em consideração na escolha foi devido à grande diferença entre as diagonais longas e curtas geradas pelo indentador Knoop, esta é mais adequada para avaliar a variação de dureza em distâncias muito pequenas comparadas com o indentador Vickers ASTM E 384-16 (2016).

As medidas de microdureza foram realizadas no sentido longitudinal do revestimento, ou seja, paralelo a direção de formação dos splats. A carga utilizada para obtenção das microdurezas foi de 300g (HK_{0,3}), com tempo de indentação de 10 segundos, e distância entre as indentações de 3 diagonais. Quando da aplicação da carga buscou-se evitar regiões com poros subsuperficiais, vazios e partículas não fundidas. Foram realizadas 15 medições em cada condição experimental.

4.5 AVALIAÇÃO DE RESISTÊNCIA AO DESGASTES ABRASIVO

A resistência ao desgaste abrasivo do revestimento foi avaliada por meio de um tribômetro do tipo roda de borracha/areia a seco baseado na norma ASTM G 65 (2010). A Figura 25 esquematiza o sistema que compõem o ensaio de desgaste abrasivo.

Figura 25 - Diagrama esquemático do sistema de desgaste abrasivo



Fonte: Adaptado de ASTM G 65-10 (2010).

O meio abrasivo usado foi areia de sílica, com umidade de 0,1 % (a especificação completa está descrita no Anexo 3). O fluxo de abrasivo apresentou valor médio de 350 g/min, sendo que não se reutilizou o abrasivo durante o ensaio afim de manter as condições de contato entre abrasivo e revestimento semelhantes para todas as condições experimentais.

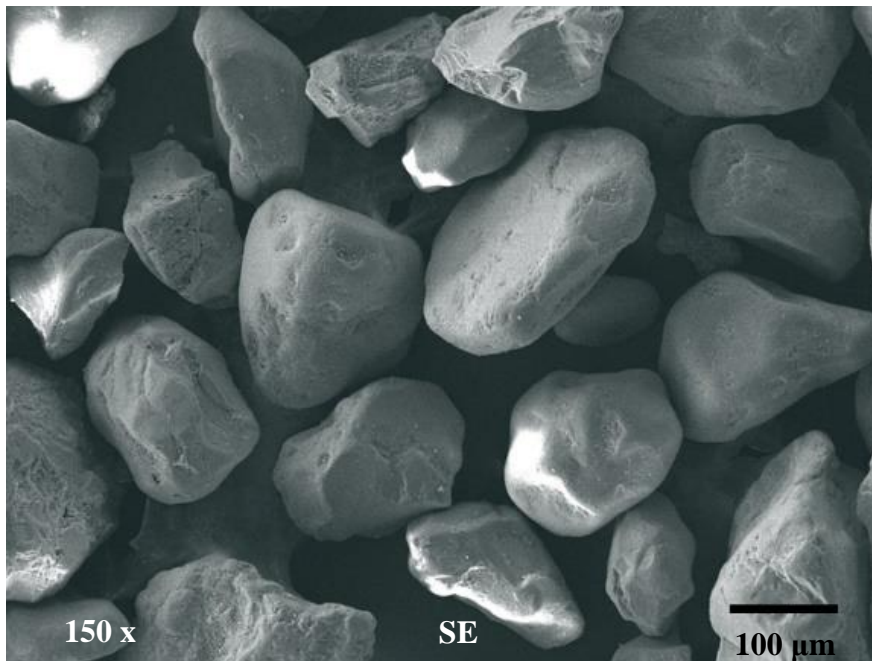
O ensaio foi realizado observando o procedimento E da norma ASTM G 65 (2010), a qual define a carga de contato de 130 N e com abrasão linear de 718 m, a seco.

Os testes de desgaste abrasivos baseados na norma ASTM G65 observa o comportamento de desgaste abrasivo de revestimentos usando abrasivos com grãos arredondados de areia de quartzo, com granulometria tipificado pela AFS 50/70, de acordo com a ASTM E 11-17. Observa-se que, segundo o Anexo 3 o módulo de finura (AFS) do abrasivo foi de 55,702, desta forma, atendendo o requisito da norma no que se refere ao tamanho de partícula do abrasivo.

A distribuição do tamanho de partículas do abrasivo, mostrado na Figura 26, segundo o laudo de fornecimento, 75% das partículas apresenta tamanho entre 297 μm (ABNT # 50) e

149 μm (ANBT # 100), conforme descrito no Anexo 3. Também é evidenciado que o abrasivo apresentava a característica de grãos arredondados, conforme descreve a norma ASTM E 11-17, contudo também é possível observar a presença de algumas poucas partículas com geometria poligonal com arestas formando cantos vivos.

Figura 26 - Morfologia das partículas do abrasivo



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

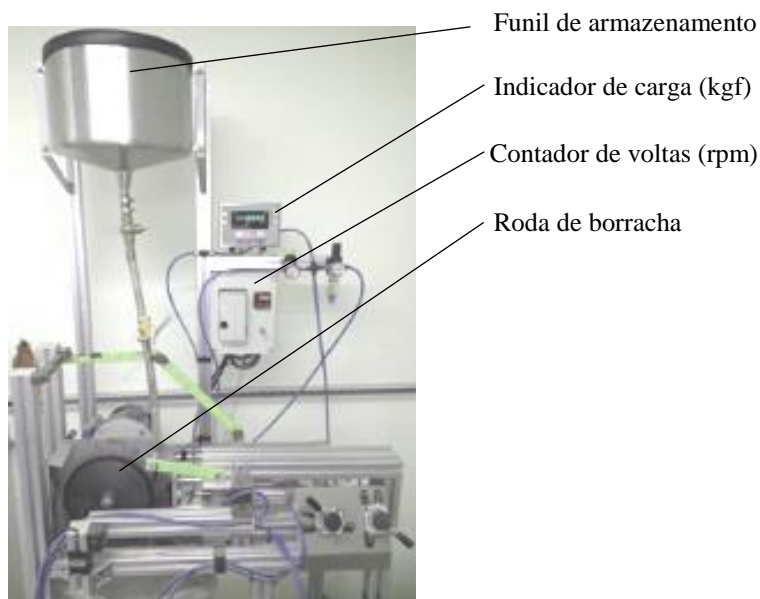
O sistema de ensaio de desgaste abrasivo por roda de borracha/areia a seco utilizado foi um tribômetro fabricado e instrumentado pelo grupo de pesquisa do PGCEM, ilustrado na Figura 27.

Todos os parâmetros de ensaio tal como dureza da borracha, diâmetro da roda e rotação foram estabelecidos para atender a norma ASTM G 65 (2010).

O corpo de prova apresentava as dimensões de 75 x 25 x 10 mm, sendo que a face revestida foi pressionada contra a roda de borracha. As amostras foram limpas em banho ultrassônico com acetona, por 5 minutos, antes e após o ensaio, e então a massa perdida foi determinada usando uma balança de precisão com sensibilidade de 0,001 g.

Cada condição experimental foi avaliada por meio de três corpos de prova, sendo que os valores apresentados, no que se refere ao desgaste abrasivo, são valores médio desta amostragem.

Figura 27 - Tribometro do tipo roda de borracha/areia a seco



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

4.6 AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CORROSÃO DO REVESTIMENTO

Medidas eletroquímicas de resistência à polarização foram realizadas, utilizando o potenciostato Autolab (PGSTAT 302 N), para avaliar o desempenho de revestimentos FeNbC em termos de proteção contra corrosão do substrato. A monitoração da evolução do potencial de corrosão (E_{corr}) foi realizado por testes de polarização conduzidos à temperatura ambiente usando uma configuração clássica de três eletrodos, um eletrodo saturado de calomel (SCE) como eletrodo de referência, fio de platina como contra-eletrodo e um eletrodo de trabalho formado pela amostra sendo testada. Ao longo do processo de polarização anódica imposto pelo potenciostato foi determinado a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}).

As curvas de polarização potenciodinâmica foram obtidas em uma solução de NaCl a 3,5%, utilizando uma taxa de varredura de 1 mV/s e uma faixa de potencial de -300 a +300 mV, em relação ao potencial de circuito aberto (OCP). Cada amostra investigada foi deixada em potenciais de circuito aberto por 1 hora antes de adquirir as curvas de polarização. Os parâmetros eletroquímicos foram obtidos pelo método de extrapolação de Tafel utilizando o software Nova-Autolab versão 1.0.

Aplicando o método de extrapolação de Tafel foi determinado a inclinação anódica da curva de Tafel (ba), a inclinação catódica da curva de Tafel ($-bc$) e desta forma foi determinado a resistência a polarização, dado em $\Omega \cdot \text{cm}^2$, usando o modelamento matemático proposto por Stern; Geary, (1957), conforme a Equação 3.

$$\frac{1}{R_p} = \frac{\Delta i}{\Delta E} \cdot E_{corr} = 2,3 \cdot \frac{ba + bc}{ba \cdot bc} \cdot i_{corr} \quad (3)$$

Na Equação 3, E_{corr} é o potencial de corrosão, Δi e ΔE são os desvios no potencial e na densidade de corrente e i_{corr} é a densidade de corrente de corrosão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados apresentados se iniciam pela caracterização da morfologia e da composição microestrutural dos pós utilizados como matéria-prima para obtenção do revestimento. As discussões apresentadas sobre este tema permitiram caracterizar os revestimentos depositados na aspersão FS.

Na sequência foram apresentadas as discussões sobre a caracterização a respeito da morfologia dos revestimentos obtidos nas condições experimentais estabelecidas pela metodologia de Taguchi, suas características microestruturais e composição de fases cristalinas. Também foram apresentados resultados a respeito da formação de óxidos durante o processo de aspersão, porosidade e desgaste abrasivo.

Seguidamente, apresentou e discutiu-se os resultados a respeito de propriedades dos revestimentos como topografia, aderência por tração, microdureza medida na seção transversal do revestimento, desgaste abrasivo e potencial de corrosão.

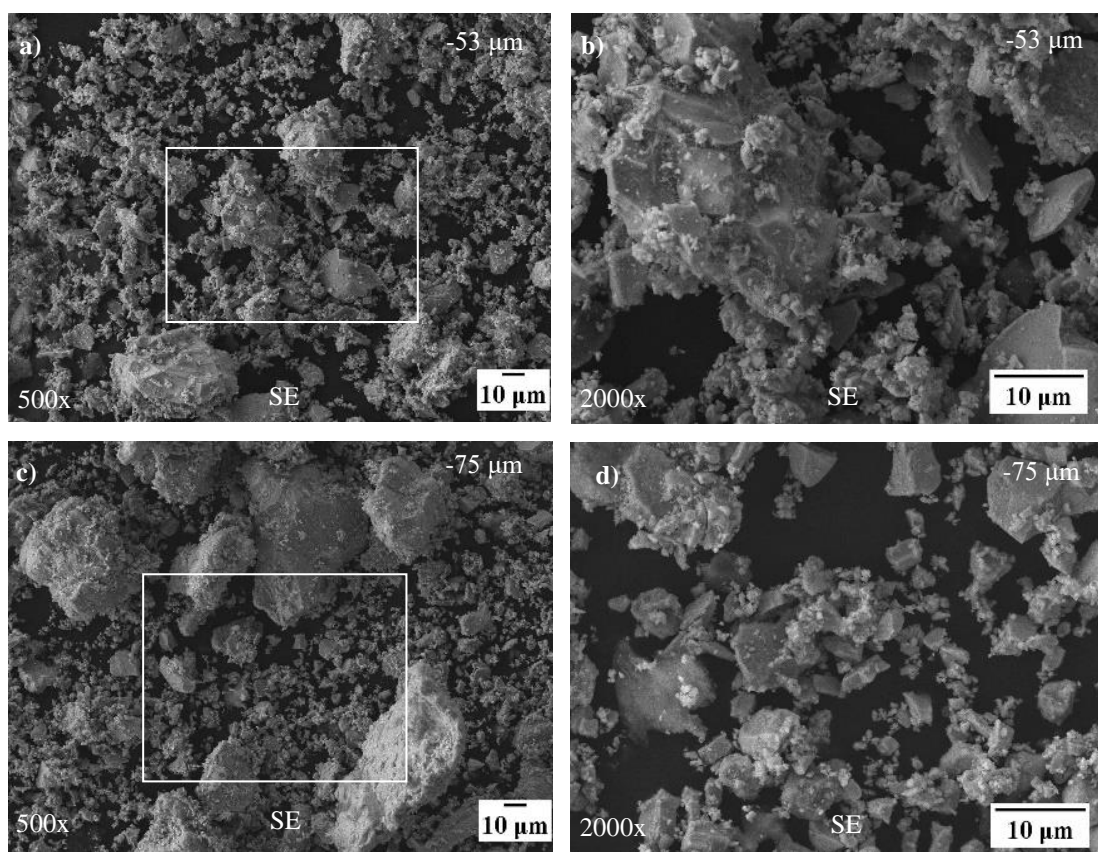
O capítulo encerra com a discussão dos resultados obtidos em uma condição experimental adicional denominada teste de confirmação. Este procedimento foi realizado aplicando fatores de controle do processo definidos pela ANOVA. Nesta análise estatística pode ser determinado a contribuição dos fatores de controle investigados e suas interações permitindo prever a configuração do processo em uma condição de confirmação (LOVELOCK et al., 1998).

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

A granulometria do pó do cermet FeNbC foi reduzido usando processo de moagem mecânica, contudo observando que o tamanho de partícula estivesse em sua maioria acima de 5 μm . De acordo com Fauchais et al. (2010) a granulometria inferior a este valor pode não ser adequada para aplicações em aspersão, possivelmente o pó composto por partículas de tamanho reduzido poderia apresentar dificuldade de fluidez gerando flutuações na taxa de alimentação, o que poderia conduzir a uma microestrutura altamente heterogênea no revestimento. Entretanto durante a deposição o pó não apresentou problema de fluidez, uma vez que não foi detectado problemas de entupimento no sistema de alimentação do equipamento.

A morfologia dos pós apresentou partículas com geometria irregular e com visível variabilidade de tamanho, como observado na Figura 28. Na Figura 28 (a) a (b) pode-se notar a presença de partículas com tamanho máximo em torno de 50 μm , entretanto é observado a presença de outras partículas de menor dimensão. Este mesmo comportamento é apresentado na Figura 28 (c) a (d) que ilustra a característica geométrica do pó com granulometria inferior a 75 μm .

Figura 28 – Morfologia dos pós de FeNbC obtido por moagem de alta energia. a) pó -53 μm 500x; b) pó -53 μm 2000x; c) pó -75 μm 500x; d) pó -75 μm 2000x



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

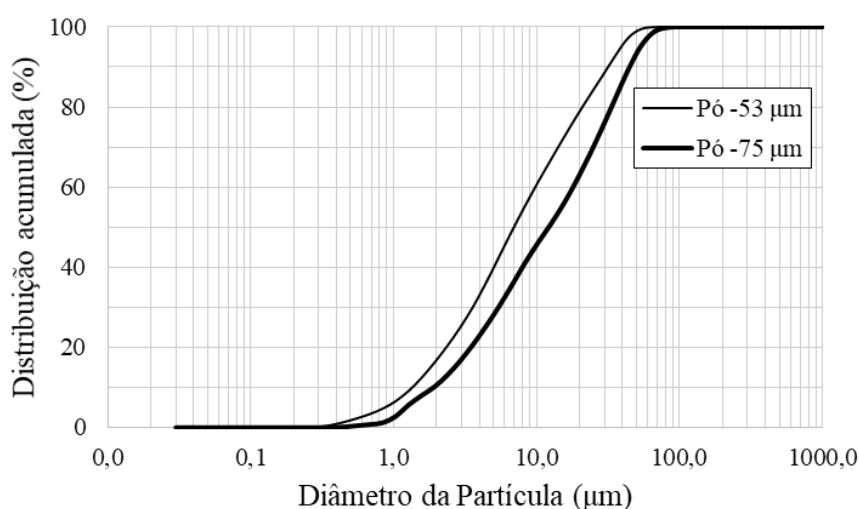
As micrografias do pó -75 +53 μm não foram detalhadas por apresentarem semelhante morfologia apresentada na Figura 28.

A dispersão do tamanho de partícula avaliada por difração a laser é apresentada na Figura 29. Ao analisar os dados experimentais não foi identificada significativa dispersão de medidas do tamanho de partícula entre as diferentes amostras dos pós, motivo pelo qual foi

apresenta a curva de dispersão de tamanho de partícula para cada o pó de -53 μm e do pó de -75 μm .

A distribuição acumulada do tamanho de partículas do pó com granulometria inferior a 53 μm foi menor se comparado a curva que apresenta o dados do pó com granulometria inferior a 75 μm , de acordo com a Figura 29. Por outro lado, 50% das partículas do pó -53 μm apresentavam um diâmetro médio abaixo de aproximadamente 7 μm , enquanto que no pó de -75 μm para esta distribuição acumulada as partículas apresentavam um diâmetro inferior a 12 μm .

Figura 29 - Dispersão do tamanho de partícula do pó



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

A Tabela 11 apresenta os dados obtidos a partir da análise de tamanho de partículas para os dois pós de FeNbC avaliados, na qual D_{40} por exemplo, representa que 40% das partículas do pó -53 μm apresentavam diâmetro inferior a 5,025 μm .

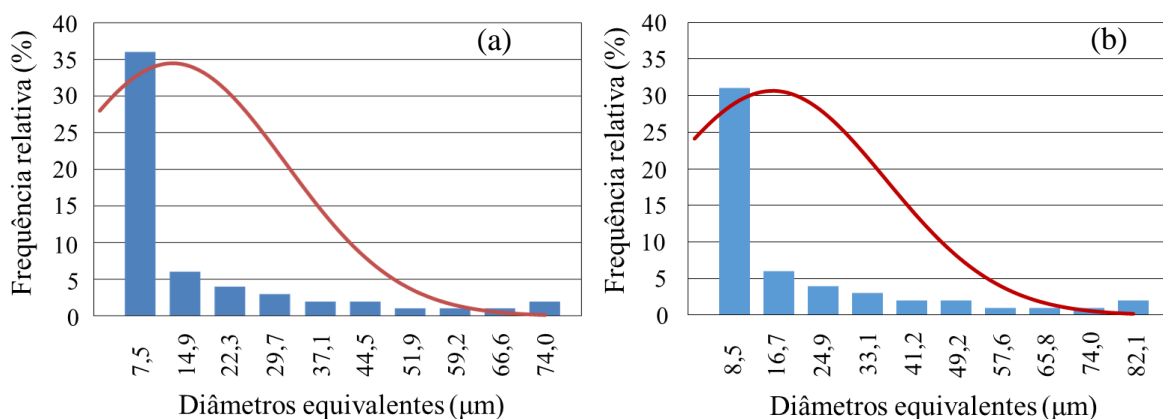
Tabela 11 - Distribuição acumulada do tamanho de partícula dos pós de partida para aspersão térmica

| | D ₁₀ | D ₂₀ | D ₃₀ | D ₄₀ | D ₅₀ | D ₆₀ | D ₇₀ | D ₈₀ | D ₉₀ |
|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| -53 μm | 1,3 | 2,3 | 3,6 | 5,0 | 7,0 | 9,8 | 14,2 | 20,9 | 317 |
| -75 μm | 1,9 | 3,5 | 5,4 | 8,0 | 12,1 | 17,9 | 24,9 | 33,4 | 44,8 |

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

A Figura 30 apresenta a distribuição do tamanho das partículas segundo a frequência relativa. A análise dos dados possibilitou determinar que apenas 0,5% do volume do material da amostra apresentava tamanho de partícula acima de 53 μm . Já o pó -75 μm apresentou 0,13 % do volume do material da amostra acima de 75 μm . Apesar do processo de classificação usando a peneira ABNT 270 permitir apenas a separação de partículas com tamanho inferior a 53 μm , é possível que de acordo com a posição da partícula em relação a malha da peneira seja possível alguma partícula maior a ultrapasse.

Figura 30 - Histograma das distribuições de frequência do tamanho de partícula do pó de FeNbC. (a) -53 μm , (b) -75 μm



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

A distribuição acumulada do tamanho de partícula é apresentada na Tabela 12.

Tabela 12 - Distribuição acumulada do tamanho de partícula do pó

| - 53 μm | | - 75 μm | |
|---------------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|
| Diâmetro Equivalente (mm) | Frequência relativa (%) | Diâmetro Equivalente (mm) | Frequência relativa (%) |
| < 1,57 | 10,69 | < 2,14 | 10,19 |
| > 1,57 e < 2,64 | 9,73 | > 2,14 e < 4,00 | 10,61 |
| > 2,64 e < 4,00 | 9,85 | > 4,00 e < 6,08 | 9,45 |
| > 4,00 e < 5,48 | 9,14 | > 6,08 e < 9,22 | 10,84 |
| > 5,48 e < 7,49 | 9,72 | > 9,22 e < 13,98 | 9,72 |
| > 7,49 e < 11,35 | 12,08 | > 13,98 e < 21,21 | 10,91 |
| > 11,35 e < 17,22 | 11,19 | > 21,21 e < 28,99 | 9,81 |
| > 17,22 e < 23,54 | 7,94 | > 28,99 e < 39,62 | 10,75 |
| > 23,54 e < 35,70 | 10,07 | > 39,62 e < 54,15 | 10,38 |
| > 35,70 e < 74,00 | 9,59 | > 54,15 e < 82,13 | 7,11 |

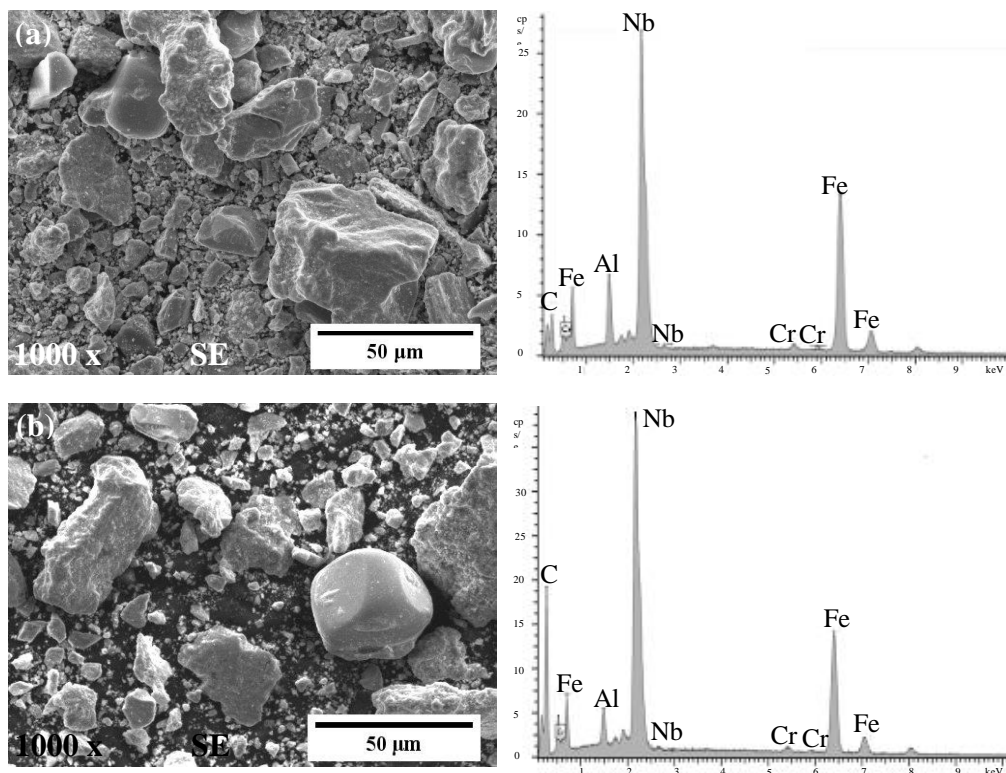
Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

A Tabela 12 aponta que cerca de 27,6 % do pó com granulometria de $-53 \mu\text{m}$ apresentava tamanho variando entre 17,2 a $74,0 \mu\text{m}$. Enquanto que no pó $-53 \mu\text{m}$ aproximadamente 38 % das partículas apresentaram tamanho entre 21,2 a $82,1 \mu\text{m}$.

A grande dispersão de distribuição de tamanho das partículas podem conduzir a heterogeneidades nas propriedades mecânicas e microestruturais do revestimento em função da diferença de aceleração das partículas durante a aspersão. As partículas maiores por apresentarem maior massa eventualmente teriam menor aceleração e demandariam de maior energia térmica para mantê-las no estado de fusão. As partículas de menor tamanho poderiam experimentar uma sobre-aceleração e por isto comprometer o processo de aspersão promovendo dificuldades na fluidez do pó e conseqüentemente o possível entupimento no sistema de alimentação do equipamento. Ressalta-se que ao longo do processo de aspersão neste estudo todos os pós utilizados apresentaram boa fluidez não vindo a causar interrupções na operação. A interrupção do fluxo de alimentação poderia vir a afetar a homogeneidade do revestimento.

A análise de composição química semiquantitativa dos pós usados na aspersão é apresentado na Figura 31. Os espectros de EDS ilustrados nas Figura 31 (a) e (b) foram obtidos a partir da varredura da área total de cada uma das condições avaliadas.

Figura 31 - Análise química do pó usado na aspersão. a) pó $-53 \mu\text{m}$; b) pó $-75 \mu\text{m}$



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Os resultados identificam que, independente do pó utilizado, a composição química não foi alterada, demonstrando que a moagem de alta energia possibilitou preparar pós semelhantes do ponto de vista de composição química. Ressalta-se que a presença dos picos de cromo nos espectros podem estar associados a remoção de material da parede dos jarros, ou das esferas de aço inoxidável utilizados na preparação do material de aspersão.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

A caracterização do revestimento obtido nas condições experimentais por aspersão térmica FS envolve a identificação dos principais constituintes microestruturais como lamelas, óxidos e partículas pré-solidificadas, além dos defeitos geométricos como porosidade, vazios e microtrincas. A caracterização do revestimento é complementada através do mapeamento químico semiquantitativo, identificação das fases presentes e quantificação de porosidade e fração de óxidos.

5.2.1 Morfologia dos revestimentos depositados

A morfologia da seção transversal dos revestimentos de FeNbC polidos obtidos por aspersão a chama segundo a matriz de experimento é apresentada na Figura 32.

Na Figura 32 (a) é identificado o substrato e a região de interface com o revestimento, na qual se percebe que a deposição ficou mecanicamente ancorada na superfície irregular do substrato. Percebeu-se uma microestrutura heterogênea, destacando a presença de microtrincas, em posições interlamelares, como se observa na Figura 32 (b).

Poros foram identificados nos contornos dos splats, conforme ilustra a Figura 32 (d), os quais contribuem decisivamente para a baixa coesão, evidenciado pelo possível arrancamento de partículas ao longo do procedimento de preparação metalográfica. Semelhantemente, em todos os revestimentos os principais microconstituintes percebidos na morfologia são:

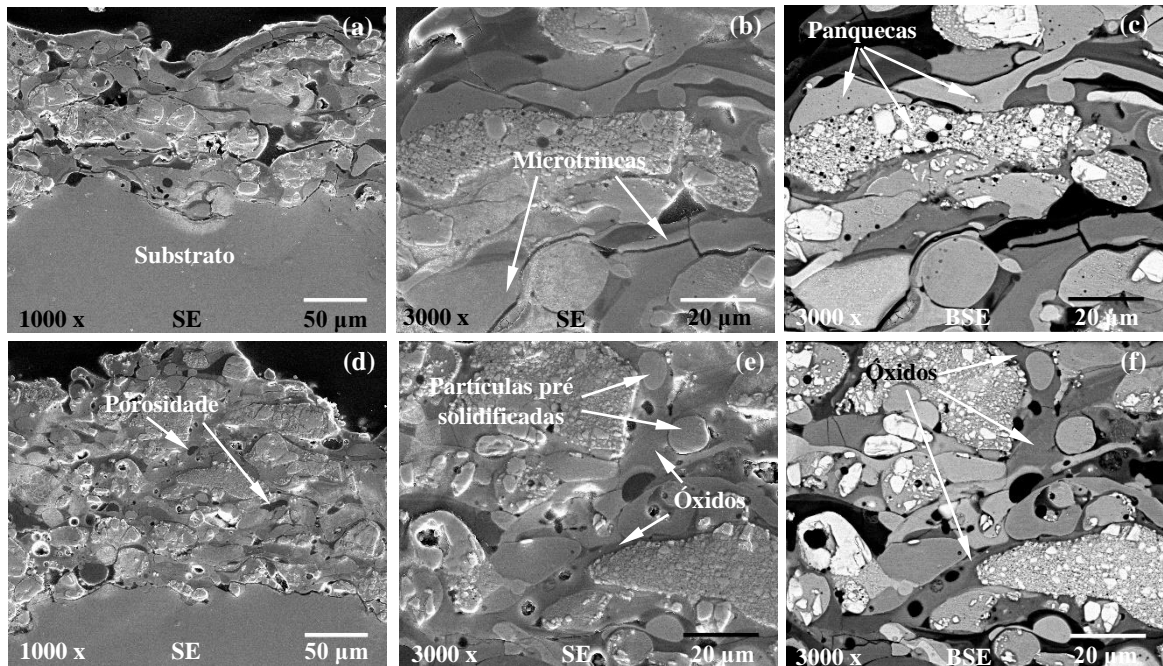
- Panquecas (*splat*) presente ao longo de toda a Figura 32, são as partículas do pó depositadas, caracterizadas pela geometria achatada, deformadas e paralelas à superfície do substrato. Estas são originadas pelo impacto das partículas do pó que estão no estado fundido, ou parcialmente fundida com elevado nível de plasticidade;

- Filmes de óxidos estão localizados nos contornos das panquecas, como se observa na Figura 32 (f), ou também chamada de posição interlamelar, na microscopia se caracterizam pela fase de cor cinza com tonalidade mais escura. Podem ser formados durante o voo das partículas fundidas ou após o impacto, sua presença pode contribuir para a perda de coesão interlamelar;

- Porosidade apresentam tamanho micrométrico e estão localizados entre as panquecas e filmes de óxidos, alguns poros são identificados, por exemplo, na Figura 32 (d), contudo, são observadas em todas as imagens. Nas micrografias em modo BSE apresentam a cor preta;

- Partículas pré-solidificadas podem ser observadas na Figura 32 (e), estas assumem o estado sólido durante a voo de transferência, no percurso entre a saída do bico da pistola até atingir o substrato. São caracterizadas na microestrutura por apresentar forma esférica. A ocorrência de partículas pré-solidificadas na microestrutura do revestimento é indicativo de que a temperatura do processo de aspersão pode não ter sido suficientemente alta para melhorar a molhabilidade das partículas no momento do impacto, e que por este motivo ocorreu a formação microtrincas em seu contorno.

Figura 32 - Micrografias da seção transversal dos revestimentos. As imagens (a)-(c) e (d)-(f) referem-se às condições experimentais do pó -53 μm obtidas sem e com preaquecimento do substrato, respectivamente



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Nas Figura 32 (a) e (d) apresentam os revestimento obtidos sem preaquecimento e com preaquecimento do substrato respectivamente, nas quais foi evidenciado, que a região de interface do revestimento assumiu a topografia do substrato. Todavia, foi perceptível que na condição sem preaquecimento, além da presença de microtrincas, ocorre a formação de poros e/ou vazios na região da interface. A sua ocorrência pode ser explicada pelo reduzido estado de molhabilidade da partícula impactante devido a menor temperatura do substrato. De modo semelhante, Yang et al. (2010) ao estudarem a influência do preaquecimento sobre o comportamento de deformação das partículas submetidas a deposição por AT identificam que quando o substrato não foi preaquecido as partículas apresentavam ângulo de contato maior, correspondendo a uma pior condição de molhabilidade e portanto, uma menor adesão/coesão no revestimento, motivado pelas presença de microtrincas no revestimento. Neste contexto, se a molhabilidade da partícula for favorável, o ângulo de contato será baixo e então a partícula fundida irá se espalhar para cobrir uma maior área da superfície em que estará impactando.

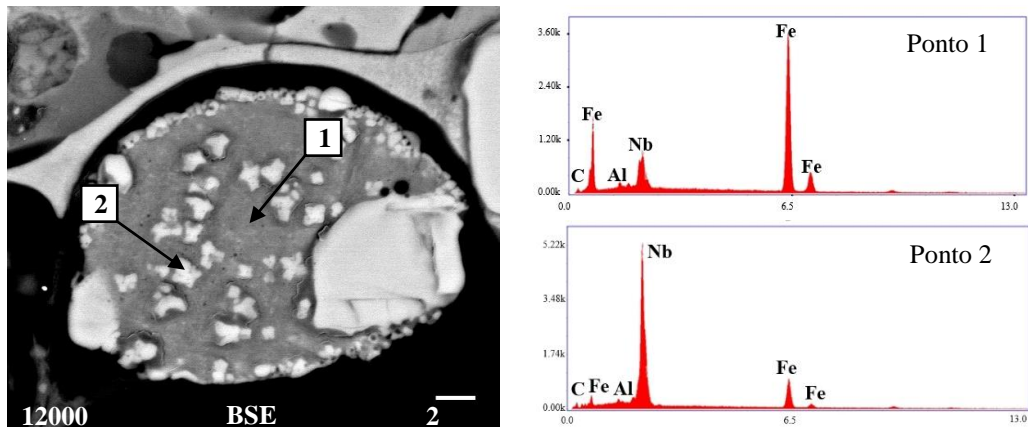
5.2.2 Mapeamento EDS

A microestrutura do revestimento foi analisada em função da distribuição dos elementos químicos presentes. Foi realizada a análise química semiquantitativa EDS a partir da microestrutura obtida por microscopia. Sendo assim, foi possível identificar e confirmar, por exemplo, a existência de óxidos em posições interlamelares na microestrutura.

Em todas as imagens obtidas em modo BSE, apresentadas na Figura 32, identificaram-se regiões em cor branca caracterizada pela forma poligonal do microconstituente, bem como pela diversidade de tamanho. Como forma de caracterizá-lo foi realizado análise EDS em um região pontual de um partícula do revestimento, para tanto foi adquirido imagem com maior ampliação, a qual foi apresentada na Figura 33.

De acordo com os espectros apresentados, foi possível identificar que o microconstituente de cor branca, identificada pela região 2, é uma fase rica em Nb sugerindo que seja carbeto de nióbio, sendo que sua presença foi confirmada por difratometria de Raios X. A geometria poligonal da partícula de carbeto de nióbio foi amplamente observada em caracterizações microestruturais por diversos trabalhos (ESTEBAN; GORDO, 2006), (MARTINELLI et al., 2007), (SHAH et al., 2013), (BRANDOLT et al., 2014), (WOYDT et al., 2016) e (CRUZ; FRIDMAN, 2018).

Figura 33 - Análise elemental pontual obtida por EDS de uma partícula do revestimento obtido por aspersão térmica



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

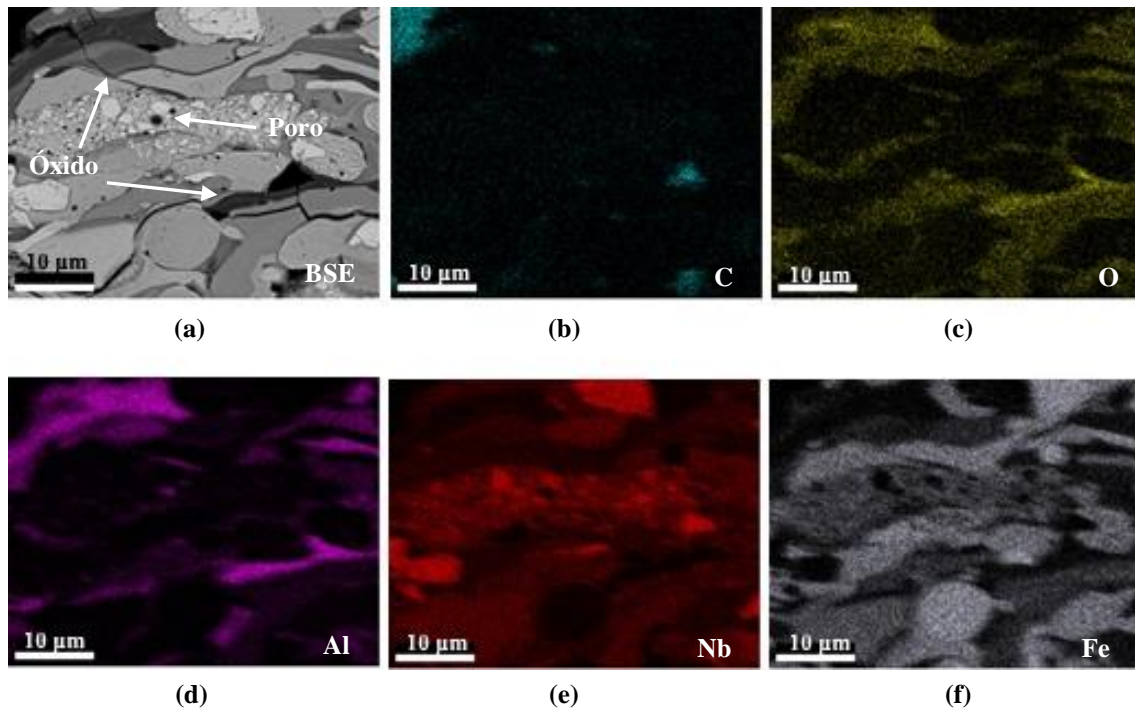
Já a região com tonalidade cinza escuro, o espectro do ponto 2 revela a matriz metálica predominantemente composta de ferro, contudo com presença de alumínio e nióbio. Franco (2014) observou esse mesmo comportamento ao avaliar a microestrutura da matriz em que aponta a presença de ferro e em menor intensidade alumínio. A presença de nióbio na região 1 está associada a proximidade entre ambas os pontos 1 e 2, de modo que o feixe de emissão de elétrons mesmo polarizado poderia varrer o entorno da vizinhança que contenha carbeto de nióbio.

O mapeamento dos elementos químicos do revestimento é ilustrado na Figura 34, sobre o qual foi possível identificar as regiões em que estão localizados óxidos, poros e fase metálica.

Verifica-se que as regiões cinza escuras, em posição interlamelar na Figura 34 (a), são óxidos gerados durante a aspersão. As regiões em branco são sítios ricos em nióbio, enquanto que as regiões cinzas claras são lamelas ricas em Fe, de acordo com a Figura 34 (e) e (f) respectivamente.

Também é possível identificar poros formados dentro das lamelas, identificados pelos nódulos em preto na microestrutura. Segundo Han et al., (2009) na formação das lamelas pelo processo de aspersão em determinadas regiões pode ocorrer aprisionamento de gases provenientes das partículas fundidas que colidem entre si ou com o substrato, é possível que uma porosidade de tamanho reduzido seja formada no interior da partícula quando o gás evapora devido ao mecanismo de solidificação.

Figura 34 - Mapeamento EDS. a) BSE; b) C; c) O; d) Al; e) Nb e f) Fe



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

A aspersão térmica FS é um dos processos que atingem menor temperatura de operação e, comparativamente, se diferencia por apresentar a menor velocidade de partícula, estas são condições favoráveis para a formação de porosidade. A associação das Figura 34 (c), (d) e (f) confirma que existem, no revestimento, regiões com concentração de fases formadas pelo sistema Fe-Al, assim como óxidos ricos em nióbio, ambas confirmadas pela análise DRX. É possível também sugerir a presença de fases de óxidos ricos em alumínio, as quais eventualmente poderiam estar associadas ao processo aluminotérmico de produção da liga, bem como resultado de reações de oxidação provenientes do processo de aspersão.

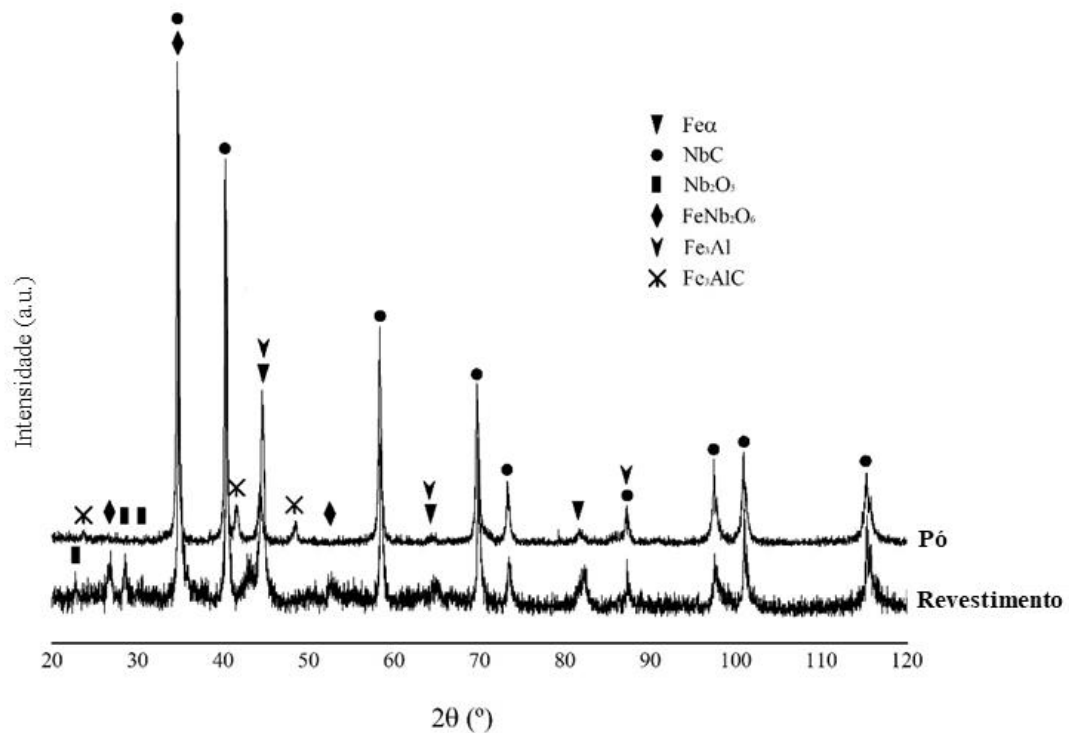
5.2.3 Identificação das fases cristalinas por DRX

O espectro de DRX do pó de FeNbC e do revestimento obtido foi mostrado na Figura 35. A análise DRX do pó indica a presença das fases NbC, Fe α , Nb₂O₅ e FeNb₂O₆, Fe₃Al, Fe₃AlC sendo que estas duas últimas fases podem ser originadas ao longo do processo de obtenção do FeNbC através da redução alumino-carbotérmica, conforme define Cruz e Fridman, (2018). Apesar da moagem de alta energia promover uma drástica redução no tamanho de partícula em relação ao pó de partida, aumentando a área superficial bem como a

reatividade da partícula, foi observado a manutenção da integridade química do material, uma vez que não ocorreu a formação de novas fases cristalinas.

Percebeu-se que independente da condição experimental os difratogramas dos diferentes pós preparados por moagem de alta energia, assim como das amostras do revestimento obtido pela AT foram idênticos entre si, tanto em relação as fases formadas, quanto ao comportamento gráfico do difratograma. Por esta razão optou-se em ilustrar na Figura 35 os resultados obtidos apenas por um difratograma do pó, assim como do revestimento obtido pela aspersão térmica.

Figura 35 - Difratograma de raio-X do pó e revestimento



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

O difratograma do revestimento demonstrou que as fases presentes no pó foram mantidas após a deposição, contudo, se originaram outras fases de óxidos evidenciado pela presença de picos de Nb₂O₅ e FeNb₂O₆. O mapeamento EDS, como visto na Figura 34, ilustra a presença de oxigênio no revestimento, assim indicando a possibilidade da existência de óxidos após a aspersão. A formação de fases de óxidos no processo de aspersão pode ser justificada pela presença de oxigênio livre na atmosfera circundante, o qual estaria reagindo com elementos químicos livres, a catálise das reações ocorre pela elevada temperatura da chama (POMBO et al., 2007). Contudo, a oxidação das partículas também pode ocorrer no

voos destas até atingir o substrato, na superfície das partículas depositadas e entre os passes de aspersão (DUSSOUBS et al., 2001).

De modo geral, óxidos ocupando posições interlamelares podem afetar a coesão entre as partículas e conseqüentemente afetar a resistência ao desgaste do revestimento. Em alguns casos a presença de óxido podem elevar a microdureza e a resistência ao desgaste da camada, entretanto em alguns casos reduziria a ductilidade e resistência ao impacto (BRANDOLT et al., 2014). A quantidade de óxidos formados no revestimento depende dos parâmetros de processo empregados e da reatividade do pó utilizado na aspersão (DESHPANDE et al., 2006).

Segundo Massih; Perez (2006) a fase Nb_2O_5 por apresentar menor energia livre de formação apresenta preferência termodinâmica na formação em relação as outras duas fases estáveis de óxidos do sistema Nb-O, NbO e NbO₂. Este comportamento foi observado no revestimento obtido por AT neste trabalho, uma vez que o difratograma apontou a existência somente de picos cristalográficos da fase Nb_2O_5 .

O revestimento é composto pelas fases de NbC dispersa em matriz de ferro, além de fases do intermetálico do sistema FeAl. A reação com a atmosfera circundante resultou principalmente na formação de óxidos, os quais influenciam nas propriedades dos revestimentos obtidos.

5.2.4 Difração de elétrons retroespalhados

A microestrutura dos revestimentos foi analisada via difração realizada pela técnica EBSD. Inicialmente foi analisada uma partícula específica presente na amostra do revestimento que poderia ser a fase do carbetto de nióbio. A técnica de EBSD foi replicada em três outras amostras que semelhantemente apresentaram a mesma característica de indexação dos padrões de difração.

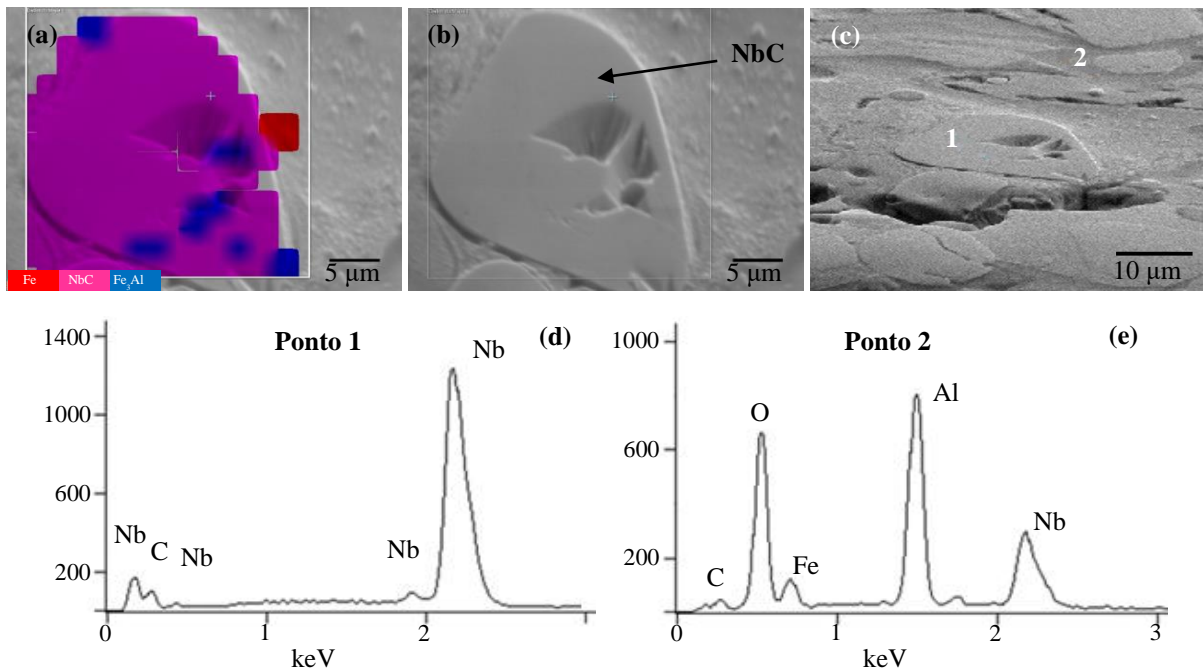
A Figura 36 mostra a relação entre os padrões cristalográficos obtidos a partir da EBSD e os espectros de energia dispersiva. Na Figura 36 (b) a partícula apontada é a fase de carbetto de nióbio.

A análise da Figura 36 (b) permitiu observar a presença de duas regiões distintas na superfície da amostra. Esta diferença poderia ser percebido pelo desnível topográfico, a qual poderia estar associada a distinção na ductilidade da matriz metálica e relação as partículas de carbetto, assim como pela resistência ao desgaste desigual entre matriz e carbetto de nióbio

promovido pelo processo de polimento. Este comportamento foi responsável pela dificuldade na indexação das bandas do padrão de Kikuchi em regiões do revestimento que não fossem aquelas que supostamente seriam das partículas de NbC.

A indexação de bandas de Kikuchi foi apenas observado no sistema cristalográfico da partícula, conforme se observou na Figura 36 (a), sugerindo assim que esta pudesse ser efetivamente a fase de carbeto de nióbio. Sendo que regiões circunvizinhas a partícula não apresentaram nenhuma indexação por conta desta restrição de preparação metalográfica (rugosidade) ou por comportar-se como fase cristalina amorfa. Adicionalmente foi percebido que em alguns outros pontos ocorreu uma relativa superposição na indexação de bandas entre NbC e Fe₃Al, isto se deve a semelhança dos padrões cristalográficos entre ambas as fases.

Figura 36 – Mapa EBSD. a) mapa de distribuição de fases; b) e c) MEV; d) e e) EDS



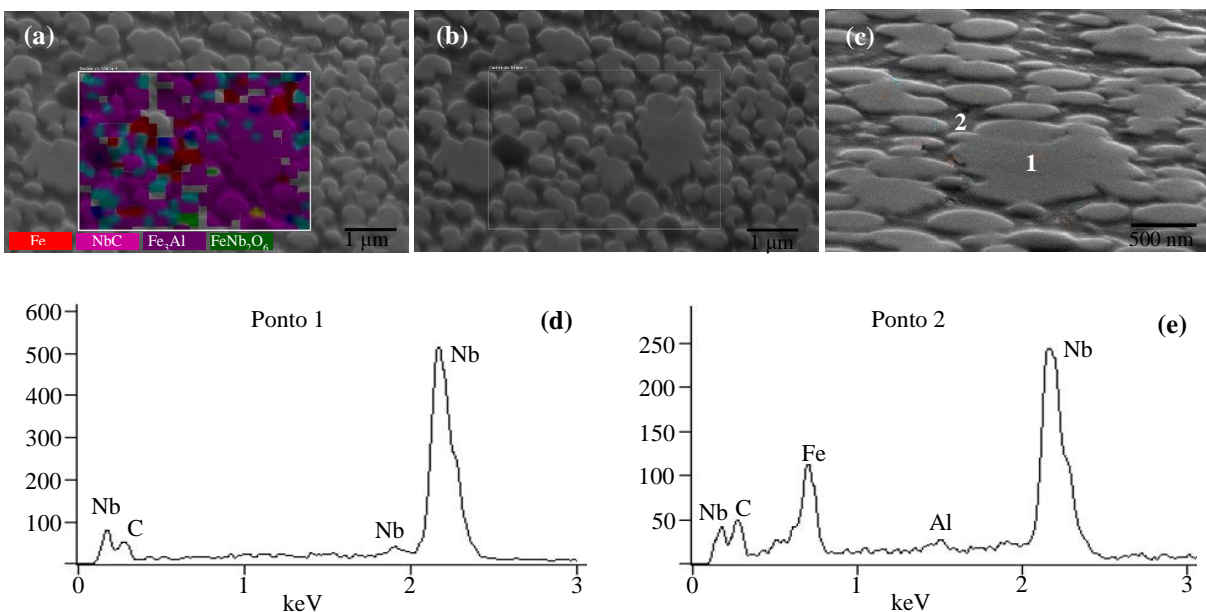
Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Ao associar a análise de EBSD com a técnica de EDS foi possível identificar a partir do espectro do ponto 1, segundo a Figura 36 (c), que esta região seria uma região rica em nióbio. Deste modo sugere-se que a partícula investigada é carbeto de nióbio em uma matriz metálica. A Figura 36 (e) evidencia da presença de óxidos interlamelares, conforme apontou o espectro do ponto 2.

A variação topográfica gerada pela diferença na resistência ao desgaste entre matriz e fase de carbeto fez com que em outras aquisições não fosse possível identificar com precisão as demais fases presentes. A Figura 37 apresentou certo grau de incoerência na indexação de

padrões cristalográficos das diferentes fases presentes na microestrutura do revestimento devido à dificuldade na preparação metalográfica da superfície exposta a difração, bem como a semelhança nos parâmetros do sistema cristalino entre as fases fazendo com que o software de análise não encontrasse padrão de indexação em toda a área analisada. Contudo os espectros de EDS dos pontos 1 e 2 confirmaram a presença da fase de NbC e a existência de uma matriz metálica rica em ferro, alumínio e nióbio de acordo com a Figura 37 (c), (d) e (e).

Figura 37 - Mapa EBSD. a) mapa de distribuição de fases b) e c) imagens de elétrons retroespalhados; d) e e) EDS



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

A qualidade da aquisição e processamento dos dados do EBSD dependem de três fatores. O percentual de indexação que representa a quantidade de pontos indexados no mapa. Desvio médio angular (MAD) que indica o desalinhamento do ângulo entre bandas do padrão coletado em relação ao ângulo teórico da base de dados do software de análise, neste caso, valores acima de 1,0 para este parâmetro indicam que a confiança na indexação é reduzida. O contraste de banda (BC) que compara a intensidade média das bandas de Kikuchi em relação a intensidade total na área analisada, no qual é desejável que este assuma um valor mais intenso possível.

Apesar do reduzido tamanho do passo de varredura, sendo este 0,16 μm do feixe de elétrons, a análise EBSD da área delimitada na Figura 37 (a) gerou um baixo percentual de indexação de 60,25%, MAD de 1,22 e BC de 48 o que comprovou a baixa qualidade no

padrão de difração de Kikuchi prejudicando a investigação mais aprofundada a respeito da formação e identificação das fases.

5.2.5 Avaliação da fração de óxidos e porosidade

Mesmo tendo adotado metodologia preventiva em relação a preparação metalográfica das amostras, afim de garantir a integridade das características da camada depositada, é possível sugerir que a porosidade avaliada apresenta determinado grau de incerteza, motivo pelo qual os resultados apresentados serviram como referenciais para hipóteses levantadas ao longo do estudo. Portanto, de certa forma, seria incoerente assumir que os valores apresentados reportam fidedignamente o valor real e preciso de poros formados na microestrutura durante a aspersão.

A partir da análise dos poros observados na microestrutura da Figura 32 percebe-se a existência de poros grosseiros, formados em função do preenchimento incompleto nos interstícios entre partículas previamente ancoradas e aquelas que estão sendo depositadas sobre estas, ou pelo impacto de partículas pré-solidificadas. Também foi observado poros mais finos que podem resultar do contato incompleto entre as lamelas durante a formação do revestimento. Outros poros podem ter sido formados em regiões internas das partículas como se observa na Figura 34, os quais podem ser originados a partir da oclusão de gases durante a solidificação.

O arrancamento de fragmentos de revestimento, observado durante a preparação metalográfica, pode ter sido causada por microtrincas nos contornos das lamelas em associação a rede de trincas existente em toda a microestrutura. Essa hipótese de arrancamento de regiões do revestimento, apesar não ter sido quantificada, pode ser percebida na comparação da espessura da seção transversal da amostra antes e após a preparação metalográfica.

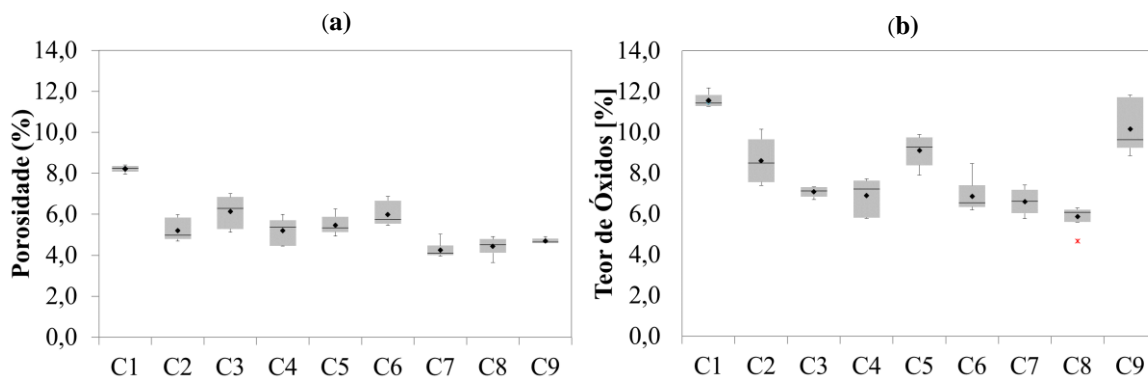
Os resultados de fração de óxidos e poros no revestimento, obtidos nas condições estudadas, foram demonstrados na Figura 38.

Em relação à porosidade do revestimento as condições experimentais apresentaram em média entre 4 a 8,5%, conforme se observa na Figura 38 (a), que estariam em consonância com os registros encontrados na literatura, demonstrados na Tabela 2. Esta referência aponta que em processos de aspersão a chama a porosidade pode estar entre 5 a 10%.

A partir da Figura 38 (b) é possível observar que as condições experimentais 1 e 9 apresentam os valores mais elevados da fração de óxidos formados dentre todas as condições

experimentais, em comum compartilham do mesmo valor de preaquecimento do substrato. Por outro lado, a condição 8, obtida com a maior temperatura de preaquecimento, foi aquela, dentre as demais, que representa o conjunto de fatores de controle que induzem a menor formação de óxido no revestimento. Tais resultados levam a hipótese de que o controle de preaquecimento é determinante para reduzir o percentual de óxido no revestimento.

Figura 38 - Boxplot da fração óxidos e porosidade. a) poros; b) fração de óxidos



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

A minimização de óxidos entre as lamelas do revestimento influencia positivamente a coesão entre os componentes microestruturais do revestimento, e conseqüentemente, determinar o comportamento de resistência ao desgaste (DALLAIRE et al., 1995).

A Tabela 13 apresentou os resultados obtidos da fração percentual de óxido formado no revestimento obtido por aspersão térmica a chama. Estes valores foram obtidos a partir da análise de 15 campos de imagens micrográficas.

A ANOVA permitiu identificar a significância de cada fator de controle em relação a diferença das médias do teor de óxido formado no revestimento.

Foi observado que a granulometria do pó, a taxa de alimentação do material e o preaquecimento do substrato, exercem influência significativa sobre o teor de óxidos no revestimento. Dentre estes três fatores de controle o preaquecimento do substrato foi o mais influente para a teor de óxidos no revestimento.

Detalhes a respeito desta análise estatística podem ser observado no Apêndice II.

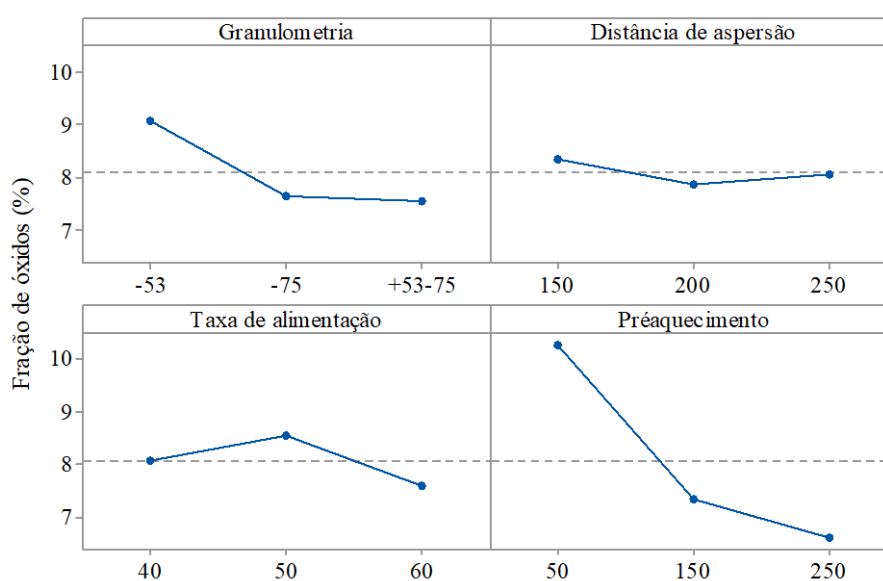
Tabela 13 - Fração percentual de óxidos na microestrutura do revestimento

| Condições Experimentais | Fatores de controle | | | | Óxidos (%) | |
|-------------------------|---------------------------------|----------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|------------|---------------|
| | Granulometria (μm) | Distância de aspersão (mm) | Taxa de alimentação (g/min) | Preaquecimento ($^{\circ}\text{C}$) | Média | Desvio Padrão |
| C1 | -53 | 150 | 40 | 50 | 11,6 | 0,4 |
| C2 | -53 | 200 | 50 | 150 | 8,6 | 1,0 |
| C3 | -53 | 250 | 60 | 250 | 7,1 | 0,3 |
| C4 | -75 | 150 | 50 | 250 | 6,9 | 0,9 |
| C5 | -75 | 200 | 60 | 50 | 9,1 | 0,8 |
| C6 | -75 | 250 | 40 | 150 | 6,9 | 0,8 |
| C7 | +53-75 | 150 | 60 | 150 | 6,6 | 0,7 |
| C8 | +53-75 | 200 | 40 | 250 | 5,9 | 0,6 |
| C9 | +53-75 | 250 | 50 | 50 | 10,17 | 1,27 |

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

A análise dos dados da Figura 39 confirmam que o fator de controle preaquecimento apresentou a maior influência sobre o percentual de óxido formado no revestimento. A fração de óxido foi reduzida com o aumento da temperatura de preaquecimento, pois um menor gradiente térmico entre o substrato e as camadas que se formaram subsequentemente minimiza o estado energia disponível para ativar reações de formação de óxidos.

Figura 39 - Efeitos principais sobre as médias da fração de óxidos no revestimento



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

No teste de comparação dos níveis, pelo método de Tukey, foi confirmado que há diferença para o pó com menor granulometria, que conduz a formação de maior teor de óxido. Este mesmo comportamento foi observado por Yan, J. et al. (2014) quando avaliaram o efeito do tamanho de partícula do pó sobre a microestrutura, aderência e microdureza de revestimento de MoSi₂ depositado por AT. Os autores concluíram que revestimento obtido com partícula do pó em maior granulometria repercutia por um lado na gradual redução do teor de óxido, todavia a porosidade aumentava e que, por estes motivos, a aderência foi prejudicada. A influência do tamanho de partícula sobre o teor de óxidos em revestimento metálico também foi estudada por Li e Yang (2013), sendo que além de observarem semelhante comportamento ao que foi observado nesta tese enfatizam que partículas com tamanho inferior a 45 µm contribuem de modo severo para incrementar a formação de óxidos.

Sugere-se que esta dependência da granulometria do pó frente a maior formação de óxidos interlamelares pode apresentar influência da preparação do pó por moagem de alta energia. A moagem é um processo que aumenta a reatividade da partícula em função da elevação do estado de energia, para pós mais finos essa reatividade pode ser ainda mais intensificada motivada pelo aumento da área superficial. Por outro lado, o tempo de permanência da partícula na chama é crucial, do ponto de vista de formação de óxidos. A redução nesta escala de tempo pode contrabalancear este efeito.

De modo geral, os processos de AT envolvem aquecimento e solidificação em escala de tempo e espaço reduzidas. Nestas condições o processo de formação e mudança de fases, assim como a cinética de reações na interface sólido-líquido das partículas ocorrem em uma condição de equilíbrio metaestável. Assim o período de tempo durante o qual ocorre a oxidação pós-impacto é determinado pelo intervalo de tempo entre a formação de dois splats sucessivos e isto, por sua vez, depende da taxa de alimentação do pó e da velocidade de deslocamento da tocha, portanto da eficiência de deposição do processo de aspersão. (DESHPANDE et al., 2006).

Outro fator de controle que teve seus resultados comparados pelo método de Tukey foi a taxa de alimentação. Para este o nível mais intenso, com valor de 60 g/min, foi estatisticamente diferente e produziu o revestimento por aspersão FS com menor percentual de óxido. Segundo Redjidal et al. (2013) o emprego de taxa de alimentação reduzida em processo de aspersão térmica contribui para a obtenção de revestimento com maior rugosidade e microestrutura heterogênea. A redução da taxa de alimentação pode significar a possibilidade de reduzir a área superficial de partículas, ou seja, menor área para dividir a

quantidade de oxigênio disponível, e portanto, maior possibilidade de formação de produtos de oxidação (SUCHARSKI, 2016), o que foi comprovado pelos resultados obtidos neste estudo.

Vale ressaltar que em aplicações práticas é sempre desejável a realização da aspersão com elevada intensidade de taxa de alimentação, haja visto que esta condição conduz a maior rendimento de deposição. O efeito de carga no processo de aspersão, como taxa de alimentação e os efeitos de controle sobre o gás de transporte, geralmente desempenham um papel importante na otimização do processo, bem como na obtenção de propriedades mecânicas do revestimento adequadas as condições de serviço (FANICCHIA et al., 2017).

Em relação ao preaquecimento do substrato todos os níveis são significativamente diferentes entre si, contudo de acordo com os resultados apresentados, maior temperatura, eventualmente, conduz a uma menor fração de óxido na microestrutura do revestimento por apresentar menor valor médio entre todos os níveis. Esse comportamento pode ser explicado pela redução do gradiente térmico entre o substrato e as partículas que colidem em sua superfície, que por sua vez estabelecem uma condição termodinamicamente estável e assim minimizariam processos oxidativos (YANG et al., 2010). A redução do gradiente térmico favorece a molhabilidade das partículas no momento do impacto ao substrato, assim, dando origem a um revestimento homogêneo e com minimização de defeitos microestruturais como microtrincas e poros (PAREDES et al., 2006).

Portanto, a quantidade de óxido formada no revestimento depende de diversos fatores relacionados ao processo de aspersão, especialmente da temperatura de preaquecimento do substrato, da granulometria do pó, da taxa de alimentação, assim como, do tempo de contato das partículas com o ar durante o processo de aspersão (HIGUERA, 2002).

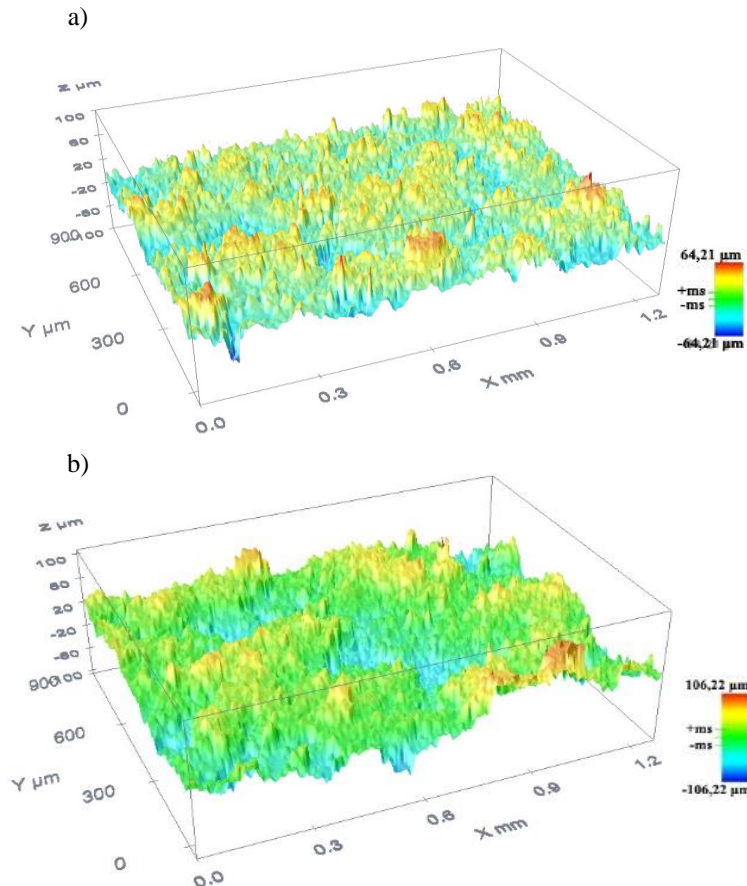
5.3 TOPOGRAFIA E RUGOSIDADE DO REVESTIMENTO

A distribuição de picos apresentando imagem tridimensional do revestimento obtida por microscopia confocal é ilustrado na Figura 40 . A superfície da amostra com menor rugosidade, C1, é apresentada na Figura 40 (a). A Figura 40 (b) ilustra a condição experimental 7, dentre todas, aquela que apresentou o maior valor de S_a .

Percebeu-se a presença de picos e vales uniformemente distribuídos na superfície obtida, e sem direção preferencial de rugosidade, tipicamente observado em em imagens topográficas de revestimentos obtidos por AT. A partir da imagem topográfica, foram obtidos os parâmetros de rugosidade da superfície S_a (rugosidade superficial média), S_q ou RMS

(rugosidade média quadrática - root mean square), assimetria (S_{sk}) e *kurtosis* (S_{ku}). Por esta figura percebeu-se que para ambas as condições os picos são proeminentes se comparado aos vales sem a presença de picos extremos e dispersos na área avaliada.

Figura 40 – Topografia superficial do revestimento. a) C1; b) C7



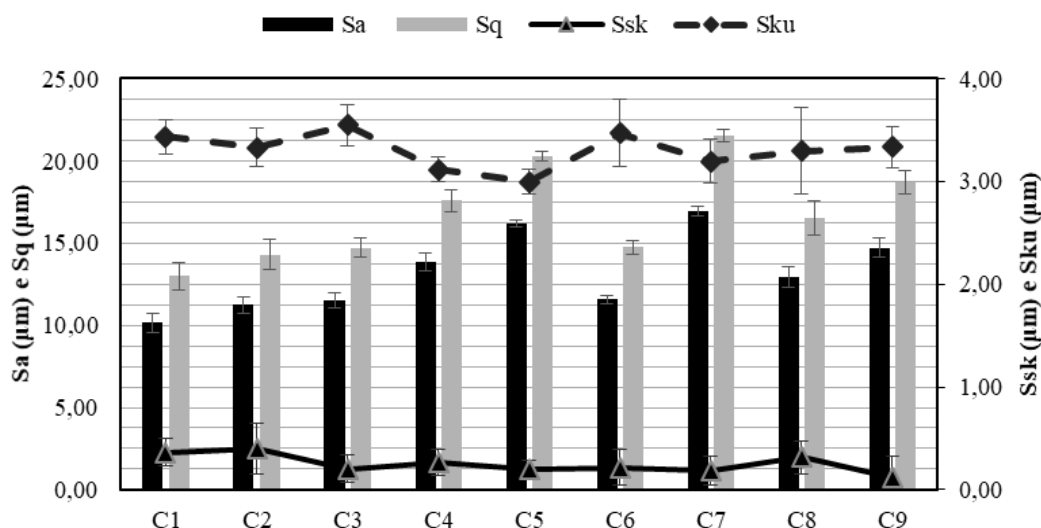
Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Os resultados do comportamento da rugosidade no revestimento obtido em cada uma das condições experimentais delineadas experimentalmente é mostrada pela Figura 41.

As condições experimentais C1 a C3, sobre as quais foi empregado pó com tamanho de partícula menor que 53 μm, apresentam rugosidade medida nos parâmetros S_a e S_q inferior as condições experimentais C4 a C6, conforme se observa na Figura 41, as quais foram obtidas com o pó de granulometria abaixo de 75 μm. As condições C7 a C8 obtidas com pó de granulometria +53 e -75 μm, estatisticamente não podem ser consideradas significativamente diferente às condições C4 a C6. Paredes (1998) concluiu que existe uma relação direta entre a mudança da granulometria do pó usado na AT e a rugosidade obtida no revestimento, de tal

modo que pós com granulometria menor podem produzir revestimentos com menor rugosidade. Entretanto, não se pode definir que o estado superficial do revestimento depende exclusivamente da morfologia do pó, faz-se necessário associar o tipo do processo empregado e os parâmetros utilizados para definir este conceito.

Figura 41 - Rugosidade superficial das condições experimentais



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Uma avaliação estatística mais abrangente considera o comportamento das alturas de picos e vales dentro da aspereza da superfície do revestimento, motivo pelo qual nesta avaliação não é coerente considerar somente a média e o desvio padrão das medidas dos parâmetros de rugosidade avaliados. Deste modo, justifica-se a análise da assimetria e *kurtosis* da distribuição de valores obtidos para caracterizar a rugosidade do revestimento. Contudo, *kurtosis* e assimetria não podem ser considerados fatores independentes entre si, tal condição é comprovada pela dependência dos valores absolutos de altura de picos e vales na área medida. Uma forma de avaliar a dependência da assimetria e *kurtosis* pode ser através da análise gráfica do espaço morfológico amplamente usado na literatura (WHITEHOUSE, 2011; SOUSA et al., 2014; MEZARI et al., 2016)

Uma distribuição de alturas assumindo uma curva Gaussiana em condições ideais apresenta assimetria com valor zero e *kurtosis* 3, contudo, a prevalência de vales em relação a picos leva a uma distribuição de alturas assimetricamente direcionada para a esquerda no gráfico de espaço morfológico, enquanto que para superfícies em que os picos são proeminentes a distribuição estaria deslocada à direita, assim a assimetria passaria a assumir

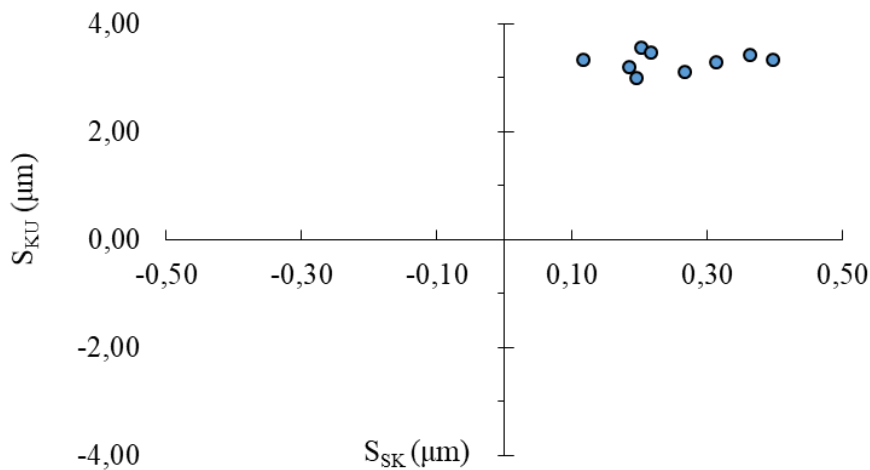
valores positivos. Todavia, para ambos os casos a *kurtosis* aumentaria de acordo com a maior presença de picos e vales extremos em relação a linha média de alturas.

O espaço morfológico, que define a assimetria e *kurtosis* da rugosidade superficial obtida para as condições experimentais é ilustrado na Figura 42.

A distribuição de assimetria está deslocada à direita, conforme ilustra a Figura 42, indicando que para todas as condições experimentais as superfícies avaliadas apresentavam uma maior quantidade de picos. Já a *kurtosis* de todas as condições apresentava-se próximo ao valor de 3, indicando que os picos apresentavam em uma distribuição relativamente homogênea e normal ao longo das superfícies dos revestimentos.

Portanto, a avaliação da assimetria e *kurtosis* relativo a topografia do revestimento se mostrou útil, no sentido de gerar informações sobre a asperidades, como, por exemplo a predominância de picos em relação a vales, e a distribuição homogênea destes na área avaliada.

Figura 42 - Espaço morfológico do revestimento obtido nas condições experimentais



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

A topografia do revestimento é um fator fundamental para definição da resistência ao desgaste e potencial de corrosão. Revestimentos que são classificados assimetricamente negativos podem apresentar maior distribuição de vales criando regiões que favoreçam a retenção de eletrólitos. Caso isto aconteça, e associado a possibilidade da ocorrência de porosidade interconectada, os eletrólitos são conduzidos em direção ao substrato, afetando a resistência a corrosão do revestimento. O controle da topografia, apesar de ser complexo,

pode ser obtido através do ajuste de parâmetros operacionais relacionados a AT, como tamanho de partícula do pó, velocidade e temperatura das partículas e taxa de alimentação do pó. Ainda é possível usar técnicas de tratamento superficial, posterior a deposição, para reduzir a porosidade e eventualmente aumentar a dureza do revestimento, assim reduzindo taxa de desgaste e favorecer a resistência a corrosão (SUCHARSKI, G.B. et al., 2015).

5.4 ADERÊNCIA POR TRAÇÃO

O ensaio de aderência por tração é relevante por representar um eventual estado real de tensão atuando em um componente mecânico em serviço, contudo foi necessário assegurar que o revestimento obtido apresentasse uma espessura mínima afim de garantir que o adesivo aplicado não atingisse o substrato, e desta forma fosse evitado tendências nos resultados. Por este motivo, a padronização do número de passes durante a deposição assegurou que em todas as condições experimentais a espessura do revestimento sempre estivesse acima de 150 μm , conforme orientava (OKSA et al., 2011).

Os resultados de tensão de aderência obtida do ensaio de aderência para revestimentos obtidos por AT, segundo a norma ASTM C633:1993, estão relacionados na Tabela 14.

Tabela 14 - Tensão de aderência para os experimentos do arranjo L9 de Taguchi

| Condições Experimentais | Fatores de controle | | | | Tensão de aderência (MPa) | |
|-------------------------|---------------------------------|----------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|---------------------------|---------------|
| | Granulometria (μm) | Distância de aspersão (mm) | Taxa de alimentação (g/min) | Preaquecimento ($^{\circ}\text{C}$) | Média | Desvio Padrão |
| C1 | -53 | 150 | 40 | 50 | 14,4 | 1,4 |
| C2 | -53 | 200 | 50 | 150 | 17,5 | 1,5 |
| C3 | -53 | 250 | 60 | 250 | 30,0 | 1,2 |
| C4 | -75 | 150 | 50 | 250 | 21,7 | 0,9 |
| C5 | -75 | 200 | 60 | 50 | 13,0 | 0,3 |
| C6 | -75 | 250 | 40 | 150 | 17,0 | 1,2 |
| C7 | +53-75 | 150 | 60 | 150 | 19,8 | 1,0 |
| C8 | +53-75 | 200 | 40 | 250 | 22,7 | 2,2 |
| C9 | +53-75 | 250 | 50 | 50 | 14,0 | 0,5 |

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

A Figura 43 apresentou o diagrama de extremos e quartis dos resultados de tensão de aderência, onde foi visto que os valores médios estão próximos dos valores medianos, e ainda,

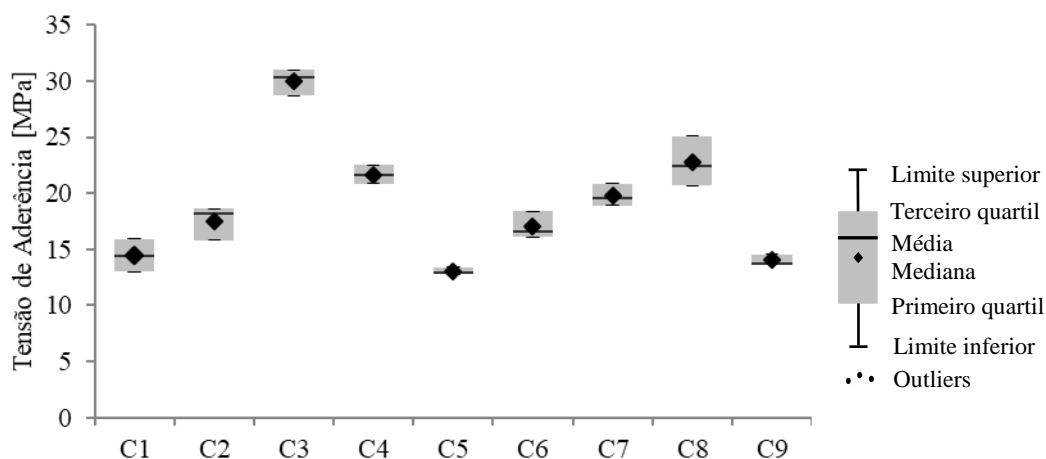
para os casos de maior dispersão dos dados não existem valores discrepantes, uma vez que não foram identificados valores discrepantes, ou *outliers* diante dos valores registrados.

Foi observado que para todas as condições experimentais a tensão de aderência foi superior a 13 MPa, assim atendendo a norma Petrobrás N 2568:2011 que recomenda para revestimentos metálicos uma aderência mínima de 10 MPa.

A partir da Figura 43 observou-se que os experimentos conduzidos com o menor preaquecimento do substrato, ou sejam, as condições experimentais 1, 5 e 9, geraram os menores valores de tensão de aderência, indicando que o preaquecimento do substrato exerce influência sobre o comportamento do revestimento no que se refere a falha adesiva/coesiva do revestimento.

Os resultados da ANOVA evidenciaram, por meio do teste de hipóteses, que todos os fatores de controle, granulometria do pó, distância de aspersão, taxa de alimentação e preaquecimento do substrato, são significativos, e portanto, exercem influência sobre o comportamento de aderência do revestimento ao substrato.

Figura 43 - Boxplot para os resultados de tensão de aderência



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

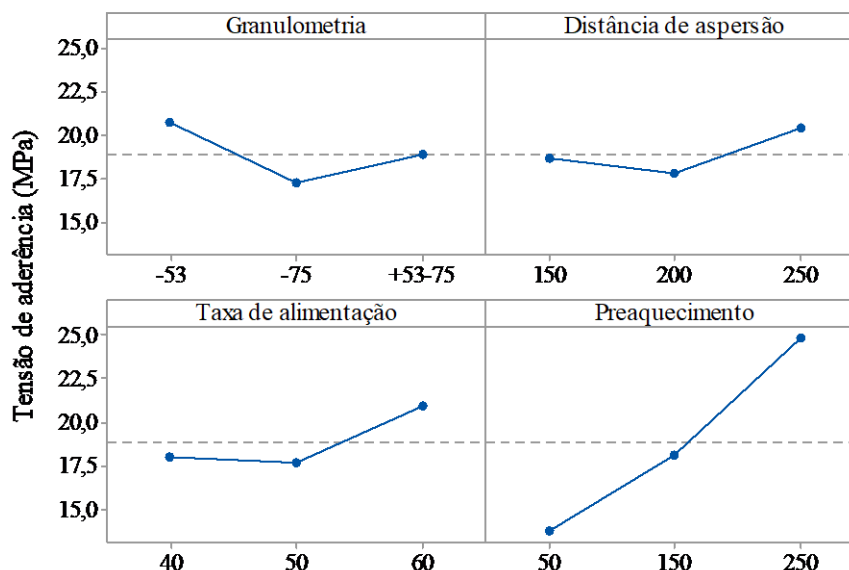
Dentre os fatores de controle o ranqueamento em função da diferença entre os valores médios de cada nível permitiu definir que o preaquecimento do substrato foi o mais influente para a aderência do revestimento. Detalhes a respeito desta análise estatística podem ser observados no Apêndice III.

Este comportamento pode ser igualmente observado na Figura 44 que apresentou a influência de cada parâmetro, ou seja, o efeito de cada nível, para cada fator de controle, sobre a tensão de aderência. Ficando evidenciado que o preaquecimento do substrato foi o fator de

controle mais significativo para assegurar uma melhor condição de resistência a adesão do revestimento. Supõem-se que o preaquecimento possa contribuir reduzindo e redistribuindo o estado de tensão residual, que eventualmente, pode ter surgido a partir da deformação das partículas e do efeito térmico típico dos processos de aspersão.

Outro fator que pode ter contribuído para os resultados de tensão de aderência surge da hipótese de compatibilidade de expansão térmica entre o revestimento de FeNbC e o substrato de aço. Mellali et al. (1997) confirmam que, em situações que existe incompatibilidade, a tensão residual de compressão gerada após o resfriamento não permite que o revestimento apresente aderência significativa, mesmo quando tenha sido realizado o preaquecimento do substrato. Analisando isoladamente os níveis do fator granulometria de pó, observa-se que o nível $-75 \mu\text{m}$ exerce menor influência sobre a tensão de aderência, assim como a aspersão realizada a 200 mm de distância e com as menores taxas de alimentação. Por outro lado o maior nível de preaquecimento contribui para maior valor médio de tensão de aderência no sistema substrato/revestimento.

Figura 44 - Efeitos principais sobre as médias da tensão de aderência



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

O teste de comparação dos valores médios de tensão de aderência, realizado pelo método de Tukey, mostrou para o fator granulometria do pó, em que todos os níveis são significativamente diferentes, sendo que o nível de pó $-53 \mu\text{m}$ é o responsável pela maior tensão de aderência. Para o fator distância de aspersão tem-se que os níveis 1 e 2 não

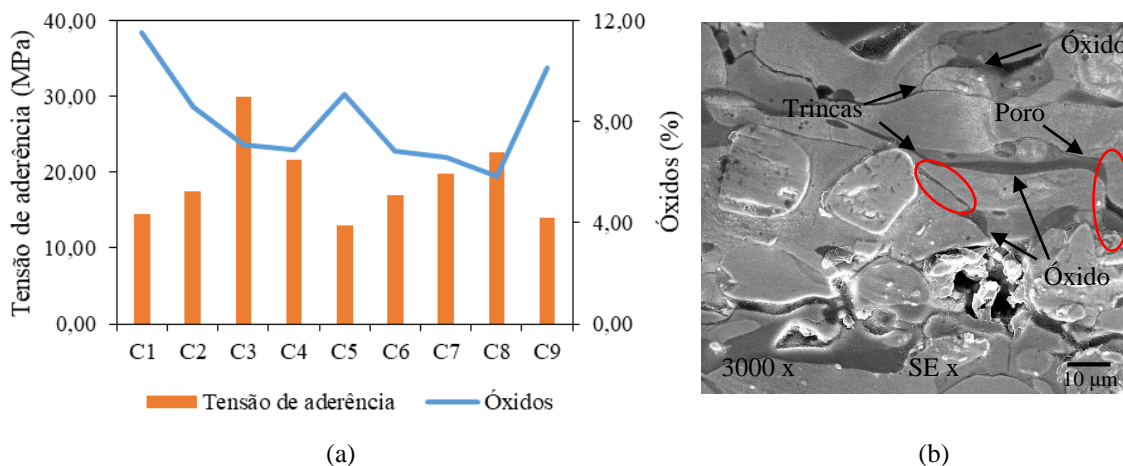
apresentaram diferença significativa, sendo que nestes obtiveram-se as menores médias de tensão de aderência. Isto indica que, estatisticamente, não existiu significativa diferença entre estes dois parâmetros, ou seja, para este intervalo de distância 150 a 200 mm os revestimentos obtidos não apresentaram significativa diferença na tensão de aderência resultante.

O fator taxa de alimentação apresentou comportamento semelhante a distância de aspersão, sendo que os níveis 1 e 2 apresentaram os menores valores médios de tensão de aderência, não apresentando diferença significativa entre si. Ou seja, menor nível de tensão de aderência foi obtido quando a taxa de alimentação alcançava as menores intensidades propostas neste estudo.

Em relação ao fator preaquecimento, se observou que todos os níveis são significativamente diferentes, evidenciando que o nível 3 foi responsável pelo melhor comportamento de aderência do revestimento.

A influência que o teor de óxido impõe sobre o comportamento de aderência do revestimento é mostrado na Figura 45, segundo a qual foi identificado pela Figura 45 (a) que quanto maior o percentual de óxido menor foi a tensão de aderência obtida. Este comportamento pode ser explicado observando a microestrutura da Figura 45 (b), referente a condição experimental 1, a qual apresentou o menor valor de tensão de aderência. Nesta figura foi observado que óxidos interlamelares, possivelmente, contribuíram na nucleação e propagação de trincas. A ocorrência destas microtrincas reconhecidamente influenciaram negativamente tanto a resistência adesiva, quanto a resistência coesiva no revestimento.

Figura 45 - Relação entre tensão de aderência e óxidos formados no revestimento. a) tensão de aderência e fração de óxidos nas condições experimentais; b) micrografia da microestrutura do revestimento



Na Figura 45 foi observada que a condição experimental 3 foi, dentre todas, aquela que apresentou o melhor comportamento de aderência. Sendo que esta mesma condição, na avaliação da topografia e rugosidade superficial, esteve categorizada como sendo uma daquelas que obteve melhores valores de S_{ku} e S_{sk} , revelando para este caso, que o revestimento apresentava predominância de picos com uma distribuição homogênea na superfície.

Supõem-se que a condição de menor imperfeição superficial associada a baixa rugosidade, poderia reduzir a resistência ao contato térmico, o que conduziria a uma taxa reduzida de solidificação melhorando a molhabilidade das partículas fundidas no momento de impacto, e assim melhorando significativamente a aderência do revestimento na interface com o substrato.

Portanto, assim como o preaquecimento e o teor de óxido a topografia da superfície do substrato parece exercer influência significativa sobre a aderência, especialmente nas primeiras lamelas depositadas. Neste estágio inicial as partículas em estado fundido impactam nos picos das asperezas, a existência de uma superfície topograficamente heterogênea promoveria um rápido resfriamento, solidificando as partículas já aderidas e assim reduzindo a molhabilidade para as próximas partículas impactantes e, conseqüentemente, prejudicando a coesão entre as lamelas.

A fratura que ocorreu no revestimento dos corpos de prova após a realização do ensaio de tensão de aderência por carga de tração é mostrado na Figura 46. Sendo indicado nas imagens, que o substrato, o qual foi inicialmente revestido é apresentado ao lado direito, enquanto que o revestimento aderido ao contracorpo, e que foi removido durante o ensaio é apresentado ao lado esquerdo para condição experimental.

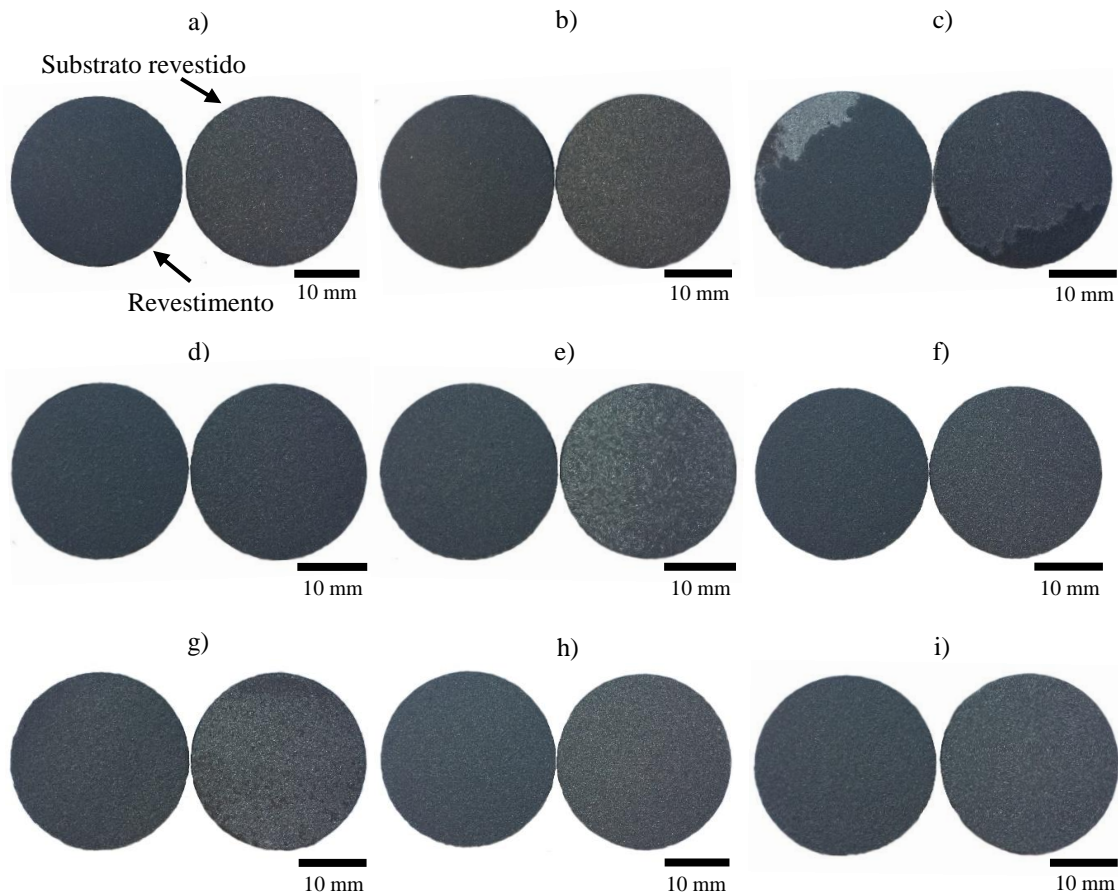
Ns testes de aderência a fratura majoritariamente apresentou uma condição de falha adesiva. Este tipo de falha é caracterizado quando a ruptura do corpo de prova ocorre na interface entre o revestimento e o substrato.

Tal tipo de falha é desejado, uma vez que ocorrem em valores elevados de tensão, assim indicando que problemas de coesão interlamelar foram minimizados.

Contudo, apesar de terem sido tomadas ações preventivas para assegurar que a medida da espessura do revestimento fosse comum a todas as condições experimentais, tais como velocidade constante de deslocamento transversal da tocha e número de passes, percebeu-se variação desta medida. Todavia, esta parece não ter sido tão significativa estatisticamente ao ponto de influenciar a aderência do revestimento. Neste estudo não foi percebido que a

espessura do revestimento tenha sido influenciada pela variação da taxa de alimentação contrariando os resultados obtidos por Glogovic et al. (2011) que estudaram as propriedades de corrosão de revestimento de alumínio depositado por aspersão térmica a chama.

Figura 46 - Aspecto dos corpos de prova após o ensaio de aderência. a) C1; b) C2; c) C3; d) C4; e) C5; f) C6; g) C7; h) C8; i) C9



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

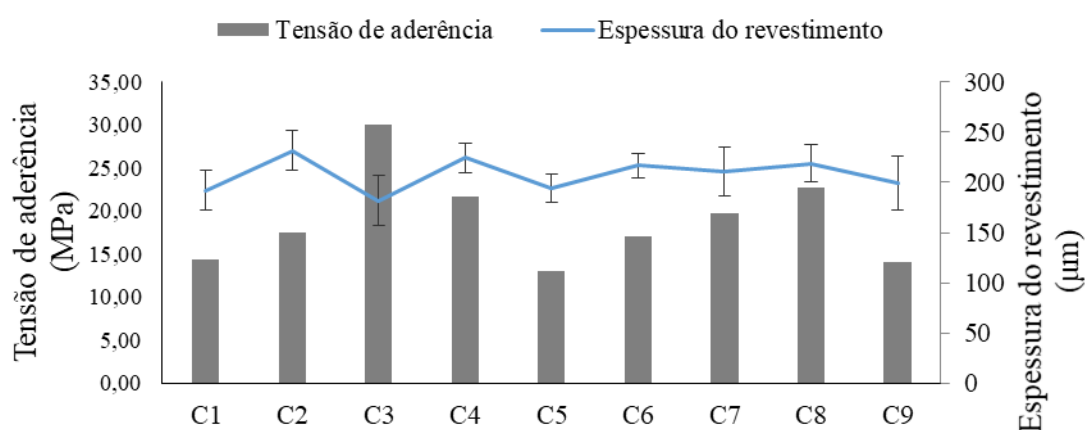
A espessura dos revestimentos obtidos nas condições experimentais foi apresentado na Figura 47, na qual pode ser observado que a espessura média de todas as condições experimentais apresentaram-se em torno de 208 μm . Ainda pode ser percebido que a maior tensão de aderência foi obtida na condição experimental 3, a qual apresentou a menor espessura de revestimento se comparada as demais condições experimentais.

Como já determinado neste capítulo a aderência do revestimento foi muito mais influenciado pelas características microestruturais e composição química do revestimento do que pela variação de sua espessura.

De um modo geral, a adesão do revestimento obtido por AT é determinada pela interação entre as lamelas e entre as lamelas individuais e o substrato (REDJDAL et al.,

2013). Contudo, vazios na região de interface substrato/revestimento, bem como no interior do revestimento, além de fases de óxidos podem causar concentração de tensão no revestimento e ao longo da interface o que poderia reduzir a ligação adesiva. Esta condição foi observada nas condições experimentais, ilustradas na Figura 45, que conduziram a menores níveis de tensão de aderência.

Figura 47 - Relação da espessura do revestimento e tensão de aderência



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

5.5 MICRODUREZA NA SEÇÃO TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO

Os valores de dureza de um revestimento obtido em processos de AT podem ser influenciados por uma série de parâmetros, incluindo quantidade de poros, teor, forma e tamanho dos carbeto, bem como da transformação de fases durante o processo de aspersão (MIGUEL et al., 2003).

A Tabela 15 apresenta os resultados de medição de microdureza, obtidos a partir de quinze medições em cada amostra, obtendo assim, valores médios e o respectivo desvio padrão. A dispersão das medidas da microdureza, observada no desvio padrão apontado na Tabela 15, é influenciado pela presença de poros e vazios na região de indentação do penetrador, o que foi igualmente apontado por Kumari et al. (2010). Na medição de microdureza foi observado que as indentações produzidas estariam localizadas, tanto em áreas de alta concentração de carbeto de nióbio, quanto nas áreas de existência da matriz metálica, o que também pode ter contribuído na dispersão das medidas de microdureza das condições experimentais investigadas neste trabalho.

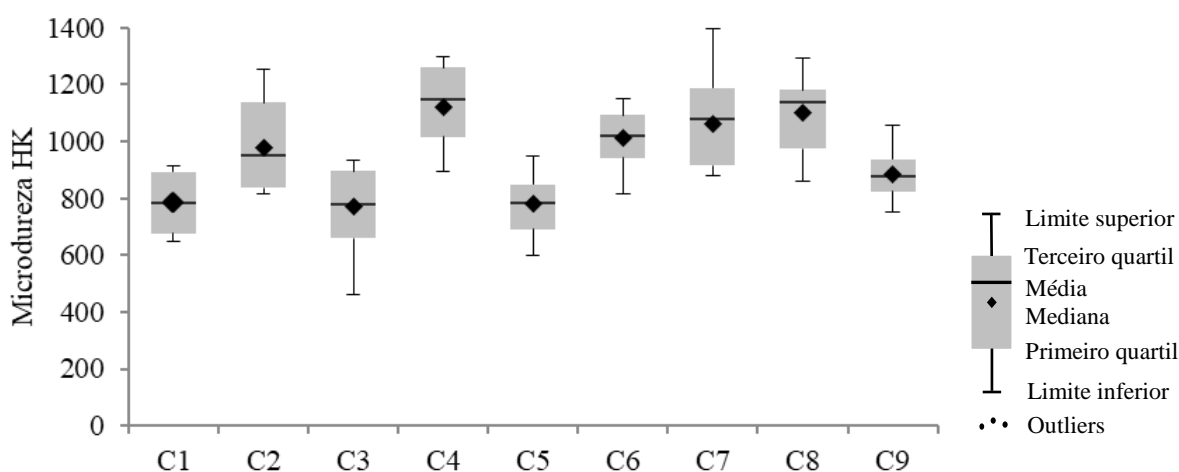
Tabela 15 - Microdureza da seção transversal do revestimento

| Condições experimentais | Fatores de controle | | | | Microdureza (HK _{0,3}) | |
|-------------------------|---------------------|----------------------------|-----------------------------|---------------------|----------------------------------|---------------|
| | Granulometria (µm) | Distância de aspensão (mm) | Taxa de alimentação (g/min) | Preaquecimento (°C) | Média | Desvio padrão |
| C1 | -53 | 150 | 40 | 50 | 786 | 105 |
| C2 | -53 | 200 | 50 | 150 | 990 | 141 |
| C3 | -53 | 250 | 60 | 250 | 760 | 129 |
| C4 | -75 | 150 | 50 | 250 | 1119 | 130 |
| C5 | -75 | 200 | 60 | 50 | 792 | 106 |
| C6 | -75 | 250 | 40 | 150 | 1022 | 113 |
| C7 | +53-75 | 150 | 60 | 150 | 1054 | 154 |
| C8 | 53-75 | 200 | 40 | 250 | 1084 | 137 |
| C9 | 53-75 | 250 | 50 | 50 | 896 | 75 |

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

A Figura 48 apresenta o boxplot dos resultados de microdureza dos corpos de prova submetidos ao ensaio de microdureza Knoop, onde é visto que os valores médios estão próximos dos valores medianos, e ainda, para os casos de maior dispersão dos dados não existem valores discrepantes.

Figura 48- Boxplot para os resultados de microdureza Knoop



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

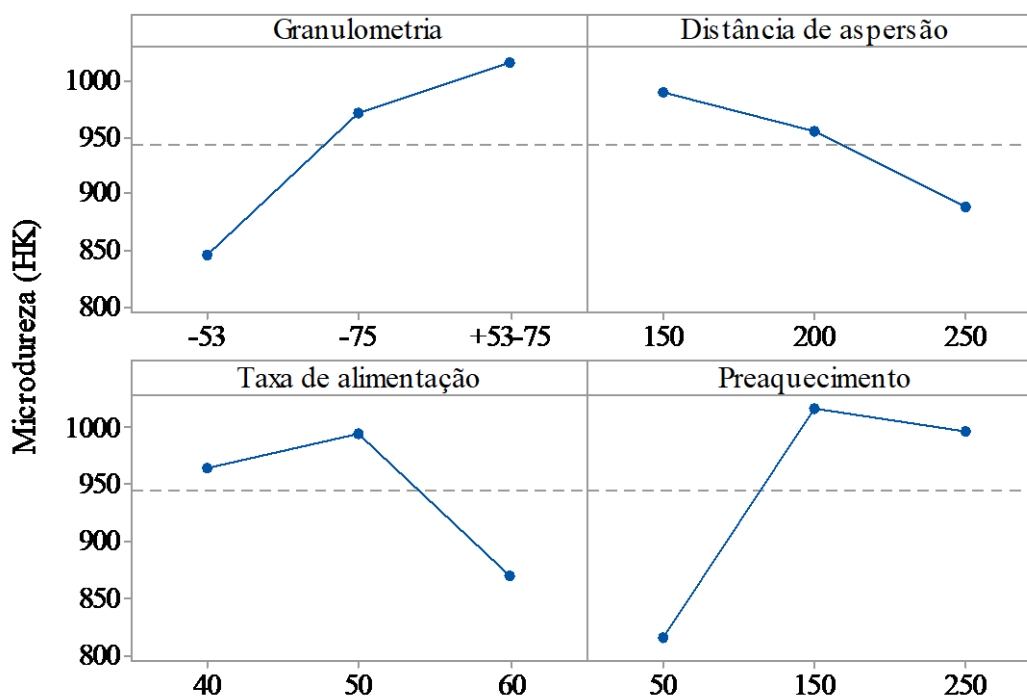
Ao realizar o teste de hipóteses no modelo experimental, através da ANOVA, ao avaliar a microdureza do revestimento na seção transversal, foi identificado que todos os

fatores de controle são significativos e exercem influência sobre o comportamento da dureza do revestimento.

O fator de controle que exerceu maior influência, em função da diferença entre os valores médios da microdureza em cada nível, foi o preaquecimento do substrato, seguido por granulometria do pó, taxa de alimentação e distância de aspersão. Os detalhes a respeito desta análise estatística podem ser observados no Apêndice IV.

A Figura 49 apresentou graficamente a influência de cada parâmetro, ou seja, o efeito de cada nível dos fatores de controle sobre a microdureza no sistema revestimento/substrato. Esta apontou que, entre todos os fatores de controle, o preaquecimento é o fator mais influente sobre a microdureza do revestimento, evidenciado pelo comportamento da curva do gráfico. Observando isoladamente os fatores de controle, o revestimento obtido com a granulometria de +53-75 μm , com distância de aspersão realizada a 150 mm, com taxa de alimentação de 50 g/min e preaquecimento de 150 $^{\circ}\text{C}$, contribuíram para a obtenção de um revestimento com maior microdureza da seção transversal do revestimento. Contudo, para se ter confirmação de que a produção de revestimento com estes parâmetros acima mencionados conduz a uma condição favorável de microdureza foi necessário avaliar o quanto cada nível pode ou não ser significativamente diferente ao realizar comparações entre estes níveis.

Figura 49 - Efeitos principais sobre as médias da microdureza da seção transversal do revestimento



O teste de comparação Tukey aponta que para o fator de controle granulometria os níveis 2 e 3 não são significativamente diferentes, sendo que estes apresentam os melhores resultados em termos de microdureza em relação ao nível 1. A Tabela 13 demonstra que a granulometria intermediária do pó influenciou positivamente na redução da fração de óxidos no revestimento, este mesmo comportamento foi evidenciado por Sucharski (2016) que confirmou a influência da granulometria do pó sobre a formação de óxidos no revestimento. Portanto, a elaboração de revestimentos com menor fração de óxidos determinam o comportamento da microdureza.

Para o fator distância de aspersão, os níveis 1 e 2, apresentam valores de microdureza equivalentes entre si, sendo significativamente influentes se comparados com o nível 3. Isto indicou que, estatisticamente, uma menor distância de aspersão conduz aos melhores resultados de microdureza. Este comportamento pode estar relacionado ao fato de que o aumento da trajetória em voo das partículas, devido a maior distância de aspersão, possibilita que reações de oxidação ocorram por maior fração de tempo, conforme foi comprovado na Figura 38 (a), ao comparar a fração de óxido gerado nas condições experimentais C3 e C6 em relação as demais condições. Sucharski et al. (2015), de modo análogo concluíram que a microdureza do revestimento metálico, obtido em processo HVOF, foi aumentado quando foi realizado a deposição em distância de aspersão menor. Idêntico comportamento Palathai et al. (2008) observaram ao investigar a relação entre a distância de aspersão e a dureza de revestimento de uma liga a base de ferro e alumínio em processo de aspersão a chama. Segundo os autores essa alteração na microdureza segundo a variação da distância de aspersão está condicionado a menor porosidade observada na amostra e conseqüentemente melhor coesão interlamelar.

O fator de controle taxa de alimentação apresentou comportamento idêntico ao observado em relação a distância de aspersão, portanto, os maiores valores de microdureza são alcançados para a aspersão realizada com os menores níveis de taxa de alimentação. O aumento da taxa de alimentação está diretamente relacionado com a taxa de deposição por passe. Um aumento na taxa de alimentação induz o aumento no nível de tensão no revestimento devido ao rápido resfriamento, condição que foi proposta por Matejicek et al. (2003). Quando maiores taxas de alimentação foram empregadas na deposição, uma quantidade maior de partículas impactam em lamelas anteriormente depositadas em um mesmo passe, condição que, eventualmente, poderia elevar o estado de tensão do revestimento. Contudo, considerando que os demais parâmetros de processo estivessem sendo

mantidos constantes seria possível nuclear maior quantidade de defeito microestrutural como vazios, trincas e poros, assim, contribuindo para a redução da microdureza do revestimento.

Em relação ao preaquecimento do substrato os níveis 2 e 3 não são significativamente diferentes entre si, contudo, evidencia-se que o menor nível de preaquecimento pode contribuir estatisticamente para a redução da microdureza do revestimento. Isto pode estar relacionado ao fato que um menor preaquecimento produz um maior gradiente térmico entre o substrato e as camadas adjacentes e subadjacentes levando a formação de microtrincas de origem térmica, assim induzindo a obtenção de microestrutura com relativa heterogeneidade afetando a microdureza.

Além da análise estatística, acima demonstrada, a literatura reconhece que algumas propriedades dos revestimentos obtidos por AT, entre as quais pode ser destacado a microdureza, dependem de diversos fatores tais como: as características microestruturais das camadas tipicamente heterogênea (LIMA et al., 2008), do tipo de processo de aspersão empregado (THIEM et al., 2017), do tamanho das partículas empregadas (VARAVALLO et al., 2012) e até mesmo da aplicação de tratamentos térmicos posterior a aspersão (YADAV et al., 2006).

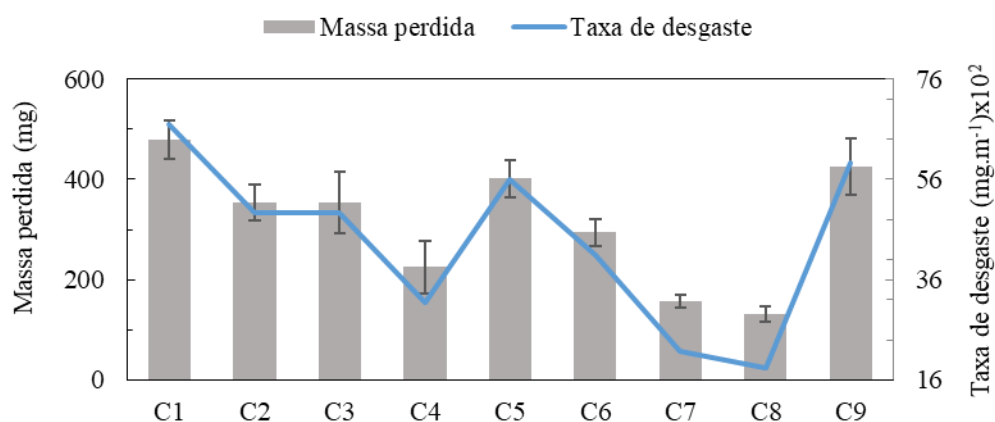
5.6 DESGASTE ABRASIVO

A avaliação de resistência ao desgaste foi determinada por meio do ensaio de desgaste do tipo roda de borracha/areia a seco.

As condições experimentais C1, C5 e C9, as quais representam os revestimentos obtidos com o menor nível de preaquecimento do substrato, foram entre todas as condições experimentais estudadas, aquelas que resultaram na maior perda de massa, conforme se observa na Figura 50. Assim, indicando que o preaquecimento do substrato exerceu influência sobre o comportamento do revestimento no que se refere a resistência ao desgaste abrasivo.

A condição experimental 8 foi aquela que apresentou a menor taxa de desgaste com valor de $218 \times 10^3 \text{ mg.m}^{-1}$. Comparativamente, Kim et al. (2003) ao avaliarem a resistência ao desgaste abrasivo de ligas a base de níquel, obtidos por aspersão térmica a chama, e com posterior tratamento térmico de refusão para reduzir a porosidade do revestimento e estabilização de fases alcançou entre $35 \text{ a } 60 \times 10^3 \text{ mg.m}^{-1}$. Na literatura pesquisada não foi encontrado resultados comparativos para ligas de ferro nióbio.

Figura 50 - Resistência ao desgaste abrasivo do revestimento de FeNbC obtido por aspersão térmica a chama



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

A Tabela 16 apresenta os resultados de medição de resistência a abrasão obtida pelo ensaio de desgaste abrasivo tipo roda de borracha/areia a seco para revestimentos obtidos por aspersão térmica FS.

Tabela 16 - Resistência ao desgaste abrasivo para as condições experimentais

| Condições experimentais | Fatores de controle | | | | Massa perdida (mg) | |
|-------------------------|---------------------|----------------------------|-----------------------------|---------------------|--------------------|---------------|
| | Granulometria (µm) | Distância de aspersão (mm) | Taxa de alimentação (g/min) | Preaquecimento (°C) | Média | Desvio padrão |
| C1 | -53 | 150 | 40 | 50 | 480 | 38 |
| C2 | -53 | 200 | 50 | 150 | 354 | 37 |
| C3 | -53 | 250 | 60 | 250 | 354 | 61 |
| C4 | -75 | 150 | 50 | 250 | 225 | 52 |
| C5 | -75 | 200 | 60 | 50 | 401 | 37 |
| C6 | -75 | 250 | 40 | 150 | 294 | 27 |
| C7 | +53-75 | 150 | 60 | 150 | 157 | 12 |
| C8 | +53-75 | 200 | 40 | 250 | 132 | 15 |
| C9 | +53-75 | 250 | 50 | 50 | 425 | 57 |

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

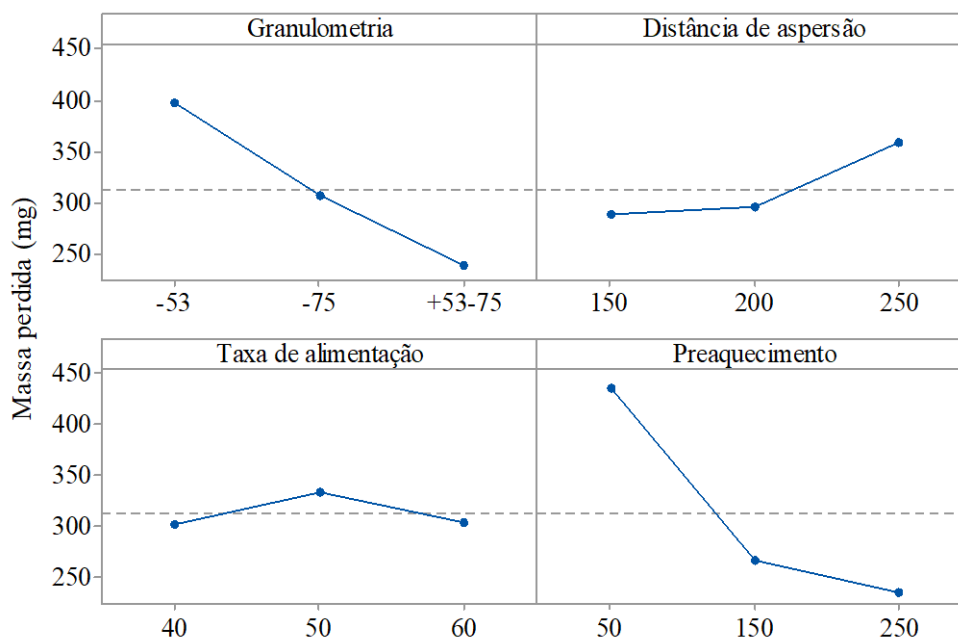
A análise estatística dos resultados de desgaste abrasivo mostrou que a taxa de alimentação não é um fator de controle significativo. Contudo, a granulometria do pó, distância de aspersão e preaquecimento do substrato são fatores de controle que exercem influência sobre a resistência ao desgaste abrasivo do revestimento.

A classificação dos fatores de controle em função da diferença entre os valores médios de cada nível aponta que o preaquecimento do substrato se mostra o mais influente, seguido por granulometria e distância de aspersão. No apêndice V estão apresentados os detalhes da análise estatística que conduziu a estas definições.

A influência de cada parâmetro em relação ao desgaste abrasivo do revestimento é apresentado graficamente na Figura 51.

A Figura 51 aponta que, entre todos os fatores de controle avaliados, o preaquecimento foi o fator mais influente sobre a resistência ao desgaste abrasivo, evidenciado pelo comportamento da curva do gráfico. Observando isoladamente os fatores a granulometria de +53/-75 μm exerce melhor influência sobre o resultado da perda de massa. A aspersão realizada a 150 ou 200 mm de distância define a menor perda de massa do revestimento. A taxa de alimentação apresentou pouca influência. Por outro lado, em relação ao preaquecimento do substrato, foi observado que, níveis maiores de aquecimento minimizam o desgaste do sistema substrato/revestimento.

Figura 51 - Efeitos principais sobre as médias da resistência ao desgaste abrasivo



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

O teste de comparação de Tukey apontou que para o fator de controle granulometria o nível 3, pó +53-75 μm é significativamente diferente, sendo este o melhor resultado em termos resistência a abrasão por ter a menor média de perda de massa em comparação aos

demais níveis. Portanto, não se descarta que a resistência ao desgaste abrasivo do revestimento obtido nas condições experimentais tenha sido influenciada pela dispersão do tamanho de partícula, como se pode observar na Figura 29 e confirmado na imagem ilustrada na Figura 30.

O pó de FeNbC com granulometrias de $-53 \mu\text{m}$ e $-75 \mu\text{m}$, apresenta partículas de tamanho heterogêneo, este pode ser considerado um fator crítico para o melhorar desempenho do revestimento no que se refere a resistência ao desgaste abrasivo.

Para a distância de aspersão os níveis 1 e 2, 150 e 200 mm, respectivamente, foram equivalentes em termos de perda de massa e, portanto, significativamente diferentes na redução de perda de massa se comparado ao nível 3. Isto indica que, estatisticamente, a distância no intervalo entre 150 mm e 200 mm apresentou os melhores resultados de resistência a abrasão do revestimento. De acordo com Saber-Sadamari; Berndt (2010) a distância de aspersão influencia a temperatura e a velocidade das partículas, condições que controlam a coesão entre as lamelas. Portanto, os resultados apontaram que a deposição realizada com menores distância de aspersão conduzem a uma melhor condição de coesão entre as lamelas afetando favoravelmente a resistência ao desgaste abrasivo do revestimento.

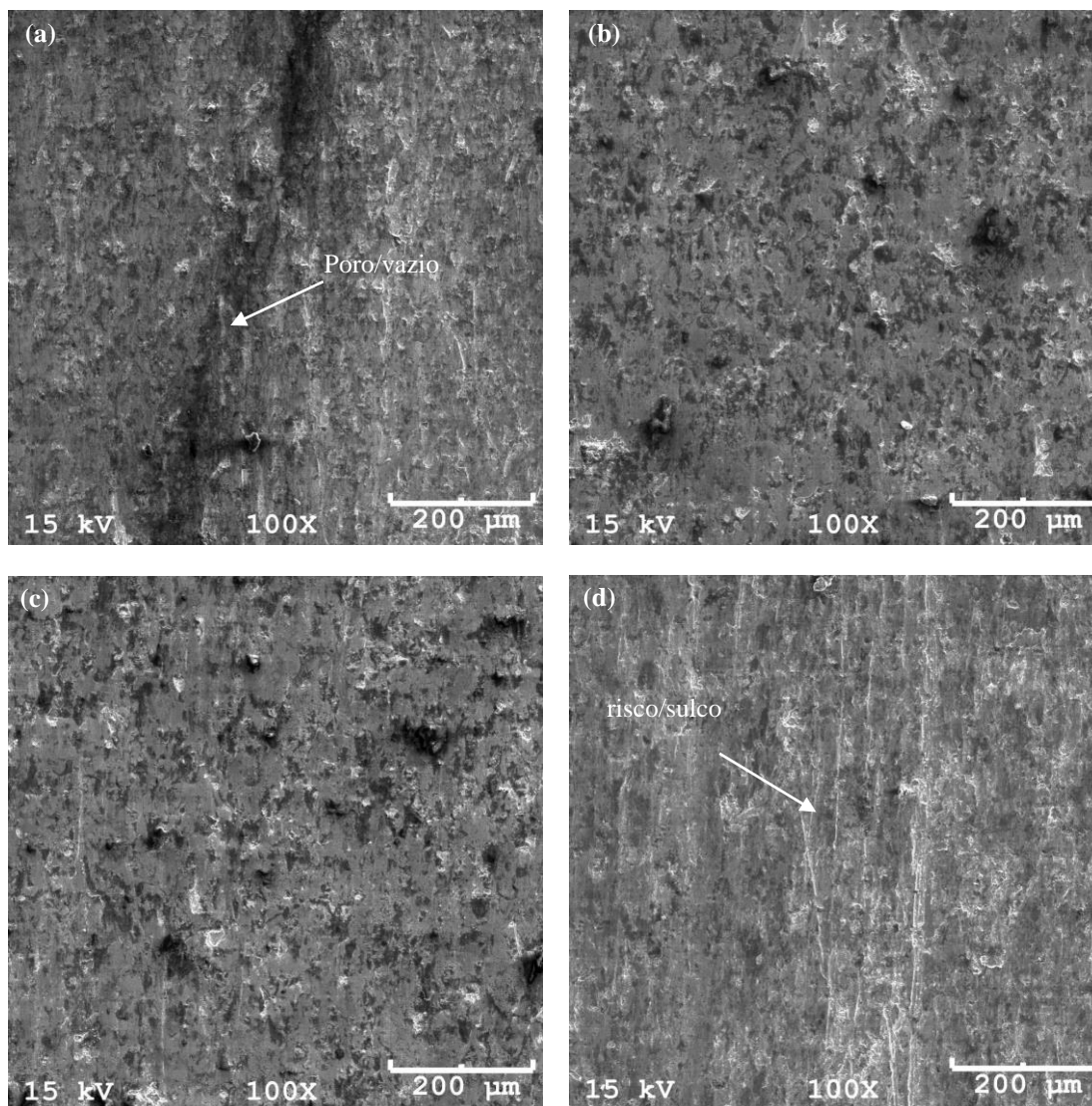
Em relação ao fator de controle taxa de alimentação comprovou-se que não houve diferenças significativas para os níveis que foram investigados. Isto demonstrou efetivamente que a taxa de alimentação não se trata de um fator de controle significativamente influente sobre a resistência ao desgaste abrasivo, independente da variação de parâmetro.

Já o preaquecimento do substrato nos níveis 2 e 3, respectivamente $150 \text{ }^\circ\text{C}$ e $250 \text{ }^\circ\text{C}$, não foram significativamente diferentes entre si, contudo, evidencia-se que o preaquecimento do realizado a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, apresentou estatisticamente o pior comportamento frente a perda de massa do revestimento, sendo uma condição desfavorável. Portanto, preaquecer o substrato acima de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ é uma opção viável para melhorar a resistência ao desgaste. Haja visto que o aumento da temperatura eleva a molhabilidade no sistema partícula/substrato, que por consequência, amplia a coesão entre as partículas e adesão destas ao substrato, o que influencia diretamente a resistência ao desgaste do revestimento. Segundo Dykhuizen (1994) preaquecimento do substrato acima de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ permite melhorar o molhamento das partículas que atingem o substrato pela diminuição do gradiente térmico entre as partículas e o substrato.

Micrografias da região central da pista de desgaste dos revestimentos obtidos na AT estão mostrados na Figura 52. Na maioria das pistas geradas no ensaio de desgaste abrasivo

não apresentam direcionalidade preferencial das marcas de desgaste. Tal condição sugere a hipótese de que o mecanismo de desgaste predominante ocorreu a três corpos/rolamento.

Figura 52 – Micrografias da pista de desgaste abrasivo das condições experimentais. a) C1; b) C7; c) C8; d) C9



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

É possível observar na Figura 52 (a) a presença de poro/vazio no revestimento, tal característica contribuiu para que a C1 tivesse o pior comportamento de perda de massa, quando comparado as outras condições experimentais. A incidência de poro/vazio no revestimento influencia a coesão/adesão do revestimento, a qual tem relação direta com o comportamento de resistência ao desgaste do revestimento.

A Figura 52 mostra pistas de desgaste semelhantes aquelas que foram obtidas por Nahvi et al. (2009), que estudaram o movimento das partículas abrasivas e sua relação com os

modos de desgaste em ensaio do tipo roda de borracha/areia a seco. Segundo os autores a ausência de riscos/sulcos contínuos e com ausência de direcionalidade das marcas na pista de desgaste tornou-se a evidência de que o desgaste foi promovido pelo rolamento das partículas abrasivas sob a ocorrência de baixas cargas de contato sobre uma superfície de baixa dureza.

O desgaste a três corpos/rolamento pode ser caracterizado na região de contato pela presença de indentações e pits, ausência de sulcamento e pouca ou nenhuma direcionalidade das marcas de desgaste (ZUMGAHR, 1998). Esta característica ocorreu nas pistas de desgaste das amostras apresentadas na Figura 52. O desgaste a três corpos/rolamento é comum de ocorrer quando são aplicadas cargas de baixa intensidade e com elevada concentração de abrasivo, condição tipicamente observada nos ensaios de desgaste abrasivo por roda de borracha/areia a seco (CASTELETTI et al., 2010), (NAHVI et al., 2009).

A existência de risco/sulcos isolados é observado na Figura 52 (d), os quais podem ter surgido pelo rolamento das partículas abrasivas na região de desgaste. Semelhantemente Bozzi e de Mello (1999) ao investigarem os mecanismos de desgaste em revestimento a base de WC, depositado por AT, abradados por alumina, sugerem que estes riscos/sulcos estão associados a microsulcamento e microcorte.

A presença destes riscos/sulcos está associada aos poros que compõem a microestrutura heterogênea do revestimento. A presença dos riscos/sulcos distribuídos de modo disperso na pista indica que além da pressão de contato da roda, a qual define o ponto de entrada e rolamento das partículas abrasivas no material, a baixa coesão interlamelar influencia na ocorrência destes.

Portanto, para que as partículas abrasivas viessem a promover a formação de um risco/sulco isolado é necessário uma força de cisalhamento suficientemente alta, paralela à superfície de desgaste. Assim, o engaste da aresta da partícula abrasiva no poro/vazio gera a condição necessária para deformar e cisalhar parte do revestimento.

A formação de risco/sulco isolado como, por exemplo, na Figura 52 (d) com largura muito menor do que tamanho médio de partículas abrasivas, as quais apresentam tamanho médio entre 149 μm a 297 μm , indica que o mecanismo de desgaste deve considerar a possibilidade do engaste da aresta do abrasivo com a superfície e posterior rolamento da partícula, assim evidenciando favoravelmente o mecanismo de desgaste abrasivo a três corpos/rolamento.

Antonov et al. (2012) ao estudarem o efeito da carga no contato em ensaio de resistência a abrasão a três corpos em cermets indicaram que ao se aplicar cargas de baixa

intensidade, inferior a 196N, ocorre principalmente rolamento das partículas do abrasivo, identificado pela presença de locais de indentação, assim como detritos de abrasivos indentados e ausência de riscos/sulcos com direção preferencial. Tal comportamento é semelhante ao que foi caracterizado na Figura 52 em que se percebe quantidade insignificante de riscos/sulcos na extensão da pista de desgaste, o que poderia ser indicativo de que as partículas apresentaram movimento de rolamento mais significativo do que de deslizamento.

O principal mecanismo de desgaste a três corpos/rolamento pode ser associado a deformação plástica da matriz dúctil, seguido pelo enfraquecimento das ligações e recobrimento da superfície do revestimento pelo material deformado do processo de desgaste. Klassen; Kübarsepp (2006), Hussainova; Antonov (2007), Gee et al. (2007) e Houdková et al. (2011) ao estudarem o comportamento de desgaste abrasivo de revestimento de ligas a base de cromo e carbeto de tungstênio, depositado por AT, obtiveram imagens da região de desgaste muito semelhantes as observadas na Figura 52. Tais autores definem em comum que a deformação plástica do revestimento poderia ser influenciada pela baixa coesão das lamelas submetidas em condição de desgaste.

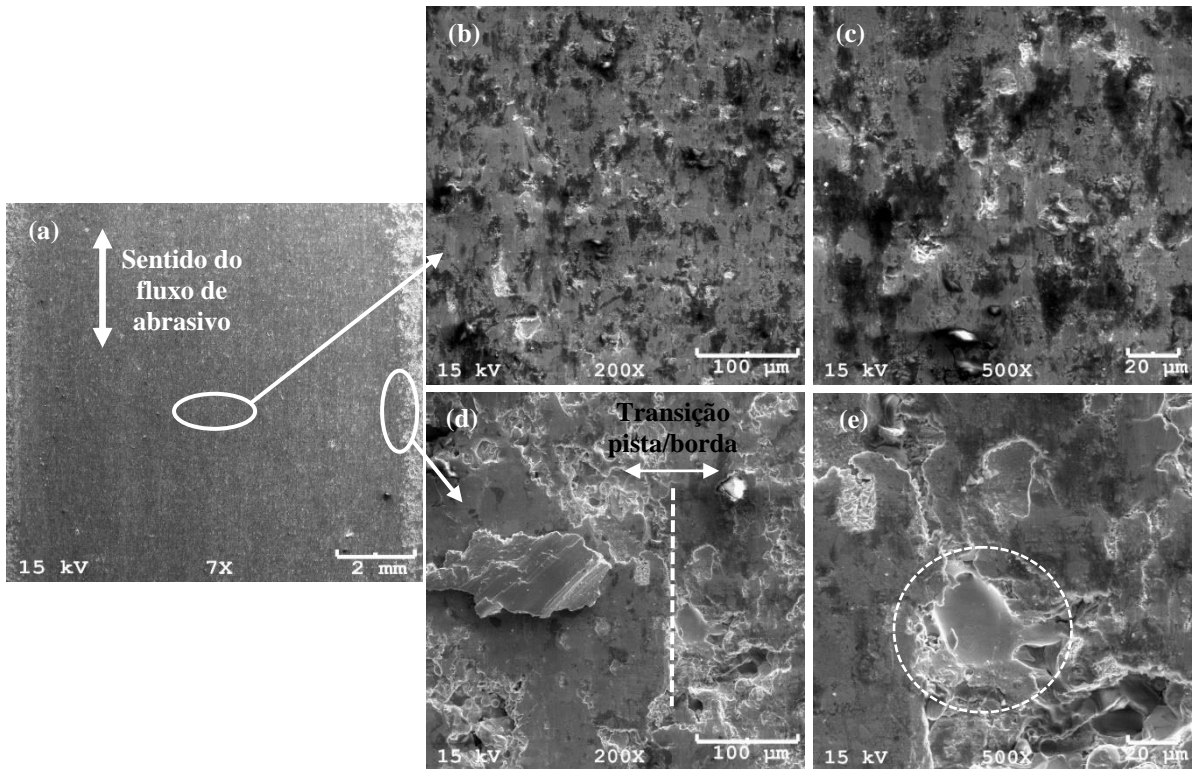
A presença de grandes poros na microestrutura, como foi observado na Figura 32, é um fator que afeta o desempenho da resistência ao desgaste do revestimento. Segundo Kim et al. (2003) e Gargasas et al. (2015) a nucleação e propagação de trincas no revestimento é mais provável de ocorrer com a presença de grandes poros, uma vez que estes são fatores de concentração de tensão. Portanto, poros de grandes dimensões propiciam o caminho para a propagação de microtrincas promovendo condições favoráveis para perda de coesão entre as lamelas e conseqüentemente perda de massa em processo de desgaste abrasivo.

A pista de desgaste da condição experimental 8 é ilustrada na Figura 53, a qual apresentou o melhor resultado de resistência ao desgaste. A Figura 53 (b) revela a ausência de riscos/sulcos sobre a superfície de desgaste, esta condição confirma a hipótese de que o desgaste abrasivo ocorreu por um mecanismo a três corpos/rolamento.

Foi possível identificar regiões da pista de desgaste da Figura 53 (b) e (c), na porção central da pista de desgaste, mostrada na Figura 53 (a), a presença de várias áreas lisas que sofreram um micropolimento devido a ação das partículas abrasivas, bem como alguns pits de desgaste. Este comportamento pode estar sendo influenciado pela ductilidade da matriz metálica, assim como pela baixa coesão interlamelar já identificada quando da análise de tensão de aderência. Bozzi e Mello (1999) obtiveram superfícies semelhantes ao realizarem o desgaste com partículas abrasivas de SiO_2 , sugerindo que em situação como essa, o principal mecanismo é uma combinação de micropolimento e gradual degradação das lamelas do

revestimento, a partir de microtrincas e porosidades comumente encontradas nas camadas depositadas por AT.

Figura 53 - Imagem MEV da pista de desgaste da condição experimental 8. a) pista de desgaste; b) - c) região central da pista de desgaste; d) - e) borda da pista de desgaste

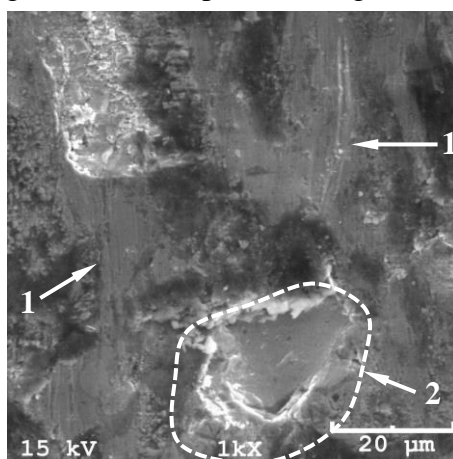


Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

A deformação plástica da superfície da pista de desgaste pode ser melhor observada na Figura 53 (d) e (e). Conforme foi destacado na imagem a região circulada supostamente não teria sido desgastada como ocorreu em regiões circunvizinhas. Isto sugere que esta porção de material tenha sido cisalhada do revestimento e implantada nesta posição pelo rolamento das partículas abrasivas.

A Figura 54 apresenta micrografia do revestimento, com ampliação de 1000x, da região central da pista de desgaste, da condição experimental 8, em que foi observado uma região de arrancamento de material, com bordas bem definidas e que delimitam uma região subsuperficial do revestimento, apontada na imagem como sendo a região 2. Na Figura 54 a topografia da região 1 apresenta característica de deformação, promovida pelo atrito das partículas abrasivas sobre o revestimento.

Figura 54 - Micrografia da região central da pista de desgaste da condição experimental 8



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Através desta imagem foi possível levantar a hipótese de que algumas partículas abrasivas ao rolarem sobre a superfície do revestimento deformam plasticamente o material. O cisalhamento das lamelas do revestimento, eventualmente, acabam por recobrir a região de contato. Em algumas regiões é observado o arrancamento de lamelas que apresentam menor adesão. O rolamento cíclico das partículas abrasivas durante o ensaio de desgaste abrasivo também contribui para promover o arrancamento das partículas do revestimento com coesão interlamelar comprometida. Houdková et al. (2011) perceberam comportamento semelhante ao estudarem, comparativamente, revestimentos depositados por AT sob diferentes tipos de condições de desgaste em substituição ao revestimento de cromo duro.

Por outro lado, a diferença de propriedades mecânicas, tais como dureza, módulo de elasticidade e coeficiente de expansão térmica, entre a matriz dúctil e os carbeto podem influenciar o comportamento de resistência ao desgaste abrasivo do revestimento depositado por AT, e consequentemente, favorecer o arrancamento de partículas que apresentaram menor coesão.

A obtenção de revestimento com microestrutura homogênea, obtido a partir de pós com distribuição uniforme de tamanho de partícula, influencia a resistência ao desgaste abrasivo. O revestimento que apresenta compactação elevada, ou seja, menor incidência de poros e vazios, e com menor presença de partícula não fundida ou pré solidificada apresenta melhor resistência ao desgaste (CASTELETTI et al., 2010).

Os resultados obtidos sugerem existir dependência entre o teor de óxidos no revestimento e a resistência ao desgaste abrasivo. Ao analisar, comparativamente, os resultados de perda de massa do revestimento, evidenciados na Figura 50, com os resultados obtidos na quantificação de teor de óxidos no revestimento, apresentados na Figura 38, foi

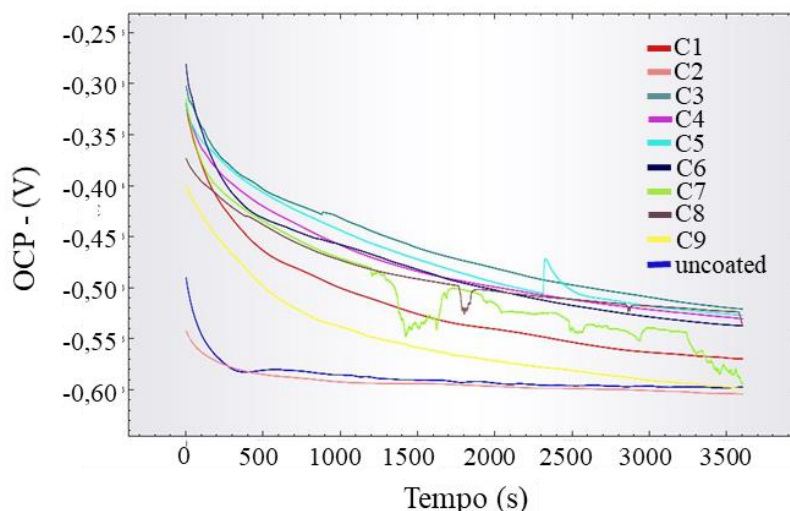
observado que aquelas condições experimentais que apresentaram a menor perda de massa foram idênticas àquelas que apresentaram as menores quantidades de óxidos. Assim, para atingir uma melhor resistência ao desgaste abrasivo do revestimento é fundamental controlar o teor de óxidos na microestrutura.

5.7 POTENCIAL DE CORROSÃO DO REVESTIMENTO

As medidas realizadas de OCP, mostradas na Figura 55, tem por objetivo monitorar a variação de potencial com o tempo de imersão em solução de 3.5% NaCl. Foi possível observar que os valores de OCP do substrato revestido com FeNbC mostrou valores deslocados em direção aos potenciais menos ativos se relacionados ao valor da amostra do substrato não revestido, com exceção da condição experimental 4, que apresentou valor muito próximo ao encontrado para o aço sem revestimento. Assim, parece que esta condição experimental não formou uma barreira eficaz entre o substrato e o meio corrosivo.

Na condição experimental 7 foi observado que o OCP oscilou com o tempo, o que pode ser uma indicação de que o revestimento é permeável à solução corrosiva provavelmente associada à presença de porosidade e descontinuidades do revestimento.

Figura 55 - Curvas OCP para as condições experimentais e substrato



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

A presença de poros interconectados no revestimento é um fator que comprometeu o desempenho do revestimento à corrosão. Os processos de aspersão térmica a chama geram um maior nível de porosidade se comparado a outros processos de aspersão. Segundo Tucker

(1993) estimativas metalográficas apontam que processos em que as partículas atingem altas velocidades, como por exemplo D-gun e HVOF os revestimentos produzidos são mais densos, tendo porosidade menor do que 2%, enquanto que revestimentos obtidos em processos a plasma a porosidade varia entre 5 a 15 %, contudo a porosidade em revestimentos obtidos nos processos de aspersão a chama pode exceder a 15%. Portanto, a porosidade interconectada e contínua são indesejáveis em revestimentos projetados para aplicações de resistência a corrosão (PAREDES et al., 2006).

A avaliação de OCP sugere, em geral, que o revestimento de nióbio apresentou um melhor comportamento de potencial de corrosão se comparado ao substrato não revestido. Contudo, a existência de defeitos pontuais sobre o revestimento motiva uma eventual intensificação da corrosão, proveniente da formação de pilhas eletrolíticas entre as pequenas áreas anódicas constituídas pelas discontinuidades presentes no revestimento e uma grande área catódica formada pelo próprio revestimento.

Contudo, foi possível perceber que todas as condições experimentais apresentaram falhas e defeitos na microestrutura originados ao longo do processo de deposição. Para avaliar o potencial de corrosão do revestimento é fundamental que ocorra uma menor diferença de potencial entre o revestimento e substrato para minimizar a possibilidade de formação de tais pilhas em regiões localizadas com forte corrosão do substrato. Desta forma, a análise dos potenciais deve ser realizada considerando as curvas de polarização.

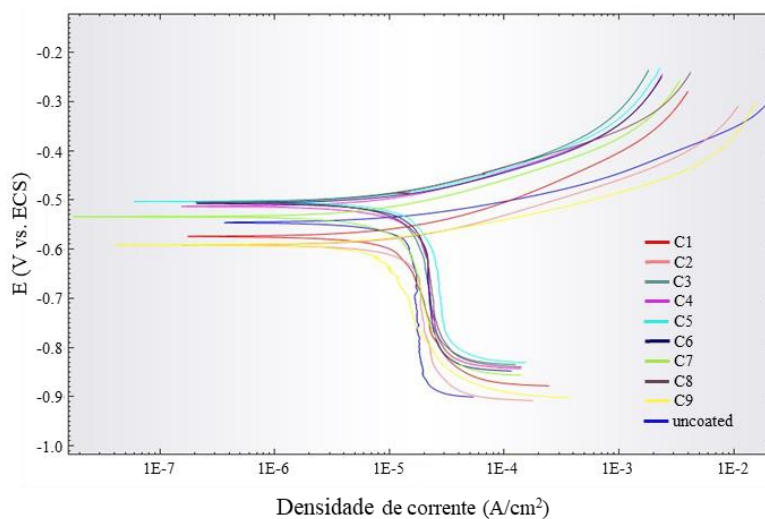
A Figura 56 compara as curvas de polarização das condições experimentais e do substrato não revestido, e na Tabela 17, estão apresentados os valores de E_{corr} , da i_{corr} e da resistência de polarização (R_p), os quais foram obtidos a partir de simulação por extrapolação das retas de Tafel usando o software Nova-Autolab versão 1.0.

Na Figura 56 é possível perceber que a curva anódica representada pela curva acima do potencial de corrosão e que está relacionada aos processos de dissolução ou passivação anódica dos elementos metálicos do revestimento, tanto das condições experimentais quanto na amostra de aço sem revestimento apresentaram praticamente a mesma inclinação, na qual a i_{corr} segue aumentando com o potencial aplicado. De modo semelhante foi observado isto também no perfil das curvas catódicas, assim evidenciando que a o revestimento e FeNbC se aproximou ao comportamento de potencial de corrosão do substrato em aço (HAMDY, 2006).

De modo análogo Brandolt et al. (2014) observaram essa aproximação do potencial de corrosão entre o substrato de aço e o revestimento de ferro nióbio obtido por HVOF, segundo os autores a heterogeneidade microestrutural tipicamente observado neste tipo de revestimento contribuiu para estabelecer que a camada de FeNb não formou uma barreira

eficiente entre o substrato e o ambiente do ponto de vista de corrosão. O desempenho relativamente baixo da corrosão dos revestimentos pode estar relacionado à baixa compactação, presença ou porosidade, baixa aderência ao substrato e presença de defeitos, sendo relatado por vários autores (KURODA et al., 2002), (REDJDAL et al., 2013), (GARGASAS et al., 2015), (FERNANDES et al., 2015).

Figura 56 - Curvas de polarização das condições experimentais e substrato



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

No entanto, observa-se um deslocamento aparente dos ramos catódico e anódico em função da variação dos fatores de controle nas condições experimentais. Adicionalmente, as curvas catódicas exibiram uma região de passivação com potencial semelhante para todos os revestimentos estudados.

Os resultados mostrados na Tabela 17 apontaram que os revestimentos FeNbC, em geral, apresentaram tendência de melhorar minimamente a resistência à corrosão do aço, pois o potencial de corrosão (E_{corr}) apresentou valor mais alto comparado ao aço não revestido, com exceção das condições experimentais 1, 2 e 9 que apresentaram maior potencial de corrosão ativa. Tais condições experimentais foram aquelas que apresentaram maiores níveis de óxidos interlamelares formados no revestimento, conforme foi observado na Figura 38, sugerindo assim que a presença de óxidos induziriam a regiões de discontinuidades na microestrutura do revestimento e conseqüentemente a elevação do potencial de corrosão (SÁ BRITO et al., 2012), (RODRIGUEZ, 2003).

A decomposição da camada passiva e o conseqüente processo de corrosão poderiam eventualmente iniciar a partir da região com presença de óxidos formados durante o processo

de deposição. A perda da passividade e princípio da corrosão pode ocorrer mais facilmente em pontos fracos da camada passivante, nas quais ânodos locais se formem (GALVELE, 1976).

Zhao et al., (2005) ao estudarem o mecanismo de corrosão de ligas NiCrBSi obtido por HVOF determinaram que o processo se iniciou na superfície do revestimento no entorno de partículas pré-solidificadas e se estendeu para os defeitos como poros, inclusões e microtrincas. O processo corrosivo eventualmente poderia ser conduzido até o substrato por conta da interconexão destes defeitos. O ajuste dos parâmetros do processo de aspersão minimizaria a formação de regiões de retenção de eletrólitos ou a vedação dos poros que poderia melhorar a resistência à corrosão do revestimento.

Embora tenha sido observado que a composição do revestimento afeta o comportamento de corrosão (E_{corr}) da superfície revestida, não ocorreu efeito importante sobre a i_{corr} ou R_P , uma vez que estes mantiveram a mesma ordem de grandeza como aquela que foi alcançada no aço não revestido.

Tabela 17 - Extrapolação de Tafel nas curvas de polarização

| Condição experimental | i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | E_{corr} (mV) | R_P (Ω/cm^2) |
|-----------------------|---|------------------------|--------------------------------|
| C1 | 1,14 | -573 | 2197 |
| C2 | 2,64 | -591 | 1800 |
| C3 | 1,36 | -502 | 3036 |
| C4 | 1,65 | -512 | 2505 |
| C5 | 2,21 | -502 | 1925 |
| C6 | 2,47 | -506 | 1886 |
| C7 | 1,36 | -533 | 3036 |
| C8 | 1,22 | -504 | 2723 |
| C9 | 1,80 | -590 | 2702 |
| Substrato | 1,88 | -545 | 1534 |

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

A i_{corr} tem uma relação direta com a intensidade da corrosão, de modo que situações que geram valores menores podem ser categorizadas com aquelas condições experimentais mais favoráveis do ponto de vista de resistência à corrosão. Todavia, neste estudo não foi possível estabelecer uma relação de dependência entre a porosidade medida na camada e a i_{corr} , provavelmente porque a composição química, neste caso em específico o teor de ferro, poderia ser mais influente sobre o potencial de corrosão do que o teor de poros na camada.

Considerando que os revestimentos poderiam, eventualmente, sofrer danos/falhas em uso, uma menor diferença de potencial de corrosão entre o revestimento e o substrato é

interessante sob o ponto de vista de que pode minimizar a corrosão galvânica e a formação de pilhas localizadas induzindo a corrosão em regiões específicas do substrato.

Adicionalmente, deve ser considerado a influência da rugosidade sobre a composição da área real efetiva da superfície da amostra empregada na determinação matemática da i_{corr} e da R_p . Portanto, seria possível que área real efetiva da amostra pudesse ser maior do que a área exposta ao ensaio, e conseqüentemente poderia ser observado um deslocamento das curvas no sentido de valores maiores de i_{corr} . Além do que a superfície das amostras apresentou elevada rugosidade o que facilitaria a acomodação e permeabilidade do eletrólito, favorecendo a formação de pilhas locais.

Portanto, a partir dos experimentos de polarização foi possível sugerir que a redução da porosidade no revestimento poderia efetivamente impedir a permeabilidade do eletrólito através camada, e por outro lado a redução do teor de ferro na composição química do material de deposição, poderia ser outra ação para melhorar o potencial de corrosão do revestimento, conforme também foi observado por Souza Jr., (2012).

5.8 PARÂMETROS OTIMIZADOS E TESTE DE CONFIRMAÇÃO

A metodologia experimental proposta por Taguchi prevê, como forma de assegurar a confiabilidade e a repetibilidade dos resultados, a realização de um ensaio de confirmação, mantendo as condições experimentais prévias. Este ensaio foi realizado usando a combinação de parâmetros otimizados segundo os resultados alcançados para os fatores de controle estudados pelo delineamento experimental anteriormente realizado.

Uma sequência de etapas deve ser empregada para elaborar o teste de confirmação. Após a análise e interpretação de resultados obtidos, a partir da matriz ortogonal que relaciona os níveis de ajustes dos fatores de controle, foram selecionados os parâmetros otimizados, os quais foram resultados de um modelamento estatístico, para então executar o teste. O teste de confirmação foi realizado a partir de um experimento de AT, com triplicata de amostras, submetidas as mesmas condições de processamento, em termos de preparação superficial, pressão e fluxo de gases, assim como taxa de combustão.

A Tabela 18 estratifica os resultados do teste de comparação por agrupamento obtidos pelo método de Tukey.

Em relação ao fator controle distância de aspersão a seleção da condição otimizada não pode levar em consideração o critério da frequência de registro. Desta forma optou-se por

empregar o maior nível de distância de aspersão, haja visto que os resultados apontaram que maiores distâncias de aspersão minimizaram a fração de óxidos formado no revestimento.

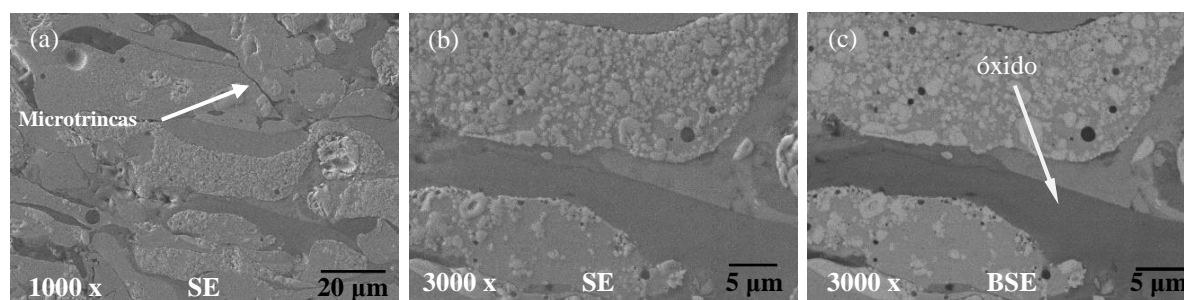
Tabela 18 - Determinação da condição otimizada no teste de confirmação

| Fator de controle / Resposta | Granulometria (μm) | Distância de aspersão (mm) | Taxa de alimentação (g/min) | Preaquecimento ($^{\circ}\text{C}$) |
|------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| Formação de óxidos | -75 / +53-75 | Níveis não foram diferentes entre si | 60 | 250 |
| Tensão de aderência | -53 | 250 | 60 | 250 |
| Microdureza | -75 / +53-75 | 150 / 200 | 40 / 50 | 150 / 250 |
| Desgaste abrasivo | +53-75 | 150 / 200 | Níveis não foram diferentes entre si | 150 / 250 |
| CONDIÇÃO OTIMIZADA | +53-75 | 250 | 60 | 250 |

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Na condição de confirmação, foi realizada análise microestrutural através de imagens obtidas por MEV com emissão de campo e EDS. Os resultados foram apresentados nas Figura 57 e Figura 58.

Figura 57 - Análise microestrutural por imagens de MEV/FEG na amostra de teste de confirmação. a) SE 1000x; b) SE 3000x; c) BSE 3000x



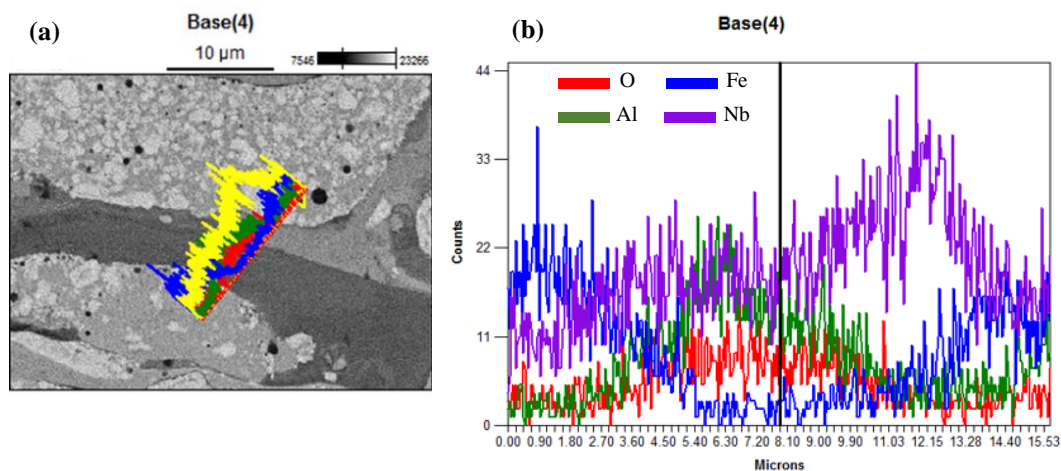
Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Em relação à microestrutura do revestimento, os parâmetros do processo empregados na aspersão do ensaio de confirmação, mantiveram as mesmas características se comparado as condições experimentais anteriores. Na Figura 57 (a) percebeu-se a presença de microtrincas que originam-se por conta da elevada taxa de resfriamento, a qual o revestimento foi

submetido ao longo do ciclo de aspersão. Possivelmente, a presença destes defeitos microestruturais comprometem a aderência determinada no ensaio de tração. Nas Figura 57 (b) e (c) foi possível perceber a presença de poros dentro da lamela, originada a partir da fusão do material e posterior oclusão de gases.

Nas micrografias ilustradas na Figura 57 (c) foi identificado a presença de uma fase formada em posição interlamelar, com tonalidade cinza escuro, sugerindo, pela literatura, tratar-se de uma fase de óxido. Para identificá-la foi realizado uma análise de composição química semiquantitativa, através de EDS em linha, sobre uma região representativa evidenciada na Figura 58.

Figura 58 - Análise EDS em linha na amostra de teste de confirmação. a) BSE; b) Mapeamento EDS



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

A Figura 58 (a) determina que a região cinza escura, sobre a qual está representado a EDS por linha, define a fase de óxido formado durante o processo de aspersão. Isto pode ser melhor observado na análise do espectro apresentado na Figura 58 (b), na qual percebe-se a intensificação do pico de oxigênio, no intervalo entre 4,50 μm a 11,03 μm da distância linear da varredura. Já a região cinza clara indica a matriz metálica a base de ferro, conforme apontado pela presença de picos de ferro na porção inicial do espectro.

A Tabela 19 apresenta os resultados que foram obtidos no teste de confirmação. Adicionalmente, foi proposto a comparação deste valor com o resultado alcançado nas condições experimentais iniciais, em sua melhor e o pior intensidade, afim de investigar se a condição de confirmação representou realmente um ganho na fração de óxidos formado na microestrutura, aderência, microdureza e resistência ao desgaste abrasivo do revestimento.

Tabela 19 - Resultados obtidos no teste de confirmação

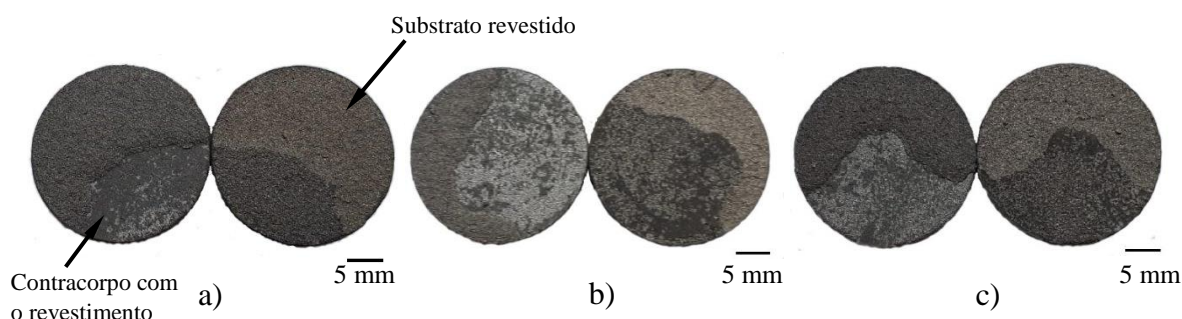
| Resposta | Valor obtido no teste de confirmação | Desvio Padrão | Resultado obtido nas condições experimentais ($\mu\text{m}/\text{mm}/\text{g}\cdot\text{min}^{-1}/^{\circ}\text{C}$) | | Percentual de ganho na resposta (%) *melhor ** pior |
|--|--------------------------------------|---------------|--|---|---|
| | | | Melhor | Pior | |
| Fração de óxidos (%) | 5,6 | 0,7 | 5,9 C8 (+53-75/200/40/250) | 11,6 C1 (-53/150/40/50) | 5* |
| Tensão de aderência (MPa) | 15,4 | 1,7 | 30,0 C3 (-53/250/60/250) | 13,0 C5 (-75/200/60/50) | 15** |
| Microdureza ($\text{HK}_{0,3}$) | 1214 | 126 | 1119 C4 (-75/150/50/250) | 786 C1 (-53/150/40/50) | 8* |
| Desgaste abrasivo – massa perdida (mg) | 115 | 18 | 132 C8 (+53-75/200/40/250) | 480 C1 (-53/150/40/50) | 13* |

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Os resultados que foram apresentados na Tabela 19 demonstraram que o teste de confirmação atingiu sua finalidade, comprovando que o modelo experimental adotado foi robusto por apresentar confiabilidade e reprodutibilidade nos resultados.

O comportamento dos corpos de prova submetidos ao ensaio de aderência por carregamento de tração é mostrado na Figura 59, nos quais se evidenciou que a fratura em todas foi do tipo mista, interlamelar (coesiva) e na interface (adesiva). Cabe ressaltar, que na Figura 59 (a) o contracorpo está apresentado à esquerda, e o substrato com o revestimento depositado está a direita.

Figura 59 - Aspecto da fratura na superfície de contato das amostras submetidas ao ensaio de aderência. a) amostra 1; b) amostra 2; c) amostra 3



Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

A avaliação quantitativa da aderência do revestimento por meio da aplicação de carga de tração ocorreu em função da carga de ruptura aplicada sobre a área de contato da amostra.

Neste caso, o ensaio torna-se dependente da espessura da camada de adesivo que foi disposto sobre a superfície de contato, da limpeza de eventuais agentes contaminantes presentes na superfície da amostra e da velocidade constante do ensaio. Portanto, o comportamento indicado na região de fratura das amostras podem ter sido influenciado por estes aspectos.

Na região de fratura mista foi possível observar que a falha se caracterizou pelo comportamento interlamelar, assim, demonstrando que a aderência ao substrato superou a eventual falta de coesão das partículas no revestimento.

Os resultados obtidos com o experimento de confirmação estão de acordo com àqueles obtidos por meio do modelo experimental realizado anteriormente. Isto significa que o modelo pode ser confiável, confirmado pela repetibilidade dos resultados.

6 CONCLUSÕES

Foi possível estudar e caracterizar as diferenças entre a aderência, microdureza da seção transversal, resistência ao desgaste abrasivo e potencial de corrosão de revestimentos obtidos segundo variações na granulometria do pó, distância de aspersão, taxa de alimentação e preaquecimento do substrato em processo de aspersão térmica FS, concluindo que:

- A deposição de FeNbC através do processo de aspersão térmica FS foi eficaz no desenvolvimento de revestimento com microestrutura heterogênea e aderida ao substrato de aço AISI 1020;
- As fases Fe α , NbC, Fe₃Al e Fe₃AlC foram identificadas por DRX tanto nas amostras do pó, quanto no revestimento. Apenas nas amostras dos revestimentos foram identificados os óxidos Nb₂O₅ e FeNb₂O₆.
- O maior preaquecimento do substrato influenciou significativamente a microdureza dos revestimentos obtidos, e contribuiu para obtenção de microestrutura com menor nível de porosidade e fração de óxidos.
- A adesão e coesão do revestimento foi significativamente influenciada pelo teor de óxidos interlamelares na microestrutura do revestimento.
- No teste de aderência todas as fraturas apresentaram falha do tipo mista, ou seja interlamelar (coesiva) e interfacial (adesiva), desta forma atestando que a heterogeneidade da microestrutura afetou a coesão das lamelas.
- A menor fração de óxidos na microestrutura formados durante o processo de AT e o maior preaquecimento do substrato foram responsáveis pela melhor resistência ao desgaste das amostras do revestimento.
- As pistas de desgaste, em sua maioria, apresentaram uma superfície deformada sem a presença de riscos/sulcos, sugerindo que o mecanismo de desgaste predominante foi a três corpos/rolamento com a ocorrência dos mecanismos de micropolimento e gradual degradação das lamelas;
- A resistência a corrosão do revestimento foi influenciada pela heterogeneidade microestrutural, contudo, o elevado teor de ferro presente na composição química do FeNbC foi significativo sobre o potencial de corrosão do revestimento.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar tratamento superficial de refusão após a AT a fim de minimizar a formação de regiões de pilhas eletrolíticas localizadas e assim observar a evolução da resistência do potencial de corrosão no revestimento.
- Aplicar tratamento térmico posterior para aliviar tensões mecânicas induzidas ao material e reavaliar o comportamento destas propriedades no revestimento.
- Avaliar a resistência ao desgaste e a microdureza do revestimento obtido a partir do pó com granulometria nanométrica e com maior controle na dispersão do tamanho da partícula.
- Modificar a composição química da liga ferronióbio para a formação in situ de intermetálico do sistema FeAl na matriz metálica do revestimento.
- Avaliar comparativamente a resistência ao desgaste abrasivo e potencial de resistência a corrosão do revestimento de FeNbC depositado por aspersão térmica FS, com o processo HVOF e laser cladding.
- Aplicar tratamento shot peening na superfície do revestimento reavaliando a resistência ao desgaste abrasivo por meio da suavização no perfil de rugosidade, redução de porosidade e remoção das partículas com baixa coesão no revestimento.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHN, S.-Y.; KIM, S.-W.; KANG, S. Microstructure of Ti(CN)-WC-NbC-Ni Cermets. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 4, p. 843–849, 2001.

ALLEN, A. J.; LONG, G. G.; BOUKARI, H.; et al. Microstructural characterization studies to relate the properties of thermal-spray coatings to feedstock and spray conditions. **Surface and Coatings Technology**, v. 146-147, p. 544–552, 2001.

ALLPRESS, J. G.; SANDERS, J. V.; WADSLEY, A. D. Electron microscopy of high-temperature Nb₂O₅ and related phases. **Phys. Stat. Sol.**, v. 25, p. 541–550, 1968.

AMIN, S.; PANCHAL, H. A Review on Thermal Spray Coating Processes. **Current Trends in Engineering & Research**, v. 2, n. 4, p. 556–563, 2016.

AMIRIYAN, M.; BLAIS, C.; SAVOIE, S.; et al. Mechanical Behavior and Sliding Wear Studies on Iron Aluminide Coatings Reinforced with Titanium Carbide. **Metals**, v. 7, n. 5, p. 177, 2017.

AMOKRANE, B. M.; ABDELHAMID, S.; YUCEF, M.; et al. Microstructural and Mechanical Properties of Ni-Base Thermal Spray Coatings Deposited by Flame Spraying. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 42, n. 5, p. 932–938, 2011.

AMRIOU, T.; BOUHAFS, B.; AOURAG, H.; et al. FP-LAPW investigations of electronic structure and bonding mechanism of NbC and NbN compounds. **Physica B: Condensed Matter**, v. 325, p. 46–56, 2003.

ANTONOV, M.; HUSSAINOVA, I.; VEINTHAL, R.; PIRSO, J. Effect of temperature and load on three-body abrasion of cermets and steel. **Tribology International**, v. 46, p. 261–268, 2012.

ARDILA, L. A.; OLAYA, J. J.; ARROYO, J. M. Microstructure , morphology , adhesion and tribological behavior of sputtered niobium carbide and bismuth films on tool steel. **INGENIERÍA E INVESTIGACIÓN**, v. 34, n. 3, p. 12–18, 2014.

ASTM INTERNATIONAL. ASTM C 633-93. **Standard test method for adhesion or cohesive strength of flame-sprayed coatings**. West Conshohocken, 1993.

ASTM INTERNATIONAL. ASTM E 384-16. **Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials**. West Conshohocken, 2016.

ASTM INTERNATIONAL. ASTM E11-17. **Standard specification for woven wire test sieve cloth and test sieves**. West Conshohocken, 2017.

ASTM INTERNATIONAL. ASTM E2109-14. **Standard test methods for determining area percentage porosity in thermal sprayed coatings**. West Conshohocken, 2014.

ASTM INTERNATIONAL. ASTM G 65-10. **Standard test method for measuring abrasion using the dry sand/rubber wheel**. West Conshohocken, 2010.

AWS AMERICAN WELDING SOCIETY, C. 18:9. **Guide for the protection of steel with thermal sprayed coatings of aluminium and zinc and their alloys and composites.** Miami, 1993.

BACIU, M. A.; NANU, C.; SANDU, G. I.; et al. Influence of the Process Parameters on the Properties of Diamax Deposits Obtained by Flame Thermal Spray. *Materials Science and Engineering. Anais...* . v. 209, 2017.

BAHBOU, M. F.; NYLÉN, P. Two-step grit blasting for enhanced adhesion of thermal spray coatings. *Proceedings of the 18th International Conference on Surface Modification Technologies. Anais...* . p.23–27, 2004. Dijon, France: ASM International.

BÉMONT, E.; CADEL, E.; MAUGIS, P.; BLAVETTE, D. Precipitation of niobium carbides in Fe–C–Nb steel. *Surface and Interface Analysis*, v. 36, n. 56, p. 585–588, 2004.

BENDAVID, A.; MARTIN, P. J.; KINDER, T. J.; PRESTON, E. W. The deposition of NbN and NbC thin films by filtered vacuum cathodic arc deposition. *Surface and Coatings Technology*, v. 163, p. 347–352, 2003.

BERNDT, C. C.; BRINDLEY, W.; GOLAND, A. N.; et al. Current problems in plasma spray processing. *Journal of Thermal Spray Technology*, v. 1, n. 4, p. 341–356, 2007.

BIANCHI, L.; DENOIRJEAN, A.; BLEIN, F.; FAUCHAIS, P. Microstructural investigation of plasma-sprayed ceramic splats. *Thin Solid Films*, v. 299, n. 1-2, p. 125–135, 1997.

BLASTAL. Ontario: Blastal Coating Services Inc., 2018. Surface preparation standards. Disponível em: <http://www.blastal.com/images/SSPC_Chart.pdf>. Acesso em: 26 fev. 2018.

BOURITHIS, L.; PAPADIMITRIOU, G. D. The effect of microstructure and wear conditions on the wear resistance of steel metal matrix composites fabricated with PTA alloying technique. *Wear*, v. 266, n. 11-12, p. 1155–1164, 2009.

BOWMAN, A. L.; WALLACE, T. C.; YARNELL, J. L.; WENZEL, R. G. The crystal structure of niobium monoxide. *Acta Crystallographica*, v. 21, n. 5, p. 843, 1966.

BOZZI, A. C.; MELLO, J. D. B. Wear resistance and wear mechanisms of WC – 12 % Co thermal sprayed coatings in three-body abrasion. *Wear*, v. 233-235, p. 575–587, 1999.

BRANDOLT, C. DE S.; SOUZA JUNIOR, J. G. DE; KUNST, S. R.; et al. Niobium and niobium-iron coatings on API 5LX 70 steel applied with HVOF. *Materials Research*, v. 17, n. 4, p. 866–877, 2014.

BRAUER, G. Die oxyde des niobs. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, v. 248, n. 1, p. 1–31, 1940.

BUDINSKI, K. G. MNL 56 guide to friction, wear and erosion testing. , 2007. West Conshohocken: ASTM International.

BURG, R. VON; LIU, D. Chromium and hexavalent chromium. of **Applied Toxicology**, v. 13, n. 3, p. 225–230, 1993.

BURWELL, J. T.; STRANG, C. D. On the empirical law of adhesive wear. **Applied Physics**, v. 23, 1952.

CASTELETTI, L. C.; ARNONI, E. A. B.; NETO, A. L.; FERNANDES, F. A. P.; TOTTEN, G. E. Effect of binders and surface finish on wear resistance of HVOF coatings. **Surface Engineering**, v. 26, n. 6, p. 440–446, 2010.

CASTILLEJO, F. E.; MARULANDA, D. M.; OLAYA, J. J.; ALFONSO, J. E. Wear and corrosion resistance of niobium-chromium carbide coatings on AISI D2 produced through TRD. **Surface and Coatings Technology**, v. 254, p. 104–111, 2014.

CHACON-NAVA, J. G.; MARTINEZ-VILLAFañE, A.; ALMERAYA-CALDERON, F.; CABRAL-MIRAMONTES, J. A.; STACK, M. M. Some remarks on particle size effects on the abrasion of a range of Fe based alloys. **Tribology International**, v. 43, n. 8, p. 1307–1317, 2010.

CHEREPOVA, T. S.; DMITRIEVA, G. P. Studying High-Temperature Hardness of Powder Cobalt Alloys Strengthened with Niobium or Titanium Carbides. **Powder Metallurgy and Metal Ceramics**, v. 55, n. 1-2, p. 43–47, 2016.

CHOY, K. L. Chemical vapour deposition of coatings. **Progress in Materials Science**, v. 48, n. 2, p. 57–170, 2003.

CIZEK, J.; MATEJICEK, J. Medicine Meets Thermal Spray Technology: A Review of Patents. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 27, n. 8, p. 1251–1279, 2018. Springer US. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11666-018-0798-8>>.

CRUZ, E. B.; FRIDMAN, D. P. Development of FeNbC for wear resistant applications. Proceedings of the International Symposium on Wear Resistant Alloys for the Mining and Processing Industry CBMM. **Anais...** . p.407–425, 2018. Pittsburgh.

CUPPARI, M.; SANTOS, S. Physical Properties of the NbC Carbide. **Metals**, v. 6, n. 10, p. 249–266, 2016.

DALLAIRE, S.; LEGOUX, J. G.; LEVERT, H. Abrasion wear resistance of arc-sprayed stainless steel and composite stainless steel coatings. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 4, n. 2, p. 163–168, 1995.

DESHPANDE, S.; SAMPATH, S.; ZHANG, H. Mechanisms of oxidation and its role in microstructural evolution of metallic thermal spray coatings - Case study for Ni-Al. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 18-19, p. 5395–5406, 2006.

DIN 50320. Wear terms systematic analysis of wear processes classification of wear phenomena. , 1979.

DNPM. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, 2012. Sumário Anual 2012. Disponível em: <<http://http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2012>>.

Acesso em 07 mai. 2018.

DONG, G.; YAN, B.; DENG, Q.; YU, T. Microstructure and wear resistance of in situ NbC particles reinforced Ni-based alloy composite coating by laser cladding. **Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition**, v. 27, n. 2, p. 231–237, 2012.

DUSSOUBS, B.; VARDELLE, A.; MARIAUX, G.; THEMELIS, N. J.; FAUCHAIS, P. Modeling of Plasma Spraying of Two Powders. **Thermal Spray Technology**, v. 10, n. 1, p. 105–110, 2001.

DYKHUIZEN, R. C. Review of impact and solidification of molten thermal spray droplets. **Thermal Spray Technology**, v. 3, n. 4, p. 351–361, 1994.

ELLIOT, R. Columbium-oxygen system. **Transactions of American Society for Metals**, v. 52, 1960.

EMELYANOV, A. The thermal conductivity and diffusivity of transition metal carbides high temperatures. **High Temperature-High Pressure**, v. 26, p. 663–671, 1994.

ESTEBAN, P. G.; GORDO, E. Development of Fe–NbC cermet from powder obtained by self-propagating high temperature synthesis. **Powder Metallurgy**, v. 49, n. 2, p. 153–159, 2006.

FANICCHIA, F.; AXINTE, D. A.; KELL, J.; et al. Combustion Flame Spray of CoNiCrAlY & YSZ coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 315, p. 546–557, 2017.

FAUCHAIS, P.; MONTAVON, G.; BERTRAND, G. From powders to thermally sprayed coatings. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 19, n. 1-2, p. 56–80, 2010.

FAUCHAIS, P.; VARDELLE, A. Thermal sprayed coatings used against corrosion and corrosive wear. In: H. S. Jazi (Ed.); **Advanced Plasma Spray Applications**. p.3–39, 2012. In Tech.

FERNANDES, F. A. P.; GALLEGO, J.; PICON, C. A.; TREMILOSI FILHO, G.; CASTELETTI, L. C. Wear and corrosion of niobium carbide coated AISI 52100 bearing steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 279, p. 112–117, 2015.

FRANCO, E. **Desenvolvimento de cermets e recobrimentos a base de nióbio para aplicações em ferramentas**. 276 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Joinville, 2014.

FRANCO, E.; BONETTI, I.; TSIPAS, S. A.; ODÉRIZ, E. G.; COSTA, C. E. DA. Processing and analysis of FeNbC cermets. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 62, p. 29–36, 2017.

FST, Duiven: Flame Spray Technologies. Thermal Spray Technology. Disponível em: <<https://www.fst.nl/downloads/pdf/71/thermal-spray-technology.pdf>>. Acesso em 28 mai. 2018.

FUKUMOTO, M.; SHIIBA, M.; KAJI, H.; YASUI, T. Three-dimensional transition map of flattening behaviour in the thermal spray process. **Pure and Applied Chemistry**, v. 77, n. 2, p. 429–442, 2005.

GALVANI, E. T.; SIMOES, S.; BANOV, C. H. N.; ROSA, H. L.; CRUZ, E. B. Application of FeNbC as a hardfacing material using Laser Cladding. Proceedings of the International Symposium on Wear Resistant Alloys for the Mining and Processing Industry. **Anais...** . p.463–486, 2018.

GALVELE, J. R. Transport processes and the mechanism of pitting of metals. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 123, n. 4, p. 464–474, 1976.

GANG, J.; MORNIROLI, J. P.; GROSDIDIER, T. Nanostructures in thermal spray coatings. **Scripta Materialia**, v. 48, n. 12, p. 1599–1604, 2003.

GARGASAS, J.; GEDZEVICIUS, I.; POKHMURSKA, H.; et al. Wear and corrosion resistance of electric-arc coatings sprayed from powder wires of the stein-mesyfil series. **Materials Science**, v. 50, n. 6, p. 912–916, 2015.

GATEHOUSE, B. M.; WADSLEY, A. D. The crystal structure of the high temperature form of niobium pentoxide. **Acta Crystallographica**, v. 17, n. 12, p. 1545–1554, 1964. International Union of Crystallography.

GEE, M. G.; GANT, A.; ROEBUCK, B. Wear mechanisms in abrasion and erosion of WC/Co and related hardmetals. **Wear**, v. 263, n. 1–6, p. 137–148, 2007.

GÉRARD, B. Application of thermal spraying in the automobile industry. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 5, p. 2028–2031, 2006.

GHABCHI, A.; VARIS, T.; TURUNEN, E.; et al. Behavior of HVOF WC-10Co4Cr coatings with different carbide size in fine and coarse particle abrasion. Proceedings of the International Thermal Spray Conference. **Anais...** . v. 19, p.415–419, 2009.

GLOGOVIČ, Z.; ALAR, V.; KOŽUH, Z.; STOJANOVIČ, I.; KRALJ, S. Corrosion properties of thermal sprayed aluminium (TSA) coatings deposited by powder flame spraying. **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**, v. 42, n. 3, p. 224–228, 2011.

GODFREY, D. Diagnosis of wear mechanisms. In: M. B. Perterson; W. O. Winer (Eds.); **Wear Control Handbook**, 1980. New York: ASME.

GOLDSCHMIDT, H. J. New intermediate phases in the iron-niobium system. **Research**, v. 10, p. 289–291, 1957.

GOMES, M. N. V. **Desenvolvimento do compósito de Fe₃Al-k nanométrico em matriz de alumínio para revestimento depositado por aspersão térmica chama a pó**, 2016. 299 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Curitiba.

GORDO, E.; GÓMEZ, B.; RUIZ-NAVAS, E. M.; TORRALBA, J. M. Influence of milling parameters on the manufacturing of Fe-TiCN composite powders. **Journal of Materials**

Processing Technology, v. 162-163, p. 59–64, 2005.

GREWAL, H. S.; SINGH, H.; AGRAWAL, A. Microstructural and mechanical characterization of thermal sprayed nickel-alumina composite coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 216, p. 78–92, 2013.

GRÜNER, D. **Investigation of the nature of Laves Phases in the systems with transition metals**, 2007. Technische Universität Dresden. Disponível em: <<http://nbn-resolving.de/urn:>>. .

GUBERNAT, A. Pressureless sintering of single-phase tantalum carbide and niobium carbide. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 13-14, p. 2391–2398, 2013.

HAMDY, A. S. Electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behavior of some niobium bearing stainless steels in 3,5% NaCl. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 1, n. 2006, p. 171–180, 2006.

HAN, M. S.; WOO, Y. BIN; KO, S. C.; et al. Effects of thickness of Al thermal spray coating for STS 304. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 19, n. 4, p. 925–929, 2009.

HARDWICKE, C. U.; LAU, Y. C. Advances in thermal spray coatings for gas turbines and energy generation: A review. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 22, n. 5, p. 564–576, 2013.

HEBBALE, A. M.; SRINATH, M. S. Taguchi analysis on erosive wear behavior of cobalt based microwave cladding on stainless steel AISI-420. **Measurement: Journal of the International Measurement Confederation**, v. 99, p. 98–107, 2017.

HENDERSON, D. R. Statistics Overview. **Tantalum-niobium International Study Center**, , n. 164, p. 20–25, 2016.

HIATT, W. R.; HICKMOTT, T. W. Bistable switching in niobium oxide diodes. **Applied Physics Letters**, v. 6, n. 6, p. 106–108, 1965.

HIGUERA, V.; BELZUNCE, F. J.; CARRILES, A.; POVEDA, S. Influence of the thermal-spray procedure on the properties of a nickel-chromium coating. **Materials Science**, v. 37, p. 649–654, 2002.

HOLMBERG, K.; KIVIKYTÖ-REPONEN, P.; HÄRKISAARI, P.; VALTONEN, K.; ERDEMIR, A. Global energy consumption due to friction and wear in the mining industry. **Tribology International**, v. 115, n. February, p. 116–139, 2017.

HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A.; RONKAINEN, H. Coatings tribology—contact mechanisms and surface design. **Tribology International**, v. 31, n. 1-3, p. 107–120, 1998.

HOTOVY, I.; HURAN, J.; HASCİK, S.; LALINSKY, T. Reactively sputtered NbN Schottky contacts on GaAs and their thermal stability. **Vacuum**, v. 50, n. 3-4, p. 403–406, 1998.

- HOUDKOVÁ, Š.; ZAHÁLKA, F.; KAŠPAROVÁ, M.; BERGER, L. M. Comparative study of thermally sprayed coatings under different types of wear conditions for hard chromium replacement. **Tribology Letters**, v. 43, n. 2, p. 139–154, 2011.
- HUANG, S. G.; LI, L.; BIEST, O. VAN DER; VLEUGELS, J. Influence of WC addition on the microstructure and mechanical properties of NbC-Co cermets. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 430, n. 1-2, p. 158–164, 2007.
- HUANG, S. G.; VLEUGELS, J.; MOHRBACHER, H.; WOYDT, M. Densification and tribological profile of niobium oxide. **Wear**, v. 352-353, p. 65–71, 2016.
- HUANG, W. A thermodynamic evaluation of the Fe-Nb-C system. **Zeitschrift für Metallkunde**, v. 81, n. 6, p. 397–404, 1990.
- HUSSAINOVA, I.; ANTONOV, M. Assessment of cermets performance in erosive media. **Materials and Product Technology**, v. 28, n. 3-4, p. 361–376, 2007.
- HUTCHINGS, I. M. **Tribology - friction and wear of engineering materials**. London, 1992.
- IRVING, B.; KNIGHT, R.; SMITH, R. W. The HVOF process: the hottest topic in the thermal spray industry. **Welding Journal**, , n. July, p. 25–30, 1993.
- JANNINCK, R. F.; WHITMORE, D. H. Electrical conductivity and thermoelectric power of niobium dioxide. **Physics and Chemistry of Solids**, v. 27, n. 3, p. 1183–1187, 1966.
- JHANMIR, S. On the wear mechanisms and the wear equations. In: N. P. Suh; N. Saka (Eds.); **Fundamentals of Tribology**, 1980. Cambridge: MIT Press.
- JR. TUCKER, R. C. Thermal Spray Coatings. **Handbook Surface Engineering**, v. 5, p. 1446 – 1471, 1993.
- KAMAL, S.; FORGHANY, E.; ANDERSON, J. S. Reduction and polymorphic transformation of B-Nb205. **Chemical Society, Dalton Transactions**, v. 0, n. 1, p. 255–261, 1981.
- KATTNER, U.; BURTON, B. ASM Handbook. **Alloy Phase Diagrams - v.3**. p.77, 1992. Ohio: ASM International.
- KHAN, A. N.; LU, J. Manipulation of air plasma spraying parameters for the production of ceramic coatings. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, n. 5, p. 2508–2514, 2009.
- KIM, B.; WOO, K.; YOON, J.; DOH, J.; SHON, I. Mechanical properties and rapid consolidation of binderless niobium carbide. **Alloys and Compounds**, v. 481, n. 1-2, p. 573–576, 2009.
- KIM, H. J.; HWANG, S. Y.; LEE, C. H.; JUVANON, P. Assessment of wear performance of flame sprayed and fused Ni-based coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 172, n. 2-3, p. 262–269, 2003.

KIMURA, S. Phase equilibria in the system NbO₂ – Nb₂O₅: phase relations at 1300 and 1400 °C and related thermodynamic treatment. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 6, p. 438–449, 1973.

KLAASEN, H.; KÜBARSEPP, J. Abrasive wear performance of carbide composites. **Wear**, v. 261, n. 5-6, p. 520–526, 2006.

KNOTEK, O.; LOHAGE, P.; REIMANN, H. Nickel-based wear resistant coatings by vacuum melting. **Thin Solid Films**, v. 108, p. 449–458, 1983.

KOROPCHAK, J. A.; ROYCHOWDHURY, S. B. Evidence for Aerosol Ionic Redistribution within Aerosols Produced by Chrome Electroplating. **Environmental Science and Technology**, v. 24, n. 12, p. 1861–1863, 1990.

KRAMER, B. M. Requirements for wear-resistant coatings. **Thin solid films**, v. 108, p. 117–125, 1983.

KUBASCHEWSKI, O.; HOPKINS, B. E. **Niobium, tantalum, molybdenum and tungsten**. New York: Elsevier Publishing Company, 1961.

KUMARI, K.; ANAND, K.; BELLACCI, M.; GIANNOZZI, M. Effect of microstructure on abrasive wear behavior of thermally sprayed WC-10Co-4Cr coatings. **Wear**, v. 268, n. 11-12, p. 1309–1319, 2010.

KURODA, S.; FUKUSHIMA, T.; SASAKI, M.; KODAMA, T. Microstructure and corrosion resistance of HVOF sprayed 316L stainless steel and Hastelloy C coatings. **Materials Transactions**, v. 43, n. 12, p. 3177–3183, 2002.

LEE, J. BIN; SHIN, D. H.; MOON, J. H.; LEE, S. H. Effect of flame spray distance on the adhesive characteristics of Ni - 20 mass % Cr layers on SCM415 substrates. **Materials Transactions**, v. 53, n. 11, p. 2043–2048, 2012.

LEIGH, S. H.; BERNDT, C. C. Evaluation of off-angle thermal spray. **Journal Surface and Coatings Technology**, v. 89, n. 3, p. 213–224, 1997.

LI, C. J.; YANG, G. J. Relationships between feedstock structure, particle parameter, coating deposition, microstructure and properties for thermally sprayed conventional and nanostructured WC-Co. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 39, p. 2–17, 2013.

LIMA, C. C.; TREVISAN, R. **Aspersão térmica: fundamentos e aplicação**. São Paulo: Artliber, 2007.

LIMA, L. M. F. G. DE. **Estudo da evolução da textura, da microtextura e da recristalização, após baixos graus de deformação a frio, em dois aços ferríticos com baixo teor de carbono**, 2005. 123p. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) - Universidade de São Paulo, São Paulo.

LIMA, R. S.; KRUGER, S. E.; MARPLE, B. R. Towards engineering isotropic behaviour of

mechanical properties in thermally sprayed ceramic coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 15, p. 3643–3652, 2008.

LIN, C. M.; YEN, S. H.; SU, C. Y. Measurement and optimization of atmospheric plasma sprayed CoMoCrSi coatings parameters on Ti-6Al-4V substrates affecting microstructural and properties using hybrid abductor induction mechanism. **Measurement: Journal of the International Measurement Confederation**, v. 94, p. 157–167, 2016.

LING, H.; KOLSKI, T. Niobium solid electrolyte capacitors. **Electrochemical Society**, v. 109, n. 1, p. 69–70, 1962.

LOVELOCK, H.; RICHTER, P.; BENSON, J.; YOUNG, P. Parameter study of HP/HVOF deposited WC-Co coatings. **ASM International**, v. 7, p. 97–107, 1998.

LUDEMA, K. C. **Friction, wear, lubrication: a textbook in tribology**. Boca Raton: CRC Press LLC, 1996.

LYPHOUT, C.; NYLEN, P.; ÖSTERGREN, L. G. Adhesion strength of HVOF sprayed IN718 coatings. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 21, n. 1, p. 86–95, 2012.

MAJUMDAR, S.; SENGUPTA, P.; KALE, G. B.; SHARMA, I. G. Development of multilayer oxidation resistant coating on niobium and tantalum. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 3713–3718, 2006.

MARTINELLI, A. E.; PAULO, D. S. A.; NASCIMENTO, R. M.; et al. Dilatometric behavior and microstructure of sintered Fe-NbC and Fe-TaC composites. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 1, p. 314–319, 2007.

MARUCCO, J. F. Thermodynamic study of the system NbO₂-Nb₂O₅ at high temperature. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 10, n. 3, p. 211–218, 1974.

MASSALSKI, T. B.; OKAMOTO, H.; SUBRAMANIAN, P.; KACPRZAK, L. **Binary alloy phase diagram. Vol. 2**. 2nd ed. Ohio: ASM International: Materials Park, 1990.

MASSIH, A. R.; PEREZ, R. J. Thermodynamic evaluation of Nb-O system. **Quantum Technologies AB**, v. 2, n. 5, p. 1–31, 2006.

MATEJICEK, J.; SAMPATH, S.; GILMORE, D.; NEISER, R. In situ measurement of residual stresses and elastic moduli in thermal sprayed coatings part 2: Processing effects on properties of Mo coatings. **Acta Materialia**, v. 51, n. 3, p. 873–885, 2003.

MATSUI, T.; NAITO, K. Thermodynamic study of niobium oxides with O/Nb ratios from 2.47 to 2.50 using a high-temperature galvanic cell. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 59, n. 2, p. 228–236, 1985.

MELLALI, M.; GRIMAUD, A.; LEGER, A. C.; FAUCHAIS, P.; LU, J. Alumina grit blasting parameters for surface preparation in the plasma spraying operation. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 6, n. 2, p. 217–227, 1997.

MESQUITA, R. A.; SCHUH, C. A. Tool steel coatings based on niobium carbide and

carbonitride compounds. **Surface and Coatings Technology**, v. 207, p. 472–479, 2012.

MEZARI, R.; PEREIRA, R.; SOUSA, F.; WEINGAERTNER, W.; FREDEL, M. Wear mechanism and morphologic space in ceramic honing process. **Wear**, v. 362-363, p. 33–38, 2016.

MIGUEL, J. M.; GUILMANY, J. M.; VIZCAINO, S. Tribological study of NiCrBSi coating obtained by different processes. **Tribology International**, v. 36, n. 3, p. 181–187, 2003.

MISRA, A.; FINNIE, I. A classification of three-body abrasive wear and design of a new tester. **Wear**, v. 60, p. 111–121, 1980.

MOHRBACHER, H. Niobium alloying in grey cast iron for vehicle brake discs. AIST Steel Properties & Applications Conference Proceedings Combined with MS&T'11 Materials Science and Technology. **Anais...** . p.434–445, 2011.

NAHVI, S. M.; SHIPWAY, P. H.; MCCARTNEY, D. G. Particle motion and modes of wear in the dry sand-rubber wheel abrasion test. **Wear**, v. 267, n. 11, p. 2083–2091, 2009.

NAITO, K.; KAMEGASHIRA, N.; SASAKI, N. Phase equilibria in the system between NbO₂ and Nb₂O₅ at high temperatures. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 35, n. 3, p. 305–311, 1980.

NAITO, K.; MATSUI, T. Review on phase equilibria and defect structures in the niobium oxygen system. **Solid State Ionics**, v. 12, n. 1984, p. 125–134, 1984.

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, v. 80, p. 1–37, 2016.
NYLÉN, T. Niobium in cast iron. Proceeding of International Symposium Niobium Science and Technology. **Anais...** . p.1063–1080, 2001.

OERLIKON METCO, Switzerland: Oerlikon Metco AG. Material product data sheet cobalt chromium (nickel) tungsten carbon alloy powders. Disponível em:
<<http://https://www.oerlikon.com/metco/en/resources/safety-datasheets/>>. Acesso em 20 ago. 2018.

OKAMOTO, H. Fe-Nb (iron niobium). **Phase Equilibria**, v. 14, n. 5, p. 650–652, 1993.

OKSA, M.; TURUNEN, E.; SUHONEN, T.; VARIS, T.; HANNULA, S.-P. Optimization and characterization of high velocity oxy-fuel sprayed coatings: techniques, materials, and applications. **Coatings**, v. 1, n. 2, p. 17–52, 2011.

OLIVEIRA, C. K. N.; MUÑOZ RIOFANO, R. M.; CASTELETTI, L. C. Micro-abrasive wear test of niobium carbide layers produced on AISI H13 and M2 steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 16-17, p. 5140–5144, 2006.

ORJUELA, A. G.; RINCÓN, R.; OLAYA, J. J. Corrosion resistance of niobium carbide coatings produced on AISI 1045 steel via thermo-reactive diffusion deposition. **Surface and**

Coatings Technology, v. 259, p. 667–675, 2014.

ÖZDEMIRLER, D.; GÜNDÜZ, S.; ERDEN, M. A. Influence of NbC addition on the sintering behaviour of medium carbon PM steels. **Metals**, v. 7, n. 4, 2017.

PALATHAI, T.; THARAJAK, J.; SOMBATSOMPOP, N. Hardness, adhesion index and microstructure of PEEK coating on Al or Fe substrate by LVOF flame spray. **Materials Science and Engineering A**, v. 485, n. 1-2, p. 66–73, 2008.

PAPYRIN, A.; KOSAREV, V.; KLINKOV, S.; ALKHIMOV, A.; FOMIN, V. **Cold Spray Technology**. Albuquerque: Elsevier Science, 2006.

PAREDES, R. S. C. **Estudo de revestimentos de alumínio depositados por três processos de aspersão térmica para a proteção do aço contra a corrosão marinha** Tese, 1998. 266 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Florianópolis,.

PAREDES, R. S. C.; AMICO, S. C.; D'OLIVEIRA, A. S. C. M. The effect of roughness and pre-heating of the substrate on the morphology of aluminium coatings deposited by thermal spraying. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 9, p. 3049–3055, 2006.

PAUL, E.; SWARTZENDRUBER, L. J. ASM Handbook. **Alloy Phase Diagrams - v.3**. p.231, 1992. Ohio: ASM International.

PAWLOWSKI, L. **The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings**. Second ed. Chichester, West Sussex: John Wiley & Sons, 2008.

PEREIRA JUNIOR, R. F. Nióbio. Disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3976>. Acesso em: 8/5/2018.

PETROBRAS N 2568. **Revestimentos Metálicos por Aspersão Térmica**. Rio de Janeiro, 2011.

PICAS, J. A.; FORN, A.; MATTHÄUS, G. HVOF coatings as an alternative to hard chrome for pistons and valves. **Wear**, v. 261, n. 5-6, p. 477–484, 2006.

POMBO, R. R. M. H.; PAREDES, R. S. C.; WIDO, S. H.; CALIXTO, A. Comparison of aluminum coatings deposited by flame spray and by electric arc spray. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 1, p. 172–179, 2007.

PRAVEEN, A. S.; SARANGAN, J.; SURESH, S.; CHANNABASAPPA, B. H. Optimization and erosion wear response of NiCrSiB/WC-Co HVOF coating using Taguchi method. **Ceramics International**, v. 42, n. 1, p. 1094–1104, 2016.

QIU, Y.; SMYTH, D.; KIMMEL, J. The stabilization of niobium-based solid electrolyte capacitors. **Active and Passive Electronic Components**, v. 25, n. 2, p. 201–209, 2002.

RABINOWICZ, E. **Friction and wear of materials**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1995.

RAMAN, A. Structural study of niobium-iron alloys. **Proceedings of the Indian Academy of Science, Section A**, v. 65, n. 4, p. 256–264, 1967.

REDJDAL, O.; ZAID, B.; TABTI, M. S.; HENDA, K.; LACAZE, P. C. Characterization of thermal flame sprayed coatings prepared from FeCr mechanically milled powder. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 213, n. 5, p. 779–790, 2013.

RODRIGUEZ, R. M. H. P. **Formação de óxidos nos revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica** Tese, 2003. 121 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Paraná. Programa Interdisciplinar de Pós- Graduação em Engenharia, na Área de Engenharia e Ciência dos Materiais, Curitiba.

SÁ BRITO, V. R. S.; BASTOS, I. N.; COSTA, H. R. M. Corrosion resistance and characterization of metallic coatings deposited by thermal spray on carbon steel. **Materials and Design**, v. 41, p. 282–288, 2012.

SABER-SAMANDARI, S.; BERNDT, C. C. IFTHSE Global 21: heat treatment and surface engineering in the twenty-first century Part 10 – Thermal spray coatings: a technology review. **International Heat Treatment and Surface Engineering**, v. 4, n. 1, p. 7–13, 2010.

SAINT-GOBAIN. Courbevoie: Saint-Gobain S.A., 2018. Thermal spray procedure. Disponível em: <<http://docplayer.net/29504463-Thermal-spray-procedure-flame-spraying.html>>. Acesso em 23 mai. 2018.

SAMPATH, S.; JIANG, X. Y. Splat formation and microstructure development during plasma spraying: deposition temperature effects. **Materials Science and Engineering: A**, v. 304-306, p. 144–150, 2001.

SAREMI, M.; VALEFI, Z. The effects of spray parameters on the microstructure and thermal stability of thermal barrier coatings formed by solution precursor flame spray (spfs). **Surface and Coatings Technology**, v. 220, p. 44–51, 2013.

SARUKI, K.; HOTTA, S.; FUJITA, H.; ARAI, T. Fatigue strength of steels with thin. **Thin solid films**, v. 181, n. 1-2, p. 383–395, 1989.

SCHÄFER, H.; GRUEHN, R.; SCHULTE, F. The modifications of niobium pentoxide. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 5, n. 1, p. 40–52, 1966.

SCHWARTZ, N.; GRESH, M.; KARLIK, S. Niobium solid electrolytic capacitors. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 108, n. 8, p. 750–758, 1961.

SEN, S.; SEN, U. Sliding wear behavior of niobium carbide coated AISI 1040 steel. **Wear**, v. 264, n. 3-4, p. 219–225, 2008.

SEN, U. Wear properties of niobium carbide coatings performed by pack method on AISI 1040 steel. **Thin Solid Films**, v. 483, n. 1-2, p. 152–157, 2005.

SEO, O.; KANG, S.; LAVERNIA, E. J. Growth inhibition of nano WC particles in WC-Co alloys during liquid-phase sintering. **Materials Transactions**, v. 44, n. 11, p. 2339–2345,

2003.

SHAH, S. J. A.; HENEIN, H.; IVEY, D. G. Microstructural evolution and characterization of a ferroniobium alloy. **Emerging Materials Research**, v. 2, p. 79–89, 2013.

SILVESTRONI, L.; SCITI, D.; ESPOSITO, L.; GLAESER, A. M. Joining of ultra-refractory carbides. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 16, p. 4469–4479, 2012.

SLESAZECK, S.; MÄHNE, H.; WYLEZICH, H.; et al. Physical model of threshold switching in NbO₂ based memristors. **RSC Adv.**, v. 5, n. 124, p. 318–322, 2015.

SOUSA, F.; SEEWIG, J.; CHIAMULERA, C. C.; ALARCON, O. E.; WEINGÄRTNER, W. L. Evolution of wear on the abrasive tool during the polishing of porcelain tile using morphological space. **Advanced Materials Research**, v. 906, p. 293–302, 2014.

SOUZA JR, J. G. **Revestimento à base de nióbio e nióbio-ferro obtido por aspensão térmica hipersônica sobre aço API 5L X70**, 2012. 93 p. Dissertação. (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, 2011.

SRIKANTH, S.; PETRIC, A. A thermodynamic evaluation of the Fe-Nb system. **Zeitschrift für Metallkunde**, v. 85, n. 3, p. 164–170, 1994.

SRIVATSAN, T. S.; LAVERNIA, E. J. Use of spray techniques to synthesize particulate-reinforced metal-matrix composites. **Journal of Materials Science**, v. 27, n. 22, p. 5965–5981, 1992.

STERN, M.; GEARY, A. L. Electrochemical polarization I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 104, n. 9, p. 56–63, 1957.

STRAFFORD, K. N.; SMART, R. S. C.; SARE, I.; SUBRAMANIAN, C. **Surface engineering processes and applications**. Pennsylvania: Technomic Publishing Company, Inc, 1995.

STRATFORD, K. N.; SUBRAMANIAN, C. Surface engineering: an enabling technology for manufacturing industry. **Materials Processing Technology**, v. 53, p. 393–403, 1995.

SU, Y. L.; CHEN, K. Y. The influence of niobium, chromium, molybdenum and carbon on the sliding wear behavior of nickel-base hardfacing alloys. **Wear**, v. 209, n. 1-2, p. 160–170, 1997.

SUBRAMANIAN, C.; STRAFFORD, K. N.; WILKS, T. P.; WARD, L. P. On the design of coating systems: Metallurgical and other considerations. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 56, n. 1-4, p. 385–397, 1996.

SUBRAMANIAN, R.; SCHNEIBEL, J. H.; ALEXANDER, K. B.; PLUCKNETT, K. P. Iron aluminide-titanium carbide composites by pressureless melt infiltration - Microstructure and mechanical properties. **Scripta Materialia**, v. 35, n. 5, p. 583–588, 1996.

SUCHARSKI, G. B. **Deposição de revestimentos tipo barreira térmica por aspensão**

térmica, 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2012.

SUCHARSKI, G. B. **Estudo da erosão por cavitação sobre diferentes morfologias de revestimento de FeMnCrSiB aplicados por aspersão térmica chama FS e HVOF com tratamento shot peening**, 2016. 146 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Curitiba.

SUCHARSKI, G. B.; GERALDO, A.; PUKASIEWICZ, M.; VÁZ, R. F. Optimization of the Deposition Parameters of HVOF FeMnCrSi + Ni + B Thermally Sprayed Coatings. **Soldagem e Inspeção**, v. 20, n. 2, p. 238–252, 2015.

SUCHARSKI, G. B.; PAREDES, R. S. C.; PUKASIEWICZ, A. G. M.; VAZ, R. F. Shot peening effect on the morphology and roughness of HVOF coatings. Proceedings of the International Thermal Spray Conference. **Anais...** . v. 2, p.856–862, 2015. California, USA.

SULZER METCO. An Introduction to Thermal Spray. Disponível em: <https://www.upc.edu/sct/es/documents_equipment/d_324_id-804-2.pdf>. Acesso em: 25/2/2019.

SULZER METCO, Wohlen: Sulzer Metco AG. An introduction to thermal spray. Disponível em: <https://www.upc.edu/sct/es/documents_equipment/d_324_id-804-2.pdf>. Acesso em 24 mai. 2018.

SUSTARSIC, B.; JENIKOA, M.; GODECA, M.; KOSEC, L. Microstructural investigation of NbC-doped vacuum-sintered tool-steel-based composites. **Vaccum**, v. 71, n. 1-2, p. 77–82, 2003.

TAKEYAMA, M.; GOMI, N.; MORITA, S.; MATSUO, T. Phase equilibria and lattice parameters of Fe₂Nb Laves phase in Fe-Ni-Nb ternary system at elevated temperatures. **Materials Research Society Symposia Proceedings**, v. 842, p. 461–466, 2005.

THIEM, P. G.; CHORNYI, A.; SMIRNOV, I. V.; KRÜGER, M. Comparison of microstructure and adhesion strength of plasma, flame and high velocity oxy-fuel sprayed coatings from an iron aluminide powder. **Surface and Coatings Technology**, v. 324, p. 498–508, 2017.

TOFFOLON, C.; SERVANT, C. Thermodynamic assessment of the Fe-Nb system. **CALPHAD**, v. 24, n. 2, p. 97–112, 2000.

UYULGAN, B.; DOKUMACI, E.; CELIK, E.; et al. Wear behaviour of thermal flame sprayed FeCr coatings on plain carbon steel substrate. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 190, n. 1-3, p. 204–210, 2007.

VACKEL, A.; DWIVEDI, G.; SAMPATH, S. Structurally integrated, damage-tolerant, thermal spray coatings. **the Minerals, Metals & Materials Society**, v. 67, n. 7, p. 1540–1553, 2015.

VARAVALLO, R.; MANFRINATO, M. D.; ROSSINO, L.; MALUF, O.; CAMARGO, F. Adhesion of Thermally Sprayed Metallic Coating. **Journal of ASTM International**, v. 9, n. 2, p. 559–573, 2012.

VARDELLE, A.; MOREAU, C.; AKEDO, J.; et al. The 2016 thermal spray roadmap. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 25, n. 8, p. 1376–1440, 2016.

VARDELLE, A.; THEMELIS, N. J.; DUSSOUBS, B.; VARDELLE, M.; FAUCHAIS, P. Transport and chemical rate phenomena in plasma spray. **High Temperatura Material Processes**, v. 1, n. 3, p. 295–313, 1997.

VEDULA, K. FeAl and Fe₃Al. In: J. H. Westbrook; R. L. Fleischer (Eds.); **Intermetallic Compounds: Structural applications of intermetallic compounds. Vol 3**, 2000. John Wiley & Sons Ltd.

VOSS, S.; PALM, M.; STEIN, F.; RAABE, D. Phase equilibria in the Fe-Nb system. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 32, n. 2, p. 97–104, 2011.

WEN, Z. H.; BAI, Y.; YANG, J. F.; HUANG, J.; ZHANG, L. Effect of vacuum remelting on microstructure and wear resistance of NiCrMoY coatings deposited by supersonic atmospheric plasma spraying. **Surface and Coatings Technology**, v. 281, p. 62–67, 2015.

WHITEHOUSE, D. **Handbook of surface and nanometrology**. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 2011.

WOOD, R. J. K. Tribology of thermal sprayed WC-Co coatings. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 28, n. 1, p. 82–94, 2010.

WOYDT, M.; MOHRBACHER, H. Friction and wear of binder-less niobium carbide. **Wear**, v. 306, n. 1-2, p. 126–130, 2013.

WOYDT, M.; MOHRBACHER, H. The use of niobium carbide (NbC) as cutting tools and for wear resistant tribosystems. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 49, n. 1, p. 212–218, 2015.

WOYDT, M.; MOHRBACHER, H.; VLEUGELS, J.; HUANG, S. Niobium carbide for wear protection – tailoring its properties by processing and stoichiometry. **Metal Powder Report**, v. 71, n. 4, 2016.

XU, B.; ZHU, Z.; MA, S.; ZHANG, W.; LIU, W. Sliding wear behavior of Fe-Al and Fe-Al/WC coatings prepared by high velocity arc spraying. **Wear**, v. 257, n. 11, p. 1089–1095, 2004.

YADAV, A. K.; ARORA, N.; DWIVEDI, D. K. On microstructure, hardness and wear behaviour of flame sprayed Co base alloy coating deposited on mild steel. **Surface Engineering**, v. 22, n. 5, p. 331–337, 2006.

YANG, K.; FUKUMOTO, M.; YASUI, T.; YAMADA, M. Study of substrate preheating on flattening behavior of thermal-sprayed copper particles. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 19, n. 6, p. 1195–1205, 2010.

YANG, Y. C.; ZHANG, J.; LIN, K. Y.; SUN, P. K.; TSENG, H. C. Influence of feedstocks on processes and microstructure of flame-sprayed SOFC anode. **Ceramics International**, v. 43, p. 723–728, 2017. Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l.

ZELAYA BEJARANO, J.; GAMA, S.; RIBEIRO, C. A.; EFFENBERG, G. On the existence of the Fe₂Nb₃ phase in the Fe-Nb system. **Zeitschrift für Metallkunde**, v. 82, n. 8, p. 615–620, 1991.

ZELAYA BEJARANO, J.; GAMA, S.; RIBEIRO, C. A.; EFFENBERG, G. The iron-niobium phase diagram. **Zeitschrift für Metallkunde**, v. 84, n. 3, p. 160–164, 1993.

ZHANG, L.; SUN, D.; YU, H. Effect of niobium on the microstructure and wear resistance of iron-based alloy coating produced by plasma cladding. **Materials Science and Engineering**, v. 490, p. 57–61, 2008.

ZHAO, K.; LOU, L. H.; MA, Y. H.; HU, Z. Q. Effect of minor niobium addition on microstructure of a nickel-base directionally solidified superalloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 476, n. 1-2, p. 372–377, 2008.

ZHAO, W. M.; WANG, Y.; DONG, L. X.; WU, K. Y.; XUE, J. Corrosion mechanism of NiCrBSi coatings deposited by HVOF. **Surface and Coatings Technology**, v. 190, n. 2-3, p. 293–298, 2005.

ZOITA, C. N.; BRAIC, L.; KISS, A.; BRAIC, M. Characterization of NbC coatings deposited by magnetron sputtering method. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 12-13, p. 2002–2005, 2010.

ZUMGAHR, K. H. **Microstructure and wear of materials**. Amsterdam: Elsevier, 1987.

ZUMGAHR, K. H. Wear by hard particles. **Tribology International**, v. 31, n. 10, p. 587–596, 1998.

ANEXO I

| Elemento | | Análise |
|----------|----|---------|
| % | Al | 3.92 |
| % | C | 6.51 |
| % | Ta | <0,100 |
| ppm | Ti | 489 |
| % | Fe | 43.3 |
| % | Si | 0.80 |
| % | Nb | 40.2 |
| % | Pb | <0,100 |
| % | S | 0.03 |


COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO

Córrego da Mata S/N - C.P.08 - Araxá - Minas Gerais - CEP: 38.183-970 - Brasil

Fone: (55-34) 3669-3000 - Fax: (55-34) 3669-3300

| | | | |
|---|--|-------------------|--------------------|
| CERTIFICADO DE ANÁLISE | | LOTE AD - 6334 | DATA 25/06/03 |
| PRODUTO FeNbC (< 1mm) | | GRANULOMETRIA: -- | PESO(kg) 5,0 Kg |
| CLIENTE Universidade do Estado de Santa Catarina | | EMBALAGEM 1:1 | |

Aprovado por:

 Leandro Oliveira Lima
Químico

ANEXO II


Certificado de Análise / Certificate of Analysis / Certificado de Análisis

 Certificado de Análise Autenticado Eletronicamente
 Certificate of Analysis Authenticated by Software
 Certificado de Análisis Autenticado Eletronicamente

Aprovado / Approved / Aprobado
Numero do Certificado: 62219/2015 -1.0
Data / Date / Fecha: 26/06/2015 21:39:44

Lote / Batch Number: F5404409
Validade / Validity / Validez: Indeterminado

Produto / Product / Producto:

 Oxido de Alumínio Fundido Marrom
 Brown Fused Aluminum Oxide
 Óxido de Alumínio Marrón

Nome Reduzido / Brand Name / Denominación: TB

Granulometria / Grit Size / Granulometria: R 20 (ANSI/FEPA)

**Análise Granulométrica / Grit Size Analysis / Análise Granulométrica /
 Análise Física/ Physical Analysis/ Análisis Física**

| #ASTM(mm) | MIN | RESULTADO/RESULT | MAX | UNIDADE |
|--|------|------------------|------|-------------------|
| 12 (1.7) | 0 | 0 | 0 | % |
| 16 (1.18) | 0 | 11,7 | 20 | % |
| 18 (1.0) | 45 | 61,4 | 100 | % |
| +20 (+0.85) | 70 | 84,4 | 100 | % |
| 25 (0.71) | 0 | 3,1 | 100 | % |
| -25 (-0.71) | 0 | 0,8 | 3 | % |
| Densidade/Bulk Density/Densidad (g/cm ³) | 1,75 | 1,753 | 1,85 | g/cm ³ |

 ANSI B74.12 2012 / FEPA 42-1: R2006
 Bulk Density - FEPA 44 -1: 2006 (Macrogrits)

**Análise Química / Chemical Analysis / Análisis Química/
 Resultado Representativo Diário / Daily Representative Result / Resultado Representativo Diário**

| | RESULTADO/RESULT | UNIDADE |
|------------------------------------|------------------|---------|
| TiO ₂ | 1,85 | % |
| SiO ₂ | 1,05 | % |
| Fe ₂ O ₃ | 0,99 | % |
| CaO | 0,25 | % |
| MgO | 0,22 | % |
| Na ₂ O | 0 | % |
| K ₂ O | 0,08 | % |
| Al ₂ O ₃ (D) | 95,56 | % |

ISO 12677 - 2011 (XRF)

Observação / Notes / Nota:


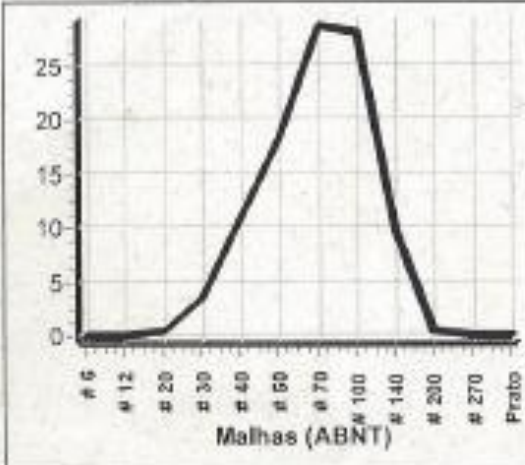
N.F 75011 - QUANTIDADE 625 KG

Sérgio Luis D'Amálio

Coordenador de Controle de Qualidade/ Quality Control Coordinator/Coordinador de Calidad de Control.

CRQ 04420496 - IV

ANEXO III

|  | | | <h2>Certificado de Análises</h2> | | Teste No: 75098 |
|---|---|---|--|---------|----------------------------------|
| Rod. BR 101 - Km 65, ao lado - Araquari-SC - CEP 89245-000 - Fone: (47) 3452-0245 | | | | | |
| Peso inicial (g): 50 Peso final (g): 50 | Argila (AFS) 0,18 | Módulo de finura (AFS) 55,702 |  | | |
| Coeficiente de distribuição (%) 74,89 | Teor de finos (%) 0,44 | Umidade (%) < 0,10 | | | |
| Teor de SiO ₂ (%) > 99 | pH 6,97 | VDA (ml) 4,3 | | | |
| ABNT | Peso (g) | Retensão (%) | Coeficiente | Produto | |
| # 6 | 0 | 0 | 3 | 0 | |
| # 12 | 0 | 0 | 5 | 0 | |
| # 20 | 0,24 | 0,48 | 10 | 4,8 | |
| # 30 | 1,73 | 3,46 | 20 | 69,2 | |
| # 40 | 5,44 | 10,88 | 30 | 326,4 | |
| # 50 | 9,1 | 18,2 | 40 | 728 | |
| # 70 | 14,32 | 28,64 | 50 | 1432 | |
| # 100 | 14,03 | 28,06 | 70 | 1964,2 | |
| # 140 | 4,92 | 9,84 | 100 | 984 | |
| # 200 | 0,22 | 0,44 | 140 | 61,6 | |
| # 270 | 0 | 0 | 200 | 0 | |
| Prato | 0 | 0 | 300 | 0 | |
| Totais: | 50 | 100 | | 5570,2 | |
| Emissão 28/06/2017 | Supervisor Nilson Pereira Junior Técnico Metalúrgico CRQ 12401696-13ª. Reg. | | Analista Gilmar Meurer | | |
| Núm. nota fiscal 43922 | | | | | |
| Empresa solicitante GRANACO FUNDICAO LTDA | | | | | |
| Observações: Lote 02/05 - 50/60 | | | | | |

APÊNDICE I

Tabela 20 - Cartas empregadas para análise de picos de DRX

| Fe ₃ AlC | Fe ₃ Al | FeNb ₂ O ₆ | Nb ₂ O ₅ | NbC | Fe α | Fase |
|--|--------------------|----------------------------------|--------------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|
| Cúbica | Cúbica | Tetragonal | Hexagonal | Cúbica de face centrada | Cúbica de face centrada | Estrutura cristalina |
| JCPDS COD (Crystallography open database) | | | | | | |
| 01-089-3193 | 00-050-0955 | 00-077-1290 | 00-007-0061 | 00-038-1364 | 00-006-0696 | N° Carta |
| 3,7800 | 5,8152 | 4,7270 | 3,6070 | 4,4698 | 2,8664 | Parâmetro de rede – a (Å) |
| 3,7800 | 5,8152 | 4,7270 | 3,6070 | 4,4698 | 2,8664 | Parâmetro de rede – b (Å) |
| 3,7800 | 5,8152 | 9,2160 | 3,9250 | 4,4698 | 2,8664 | Parâmetro de rede – c (Å) |
| 221 | 225 | 113 | 55 | 225 | 229 | N° Grupo Espacial |

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

APÊNDICE II

Análise estatística dos resultados do teor de óxido no revestimento

Como forma de validar a influência dos fatores de controle foram realizados testes estatísticos, para tanto foi usado a ANOVA e o teste de comparação de valores médios dos resultados, pelo método de Tukey. A ANOVA as seguintes hipóteses foram definidas e testadas:

- H₀₁ - Granulometria não é significativo;
- H₁₁ - Granulometria é significativo;
- H₀₂ - Distância de aspersão não é significativo;
- H₁₂ - Distância de aspersão é significativo;
- H₀₃ - Taxa de alimentação não é significativo;
- H₁₃ - Taxa de alimentação é significativo;
- H₀₄ - Preaquecimento não é significativo;
- H₁₄ - Preaquecimento é significativo.

Segundo a análise de variância para um intervalo de confiança de 90% os fatores de controle que apresentam a função Valor-P inferior a 0,1 são considerados estatisticamente significativos, desta forma as hipóteses H₀₁, H₀₃ e H₀₄ são rejeitadas. Portanto, de acordo com os resultados dispostos na Tabela 21 apenas o fator de controle distância de aspersão não exerce influência significativa sobre a fração de óxido formado no revestimento.

Tabela 21 - ANOVA da fração de óxido para os fatores de controle

| Fatores de controle | G.L. | Soma dos quadrados | Quadrados médios | Valor-F | Valor-P* |
|-----------------------|------|--------------------|------------------|---------|----------|
| Granulometria | 2 | 27,041 | 13,5203 | 20,90 | 0,000 |
| Distância de aspersão | 2 | 2,229 | 1,1143 | 1,72 | 0,190 |
| Taxa de alimentação | 2 | 8,309 | 4,1523 | 6,42 | 0,004 |
| Preaquecimento | 2 | 135,024 | 67,5120 | 104,34 | 0,000 |
| Erro Residual | 45 | 29,116 | 0,6470 | | |
| Total | 53 | 201,718 | | | |

*Sendo o nível de significância de 90%, para valor-P menor que 0,01 é rejeitada a hipótese H₀.
Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

A Tabela 22 demonstra este ranqueamento proposto sobre as médias dos efeitos principais da fração de óxido. Nesta foi observado que o fator preaquecimento mostrou-se o

mais influente dentre todos, em relação a formação de óxido no revestimento, sendo que o fator distância de aspersão apresentou a menor influência.

Tabela 22 - Ranqueamento da influência dos fatores de controle para fração de óxidos

| Nível | Granulometria | Distância de aspersão | Taxa de alimentação | Preaquecimento |
|--------|---------------|-----------------------|---------------------|----------------|
| 1 | 9,082 | 8,351 | 8,096 | 10,277 |
| 2 | 7,620 | 7,860 | 8,556 | 7,359 |
| 3 | 7,545 | 8,037 | 7,596 | 6,612 |
| Delta | 1,537 | 0,491 | 0,961 | 3,665 |
| Ranque | 2 | 4 | 3 | 1 |

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

As setas mostradas na Tabela 23, que apresenta os resultados do teste de comparação pelo método de Tukey, para um intervalo de confiança de 90%, apontam o nível que representa a condição que conduz a um menor teor de óxidos para cada fator de controle. Os resultados obtidos em relação ao fator de controle distância de aspersão neste teste de comparação definem que independente do nível investigado o revestimento produzido não apresenta diferença significativa em termos de fração percentual de óxidos interlamelares.

Tabela 23 - Teste de comparação para fração de óxido pelo método Tukey

| Fator de controle | Nível | | Média (%) | Agrupamento | |
|---------------------------------------|-------|--------|-----------|-------------|---|
| Granulometria (μm) | 1 | -53 | 9,08222 | A | |
| | 2 | -75 | 7,62000 | B | ← |
| | 3 | +53-75 | 7,54500 | B | ← |
| Distância de aspersão (mm) | 1 | 150 | 8,35111 | A | ← |
| | 2 | 200 | 7,86000 | A | ← |
| | 3 | 250 | 8,03611 | A | ← |
| Taxa de alimentação (g/min) | 1 | 40 | 8,09556 | A | |
| | 2 | 50 | 8,55611 | A | |
| | 3 | 60 | 7,59556 | B | ← |
| Preaquecimento ($^{\circ}\text{C}$) | 1 | 50 | 10,2767 | A | |
| | 2 | 150 | 7,35890 | B | |
| | 3 | 250 | 6,61170 | C | ← |

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Na Tabela 23 os níveis que não compartilham a letra são significativamente diferentes, portanto, em relação ao fator granulometria, o nível 1 foi significativamente diferente em relação aos níveis 2 e 3, contudo pó com granulometria de $-75 \mu\text{m}$ e $+53-75\mu\text{m}$ não foram

significativamente diferentes entre si e podem conduzir a um menor nível de fração de óxido no revestimento por apresentarem em média valores menores.

APÊNDICE III

Análise estatística dos resultados da tensão de aderência

A Tabela 24 apresenta a ANOVA da tensão de aderência sobre os fatores de controle estudados, ou seja, permite identificar a significância, ou não, de cada fator em relação tensão de aderência no ensaio de força coesiva/adesiva para revestimentos depositados por aspersão.

Para a ANOVA foram definidas e testadas as seguintes hipóteses:

- H_{01} – Fator “Granulometria” não é significativo;
- H_{11} – Fator “Granulometria” é significativo;
- H_{02} – Fator “Distância” não é significativo;
- H_{12} – Fator “Distância” é significativo;
- H_{03} – Fator “Taxa de Alimentação” não é significativo;
- H_{13} – Fator “Taxa de Alimentação” é significativo;
- H_{04} – Fator “Pré Aquecimento” não é significativo;
- H_{14} – Fator “Pré Aquecimento” é significativo.

Tabela 24 - ANOVA da tensão de aderência para os fatores de controle

| Fatores de controle | G.L. | Soma de Quadrados | Quadrados Médios | Valor-F | Valor-P* |
|---------------------|------|-------------------|------------------|---------|----------|
| Granulometria | 2 | 52,50 | 26,252 | 16,63 | 0,000 |
| Distância | 2 | 31,52 | 15,762 | 9,99 | 0,001 |
| Taxa de Alimentação | 2 | 55,98 | 27,988 | 17,73 | 0,000 |
| Pré Aquecimento | 2 | 552,17 | 276,085 | 174,93 | 0,000 |
| Erro residual | 18 | 28,41 | 1,578 | | |
| Total | 26 | 720,58 | | | |

*Sendo o nível de significância de 90%, para valor-P menor que 0,01 é rejeitada a hipótese H_0

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Segundo ANOVA, para todos os fatores o valor-P foram menor do que 0,10, desta forma, rejeitaram-se as hipóteses H_{01} , H_{02} , H_{03} e H_{04} . Sendo assim todos os fatores estudados são significativos e exercem influência sobre o comportamento da tensão de aderência. Para identificar qual destes fatores exerce maior influência foi possível classificar cada fator em função da diferença (delta) entre os valores médios de cada nível, tornando assim conhecido

qual fator é mais influente em função desta maior diferença. A Tabela 25 mostra o ranqueamento para as médias dos efeitos principais de tensão de aderência.

Tabela 25 - Ranqueamento da influência dos fatores de controle para tensão de aderência

| Nível | Granulometria | Distância de aspersão | Taxa de Alimentação | Preaquecimento |
|--------|---------------|-----------------------|---------------------|----------------|
| 1 | 20,66 | 18,62 | 16,06 | 13,82 |
| 2 | 17,24 | 17,76 | 17,73 | 18,11 |
| 3 | 18,84 | 20,36 | 20,94 | 24,81 |
| Delta | 3,41 | 2,6 | 3,21 | 10,99 |
| Ranque | 2 | 4 | 3 | 1 |

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

O fator de controle preaquecimento se mostrou o mais influente, seguido por granulometria, taxa de alimentação e distância de aspersão.

A Tabela 26 apresenta os resultados do teste de comparação por agrupamento pelo método de Tukey, considerando um nível de confiança de 90%. Este teste permitiu determinar a diferença significativa entre os níveis. As setas indicam o nível que representa o melhor parâmetro em cada um dos fatores de controle, indicando assim os maiores níveis de tensão de aderência.

Tabela 26 - Teste de comparação para tensão de aderência pelo método Tukey

| Fator | Nível | Média (MPa) | Agrupamento |
|---------------------------------------|----------|-------------|-------------|
| Granulometria (μm) | 1 -53 | 20,66 | A ← |
| | 2 -75 | 17,24 | C |
| | 3 +53-75 | 18,84 | B |
| Distância (mm) | 1 150 | 18,62 | B |
| | 2 200 | 17,76 | B |
| | 3 250 | 20,36 | A ← |
| Taxa de alimentação (g/min) | 1 40 | 18,06 | B |
| | 2 50 | 17,73 | B |
| | 3 60 | 20,94 | A ← |
| Preaquecimento ($^{\circ}\text{C}$) | 1 50 | 13,82 | C |
| | 2 150 | 18,11 | B |
| | 3 250 | 24,81 | A ← |

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

APÊNDICE IV

Análise estatística dos resultados de microdureza da seção transversal do revestimento

A Tabela 27 apresentou a ANOVA dos valores de microdureza do revestimento medidos na seção transversal de cada uma das condições experimentais sobre os fatores de controle estudados, ou seja, permite identificar a significância, ou não, de cada fator em relação dureza para revestimentos segundo a norma ASTM E 384-16.

Para a ANOVA foram definidas e testadas as seguintes hipóteses:

- H_{01} – Fator “Granulometria” não é significativo;
- H_{11} – Fator “Granulometria” é significativo;
- H_{02} – Fator “Distância de aspersão” não é significativo;
- H_{12} – Fator “Distância de aspersão” é significativo;
- H_{03} – Fator “Taxa de Alimentação” não é significativo;
- H_{13} – Fator “Taxa de Alimentação” é significativo;
- H_{04} – Fator “Preaquecimento” não é significativo;
- H_{14} – Fator “Preaquecimento” é significativo.

Tabela 27 - ANOVA da microdureza para os fatores de controle

| Fatores de controle | G.L. | Soma dos quadrados | Quadrados médios | Valor-F | Valor-P* |
|-----------------------|------|--------------------|------------------|---------|----------|
| Granulometria | 2 | 699643 | 349822 | 22,98 | 0,000 |
| Distância de aspersão | 2 | 239212 | 119606 | 7,86 | 0,001 |
| Taxa de alimentação | 2 | 377730 | 188865 | 12,41 | 0,000 |
| Preaquecimento | 2 | 1096592 | 548296 | 36,02 | 0,000 |
| Erro residual | 126 | 1917881 | 15221 | | |
| Total | 134 | 4331059 | | | |

*Sendo o nível de significância de 90%, para valor-P menor que 0,01 é rejeitada a hipótese H_0 .

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Segundo ANOVA, para todos os fatores o valor-P é menor do que 0,10, desta forma rejeitam-se as hipóteses H_{01} , H_{02} , H_{03} e H_{04} . Portanto todos os fatores estudados são significativos e exercem influência sobre o comportamento da dureza do revestimento.

Para identificar qual destes fatores exerce maior influência é possível classificar cada fator de controle em função da diferença (delta) entre os valores médios de cada nível,

tornando assim conhecido qual fator é mais influente em função desta maior diferença. A Tabela 28 mostra o ranqueamento para as médias dos efeitos principais de dureza.

Tabela 28 - Ranqueamento da influência dos fatores de controle para microdureza

| Nível | Granulometria | Distância de aspersão | Taxa de alimentação | Preaquecimento |
|--------|---------------|-----------------------|---------------------|----------------|
| 1 | 845,0 | 989,4 | 965,0 | 816,8 |
| 2 | 971,2 | 953,9 | 995,1 | 1017,4 |
| 3 | 1014,8 | 887,8 | 870,9 | 996,8 |
| Delta | 169,8 | 101,6 | 124,2 | 200,7 |
| Ranque | 2 | 4 | 3 | 1 |

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

A Tabela 29 apresenta os resultados do teste de comparação por agrupamento pelo método de Tukey, considerando um nível de confiança de 90%. Este teste permitiu determinar a diferença significativa entre os níveis. As setas indicam o nível que representa os melhores parâmetros dos fatores de controle afim de se obter a microdureza favorável do revestimento.

Tabela 29 - Teste de comparação para microdureza pelo método de Tukey

| Fator de controle | Nível | | Média (HK) | Agrupamento |
|---------------------------------------|-------|--------|------------|-------------|
| Granulometria (μm) | 1 | -53 | 845,04 | A |
| | 2 | -75 | 971,15 | B ← |
| | 3 | +53-75 | 1014,84 | B ← |
| Distância de aspersão (mm) | 1 | 150 | 989,369 | A ← |
| | 2 | 200 | 953,880 | A ← |
| | 3 | 250 | 887,784 | B |
| Taxa de alimentação (g/min) | 1 | 40 | 964,953 | A ← |
| | 2 | 50 | 995,149 | A ← |
| | 3 | 60 | 870,931 | B |
| Preaquecimento ($^{\circ}\text{C}$) | 1 | 50 | 816,78 | A |
| | 2 | 150 | 1017,44 | B ← |
| | 3 | 250 | 996,82 | B ← |

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

APÊNDICE V

Análise estatística dos resultados de desgaste abrasivo do revestimento

A Tabela 30 mostra a ANOVA dos resultados de desgaste abrasivo sobre os fatores de controle estudados, ou seja, permite identificar a significância, ou não, de cada fator em relação resistência ao desgaste abrasivo para revestimentos depositados por aspersão a chama. Para a ANOVA foram definidas e testadas as seguintes hipóteses:

- H_{01} – Fator “Granulometria” não é significativo;
- H_{11} – Fator “Granulometria” é significativo;
- H_{02} – Fator “Distância” não é significativo;
- H_{12} – Fator “Distância” é significativo;
- H_{03} – Fator “Taxa de Alimentação” não é significativo;
- H_{13} – Fator “Taxa de Alimentação” é significativo;
- H_{04} – Fator “Pré Aquecimento” não é significativo;
- H_{14} – Fator “Pré Aquecimento” é significativo.

Segundo ANOVA para o fator de controle taxa de alimentação o valor-P é menor do que 0,10, desta forma rejeitou-se a hipóteses H_{03} . Portanto a taxa de alimentação não pode ser considerado um fator de controle significativo para a resistência ao desgaste abrasivo. Sendo que os demais fatores estudados são significativos e exercem influência sobre o comportamento da resistência ao desgaste abrasivo do revestimento.

Tabela 30 - ANOVA da resistência ao desgaste abrasivo para os fatores de controle

| Fatores de controle | G.L. | Soma dos quadrados | Quadrados médios | Valor-F | Valor-P* |
|-----------------------|------|--------------------|------------------|---------|----------|
| Granulometria | 2 | 113241 | 56620 | 34,07 | 0,000 |
| Distância de aspersão | 2 | 26653 | 13326 | 8,02 | 0,003 |
| Taxa de alimentação | 2 | 6012 | 3006 | 1,81 | 0,192 |
| Preaquecimento | 2 | 205199 | 102599 | 61,73 | 0,000 |
| Erro residual | 18 | 29917 | 1662 | | |
| Total | 26 | 381021 | | | |

*Sendo o nível de significância de 90%, para valor-P menor que 0,01 é rejeitada a hipótese H_0 .

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

Para identificar qual destes fatores exerceu maior influência foi classificado cada fator de controle em função da diferença (delta) entre os valores médios de cada nível, tornando assim conhecido qual fator seria mais influente em função desta maior diferença. A Tabela 31 mostra a classificação para as médias dos efeitos principais de resistência ao desgaste abrasivo. Portanto, o fator de controle preaquecimento se mostrou o mais influente, seguido por granulometria, distância de aspersão e taxa de alimentação.

Tabela 31 - Ranqueamento da influência dos fatores de controle na resistência ao desgaste abrasivo do revestimento

| Nível | Granulometria | Distância de aspersão | Taxa de alimentação | Preaquecimento |
|--------|---------------|-----------------------|---------------------|----------------|
| 1 | 396,0 | 287,4 | 302,1 | 435,6 |
| 2 | 307,0 | 295,6 | 334,7 | 268,2 |
| 3 | 237,8 | 357,8 | 304,0 | 237,0 |
| Delta | 158,2 | 70,3 | 32,6 | 198,6 |
| Ranque | 2 | 3 | 4 | 1 |

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.

A Tabela 32 apresentou os resultados do teste de comparação por agrupamento pelo método de Tukey, considerando um nível de confiança de 90%. Este teste permitiu determinar a diferença significativa entre os níveis. As setas indicam o nível que representou os melhores parâmetros para os menores níveis de perda de massa do revestimento.

Tabela 32 - Teste de comparação para perda de massa pelo método de Tukey

| Fator de controle | Nível | | Média (mg) | Agrupamento |
|---------------------------------------|-------|--------|------------|-------------|
| Granulometria (μm) | 1 | -53 | 396,00 | A |
| | 2 | -75 | 307,00 | B |
| | 3 | +53-75 | 237,78 | C ← |
| Distância de aspersão (mm) | 1 | 150 | 287,44 | B ← |
| | 2 | 200 | 295,56 | B ← |
| | 3 | 250 | 357,78 | A |
| Taxa de alimentação (g/min) | 1 | 40 | 302,11 | A ← |
| | 2 | 50 | 334,67 | A ← |
| | 3 | 60 | 304,00 | A ← |
| Preaquecimento ($^{\circ}\text{C}$) | 1 | 50 | 435,56 | A |
| | 2 | 150 | 268,22 | B ← |
| | 3 | 250 | 237,00 | B ← |

Fonte: Elaborada pelo autor, 2019.