

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO DESGASTE DE
AÇOS INOXIDÁVEIS CONFORMADOS POR SPRAY**

Leamar Guedes Beraldo

São Carlos

2011

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO DESGASTE DE
AÇOS INOXIDÁVEIS CONFORMADOS POR SPRAY**

Leamar Guedes Beraldo

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE
EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini

São Carlos
2011

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

B482ar

Beraldo, Leamar Guedes.

Avaliação da resistência ao desgaste de aços inoxidáveis conformados por spray / Leamar Guedes Beraldo. -- São Carlos : UFSCar, 2011.

77 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Aço inoxidável. 2. Desgaste. 3. Conformação por spray. 4. Caracterização microestrutural. I. Título.

CDD: 620.1723 (20^a)

Explicar a emoção de ser palmeirense, a um palmeirense, é totalmente desnecessário. E a quem não é palmeirense... É simplesmente impossível!"

(Joelmir Betting)

DEDICATÓRIA

À minha esposa Cátia, com amor e carinho.

À minha inesquecível mãe, Maria Ângela.

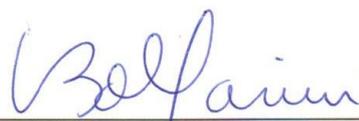
Ao meu pai, José Carlos, ao meu avô Gervásio, a minha avó Efigênia, e a todos os demais familiares, que tanto me orgulham.

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2004).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LEAMAR GUEDES BERALDO APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 03 DE AGOSTO DE 2011.

BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. CLAUDEMIRO BOLFARINI
ORIENTADOR
UFSCAR/PPGCEM/DEMA



PROF. DR. CONRADO RAMOS MOREIRA AFONSO
UFSCAR/PPGCEM/DEMA



PROFA. DRA. LAURALICE DE CAMPOS FRANCESCHINI CANALE
USP/EESC

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini, pela orientação, acompanhamento, incentivo e acima de tudo pela interminável paciência na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso, pela amizade, disponibilidade para ajudar nas etapas de pesquisas e discussões.

À pesquisadora Dra. Taeko Yonamine Fukuhara, pela significativa colaboração durante a caracterização dos materiais e pelas belas imagens de EBSD.

Ao meu tio, Prof. Dr. Antonio Ludovico Beraldo, pela ajuda na correção do texto e elaboração desta dissertação.

Ao aluno de Iniciação Científica Leandro Zanardo Belotto, pela ajuda na preparação das amostras e realização dos ensaios.

Aos colegas, funcionários e técnicos do DEMa-UFSCar: Diego, Régis, Geraldo, Beto, Rover e Samuel, pela colaboração durante realização desse trabalho.

Aos meus colegas de trabalho e aos meus superiores da empresa IESA, por disponibilizar os materiais e as horas para os estudos.

À ECOPLASTIC, na pessoa do amigo Engenheiro de Materiais Hugo Leonardo Bution, pela disponibilização dos materiais utilizados nos ensaios de desgaste.

À ENGEMASA, nas pessoas dos Engenheiros Rafael de Andrade e Luiz Antônio Ferreira, pela disponibilização do corpo-de-prova de aço superduplex.

Aos demais amigos, que de alguma forma, me ajudaram a concluir mais essa etapa da minha vida.

Por último, e mais importante, agradeço a Deus.

RESUMO

O presente trabalho investigou a microestrutura e a resistência ao desgaste de dois aços inoxidáveis, o ferrítico-AIF com 27% de Cr e o superduplex-SDM modificado com boro (3,5% p), conformados por *spray*. A solidificação rápida promovida por esse processo resulta na formação de uma nova estrutura com grãos refinados e fases metaestáveis. Os depósitos, pesando aproximadamente 3,5 kg, foram caracterizados pela combinação de microscopia eletrônica de varredura (MEV), dureza, microdureza e resistência ao desgaste, conforme a norma ASTM G65-04. Os depósitos de AIF e SDM apresentaram microestrutura mais refinada e maior dureza em relação aos materiais obtidos por fundição convencional. A resistência ao desgaste do SDM mostrou-se mais elevada a dos materiais tabelados na norma ASTM G65-04, ou seja, aço ferramenta AISI D2 e Stellite 1016, enquanto o AIF apresentou valor de desgaste intermediário entre esses dois materiais. A adição de boro no SDM é associada à formação de boretos e conduziu a um aumento na dureza e na resistência ao desgaste desse material conformado por *spray*.

EVALUATION OF THE WEAR RESISTANCE OF SPRAY FORMED STAINLESS STEEL

ABSTRACT

The aim of this work was the study of the microstructure and the wear resistance of two stainless steels, the ferritic-AIF with 27% Cr and the superduplex-SDM modified with boron (3.5% wt.), processed by spray forming. The rapid solidification promoted by this process has resulted in the formation of a new structure with refined grains and metastable phases. The deposits, weighing about 3.5 kg, were characterized by combination of scanning electron microscopy (SEM), hardness, micro hardness and wear resistance according to ASTM G65-04. The deposits of AIF and SDM showed more refined microstructure and higher hardness in respect to materials produced by conventional casting. The wear resistance of the SDM was higher than the materials tabulated in ASTM G65-04, namely, AISI D2 tool steel and Stellite 1016, while the AIF presented an intermediary value between these two materials. The addition of boron to the SDM is associated with the formation of borides and led to an increase in the hardness and wear resistance of this spray formed material.

PUBLICAÇÕES

Periódicos Indexados / Congressos Internacionais:

- BERALDO, L.G.; BRANQUINHO, A. M.; AFONSO, C.R.M.; BOLFARINI, C.;
Microstructure and Wear Behavior of a Boron-Containing Super Duplex
Stainless Steel Processed by Spray Forming. Accepted to 7th European
Stainless Steel Conference – Science and Market, Como – Italy, September
21-23rd, 2011.

Periódicos Indexados / Congressos Nacionais:

- BERALDO, L.G.; BELLOTO, L. Z.; AFONSO, C.R.M.; BOLFARINI, C.;
Resistência ao Desgaste de Aços Inoxidáveis Conformados por Spray.
Aceito para o 66° Congresso da ABM – Associação Brasileira de Metalurgia
e Materiais, São Paulo, SP – Brasil, 18 a 22 de Julho de 2011.

SUMÁRIO

| | |
|---|-------------|
| BANCA EXAMINADORA | i |
| AGRADECIMENTOS | iii |
| RESUMO | v |
| ABSTRACT | vii |
| PUBLICAÇÕES | ix |
| SUMÁRIO | xi |
| ÍNDICE DE TABELAS | xiii |
| ÍNDICE DE FIGURAS | xv |
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 3 |
| 2.1 Desgaste | 3 |
| 2.1.1 Abrasão | 4 |
| 2.1.2 Adesão..... | 7 |
| 2.1.3 Fadiga Superficial ou Fretting | 8 |
| 2.1.4 Erosão | 9 |
| 2.1.5 Reação Triboquímica..... | 10 |
| 2.2 Processos de Revestimentos contra o Desgaste | 10 |
| 2.3 Desgaste dos Risers de Perfuração | 12 |
| 2.4 Ensaio de Desgaste tipo Roda de Borracha..... | 14 |
| 2.5 Aços Inoxidáveis..... | 15 |
| 2.5.1 Aços Inoxidáveis Austeníticos..... | 15 |
| 2.5.2 Aços Inoxidáveis Martensíticos..... | 15 |
| 2.5.3 Aços Inoxidáveis Endurecidos por Precipitação | 16 |
| 2.5.4 Aços Inoxidáveis Ferríticos | 16 |
| 2.5.5 Aços Inoxidáveis Duplex..... | 17 |
| 2.6 Conformação por Spray. | 22 |
| 2.6.1 Temperatura de Vazamento | 25 |
| 2.6.2 Razão Gás Metal | 26 |
| 2.6.3 Distância de vôo. | 26 |
| 2.7 Ligas Amorfas | 27 |
| 2.8 Justificativa para a Seleção dos Materiais..... | 28 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 31 |
| 3.1 | Materiais | 31 |
| 3.2 | Métodos | 31 |
| 3.2.1 | Elaboração da Carga Fria | 33 |
| 3.2.2 | Fundição das Ligas | 33 |
| 3.2.3 | Conformação por Spray | 34 |
| 3.2.4 | Caracterização dos Depósitos | 36 |
| 3.2.5 | Caracterização dos Pós Overspray | 40 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 41 |
| 4.1 | Obtenção dos Depósitos | 41 |
| 4.2 | Análise Química | 43 |
| 4.3 | Microscopia Ótica (MO) e Quantificação da Porosidade | 43 |
| 4.4 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 46 |
| 4.5 | Difração de Raios-X (DRX) | 51 |
| 4.6 | Ensaio de Dureza e de Microdureza | 52 |
| 4.7 | Ensaio de Desgaste | 56 |
| 4.8 | DSC e MEV dos Pós Overspray | 60 |
| 5 | CONCLUSÕES | 63 |
| 6 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 65 |
| 7 | BIBLIOGRAFIA | 67 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | | |
|------------|---|----|
| Tabela 3.1 | Composições químicas dos aços utilizados na pesquisa (% massa)..... | 31 |
| Tabela 3.2 | Parâmetros de processos utilizados na conformação por spray dos AIF e SDM..... | 34 |
| Tabela 3.3 | Parâmetros de ensaio de desgaste conforme o procedimento A da norma ASTM G65-04 [5]. | 39 |
| Tabela 4.1 | Composições químicas dos AIF e SDM após a conformação por spray (% massa). | 43 |
| Tabela 4.2 | Porcentagem de poros dos depósitos dos AFI e SDM..... | 44 |
| Tabela 4.3 | Valores obtidos no ensaio de Dureza Rockwell C (HRC) nos depósitos dos AIF e SDM e no material 6A..... | 53 |
| Tabela 4.4 | Valores obtidos no ensaio de Microdureza Vickers com carga de 0,5 kgf ($HV_{0,5}$) nos depósitos dos AIF e SDM e no material 6A. | 54 |
| Tabela 4.5 | Valores obtidos no ensaio de microdureza Vickers com carga de 0,05 kgf ($HV_{0,05}$) nas fases do depósito do SDM..... | 55 |
| Tabela 4.6 | Perda mássica dos depósitos dos AIF e SDM e do material 6A. 57 | |
| Tabela 4.7 | Densidade (em g/cm^3) e perda volumétrica (em mm^3) dos depósitos dos AIF e SDM e do material 6A..... | 57 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 2.1 | Transporte de um colosso Assírio em 1100 a.C. [14]. | 3 |
| Figura 2.2 | Estimativa da contribuição dos mecanismos de desgaste [16]. | 4 |
| Figura 2.3 | Mecanismos de desgaste observados em microscopia eletrônica de varredura: (A) microssulcamento, (B) formação de proa e (C) microcorte [20]. | 5 |
| Figura 2.4 | (A) Moinho de Bolas, (B) revestimentos internos e corpos moedores e (C) detalhe de um corpo moedor (bola) [23, 24, 25]. | 6 |
| Figura 2.5 | Escavadeira da marca Komatsu (A), ponta desgastada (B) [26]. . | 7 |
| Figura 2.6 | Superfície de trabalho de um cilindro de laminação a quente ilustrando a ocorrência de desgaste por “banding” [27]. | 8 |
| Figura 2.7 | Anel de rolamento com trinca transversal devido à fadiga superficial (A). Trinca longitudinal em anel de rolamento [28]. | 9 |
| Figura 2.8 | Rotor de bomba de água desgastado por erosão-cavitação [30]. | 10 |
| Figura 2.9 | Aplicação do processo PTA contra desgaste (A) em equipamentos de mineração e (B) em tubos petrolíferos [34]. | 11 |
| Figura 2.10 | (A) Esquema simplificado de um sistema de perfuração, (B) <i>Riser</i> marinho com flutuadores, (C) Tubos da coluna de perfuração, (D) Conexões – <i>Toll Joints</i> – da coluna de perfuração, (E) Broca de perfuração, (F) Sistema de prevenção de erupção – <i>Blowout Preventer</i> – BOP, (G) Junta flexível e (H) Tubos de revestimento – <i>Casing</i> [39;40; 41; 42; 43; 44; 45; 46]. | 12 |
| Figura 2.11 | Desgaste (keyseating) provocado na parede interna do riser de perfuração coincidente com o diâmetro externo da tool joint [48]. | 13 |
| Figura 2.12 | Abrasômetro tipo roda de borracha para ensaio de desgaste [38]. | 14 |
| Figura 2.13 | Micrografia de um aço inoxidável duplex com 50% de ferrita e 50% de austenita [58]. | 18 |
| Figura 2.14 | Evolução dos PRE nos aços inoxidáveis duplex ao longo dos anos [58]. | 18 |
| Figura 2.15 | Diagrama de Schaeffler para aços inoxidáveis [55]. | 19 |

| | | |
|-------------|---|----|
| Figura 2.16 | Possíveis fases precipitadas nos aços inoxidáveis duplex e a influência dos elementos de liga na curva TTT [59]. | 20 |
| Figura 2.17 | Ilustração do processo de conformação por spray [76]. | 24 |
| Figura 2.18 | (A) Taco de golfe, (B) Cabeça da raquetes de tênis, (C) Carcaça de telefone celular, (D) Tacos de baseball e (E) Pen drive [9; 80; 81]. | 27 |
| Figura 3.1 | Fluxograma das atividades realizadas. | 32 |
| Figura 3.2 | Equipamento de conformação por spray. | 35 |
| Figura 4.1 | Depósito do AIF com peso igual a 3,54 kg. | 41 |
| Figura 4.2 | Depósito do SDM com peso igual a 3,65 kg. | 42 |
| Figura 4.3 | Porosidade do AIF a 20,0 mm do centro do depósito. | 44 |
| Figura 4.4 | Porosidade do SDM a 20,0 mm do centro do depósito. | 45 |
| Figura 4.5 | Fotomicrografias obtidas pela técnica MEV do depósito do AIF com aumento de 500x (A) e com aumento de 2000x (B). | 46 |
| Figura 4.6 | Fotomicrografias obtidas pela técnica MEV do depósito do SDM com aumento de 500x (A) e com aumento de 2000x (B). | 47 |
| Figura 4.7 | Resultado a técnica de micro análise química de EDS para o depósito de AIF: matriz ferrítica (A) e carbonetos complexos (B). | 49 |
| Figura 4.8 | Resultado a técnica de micro análise química de EDS para o depósito de SDM. | 50 |
| Figura 4.9 | Mapa <i>Image Quality</i> , (onde as regiões mais claras do mapa estão relacionadas a padrões de difração mais nítidos) do depósito de SDM. | 51 |
| Figura 4.10 | DRX dos depósitos dos AIF e SDM. | 52 |
| Figura 4.11 | Fotomicrografias das indentações de microdureza Vickers das fases do depósito do SDM. | 55 |
| Figura 4.12 | Valores de dureza e de perda volumétrica para diferentes materiais, de acordo com a norma ASTM G65-04 [5]. | 58 |
| Figura 4.13 | Fotomicrografias (com aumento de 50x) obtidas por MEV, de partículas dos pós <i>overspray</i> . | 61 |

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

A resistência ao desgaste abrasivo, nas atividades ligadas à produção de óleo e gás, é um dos requisitos mais importantes para o projeto e seleção de materiais para aplicação em diversos componentes da área de exploração e produção de petróleo. De acordo com Barbosa et al. [1], na indústria de petróleo, o desgaste abrasivo nos tubos de perfuração pode comprometer a integridade estrutural dos mesmos, paralisando as atividades para substituição ou, em caso de rompimento, ocasionar uma provável contaminação do meio ambiente (fundo do oceano) por parte dos fluidos de perfuração.

Segundo Souza & Acselrad [2], novos materiais são desenvolvidos na busca de uma maior resistência ao desgaste, assim como novas técnicas para aplicações em superfícies sujeitas ao desgaste. Existem aproximadamente, 80 metais puros, podendo-se obter, com boa parte deles, aproximadamente 40.000 ligas metálicas, cada uma apresentando diferentes propriedades e, naturalmente, diferentes custos. O material ideal será aquele que apresentar as propriedades desejadas e com o menor custo possível.

Blickensderfer [3] afirmou que, devido à complexidade dos fenômenos de desgaste, foram criados vários dispositivos de ensaio para reproduzir configurações particulares de desgaste. Conforme Silva [4], os ensaios mais utilizados para estudo do desgaste abrasivo são o ensaio tipo roda de borracha e o ensaio tipo pino sobre disco. Esses ensaios são normatizados pela ASTM, com as designações ASTM G 65-04 [5] e ASTM G 99-05 [6], respectivamente.

Para Searson et al. [7], as ligas metálicas amorfas constituem uma nova classe de materiais em virtude de suas propriedades mecânicas, magnéticas, elétricas, catalíticas e de resistência à corrosão. Devido a essas propriedades, consequência da estrutura homogênea, as ligas amorfas exibem um comportamento diferenciado das ligas cristalinas. Esses materiais com estruturas amorfas, conhecidos também como vidros metálicos, segundo Bonavina [8], apresentam resistência mecânica elevadíssima em compressão e dureza acima de 1.000 HV, similar àquela dos carbonetos duros dos materiais convencionais, em uma estrutura homogênea. Este tipo de estrutura apresenta uma série de vantagens quando em contato com o meio abrasivo,

apresentando uma resposta uniforme a esse meio, o que implica em menor desgaste do material. O grupo de pesquisa do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) tem se dedicado ao estudo desses materiais e de outros com estruturas cristalinas metaestáveis com elevadas dureza, resistência mecânica e ao desgaste.

Um trabalho importante publicado por Afonso et al. [9] com a liga $\text{Fe}_{63}\text{Nb}_{10}\text{Al}_4\text{Si}_3\text{B}_{20}$, reporta a obtenção de um depósito conformado por *spray*, no qual em uma região periférica, com aproximadamente 1,0 mm de espessura, foi verificada uma quantidade de fase amorfa de cerca de 68%v. Mais recentemente, um artigo de revisão de Kiminami et al. [10] mostra que é possível a obtenção de até 4,0 mm de espessura amorfa por conformação por *spray* de ligas à base de ferro, com dureza e resistência mecânica muito elevadas. Em adição, quando essas ligas formadoras de estrutura amorfa se cristalizam, produzem microestruturas com dureza elevadíssima e alta resistência ao desgaste.

Mais recentemente, foi estudada uma liga $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4\text{Ti}$ que, quando conformada por *spray*, apesar de não formar estrutura amorfa no depósito, apresentou uma dureza muito elevada, acima de 850 HV e elevada resistência ao desgaste [11]. Estes resultados incentivam ao estudo do potencial do processo de conformação por *spray* na obtenção de materiais com estruturas metaestáveis com composições à base de ferro, no sentido de reduzir custos e apresentar materiais competitivos em nível industrial, com enorme potencial para aplicação na indústria de petróleo.

Dentro deste contexto, este trabalho visa o estudo da dureza e da resistência ao desgaste de dois aços inoxidáveis, para serem utilizados como revestimento. As ligas são processadas por conformação por *spray*, no equipamento do grupo de pesquisa da UFSCar, em funcionamento rotineiro no Laboratório de Fundição (LabFun) do DEMa. Neste trabalho, são avaliadas, também, as respectivas microestruturas, dureza, bem como as características de resistência ao desgaste das ligas obtidas. Para a avaliação da resistência ao desgaste foi utilizado o ensaio tipo roda de borracha, em equipamento pertencente ao Laboratório de Soldagem do DEMa.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Desgaste

De acordo com Albertin et al. [12], a ciência que trata dos problemas envolvendo o atrito, lubrificação e desgaste é a tribologia – do grego *TRIBOS*, que significa friccionar. A tribologia é definida como sendo o estudo das superfícies que interagem através do movimento relativo. Segundo Gahr [13], fricção e desgaste são fenômenos tão antigos quanto a humanidade.

A figura 2.1 é um exemplo adaptado de Stoeterau & Leal [14], que ilustra, por volta de 1100 a.C., assírios movimentando um enorme bloco de pedra apoiado em pranchas dispostas sobre roletes.

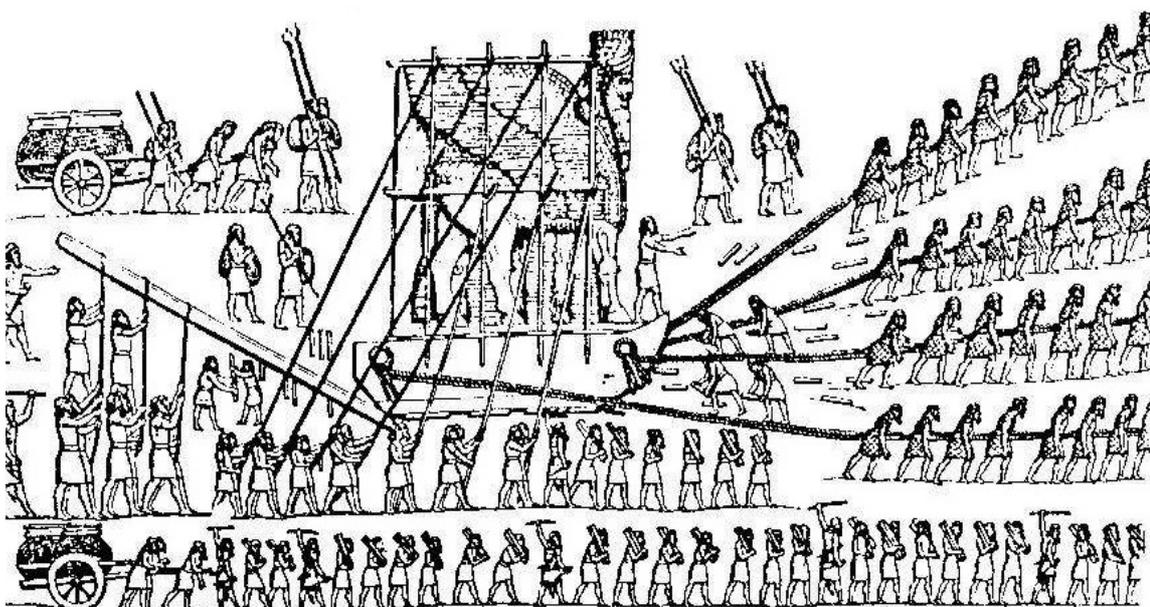


Figura 2.1 Transporte de um colosso Assírio em 1100 a.C. [14].

Na figura é possível notar que dezenas de homens, provavelmente escravos, estão puxando o enorme bloco de pedra, demonstrando considerável avanço no desenvolvimento tribológico, ou seja, a mudança do movimento de deslizamento para o movimento de rolamento.

A norma DIN 50320 [15] conceitua o desgaste como sendo a perda progressiva de substância da superfície de um corpo sólido, causada por ação

mecânica, isto é, por contato e movimento relativo desse corpo sólido contra outro corpo sólido, líquido ou gasoso.

Ainda segundo a norma DIN 50320 [15], o desgaste apresenta-se sob diferentes tipos, sendo mais frequentes: o abrasivo, o adesivo, o erosivo, o desgaste por fadiga superficial e o desgaste por reação triboquímica.

A figura 2.2, adaptada do trabalho de Albertin [16], ilustra uma estimativa da contribuição de cada um dos mecanismos de desgaste nas perdas de massa verificadas na prática.

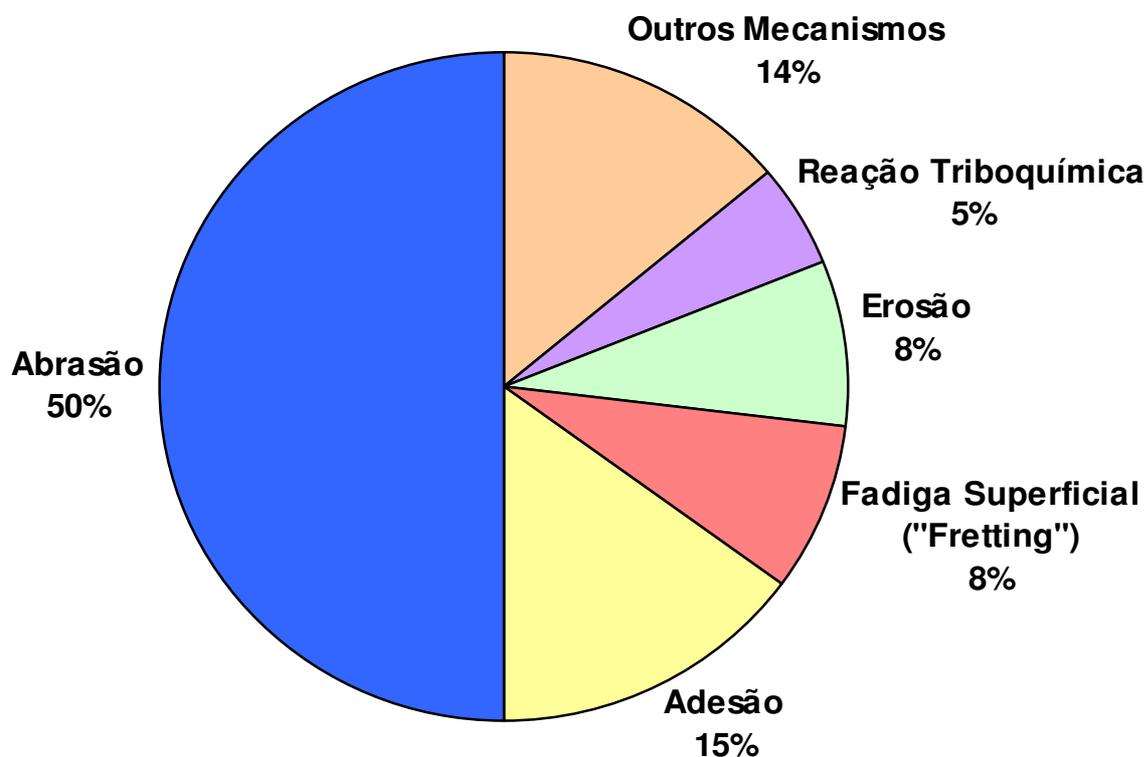


Figura 2.2 Estimativa da contribuição dos mecanismos de desgaste [16].

2.1.1 Abrasão

Gahr [13] define o desgaste abrasivo como sendo o deslocamento de material causado pela presença de partículas duras, fixadas em uma ou em ambas as superfícies em movimento relativo.

Trezona et al. [17], sugerem que os termos “desgaste abrasivo a dois corpos” e “desgaste abrasivo a três corpos” sejam modificados para “desgaste

abrasivo por deslizamento da partícula” (*grooving*) e “desgaste abrasivo por rolamento da partícula” (*rolling*), respectivamente. No primeiro, a partícula abrasiva estaria em contato com a superfície desgastada durante todo o processo. Já no segundo, a partícula, em contato com a superfície desgastada muda continuamente, sendo caracterizada por grande deformação, múltiplas impressões e pouca direcionalidade.

Para Tylczak [18], o desgaste abrasivo pode ser dividido em dois regimes: alta ou baixa tensão. O desgaste por alta tensão ou *grooving* ocorre quando as partículas abrasivas estão comprimidas entre duas superfícies e é caracterizado por provocar impressões e riscos na superfície desgastada, fratura e pulverização das partículas abrasivas. No desgaste com baixa tensão ou por riscamento (*rolling*) as partículas abrasivas entram em contato com a superfície e se movem pela superfície de desgaste.

Segundo Hutchings [19], os mecanismos envolvidos na abrasão podem ser descritos por três modos distintos de deformação: microcorte (remoção em forma de cavacos), microsulcamento (não há remoção de material da superfície – o material deformado escoou sob a partícula) e um intermediário, onde ocorre a formação de proa (pequena remoção de material).

A figura 2.3, adaptada do trabalho realizado por Kato [20], apresenta os mecanismos de (A) microsulcamento, (B) formação de proa e (C) microcorte, observados em microscopia eletrônica de varredura.

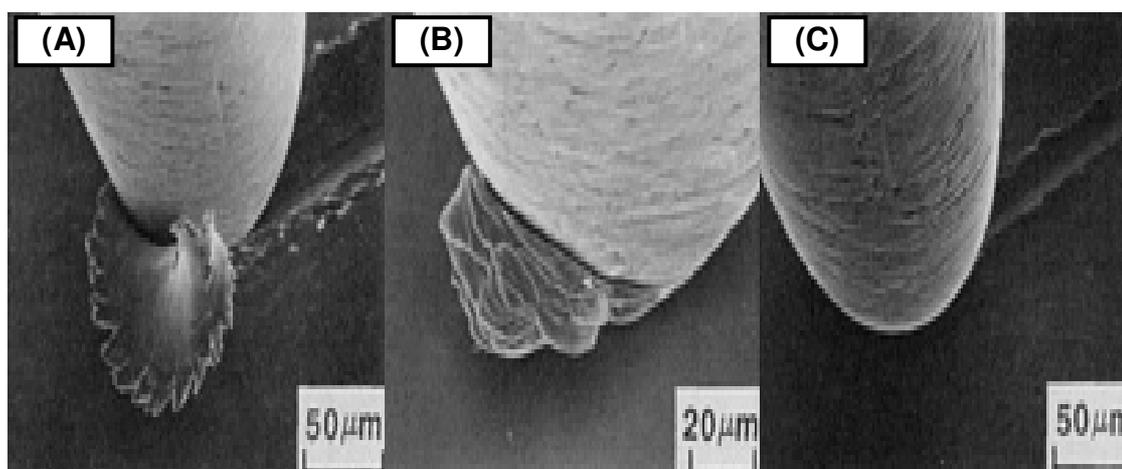


Figura 2.3 Mecanismos de desgaste observados em microscopia eletrônica de varredura: (A) microsulcamento, (B) formação de proa e (C) microcorte [20].

De acordo com Gahr [13] quando abrasivos, com dureza superior à da matriz e inferior à dos carbonetos, entram em contato com o metal, independentemente da liga, o aumento da fração volumétrica dos carbonetos promove o aumento da resistência ao desgaste. Os parâmetros metalúrgicos mais importantes para aços sujeitos a desgaste abrasivo são os parâmetros microestruturais, como tipo da matriz e fases dispersas, a dureza, a temperatura de trabalho e a quantidade carbonetos.

Pintaúde et al. [21], afirmaram que, em situações onde a dureza do abrasivo seja maior do que a dureza da matriz e, ao mesmo tempo, a ductilidade da matriz é limitada, o mecanismo de corte é facilitado.

Segundo Spuzic et al. [22], os parâmetros metalúrgicos mais importantes para aços sujeitos ao desgaste abrasivo são os parâmetros microestruturais, como o tipo da matriz e as fases dispersas, a dureza, a temperatura de trabalho e a quantidade de elementos intersticiais (%C e/ou %N) presentes.

Conforme apresentado na figura 2.2, o desgaste por abrasão representa 50% do volume total de perdas de massa verificadas na prática. Na indústria da mineração, 40% das perdas são com corpos moedores e 20% com revestimento de moinhos [16]. Na figura 2.4 apresenta-se um moinho de bolas, detalhando os revestimentos internos e também os corpos moedores (bolas).

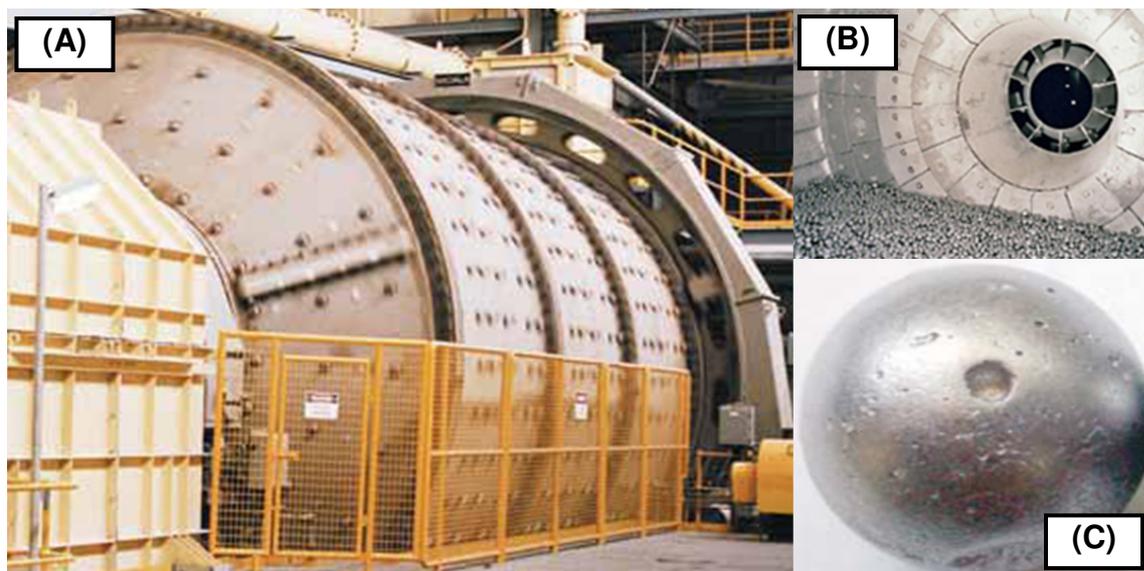


Figura 2.4 (A) Moinho de Bolas, (B) revestimentos internos e corpos moedores e (C) detalhe de um corpo moedor (bola) [23, 24, 25].

Além dos revestimentos e dos corpos moedores, outra área da indústria mineradora em que a abrasão também é intensa, refere-se aos equipamentos de movimentação dos minérios.

No trabalho realizado por Passo et al. [26], verificou-se que uma escavadeira da marca Komatsu, modelo PC4000, com um conjunto de cinco pontas – figura 2.5 (A), em apenas um mês de trabalho (480 horas trabalhadas), teve que trocar 16 novas pontas, devido ao desgaste das mesmas. A figura 2.5 (B) mostra, em detalhe, uma das pontas, desgastada.

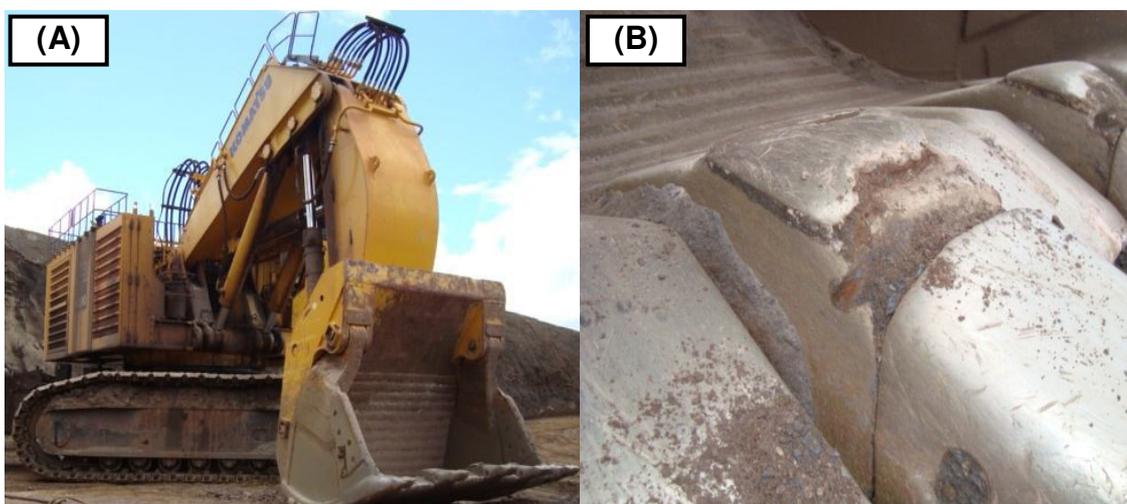


Figura 2.5 Escavadeira da marca Komatsu (A), ponta desgastada (B) [26].

2.1.2 Adesão

Gahr [13] afirmou que o desgaste por deslizamento pode ser caracterizado como sendo o movimento entre duas superfícies sólidas em contato sob tensão. A superfície pode ser de natureza metálica ou não metálica, lubrificada ou sem lubrificação.

A figura 2.6 é uma fotografia da superfície de trabalho de um cilindro de laminação a quente, ilustrando a ocorrência de desgaste, sendo o mecanismo mais atuante provocada pela adesão mecânica (*banding*). Segundo Silva [27], a adesão mecânica degradou a superfície do cilindro, ocasionando o arrancamento de pedaços da superfície do cilindro de tal forma que o mesmo se tornou inapropriado para a laminação da chapa.

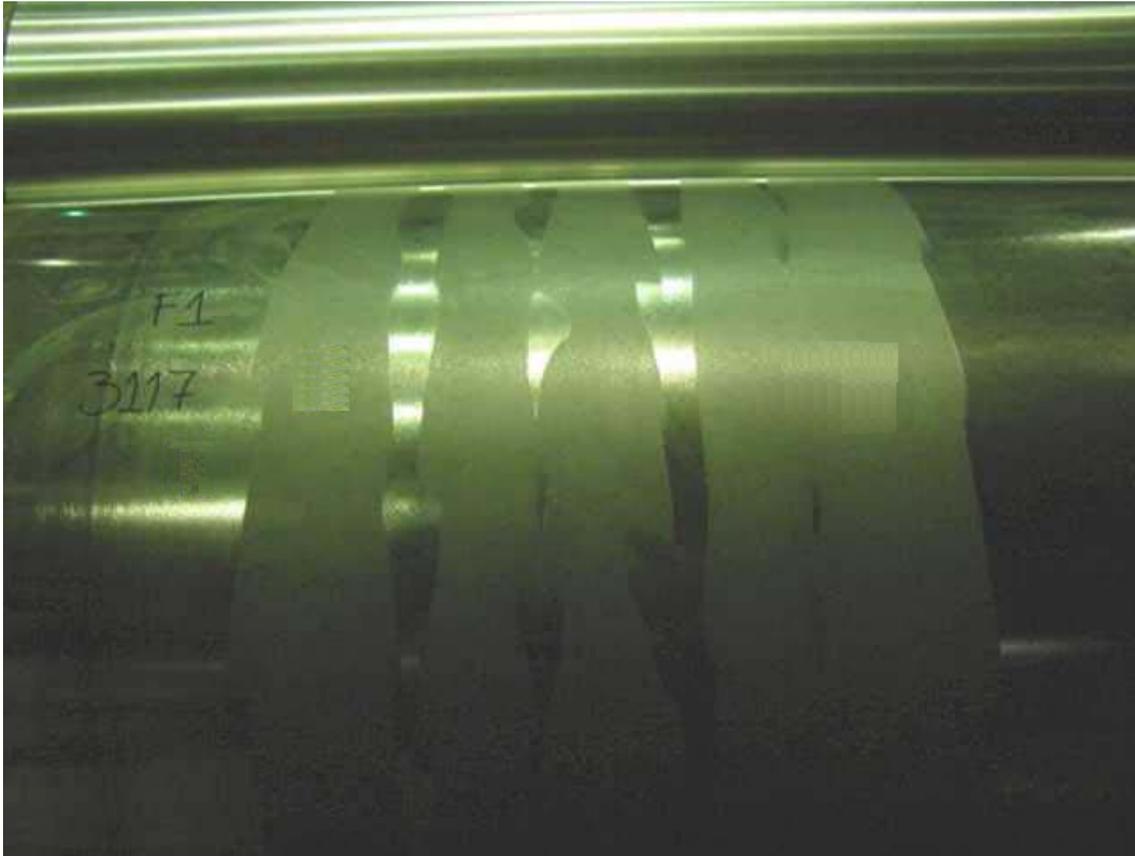


Figura 2.6 Superfície de trabalho de um cilindro de laminação a quente ilustrando a ocorrência de desgaste por “banding” [27].

2.1.3 Fadiga Superficial ou *Fretting*

Para Kalpakjian [28], o desgaste devido à fadiga superficial – *fretting*, em inglês – é caracterizado pela formação de trincas e lascamento de material causados por carregamentos cíclicos na superfície do sólido. Esses carregamentos podem ser resultantes de rolamento, escorregamento de contato ou impacto de sólidos e/ou líquidos na superfície. E, em escala microscópica, este carregamento pode ser ocasionado pela rugosidade superficial de sólidos com movimento relativo.

A figura 2.7 apresenta uma fotografia que mostram trincas devido à fadiga superficial em dois anéis de rolamento.

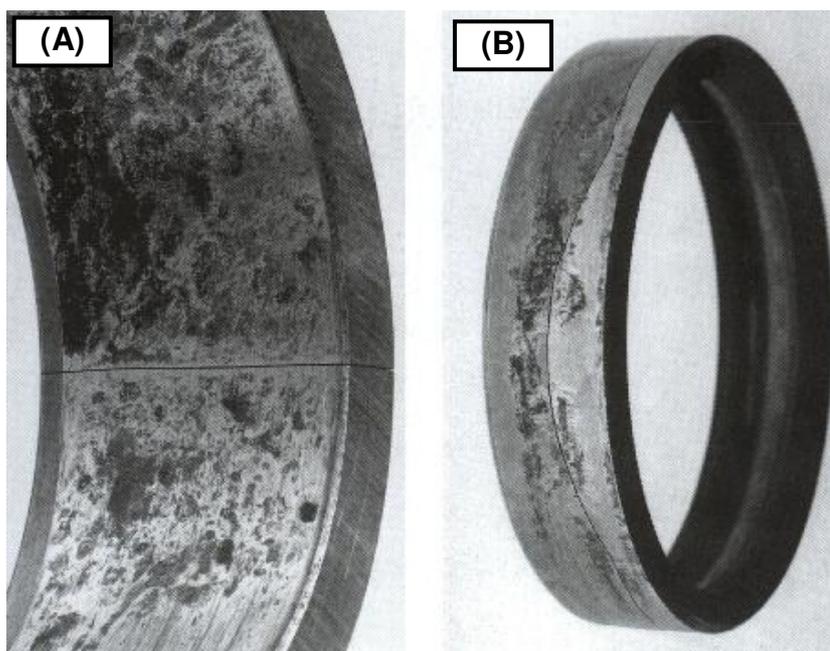


Figura 2.7 Anel de rolamento com trinca transversal devido à fadiga superficial (A). Trinca longitudinal em anel de rolamento [28].

2.1.4 Erosão

De acordo com Shewmon & Sundarajan [29], a erosão por partículas sólidas é um processo de desgaste, definido como sendo a remoção de material de um substrato pelo impacto repetitivo de partículas que se movem a velocidades superiores a 1,0 m/s.

Para Marscher [30], problemas de erosão a três corpos podem ocorrer em todos os tipos de rotores de bombas, que são submetidos a serviços abrasivos com lamas, como por exemplo: o bombeamento de minérios, o bombeamento de fluidos de perfuração em poços de petróleo, o bombeamento de polpa de papel, entre outros.

Ainda, conforme Marscher [30], um modo de diminuir a erosão nos rotores é o uso de revestimentos duros, resistentes ao desgaste. A figura 2.8 apresenta um rotor de uma bomba de água, erodido por cavitação. A seta indica o local do rotor onde ocorreu a erosão.



Figura 2.8 Rotor de bomba de água desgastado por erosão-cavitação [30].

2.1.5 Reação Triboquímica

O desgaste pela reação triboquímica é caracterizado pelo atrito entre duas superfícies sólidas em um ambiente corrosivo e não lubrificado, que pode ser líquido ou gasoso. Nesse processo de desgaste forma-se uma camada (devido a uma reação química) e, posteriormente, ocorre a remoção contínua dessa camada na superfície de contato. Na presença de oxigênio, os fragmentos de desgaste consistem basicamente de óxidos, os quais são formados sobre as superfícies e são removidos por atrito [28].

2.2 Processos de Revestimentos contra o Desgaste

Segundo Kotecki & Ogborn [31], revestimento contra desgaste ou *hardfacing* é o processo no qual um revestimento é aplicado a um substrato com a finalidade principal de reduzir o desgaste ou a perda de material.

Para Khan & Clyne [32], o revestimento contra desgaste pode ser executado por soldagem convencional pelos seguintes processos: soldagem oxi-combustível (OFW), arco elétrico com proteção gasosa (GMAW), arco

tungstênio com proteção gasosa (GTAW), arco elétrico com eletrodo revestido (SMAW), arco elétrico com arame tubular (FCAW).

Ainda conforme Khan & Clyne [32], mais recentemente, a aspensão térmica, também passou a ser usada para aplicação de revestimentos contra o desgaste. Os processos de aspensão térmica, normalmente utilizados são: o plasma com arco transferido (PTA), o arco-aramé (*arc-spray*) e a soldagem oxi-combustível a alta velocidade (HVOF).

Nos processos de aspensão térmica (PTA, *arc-spray* e HVOF), segundo Paredes et al. [33], os materiais de deposição são fundidos ou aquecidos em uma fonte de calor gerada no bico de uma pistola apropriada, por meio de combustão de gases, de arco elétrico ou por plasma. Imediatamente após a fusão, o material finamente atomizado é acelerado por gases sob pressão contra a superfície a ser revestida, atingindo-a no estado fundido ou semi-fundido. Essas pequenas partículas achatadas, dispostas paralelamente ao substrato, contendo inclusões de óxidos, vazios e porosidade aderem ao material base e, na sequência, sobre as partículas já existentes, originando-se uma camada metalurgicamente diferente.

A figura 2.9 (A) ilustra a aplicação do processo PTA em dente de equipamentos utilizados em mineração e a figura 2.9 (B) ilustra a aplicação do mesmo processo em tubos petrolíferos.

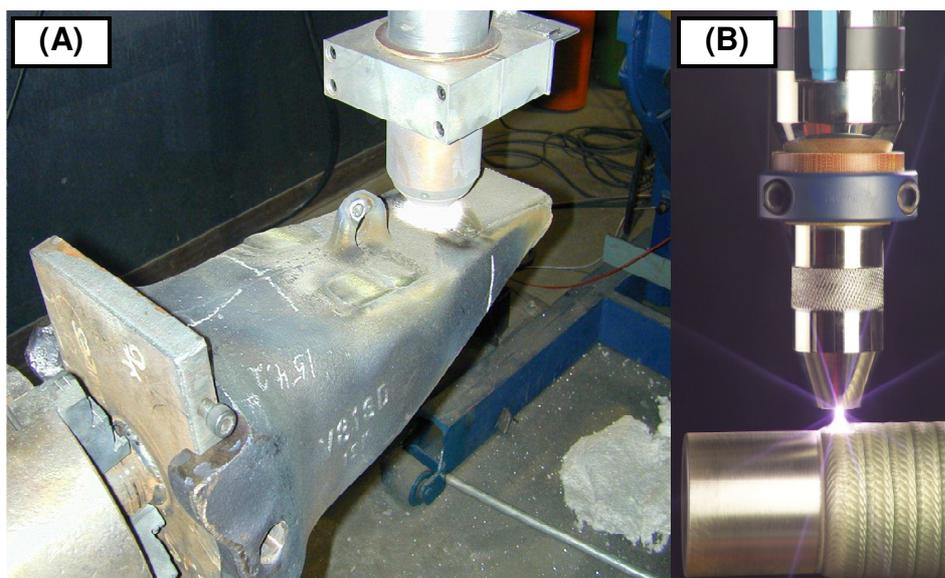


Figura 2.9 Aplicação do processo PTA contra desgaste (A) em equipamentos de mineração e (B) em tubos petrolíferos [34].

2.3 Desgaste dos Risers de Perfuração

Conforme visto na figura 2.10 (A), dificilmente as plataformas de perfuração ficam alinhadas com os poços. Esta excentricidade (*offset*) entre a plataforma e o poço se deve ao movimento da plataforma, pela ação da corrente marinha, de ondas e de ventos.

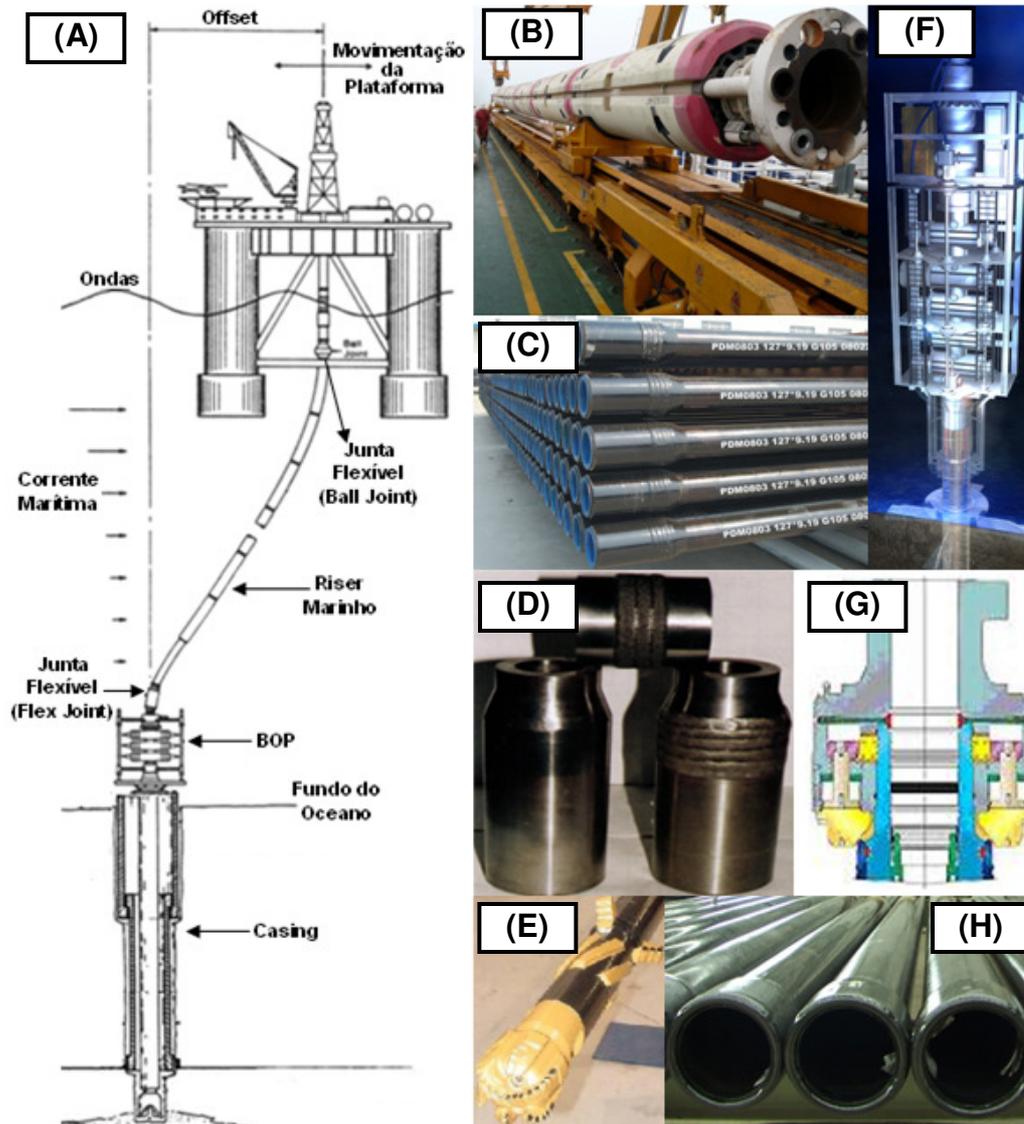


Figura 2.10 (A) Esquema simplificado de um sistema de perfuração, (B) *Riser* marinho com flutuadores, (C) Tubos da coluna de perfuração, (D) Conexões – *Tool Joints* – da coluna de perfuração, (E) Broca de perfuração, (F) Sistema de prevenção de erupção – *Blowout Preventer* – BOP, (G) Junta flexível e (H) Tubos de revestimento – *Casing* [39;40; 41; 42; 43; 44; 45; 46].

Risers de Perfuração – figura 2.10 (B) – são tubos OCTG (*Oil Country Tubular Goods*) que ficam acima da cabeça do poço e são responsáveis por levar os fluidos de perfuração (lamas) até o local da perfuração. No interior dos risers encontram-se os tubos da coluna de perfuração – figura 2.10 (C) – contendo em sua ponta as conexões (*tool joint*) – figura 2.10 (D). Na extremidade inferior da coluna de perfuração, encontra-se a broca – figura 2.10 (E) – que tem a função de promover a ruptura e desagregação das rochas. O Sistema de Prevenção de Erupção em inglês *Blowout Preventer* – BOP – figura 2.10 (F) – é constituído por válvulas de grande porte, desenhadas para fechar o poço no caso de uma emergência, enquanto o mesmo está sendo perfurado.

Segundo Croopnick & Johnson [47] testes realizados nos tubos casing – figura 2.10 (H) – e nos tubos risers, têm demonstrado que os materiais dos risers são desgastados até cinco vezes mais rápido do que os materiais do casing. Casing, assim como os risers, são tubos OCTG utilizados sob a cabeça de poço para vedação e controle dos fluidos. Ainda de acordo com Croopnick & Johnson [47], o desgaste (*keyseating*) do riser acontece devido à curvatura acentuada na junta flexível inferior (*flex joint*) – figura 2.10 (G) – provocando o encontro da conexão da coluna de perfuração (*tool joint*) com a parede interna do riser formando um sulco (*keyseating*) no riser.

A figura 2.11, retirada do trabalho de Barbosa [48], apresenta a imagem de uma *keyseating* e, em detalhe, o diâmetro da mesma que coincide com o diâmetro externo da *tool joint*. A figura 2.11 apresenta ainda um riser de perfuração rompido devido ao contato com uma *tool joint*.



Figura 2.11 Desgaste (*keyseating*) provocado na parede interna do riser de perfuração coincidente com o diâmetro externo da *tool joint* [48].

2.4 Ensaio de Desgaste tipo Roda de Borracha

Segundo Borik [35], o abrasômetro tipo roda de borracha, é um dos dispositivos mais antigos para avaliar-se o desgaste abrasivo em laboratório. A utilização desse equipamento permitiu obter a maioria dos dados de desgaste abrasivo disponíveis na literatura até a década de 70 do século passado.

Villabón & Sinatora [36], afirmaram que esse equipamento permite realizar ensaios a seco ou a úmido, com alta confiabilidade de resultados, sendo empregado tradicionalmente na indústria de mineração para classificar tribologicamente os materiais.

Conforme afirmam Tchiptschin & Sinatora [37], o ensaio é realizado comprimindo-se uma amostra do material a ser estudado contra a roda de borracha, por meio de um braço de alavanca com peso especificado, enquanto que o fluxo de areia esmerilha a superfície do corpo-de-prova. A resistência ao desgaste abrasivo é dada em função da perda de volume da amostra.

A figura 2.12, adaptada do trabalho de Lima & Ferraresi [38], ilustra o funcionamento de um abrasômetro tipo roda de borracha.

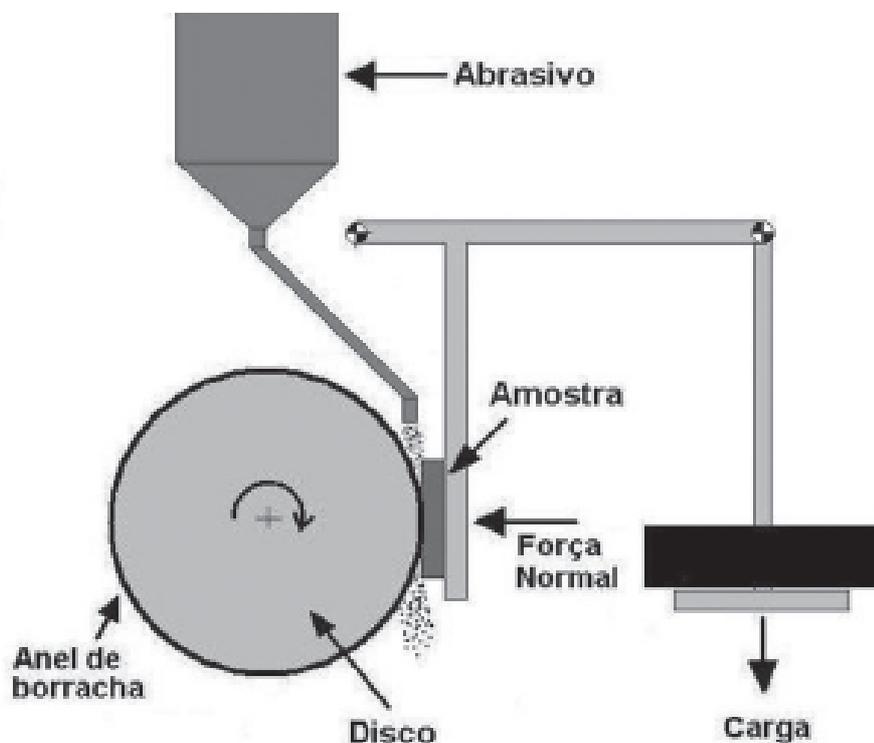


Figura 2.12 Abrasômetro tipo roda de borracha para ensaio de desgaste [38].

2.5 Aços Inoxidáveis

De acordo com a definição de Carbó [49], aço inoxidável é o termo empregado para identificar uma classe de aços que contêm o elemento cromo em teores iguais ou superiores 10,5% (em peso). A partir dessa porcentagem de cromo, é formada sobre o aço uma camada de óxido de cromo (Cr_2O_3) transparente e aderente à superfície, que confere aos aços inoxidáveis, elevada resistência à corrosão, na maioria dos meios onde esses aços são aplicados. Smith [50] classificou os aços inoxidáveis existentes em cinco classes: austeníticos, martensíticos, ferríticos, austeno-ferríticos (duplex) e endurecidos por precipitação.

2.5.1 Aços Inoxidáveis Austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos são assim denominados em virtude de possuírem uma estrutura austenítica cúbica de corpo centrado (CFC) mesmo à temperatura ambiente. São essencialmente ligas ternárias Fe-Cr-Ni, contendo entre 16 e 26% de cromo e entre 6 e 26% de níquel. Os aços inoxidáveis austeníticos constituem a classe mais utilizada e mais numerosa de aços inoxidáveis [50]. Conforme Zaika [51], os aços austeníticos, apesar de apresentarem boa resistência à corrosão, não possuem elevada resistência ao desgaste. Desta forma, tratamentos de endurecimento de superfície são necessários para melhorar as suas propriedades tribológicas.

2.5.2 Aços Inoxidáveis Martensíticos

Os aços inoxidáveis martensíticos são fundamentalmente ligas Fe-Cr com teor de cromo variando entre 10,5 e 18% e o teor de carbono entre 0,1 e 1,0%. Esses aços recebem a denominação de martensíticos em virtude de possuírem a capacidade de desenvolver uma estrutura martensítica quando

submetidos ao tratamento de austenitização e têmpera. Em função da estrutura martensítica na temperatura ambiente, os aços martensíticos apresentam elevada resistência mecânica e elevada dureza [50].

2.5.3 Aços Inoxidáveis Endurecidos por Precipitação

Os aços inoxidáveis endurecidos por precipitação são ligas que contém usualmente de 10,5 a 30% de cromo e entre 4,5 a 6,2% de níquel. Na temperatura ambiente, após serem submetidos a tratamentos térmicos específicos, essa classe de material apresenta uma microestrutura do tipo martensita, endurecida por precipitados intermetálicos de cobre, nióbio, alumínio e/ou titânio. Esses aços apresentam elevada resistência mecânica mesmo em temperaturas elevadas, sem perdas significativas de resistência à corrosão e ao desgaste [50].

2.5.4 Aços Inoxidáveis Ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos são ligas formadas basicamente por ferro e cromo, com teor de cromo entre 12 a 30%, e possuem um teor de carbono normalmente inferior a 0,20 [50]. Porto et al. [52] afirmaram que os aços inoxidáveis ferríticos constituem-se, na temperatura ambiente, de uma solução sólida de cromo e ferro, possuindo uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). A maioria do carbono presente nos aços inoxidáveis ferríticos, aparece na forma de precipitados finos de carbonetos de cromo.

Segundo Guimarães [53], os aços inoxidáveis ferríticos, apresentam excelente resistência à corrosão em uma variedade de meios corrosivos e apresentam um custo relativamente baixo. Esses aços exibem alta resistência ao trincamento sob tensão, muito comum em meios ácidos em presença de enxofre, principalmente na cadeia de produção do petróleo.

Demo [54] afirmou que, acima de 13% de cromo, os aços inoxidáveis ferríticos não sofrem mudança de fase alfa para a fase gama; portanto, não é possível endurecer significativamente os aços inoxidáveis ferríticos pelo seu aquecimento a altas temperaturas, seguido de resfriamento rápido. Os mecanismos de endurecimento que ocorrem nos aços inoxidáveis ferríticos não são desejáveis porque vem acompanhado de fragilização. A fragilização dos aços inoxidáveis ferríticos ocorre pela precipitação da fase sigma (σ) e da fase responsável pela fragilização a 475 °C (α').

2.5.5 Aços Inoxidáveis Duplex

De acordo com Rossitti [55], a composição química dos aços inoxidáveis duplex varia entre os seguintes limites (% em peso): carbono entre 0,02 e 0,10%; cromo entre 19,0 e 28,0%; níquel entre 3,0 e 8,0%; molibdênio entre 1,5% a 5,0%; nitrogênio entre 0,0% e 0,3%. Tais aços podem ainda conter outros elementos de liga, em menores proporções, como Cu, Ti, Nb, W.

Solomon & Devine [56] afirmaram que o que caracteriza uma liga duplex é a sua microestrutura apresentando genericamente duas fases distintas e bem definidas, em frações e volumes tais que cada uma delas não possa ser tomada como finamente dispersa na outra. As fases mais comuns presentes nos inoxidáveis duplex são: austenita, com estrutura cúbica de face centrada (CFC), representada por γ ; ferrita, com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), representada por α e martensita, com estrutura tetragonal distorcida.

Segundo Hornbogen [57], a microestrutura dos aços inoxidáveis duplex é composta de um número aproximadamente igual de contornos de grão γ/γ e α/α , cuja soma é similar ao número de interfaces γ/α . Além disso, a fração volumétrica de ambas as fases deve ser próxima a 50%. A figura 2.13 apresenta a micrografia de um aço inoxidável duplex, ilustrando as fases austenita e ferrita com fração volumétrica próxima a 50%.

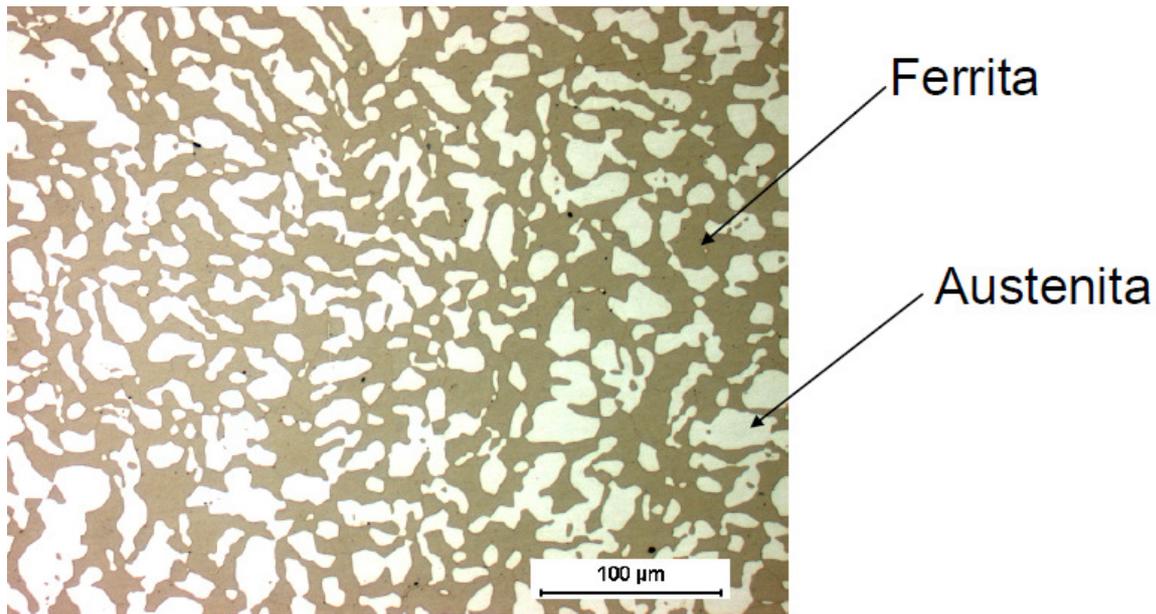


Figura 2.13 Micrografia de um aço inoxidável duplex com 50% de ferrita e 50% de austenita [58].

Uma fórmula empírica para avaliar o desempenho dos inoxidáveis duplex quanto à corrosão por pite é o $PREN = \%Cr + 3,3 (\%Mo) + 16 (\%N)$. A sigla PREn em inglês significa “*Pitting Resistance Equivalent number*”. A soma deve ultrapassar o valor de 31 para os aços inoxidáveis duplex e 40, os inoxidáveis duplex são chamados de “superduplex” [56]. A figura 2.14 ilustra a evolução dos PRE nos aços inoxidáveis duplex ao longo dos anos.

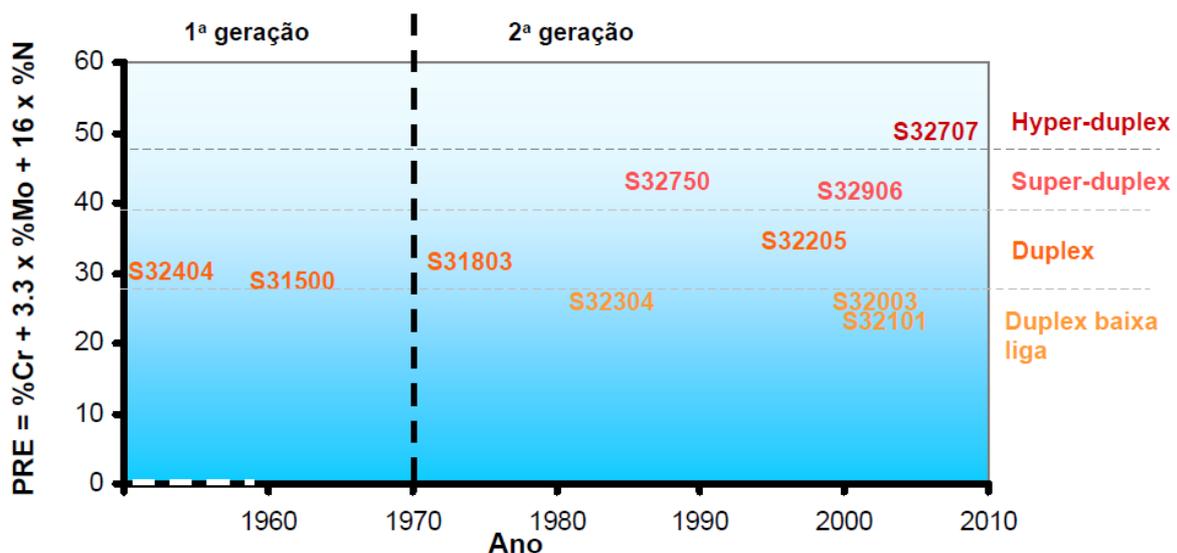


Figura 2.14 Evolução dos PRE nos aços inoxidáveis duplex ao longo dos anos [58].

A eficiência relativa dos elementos Cr, Mo, Si, e Nb em estabilizar a ferrita, é comparada com a eficiência do cromo e expressa em termos de seu “cromo equivalente” ($Cr_{eq.}$). Um cromo equivalente igual a 1 significa que este elemento tem a mesma eficiência que o cromo na estabilização da ferrita. Da mesma forma, elementos que estabilizam a austenita (Ni, C e Mn) são expressos em termos de “níquel equivalente” ($Ni_{eq.}$) [55].

As observações experimentais entre a composição química e o teor de ferrita e austenita presentes na microestrutura de uma liga, deram origem a diagramas que correlacionam a sua estrutura com os valores de $Cr_{eq.}$ e $Ni_{eq.}$. O primeiro diagrama desse tipo foi proposto por Schaeffler no ano de 1949 e pode ser visualizado na figura 2.15 [55].

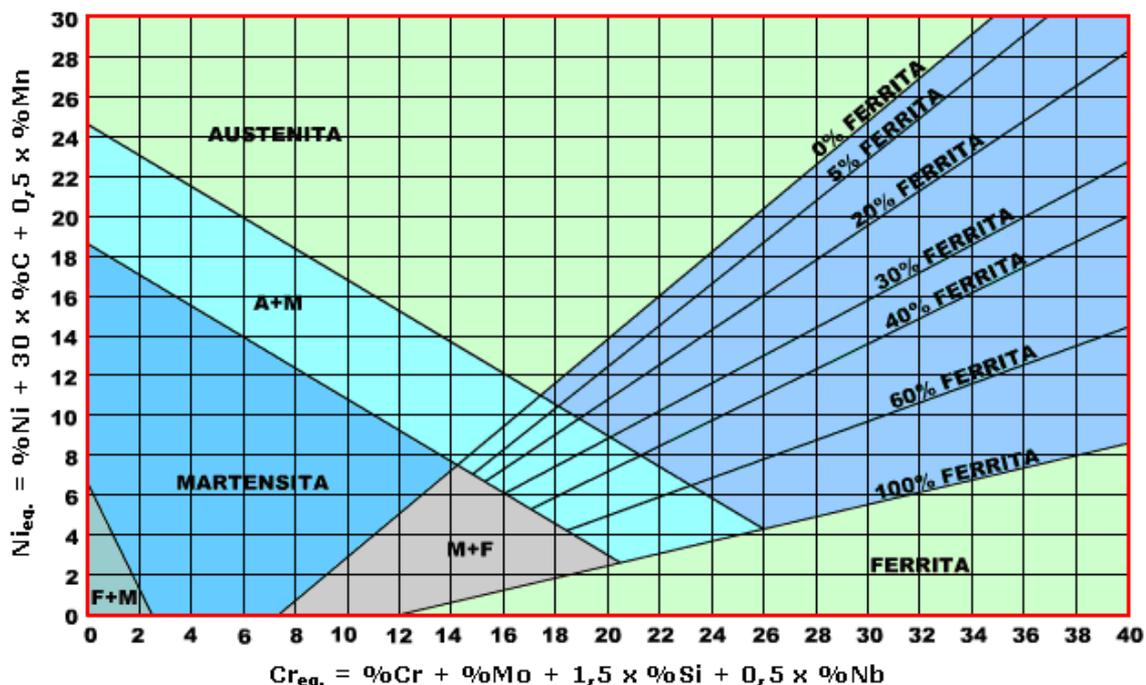


Figura 2.15 Diagrama de Schaeffler para aços inoxidáveis [58].

A figura 2.16, adaptada do trabalho Charles [59], apresenta em uma curva TTT as possíveis fases precipitadas nos aços inoxidáveis duplex e o efeito dos elementos químicos na cinética de precipitação das mesmas.

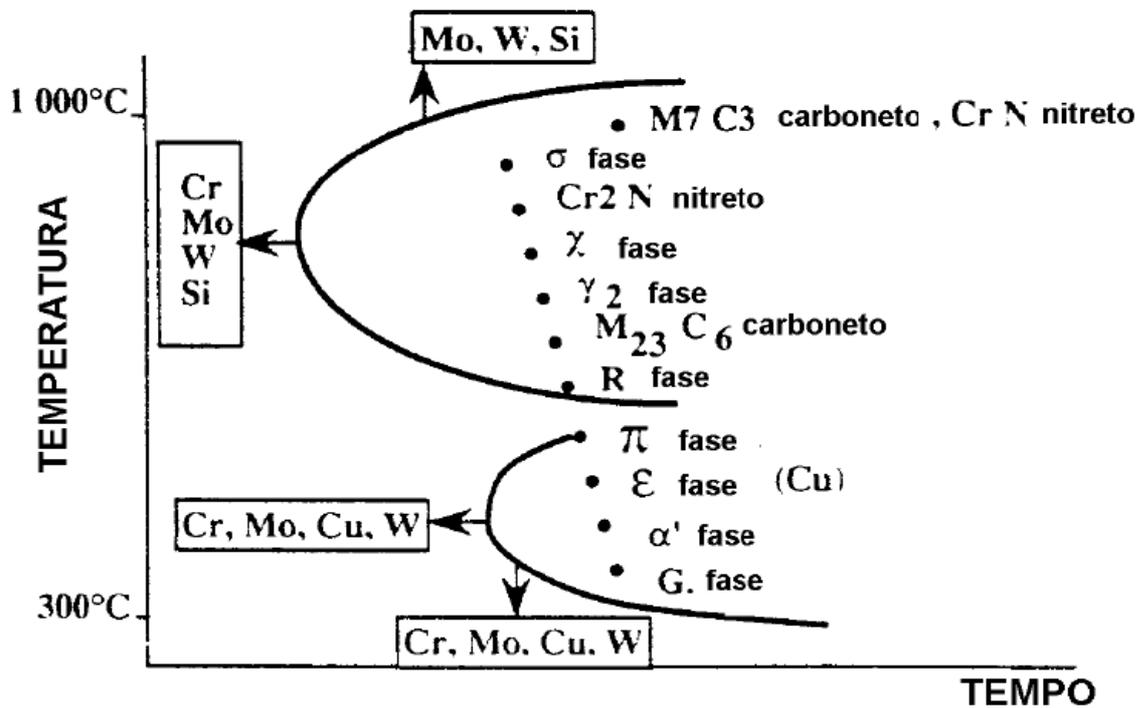


Figura 2.16 Possíveis fases precipitadas nos aços inoxidáveis duplex e a influência dos elementos de liga na curva TTT [59].

De acordo com Rossitti [55], as fases precipitadas mais importantes são:

- i. **Carbonetos:** o carboneto M_7C_3 precipita em temperaturas elevadas (entre 950 e 1050 °C) nos contornos de grão γ/α [56]. Abaixo de 950 °C, precipita-se o carboneto $M_{23}C_6$. O local mais propício para ocorrer a nucleação dos carbonetos são as interfaces γ/α , devido à partição dos elementos Cr e Ni em α e γ , respectivamente [56].
- ii. **Fases Chi (χ):** Segundo Herbsleb & Schwaab [60], a precipitação da fase χ nos aços austeníticos e nos inoxidáveis duplex é bastante rápida, ocorrendo em temperatura próxima da faixa de precipitação da fase σ .

Andrews [61] reportou a composição química em peso da fase χ ($FeCr_{20}Mo_{15-20}$) e observou que o menor teor de molibdênio para ocorrer a precipitação de χ é ao redor de 3% em peso para ligas Fe-Cr-Ni.

iii. **Nitretos de cromo:** Segundo Hertzman et al. [62], o nitreto de cromo Cr_2N se precipita durante o resfriamento rápido, a partir de temperaturas de solubilização entre 700 e 900 °C, devido ao decréscimo na solubilidade do nitrogênio na ferrita com a diminuição da temperatura. Existe outro nitreto de cromo, o CrN , que é menos estável. A precipitação do CrN ocorre em temperaturas abaixo de 1100 °C e desde que a precipitação de austenita e do Cr_2N sejam suprimidas.

Nilsson [63] afirmou que qualquer que seja o nitreto formado, a matriz ao redor fica pobre em cromo, piorando as propriedades de resistência à corrosão e as propriedades mecânicas de impacto.

iv. **Precipitados de Cu (ϵ):** a precipitação da fase ϵ (contendo cobre) ocorre depois do tratamento de solubilização em temperaturas superiores a 1150 °C. Pohl & Wischnowski [64] relataram que devido a esta precipitação a microdureza da ferrita aumenta consideravelmente. Os precipitados de cobre crescem à medida que a temperatura de solubilização aumenta e se situam de forma incoerente na ferrita.

v. **Fase α' :** Para Ura et al. [65], a fase α' é a responsável pelo fenômeno de fragilização a 475 °C, ocorrendo efetivamente na faixa de 300 a 550 °C. A precipitação de α' causa um aumento na temperatura de transição dúctil-frágil, reduzindo a ductilidade nos aços inoxidáveis ferríticos e nos aços inoxidáveis duplex.

Segundo Newell [66], a fragilização a 475 °C nos aços inoxidáveis ferríticos com teores de cromo acima de 15% pode ser evitada, e a tenacidade e resistência à corrosão podem ser restauradas após um tratamento térmico de aquecimento em temperaturas acima de 800 °C, seguido de um resfriamento rápido em água.

vi. **Fase sigma (σ):** De acordo com Charles [59], dentre todos os precipitados possíveis, a fase σ é a mais comum e de maior efeito nas propriedades mecânicas do material, reduzindo acentuadamente a

ductilidade e a resistência ao impacto. Para Norström [67], a precipitação de 1% de fase σ causa uma redução de 50% na energia absorvida no ensaio de impacto, para um mesmo material.

A precipitação de fase σ , conforme relatado por Demo [54], nos aços inoxidáveis ferríticos, e principalmente nos aços inoxidáveis austeníticos, é bastante lenta, levando de dezenas a centenas de horas para precipitar menos de 3% de fase σ . Já nos aços inoxidáveis duplex, segundo Charles [59], a precipitação de σ na faixa de temperatura entre 650 e 1000 °C é rápida, podendo ocorrer em minutos.

Segundo Barret & Massalski [68], para ocorrer a nucleação de fase σ é necessário que o local de precipitação seja uma interface ou contorno de alta energia. De acordo com Vitek & David [69], a fase σ nucleia preferencialmente na interface ferrita/austenita. A fase σ precipita incoerentemente, embora possa ter relações de orientação com a matriz.

De acordo com Maehara et al. [70], os elementos de liga alfa gênicos (Cr, Mo e Si) favorecem a precipitação de fase σ . O níquel também acelera, de maneira indireta, a precipitação de fase σ , pois favorece a formação de austenita causando o enriquecimento da ferrita em elementos alfa gênicos formadores de fase σ . Thorvaldsson et al. [71] observaram que a precipitação de σ causa diminuição no teor de cromo na ferrita adjacente, diminuindo a resistência à corrosão.

2.6 Conformação por Spray.

De acordo com Leatham et al. [72], o processamento de ligas de ferro pela conformação por spray tem sido bastante estudado, graças aos resultados promissores apresentados em termos de refinamento microestrutural.

Singer [73] foi o pioneiro, em 1970, na utilização da rota de depositar um metal diretamente na forma de um spray de gotas atomizadas para a produção de semi-acabados com a produção de fitas metálicas de ligas de alumínio. Devido à retenção da identidade estrutural nas gotas, cujo impacto promove o

resfriamento rápido, este processo foi denominado, posteriormente, de conformação por spray.

Conforme trabalho realizado por Grant [74], o processo de conformação por spray, apesar de não apresentar taxas de solidificação tão altas quanto o processo de *melt-spinning*, produz microestruturas refinadas, composta por grãos equiaxiais (10 - 100 μm) geralmente com baixo nível de segregação, e soluções sólidas supersaturadas com fases metaestáveis, incluindo a fase amorfa, devido à alta taxa de resfriamento imposta (10^3 - 10^5 K/s).

De acordo com Yule & Dunkley [75], no processo de conformação por spray, a liga é fundida em um forno à indução em uma atmosfera inerte ou ao ar e aquecida a uma temperatura acima da temperatura de fusão da liga. Quando o banho metálico atinge a temperatura desejada é acionado o fluxo de gás inerte (nitrogênio ou argônio) à alta pressão, que passará pelo bocal atomizador. Este bocal é composto por vários furos concêntricos e cujo direcionamento dos jatos de gás coincide com o centro do tubo pelo qual flui o metal líquido. Além disso, a geometria do bocal é tal que os fluxos de gás que saem por cada furo encontram-se exatamente no eixo que passa pelo centro do bocal.

Segundo Yule & Dunkley [75], paralelamente ao acionamento do fluxo de gás, verte-se a liga fundida em um cadinho cerâmico, cujo fundo apresenta um tubo de vazamento de diâmetro controlado e constituído de cerâmica ou metal refratário. Quando o fluxo de metal líquido entra em contato com o gás inerte a alta velocidade ocorre a formação de um spray em uma variada gama de tamanhos de gotas, as quais são impulsionadas, em alta velocidade em direção, à região de atomização. O spray é direcionado para um substrato, gerando um denso depósito.

A figura 2.17, utilizada no trabalho de Leal et al. [76], ilustra esquematicamente o processo de conformação por spray.

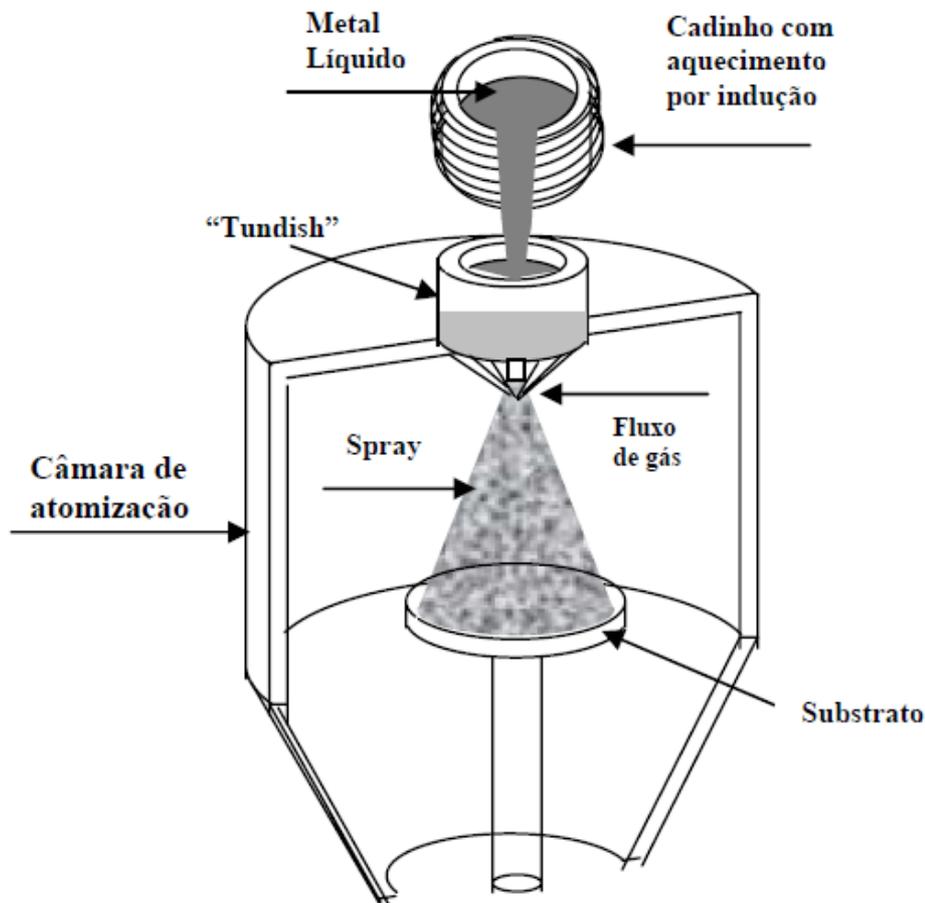


Figura 2.17 Ilustração do processo de conformação por spray [76].

Conforme Grant [74], a parcela do spray que não é depositada no substrato é chamada de *overspray*. Tem-se, na prática, que a maioria do *overspray* é formada por partículas (gotas) que, devido ao seu tamanho reduzido, não atingem o depósito, afastando-se radialmente do centro do spray em direção à periferia.

Segundo Lavernia [77], em relação a outros processos de fabricação de metais, a conformação por spray leva vantagem sobre o lingotamento devido à eliminação de microsegregações, além de resultar em microestruturas com granulação fina. Ainda de acordo com Lavernia [77], quando comparados como a metalurgia do pó (*powder metallurgy*), o processo de conformação por spray suprime as múltiplas etapas da metalurgia do pó, tais como a produção do pó, o peneiramento, encapsulamento, desgaseificação e a consolidação.

De acordo com Cáceres [78], no processo de conformação por spray, diversos parâmetros devem ser bem controlados, e dentre eles destacam-se: a temperatura de vazamento, a razão gás metal, e a distância do bocal de atomização até substrato. Segundo Grant [74], um controle no processo deve ser voltado para as propriedades do spray, como a velocidade do gás e a distribuição das gotas nas proximidades do depósito, de modo a gerar um depósito com microestrutura homogênea de grãos equiaxiais e uma fração de 70 a 85% das gotas do spray solidificadas, no momento do impacto com o substrato.

2.6.1 Temperatura de Vazamento

O controle da temperatura de vazamento no processo de conformação por spray deve ser rígido para que o spray seja depositado próximo da temperatura de fusão do metal ou da liga. Com o aumento do superaquecimento tem-se o aumento do calor contido no metal líquido que leva a um decréscimo da quantidade partículas já solidificadas na deposição sobre o substrato. A quantidade de partículas já solidificadas aumenta à medida que a distância axial aumenta, pois as partículas têm mais tempo de vôo para resfriamento antes do impacto com o substrato [78].

Segundo Pariona et al. [79], as partículas completamente sólidas não se deformam após o impacto e aquelas parcialmente solidificadas podem refundir-se após o impacto ou deformarem-se, transformando-se em placas. Já as gotas completamente líquidas que atingem o substrato ao colidir espalham-se pelo depósito preenchendo os poros entre as partículas esféricas pré-solidificadas, além ocasionar um refinamento dos grãos pela quebra dos braços dendríticos.

2.6.2 Razão Gás Metal

Segundo Yule & Dunkley [75], a razão entre a vazão mássica de gás e vazão mássica de metal (razão gás metal) é outro parâmetro muito importante, pois estão diretamente ligados ao mecanismo de resfriamento e ao diâmetro resultante das gotas depositadas. O diâmetro médio da gota é inversamente proporcional à velocidade do gás e à raiz quadrada da razão gás metal.

De acordo com Grant [74], as trocas térmicas entre o fundido e os extratores de calor, que são o gás de atomização e o substrato, são controladas pela razão gás metal. Quanto maior for a razão gás metal, maior será a velocidade das gotas, portanto, maior será a perda de calor por convecção para o gás de atomização e, conseqüentemente maior será a taxa de resfriamento. A morfologia esférica que as gotas assumem durante o vôo deve-se à tensão superficial do líquido e um desvio do formato esférico pode ocorrer devido à formação de óxidos na superfície, devido à inibição parcial da tensão superficial [79].

2.6.3 Distância de vôo.

A microestrutura do depósito varia com o tempo de vôo entre o bocal de atomização e o substrato [79]. Segundo Cáceres [78], a área específica para a convecção do calor para o resfriamento das partículas, assim como a velocidade do resfriamento, aumenta com a diminuição do tamanho das partículas. Portanto, tem-se um aumento da taxa de resfriamento com a diminuição do tamanho das partículas. Cáceres [78] observou, ainda, que existe uma distância de vôo mínima do bocal de atomização até o substrato para que uma partícula de determinado tamanho se solidifique.

2.7 Ligas Amorfas

De acordo com Afonso et al. [9], o desenvolvimento e a utilização de metal amorfo já é uma realidade. A grande barreira no uso dos materiais amorfos encontra-se no desenvolvimento de processos e de composições que permitam a produção de peças de grande volume, mantendo, no entanto, a estrutura amorfa que lhes confere propriedades inovadoras.

Peças de grande volume com estrutura amorfa apresentam atributos com grande perspectiva de aplicação industrial, pois mostram alta resistência mecânica, alta resiliência, além de boa resistência ao desgaste. Essas propriedades podem ser otimizadas com a nanocristalização, isto é, a cristalização parcial da estrutura amorfa, onde cristais em tamanhos nanométricos são formados na matriz [8].

A combinação de alta resistência, elasticidade, dureza e resistência ao desgaste dos metais amorfos tem motivado a aplicação desses materiais em diversos produtos, conforme ilustrado nas figuras 2.18 (A) , (B), (C), (D) e (E) [9; 80; 81].

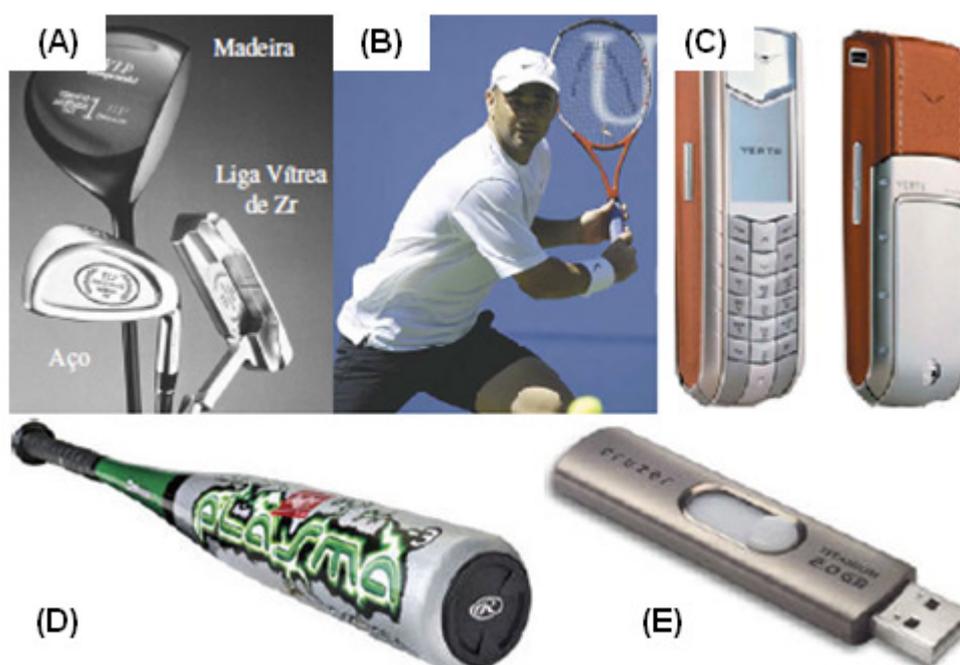


Figura 2.188 (A) Taco de golfe, (B) Cabeça da raquetes de tênis, (C) Carcaça de telefone celular, (D) Tacos de basebol e (E) Pen drive [9; 80; 81].

2.8 Justificativa para a Seleção dos Materiais

Segundo Croopnick & Johnson [48], algumas ligas dos sistemas FeCrB e FeCrCBSi, foram patenteadas e comercializadas pela ARMACOR e possuindo excelente resistência ao desgaste. Essas ligas metamórficas são vendidas na forma de pó para serem utilizadas como revestimento, tanto por soldagem de alta energia plasma com arco transferido (PTA) como por soldagem oxi-combustível a alta velocidade (HVOF). A utilização dessas ligas, como revestimento, em *tool joints* de tubos utilizados na perfuração de poços petrolíferos, também é de grande importância tecnológica [48].

De acordo com Croopnick & Johnson [48] quando utilizada a liga amorfa ARMACOR (MStar[®]), para substituir, nos revestimentos *tool joint*, os materiais cristalinos (carboneto de cromo e carboneto de tungstênio), essa mudança, resultou em uma superfície de desgaste da *tool joint*, que consistia de uma matriz amorfa de alta resistência contendo partículas de boreto dispersas, que permaneceram na matriz durante a transformação induzida pelo desgaste.

Kim et al. [82] mostraram que as ligas comercializadas pela ARMACOR têm excelente resistência ao desgaste, mas que isso é independente da amorfização, sendo provável, inclusive, que esta realmente não aconteça. Ainda segundo Kim et al. [82] essa resistência ao desgaste está mais ligada ao grau de refinamento dos boretos do que a formação da camada micrométrica de material amorfo. Os estudos realizados por Kim et al. [82], também vão ao encontro dos trabalhos realizados pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Fundição (LabFund) do DEMa da UFSCar, podendo ser citados os trabalhos de Bonavina [8] e Catto [11].

Embora o trabalho realizado por Branquinho [83], com um material de composição química próxima ao da liga da ARMACOR (MStar[®]), ter provado que o mesmo amorfizou-se quando submetido a taxas de resfriamento da ordem de $10^5 - 10^6$ K/s no equipamento de *melt-spinning*. Bonavina [8] também obteve fase amorfa nos pos overspray no equipamento de conformação por spray do Laboratório de Fundição (LabFund) do DEMa da UFSCar.

Porém, o trabalho realizado por Catto [11], indicou a dificuldade em se obter materiais amorfos, mesmo para os *pós overspray*, pois a taxa de resfriamento do equipamento de conformação por spray do Laboratório de Fundição (LabFund) do DEMa da UFSCar (da ordem de 10^3 K/s [78] no depósito e da ordem de 10^5 K/s [78] nos *pós overspray*) não foram suficientes para amorfizar os materiais estudados por ele. No entanto deve ser novamente ressaltado, que tanto Bonavina [8] quanto Catto [11], obtiveram materiais com elevados valores de dureza (1.000 HV e 850 HV , respectivamente).

No intuito de estudar novas ligas, resistentes ao desgaste, e com a possibilidade de formação de fase amorfa, esse trabalho visou o estudo de um aço inoxidável superduplex modificado com boro (3,5 %p), com composição próxima a utilizadas pela ARMACOR. Essa nova liga (superduplex modificado com boro), diferentemente das ligas patenteadas pela ARMACOR, foi produzida utilizando-se apenas sucata de aço inoxidável super duplex e o ferro liga FeB (com 16,5% de boro), barateando o custo final de produção da mesma. Neste trabalho também foi estudado um aço inoxidável ferrítico com a porcentagem de cromo (27,0 %p) próxima ao do aço inoxidável superduplex. Este aço inoxidável ferrítico, por não apresentar os elementos boro e níquel, foi obtido com sucatas de aço carbono AISI 1020 e ferros ligas de cromo e de molibdênio, o que tornou ainda mais barata a sua produção.

Pode-se concluir com os dados desta revisão, que os aços inoxidáveis utilizados neste trabalho, apresentam potencial para resistência ao desgaste por formarem, teoricamente, fases intermetálicas de alta dureza, que preservam alguma ductilidade relativa. A investigação por conformação por spray é interessante, devido à possibilidade de obtenção de uma microestrutura diferenciada, que pode, por exemplo, culminar na formação de fases metaestáveis ou mesmo amorfas, as quais devem possuir propriedades diferentes das ligas correspondentes em equilíbrio e talvez, maior dureza e resistência ao desgaste.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os materiais pesquisados para o estudo da resistência ao desgaste abrasivo foram baseados nas normas de dois materiais fundidos conhecidos: o aço ferrítico, normatizado pela norma DIN 1.4136 G-X70 Cr Mo 29-2 [84] e o aço inoxidável superduplex, normatizado conforme a norma ASTM A890 / A890M-10 Grau 6A [85]. Com relação ao segundo material, a liga estudada neste trabalho foi modificada, apresentando, além do boro, uma concentração maior de carbono.

As composições químicas dos aços usados como base dessa pesquisa encontram-se detalhadas na tabela 3.1. Quando não for indicada a faixa, deve-se considerar o valor da porcentagem como sendo a máxima.

Tabela 3.1 Composições químicas dos aços utilizados na pesquisa (% massa).

| MATERIAL | %C | %Mn | %Si | %Cr | %Ni | %Mo | %N |
|----------------------|-----------|-----|-----|-------------|---------|-----------|-----------|
| G-X70CrMo29-2 | 0,5 – 0,9 | 1,0 | 2,0 | 27,0 - 30,0 | 0,0 | 2,0 - 2,5 | 0,0 |
| A890 Grau 6A | 0,03 | 1,0 | 1,0 | 24,0 - 26,0 | 3,0-4,0 | 3,0 - 4,0 | 0,2 - 0,3 |

NOTA: Para facilitar a apresentação deste trabalho, a partir deste momento, os aços inoxidáveis obtidos, serão descritos como: AIF (para o aço inoxidável ferrítico) e SDM (para o aço inoxidável superduplex modificado com boro).

3.2 Métodos

O AIF e o SDM foram fundidos e conformados por spray. Após a conformação por spray, foram obtidos dois tipos de material: depósitos da ordem de milímetros (mm) de espessura; e pós *overspray* da ordem de

micrômetros (μm) de espessura, que foram separados em diferentes faixas granulométricas. Após a preparação das amostras, tanto os depósitos como os pós *overspray* foram devidamente caracterizados. Dos depósitos, também foram retirados corpos-de-prova para a realização do ensaio de desgaste no abrasômetro tipo roda de borracha, conforme a norma ASTM G65-04 [5]. A figura 3.1 apresenta o fluxograma das atividades realizadas.

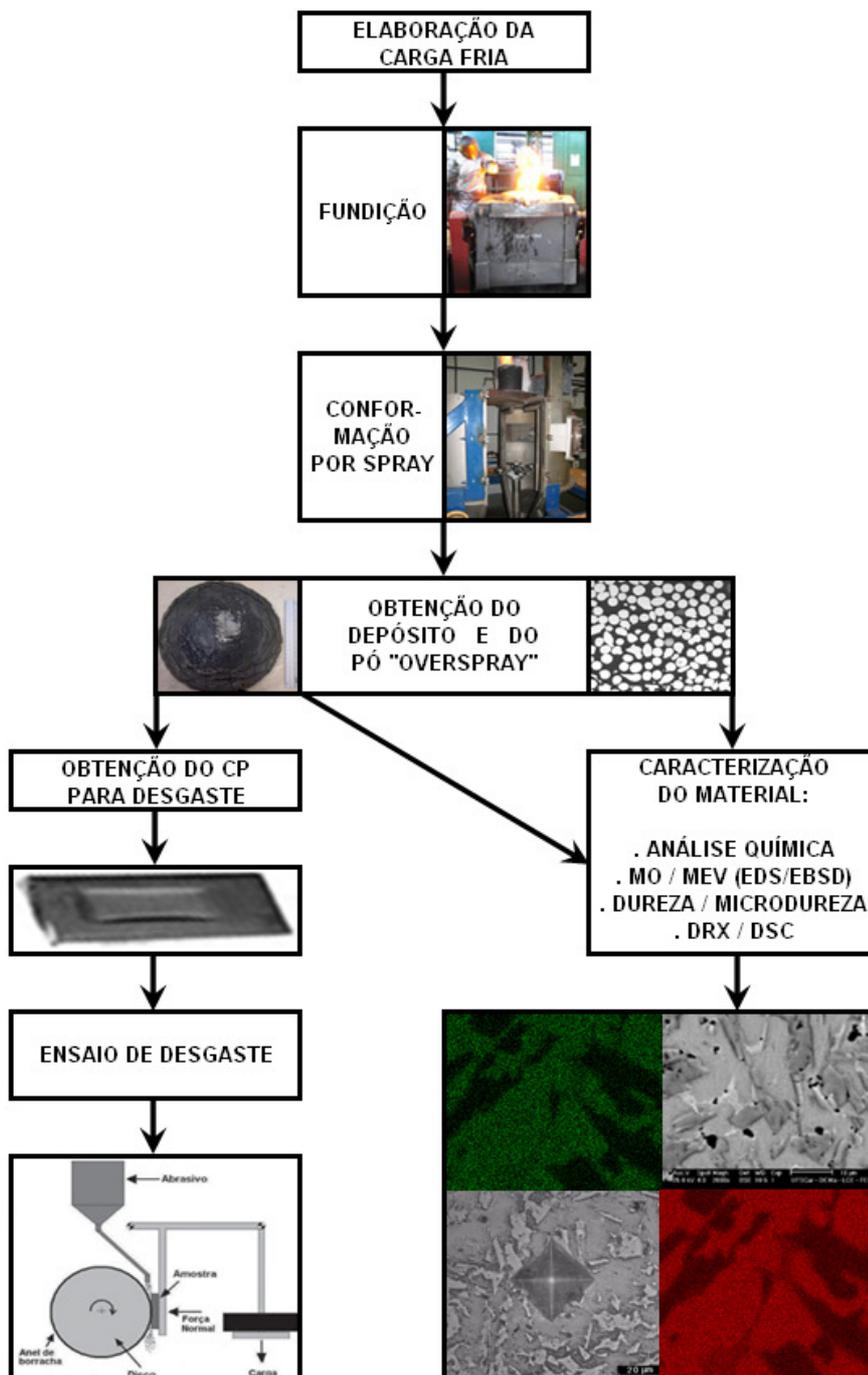


Figura 3.1 Fluxograma das atividades realizadas.

3.2.1 Elaboração da Carga Fria

Na obtenção do AIF foram utilizadas como matérias-primas: sucata de aço carbono AISI 1.020 (2,3 kg), ferro cromo baixo carbono – FeCrBC (2,7 kg) e ferro molibdênio baixo carbono – FeMoBC (0,2 kg). A quantidade total de matéria prima presente na carga fria do AIF foi de 5,2 kg. Antes da conformação por spray do AIF foi realizada a fundição de um lingote onde se comprovou que o material estava com a composição química desejada.

Na obtenção do SDM foram utilizadas como matérias primas: sucata de aço inoxidável superduplex (3,8 kg), cromo comercialmente puro (0,5 kg) e ferro boro com 16,5% de boro (1,3 kg). A quantidade total de matéria-prima presente na carga fria do SDM foi de 5,6 kg. Devido ao elemento boro que é muito volátil e também pela pouca necessidade de adição de ligas, durante a conformação por spray do SDM não se realizou a fundição do lingote.

A sucata de aço inoxidável superduplex foi gentilmente cedida pela IESA Projetos, Equipamentos e Montagens S.A.

3.2.2 Fundição das Ligas

Os AIF e SDM foram fundidos por aquecimento indutivo em um cadinho revestido com refratário sílico-aluminoso disposto em um forno de fabricação Inductotherm, modelo VIP Power-Trach, possuindo uma fonte de energia de 50 kW de potência e frequência de 3,2 kHz e capacidade de 7,0 kg.

Os elementos de liga foram colocados em ordem de acordo com a densidade e temperatura liquidus de cada elemento, para facilitar a homogeneidade da liga, sendo que o boro foi colocado na parte inferior do cadinho do forno com o auxílio de um tubo.

Para a fundição do SDM, devido à volatilidade do boro, foi necessário realizar a proteção com fluxo de argônio desde o momento em que o boro foi adicionado no cadinho do forno até o vazamento no equipamento de atomização.

Os AIF e SDM foram superaquecidos próximos à temperatura de 1700 °C e, nesse momento, foram vazadas para o cadinho de grafite (“tundish”), disposto no topo da câmara, e, por último, os AIF e SDM foram vazados através do bocal atomizador.

A elevada temperatura de vazamento da liga se deve à necessidade de se evitar o entupimento do bocal de atomização devido à alta viscosidade dessas ligas, como foi observado nos processos já realizados pelo grupo de trabalho. Antes do vazamento, o “tundish” foi pré-aquecido em temperatura próxima a 1500 °C, por meio de uma chama a gás, para evitar queda de temperatura no metal líquido a ser atomizado.

3.2.3 Conformação por Spray

Após as fusões dos AIF e SDM, o forno utilizado para a fundição das mesmas foi adequadamente alojado acima da câmara de atomização do equipamento de conformação por spray.

Os principais parâmetros da conformação por spray dos AIF e SDM encontram-se na tabela 3.2.

Tabela 3.2 Parâmetros de processos utilizados na conformação por spray dos AIF e SDM.

| Parâmetros de processo | AIF | SDM |
|--|------|------|
| Temperatura de Vazamento (°C) | 1698 | 1705 |
| Taxa de Fluxo de Gás - N ₂ (m ³ /minuto) | 3,86 | 3,82 |
| Taxa de Fluxo de Metal (kg/minuto) | 8,02 | 8,15 |
| Razão Gás Metal - G/M (m ³ /kg) | 0,48 | 0,47 |
| Distância de Vôo (mm) | 455 | 455 |

De modo a se comparar as características dos materiais e suas propriedades de resistência ao desgaste dos depósitos obtidos, durante as conformações por spray dos AIF e SDM, esses parâmetros de processo foram mantidos constantes. Esses parâmetros foram escolhidos baseados nos experimentos realizados por Bonavina [8] e Matsuo [86], os quais obtiveram depósitos grandes e densos.

Além dos parâmetros da tabela 3.2, neste trabalho foi utilizado um bocal atomizador com diâmetro de saída igual a 6,0 mm. O deslocamento desse bocal com o centro do substrato foi de 15,0 mm e a rotação do substrato foi igual a 44 RPM. Como substrato foi utilizada uma chapa de aço carbono de 305,0 mm de diâmetro com 6,3 mm de espessura, sem refrigeração e pintada com tinta à base de zircônia. A pressão de atomização nominal foi igual a 6,0 bar e a pressão real foi de 4,0 bar.

O equipamento de conformação por spray do Laboratório de Fundição (LabFund) do DEMa-UFSCar (figura 3.2), incorpora, além da câmara de atomização e do bocal atomizador, o *tundish*, o dispositivo de fixação e de movimentação do substrato, o ciclone coletor de pós e o equipamento pneumático para suprimento e controle de gás.



Figura 3.2 Equipamento de conformação por spray.

3.2.4 Caracterização dos Depósitos

Os depósitos obtidos por conformação por spray foram caracterizados pelas técnicas de análise química, microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise por difração de raios-X (DRX), dureza Rockwell C (HRC) e microdureza Vickers (HV0,5 e HV0,05).

3.2.4.1 Análise Química

Os depósitos foram analisados quimicamente, com o auxílio do espectrômetro óptico por centelhamento, equipamento da marca ARL 3460, do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM).

3.2.4.2 Microscopia Ótica (MO) e Quantificação da Porosidade

Após a realização das análises químicas os depósitos foram cortados por eletro-erosão a frio. As amostras para análise microscópica foram embutidas a frio com uma resina polimérica, devido à necessidade de manter-se o histórico térmico das amostras submetidas a condições de fora do equilíbrio durante o processamento de conformação por spray. Essas amostras, após a etapa de embutimento, foram lixadas, utilizando-se lixas de 240, 320, 400, 600 e 1200 1500 mesh e polidas com alumina (Al_2O_3) de granulometria entre 1,0 e 0,3 μm .

Para quantificar a porosidade dos depósitos foram realizadas fotomicrografias das amostras analisadas por microscopia ótica. O microscópio ótico utilizado foi Olympus BX 60M, acoplado a uma câmara Sony Hyper Had. As fotomicrografias foram obtidas com o auxílio do software Image Pro Plus presente no microcomputador PC 486 de 66 MHz, do Laboratório de Metalografia do DEMa-UFSCar.

3.2.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para análise das fases presentes nos depósitos foi necessária a utilização da microscopia eletrônica de varredura (MEV), combinada à micro análise química de EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*). As análises foram realizadas no microscópio PHILIPS XL30 FEG (MEV – FEG) no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa-UFSCar.

Para a investigação das fases onde o boro estava presente no depósito do SDM, foi necessário realizar, além da micro análise química de EDS, a técnica de difração de elétrons retroespalhados (*Electron Back Scatter Diffraction* – EBSD), utilizando o microscópio eletrônico de varredura da FEI Company, modelo Quanta 200 (filamento de tungstênio), que é equipado com acessório para medida de EBSD da EDAX/TSL. Esse microscópio pertence ao Laboratório de Microscopia da Divisão de Metrologia de Materiais do INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia Normalização e Qualidade Industrial. Os resultados de EBSD foram obtidos utilizando 20 kV de tensão de aceleração do feixe, spotsize 5 (numa escala de 1 a 8), foco dinâmico e 70° de inclinação da amostra. Nesse microscópio também foi realizada a micro análise química de EDS.

3.2.4.4 Difração de Raios-X (DRX)

Para confirmar as fases presentes, os depósitos também foram analisados por difração de raios-X (DRX). A análise foi feita por meio da radiação $K\alpha$ do Cu e do Co, em um difratômetro da marca Siemens D5000 no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa-UFSCar. Os difratogramas foram analisados por meio da comparação dos ângulos dos picos de difração com a base de dados do “Joint Committee on Powder Diffraction Standards” (JCPDS), utilizando-se o software do difratômetro, o EVA versão 7.0. Após esta comparação automática por meio do software, fez-se também, para aumentar a confiabilidade da análise, uma comparação manual

dos difratogramas de raios-X com os dados das fichas cristalográficas das possíveis fases encontradas no material.

3.2.4.5 Ensaios de Dureza e de Microdureza

Nas amostras dos depósitos também foram realizados ensaios de dureza e de microdureza, em temperatura ambiente, no aparelho Future-Tech, modelo FR-3E, do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais – CDMM.

As medidas de dureza Rockwell C dos depósitos foram realizadas em cinco pontos, conforme norma ASTM E18-08 [87] com carga máxima de 150 kgf, carga mínima de 10 kgf e penetrador tipo cone de diamante. Para comparação também foram realizadas medidas de dureza Rockwell C em um corpo-de-prova fundido em fundição de areia e solubilizado conforme a norma A890 / A890M Grau 6A [85], gentilmente cedido pela empresa ENGEMASA – Engenharia de Materiais Ltda. A partir deste momento, esse material será tratado apenas como 6A.

Além dos ensaios de dureza, também foram realizados ensaios de microdureza Vickers, em cinco pontos dos depósitos, conforme norma ASTM E384-10 [88], com cargas de 0,5 kgf. Para medir as durezas das diferentes fases, no SDM foi realizada uma nova medição de microdureza Vickers, conforme norma ASTM E384-10 [88], com cargas de 0,05 kgf.

3.2.4.6 Ensaio de Desgaste

Dos depósitos conformados por spray, além das amostras cortadas para a caracterização do material, também foram cortadas amostras que foram utilizadas na realização do ensaio de desgaste. Para comparação, o ensaio de desgaste também foi realizado no material 6A.

O equipamento utilizado para a avaliação da resistência ao desgaste foi um abrasômetro do tipo roda de borracha, pertencente ao Laboratório de Soldagem do DEMa-UFSCar.

Esse equipamento possui um inversor de frequência modelo M18 e um sistema constituído de sensor indutivo para registrar as rotações. O dispositivo de frenagem do motor utiliza um inversor para interromper o mesmo após um número de voltas pré-determinado, reduzindo a possibilidade de erro do operador.

A tabela 3.3 apresenta os parâmetros de ensaios de desgaste, conforme o procedimento A da norma ASTM G65-04 [5].

Tabela 3.3 Parâmetros de ensaio de desgaste conforme o procedimento A da norma ASTM G65-04 [5].

| Parâmetro de ensaio | Valor |
|--------------------------------------|--------------|
| Tipo da areia (AFS) | 50/ 70 |
| Vazão de areia (kg/minuto) | 0,35 |
| Carga Aplicada (N) | 130 |
| Velocidade da roda de borracha (RPM) | 200 ± 10 |
| Rotações | 6.000 |
| Tempo de ensaio (minutos) | 30 |

De modo a comparar os resultados obtidos, com os resultados apresentados na norma ASTM G65-04 [5], este trabalho utilizou os valores da tabela 3.3, que são os valores normatizados pelo procedimento A da citada norma. As dimensões finais das amostras, também padronizadas por essa norma, são: comprimento de 76,0 mm, largura de 25,0 mm e espessura variando entre 3,2 e 12,7 mm. Devido aos diferentes pesos específicos dos materiais, a mesma norma também padroniza que os resultados de resistência ao desgaste sejam apresentados em termos de perda volumétrica (em mm³).

3.2.5 Caracterização dos Pós *Overspray*

Os pós *overspray*, dos AFI e SDM, foram submetidos à separação granulométrica em diferentes faixas de tamanho, via peneiramento, para a classificação dos pós nos seguintes tamanhos: $250 < d < 425 \mu\text{m}$, $106 < d < 180 \mu\text{m}$ e $d < 45 \mu\text{m}$.

Para os pós *overspray* do SDM, foram realizadas análises térmicas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Essas análises de DSC foram realizadas no equipamento DSC 404 da Netzsch, utilizando-se cadinho de alumina e atmosfera de argônio ultrapuro com aquecimento a uma taxa de $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$ até alcançar-se $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Além do DSC, todas as faixas granulométricas dos pós *overspray*, dos AFI e SDM, também foram caracterizadas por MEV nos mesmos equipamentos utilizados para a caracterização dos depósitos conformados por spray.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Obtenção dos Depósitos

Após a conformação por spray foram obtidos, além dos depósitos, os pós *overspray*. A figura 4.1 mostra em detalhe o depósito obtido na primeira conformação por spray. O material dessa conformação por spray foi o AIF.

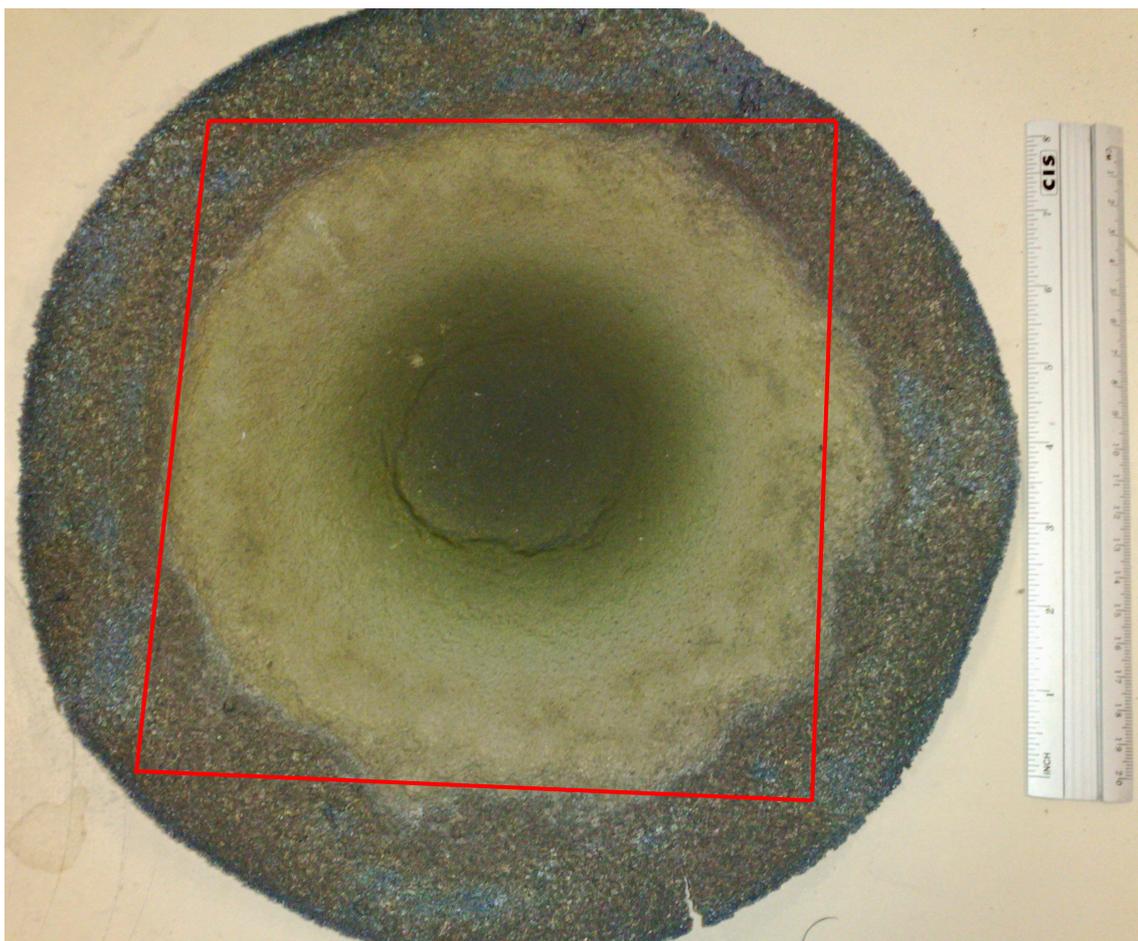


Figura 4.1 Depósito do AIF com peso igual a 3,54 kg.

Esse depósito, não apresentou o formato gaussiano, e se solidificou com as seguintes dimensões: diâmetro de 285,0 mm, espessura no centro do depósito igual a 19,6 mm e peso de 3,54 kg. Portanto, como a conformação por spray partiu de uma carga fria de 5,5 kg, o rendimento desta foi de 64,36%. Esse rendimento ficou dentro dos padrões do equipamento de conformação por spray e foi compatível com os experimentos de Bonavina [8] e Matsuo [86].

A figura 4.2 mostra em detalhe o depósito obtido na segunda conformação por spray. O material dessa conformação foi o SDM.

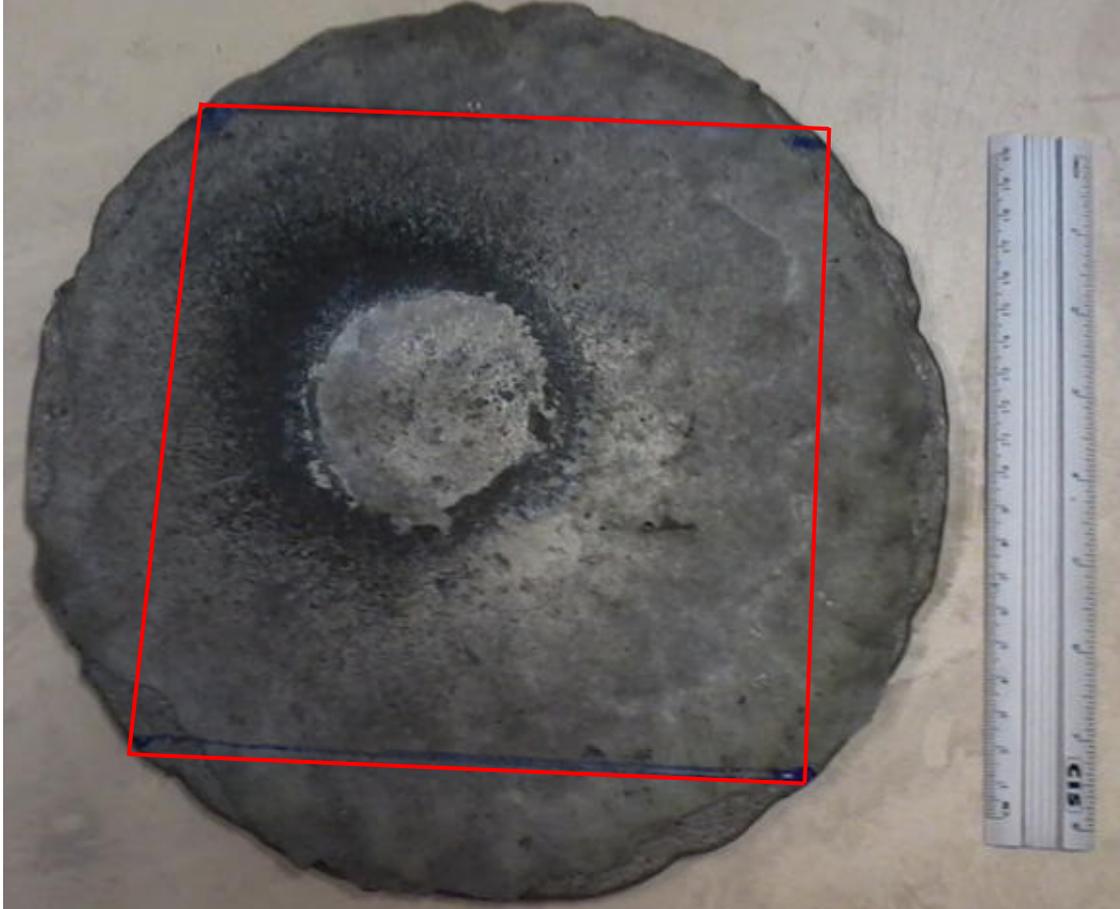


Figura 4.2 Depósito do SDM com peso igual a 3,65 kg.

Esse depósito também não apresentou um formato gaussiano sendo que a espessura na borda cresceu rapidamente em direção ao centro. O depósito solidificou nas seguintes dimensões: diâmetro de 252,0 mm, espessura no centro do depósito igual a 21,3 mm e peso de 3,65 kg. Portanto, como a conformação por spray partiu de uma carga fria de 5,6 kg, o rendimento desta foi de 68,75%. Esse rendimento também foi compatível com os experimentos de Bonavina [8] e Matsuo [86]. Como se pode visualizar no quadrado em das figuras 4.1 e 4.2, as amostras para a caracterização dos materiais e também para a avaliação da resistência ao desgaste foram retiradas do centro dos depósitos.

4.2 Análise Química

A tabela 4.1 apresenta os resultados da análise química dos depósitos dos AIF e SDM após a conformação por spray. Quando não for indicada a faixa, deve-se considerar o valor da porcentagem como sendo a máxima.

Tabela 4.1 Composições químicas dos AIF e SDM após a conformação por spray (% massa).

| Material | %C | %Mn | %Si | %Cr | %Ni | %Mo | %N | %B |
|----------|------|------|------|-------|------|------|------|------|
| AIF | 0,92 | 0,31 | 1,13 | 26,68 | 0,19 | 2,12 | 0,00 | 0,00 |
| SDM | 0,06 | 1,05 | 1,51 | 24,95 | 5,51 | 2,48 | 0,24 | 3,50 |

Analisando-se os valores da tabela 4.1 e comparando-se com os valores da tabela 3.1 pode-se perceber que as porcentagens em massa dos elementos químicos dos AIF e SDM estão dentro das faixas desejadas ou muito próximas das mesmas.

É válido ressaltar que o elemento químico boro não foi detectado pela espectrometria de absorção atômica e que o valor apresentado na tabela 4.1 é o resultado da composição da carga fria. Esse valor provavelmente seja inferior ao valor da tabela, pois deve ser considerada a perda do elemento durante a fusão do material. No entanto, como pode-se observar na apresentação dos resultados, é evidente a presença do boro no SDM.

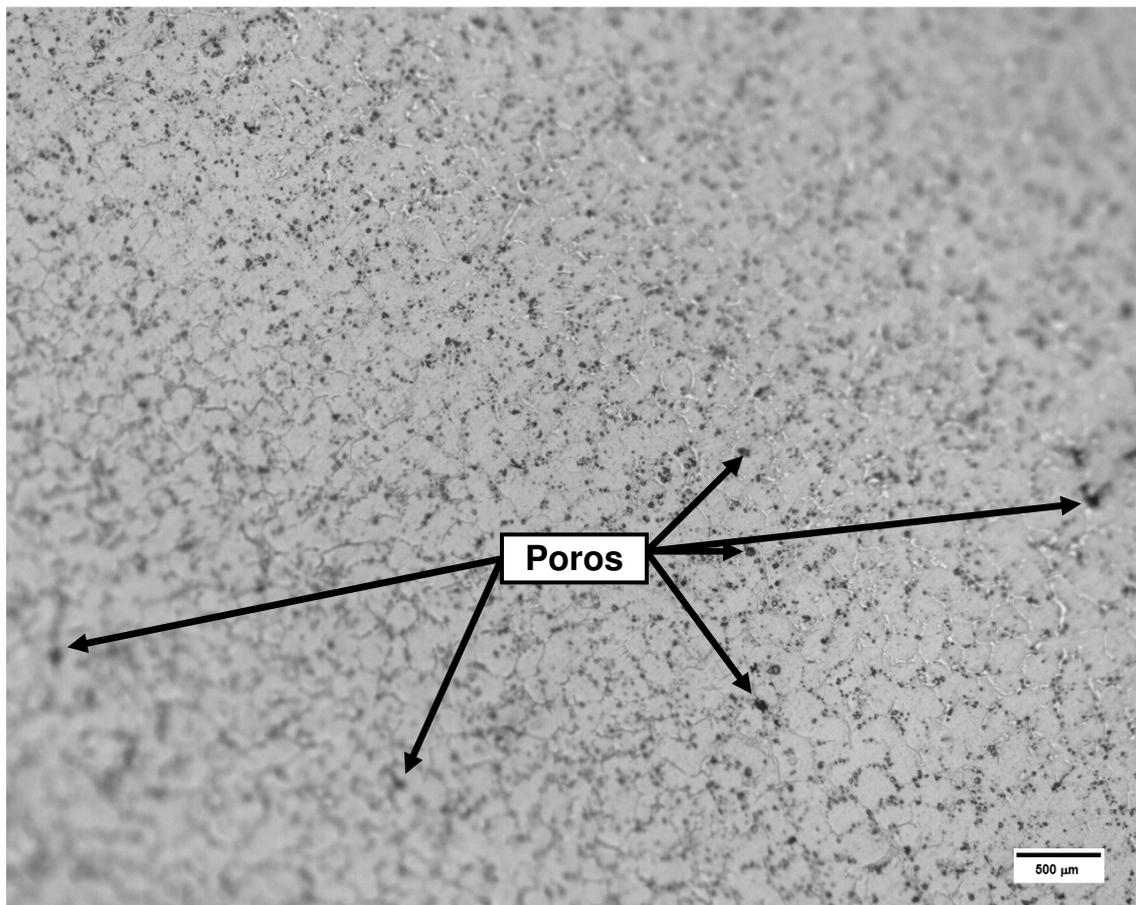
4.3 Microscopia Ótica (MO) e Quantificação da Porosidade

A tabela 4.2 mostra as porcentagens de porosidade medidas em três diferentes regiões dos depósitos dos AFI e SDM: a 20,0 mm (Região 1), a 25,0 mm (Região 2) e a 30,0 mm (Região 3) do centro dos depósitos.

Tabela 4.2 Porcentagem de poros dos depósitos dos AFI e SDM.

| Material | Região 1 | Região 2 | Região 3 |
|----------|-------------|--------------|-------------|
| AIF | 9,2% ± 0,3% | 10,1% ± 0,4% | 9,8% ± 0,3% |
| SDM | 8,5% ± 0,3% | 8,0% ± 0,3% | 7,7% ± 0,2% |

Na figura 4.3, observa-se, na fotomicrografia da região 1 do depósito do AIF, obtida com o analisador de imagens do microscópio ótico (aumento de 20x), os poros esféricos advindos do aprisionamento de gás, na solidificação do AIF conformado por spray da região 1. As setas indicam os poros presentes no material.

**Figura 4.3** Porosidade do AIF a 20,0 mm do centro do depósito.

Na figura 4.4, observa-se, na fotomicrografia da região 1 do depósito do SDM, obtida com o analisador de imagens do microscópio ótico (aumento de

20x), os poros esféricos advindos do aprisionamento de gás, na solidificação do SDM conformado por spray. As setas indicam os poros presentes no material.

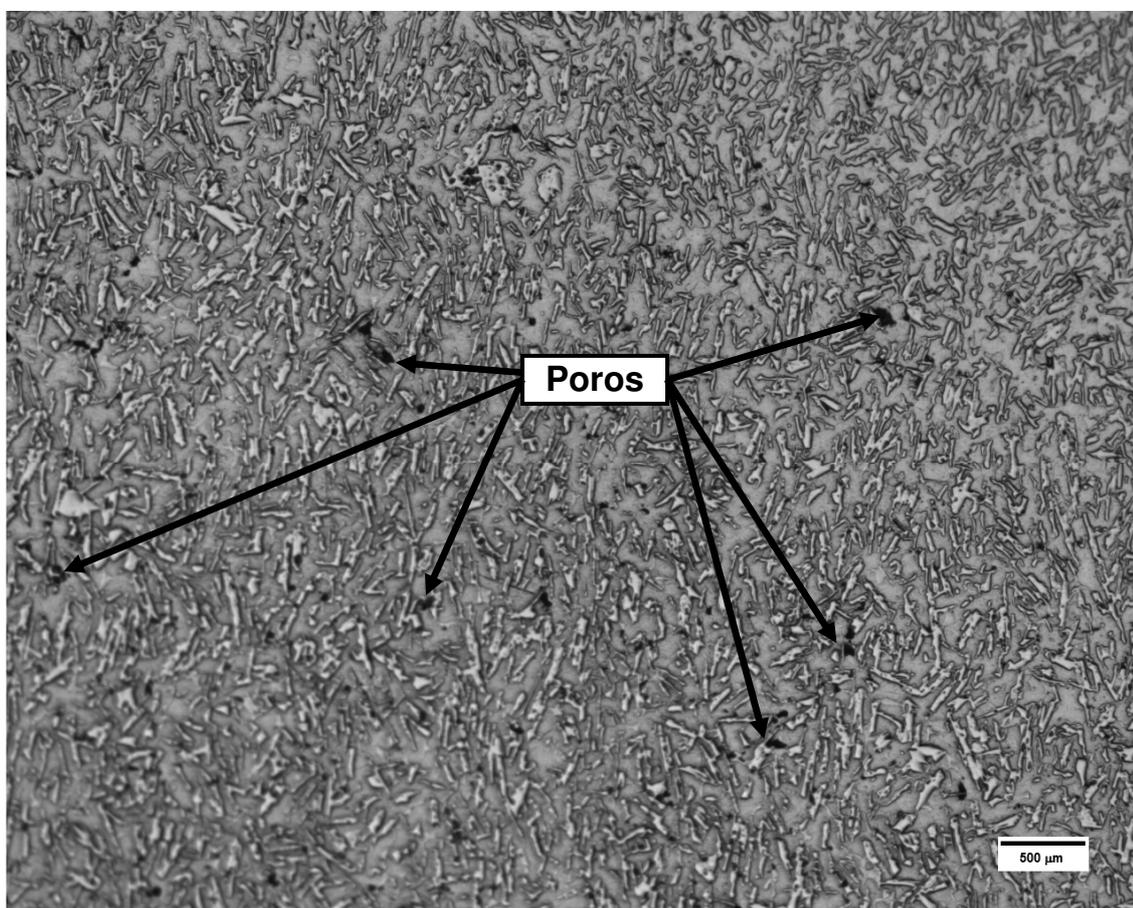


Figura 4.4 Porosidade do SDM a 20,0 mm do centro do depósito.

Analisando-se a porcentagem de poros e as fotomicrografias pode-se notar que as porosidades dos depósitos são baixas, indicando que a conformação ocorreu com alta fração de partículas líquidas. Isso se deve à baixa distância de vôo o que faz com que menos partículas cheguem já solidificadas até o substrato, não havendo chances para o aprisionamento de gás entre elas. Nota-se também que o tamanho dos poros no depósito do SDM é mais elevado que no depósito do AIF. Essas porcentagens de porosidades vão ao encontro das porcentagens obtidas por Bonavina [8] e Matsuo [86].

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A figura 4.5 mostra a fotomicrografia do depósito do AIF, após a conformação por spray. Essas fotomicrografias foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no modo de elétrons retro-espalhado (BSE), em duas magnitudes de aumento – 500x (A) e 2000x (B).

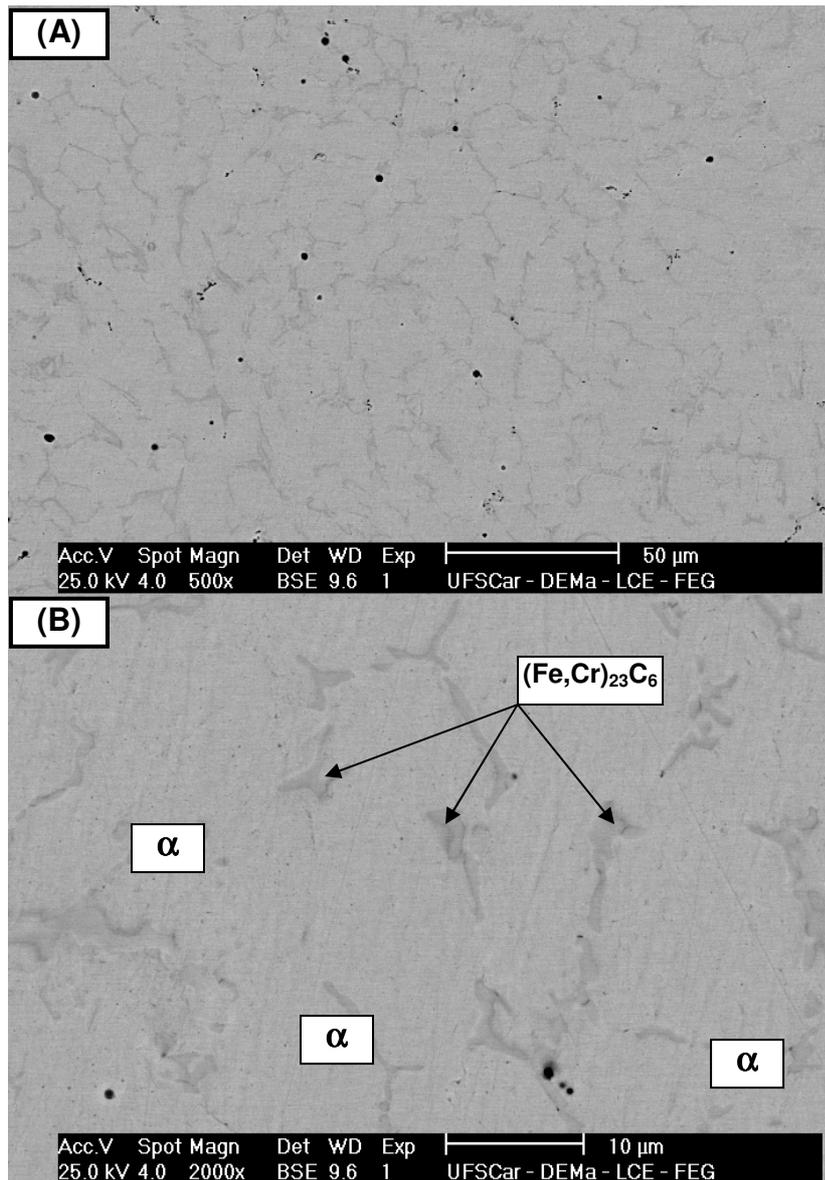


Figura 4.5 Fotomicrografias obtidas pela técnica MEV do depósito do AIF com aumento de 500x (A) e com aumento de 2000x (B).

Pode-se visualizar nas fotomicrografias da figura 4.5, que o depósito do AIF, apresenta microestrutura dendrítica de ferrita (α) rica em ferro e cromo; e

carbonetos eutéticos complexos – $(\text{Fe,Cr})_{23}\text{C}_6$, precipitados entre as dendritas. Devido aos teores elevados de carbono e cromo presentes nesse material (0,9% e 26,7% em massa, respectivamente), esses elementos químicos foram segregados durante a solidificação para as regiões interdendríticas, formando os carbonetos complexos contendo cromo e ferro, no final da solidificação.

A figura 4.6 mostra a fotomicrografia do depósito do SDM, após a conformação por spray em 500x (A) e 2000x (B).

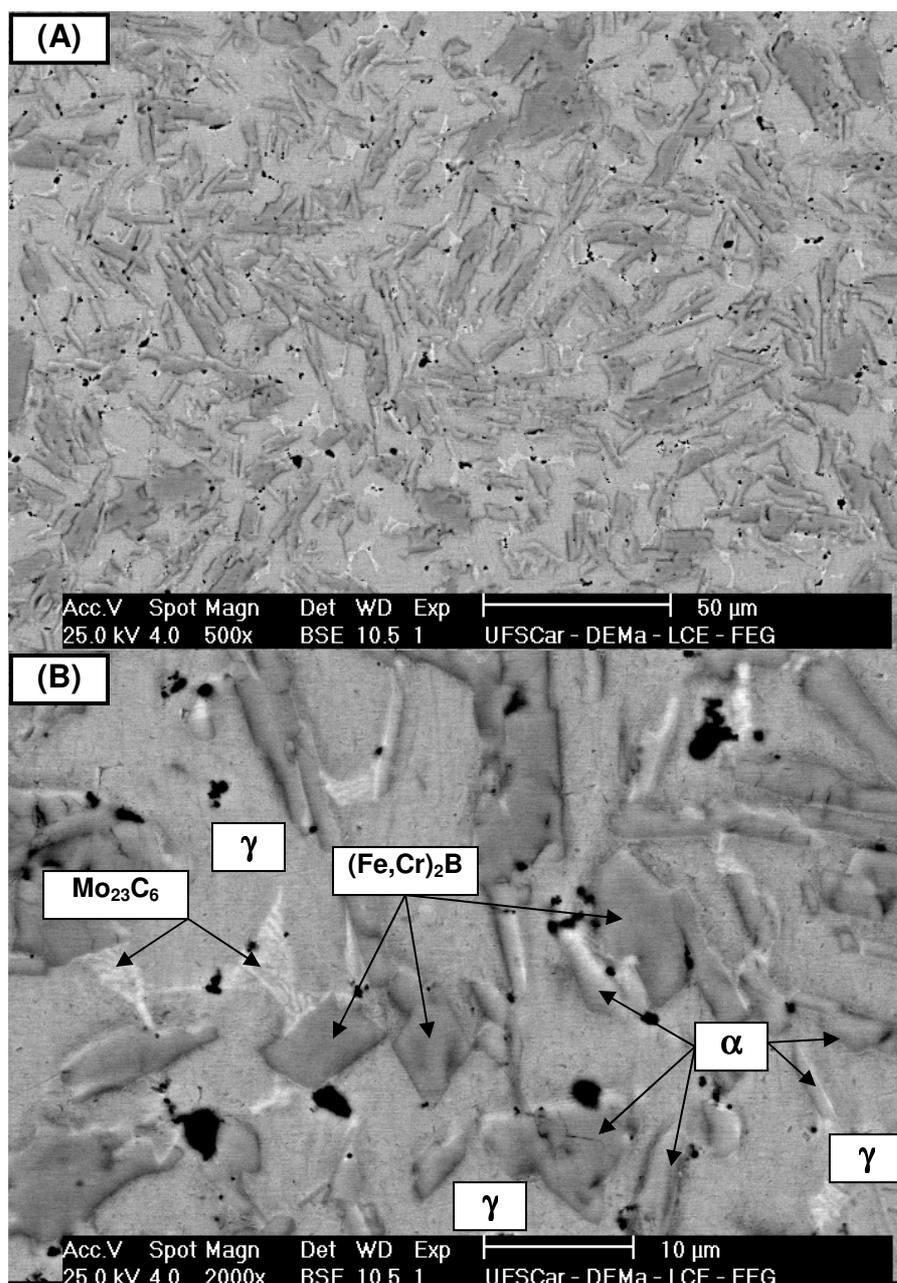


Figura 4.6 Fotomicrografias obtidas pela técnica MEV do depósito do SDM com aumento de 500x (A) e com aumento de 2000x (B).

Na figura 4.6, são mostradas as fotomicrografias do depósito do SDM. Nestas fotomicrografias podem ser distinguidas quatro fases diferentes: matriz austenítica (γ) rica em níquel, fase ferrítica (α) rica em cromo, boreto de ferro e cromo – $(\text{Fe, Cr})_2\text{B}$ e carboneto de molibdênio – Mo_{23}C_6 . Essa microestrutura diferencia-se de um duplex comum (composta por uma microestrutura bifásica austenita/ferrita) devido à presença do boro (3,7% em massa), que levou à formação dos boretos (fase mais escura e facetada) os quais muitas vezes aparecem acoplados à ferrita (α). A fase ferrítica, como pode ser notada na figura 4.6, apresenta tonalidade intermediária entre a matriz austenítica e os boretos, sendo menos facetada que os boretos. Por último, a fase mais clara e rendilhada é o carboneto de molibdênio (Mo_{23}C_6).

Mesmo sem a realização da análise fase quantitativa, observando-se a figura 4.6 (A) (menor ampliação) sugere uma microestrutura balanceada de austenita mais Mo_{23}C_6 e ferrita mais $(\text{Fe, Cr})_2\text{B}$. Deste modo constata-se que o material solidificou, primeiramente, formando austenita mais ferrita de um modo equilibrado, como é normal para os aços inoxidáveis superduplex, e ao final da solidificação os boretos são formados próximo (a partir) da ferrita. Após o resfriamento no estado sólido os carbonetos de molibdênio precipitaram dentro da austenita devido à disponibilidade de carbono e baixa solubilidade do molibdênio nesta fase.

Para comprovar a presença dos elementos químicos presentes no depósito do AIF aplicou-se a técnica de micro análise química por EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*). As figuras 4.7 (A) e (B) mostram os resultados obtidos com essa técnica, respectivamente, para a matriz ferrítica e para os carbonetos complexos.

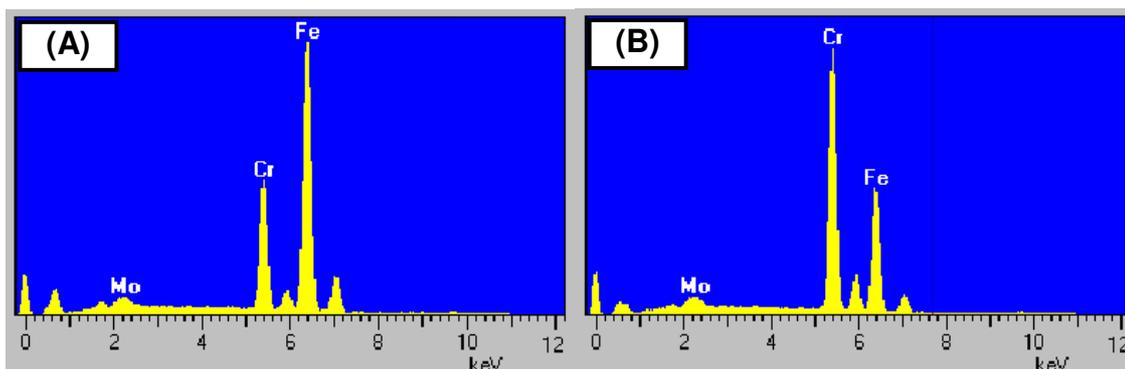


Figura 4.7 Resultado a técnica de micro análise química de EDS para o depósito de AIF: matriz ferrítica (A) e carbonetos complexos (B).

Os valores de porcentagem em massa da matriz ferrítica, figura 4.7 (A), foram: Fe = 75,46%; Cr=23,86% e Mo=0,68%. Cabe ressaltar que a porcentagem do elemento químico carbono, por ser muito leve, não é possível de ser obtida com a técnica de EDS. Os valores dos elementos químicos encontrados comprovam que a matriz do AIF se trata da ferrita (α). Os carbonetos complexos, figura 4.7 (B), mostraram os seguintes valores de porcentagem em massa: Fe = 56,60%; Cr=41,81% e Mo=1,56%. Esses valores mostram que os carbonetos são compostos principalmente de ferro e cromo.

Para a investigação das fases onde o boro estava presente no depósito do SDM, também aplicou-se a técnica de micro análise química por EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*). A figura 4.8 mostra os resultados obtidos com essa técnica.

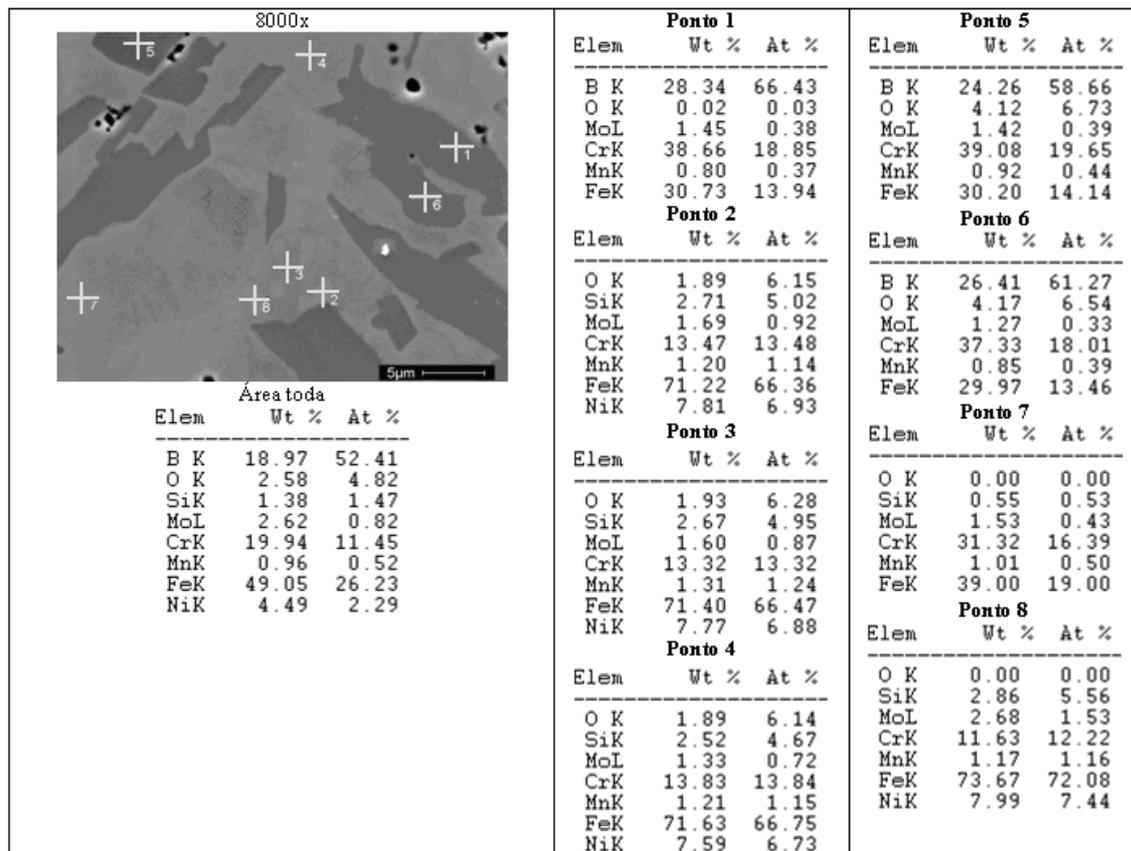


Figura 4.8 Resultado a técnica de micro análise química de EDS para o depósito de SDM.

Os valores de porcentagem em massa para os oito pontos da figura 4.8, permitem concluir que os pontos 1, 5 e 6 são os boretos e que os demais pontos são relativos à matriz austenítica, rica em níquel. Cabe ressaltar, também, que a porcentagem do elemento químico boro, por ser muito leve, não foi possível de quantificar com a técnica de EDS. Por isso a porcentagem de boro nos pontos 1, 5 e 6 significa que esse elemento está presente nessa fase, porém como já foi relatado anteriormente, a porcentagem de boro no material é de aproximadamente 3,5%, valor esse muito inferior aos valores informados nesses pontos.

Para uma averiguação mais profunda dos principais elementos químicos presentes nas fases no depósito de SDM, foram realizados o mapa de IQ (*Image Quality*). Esse mapeamento é realizado com difração de raios X, através da técnica de EDS, mostrando imagem de BSE e mapeamento dos

elementos Mo, B, Cr, Fe e Ni, respectivamente. A figura 4.9 ilustra os resultados dessa técnica.

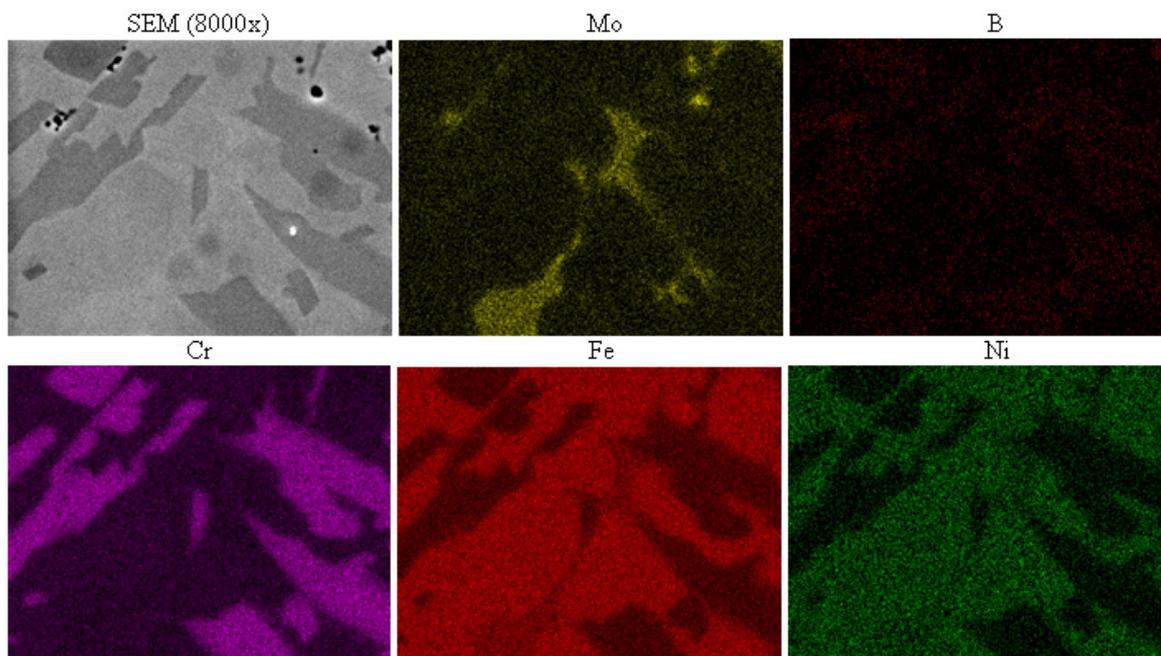


Figura 4.9 Mapa *Image Quality*, (onde as regiões mais claras do mapa estão relacionadas a padrões de difração mais nítidos) do depósito de SDM.

As imagens da figura 4.9 vão ao encontro da imagem obtida com MEV na figura 4.6, mostrando que a matriz é formada por austenita rica em níquel além da ferrita rica em cromo e das demais fases: boretos de ferro/cromo e carbonetos de molibdênio.

4.5 Difração de Raios-X (DRX)

Na figura 4.10, são apresentados os difratogramas de raios X (DRX) dos depósitos dos AIF e SDM.

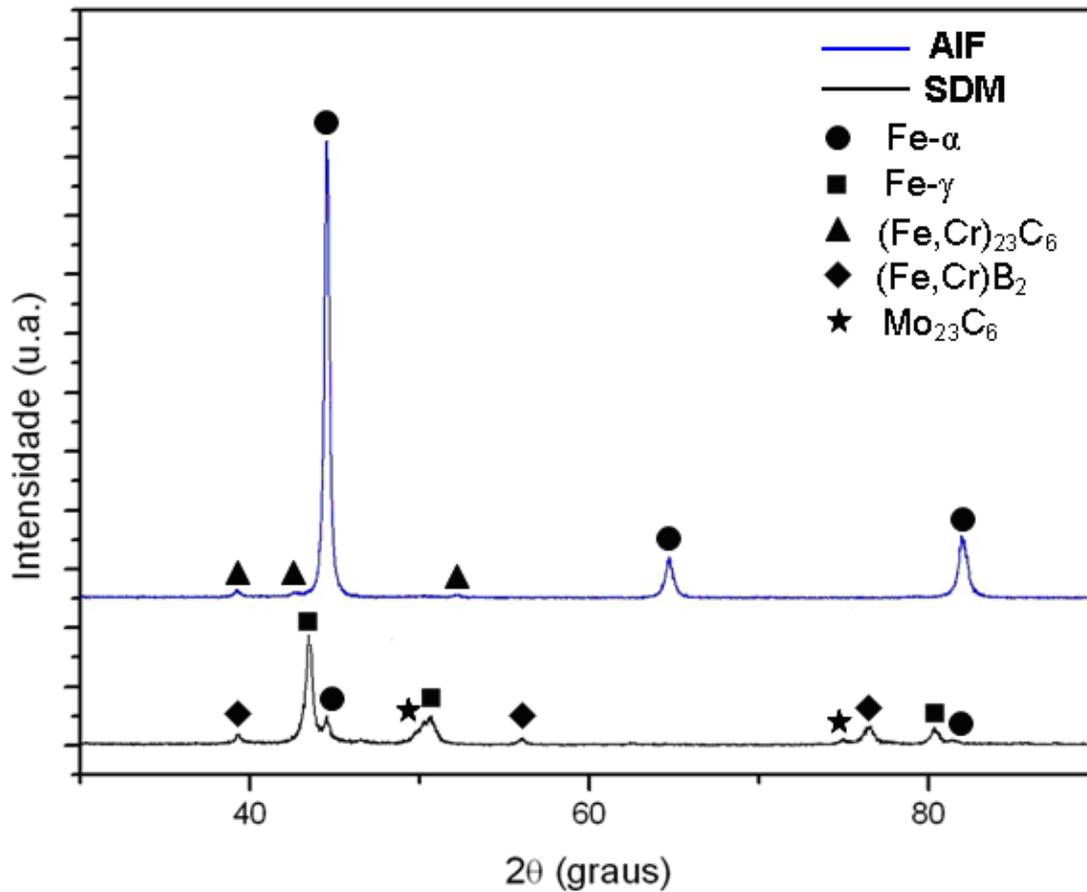


Figura 4.10 DRX dos depósitos dos AIF e SDM.

No DRX do depósito do AIF foi notada a presença de picos relacionados com a difração da fase ferrítica (α), rica em cromo, e do carboneto de ferro cromo – (Fe,Cr) $_{23}$ C $_6$, enquanto que no DRX do depósito do SDM foi notada, além da fase ferrítica (α) rica em cromo, a fase austenítica (γ), rica em níquel, o boreto de ferro cromo – (Fe,Cr) $_2$ B, além do carboneto de molibdênio – Mo $_{23}$ C $_6$.

4.6 Ensaios de Dureza e de Microdureza

A Tabela 4.3 apresenta os valores obtidos nos ensaios de dureza Rockwell C (HRC), medidos nos depósitos dos AIF e SDM e também os valores de dureza Rockwell C (HRC) obtidos no material 6A.

Tabela 4.3 Valores obtidos no ensaio de Dureza Rockwell C (HRC) nos depósitos dos AIF e SDM e no material 6A.

| | AIF | SDM | 6A |
|------------------------------------|--------------|--------------------|--------------------|
| Dureza Rockwell C (HRC) | 26,8 | 46,2 | 22,3 |
| | 28,3 | 46,5 | 23 |
| | 27,9 | 47,3 | 22,3 |
| | 30,4 | 47,3 | 22,5 |
| | 28,0 | 46,6 | 23 |
| | Média | 22,4 ± 0,06 | 46,8 ± 0,05 |

Analisando-se os valores da tabela 4.3, nota-se que para o depósito do AIF os valores apresentados encontram-se próximos da faixa padronizada pela norma DIN 1.4136 G-X70 Cr Mo 29-2 [84]. A faixa de dureza desse material na condição solubilizada, segundo a citada norma, fica entre 26 e 32 HRC.

Já para o depósito do SDM, nota-se que a presença do boro elevou a dureza do material. Analisando-se os valores da tabela 4.3 nota-se que o SDM apresentou dureza 107,08% maior que o material 6A, ou seja, o material com adição de boro (SDM) é aproximadamente duas vezes mais duro que o material 6A (sem adição de boro). Como constatado anteriormente no capítulo 4.2, o SDM tem composição química muito próxima àquele do material 6A, sendo que a grande modificação foi a adição de boro. Portanto, pode-se notar a importância do boro na elevação da dureza do material.

A Tabela 4.4 apresenta os valores obtidos no ensaio de microdureza Vickers com carga de 0,5 kgf ($HV_{0,5}$), medidos nos depósitos dos AIF e SDM e também os valores de microdureza Vickers ($HV_{0,5}$) obtidos no material 6A.

Tabela 4.4 Valores obtidos no ensaio de Microdureza Vickers com carga de 0,5 kgf ($HV_{0,5}$) nos depósitos dos AIF e SDM e no material 6A.

| | SDM | AIF | 6A |
|--|--------------|-----------------|----------------|
| Microdureza Vickers ($HV_{0,5}$) | 529 | 279 | 266 |
| | 529 | 286 | 260 |
| | 513 | 297 | 272 |
| | 557 | 293 | 279 |
| | 513 | 297 | 254 |
| | Média | 528 ± 18 | 290 ± 8 |

A mesma análise feita para os valores do ensaio de dureza Rockwell C (HRC) também se aplica ao ensaio de microdureza Vickers ($HV_{0,5}$), ou seja, os valores de microdureza para o depósito do AIF estão dentro da faixa (274 – 316 $HV_{0,5}$) normatizada pela norma DIN 1.4136 G-X70 Cr Mo 29-2 [84], enquanto que o depósito do SDM apresentou microdureza Vickers ($HV_{0,5}$) 98,5% maior que o material 6A, ou seja, o material com adição de boro (SDM) é aproximadamente duas vezes mais duro que o material 6A (sem adição de boro).

Além da microdureza Vickers, com carga de 0,5 kgf, no depósito de SDM, também foram realizadas indentações com cargas de 0,05 kgf. A Tabela 4.5 apresenta os valores obtidos no ensaio de microdureza Vickers ($HV_{0,05}$) medidos nos depósitos dos AIF e SDM.

Tabela 4.5 Valores obtidos no ensaio de microdureza Vickers com carga de 0,05 kgf ($HV_{0,05}$) nas fases do depósito do SDM.

| | Matriz Austenítica | Boretos |
|---|---------------------------|-----------------|
| Microdureza Vickers ($HV_{0,05}$) | 490 | 950 |
| | 544 | 950 |
| | 564 | 873 |
| | 507 | 907 |
| | 507 | 873 |
| Média | 522 ± 31 | 911 ± 39 |

De modo a compararem-se os diferentes valores obtidos neste ensaio, nas duas fotomicrografias seguintes – figuras 4.11 (A) e 4.11 (B) – são apresentadas duas indentações realizadas nas duas diferentes fases do depósito de SDM – matriz ferrítica e boretos.

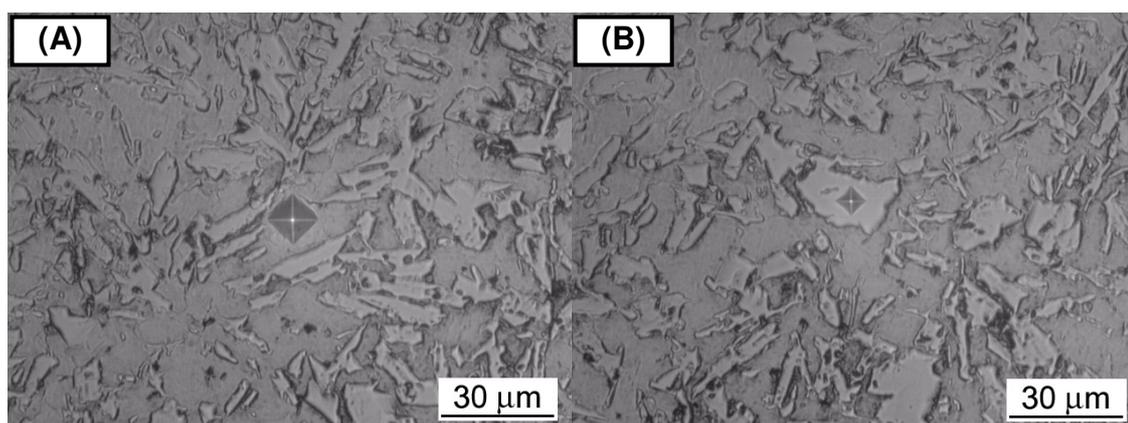


Figura 4.11 Fotomicrografias das indentações de microdureza Vickers das fases do depósito do SDM.

Ao analisar as fotomicrografias da figura 4.11, nota-se que a indentação nos boretos é menor que a indentação na matriz. Isso era esperado, pois como

o valor do ensaio de microdureza é inversamente proporcional ao tamanho da indentação, a indentação no material mais duro (boretos) – figura 4.11 (B) – é menor que a indentação na matriz ferrítica – figura 4.11 (A).

O valor de 511 HV_{0,05} é bem próximo daquele obtido com a carga mais elevada: 529 HV_{0,5}, o que significa que a medida feita com a maior carga não detectou a influência dos boretos. Provavelmente, na medida feita com a carga maior, que envolve uma região mais abrangente do material, incluindo a matriz e os boretos, o material abaixo do boreto deforma-se e não reflete a dureza dos boretos. No entanto, a presença desses boretos de alta dureza (905 HV_{0,05}), representa um papel fundamental na resistência ao desgaste abrasivo do material, mostrando que a medida da dureza em si não é, isoladamente, um fator determinante da resistência ao desgaste do material.

4.7 Ensaio de Desgaste

Para o ensaio de desgaste, foi utilizado o abrasômetro tipo roda de borracha e parâmetros de ensaios conforme o procedimento A da norma ASTM G65-04 [5], apresentados na tabela 3.3 deste trabalho.

As dimensões finais das amostras utilizadas para o ensaio situaram-se na faixa padronizada pela norma ASTM G65-04 [5], ou seja, comprimento de 76,0 mm, largura de 25,0 mm e espessura variando entre 3,2 e 12,7 mm.

Dos depósitos dos AIF e SDM e do material 6A, foram retirados, no total, seis corpos-de-prova, dois para cada material. Para cada corpo-de-prova foram realizados dois ensaios, nas duas faces de 12,7 x 76,0 mm dos mesmos.

A tabela 4.6 apresenta os valores de perda mássica (em gramas), após a realização do ensaio de desgaste, para os depósitos dos AIF e SDM e do material 6A.

Tabela 4.6 Perda mássica dos depósitos dos AIF e SDM e do material 6A.

| Primeiro Ensaio | AIF-1 | AIF-2 | SDM-1 | SDM-2 | 6A-1 | 6A-2 |
|---|----------------------|--------------|----------------------|--------------|----------------------|--------------|
| Antes do ensaio (g) | 67,625 | 61,597 | 51,693 | 54,233 | 64,616 | 65,655 |
| Após o ensaio (g) | 67,401 | 61,436 | 51,565 | 54,128 | 64,119 | 65,196 |
| Perda de massa (g) | 0,224 | 0,161 | 0,128 | 0,105 | 0,497 | 0,459 |
| Segundo Ensaio | AIF-1 | AIF-2 | SDM-1 | SDM-2 | 6A-1 | 6A-2 |
| Antes do ensaio (g) | 67,401 | 61,436 | 51,565 | 54,128 | 64,119 | 65,196 |
| Após o ensaio (g) | 67,220 | 61,264 | 51,443 | 54,001 | 63,643 | 64,734 |
| Perda de massa (g) | 0,181 | 0,172 | 0,122 | 0,127 | 0,476 | 0,462 |
| Média da Perda de massa (em gramas) dos quatro ensaios | 0,185 ± 0,028 | | 0,121 ± 0,011 | | 0,474 ± 0,017 | |

Para o cálculo da perda volumétrica, foi necessário efetuar-se o cálculo da densidade de cada depósito. A densidade de cada material foi obtida pelo método de Arquimedes. A perda volumétrica (em mm³) foi obtida, conforme a norma ASTM G65-04 [5], ou seja: a média da perda em massa da tabela 4.5 multiplicada por 1000, dividida pela densidade de cada material (em g/cm³).

A tabela 4.7 apresenta os valores de densidade para o AIF, SDM e 6A e as respectivas perdas volumétricas (em mm³).

Tabela 4.7 Densidade (em g/cm³) e perda volumétrica (em mm³) dos depósitos dos AIF e SDM e do material 6A.

| Ensaio de Desgaste | AIF | SDM-1 | 6A |
|---|-------------|--------------|-------------|
| Densidade (g/cm³) | 7,46 ± 0,3 | 7,33 ± 0,3 | 8,04 ± 0,4 |
| Perda volumétrica (mm³) | 24,7 | 16,4 | 58,9 |

Os valores de dureza (HRC) da tabela 4.3 e os valores de perda volumétrica (em mm³) da tabela 4,7, para os materiais estudados, são apresentados no gráfico da figura 4.12. Também nesse gráfico os materiais estudados são comparados com materiais da tabela X-1.2 da norma ASTM G65-04 [5].

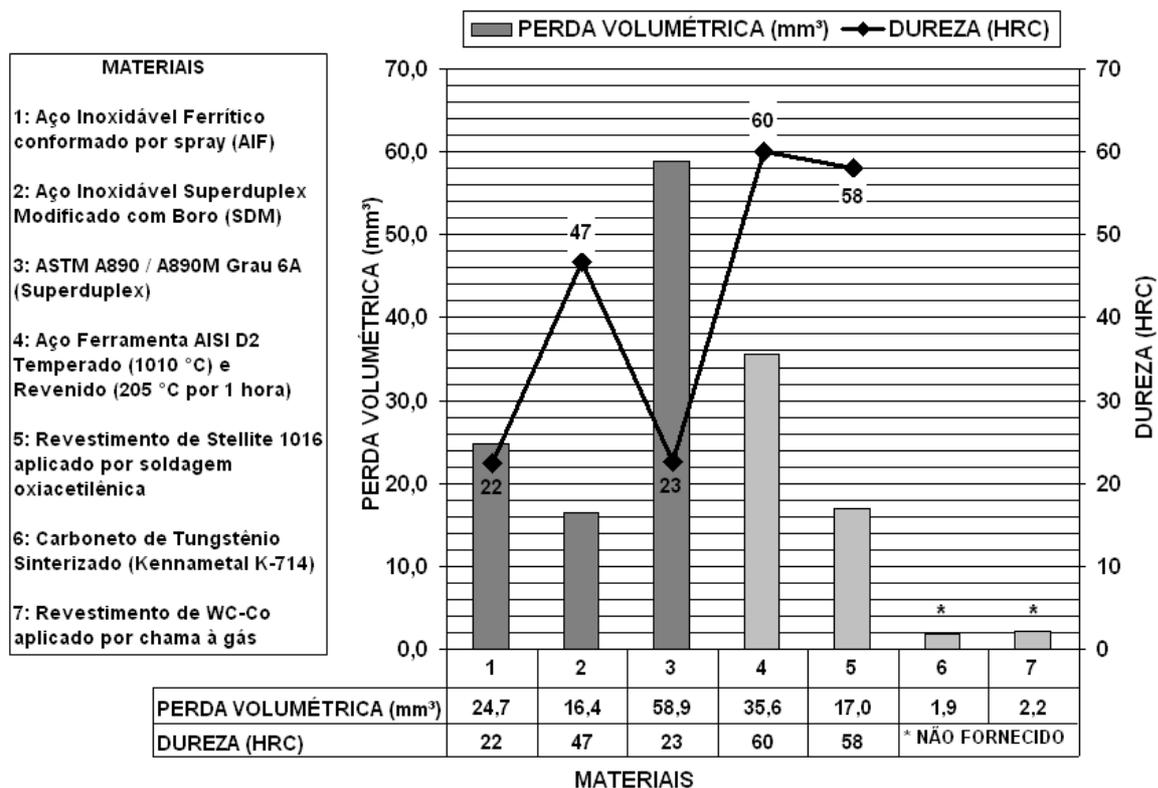


Figura 4.12 Valores de dureza e de perda volumétrica para diferentes materiais, de acordo com a norma ASTM G65-04 [5].

Analisando-se o gráfico da figura 4.12 para o depósito do AIF, nota-se que, apesar de a dureza relativamente baixa (22 HRC), o depósito do AIF mostrou uma ótima resistência ao desgaste (perda volumétrica igual a 24,7 mm³). Este valor pode ser considerado muito bom, admitindo-se que o material para aço ferramenta AISI D2 (temperado e revenido), apresenta, apesar da elevada dureza (60 HRC), uma perda volumétrica 44,1% superior à do AIF.

Para o depósito do SDM, ao analisar-se o gráfico da figura 4.12, nota-se a excelente resistência ao desgaste desse material (perda volumétrica igual a 16,4 mm³), e a sua elevada dureza (47 HRC). Esse aumento na dureza,

quando comparado ao material 6A, deve-se principalmente à adição de boro. Quando comparado ao Stellite 1016 aplicado por soldagem oxiacetilênica (dureza de 58 HRC), percebe-se a ótima resistência ao desgaste do SDM, pois a perda volumétrica do Stellite 1016 é 3,7% maior que a perda volumétrica do SDM. Isto deve ser exaltado, pois o custo para a produção dos dois materiais é muito diferente, sendo o custo do Stellite 1016, muito superior ao custo do SDM.

Ao comparar o SDM com o material sem adição de boro (6A), nota-se a maior dureza do material modificado com boro (47 HRC no SDM contra 23 HRC no material 6A) e também a maior resistência ao desgaste do SDM (perda volumétrica de 16,4 mm³) com relação ao material 6A (perda volumétrica de 58,9 mm³). Esse número significa que o material modificado com boro (SDM) desgasta 72,2% menos que o material sem a adição de boro (material 6A).

Finalmente, deve-se ressaltar que as matrizes do AIF (ferrita) e SDM (ferrita/austenita), por serem extremamente tenazes, favoreceram o aumento da resistência ao desgaste. Tal fato corrobora com os resultados obtidos por Croopnick & Johnson [48], no qual o fácil desgaste de revestimentos compostos por carbonetos se deu devido às partículas de metais duros não disporem de uma matriz tenaz para ancorá-las, e essas partículas atuarem como um abrasivo, desgastando mais facilmente esses revestimentos.

Kasama et al. [89], por sua vez, compararam a diferença entre a resistência ao desgaste de ferros fundidos de dureza semelhante e constataram que materiais com matrizes mais tenazes são mais resistentes ao desgaste, pois resistem melhor ao desprendimento dos carbonetos M₇C₃.

A figura 4.12 também apresenta, para comparação, os valores de perda volumétrica de dois materiais utilizados em engenharia para serviços onde o desgaste é extremamente severo. Esses materiais, apesar dos ótimos valores de resistência ao desgaste, apresentam dificuldade de processamento e elevados custo de produção.

4.8 DSC e MEV dos Pós Overspray.

Os pós overspray que resultaram da conformação por spray do AIF e do SDM, depois de peneirados, foram separados em três faixas granulométricas: $d < 45 \mu\text{m}$, $106 < d < 180 \mu\text{m}$ e $250 < d < 425 \mu\text{m}$.

Para verificar a presença de fase amorfa no SDM, os pós overspray das duas extremidades das faixas granulométricas ($d < 45 \mu\text{m}$ e $250 < d < 425 \mu\text{m}$) foram analisados termicamente por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Porém, após a realização da análise de DSC, nenhuma fase amorfa foi detectada. Uma possível razão para a não amorfização do SDM neste trabalho pode ser explicada pela taxa de resfriamento, que no depósito é da ordem de 10^3 K/s [84], e nos pós *overspray* é próxima a 10^5 K/s [84]. As taxas de resfriamento obtidas nesse trabalho não foram suficientes para propiciar a amorfização do depósito.

Neste trabalho se fez necessária a verificação da amorfização, pois segundo os dados da literatura [48; 83], o SDM é passível de amorfização quando resfriado rapidamente ou quando o material sofre deformação plástica severa. De acordo com o trabalho realizado por Branquinho [83], o material com composição química próxima ao SDM (com 3,5 % de boro) amorfizou quando submetido a taxas de resfriamento da ordem de $10^5 - 10^6 \text{ K/s}$ no equipamento de *melt-spinning*. Já segundo Croopnick & Johnson [48], o SDM quando foi submetido ao desgaste, nas *tool joints* utilizadas em *risers* de perfuração de poços petrolíferos, também amorfizou. Essa amorfização, ainda segundo Croopnick & Johnson [48], deveu-se à deformação plástica severa do material.

Na figura 4.13, são apresentadas as fotomicrografias (com aumento de 50x) obtidas por MEV, de partículas dos pós *overspray*: 4.13 (A) AIF com distribuição granulométrica de diâmetros pertencentes à extremidade inferior ($d < 45 \mu\text{m}$), 4.13 (B) AIF com distribuição granulométrica de diâmetros pertencentes à extremidade superior ($250 < d < 425 \mu\text{m}$), 4.13 (C) SDM com distribuição granulométrica de diâmetros pertencentes à extremidade inferior ($d < 45 \mu\text{m}$) e 4.13 (D) SDM com distribuição granulométrica de diâmetros pertencentes à extremidade superior ($250 < d < 425 \mu\text{m}$).

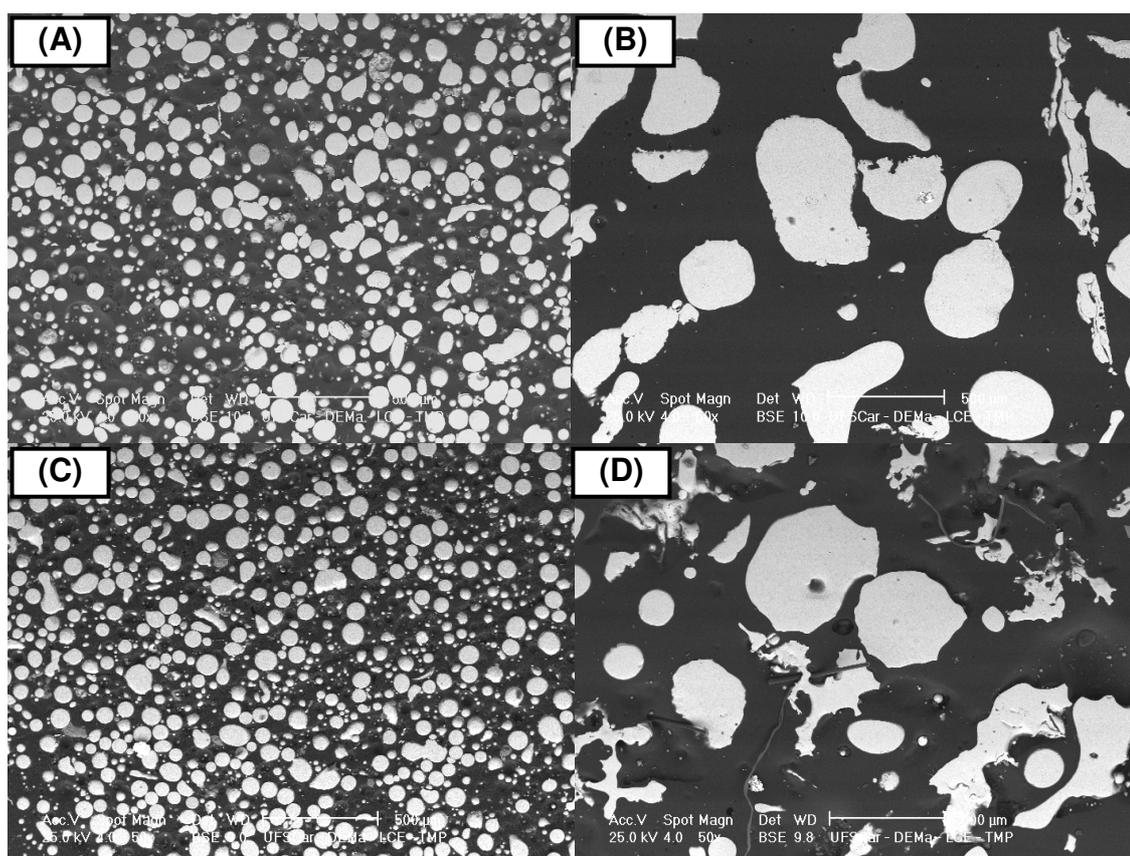


Figura 4.13 Fotomicrografias (com aumento de 50x) obtidas por MEV, de partículas dos pós *overspray*.

Comparando-se as imagens obtidas por MEV, das partículas dos pós *overspray* que resultaram da conformação por spray do AIF e do SDM é possível notar a mudança morfológica das partículas, do formato esférico das figuras 4.13 (A) e 4.13 (C), para o formato achatado e irregular das figuras 4.13 (B) e 4.13 (D).

Essas partículas achatadas e irregulares possuindo espessuras próximas a 20 µm se solidificaram após chegarem, ainda líquidas, ao fundo da câmara de atomização. Segundo Afonso [9] durante esse rápido resfriamento (10^5 K/s), essas partículas são super resfriadas, podendo se amorfizar. Porém, como confirmado no termograma dos pós do SDM, a amorfização não ocorreu.

5 CONCLUSÕES

A adição do boro ao aço inoxidável superduplex representa uma alternativa viável para aumentar significativamente a dureza e a resistência ao desgaste desse material, devido a uma microestrutura formada por boretos ancorados em uma matriz ferrítica/austenítica de alta tenacidade. Este material, conformado por spray, apresenta uma resistência ao desgaste superior à liga Stellite1016 e ao aço ferramenta AISI D2.

Ao comparar o aço inoxidável superduplex com adição de boro com o material sem adição de boro, nota-se que a dureza do material modificado com boro é duas vezes maior (47 HRC contra 23 HRC, respectivamente). Nota-se também que o material modificado com boro é mais resistente ao desgaste quando comparado com o aço inoxidável superduplex sem adição de boro.

O aço inoxidável ferrítico, quando processado por conformação por spray, mesmo apresentando uma dureza significativamente inferior ao aço ferramenta AISI D2, apresenta uma resistência ao desgaste superior ao AISI D2 temperado e revenido, devido à presença de carbonetos complexos de cromo e ferro presentes na microestrutura.

Apesar de a literatura reportar a amorfização do material SDM [48; 83], o mesmo não amorfizou durante a conformação por spray, devido à taxa de resfriamento que, nesse trabalho, foi insuficiente para amorfizar o SDM.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a resistência à corrosão dos depósitos obtidos por conformação por spray dos AIF e SDM e comparar os resultados com o dos aços inoxidáveis comuns (não conformados por spray).
- Realizar a deformação plástica severa do material SDM para ver se o mesmo amorfiza.
- Aproveitar as faixas mais finas (menor que 45 μm) do pó overspray para produzir um recobrimento a partir de thermal spray (Plasma ou HVOH) com espessura completamente ou parcialmente amorfa e verificar a resistência ao desgaste desses revestimentos.

7 BIBLIOGRAFIA

- 1 BARBOSA, R. L.; VAZ, M.A.; PLÁCIDO; J.C.R. **Análise de forças de contato e desgaste interno em risers de perfuração**. Boletim Técnico de Produção de Petróleo da Petrobras, Rio de Janeiro, volume 2, n° 1 (2007). p.49-63.
- 2 SOUZA, A.R.; ACSELRAD, O. **Uma primeira avaliação do desgaste abrasivo de um aço austenítico de altos teores de Mn e Al**. Programa de Recursos Humanos, Agência Nacional do Petróleo. (2006). p.51-52.
- 3 BLICKENSDEFER, R. **Design criteria and correlations factors for field wear testing**. Wear, 122, (1988) p. 165-182.
- 4 SILVA, G. N. **Efeito da substituição do molibdênio pelo nióbio e nióbio boro em aços hadfield no desempenho em desgaste abrasivo**. 99 p., 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2004.
- 5 ASTM G65 – 04. **Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus**. (2004). 12p.
- 6 ASTM G99 – 05. **Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-On-Disk Apparatus**. (2005). 5p.
- 7 SEARSON, P. C.; NAGASKAR, P. V.; LATANISION, R. M. **Modern aspects of electrochemistry**. New York: Plenum Press (1990). p.121-161.
- 8 BONAVINA, L. F. **Conformação por spray da liga formadora de fase amorfa Fe66B30Nb4**. 137 p., 2008. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

- 9 AFONSO C. R. M.; KAUFMAN M. J.; BOLFARINI C.; BOTTA FILHO W. J.; KIMINAMI C.S. **Gas Atomization of Nanocrystalline $\text{Fe}_{63}\text{Nb}_{10}\text{Al}_4\text{Si}_3\text{B}_{20}$ Alloy**. Journal of Metastable and Nanocrystalline Material, v.20-21 (2004) p.175-182.
- 10 KIMINAMI, C. S.; BOTTA, W. J.; BOLFARINI, C. **Processing of glass former alloys by spray forming**. Herstellung von Legierungen für Glasformen durch Sprühkompaktieren. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik , v. 41, (2010) p. 513-523.
- 11 CATTO, F. L.; YONAMINEC, T.; KIMINAMI, C. S.; AFONSO C. R. M.; BOTTA, W. J.; BOLFARINI, C. **Amorphous phase formation by spray forming of alloys $[(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$ and $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$ modified with Ti**. Journal of Alloys and Compounds, 2011. No prelo.
- 12 ALBERTIN, E.; CASSOLA, M. S.; MORAES, S. L. **Ensaio de moagem piloto: referência para avaliação da taxa de desgaste de corpos moedores**. Tecnologia em Metalurgia e Materiais, São Paulo, v.1, n.2 (2004). p.28-33.
- 13 GAHR, K. H. Z. **Microstructure and wear of materials**. Amsterdam: Wear (1987). v. 10, 560p.
- 14 STOETERAU, R. L.; LEAL, L. C. **Apostila de Tribologia**. Departamento de Engenharia Mecânica - Universidade Federal de Santa Catarina (2002). 179p.
- 15 DIN 50320. **Análise sistemática dos processos de desgaste. Classificação dos fenômenos de desgaste**. Metalurgia & Materiais, 53, (1997). p.619-622.

- 16 ALBERTIN, E. **Desgaste Abrasivo**. 58° Congresso Anual da ABM – Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, Rio de Janeiro (2003). 55p.
- 17 TREZONA, R.I.; ALLSOPP, D.N.; HUTCHINGS, I.M. **Transitions between two-body and three-body abrasive wear: influence of test conditions in the micro scale abrasive wear test**. *Wear*, Switzerland, v. 225-229 (1999). p.205-214.
- 18 TYLCZAK, J. H. **Abrasive Wear**. In: ASM International Handbook Committee. ASM Handbook, USA, (2004), v. 18: Friction, lubrication and wear technology. p.337-351.
- 19 HUTCHINGS, I. M. **Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials**. London. Edward Arnold, (1992). p.146-147.
- 20 KATO, K. **Wear Mode Transitions**. *Scripta Metallurgical*, v. 24, (1990). p. 815-820.
- 21 PINTAÚDE, G.; ALBERTIN, E.; SINATORA, A. **A review on abrasive wear mechanism of metallic materials**. *Annals of Abrasion*, (2005). p.158-162, São Paulo – Brasil.
- 22 SPUZIC, S.; STRAFFORD, K.N.; SUBRAMANIAN, C.; SAVAGE, G. **Wear of hot rolling mills rolls: an overview**. *Wear*, Switzerland, v. 176, n°2, (1999). p.261-271.
- 23 Catálogo Nº. 2101-01-07-SAM. **Moinhos de Bolas Metso**, (2006). 4 p.
- 24 http://www.fundiaco.ind.br/b_moinho.html

- 25 BRUNO NETO, J.; LIMA, J.R.B. **Métodos de acompanhamento do desgaste de revestimentos de moinho**. Seminário de desgaste (desgaste e proteção), São Paulo: Anais da ABM, (1998). p. 349-364.
- 26 PASSOS, E. A.; LAGE, A.; PRADO, G. GTFPS – **Grupo técnico de ferramentas de penetração no solo**. Vale do Rio Doce, Departamento do Cobre, Canaã dos Carajás – PA, Brasil (2010). 61p.
- 27 SILVA, P. F. **Desgaste e fadiga térmica de ligas 'aço matriz + NbC'**. 164 p., 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica, Universidade Estadual de São Paulo, São Paulo, 2006.
- 28 KALPAKJIAN, S. **Manufacturing engineering and technology**. Tribology: Friction, Wear and Lubrication. Illinois Institute of Technology, n. 2 (1995). p.969-989.
- 29 SHEWMON, P.; SUNDARAJAN, G.S. **The Erosion of Metals**. Materials Science (1983). p.13-30. v. 2.
- 30 MARSCHER, W. D. **Wear of Pumps**. In: ASM International Handbook Committee. ASM Handbook, USA, 2004, v. 18: Friction, lubrication and wear technology. p.337-351.
- 31 KOTECKI, D.J.; OGBORN, J.S. **Abrasion resistance of iron-based hardfacing alloys**. Welding Journal, v.74, n.8, (1995). p.269-278.
- 32 KHAN, M.S.A.; CLYNE, T.W. **Microstructure and abrasion resistance of plasma sprayed cermet coatings**. In: Thermal spray: practical solutions for engineering problems. (1996). p.113-122.

- 33 PAREDES, R.S.C.; MARIANO, C.; FRARE JR, A.F. **Desenvolvimento de revestimentos de nióbio resistentes a elevadas temperaturas depositados por aspersão térmica**. 4º PDPETRO, Campinas, SP, (2007). 8p.
- 34 GLYNN, T. **Plasma Transferred Arc and HVOF Hardfacing Processes**. AWS 2007. Deloro Stellite Group (2007). 35p.
- 35 BORIK, F. **Using test to define the influence of metallurgical variables on abrasion**. Metal Engineering Quarterly, (1972). p. 33-39.
- 36 LIMA, A. C.; FERRARESI, V. A. **Análise da microestrutura e da resistência ao desgaste de revestimento duro utilizado pela indústria sucroalcooleira**. Soldagem & Inspeção. São Paulo, Vol. 14, nº2, (2009) p.140-150.
- 37 VILLABÓN, L.; SINATORA, A. **Construção e instrumentação de abrasômetro do tipo roda-de-borracha para o estudo do comportamento tribológico de aços**. Revista da Associação Portuguesa de Análise Experimental de Tensões. v. 13, (2006). P.11-16.
- 38 TCCHIPTSCHJN, A. P.; SINATORA, A. **Comportamento em desgaste de ferros fundidos brancos de alto cromo revenidos contendo vanádio**. Anais do 45º Congresso Anual da ABM. Rio de Janeiro (1990). p. 19-31.
- 39 <http://www.lldrill.com/assets/uploads/sections/93fcf5dc-a673-48a4-99abc7cfb1083d7d.JPG>
- 40 http://www.wired.com/images_blogs/wiredscience/2009/07/riser-pipe.jpg
- 41 http://www.bridgat.com/files/Sell_API_drill_pipe.jpg

- 42 <http://www.durametal-alloy.com/pro-applications.html>
- 43 <http://www.dep.fem.unicamp.br/boletim/BE64/destaque.htm>
- 44 http://www.jamstec.go.jp/chikyu/image_files/B01.jpg
- 45 http://www.hellopro.co.uk/VetcoGray_UK_Ltd-20198-noprofil-2007343-79838-0-1-1-fr-societe.html
- 46 http://img.diytrade.com/cdimg/602444/4253962/0/1189047914/oil_pipe_casing_line_pipe.jpg
- 47 CROOPNICK, A. C.; JOHNSON W. **Hardbanding halts deepwater wear.** Hart's E & P Magazine, (2000). 4 p.
- 48 BARBOSA, R. L. **Análise de forças de contato e desgaste interno em riser marinho devido ao contato com tubos de perfuração.** 123 p. 2007. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007.
- 49 CARBÓ, H. M. **Aços inoxidáveis: aplicações e especificação.** Apostila da Acesita 2001, Núcleo Inox. 2001. 49 p.
- 50 SMITH, W. F. **Princípios de ciência e engenharia dos materiais.** Lisboa: McGraw-Hill, 3ª edição. (1998). 896 p.
- 51 ZAIKA, A. C. **Propriedades mecânicas e tribológicas de aço austenítico 304 submetido à nitretação por: implantação iônica e implantação iônica por imersão em plasma.** 138 p. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciências). Física. Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2007.

- 52 PORTO, P. C. R.; SANTOS, C. A.; SPIM J. A. **Análise de tubos de aço inoxidável ferrítico para aplicação em fornos de radiação**. 17^o CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil. (2006). 13 p.
- 53 GUIMARÃES, A. A. **Estudo da precipitação de carbonetos e da fase sigma no aço inoxidável tipo AISI 446 sob condições de trabalho em forno de radiação**. 184p. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
- 54 DEMO, J. J. **Structure, constitution, and general characteristics of wrought ferritic stainless steels, STP 619**. In: ASM International Handbook Committee. ASM Handbook, USA, 2004, v. 09: Metallography and Microstructures. p.1616-1662.
- 55 ROSSITTI, S. M. **Efeito do nióbio na estrutura e nas propriedades mecânicas do aço inoxidável super duplex fundido SEW410 W. Nr. 1.4517**. 150p. São Carlos, 2000. Tese (Doutorado) - Área Interinidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2000.
- 56 SOLOMON, H.D.; DEVINE, T.M. **Influence of microstructure on the mechanical properties and localized corrosion of a duplex stainless steel**. ASTM STP 672. (1979). p.23-67.
- 57 HORNBOGEN, E. **On the microstructure of alloys**. Acta Metallurgica, v.32, (1984). p.615- 627.
- 58 ALEXA, T. **Desenvolvimento do Hyper Duplex SAF 2707 HD**. Sandvik Materials Technology, Sandviken, Suecia. 2010.

- 59 CHARLES, J. **Super duplex stainless steels: structure and properties.** In: Duplex stainless steels '91, Beaune, 1991. Proceedings ed.: Charles, J.; Bernhardsson, S., France, Les Éditions de Physique, v. 1, (1991). p.3-48.
- 60 HERBSLEB, G.; SCHWAAB, P. **Precipitation of intermetallic compounds, nitrides and carbides in AF 22 duplex steel and their influence on corrosion behavior in acids.** Ohio, ASM, EUA, v.1. (1983). p.15-40.
- 61 ANDREWS, K.W. **A new intermetallic phase in alloy steels.** Nature, v.164, n 4180. (1949). p.10-15
- 62 HERTZMAN, S.; ROBERTS, W.; LINDENMO, M. **Microstructure and properties of nitrogen alloyed duplex stainless steel after welding treatments.** In: Duplex stainless steel '86. International Conference, Proceedings. Stockholm. (1986). p.257-267.
- 63 NILSSON, J. O. **Super duplex stainless steels.** Materials Science and Technology, v.8, n.8. (1992). p.685-700.
- 64 POHL, M.; WISCHNOWSKI, F. **Influence of the solution heat treatment temperature on the microstructure and the corrosion behavior of ferritic austenitic cast materials.** In: Congresso anual da ABM, 49. São Paulo. Anais. v. VIII. (1994) p.363-377.
- 65 URA, M.M.; PADILHA, A.F.; ALONSO, N. **Influência da fase alfa linha (α') sobre a resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis duplex.** In: Congresso Anual da ABM, 49, São Paulo, Anais v. VIII. (1994). p.337 349.

- 66 NEWELL, H.D. **Properties and characteristics of 27% chromium-iron metal progress**. vol. 5. (1946). p. 977-1006.
- 67 NORSTRÖM, L. Å; PETTERSSON, S.; NORDIN, S. **σ -Phase embrittlement in some ferritic-austenitic stainless steels**. Zeitsch Werkstofftech, v.12. (1981). p.229-234.
- 68 BARRETT, C.S.; MASSALSKI, T.B. **Structure of Metals**. 3rd ed., McGraw-Hill. (1966). p. 474–476.
- 69 VITEK, J.M.; DAVID, S.A. **The sigma phase transformation in austenitic stainless steels**. Welding Journal, v.65, n.4. (1986). p.106-111.
- 70 MAEHARA, Y.; OHMORI, Y.; FUJINO, N.; KUNITAKE, T. **Effects of alloying elements on σ -phase precipitation in α/γ duplex phase stainless steels**. Metal Science, v.17. (1983). p.541-547.
- 71 THORVALDSSON, T.; ERIKSSON, H.; KUTKA, J.; SALWÉN, A. **Stainless steels**. In: Duplex Stainless Steel Conference. The Institute of Metals. (1985). p.101-108.
- 72 LEATHAM, A.; OGILVY, A.; CHESNEY, P.; WOOD, J.V. **Osprey process: production flexibility in materials manufacture**. Metals and Materials, v.5, n°3, (1989). p.140-143.
- 73 SINGER, A.R.E. **Recent developments in the spray forming of metals**. The International Journal of Powder Metallurgy & Powder Technology, v.21, (1985). p.219-234.
- 74 GRANT, P.S. **Spray forming**. Progress in Materials Science, v.39, (1995). p.497- 545.

- 75 YULE, A.J.; DUNKLEY, J.J. **Spray deposition**. In: Clarendon Press (Ed.). Atomization of Melts, NY: Oxford University Press, (1994). p.247-260.
- 76 LEAL, V.S.; CACERES, J.A.S.; HUBLER, C.H.; KIMINAMI, C.S.; BOLFARINI, C. **Estudo da etapa de atomização na conformação por spray de uma liga Fe-6%Si**. In: 13^o Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais (CBCIMAT), 12. Curitiba. Anais em CDROM, (1998). p.1687-1696.
- 77 LAVERNIA, E.J. **The evolution of microstructure during spray atomization and deposition**. Int. J. Rapid Solidification, v.5, 1989. p.47-85.
- 78 CÁCERES J. A. S. **Modelagem matemática da etapa de atomização e vôo das gotas do processo de conformação por spray da liga Fe-6%Si**. 132 p., 2005. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.
- 79 PARIONA, M.M.; BOLFARINI, C.; KIMINAMI, C.S. **Modelagem matemática do processo "Osprey" para a liga Cu-6%Zn**. In: IX Seminário de Metais Não-Ferrosos - ABM, Anais do Congresso, 1996, São Paulo, (1996). p.277-293.
- 80 MASUHR, A.; BUSCH, R.; JOHNSON, W. L. **Rheometry and Crystallization of bulk metallic glass forming alloys a high temperatures**. Materials Science Forum, 269-2, part 2, (1998). p.779-784.
- 81 <http://www.liquidmetal.com/applications>

- 82 KIM, H.; YOON, B.; LEE, C. **Wear performance of the Fe-based alloy coatings produced by plasma transferred arc weld-surfacing process.** *Wear*, v. 249. p. 846–852, 2002.
- 83 BRANQUINHO, A.M.; BOLFARINI, C.; BOTTA W.J.; KIMINAMI, C. S. **Produção de depósitos metálicos através de ligas amorfificáveis a base de ferro.** CD ROM dos anais do 66º Congresso da ABM – Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Paulo, SP – Brasil, 18 a 22 de Julho de 2011.
- 84 WEGST, C.W. **Stahlschlüssel.** 16th Edition. 1992. p. 314.
- 85 ASTM A890 / 890M – 10. **Standard specification for castings, iron-chromium-nickel-molybdenum, corrosion resistant, duplex (austenitic/ferritic) for general application.** (2010). 4p.
- 86 MATSUO T. T. **Resistência ao desgaste por deslizamento de ligas de ferro fundido branco alto cromo conformadas por spray.** 2004. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
- 87 ASTM E18 – 08. **Standard test methods for Rockwell hardness of metallic materials.** 37p.
- 88 ASTM E384 – 10. **Standard test methods for Knoop and Vickers hardness of materials.** 42p.
- 89 KASAMA A. H., KIMINAMI, C.S., BOLFARINI, C. **Microstructure and wear resistance of spray formed high chromium white cast iron.** *Materials Science and Engineering*. v.375–377. p. 589–594, 2004.