

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 REVESTIMENTOS DE
AÇOS INOXIDÁVEIS MODIFICADOS COM BORO E FABRICADOS POR
PLASMA COM ARCO TRANSFERIDO (PTA)

Erich Sigolo

São Carlos

2016

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 REVESTIMENTOS DE AÇOS
INOXIDÁVEIS MODIFICADOS COM BORO E FABRICADOS POR PLASMA COM
ARCO TRANSFERIDO (PTA)**

Erich Sigolo

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: Dr. Claudemiro Bolfarini

São Carlos

2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S578a Sigolo, Erich
Avaliação da resistência ao desgaste de revestimentos de aços inoxidáveis modificados com boro e fabricados por Plasma com Arco Transferido (PTA) / Erich Sigolo. -- São Carlos : UFSCar, 2016.
97 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2016.

1. Aços inoxidáveis. 2. Resistência mecânica. 3. Desgaste. 4. Corrosão. 5. Plasma com Arco Transferido (PTA). I. Título.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Edson e Nilceia, com muito amor e carinho.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2012)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Erich Sigolo, realizada em 07/03/2016:

Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini
UFSCar

Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa
UFSCar

Dr. Alexander Hiroshi Kasama
Petrobras

Certifico que a sessão de Defesa realizou-se com a participação à distância do membro Alexander Hiroshi Kasama e, depois das arguições e deliberações realizadas, o participante à distância está de acordo com o conteúdo do Parecer da Comissão Julgadora redigido neste Relatório de Defesa.

Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini – Presidente de Comissão Julgadora

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela inspiração e força nos momentos de dificuldade.

Aos meus pais, Edson e Nilceia, pelo apoio e amor incondicional.

À minha namorada Julia pelo amor e carinho em todos os momentos.

Ao Prof. Bolfarini pela valiosa orientação e compreensão em todas as decisões tomadas durante o curso deste Mestrado.

À Prof^a. Ana Sofia, do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPR, por ter tornado possível a fabricação dos revestimentos, disponibilizando tempo e os equipamentos de seu laboratório, e ao seu aluno de doutorado Edson pela ajuda com a deposição.

Aos técnicos, Beto, Leomar, José Luiz e Rover pelo auxílio no desenvolvimento da parte experimental deste projeto.

Aos técnicos de microscopia do LCE pelos treinamentos e ajuda com o microscópio eletrônico de varredura.

Ao Dr. Juliano Soyama pela inestimável ajuda com a escrita do artigo.

Aos amigos Luis e Matheus pela grande amizade desde a graduação.

Aos amigos do Laboratório de Fundação Guilherme Zepon e Alexandre Romão pela grande ajuda, disposição em ensinar e as valiosas conversas e discussões sobre os temas abordados nesta dissertação.

Aos amigos da pós-graduação Francisco Coury, Witor Wolf, Lucas Castro e Gabriel Asato pela agradável convivência durante este período.

Ao PPGCEM/UFSCar pela oportunidade de realizar uma pós-graduação de padrão internacional.

RESUMO

A descoberta de novos campos de exploração de petróleo na costa do Brasil, como o pré-sal, levou a uma grande busca por materiais capazes de suportar as condições severas de resistência mecânica, desgaste e corrosão a fim de que a extração seja feita de maneira segura e confiável. Os aços inoxidáveis, como o duplex, superduplex e supermartensítico, são materiais já bem estabelecidos para aplicações nas quais seja necessário um bom balanço entre custo, resistência mecânica e à corrosão. Entretanto, dependendo do ambiente e das condições de trabalho, os aços inoxidáveis podem apresentar uma resistência ao desgaste desfavorável. Por conseguinte, existem processos de revestimento capazes de depositar camadas espessas de materiais resistentes ao desgaste (*hardfacing*) utilizados quando o desgaste severo é parte das condições de trabalho. Ainda, estudos recentes conduzidos no DEMa/UFSCar mostraram que a adição de boro à composição química dos aços inoxidáveis leva à formação de boretos que melhoram a resistência ao desgaste. Neste trabalho, foram investigadas a microestrutura e a resistência ao desgaste dos revestimentos de aço inoxidável (supermartensítico e superduplex), modificados com diferentes quantidades de boro, depositados pela técnica de Plasma com Arco Transferido (PTA). Este processo permite a fabricação de depósitos espessos e densos, com ligação metalúrgica com o substrato e baixa diluição. A caracterização microestrutural revelou que os revestimentos possuem estrutura de solidificação dendrítica em todos os casos; contudo, a quantidade de boretos formada foi significativamente diferente. A resistência ao desgaste foi avaliada através dos ensaios de areia seca contra roda de borracha e pino-sobre-placa com movimento recíproco. Os resultados demonstraram diferentes resistências dependendo do mecanismo de desgaste envolvido. Contudo, em ambos os testes, o revestimento de aço inoxidável superduplex modificado com boro apresentou a menor perda volumétrica. A formação de boretos duros e sua elevada fração na microestrutura foram os fatores responsáveis pelo seu desempenho muito superior.

WEAR RESISTANCE OF BORON-MODIFIED STAINLESS STEELS COATINGS PRODUCED BY PLASMA TRANSFERRED ARC (PTA)

ABSTRACT

The discovery of new promising oil extraction sites in Brazil coast led to a great search for novel functionalized materials to withstand the demanding conditions from offshore oil exploitation. Stainless steels, such as duplex, superduplex and supermartensitic grades, are well established materials for applications in which a good balance of cost, mechanical strength and corrosion resistance is required. However, depending on the environment and working conditions, for instance in the risers (which connect the well head on the sea floor to the platform), stainless steels might present unfavorable wear resistance. Consequently, there are coating processes that can deposit thicker layers of wear resistant materials (also called hardfacing) used for applications in which wear conditions are demanding. Also, recent studies conducted in DEMa/UFSCar showed that boron addition in stainless steels composition led to the formation of borides which increased wear resistance. In this work, the microstructure and wear resistance of boron-modified stainless steels coatings, namely superduplex and supermartensitic with different boron additions, produced by Plasma Transferred Arc (PTA) were investigated. This welding process allows the deposition of thick and dense coatings with metallurgical bonding and very low dilution. Microstructural characterization revealed that the coatings were dendritic in all cases, however the amount of borides formed was significantly different. The wear resistance was evaluated by dry sand/rubber wheel and reciprocating pin-on-plate tests. The results showed different wear resistance depending on wear mechanism involved. Although, in both tests, the wear resistance presented by the boron-modified superduplex coating was far superior. The formation of hard borides and its higher phase fraction in the microstructure were responsible for the good wear performance.

PUBLICAÇÕES

Trabalhos submetidos para publicação:

1. **Sigolo, E.**; Soyama, J.; Zepon, G.; Kiminami, C.S.; Botta Filho, W.J.; Bolfarini, C.; Wear resistant coatings of boron-modified stainless steels deposited by Plasma Transferred Arc. **Surface and Coatings Technology**, 2016.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xix
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	1
2 OBJETIVOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Desgaste	5
3.1.1 Visão Geral.....	5
3.1.2 Ensaios de Desgaste.....	9
3.2 Aços Inoxidáveis	10
3.2.1 Martensíticos	11
3.2.2 Supermartensíticos	11
3.2.3 Duplex	15
3.2.4 Superduplex	16
3.3 Conformação por Spray	16
3.3.1 O Processo.....	16
3.3.2 Ligas Resistentes ao Desgaste Processadas por Conformação Por Spray ...	20
3.4 Plasma com Arco Transferido	22
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
4.1 Matérias-primas e Seleção das Ligas	31
4.2 Produção dos Pós Atomizados	34
4.3 Análise Química	36
4.4 Plasma com Arco Transferido	36
4.5 Caracterização Microestrutural.....	38
4.6 Ensaios de Dureza	39
4.7 Ensaios de Desgaste.....	40
4.7.1 Ensaio de Areia Seca Contra Roda de Borracha	41

4.7.2	Ensaio de Pino sobre Placa com Movimento Alternado (Recíproco).....	42
4.7.3	Avaliação das Superfícies Ensaçadas	45
5	RESULTADOS	47
5.1	Atomização e Caracterização do Pó.....	47
5.1.1	Análise Química.....	48
5.2	Plasma com Arco Transferido.....	49
5.2.1	Caracterização dos Revestimentos	49
5.2.1.1	Difração de Raios-X	52
5.2.1.2	Análise Microestrutural.....	53
5.2.1.3	Microanálise Química.....	59
5.2.1.4	Diluição	62
5.2.1.5	Dureza.....	64
5.3	Ensaios de Desgaste	66
5.3.1	Areia Seca Contra Roda de Borracha.....	66
5.3.2	Caracterização da Superfície de Desgaste.....	68
5.3.3	Pino Sobre Placa com Movimento Recíproco.....	71
5.3.4	Caracterização da Superfície de Desgaste.....	79
6	DISCUSSÃO.....	85
7	CONCLUSÕES.....	89
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	91
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 Composição química utilizada como base para a fabricação das ligas modificadas com boro.	32
Tabela 2 Composição química das ligas utilizadas como carga fria para a atomização.	32
Tabela 3 Composição química do aço utilizados para fabricação da luva e daquele utilizado neste trabalho.	33
Tabela 4 Proporção de matéria-prima utilizada para preparar a carga fria.	35
Tabela 5 Parâmetros do processo de atomização.	35
Tabela 6 Parâmetros aplicados na deposição dos pós.	38
Tabela 7 Parâmetros de ensaio conforme Procedimento A da norma ASTM G65-04 [5].	42
Tabela 8 Densidade dos pós atomizados.	48
Tabela 9 Composição química dos pós atomizados.	48
Tabela 10 Composição do aço AISI 4140.	49
Tabela 11 Resultado da microanálise por EDS das macro regiões mostradas na Figura 34.	60
Tabela 12 Microanálise química por EDS das fases presentes nas ligas.	61
Tabela 13 Composição química corrigida obtida por EDS dos boretos M ₂ B.	62
Tabela 14 Resultados da diluição dos revestimentos.	63
Tabela 15 Valores de dureza Vickers e Rockwell C das ligas e do substrato.	65
Tabela 16 Valores de perda de massa e perda volumétrica para o ensaio de areia seca contra roda de borracha.	67
Tabela 17 Dados de perda volumétrica referente aos revestimentos e substrato coletados durante o ensaio de pino sobre placa.	71
Tabela 18 Dados de perda volumétrica referente ao pino quando em contato com os diferentes corpos do tribossistema.	72
Tabela 19 Comparativo entre as durezas vickers das ligas superduplex e supermartensítica modificadas com boro produzidas por PTA e CS.	86

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Desgaste abrasivo como função da razão da dureza das partículas do abrasivo e da dureza do material. Adaptado de [3].	6
Figura 2 Relação entre resistência ao desgaste e dureza de diferentes ligas. Adaptado de [3].	7
Figura 3 Interações físicas entre as partículas de abrasivo e as superfícies dos materiais. Adaptado de [3].	8
Figura 4 Ensaios de desgaste: (a) pino sobre disco e (b) areia seca contra roda de borracha.	10
Figura 5 Corte no diagrama ternário Fe-Cr-C a 0,2%p. C. Adaptado de [11].	13
Figura 6 Região monofásica da martensita no sistema baixo C-Fe-Cr-Mo. Adaptado de [11].	14
Figura 7 Esquema do processo de conformação por spray [25].	17
Figura 8 Evolução da fração sólida das partículas atomizadas em função da distância axial, do (a) tamanho inicial de partícula e (b) temperatura de vazamento [24].	19
Figura 9 Cálculo do efeito do aumento da RGM na distribuição de tamanho de partículas obtidas após atomização [24].	20
Figura 10 Boretos nos aços inoxidáveis (a) supermartensítico e (b) superduplex. Adaptado de [28, 30].	22
Figura 11 Esquema processo de Plasma com Arco Transferido. Adaptado de [38].	24
Figura 12 Influência do recuo do eletrodo no cordão de solda [40].	25
Figura 13 Influência dos parâmetros do PTA sobre o grau de diluição. Adaptado de [41].	27
Figura 14 Relação entre a taxa de alimentação de pó e a vazão do gás de transporte. Adaptado de [36].	28
Figura 15 Esquema do comportamento térmico das partículas, com diferentes massas, durante a passagem do plasma até a poça de fusão. Adaptado de [42].	29
Figura 16 Diagramas de transformação isotérmica: (a) AISI 8630, 0,30% C, 0,80% Mn, 0,54% Ni, 0,55% Cr, 0,21% Mo; (b) AISI 4140, 0,37% C, 0,77% Mn, 0,98% Cr, 0,21% Mo.	33
Figura 17 Equipamento de conformação por spray do Laboratório de Fundição do DEMa-UFSCar.	34

Figura 18 Equipamento de PTA utilizado para o processo de deposição [37].	37
Figura 19 Esquema do perfil de microdureza.	40
Figura 20 (a) Esquema do ensaio de areia seca contra roda de borracha e (b) equipamento utilizado do Laboratório de Soldagem do DEMa-UFSCar.	41
Figura 21 Tribômetro Plint TE6: a) visão geral do equipamento e b) detalhe da configuração de ensaio de pino sobre placa.	43
Figura 22 Fluxograma geral das atividades realizadas neste trabalho.	46
Figura 23 MEV dos pós atomizados: (a) SMSS + 0,3%B, (b) SMSS + 1,0%B e (c) SDM + 3,5%B.	47
Figura 24 Visão geral dos revestimentos produzidos por PTA: (a) SMSS + 0,3%B, (b) SMSS + 1,0%B e (c) SDM + 3,5%B.	50
Figura 25 Detalhe do aspecto dos cordões depositados: (a) SMSS + 0,3%B, (b) SMSS + 1,0%B e (c) SDM + 3,5%B.	51
Figura 26 Detalhe das trincas apresentadas pelo SDM + 3,5%B.	52
Figura 27 Difratrogramas dos três revestimentos e indexação dos picos.	53
Figura 28 Seção transversal dos corpos de prova do revestimento utilizados para caracterização.	54
Figura 29 Locais de observação da microestrutura dos substratos.	54
Figura 30 Imagens de microscopia ótica dos substratos em diferentes posições: (a) SMSS + 0,3%B, (b) SMSS + 1,0%B e (c) SDM + 3,5%B. Reagente: nital 3%.	55
Figura 31 Locais de observação da microestrutura do revestimento no MEV.	56
Figura 32 Imagens de microscopia eletrônica dos revestimentos em diferentes posições: (a) SMSS + 0,3%B, (b) SMSS + 1,0%B e (c) SDM + 3,5%B. Reagente: água régia.	56
Figura 33 Imagens de microscopia eletrônica dos revestimentos com ataque profundo: (a) SMSS + 0,3%B, (b) SMSS + 1,0%B e (c) SDM + 3,5%B.	58
Figura 34 Imagens de microscopia eletrônica com elétrons retroespalhados: (a) SMSS + 0,3%B, (b) SMSS + 1,0%B e (c) SDM + 3,5%B.	59
Figura 35 Imagens de MEV em BSE mostrando detalhamento das fases. (a) SMSS + 0,3%B: 1-matriz, 2-boreto M_2B ; (b) SMSS + 1,0%B: 3-matriz, 4-boreto M_2B , 5-fase pesada; (c) SDM + 3,5%B: 6-matriz, 7-boreto M_2B , 8-fase pesada.	60
Figura 36 Linha de análise por EDS na seção transversal do substrato-revestimento: (a) SMSS + 0,3%B, (b) SMSS + 1,0%B e (c) SDM + 3,5%B.	64

Figura 37 Gráfico com o perfil de microdureza Vickers da seção transversal dos corpos de prova revestidos por PTA.	66
Figura 38 Gráfico com os valores de perda volumétrica resultantes do ensaio de areia seca contra roda de borracha.....	67
Figura 39 Imagens feitas com MEV (elétrons secundários) das superfícies de desgaste (esquerda) e dos detritos coletados (direita): (a) AISI 4140, (b) SMSS + 0,3%B, (c) SMSS + 1,0%B e (d) SDM + 3,5%B.	70
Figura 40 Gráfico de perda volumétrica acumulada para os revestimentos (placa) submetidos às duas cargas de ensaio.	73
Figura 41 Gráfico de perda volumétrica acumulada para o pino quando em contato com os diferentes corpos (placas) do tribossistema.....	73
Figura 42 Aspecto dos corpos de prova após os ensaios de desgaste de pino sobre placa: (a) AISI 4140, (b) SMSS + 0,3%B, (c) SMSS + 1,0%B e (d) SDM + 3,5%B. ...	75
Figura 43 Curvas de perda por desgaste em função do tempo ou distância percorrida (a) progresso geral e (b) progresso dependente do mecanismo de desgaste predominante. Adaptado de [3].	76
Figura 44 Gráfico da variação do coeficiente de atrito com a distância para a carga de 31,4 N.....	78
Figura 45 Gráfico da variação do coeficiente de atrito com a distância para a carga de 70,6 N.....	78
Figura 46 Imagens feitas com MEV (elétrons secundários) das superfícies de desgaste das placas para ambas as cargas 31,4 N (esquerda) e 70,6 N (direita): (a) AISI 4140, (b) SMSS + 0,3%B, (c) SMSS + 1,0%B e (d) SDM + 3,5%B.....	80
Figura 47 Imagens feitas com MEV (elétrons secundários) das superfícies de desgaste dos pinos para ambas as cargas 31,4 N (esquerda) e 70,6 N (direita) quando deslizados contra os diferentes corpos: (a) AISI 4140, (b) SMSS + 0,3%B, (c) SMSS + 1,0%B e (d) SDM + 3,5%B.	81
Figura 48 Imagens de MEV (elétrons secundários) dos detritos para as cargas 31,4 N (esquerda) e 70,6 N (direita): (a) AISI 4140, (b) SMSS + 0,3%B, (c) SMSS + 1,0%B e (d) SDM + 3,5%B.....	83
Figura 49 Microanálise química por EDS dos detritos para ambas as cargas 31,4 N (esquerda) e 70,6 N (direita): (a) AISI 4140, (b) SMSS + 0,3%B, (c) SMSS + 1,0%B e (d) SDM + 3,5%B.	84

Figura 50 Comparativo entre as perdas volumétricas no ensaio de areia seca contra
roda de borracha das ligas superduplex e supermartensítica modificadas com boro
produzidas por PTA e CS. 86

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
ASTM	<i>American Standard for Testing of Materials</i>
BSE	<i>Backscattered Electron</i> (Elétrons Retroespalhados)
DRX	Difração de Raios X
EDS	<i>Energy Dispersive Spectrometry</i> (Espectrometria por Dispersão de Energia)
G/M	<i>Gas to metal ratio</i> (Razão entre as taxas de fluxo mássico do gás e do metal)
HRC	<i>Hardness Rockwell C</i> (Dureza Rockwell C)
HV	<i>Hardness Vickers</i> (Dureza Vickers)
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> (Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia óptica
M _s	Temperatura de início da transformação martensítica
PTA	<i>Plasma Transferred Arc</i> (Plasma com Arco Transferido)
SDM	Aço inoxidável superduplex modificado com boro
SE	<i>Secondary electron</i> (elétrons secundários)
SMSS	Aço inoxidável supermartensítico modificado com boro
% at.	Porcentagem atômica
% p.	Porcentagem em massa

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O avanço na indústria do petróleo e gás, em especial a descoberta de campos petrolíferos na camada da crosta terrestre denominada como “pré-sal”, cujos poços se encontram a mais de 7 km de profundidade, tem gerado uma demanda pelo desenvolvimento de ligas metálicas, utilizadas nos equipamentos de perfuração e extração, capazes de suportar as condições ímpares em relação à severidade de corrosão e desgaste que a exploração de tais campos impõe. Esses processos de degradação ocasionam perdas de espessura, comprometendo a integridade estrutural da linha e gerando problemas de segurança e custos. Um exemplo de equipamento/componente submetido a estas condições de trabalho são tubos denominados *risers*, cuja função é guiar a coluna de perfuração até o poço e retornar o fluido de perfuração e os detritos das rochas de volta à plataforma. A perda de espessura ocasionada pelo desgaste abrasivo pode levar ao seu rompimento e conseqüente contaminação do meio ambiente com o vazamento do líquido de perfuração.

Vindo ao encontro desta problemática, as técnicas de revestimento são utilizadas para aumentar a vida útil e o desempenho de componentes submetidos a condições severas de uso. Essas técnicas são geralmente denominadas como *hardfacing*, uma proteção superficial que pode ser obtida através da aplicação de um material (revestimento) duro e resistente ao desgaste na superfície de outro que atenda as exigências estruturais, através de, por exemplo, soldagem. Uma destas técnicas é o plasma com arco transferido (PTA), o qual permite obter depósitos homogêneos e densos, com excelente ligação metalúrgica, utilizando material de adição na forma de pó, diferente dos processos de aspersão térmica cuja ligação com o substrato é mecânica. Quando comparado com outros processos de soldagem, sua diluição é menor (5 a 20%), bem como a distorção do corpo de prova provocada pelo calor.

Neste contexto, o Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos desenvolveu o projeto denominado “*Dureza e resistência ao desgaste de ligas de ferro amorfas/nanoestruturadas para revestimento de equipamentos da indústria de petróleo*”, com apoio financeiro da

PETROBRAS, cujo intuito era a melhoria da resistência ao desgaste de materiais convencionais (como aços inoxidáveis) e obtenção de ligas amorfas com elevadas resistências ao desgaste e corrosão. Trabalhos recentes desenvolvidos dentro deste projeto tem feito uso da conformação por spray, um processo de solidificação semirrápida que produz microestruturas refinadas e homogêneas, contendo precipitados finos e uniformemente dispersos, para a produção de depósitos de aços inoxidáveis, como o superduplex e o supermartensítico, modificados com boro. Os estudos têm mostrados que a adição de boro à composição química destes aços promove a formação de boretos que aumentam sua resistência ao desgaste.

No presente trabalho busca-se caracterizar e avaliar a resistência ao desgaste de revestimentos fabricados pela técnica de PTA a partir dos pós obtidos por atomização a gás dos aços inoxidáveis superduplex e supermartensítico, ambos modificados com boro. A partir dos resultados, será possível estabelecer uma comparação entre o desempenho destes materiais quando processados pela conformação por spray e por PTA.

2 OBJETIVOS

O objetivo primário desta dissertação é a caracterização e avaliação da resistência ao desgaste dos revestimentos depositados por plasma com arco transferido (PTA) utilizando como material de aporte pós dos aços inoxidáveis superduplex e supermartensítico, ambos modificados com diferentes quantidades de boro, obtidos através do processo de atomização a gás (CS).

A avaliação do desempenho dos revestimentos em relação ao desgaste foi realizada utilizando os ensaios de areia seca contra roda de borracha e pino-sobre-placa com movimento recíproco. O primeiro, que é puramente abrasivo, é normatizado de acordo com a ASTM G65-04 e permite a comparação direta do desempenho dos revestimentos em relação aos depósitos das mesmas ligas produzidos por conformação por spray, objetivo secundário desta dissertação. O segundo trata-se de uma condição de ensaio que promove o contato metal-metal, no qual diferentes mecanismos de desgaste atuam.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Desgaste

3.1.1 Visão Geral

A tribologia pode ser definida como “a ciência e tecnologia de superfícies que interagem em movimento relativo uma a outra” [1] e inclui a investigação científica de todos os tipos de atrito, lubrificação e desgaste, além da aplicação técnica do conhecimento tribológico.

O desgaste não é uma propriedade intrínseca do material, mas sim uma característica do tribossistema. A norma DIN 50320 [2] define o desgaste como a “perda progressiva de matéria da superfície de um corpo sólido devido à ação mecânica, isto é, o contato e o movimento relativo contra um contracorpo sólido, líquido ou gasoso”. Esse processo de dano pode resultar em mudanças dimensionais dos componentes ou danos superficiais, os quais podem levar a problemas secundários, como vibração ou desalinhamentos. Além disso, a propagação de trincas formadas na superfície sujeita ao desgaste pode levar a fratura do componente em casos extremos e a geração de detritos no processo de desgaste é particularmente preocupante em sistemas com pouco espaço livre entre os componentes.

Os mecanismos de desgaste descrevem as interações energéticas e materiais entre os elementos do tribossistema, usualmente composto por: 1) corpo sólido, 2) contracorpo, 3) elemento interfacial e 4) ambiente. Dependendo dos parâmetros do sistema tribológico, diferentes mecanismos de desgaste podem estar presentes, de tal maneira que a interação entre seus elementos pode variar amplamente. Por exemplo, os processos de desgaste podem ser classificados de acordo com as diferentes ações na superfície do corpo sólido, como escorregamento, rolagem, oscilação e impacto [3].

Alguns dos mecanismos básicos de desgaste são [3]:

a) Adesão

Ocorre formação e quebra de ligações adesivas interfaciais. Pode estar presente quando as superfícies deslizam umas sobre as outras. Uma elevada pressão de contato entre as rugosidades resulta em deformação plástica, seguida pela adesão e, conseqüentemente, formação de junções. O deslizamento relativo entre as superfícies causa a ruptura dessa união e, frequentemente, transferência de material de uma superfície para a outra.

b) Abrasão

A remoção de material é provocada pela presença de partículas duras entre ou incorporadas às superfícies (em um ou ambas delas) em movimento relativo, ou mesmo pela presença de protuberâncias duras nas superfícies. O desgaste abrasivo pode ocorrer em regime baixo ou alto, dependendo da razão entre a dureza do abrasivo e a da superfície. A partir da Figura 1 pode-se observar que, para o material homogêneo, a transição do nível baixo para o alto de desgaste ocorre quando a dureza do abrasivo é igual à dureza do material; já para o material contendo carbonetos, a transição ocorre quando a dureza da matriz e a da fase dura são, respectivamente, excedidas pela dureza do abrasivo.

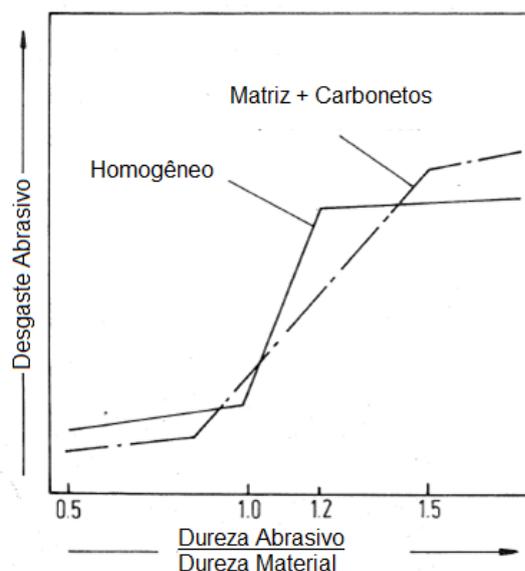


Figura 1 Desgaste abrasivo como função da razão da dureza das partículas do abrasivo e da dureza do material. Adaptado de [3].

A constatação do parágrafo anterior pode levar a generalização de que, quanto maior a dureza, maior é também a resistência ao desgaste. Entretanto, a tribologia é uma ciência complexa e, como exemplo, Zum Gahr [3] demonstra através do ensaio de pino sobre disco contendo carboneto de silício em aços austeníticos, *maraging* e metais vítreos que essa afirmação nem sempre corresponde à realidade. Conforme pode ser observado na Figura 2, os aços austeníticos, de menor dureza, são os mais resistentes ao desgaste, além de que as três classes de materiais podem ter resistência ao desgaste equivalente apesar de todas as suas diferenças microestruturais e de dureza.

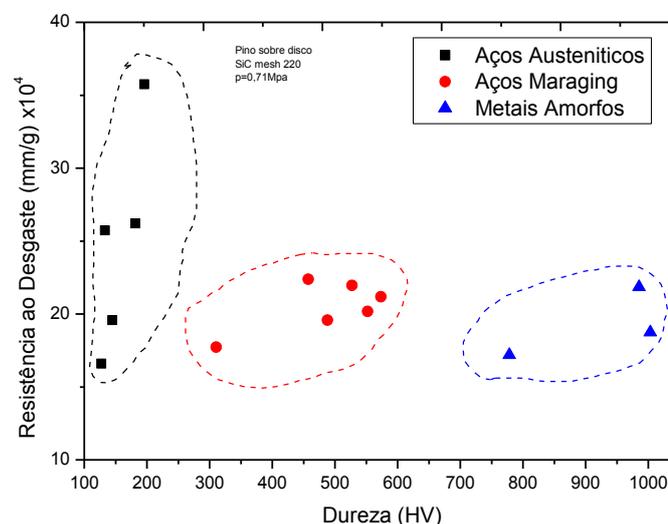


Figura 2 Relação entre resistência ao desgaste e dureza de diferentes ligas. Adaptado de [3].

O desgaste abrasivo pode ser classificado como a dois ou a três corpos. No primeiro, as partículas de abrasivo movem-se de maneira livre sobre a superfície, já no segundo, elas agem como elementos interfaciais entre o corpo sólido e o contracorpo. Neste último, o desgaste é cerca de duas a três ordens de magnitude menor do que a dois corpos, já que apenas uma pequena fração das partículas causa desgaste devido às variações no ângulo de ataque. A Figura 3 ilustra os mecanismos responsáveis pela remoção de material no desgaste abrasivo. O microsulcamento e o microcorte são as interações dominantes em materiais mais dúcteis, sendo que qual deles será o dominante dependerá do ângulo de ataque da

partícula abrasiva em relação à superfície. De acordo com Mulherarn e Samuels [4] o material é destacado da superfície por microcorte quando o ângulo de ataque é maior do que um valor crítico (função do material e das condições de teste). Conforme a dureza do material submetido ao desgaste aumenta, a tendência é que o mecanismo dominante passe de microsulcamento para microcorte, e deste para microtrincamento.

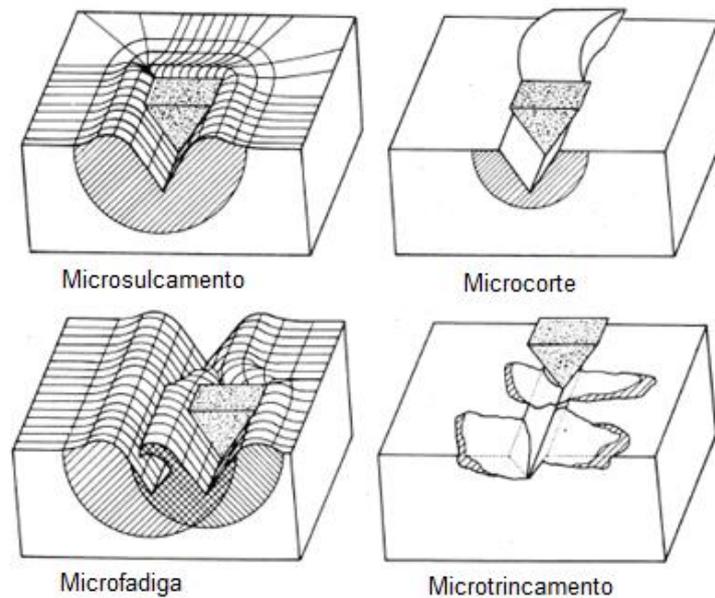


Figura 3 Interações físicas entre as partículas de abrasivo e as superfícies dos materiais. Adaptado de [3].

c) Fadiga superficial ou *fretting*

Pode ser caracterizada pela formação de trincas nas regiões superficiais e subsuperficiais devido ao carregamento cíclico, resultando em separação do material.

d) Reação triboquímica

Formação de produtos provenientes de reação química como um resultado de interações entre os elementos do sistema tribológico. É caracterizado pela remoção contínua e formação de novas camadas nas superfícies em contato provenientes da reação química com o meio.

e) Erosão

Causado pelo impacto de partículas, podendo ser subdividido em alto ou baixo ângulo, de acordo com a direção relativa das partículas em relação à superfície

f) Cavitação

Desgaste proveniente do colapso de bolhas de um líquido ou gás com a superfície. O colapso da bolha provoca uma aceleração do líquido adjacente, o qual é desacelerado pelo impacto com a superfície do corpo sólido. Este impacto gera tensões que danificam a superfície do sólido levando à perda de material

3.1.2 Ensaios de Desgaste

Muitas técnicas diferentes são empregadas para os ensaios de desgaste, visto que é grande a variedade de sistemas tribológicos que existem na prática. É possível quantificar a resistência ao desgaste em quantidade absoluta de perda em massa (ou volume) ou pela taxa de perda em massa (massa/dia). Dentre esses ensaios, os mais comuns são o de desgaste abrasivo de roda de borracha contra areia seca (ASTM G65 [5]) e o ensaio de desgaste adesivo de pino sobre disco (ASTM G99 [6]), ilustrados na Figura 4.

No primeiro, a amostra é forçada contra a superfície de um disco revestido com uma camada de borracha, o qual gira a uma rotação de 200 rpm ao mesmo tempo que um fluxo (300 – 400 g/min) de areia com granulometria controlada (AFS 50/70) passa pelas superfícies em contato, criando a condição de arrancamento de material por abrasão. No segundo ensaio, o pino, que contém a amostra, é forçado contra a superfície de um disco que gira com velocidades determinadas. A carga utilizada nestes ensaios varia, geralmente, entre 10 a 130 N. Embora muito úteis para avaliação do desempenho geral dos materiais sob condições padronizadas e controladas, é necessária muita cautela na extrapolação dos resultados destes ensaios pra outras condições devido ao fato da resistência ao desgaste ser uma propriedade sistêmica.

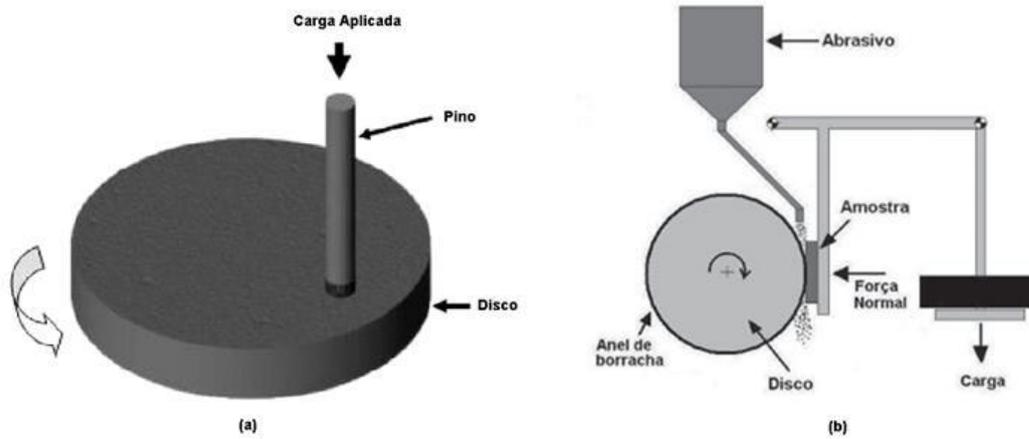


Figura 4 Ensaio de desgaste: (a) pino sobre disco e (b) areia seca contra roda de borracha.

3.2 Aços Inoxidáveis

Descobertos por volta de 1910, os aços inoxidáveis são ligas a base de ferro que contêm no mínimo 10,5% (em peso) de cromo, embora alguns possam ter quantidades de cromo superior a 30% ou quantidades de ferro inferior a 50%. A propriedade de resistência à corrosão, característica desses aços, advém da formação de uma fina camada superficial (invisível e aderente) que ocorre na presença de oxigênio, rica em óxido de cromo (Cr_2O_3). Ainda, outros elementos de liga como níquel, molibdênio, cobre, titânio, alumínio, silício e nióbio podem ser adicionados visando a obtenção de características especiais. O carbono está presente em teores que variam desde inferiores a 0,03% a superiores que 1,0% em algumas variáveis martensíticas [7]. Geralmente são divididos em cinco grupos: austeníticos, ferríticos, endurecidos por precipitação, martensíticos e duplex (austeno-ferríticos); estes dois últimos revistos com mais detalhes por se tratarem dos tipos utilizados neste trabalho.

3.2.1 Martensíticos

Essencialmente compostos por cromo e carbono, possuem uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrada (CCC) distorcida (martensita). São ferromagnéticos, endurecíveis através de tratamentos térmicos e possuem boa resistência a corrosão devido a quantidade elevada de cromo, a qual usualmente está na faixa entre 10,5 a 18% e a de carbono pode ultrapassar o valor de 1,2%. Os teores de carbono e cromo são balanceados para garantir uma estrutura martensítica após a têmpera, o que garante elevada resistência ao aço. Elementos como nióbio, silício, tungstênio e vanádio podem ser adicionados para modificar a resposta do revenimento após a tempera. Pequenas quantidades de níquel podem ser adicionadas para melhorar a resistência a corrosão em alguns meios e também a tenacidade. Apresentam problemas de soldabilidade, necessitando de aquecimento pré-soldagem e tratamentos térmicos posteriores a soldagem [7].

3.2.2 Supermartensíticos

Os aços inoxidáveis supermartensíticos têm encontrado aplicações principalmente na fabricação de tubos para a indústria do petróleo, cujas principais razões são as boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão (tanto generalizada quanto localizada) mantendo baixo o custo da adição de elementos de liga comparativamente ao duplex [8,9].

O projeto de uma liga supermartensítica consiste em um balanço metalúrgico dentro da área martensítica, mas quase na fronteira onde a ferrita e/ou austenita podem se formar [8,9]. O diagrama de fases Fe-Cr-Ni, na composição de interesse, apresenta-se de maneira bastante complexa devido às várias transformações de fase durante o aquecimento e resfriamento. Esse resfriamento, dependendo de sua taxa, pode levar a formação de fases metaestáveis que podem sofrer uma transformação durante as etapas posteriores da produção do produto ou mesmo quando este estiver em serviço [10].

Kondo et al [11] explicam em detalhes que o conceito básico para o desenvolvimento de um aço inoxidável supermartensítico é o aumento do teor de cromo feito por meio da redução da quantidade de carbono, e a adição de níquel para estabilizar a martensita sem a ferrita- δ , além de adição de molibdênio para melhorar a resistência a corrosão localizada e sob tensão. Com a redução da quantidade de carbono, diminui-se a temperabilidade do aço e melhora-se sua soldabilidade.

A determinação da quantidade máxima de cromo no aço inoxidável supermartensítico, a fim de obter uma resistência à corrosão melhorada, pode ser compreendida observando-se a Figura 5, que representa o seu efeito em um diagrama de equilíbrio Fe-Cr com 0,2% de C. Visando a obtenção de martensita sem a presença de ferrita- δ , um aço com composição química que se encontra dentro da região monofásica (denominada γ loop) é austenitizado e então resfriado ao ar para a formação da martensita. Resfriamento ao ar é geralmente empregado devido a alta susceptibilidade a trincas de têmpera e, além disso, o resfriamento rápido não é necessário devido a boa temperabilidade em aços com alto teor de Cr. A temperatura de término da transformação martensítica (M_f) está situada por volta dos 150°C, que é o ponto crítico para não reter austenita. Assim, o teor máximo de cromo sem a presença de ferrita- δ foi determinado estar em torno de 13% no aço com 0,2% de C. Aumentando-se o teor de Cr para mais do que 13%, forma-se a ferrita- δ na temperatura de solubilização e ela permanece na microestrutura, o que diminui muito a resistência, trabalhabilidade a quente e a resistência à corrosão sob tensão [11].

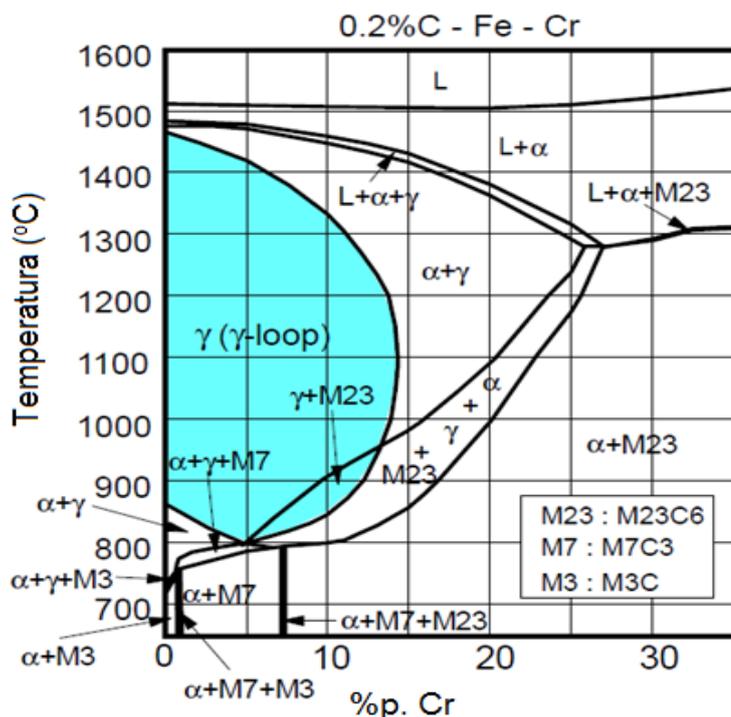


Figura 5 Corte no diagrama ternário Fe-Cr-C a 0,2%p. C. Adaptado de [11].

Como o carbono é conhecido por estabilizar e expandir a região austenítica do diagrama de fases, os teores de Cr e C devem ser aumentados simultaneamente para manter a microestrutura martensítica. Entretanto, o teor efetivo de Cr em solução sólida na matriz praticamente não aumenta, uma vez que ocorre a precipitação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, sendo o Cr o principal constituinte do M. Além disso, a perda de tenacidade a fratura devido ao aumento nos carbonetos de cromo também é reportado. Por esse motivo, é pouco efetivo o aumento da quantidade de Cr juntamente com o teor de C a fim de evitar a formação da ferrita- δ [12].

A partir destes fatos, a redução do teor de C deve ser adotada como medida para aumentar o teor de Cr efetivo. Neste caso, a ferrita- δ também se forma na temperatura de solubilização devido à falta de um elemento estabilizador da austenita. A fim de se obter a austenita (monofásica) na temperatura de solubilização, algum elemento estabilizador da austenita, como Ni, Co, Cu e Mn, pode ser adicionado ou seu teor aumentado. O Ni é o elemento mais adequado visto que possui o efeito mais forte na formação da austenita em comparação com os outros elementos [12].

A região da fase martensítica a temperatura ambiente, sem a presença da ferrita- δ e da austenita retida no sistema 0,01%p. C-Fe-Cr-Mo após ser austenitizado a 1050°C, está indicada na Figura 6. Isto foi verificado através de observações microestruturais de aços contendo de 12 a 19%p. de Cr, 2 a 14%p. de Ni e 0 a 3%p. de Mo. Ainda que a adição de Ni seja necessária para estabilizar a austenita e não formar a ferrita- δ na temperatura de solubilização, sua adição em demasia torna a fase austenítica excessivamente estável, deixando-a retida, uma vez que a temperatura M_f se encontra abaixo da temperatura ambiente. A adição em excesso de Cr leva a formação da ferrita- δ , assim, apenas uma pequena e estreita região da fase martensítica é mostrada. Como o Mo é um elemento conhecido por ser formador de ferrita e por abaixar a temperatura M_s , a sua adição também estreita consideravelmente a região martensítica [11].

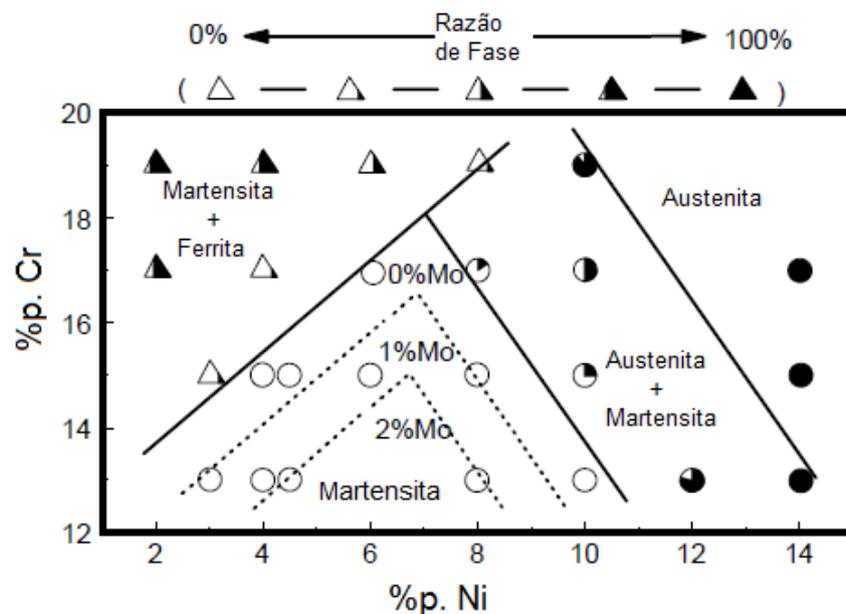


Figura 6 Região monofásica da martensita no sistema baixo C-Fe-Cr-Mo. Adaptado de [11].

Tendo em vista tais fatos sobre a metalurgia física dos aços inoxidáveis supermartensíticos e a fim de abranger os requisitos da indústria de óleo e gás, três composições químicas foram desenvolvidas: baixa (11Cr-2Ni), média (13Cr-4,5Ni-1,5Mo) e alta liga (13Cr-6Ni-2,5Mo), cujo aumento no teor de elementos de liga resulta em melhores propriedades mecânicas e resistência a corrosão. [13,14].

3.2.3 Duplex

Os aços inoxidáveis duplex possuem uma estrutura mista de ferrita (α - CCC) e austenita (γ - CFC), geralmente em quantidades aproximadamente iguais. A quantidade exata de cada fase é uma função da composição e do tratamento térmico, mas os volumes presentes de cada uma são relativamente grandes de tal maneira que um constituinte não pode ser considerado como dissolvido no outro. Além destas fases, outros precipitados podem estar presentes e influenciar as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão [15].

Os principais elementos de liga são o cromo e o níquel, embora o nitrogênio, molibdênio, cobre, silício e tungstênio também podem ser adicionados para controlar o balanço estrutural e para conferir as características de resistência a corrosão. Apesar da grande variação da composição química dos aços inoxidáveis duplex, o teor dos principais elementos de liga varia entre os seguintes limites (% em peso): 0,02 a 0,10% de carbono, 19,0 a 28,0% de cromo, 3,0 a 8,0% de níquel, 1,5 a 5,0% de molibdênio e 0 a 0,3% de nitrogênio [7].

Várias fases podem estar presentes na microestrutura dos aços inoxidáveis duplex, sendo que, o principal local de precipitação é na ferrita ou nos contornos de grão (interfaces α/γ). São exemplos de tais fases:

i) Carbonetos

M_7C_3 – precipita em temperaturas elevadas (950 a 1050°C) nas interfaces α/γ . $M_{23}C_6$ – precipita muito rapidamente abaixo de 950°C também nas interfaces α/γ , embora possam precipitar nos contornos α/α e γ/γ e com menor intensidade dentro dos grãos [16].

ii) Fase sigma (σ)

Precipitando preferencialmente na interface α/γ , este composto intermetálico Fe-Cr ou Fe-Cr-Mo é muito prejudicial para as propriedades mecânicas e ocorre rapidamente nos aços inoxidáveis duplex na faixa de temperatura de 650 a 1000°C. Norström et al. [17] relataram que a precipitação de 1% de fase σ resulta em uma diminuição de 50% de energia absorvida no ensaio de impacto. Além disso, sua

precipitação leva a uma diminuição no teor de Cr na ferrita adjacente, também agindo na diminuição da resistência a corrosão [18].

3.2.4 Superduplex

De acordo com Lorenz e Medawar [19], o desempenho de um aço inoxidável duplex no que tange a corrosão por pite, pode ser avaliado pela seguinte equação, determinada empiricamente:

$$\text{Pitting Resistance Equivalent Number (PREn)} = \%p.Cr + 3,3 * (\%p.Mo) + 16 * (\%p.N)$$

Para assegurar uma boa resistência à corrosão, o resultado da equação deve ser maior que 31 [20]. Quanto este valor ultrapassa 40, os inoxidáveis duplex são denominadas superduplex [21]. Segundo Nilsson [22] os aços superduplex estão ainda mais sujeitos a precipitação da fase σ , devido ao maior teor de cromo e molibdênio em relação ao duplex convencional, uma vez que estes elementos deslocam as curvas de formação da fase sigma para tempos menores. Esta característica força a aplicação de taxas de resfriamento mais elevadas para evitar a formação desta fase deletéria.

3.3 Conformação por Spray

3.3.1 O Processo

A conformação por spray (CS) é um processo de fabricação no qual um fluxo de metal líquido é atomizado por meio de um gás inerte (nitrogênio ou argônio) a alta pressão. Quando o gás entra em contato com o metal líquido, ocorre a formação de um spray cônico composto por gotas de diferentes tamanhos, as quais, por sua vez, são impulsionadas para a câmara de atomização sendo submetidas a altas taxas de resfriamento ($10^2 - 10^6$ K/s) [23, 24]. Um esquema deste processo é apresentado na

Figura 7. Através da utilização de um substrato (metálico ou cerâmico, móvel ou estático), que pode ter diferentes geometrias, como discos, cilindros e chapas, a trajetória das gotas é interrompida levando a formação de um depósito coerente e parcialmente denso.

As propriedades do depósito serão influenciadas pelo estado físico no qual as gotas chegam ao substrato, a saber [25, 26]: estado sólido (não sofrem deformações devido ao impacto), estado parcialmente sólido (pode ser refundida ou ter seu formato alterado, transformando-se em placas) e estado líquido (espalham-se pelo depósito e auxiliam no preenchimento dos poros). É na deposição que o processo de solidificação se completa, entretanto a uma taxa mais lenta (1 a 10 K/s). Uma parte das gotas produzidas na etapa de atomização, devido aos seus tamanhos reduzidos, afasta-se radialmente do centro do spray e não atinge o depósito, formando o que é denominado pó *overspray*.

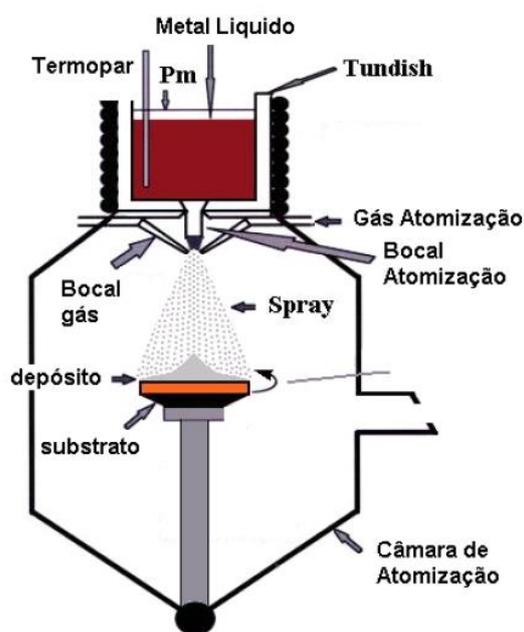


Figura 7 Esquema do processo de conformação por spray [25].

As principais vantagens do processo de conformação por spray são [27]:

- Microestrutura refinada: as altas taxas de resfriamento apresentadas proporcionam aos depósitos grãos equiaxiais com diâmetros entre 10-

100 μm , baixo nível de segregação de soluto e refinamento de precipitados, fases eutéticas e intermetálicos. Isto faz com que etapas posteriores de processamento, como o tratamento térmico de homogeneização, sejam dispensadas.

- Obtenção de peças em seu formato final diretamente do líquido (como na fundição convencional);
- Possibilidade de produção de compósitos com matriz metálica usando-se particulados cerâmicos juntamente com o fluxo de gás;
- Processamento de ligas como Al, Mg e Ti, cujas rotas convencionais oferecem processabilidade limitada.

Como desvantagens inerentes ao processo podem ser destacadas a porosidade volumétrica dos depósitos (1-10%), devido ao aprisionamento de gás no interior das gotas líquidas bem como pelos vazios existentes entre as partículas sólidas durante o empacotamento; e o rendimento na faixa de 60-80%, o qual é razão entre a massa de carga fria preparada e a massa do depósito, em razão da formação do *overspray* e também das partículas que são repelidas pelo impacto com a superfície do depósito [25].

Para a obtenção de um depósito com as propriedades desejadas, grande atenção deve ser dada aos parâmetros do processo, cujos principais são [24]:

- Superaquecimento: consiste na diferença entre a temperatura de vazamento e a de fusão do metal. Quanto maior for o seu valor, maior será o calor contido no metal líquido, levando a uma maior fração de gotas líquidas na etapa de deposição, vide Figura 11;
- Distância de atomização: distância entre o bocal de atomização e o substrato. Interfere na solidificação das gotas, de tal maneira que, aumentando-se esta distância, as partículas possuem mais tempo para se solidificarem, vide Figura 8. Além disso, como gotas menores afastam-se radialmente do centro do spray, a distância de atomização determina o tamanho médio das partículas que atingirão o substrato;

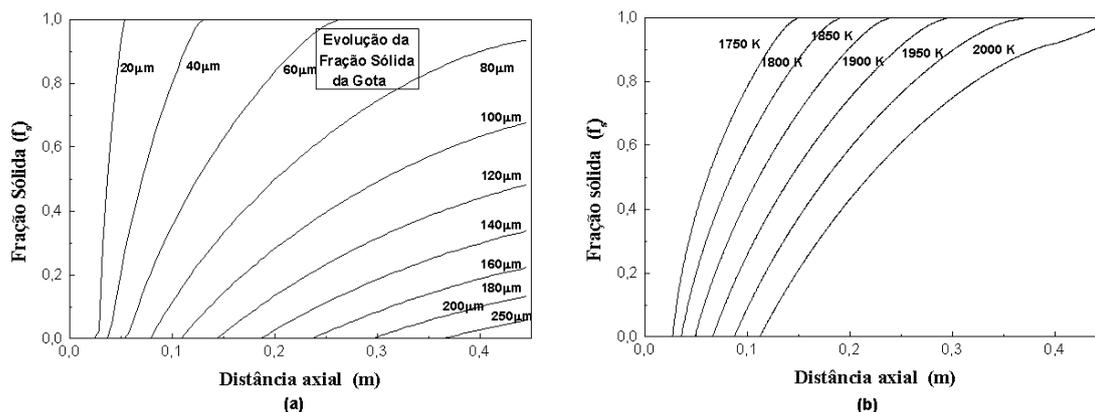


Figura 8 Evolução da fração sólida das partículas atomizadas em função da distância axial, do (a) tamanho inicial de partícula e (b) temperatura de vazamento [24].

- Diâmetro do bocal de atomização: diretamente relacionado com o diâmetro médio das gotas. Quanto menor o seu tamanho, maiores serão as velocidades e as taxas de resfriamento impostas às gotas durante o voo;
- Razão gás-metal (Razão G/M): muito utilizado na caracterização do processo de CS, este parâmetro representa a razão entre a taxa volumétrica ou mássica do gás de atomização e a taxa volumétrica ou mássica de metal fundido vazado pelo bocal. É responsável pelo controle das trocas térmicas entre o fundido e o gás. Quanto maior esta razão, maior será também a velocidade das gotas e menores serão suas dimensões, resultando em uma elevada taxa de extração de calor. Isto faz com que uma maior fração de gotas completamente sólidas atinjam o substrato [23, 25]. Este efeito está ilustrado na Figura 9, adaptada do trabalho de Cáceres [24].

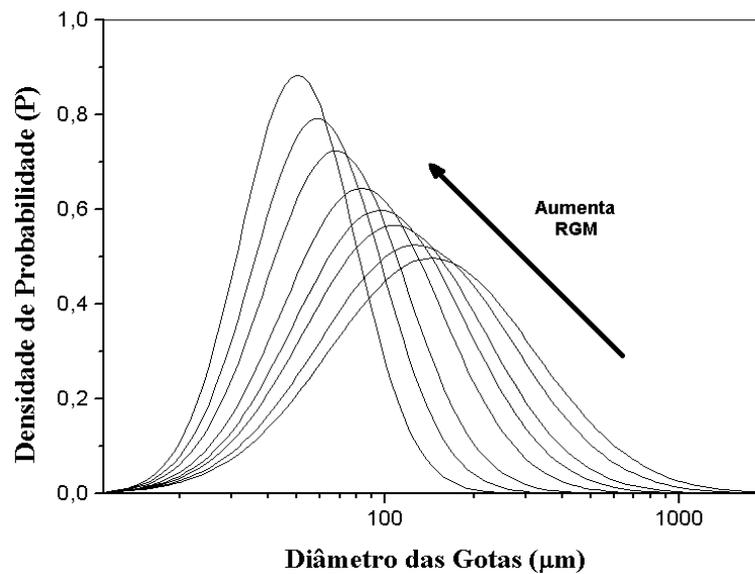


Figura 9 Cálculo do efeito do aumento da RGM na distribuição de tamanho de partículas obtidas após atomização [24].

3.3.2 Ligas Resistentes ao Desgaste Processadas por Conformação Por Spray

No contexto do desenvolvimento de ligas a base de ferro resistentes ao desgaste, os componentes utilizados na perfuração e extração do petróleo tem sido o foco das pesquisas realizadas pelo DEMa, tanto através da produção de ligas amorfizáveis quanto pela adição do boro em aços inoxidáveis, levando a formação de boretos do tipo MB_2 , M_3B_2 , M_2B , M_3B e $M_{23}B_6$ ($M = Fe, Cr$) [28 – 30]. Em relação à microestrutura dos materiais metálicos, vários fatores influenciam na resistência ao desgaste, como dureza; tamanho e distribuição de partículas duras; tipo, resistência e tenacidade da matriz [3]. Kasama et al. [31], utilizando ferros fundidos brancos alto cromo, relataram que mesmo com dureza semelhantes, aqueles com matrizes mais tenazes apresentaram resistência ao desgaste abrasivo superior, devido ao melhor ancoramento dos carbonetos na matriz.

No que diz respeito à adição de Boro, Berns e Fischer [32, 33] caracterizaram as ligas do sistema Fe-Cr-C-B e as dividiram em dois grupos com base no teor de em peso Cromo:

- Menos que 15%p. Cr: formam-se os boretos M_2B , $M_{23}B_6$ e carbonetos M_3C como estruturas primárias de solidificação, ocupando até 90% de fração volumétrica. A estrutura eutética é composta por boretos M_3B e $M_{23}B_6$ em conjuntos com austenita ou martensita (depende dos teores de Ni e Mn);
- Mais que 30%p. Cr e 3%p. B: a fase M_3B_2 solidifica-se primeiro e sua fração volumétrica depende principalmente do teor de cromo adicionado.

A dureza destes boretos e carbonetos pode variar de 1000 a 2400 HV; entretanto, é preciso cuidado na elaboração da liga visto que o cromo possui elevada solubilidade nestas fases, podendo deixar a matriz empobrecida no seu teor, o que acarreta diminuição na resistência a corrosão.

Zepon [30], em trabalho recente, estudou a resistência ao desgaste do aço inoxidável supermartensítico com pequenas adições de boro (0,3 e 1,0%p.) processado por conformação por spray. Os depósitos apresentaram uma microestrutura cujos boretos estavam localizados nos contornos de grão como resultado da sua segregação durante a solidificação (Figura 10 (a)). Já Beraldo [28] analisou a resistência ao desgaste de um aço inoxidável superduplex modificado com 3,7%p de boro conformado por spray. O aço em questão apresentou uma microestrutura com boretos (M_2B – Figura 10 (b)), como estruturas primárias de solidificação (morfologia de ripas), uniformemente distribuídos pela matriz cuja resistência ao desgaste, quando avaliada pelo ensaio de roda de borracha, se mostrou superior ao apresentado pela liga Stellite 1016, muita conhecida pela sua elevada resistência ao desgaste.

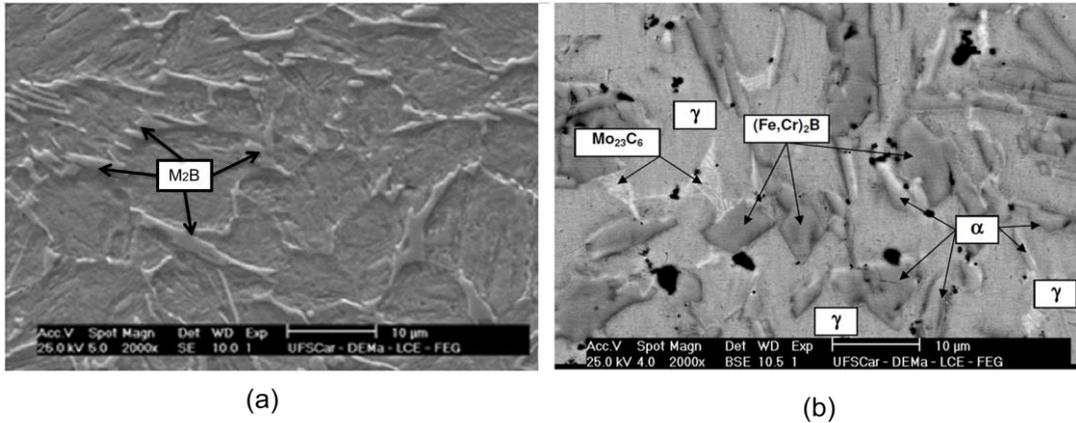


Figura 10 Boretos nos aços inoxidáveis (a) supermartensítico e (b) superduplex. Adaptado de [28, 30].

Em relação às ligas amorfas, Silva [29] produziu recobrimentos pela técnica de aspersão térmica HVOF (*High velocity oxy-fuel*) a partir de pós da liga amorfizável Fe-25Cr-7Ni-4,5B fabricados por atomização a gás no equipamento de conformação por spray. Os recobrimentos apresentaram boretos finamente dispersos em uma matriz amorfa, resultando em resistência ao desgaste semelhante à liga ARMACOR, muito utilizada na produção de recobrimentos. Melle [34] fabricou revestimentos a base da liga amorfizável Fe₆₀Cr₈Nb₈B₂₄ pelos processos de LVOF (*Low velocity oxy-fuel*) e conformação por spray. Apesar da diferença da fração de fase amorfa resultante dos dois processos (40% para o LVOF, valores não significativos para a conformação por spray), em ambos foram obtidos excelentes valores de resistência ao desgaste abrasivo.

3.4 Plasma com Arco Transferido

O plasma com arco transferido (PTA, do inglês, *plasma transferred arc*) é uma técnica de revestimento na qual se utiliza um material de adição na forma de pó. Através dela, obtêm-se revestimentos com uma ligação metalúrgica com o substrato, diferentemente das técnicas de aspersão térmica, nas quais é gerada uma ligação mecânica revestimento-substrato [35]. Apesar de a designação PTA ser a mais disseminada, variações de nomenclatura podem ser encontradas na literatura:

Powder Plasma Welding, Powder Plasma Hardfacing, Powder Plasma Arc Welding, Plasma weld surfacing, Plasma Arc Powder Surfacing, Plasma Transmitted Arc, Plasma Transferred Arc wearfacing / hardfacing / wear surfacing. Deuis et al [36] relataram que o processo de soldagem PTA alimentado com pó foi desenvolvido em 1960 como uma modificação do processo de soldagem plasma convencional, tratando-se de um método alternativo na fabricação de revestimentos de alta qualidade para componentes utilizados na indústria nuclear.

No processamento por PTA, a peça que será revestida é parte do circuito elétrico, fazendo com que somente materiais condutores possam ser revestidos por esta técnica. O processo tem seu início através de um arco piloto (não transferido) entre o eletrodo de tungstênio (polo negativo) e o bocal (polo positivo), que é desligado quando o arco transferido (arco principal) se forma entre o eletrodo de tungstênio (polo negativo) e a peça (polo positivo) a ser revestida. A constrição do bocal aumenta a ionização e um arco com temperatura mais elevada e com maior concentração de energia é obtido. O arco plasma pode exibir temperaturas acima dos 20000 K junto à ponta do eletrodo de tungstênio, mas a distribuição de temperatura no arco depende do projeto da tocha. A interação entre o arco de plasma e a peça provoca a fusão do substrato formando a poça de fusão, e a adição do material de aporte resulta na formação do revestimento [35]. A representação esquemática do processo está mostrada na Figura 11.

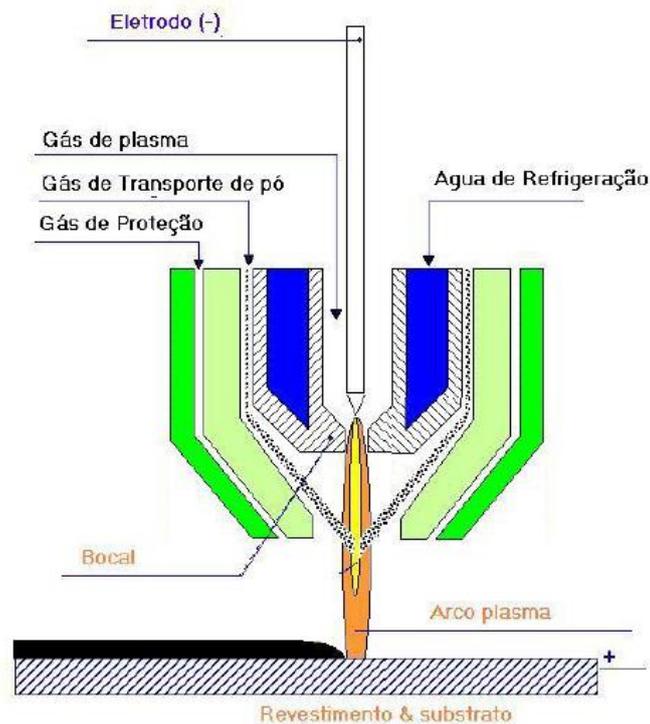


Figura 11 Esquema processo de Plasma com Arco Transferido. Adaptado de [38].

Podem ser citadas como vantagens do processo [36 – 38]:

- Revestimentos com espessuras de 0,3 a 6 mm e largura de 3 a 10 mm em um único passe;
- Depósito resultante é denso e homogêneo, com microestrutura refinada, além de possuir excelente ligação metalúrgica com o metal base, quando comparado aos processos de deposição de revestimentos por aspensão térmica;
- Valores de diluição podem ser reduzidos à ordem de 5%, muito inferior aos valores típicos de 20-25% obtidos com processos MIG e TIG. Como a diluição quantifica o grau de mistura entre o metal de base (baixa resistência ao desgaste) e o metal de adição (alta resistência ao desgaste), quanto menor a diluição (dentro de certo limite que não cause o deslocamento do revestimento), maior será a eficiência da função de proteção;
- Mínima distorção do substrato, com baixo aporte de calor e taxa de deposição que, dependendo do equipamento, pode chegar a 45 kg/h.

Naturalmente, o processo PTA apresenta limitações em relação a outros processos. Dentre eles, citam-se o custo relativamente alto do equipamento e o rendimento de deposição, que pode variar de 87 a 97% [39].

Neste processo são utilizados três fluxos de gases [35]: (i) gás de plasma: gás inerte que é forçado a passar através do orifício do bico constritor, no qual o eletrodo é fixado concentricamente; (ii) gás de proteção: passa por um bocal externo, concêntrico ao bico constritor, atuando efetivamente na proteção da solda contra a contaminação pelo ar atmosférico (pode ser ativo ou inerte); (iii) gás de arraste ou de transporte: é utilizado para carregar o material consumível até o bico constritor permitindo a entrada em forma convergente no arco plasma (geralmente argônio).

Na prática, os parâmetros que controlam a qualidade do revestimento são a taxa de alimentação de pó, vazão de gás (proteção, plasma e transporte), corrente de soldagem, distância bico-peça, diâmetro do orifício constritor, recuo do eletrodo e a velocidade de soldagem [39]:

- Recuo do eletrodo: distância do eletrodo em relação à face externa do bico constritor. Atua sobre o grau de constrição do arco, influenciando, portanto, a sua rigidez e a penetração do cordão de solda [40], conforme ilustra a Figura 12.

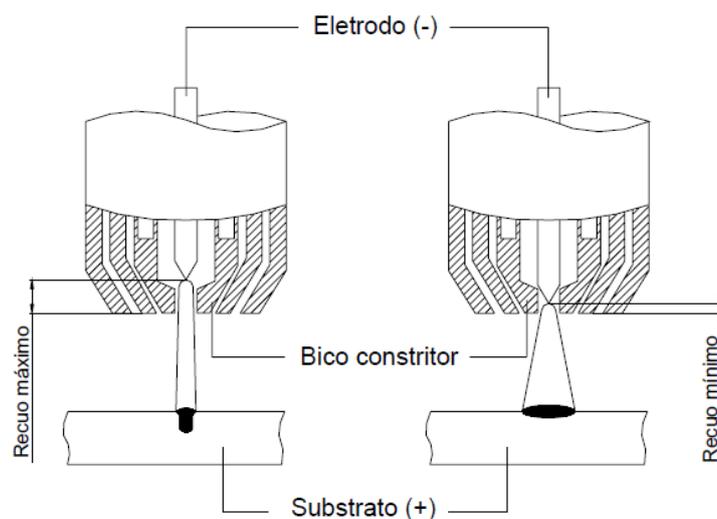


Figura 12 Influência do recuo do eletrodo no cordão de solda [40].

- Diâmetro do orifício constritor: influencia a qualidade do revestimento devido a estar diretamente relacionado com a largura e penetração do cordão.
- Distância bico-peça: sua influência depende muito do recuo do eletrodo e do diâmetro do orifício constritor. Em linhas gerais, mantendo-se constantes as duas variáveis citadas anteriormente, quanto maior é distância bico-peça, menor a penetração e maior a largura do cordão devido ao aumento da área de incidência do arco sobre o substrato, de maneira semelhante com o que ocorre na soldagem TIG. Entretanto, há um limite para o aumento desta distância: Deuis et al [36] afirmam que, para poder se obter um bom rendimento de deposição, a distância bico-peça não deve ser maior do que 10 a 15 mm uma vez que, para valores maiores do que esta faixa, a eficiência da proteção gasosa é reduzida significativamente.
- Corrente de soldagem: a mais utilizada é a corrente contínua em polaridade direta (CC-). Baixos valores de corrente geram calor insuficiente, tanto para fundir o pó quanto para fundir a superfície do substrato, levando a não incorporação do pó injetado na poça fundida. Altos valores de corrente vaporizam as partículas pequenas no arco plasma, diminuindo o rendimento da deposição.

Uma característica importante a ser avaliada nos revestimentos produzidos por PTA é a sua diluição com o substrato, a qual influencia significativamente a composição química, microestrutura e propriedades do depósito. Os parâmetros que mais influenciam esta característica são a corrente de soldagem, taxa de alimentação e vazão do gás de plasma. Um exemplo da influência destas variáveis sobre o grau de diluição pode ser vista na Figura 13, adaptada do trabalho de Hallén et al [41]. Mantendo-se constantes os outros parâmetros, pode-se observar que um aumento na corrente de soldagem leva a um maior grau de diluição, da mesma forma que um aumento na vazão do gás aumenta a diluição; e, aumentando-se a taxa de alimentação de pó, acarreta uma diminuição na diluição. É necessário um equilíbrio, visto que uma elevada diluição está associada a uma ampla zona afetada pelo calor no substrato e, dependendo da liga, uma redução na dureza dos

revestimentos. No outro extremo, uma baixa diluição é muitas vezes um indicativo de uma aderência pobre do revestimento.

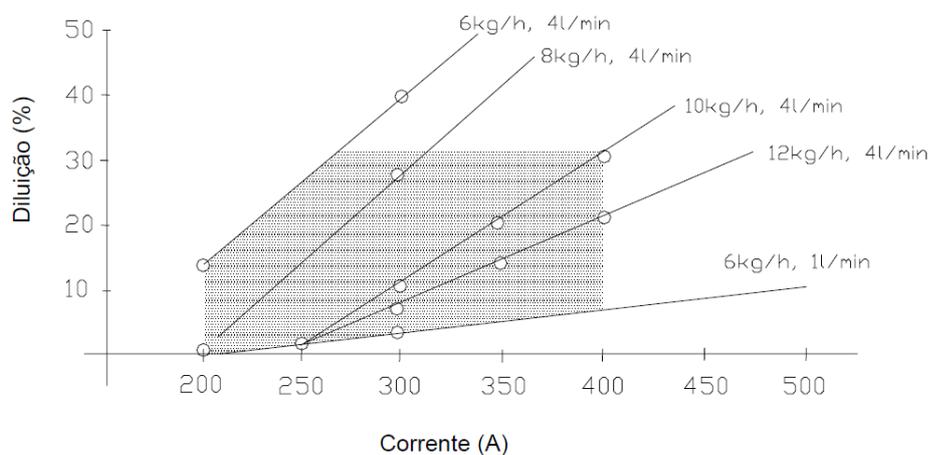


Figura 13 Influência dos parâmetros do PTA sobre o grau de diluição. Adaptado de [41].

Entretanto, no que diz respeito à vazão do gás de transporte e da taxa de alimentação de pó, existe uma região dita operacional na qual as condições do processamento resultam efetivamente em revestimentos de qualidade, conforme está ilustrado na Figura 14.

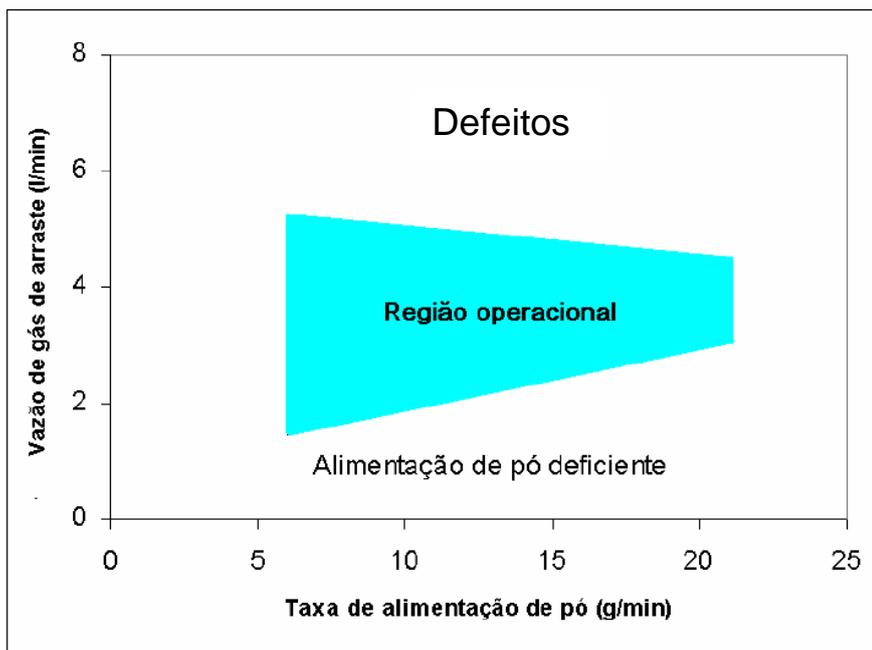


Figura 14 Relação entre a taxa de alimentação de pó e a vazão do gás de transporte. Adaptado de [36].

A faixa do tamanho de pó utilizada é limitada de 50 a 150 μm e uma morfologia esférica da partícula é preferida, já que partículas de forma irregular resultam em uma alimentação deficiente ou irregular [38].

De acordo com Xibaio e Hua [42], de maneira semelhante à conformação por spray, dependendo da massa da partícula e da intensidade da corrente, as partículas do pó usado como aporte no PTA podem chegar à poça de fusão com diferentes temperaturas e, conseqüentemente, diferentes estados, a saber: (i) evaporadas, (ii) fundidas e aquecidas, (iii) fundidas, (iv) parcialmente fundidas ou (v) aquecidas. Um esquema deste comportamento está ilustrado na Figura 15.

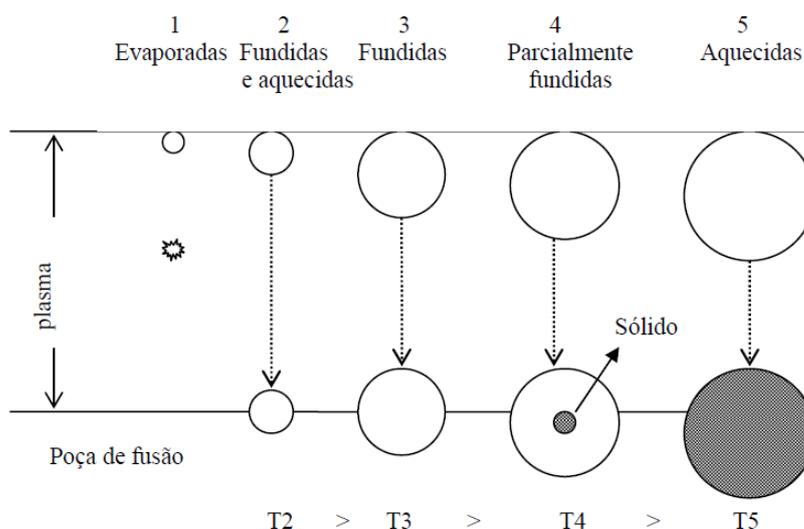


Figura 15 Esquema do comportamento térmico das partículas, com diferentes massas, durante a passagem do plasma até a poça de fusão. Adaptado de [42].

Em se tratando especificamente do setor petroquímico, Huang et al. [43] abordam a aplicação por PTA de ligas de Ni e Co, que devem aumentar a resistência e, portanto, a vida útil de partes que estão submetidas a condições agressivas de corrosão, desgaste e altas temperaturas, como, por exemplo, anéis de vedação em bombas e núcleos de válvulas. Desir [44] faz uma comparação de produtividade para o revestimento de assentos de válvulas do setor petroquímico. A operação com o processo TIG demandava três passes de solda para evitar efeitos da diluição, sendo necessários de 14 a 20 minutos para terminar o processo. A presença de inclusões de óxidos e porosidade era causa de alta porcentagem de rejeitos. Com a adoção do PTA, além da drástica diminuição nos rejeitos, o ciclo de produção dos revestimentos foi reduzido para 5 minutos. No mesmo setor existe também recobrimento de peças de perfuração na exploração de petróleo. Neste caso são utilizadas ligas de Ni-Cr-Si-B, que, a propósito, como ligas de Co e WC, não podem ser fabricadas em arame maciço devido à sua elevada dureza [44].

Como mostrado na revisão bibliográfica realizada até o momento, as composições dos aços inoxidáveis modificados com boro mostraram excelente resistência ao desgaste quando conformadas por spray. Como nem sempre é viável a utilização dessa técnica para a produção de componentes, a presente investigação trata da utilização dessas composições na forma de pós, obtidos por atomização a

gás, sendo aplicados por um processo de revestimento da superfície, no caso o PTA.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Matérias-primas e Seleção das Ligas

As ligas de aço inoxidável utilizadas como materiais de aporte ao processo de PTA foram selecionadas com base em trabalhos anteriores de Beraldo [28] e Zepon [30], devido aos bons resultados de resistência ao desgaste obtidos quando conformadas por spray. Elas são divididas em duas categorias: superduplex e supermartensítico - ambos modificados com diferentes quantidades de boro - doravante denominados SDM e SMSS, respectivamente. A adição de boro na composição destes aços leva a formação de boretos duros dispersos na matriz.

Para o primeiro, a composição base utilizada é referente à liga ASTM A890 Grau 6A (UNS J93380; *cast grade*: CD3MWCuN) modificada com a adição de 3,5% de boro. Já para o segundo, a composição base utilizada se refere ao supermartensítico média liga modificado com duas quantidades diferentes de boro: 0,3 e 1,0%. As composições químicas dos aços referidos estão na Tabela 1. O aço inoxidável supermartensítico leva uma quantidade menor de boro uma vez que, de acordo com o trabalho de Beraldo [28] a sua adição resulta na formação de boretos do tipo M_2B , sendo M preferencialmente Fe e Cr, ocasionando o empobrecimento de cromo na matriz. No supermartensítico, teores de cromo maiores que 13% em peso levam à formação de ferrita- δ em altas temperaturas e, para valores abaixo de 10,5% em peso sabidamente ocorre a perda de características de resistência a corrosão. Utilizando-se um teor de cromo de 12% em peso na liga e menor adição de boro elimina-se a formação de ferrita- δ , além do fato de que a formação de boretos não será capaz de reduzir o cromo na matriz para valores abaixo de 10,5%, mantendo, por sua vez, as propriedades de resistência à corrosão [30].

Tabela 1 Composição química utilizada como base para a fabricação das ligas modificadas com boro.

	Composição Química (%p.)				
	C	Cr	Ni	Mo	Fe
A890 Grau 6A	≤0,03	24,0 - 26,0	6,5 - 8,5	3,0 - 4,0	Bal.
Supermartensítico Média liga	0,02	12,00	4,50	1,00	Bal.

Como matéria-prima principal para o preparo do aço inoxidável supermartensítico modificado com boro foi utilizada a liga VSM13A (supermartensítico), doada pela Villares Metals. Já para o superduplex modificado com boro foi utilizada a liga SAF 2205 (duplex). Além disso, para alcançar a composição química almejada em ambos os aços de estudo, foram utilizados cromo e níquel comercialmente puros, e ligas ferro-molibdênio e ferro-boro. As composições químicas das matérias-primas encontram-se listadas na Tabela 2.

Tabela 2 Composição química das ligas utilizadas como carga fria para a atomização.

	Composição Química (%p.)												
	C	Si	Mn	Cr	Ni	S	P	Mo	Nb	Co	N	B	Fe
VSM13A	0,007	0,25	0,45	11,86	5,87	0,001	0,016	2,00	0,01	0,03	0,01	-	
SAF 2205	0,024	0,35	1,57	22,60	5,38	0,008	0,001	2,58	-	-	0,13	-	
Fe-Mo	0,029	2,23	-	-	-	0,029	0,1	62,68	-	-	-	-	Bal.
Fe-B	0,326	0,57	-	-	-	0,002	0,034	-	-	-	-	16,54	

Como as luvas utilizadas para conectar as hastes de bombeio na extração de petróleo são uma potencial aplicação deste trabalho, foi necessário selecionar uma liga para que, além de servir como substrato para o processo de revestimento por PTA, também pudesse ser submetida aos ensaios de desgaste. As luvas são fabricadas a partir de tubos de aço sem costura temperados e revenidos. Existem opções disponíveis, com base na dureza e tratamento superficial, entre elas a denominada UHS (*high-strength* - do inglês, alta resistência), que possui dureza mais elevada (27 - 35 HRC), confeccionada a partir de um aço médio carbono AISI 8630 [45]. Entretanto, devido à dificuldade em se obter um perfil deste aço com área suficiente para efetuar o processo de revestimento, optou-se por utilizar um aço

médio carbono AISI 4140. A composição química dos aços mencionados encontra-se descrita na Tabela 3.

Tabela 3 Composição química do aço utilizado para fabricação da luva e daquele utilizado neste trabalho.

Composição Química (%p.)									
	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo	Fe
AISI 8630	0,28 - 0,33	0,70 - 0,90	0,02	0,02	0,15 - 0,35	0,4 - 0,7	0,4 - 0,6	0,15 - 0,25	Bal.
AISI 4140	0,38 - 0,43	0,75 - 1,00	0,04	0,04	0,15 - 0,35	-	0,80 - 1,10	0,15 - 0,25	

A principal diferença entre os dois está relacionada à suas características de temperabilidade e soldabilidade. O aço AISI 4140 é caracterizado pela sua alta temperabilidade e baixa soldabilidade, enquanto o AISI 8630, devido à menor quantidade de carbono e cromo, além da adição de níquel, possui soldabilidade melhorada e boa temperabilidade, vide curvas de transformação isotérmica mostradas na Figura 16 [46].

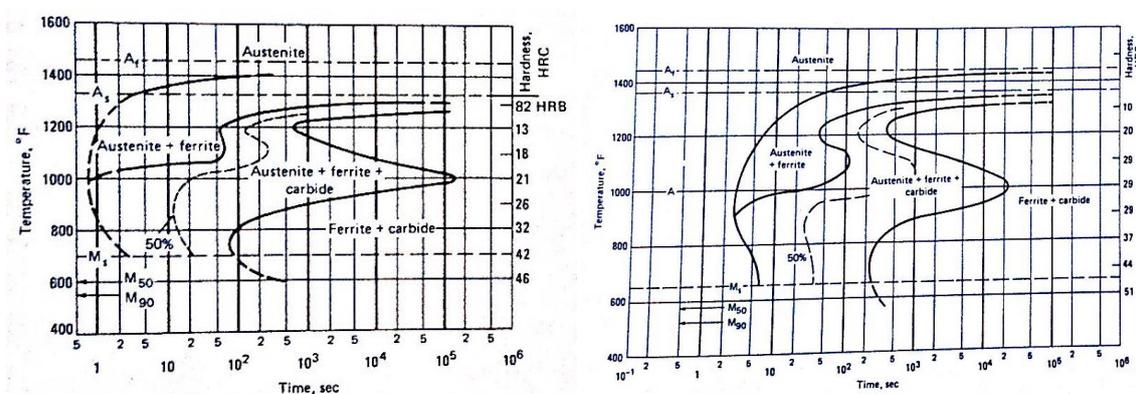


Figura 16 Diagramas de transformação isotérmica: (a) AISI 8630, 0,30% C, 0,80% Mn, 0,54% Ni, 0,55% Cr, 0,21% Mo; (b) AISI 4140, 0,37% C, 0,77% Mn, 0,98% Cr, 0,21% Mo [adaptado de 46].

4.2 Produção dos Pós Atomizados

A fim de fundir a matéria-prima e atomizar as ligas selecionadas para a produção dos pós que pudessem ser utilizados no PTA, foi utilizado o equipamento de conformação por spray presente no Laboratório de Fundição do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, ilustrado na Figura 17, com a retirada do seu substrato para otimizar a obtenção de pó. Para o preparo da carga fria, foram pesadas as matérias-primas de acordo com a proporção mostrada na Tabela 4 a fim de atingir a composição química desejada.



Figura 17 Equipamento de conformação por spray do Laboratório de Fundição do DEMa-UFSCar.

Tabela 4 Proporção de matéria-prima utilizada para preparar a carga fria.

Composição Carga Fria (g)			
	SDM + 3,5%B	SMSS + 0,3%B	SMSS + 1,0%B
VSM13A	-	4410,8	4069,5
SAF 2205	2755,8	-	-
Cr	457,1	11,7	42,4
Fe-Mo	133,7	-	12,4
Ni	199,4	5,1	22,3
Fe-B	986,9	81,8	273,4
TOTAL	4532,9	4509,4	4420,0

Devido à alta pressão de vapor do boro, a fusão da liga foi realizada sob a proteção de um fluxo de argônio com o intuito de diminuir a sua oxidação. Além disso, antes do vazamento, o *tundish* foi mantido pré-aquecido a uma temperatura próxima de 1500 °C com o auxílio de uma chama a gás a fim de evitar perda de temperatura do metal líquido a ser atomizado, o que, por sua vez, pode levar ao entupimento do bocal. Os parâmetros utilizados na atomização estão descritos na Tabela 5

Tabela 5. Parâmetros do processo de atomização.

Parâmetros da Atomização		
	SMSS	SDM
Gás de atomização	N ₂	N ₂
Temperatura de vazamento (°C)	1650	1600
Pressão de atomização (bar)	5	5
Razão gás/metá	3,4	3,5
Diâmetro do bocal de atomização (mm)	6	6

4.3 Análise Química

A chapa de aço AISI 4140 e os pós resultantes da atomização tiveram a sua composição química determinada através das seguintes técnicas:

- ICP-OES: Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente - modelo VISTA da marca Varian;
- Combustão Direta: Determinador de C e S - modelo CS-444 da marca LECO;
- Diferença de Termocondutividade: Determinador de O e N - modelo TC-436DR da marca LECO.

Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Análise Química do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) do DEMa-UFSCar.

4.4 Plasma com Arco Transferido

O equipamento de plasma com arco transferido utilizado para o processo de deposição é fabricado pela Kennametal Stellite, modelo Starweld 300, dotado de tocha Excalibur e sistema de automação, o qual se encontra instalado no Laboratório de Engenharia de Superfícies do Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC) na Universidade Federal do Paraná (UFPR), mostrado na Figura 18.



Figura 18 Equipamento de PTA utilizado para o processo de deposição [37].

Para que os pós resultantes do processo de atomização pudessem ser utilizados como material de aporte ao processo de PTA, eles foram separados na faixa granulométrica de 63 a 180 μm e secos em estufa a 150 $^{\circ}\text{C}$ por 24 horas a fim de garantir boa escoabilidade no canal de alimentação. A deposição foi realizada sobre os substratos de aço AISI 4140, de perfil circular, com 230 mm de diâmetro por 12 mm de espessura, cujas superfícies foram lixadas para remoção de óxidos, que dificultam a deposição e prejudicam a abertura do arco, resultando em defeitos na soldagem.

Devido a alta temperabilidade do AISI 4140, os substratos foram preaquecidos a temperatura de 300 $^{\circ}\text{C}$, que se encontra acima do início da formação martensítica (M_s) a fim de permitir a formação de uma estrutura bainítica mais dúctil e, por sua vez, evitar a sua fragilização e trincas na zona afetada termicamente. Ainda, foi utilizada uma base de apoio para o substrato, feita de aço inoxidável, com o intuito de diminuir a troca de calor. Ao término da deposição, os substratos revestidos foram submetidos a um tratamento térmico pós-soldagem (alívio de tensões), sendo mantidos a 650 $^{\circ}\text{C}$ por 1 hora, com o intuito de evitar o aparecimento de trincas, e, em seguida, deixados resfriar dentro da estufa desligada. Os parâmetros utilizados na deposição encontram-se descritos na Tabela 6.

Tabela 6 Parâmetros aplicados na deposição dos pós.

Parâmetros do PTA	
Corrente do arco principal (A)	100
Velocidade de avanço (mm/min)	100
Vazão gás plasma (l/min)	1,2
Vazão gás de proteção (l/min)	13,5
Vazão gás de transporte (l/min)	1,3
Distância tocha-peça (mm)	10
Taxa de alimentação (g/min)	8
Gás utilizado	Argônio
Sobreposição entre-passes	40%

Como foram feitos vários passes para o recobrimento da superfície, havendo, assim, interseção entre os cordões, com o objetivo de retirar os corpos de prova para os ensaios de desgaste, o cálculo da diluição foi realizado conforme o método da composição química, ao invés do método das áreas. Esse método é recomendável para processos que geram baixa diluição e assimetria na geometria do depósito, sendo a diluição determinada por [47]:

$$Diluição (\%) = 100 \cdot \left(\frac{\%Fe \text{ revestimento} - \%Fe \text{ pó}}{\%Fe \text{ substrato}} \right)$$

4.5 Caracterização Microestrutural

Para caracterizar a microestrutura dos revestimentos, foram utilizadas primordialmente três técnicas:

- Microscopia ótica (MO): a preparação metalográfica foi feita embutindo-se as amostras em baquelite seguido pelo lixamento, com lixas grana #240, #320, #600 e #1200, e, por último, polimento com pasta de diamante de granulometria 3 µm; o ataque químico foi realizado com água régia (1 HNO₃ : 3 HCl). Foi utilizado o

microscópio ótico da marca Olympus, modelo BX41M-LED, presente no Laboratório de Metalografia do DEMa-UFSCar.

- Difração de raios-X (DRX): realizada através do difratômetro Rigaku Geigerflex modelo ME210GF2 com radiação Cu-K α , passo de 2°/min e intervalo de medição de 5 - 90°;
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV): utilizado o microscópio Inspect S 50 da marca FEI e o FEG XL-30 da marca Philips, ambos dotado de microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Todas as amostras foram observadas após o ataque químico. Para uma melhor visualização da morfologia dos boretos, foi ainda realizado um ataque químico profundo, com o reagente composto por 10% HCl + 3% HNO₃ + 5% FeCl₃ + 82% álcool etílico (% em volume).

Para as duas últimas técnicas, foram empregados os equipamentos presentes no Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCE) do DEMa-UFSCar. Ainda, a fração ocupada pelos boretos na microestrutura foi estimada através do software ImageJ utilizando um total de 3 diferentes micrografias.

4.6 Ensaios de Dureza

Os revestimentos fabricados tiveram a sua dureza medida através de ensaios de dureza Rockwell C (HRC) e microdureza Vickers (HV). O primeiro foi realizado no durômetro do Centro de Caracterização de Materiais (CCDM) de acordo com a norma ASTM E18-15 [48]. Já o segundo foi realizado no Laboratório de Ensaios Mecânicos do DEMa-UFSCar em um durômetro da marca Future Tech, modelo FM-800, dotado de câmera e analisador de imagens, seguindo a norma ASTM E384-11 [49].

O último ensaio é especialmente útil para a determinação do perfil de microdureza, realizado deste o topo do cordão, passando pela ZTA, até o substrato, a fim de verificar a uniformidade do cordão e o gradiente de propriedades quando se realiza a deposição de materiais dissimilares. Para tal, foi utilizada uma carga de ensaio de 0,5 kgf e o perfil calculado através da media de 3 perfis, cujos pontos

foram coletados a partir de 0,125 mm da extremidade do cordão, com intervalo de 0,20 mm entre os pontos seguintes, vide Figura 19.

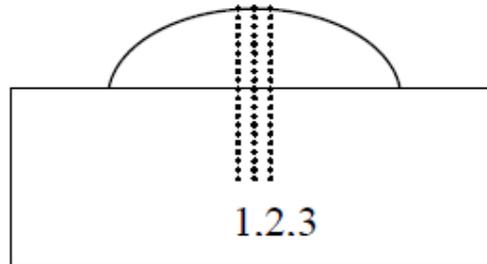


Figura 19 Esquema do perfil de microdureza.

4.7 Ensaios de Desgaste

Para avaliação da resistência ao desgaste dos materiais em estudo, foram realizados dois tipos de ensaio: areia seca contra roda de borracha e pino sobre placa. O primeiro, por ser normatizado, permite a classificação da resistência ao desgaste abrasivo em comparação com outros materiais comerciais e também com os resultados das mesmas ligas quando conformadas por spray. Já o segundo, permite verificar a resistência ao desgaste quando do contato metal/metal, simulando uma condição mais próxima à de trabalho da peça. A fim de simular a luva utilizada para conexão das hastes de bombeio, corpos de prova confeccionados a partir do aço AISI 4140, temperado e revenido para 35 HRC, foram também submetidos à ambos os ensaios

A perda de massa foi controlada com uma balança eletrônica digital com capacidade para registrar no mínimo 1×10^{-4} gramas. Esta foi então convertida em perda volumétrica (mm^3), devido à diferença de densidade dos materiais, através da fórmula abaixo. No caso do aço AISI 4140, a densidade foi determinada por meio do Método de Arquimedes; já para os revestimentos, por serem considerados 100% densos, as suas densidades foram consideradas equivalentes às dos pós, sendo determinadas por picnometria.

$$\text{Perda volumétrica (mm}^3\text{)} = \frac{\text{perda mássica (g)}}{\text{densidade (g/cm}^3\text{)}} \times 1000$$

Devido à superfície irregular dos cordões de solda, os corpos de prova foram retificados e posteriormente lixados com lixa grana 600, preparando a superfície para os ensaios, a fim de nivelar e também obter um bom acabamento superficial (R_a entre 0,25 e 0,30). A medida de rugosidade média (R_a) foi realizada a partir de um rugosímetro portátil Mitutoyo SJ-201P.

4.7.1 Ensaio de Areia Seca Contra Roda de Borracha

Para a realização do ensaio de areia seca contra roda de borracha, foi utilizado o abrasômetro presente no Laboratório de Soldagem do DEMa-UFSCar, ilustrado na Figura 20, de acordo com o procedimento A da norma ASTM G65-04(2010) [5]. Os parâmetros utilizados no ensaio estão descritos na Tabela 7. De acordo com a norma, o Procedimento A é considerado um teste severo, utilizado para materiais de média a alta resistência à abrasão. Para cada revestimento, foram utilizados três corpos de prova, de dimensões 25 x 60 mm, descartando-se os 20 mm iniciais e finais do cordão.

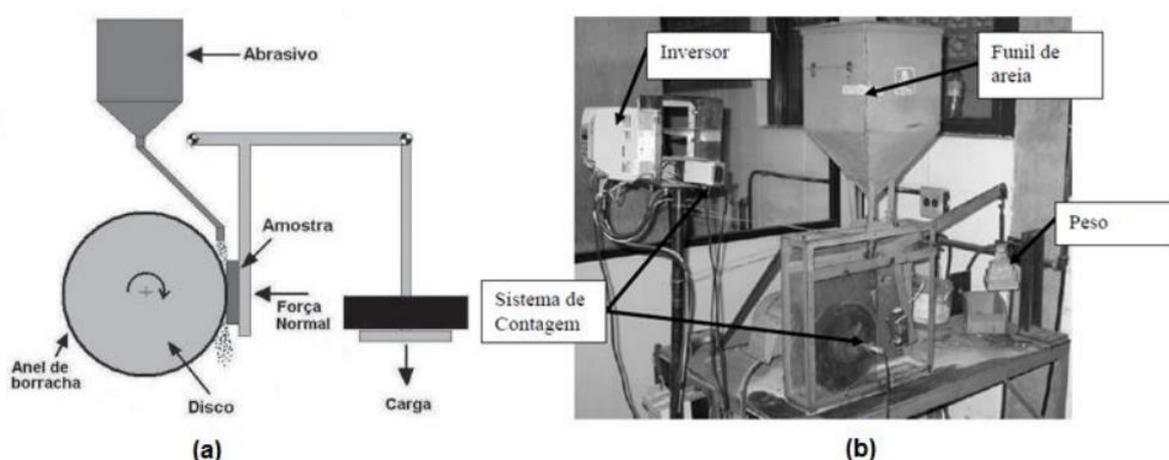


Figura 20 (a) Esquema do ensaio de areia seca contra roda de borracha e (b) equipamento utilizado do Laboratório de Soldagem do DEMa-UFSCar.

Tabela 7 Parâmetros de ensaio conforme Procedimento A da norma ASTM G65-04 [5].

Parâmetros do ensaio	
Tipo de areia (AFS 50/70)	50/70 mesh (297 - 210 μm)
Vazão de areia (g/min)	350
Carga aplicada (N)	130
Velocidade da roda de borracha (rpm)	200 \pm 10
Total de rotações	6000
Tempo de ensaio (min)	30

4.7.2 Ensaio de Pino sobre Placa com Movimento Alternado (Recíproco)

Como uma das aplicações em potencial deste estudo é a luva utilizada para conexão das hastes de bombeio, o ensaio de pino sobre placa com movimento recíproco proporciona uma simulação mais realista da condição de trabalho da peça, na qual existem contatos repetitivos e alternados. Para a realização destes ensaios de desgaste foi utilizado o tribômetro fabricado pela Plint & Partners, modelo TE67, localizado no DEMa-UFSCar, vide Figura 21. Este equipamento é multifuncional, sendo capaz de realizar também ensaios de pino sobre disco, além da possibilidade de se aquecer o corpo até 400°C e utilizar uma variedade de outras geometrias de ensaio. A principal diferença entre este ensaio e o pino sobre disco reside na dinâmica dos detritos gerados durante o processo de desgaste. Neste último, as partículas estão livres para se afastarem da área de contato, enquanto que no movimento alternado há uma chance muito maior de elas estarem envolvidas no contato e influenciarem no processo de desgaste (desgaste a três corpos).

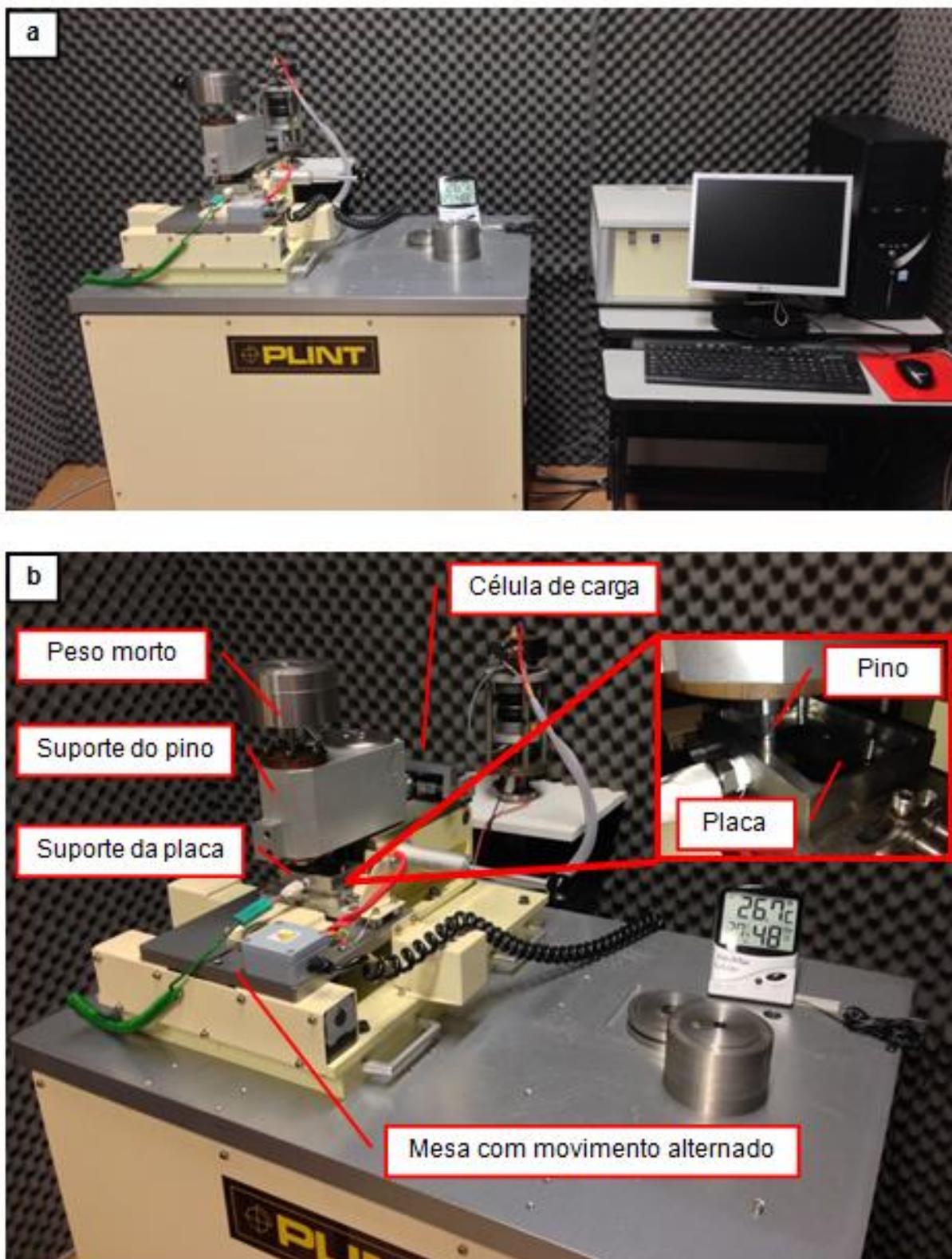


Figura 21 Tribômetro Plint TE6: (a) visão geral do equipamento e (b) detalhe da configuração de ensaio de pino sobre placa.

A estrutura das montagens do suporte do pino e da base que acomoda a mesa é projetada a fim de manter o alinhamento entre as amostras. Nesta configuração de ensaio, o contra-corpo, que permanece fixo, recebe um carregamento vertical contra o corpo que se movimenta alternadamente na horizontal. Esse movimento recíproco realizado pela mesa é puramente senoidal, de tal maneira que se aproxima daquele executado no bombeamento para extração de petróleo. Para a medição da força de atrito aparente, a célula de carga, com capacidade para 800 N, é montada na parte de trás do suporte do pino, impedindo o seu movimento no eixo central, de tal maneira que o transdutor mede a força exercida no pino durante o deslizamento. Com isso, o coeficiente de atrito é dado pela razão entre a força de atrito medida pela célula de carga e a carga normal. O controle da parte mecânica do equipamento é feito através do módulo de interface SLIM 2000 e o software de controle e aquisição de dados COMPEND 2000. Através deles é possível programar no software a carga (caso seja utilizada a cápsula pneumática de aplicação de carga), velocidade, temperatura e duração do teste, combinado com uma capacidade de taxa de aquisição de dados flexível.

Para a avaliação do desgaste utilizando o ensaio de pino sobre placa, corpos de prova com dimensões de 38 x 58 mm foram retirados dos discos revestidos por PTA através do método de eletroerosão a fio, sempre descartando os 20 mm iniciais e finais do cordão, uma vez que estas porções estão mais sujeitas à presença de defeitos advindos da abertura e fechamento do arco, e a preparação da superfície de contato foi feita conforme descrito no item 4.7. Como contra-corpo, foram utilizados pinos de extremidade plana com 68 mm de comprimento por 8 mm de diâmetro, confeccionados a partir do aço AISI 4140, temperado e revenido, com dureza de 50 HRC. Antes da realização dos ensaios, tanto o corpo quanto contra-corpo foram limpos em banho ultrassônico de acetona PA e álcool etílico durante 10 minutos a fim de garantir uma superfície isenta de contaminantes e, em seguida, secos em ar quente por cerca de um minuto.

Para este estudo, foram selecionadas cargas normais de 31,4 N (3,2 kg) e 70,6 N (7,2 kg) aplicadas através do sistema de peso morto, resultando em pressões de contato de 0,62 e 1,4 MPa, respectivamente. Como o porta-amostra pode ser movimentado lateralmente, foi possível utilizar a mesma amostra para as duas cargas. O ensaio foi realizado sem a presença de lubrificante, ao ar e à temperatura

ambiente. Ainda, empregou-se uma frequência de movimento harmônico de 2 Hz, dentro de um curso (*stroke*) de 50 mm, resultando em uma velocidade máxima (ponto médio do curso) de 0,2 m/s.

A fim de monitorar a perda de massa devido ao desgaste, tanto do pino quanto da placa, o ensaio foi interrompido periodicamente em intervalos de 30 minutos para pesagem. O teste teve um total de 32400 ciclos, resultado, de acordo com as configurações de ensaio mencionadas anteriormente, uma distância de 3240 metros percorridos pelo pino e 518,4 metros pela placa.

4.7.3 Avaliação das Superfícies Ensaçadas

Para ambos os ensaios de desgaste, areia seca contra roda de borracha e pino sobre placa, os corpos de prova tiveram sua superfície avaliada através de microscopia eletrônica de varredura, utilizando o microscópio Inspect S 50 da marca FEI. Ainda, os detritos gerados pelo processo de desgaste foram coletados com o auxílio de um ímã e também submetidos à análise no mesmo microscópio.

Em suma, a Figura 22 representa o fluxograma geral deste trabalho.

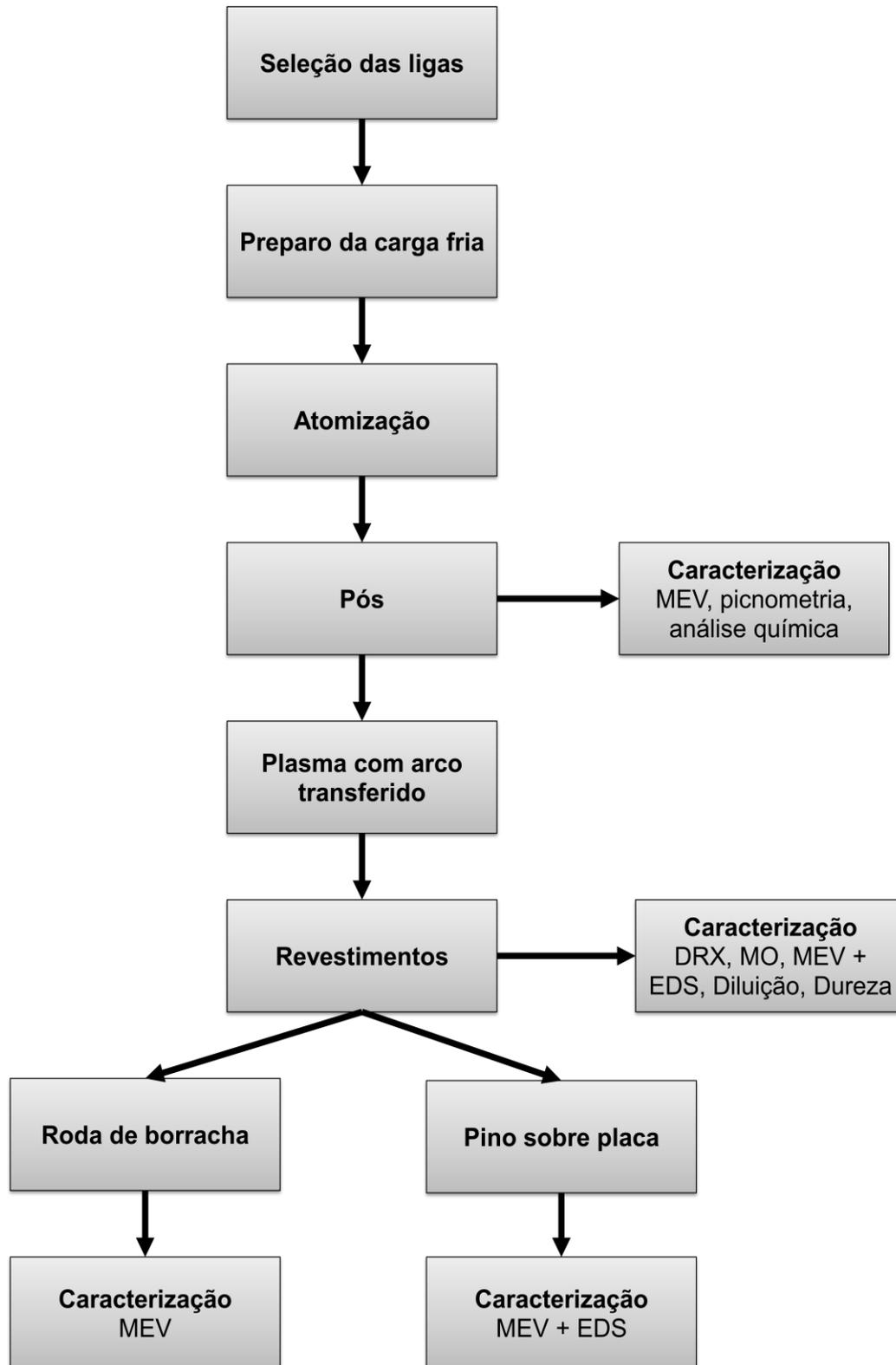


Figura 22 Fluxograma geral das atividades realizadas neste trabalho.

5 RESULTADOS

5.1 Atomização e Caracterização do Pó

Após a atomização, foi observada grande quantidade de material aderido às paredes da câmara de tal maneira que, dentre os cerca de 4,5 kg de carga fria que foram fundidos e atomizados, apenas 2,5 kg resultaram em pó solto. Deste total, após a separação granulométrica, 500 g de cada material se encontravam na faixa de interesse para o PTA (63 a 180 μm) e puderam ser utilizados. Esta adesão é resultado das gotas de metal fundido colidirem contra a parede da câmara ainda líquidas, resultado da alta temperatura de vazamento e também das limitações do equipamento no que diz respeito a baixa pressão de N_2 para atomização (5 bar - baixa razão gás/metálico). A Figura 23 ilustra a faixa granulométrica de interesse observada em MEV, no qual é possível notar a morfologia esférica do pó, que contribui de maneira positiva ao escoamento do material no canal de alimentação do PTA. A Tabela 8 expressa a densidade dos pós determinada por picnometria.

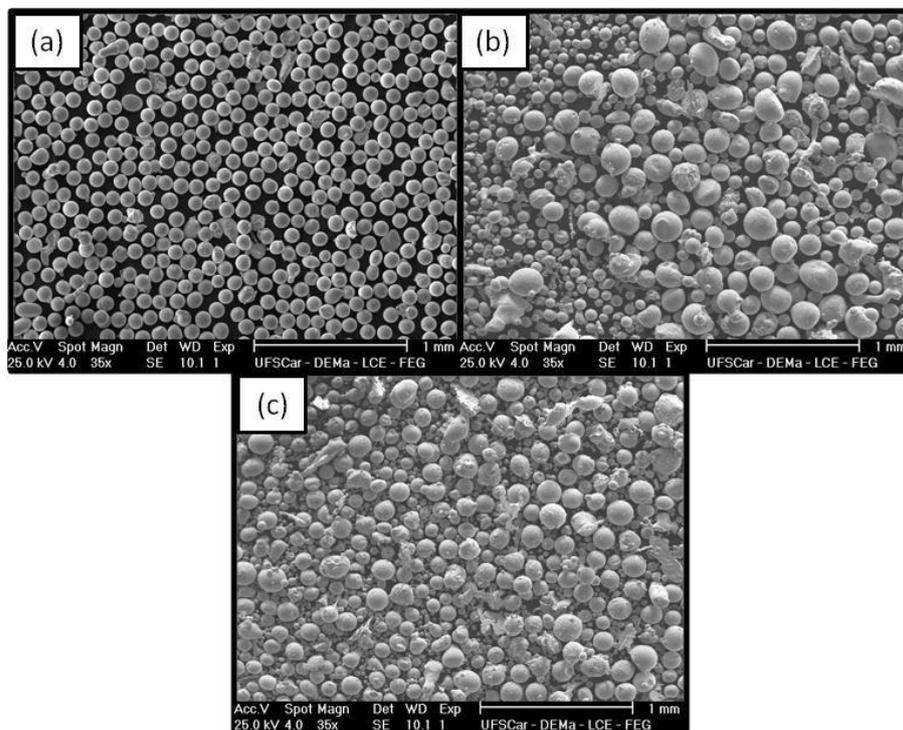


Figura 23 MEV dos pós atomizados: (a) SMSS + 0,3%B, (b) SMSS + 1,0%B e (c) SDM + 3,5%B.

Tabela 8 Densidade dos pós atomizados.

Densidade (g/cm³)	
SMSS + 0,3%B	7,74
SMSS + 1,0%B	7,66
SDM + 3,5%B	7,58

5.1.1 Análise Química

As composições químicas dos pós atomizados e da chapa de aço AISI 4140 utilizada como substrato estão descritas nas Tabelas 9 e 10, respectivamente. Com relação aos pós, o teor de carbono apresentado por todas as ligas encontra-se maior do que valor esperado ($\leq 0,03\%p.$). Tal fato pode estar relacionado com contaminações ocorridas durante os processos de atomização e/ou proveniente da liga Fe-B utilizada no preparo da carga fria.

Para o SDM, tanto o teor de cromo como o de boro também ficaram abaixo das quantidades almejadas (24 - 26%p. e 3,5%p. respectivamente). Este último está relacionado à sua elevada pressão de vapor em altas temperaturas fazendo com que parte do boro evapore antes de ser incorporado ao banho de metal líquido. Com relação aos demais elementos citados na Tabela 9, eles se encontram dentro da faixa de composição desejada para suas respectivas classes de aços.

Tabela 9 Composição química dos pós atomizados.

Composição Química (%p.)									
	C	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	S	B	Fe
SMSS + 0,3%B	0,061	11,52	5,22	1,89	0,06	0,34	0,003	0,28	Bal.
SMSS + 1,0%B	0,065	11,52	5,41	1,90	0,09	0,40	0,006	0,85	Bal.
SDM + 3,5%B	0,104	20,23	7,25	3,13	0,07	1,06	0,002	2,72	Bal.

Tabela 10 Composição do aço AISI 4140.

Composição Química (%p.)								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Fe
AISI 4140	0,399	0,15	0,81	0,016	0,013	0,92	0,15	Bal.

5.2 Plasma com Arco Transferido

5.2.1 Caracterização dos Revestimentos

O resultado da deposição dos pós sobre o substrato encontra-se ilustrado na Figura 24. Após a deposição do primeiro material, o SDM + 3,5%B, convencionou-se distribuir os cordões de maneira diferente para os outros pós, de tal maneira que facilitasse a retirada posterior dos corpos de prova para os ensaios de desgaste.

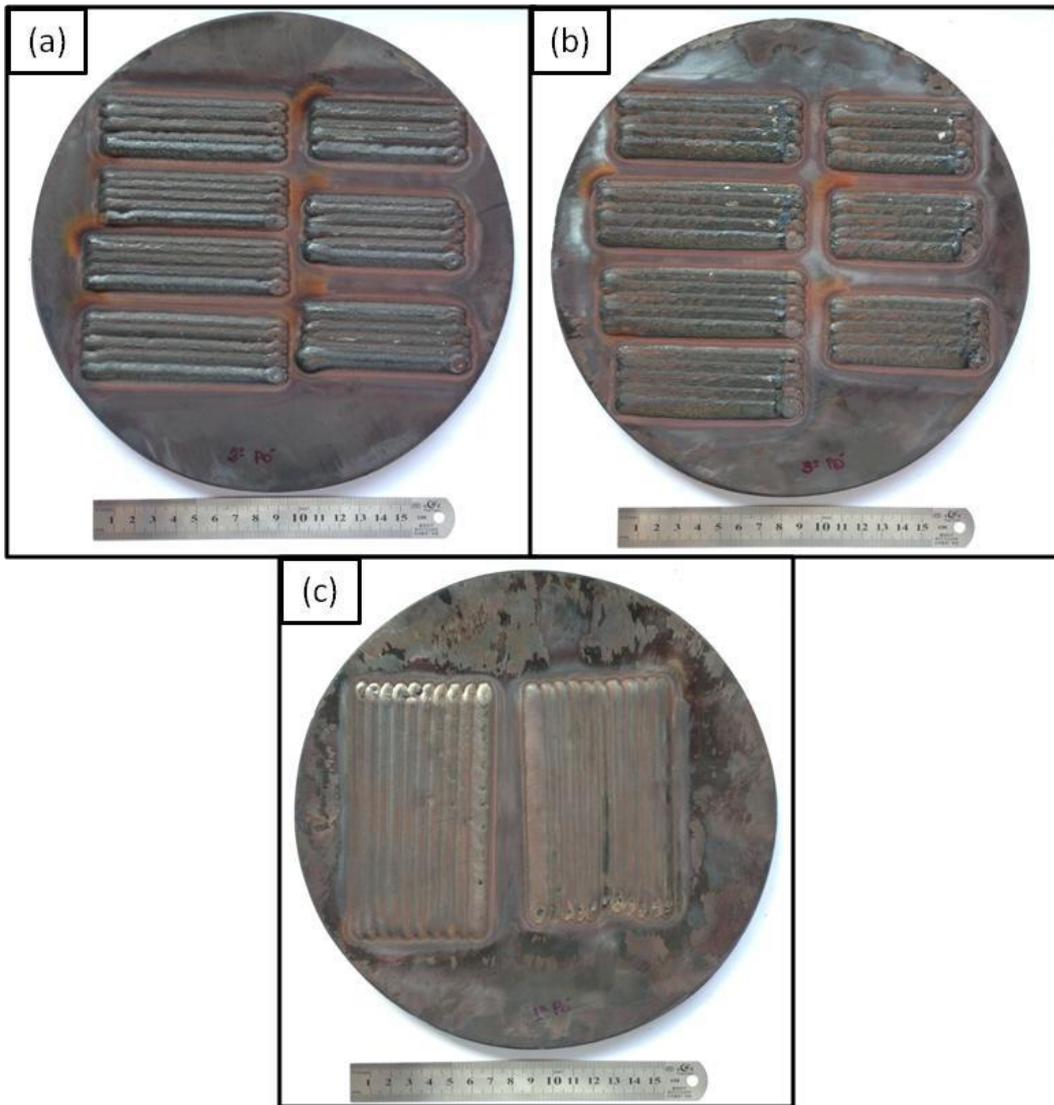


Figura 24 Visão geral dos revestimentos produzidos por PTA: (a) SMSS + 0,3%B, (b) SMSS + 1,0%B e (c) SDM + 3,5%B.

A Figura 25 ilustra com mais detalhes o aspecto dos cordões de solda. É visível que existe uma diferença entre eles. Como os parâmetros de soldagem foram mantidos constantes, a explicação para esse diferença se encontra na composição química. O aço inoxidável superduplex tem uma quantidade de cromo consideravelmente alta, fazendo com que ele resista muito mais a oxidação em alta temperatura. Isto leva a proteção do boro que oxida muito facilmente, como no caso do supermartensítico, que só tem 11-12% de cromo.



Figura 25 Detalhe do aspecto dos cordões depositados: (a) SMSS + 0,3%B, (b) SMSS + 1,0%B e (c) SDM + 3,5%B.

Durante o processo de deposição do SDM + 3,5%B houve um erro no posicionamento da chapa fazendo com que o robô atingisse o seu final de curso. Com isto, foi necessário reposicioná-la e reiniciar o processo. Devido ao tempo necessário para tal, a chapa acabou perdendo sua temperatura de preaquecimento e também o resfriamento não ocorreu de forma controlada, levando ao aparecimento de trincas transversais à solda, Figura 26. O ocorrido reforça a necessidade de controle na temperatura de preaquecimento antes do início do processo e também do tratamento térmico pós-soldagem, uma vez que não foram observadas trincas nos outros revestimentos que seguiram o procedimento correto.

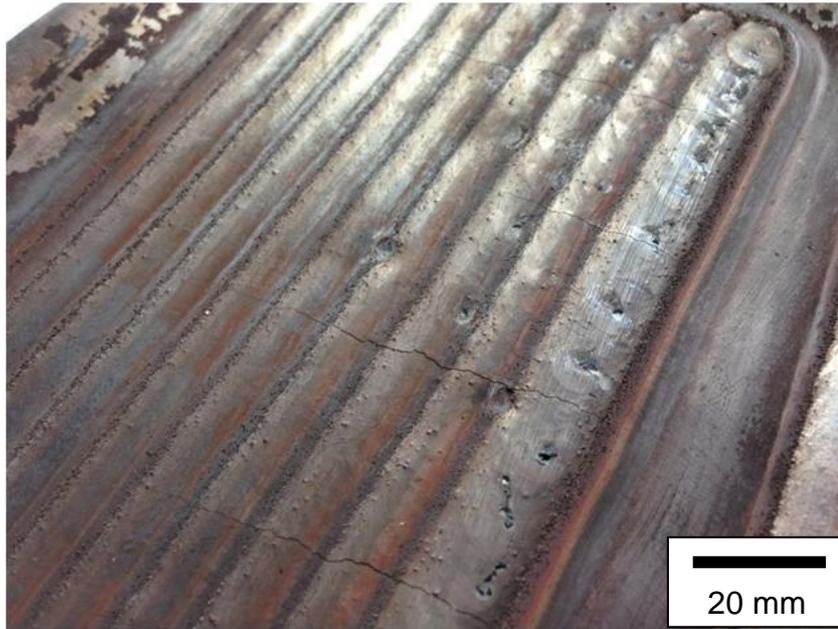


Figura 26 Detalhe das trincas apresentadas pelo SDM + 3,5%B.

5.2.1.1 Difração de Raios-X

Na Figura 27 estão ilustrados os padrões de difração de raios-X para os três revestimentos. Para o supermartensítico, é possível observar os picos característicos da martensita de baixo carbono, não sendo detectada a presença de austenita retida. Já para o superduplex, estão presentes os picos relativos à ferrita e à austenita. Além disso, por conter a maior fração de boretos, os picos correspondentes às fases M_2B podem ser observados, apesar da baixa intensidade.

Comparando os padrões de difração das três ligas, nota-se que os picos referentes à martensita no supermartensítico coincidem com os picos da ferrita no superduplex. Isto se deve ao fato de que, como a liga possui uma quantidade de carbono muito baixa, a martensita é praticamente cúbica e não tetragonal, diferentemente do aço carbono. Ou seja, cristalograficamente, a ferrita e martensita são iguais nesse caso. A diferença reside no fato de que, no supermartensítico, a fase é formada por uma transformação atérmica, enquanto que, no superduplex, a ferrita é formada por nucleação e crescimento.

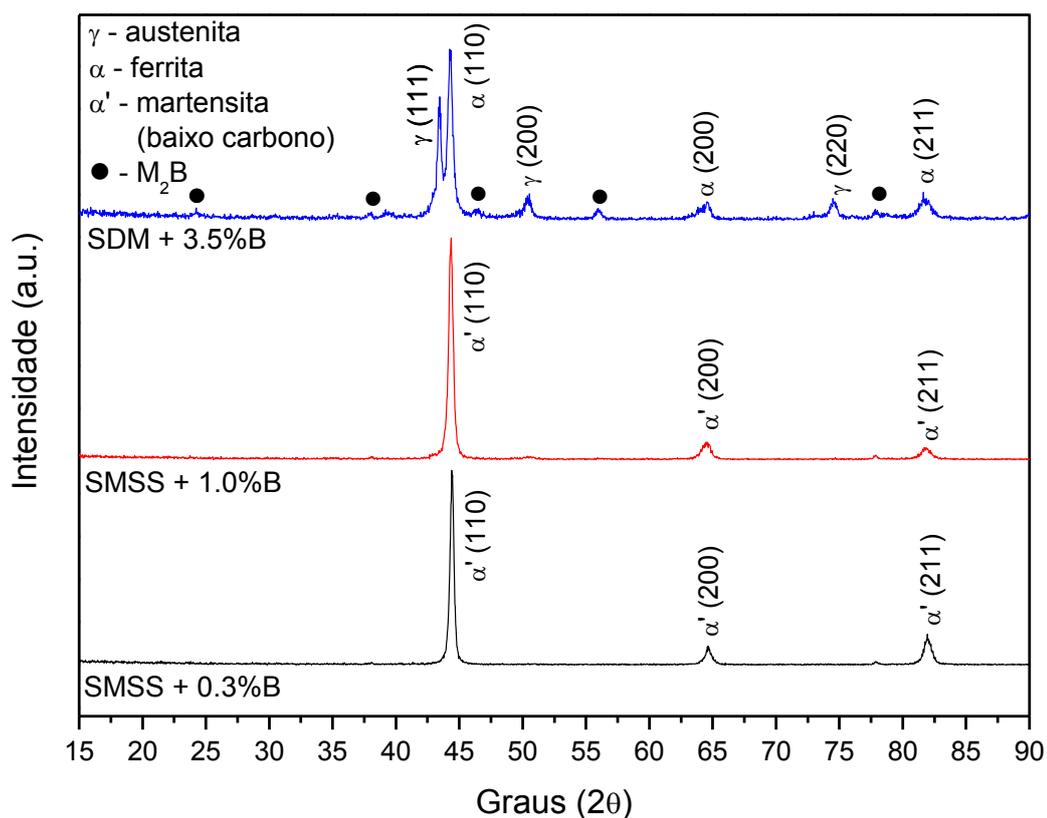


Figura 27 Difratogramas dos três revestimentos e indexação dos picos.

5.2.1.2 Análise Microestrutural

A Figura 28 ilustra os corpos de prova retirados da seção transversal dos revestimentos para caracterização, que resultaram em espessura em torno de 3 mm. Devido à alta temperabilidade característica do aço AISI 4140 utilizado como substrato, três locais foram observados no microscópio ótico a fim de avaliar as alterações microestruturais ocorridas na chapa e a extensão da zona afetada termicamente pelo processo de revestimento: interface revestimento/substrato, a 2 e a 9 mm da interface, conforme mostrado na Figura 29.

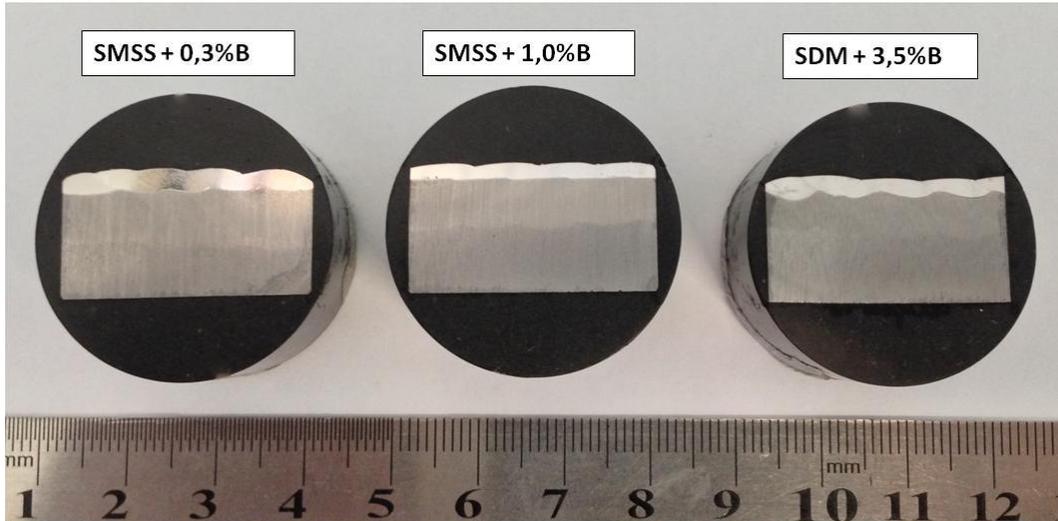


Figura 28 Seção transversal dos corpos de prova do revestimento utilizados para caracterização.

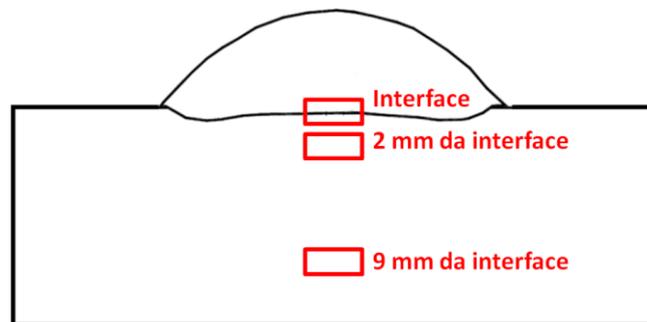


Figura 29 Locais de observação da microestrutura dos substratos.

De acordo com as micrografias apresentadas na Figura 30, apesar de uma pequena diferença na interface entre os revestimentos, observa-se que, para todos houve um empobrecimento de carbono junto a interface, sendo a microestrutura logo abaixo composta por perlita fina, não havendo a presença de martensita e nem bainita. A 2 mm, que corresponde à zona afetada termicamente, a microestrutura de ferrita mais perlita apresenta-se mais refinada do que a 9 mm, referente à que não experimentou ciclo térmico oriundo da deposição.

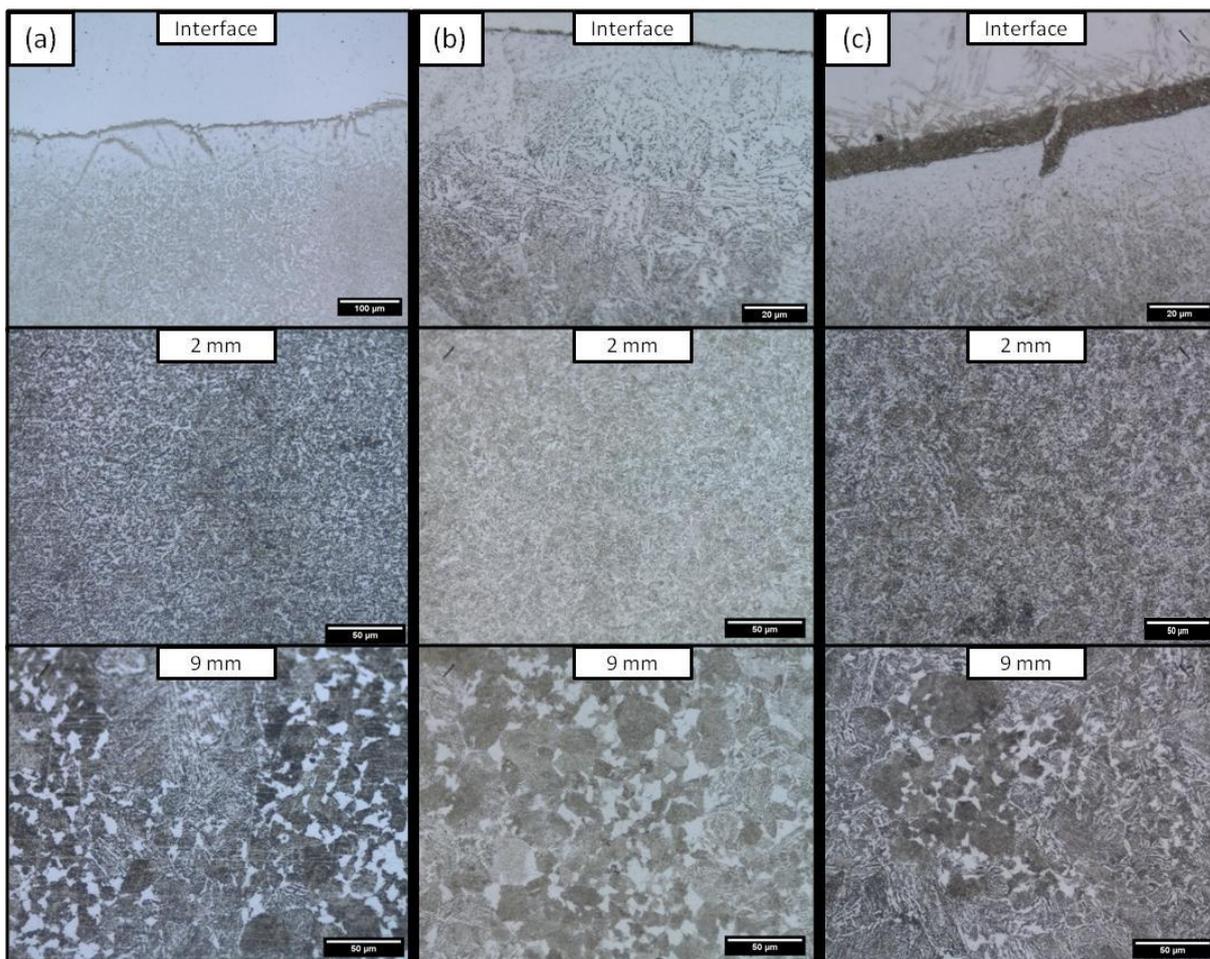


Figura 30 Imagens de microscopia ótica dos substratos em diferentes posições: (a) SMSS + 0,3%B, (b) SMSS + 1,0%B e (c) SDM + 3,5%B. Reagente: nital 3%.

A Figura 31 mostra os pontos de observação da microestrutura para o revestimento. Seguindo raciocínio parecido com o que foi feito para o substrato, foram observadas três localizações: topo, centro e próximo à interface. Isto se deve ao fato de que eles experimentam taxas de extração de calor diferentes, já que, durante a solidificação, o topo está com contato com o ar e a interface em contato com a chapa.

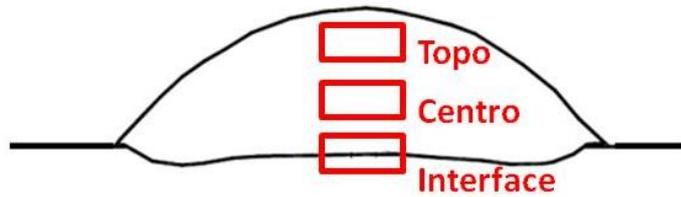


Figura 31 Locais de observação da microestrutura do revestimento no MEV.

As imagens da microestrutura com ataque químico, feitas com MEV utilizando elétrons retroespalhados (BSE), são apresentadas na Figura 32. A partir dela, é possível concluir que não há diferenças estruturais significativas entre o topo e próximo à interface, ou seja, há homogeneidade microestrutural ao longo da seção transversal do revestimento, apesar das taxas de extração de calor serem diferentes.

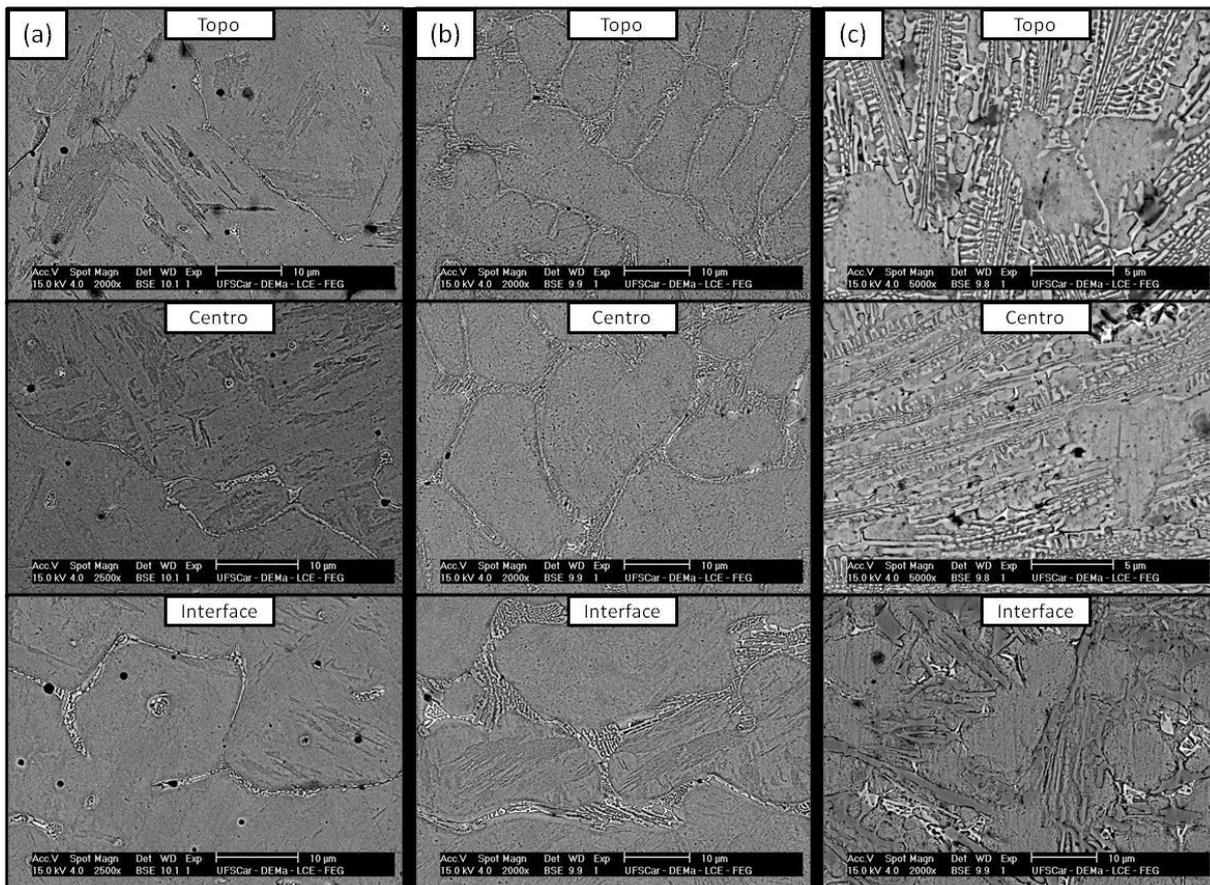


Figura 32 Imagens de microscopia eletrônica dos revestimentos em diferentes posições: (a) SMSS + 0,3%B, (b) SMSS + 1,0%B e (c) SDM + 3,5%B. Reagente: água régia.

Para melhor visualização da microestrutura, principalmente no que diz respeito à formação dos boretos, foi realizado um ataque profundo com o reagente descrito no procedimento experimental. Esse ataque tem a capacidade de reagir somente com a matriz das ligas, fazendo com que os boretos fiquem em alto relevo. As imagens de MEV, utilizando elétrons secundários (SE), deste ataque estão ilustradas na Figura 33.

No que diz respeito à liga supermartensítica, em ambas, é possível observar que sua matriz é composta por martensita de baixo carbono e há a presença de intermetálicos M_2B ($M = Fe, Cr, Mo$), com morfologia eutética, nos contornos de grão (entre os braços interdendríticos da martensita), indicando que sua formação se deu, em grande parte, no final da solidificação, isso devido ao líquido rico em soluto. A diferença principal entre as ligas com 0,3 e 1,0% de boro reside no fato de que, na última, a formação de intermetálicos ocorreu de maneira contínua no contorno de grão e em quantidade muito maior. Isto traz como consequência maior restrição para o crescimento de grão, de tal maneira que, na liga com 0,3% de boro o tamanho médio de grão é de, aproximadamente, 25 μm , enquanto que na liga com 1,0% de boro o tamanho médio é de 15 μm . A fração estimada ocupada pelos boretos na microestrutura é de $5 \pm 2\%$ para o SMSS + 0,3%B e $14 \pm 1\%$ para o SMSS + 1,0%B.

Com relação ao superduplex, nota-se que sua microestrutura é formada por uma matriz que contém ferrita (α) e austenita (γ), além de intermetálicos M_2B em formato de ripas. Entretanto, diferentemente do supermartensítico, esses boretos são primários, ou seja, são formados no começo da solidificação e estão embutidos na matriz. A fração de boretos na microestrutura é de $42 \pm 4\%$. Todas as observações sobre a microestrutura são confirmadas pelos padrões de DRX apresentados anteriormente.

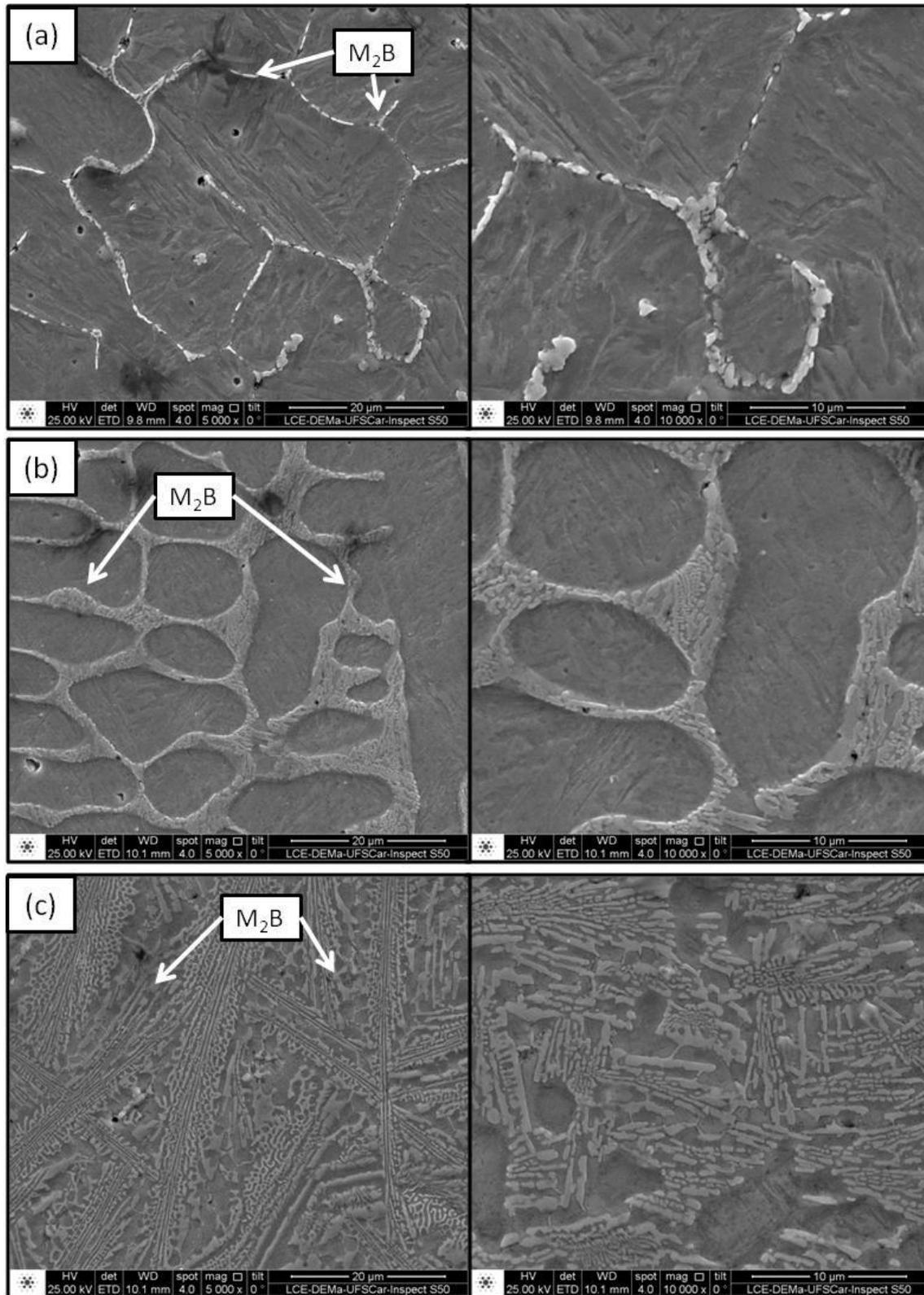


Figura 33 Imagens de microscopia eletrônica dos revestimentos com ataque profundo: (a) SMSS + 0,3%B, (b) SMSS + 1,0%B e (c) SDM + 3,5%B.

5.2.1.3 Microanálise Química

A Figura 34 mostra as imagens de MEV feitas com elétrons retroespalhados (BSE), capaz de gerar um contraste na microestrutura a partir do peso atômico do elemento químico. Além das fases mencionadas anteriormente, no SMSS + 1,0%B e no SDM + 3,5%B há a presença de uma fase bem fina, mais clara (mais pesada). A Tabela 11 apresenta os valores de composição química obtidos através da microanálise por EDS na macro região de cada liga mostrada na imagem. No caso do supermartensítico, o resultado da microanálise se apresenta muito próximo às composições químicas mostradas na Tabela 9, denotando homogeneidade estrutural. Já para o superduplex, há uma diferença significativa entre as composições obtidas por análise química e por EDS em relação aos teores de níquel e cromo.

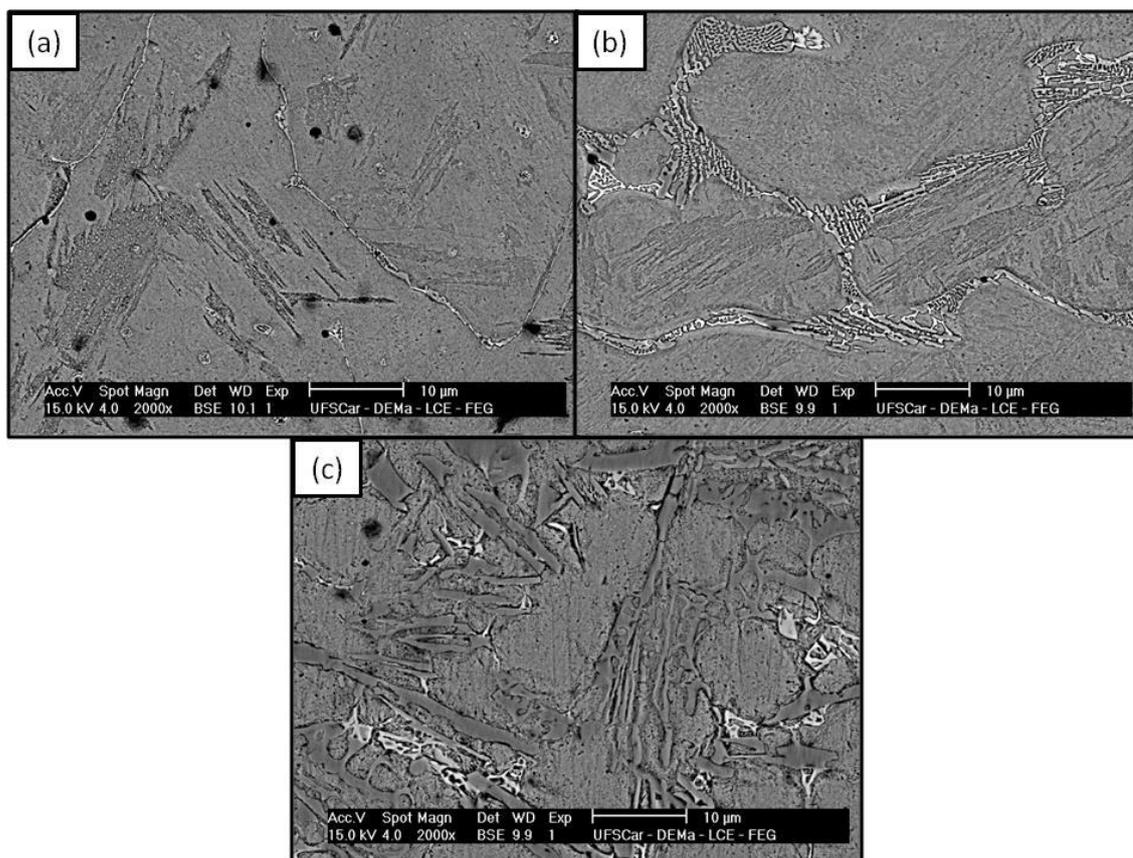


Figura 34 Imagens de microscopia eletrônico com elétrons retroespalhados: (a) SMSS + 0,3%B, (b) SMSS + 1,0%B e (c) SDM + 3,5%B.

Tabela 11 Resultado da microanálise por EDS das macro regiões mostradas na Figura 34.

	Composição Química (%p.)				
	Fe	Cr	Ni	Mo	Si
SMSS + 0,3%B	82,59	10,78	5,30	0,87	0,46
SMSS + 1,0%B	80,58	11,94	5,78	1,19	0,51
SDM + 3,5%B	78,81	14,73	3,58	2,15	0,72

As diferentes fases que compõem cada uma das ligas estão ilustradas na Figura 35 e suas respectivas microanálises químicas por EDS descritas na Tabela 12. Com base nesses, além da fase M_2B mencionada anteriormente, há a presença de uma fase mais clara, rica em Mo, que se trata de carbonetos complexos Fe-Cr-Mo.

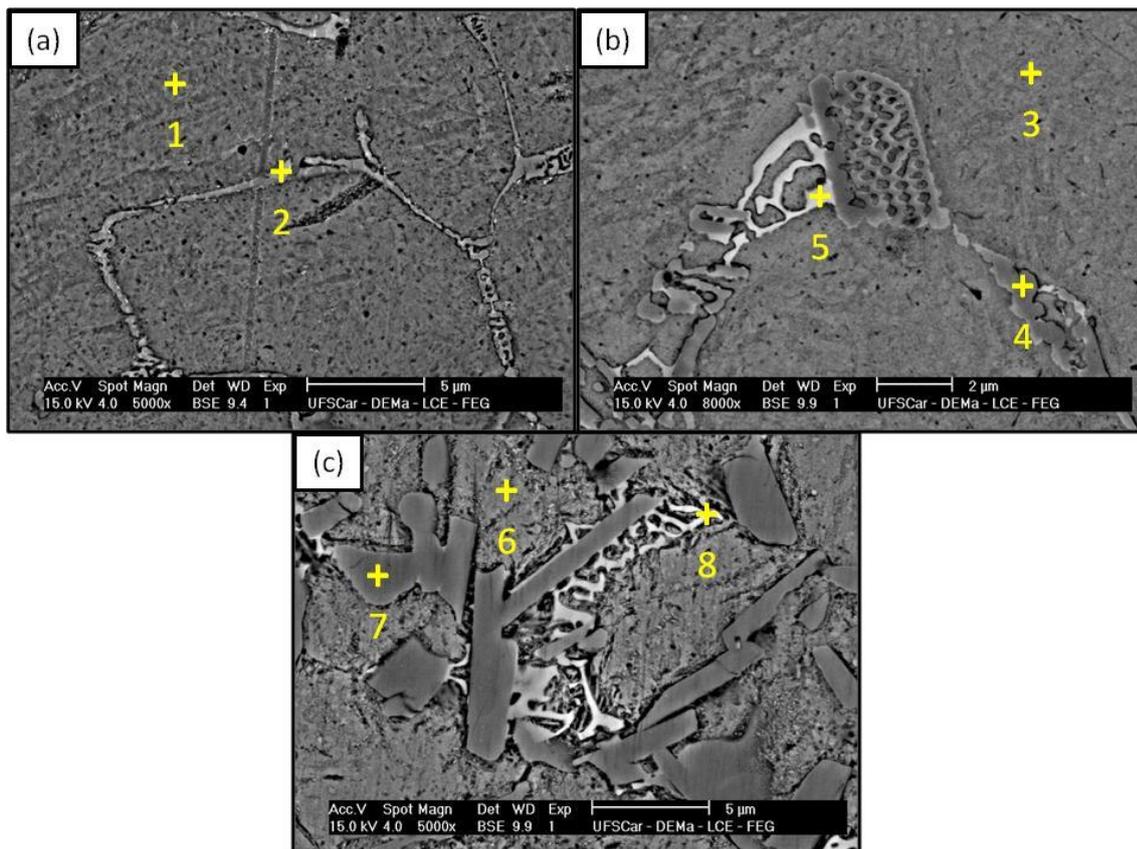


Figura 35 Imagens de MEV em BSE mostrando detalhamento das fases. (a) SMSS + 0,3%B: 1-matriz, 2-boreto M_2B ; (b) SMSS + 1,0%B: 3-matriz, 4-boreto M_2B , 5-fase pesada; (c) SDM + 3,5%B: 6-matriz, 7-boreto M_2B , 8-fase pesada.

Tabela 12 Microanálise química por EDS das fases presentes nas ligas.

		Composição Química (%p.)					Composição Química (%at.)				
		Fe	Cr	Ni	Mo	Si	Fe	Cr	Ni	Mo	Si
SMSS + 0,3%B	Matriz	83,78	10,42	4,89	0,44	0,47	83,10	11,10	4,61	0,26	0,93
	M₂B	59,17	24,00	2,34	14,27	0,22	61,69	26,87	2,33	8,66	0,45
SMSS + 1,0%B	Matriz	82,76	10,30	6,14	0,29	0,51	82,06	10,97	5,79	0,17	1,01
	M₂B	65,79	23,13	2,47	8,02	0,58	66,58	25,14	2,38	4,72	1,17
	Fase clara	52,98	14,69	2,63	29,23	0,47	59,39	17,69	2,80	19,08	1,05
SDM + 3,5%B	Matriz	89,37	7,55	2,25	0,10	0,72	88,39	8,02	2,12	0,06	1,41
	M₂B	60,23	32,95	1,70	4,75	0,36	59,79	35,14	1,61	2,75	0,72
	Fase clara	85,36	6,64	4,27	3,29	0,45	85,91	7,18	4,09	1,93	0,90

Na liga supermartensítica, as quantidades de boro selecionadas não levaram a um empobrecimento significativo dos teores de cromo na matriz, os quais mantiveram seus níveis em torno de 10,5%. Entretanto, para o superduplex, houve uma diminuição considerável do cromo na matriz, para 7,5%p., o que, por sua vez, pode prejudicar a resistência à corrosão desta liga. A redução está diretamente relacionada à maior adição de boro e a formação dos boretos M₂B, que possuem alta concentração de cromo em sua composição.

É importante ressaltar que o EDS utilizado não possui resolução suficiente para detectar e quantificar o boro, devido ao seu baixo peso atômico. Desta maneira, é preciso realizar uma correção nas composições químicas dos boretos apresentadas na Tabela 12, uma vez que ela não leva em consideração a quantidade de boro. A correção é feita multiplicando-se a sua composição química (%at.) por 66,66%, já que a estequiometria do boreto é 2:1. A Tabela 13 contém as composições químicas com as devidas correções.

Tabela 13 Composição química corrigida obtida por EDS dos boretos M₂B.

	Composição Química (%p.)						Composição Química (%at.)					
	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	B	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	B
SMSS + 0,3%B	56,57	22,97	2,27	13,99	0,14	8,90	41,12	17,91	1,55	5,77	0,30	33,33
SMSS + 1,0%B	61,06	21,49	2,32	7,63	0,37	8,90	44,38	16,76	1,59	3,15	0,78	33,33
SDM + 3,5%B	54,83	30,04	1,57	4,44	0,23	8,90	39,86	23,42	1,07	1,83	0,48	33,33

5.2.1.4 Diluição

Os valores de diluição, calculados conforme o item 4.4 do procedimento experimental, estão descritos na Tabela 14. Os teores de ferro utilizados são provenientes das análises de EDS e composição química do pó apresentadas anteriormente. A partir dos resultados constata-se a baixa diluição obtida nos revestimentos fabricados PTA. Contudo, o valor de diluição obtido para a liga superduplex apresenta-se discrepante ao da supermartensítica. O fato de haver uma diferença significativa entre as composições obtidas por análise química e por EDS em relação aos teores de níquel e cromo na liga superduplex pode ter afetado negativamente o resultado da diluição.

A baixa diluição resulta em maior pureza do revestimento, prevenindo a sua contaminação proveniente do substrato. Isto leva a uma redução da exigência quanto ao número mínimo de camadas sobrepostas para que revestimento apresente as suas propriedades desejadas, sem que haja perda de desempenho, reduzindo os custos para sua fabricação.

Tabela 14 Resultados da diluição dos revestimentos.

Diluição (%)	
SMSS + 0,3%B	2,01
SMSS + 1,0%B	0,84
SDM + 3,5%B	13,71

Ainda, foi realizado um EDS em linha para avaliar as diferenças de composição química ao longo da interface do revestimento com substrato, ilustrados na Figura 36. A transição pode ser observada através da observação da variação da composição química ao longo da distância para os elementos ferro, cromo e níquel, indicando que ela ocorre em uma faixa de aproximadamente 10 μm . Além disso, nota-se que os picos de composição de cromo e molibdênio coincidem com os vales de composição de ferro e níquel, sinalizando que a linha cruza pelos boretos.

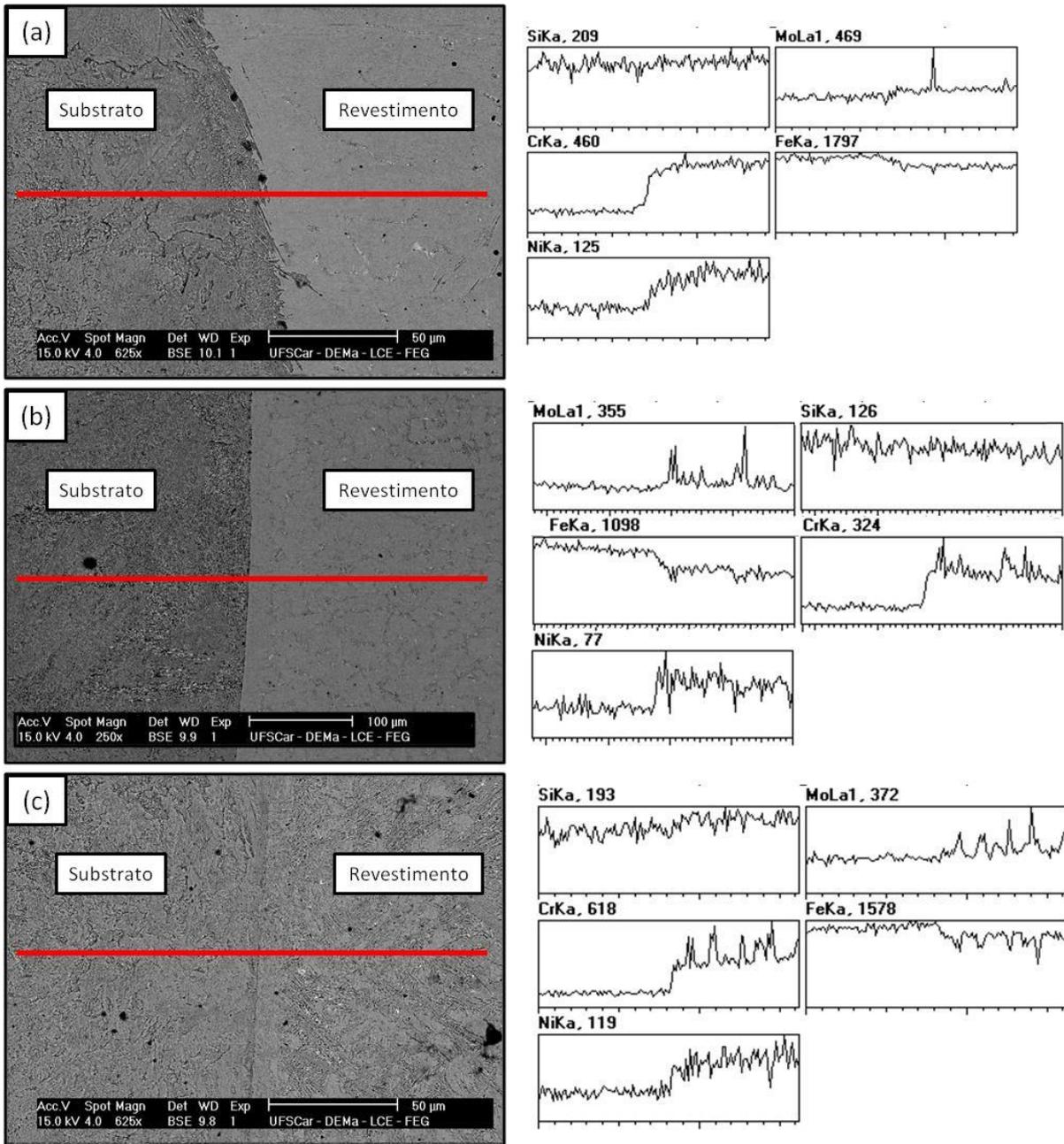


Figura 36 Linha de análise por EDS na seção transversal do substrato-revestimento: (a) SMSS + 0,3%B, (b) SMSS + 1,0%B e (c) SDM + 3,5%B.

5.2.1.5 Dureza

A Tabela 15 apresenta os valores de dureza obtidos através dos ensaios Vickers e Rockwell C para o substrato e os revestimentos. É possível observar que a

dureza dos revestimentos aumenta com a quantidade de boro adicionada. Isto é consequência da elevada dureza dos boretos (1000 - 1700 HV) e do aumento de sua fração ocupada na microestrutura. O grande espalhamento apresentado pelos valores de dureza dos boretos é devido aos diferentes teores de cromo em cada um, bem como a orientação relativa entre a indentação e a estrutura do cristal [32, 33]. O aumento de dureza devido à adição de boro é ainda mais evidente quando comparado às ligas originais supermartensítica (37 HRC [30]) e superduplex (22 HRC [28]) quando processadas por métodos convencionais, como fundição e laminação.

Tabela 15 Valores de dureza Vickers e Rockwell C das ligas e do substrato.

Dureza		
	HV (1 kgf)	HRC
AISI 4140 (QT)	336 ± 10	34 ± 1
SMSS + 0,3%B	450 ± 21	39 ± 1
SMSS + 1,0%B	522 ± 13	47 ± 1
SDM + 3,5%B	585 ± 13	50 ± 1

*QT = temperado e revenido

A Figura 37 mostra o gráfico do perfil de microdureza Vickers (0,5 kgf) do topo do revestimento até o substrato, seguindo o método descrito no item 4.6 do procedimento experimental. A partir de sua análise conclui-se que a zona afetada termicamente pelo processo de revestimento por PTA pode ser considerada ínfima.

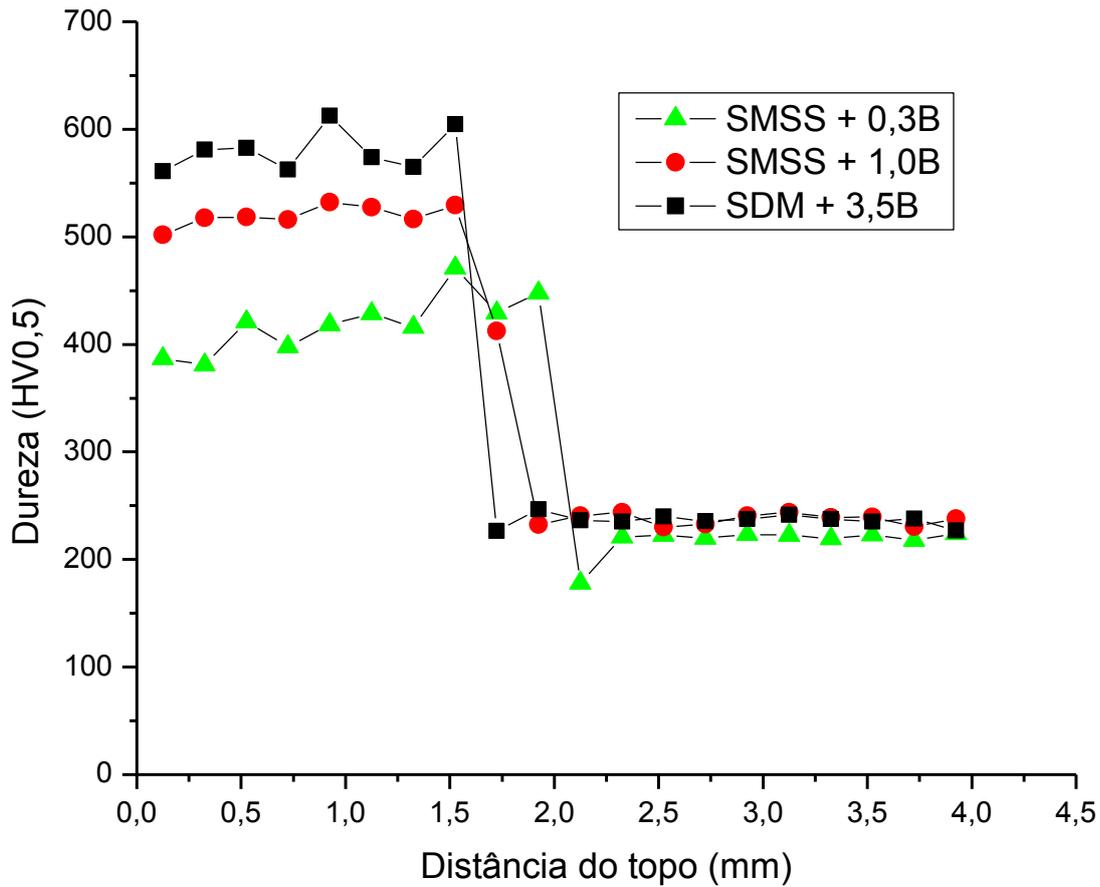


Figura 37 Gráfico com o perfil de microdureza Vickers da seção transversal dos corpos de prova revestidos por PTA.

5.3 Ensaio de Desgaste

5.3.1 Areia Seca Contra Roda de Borracha

Os valores de perda mássica e volumétrica dos revestimentos fabricados por PTA e também do aço AISI 4140 temperado e revenido quando submetidos ao ensaio de areia seca contra roda de borracha estão apresentados na Tabela 16. Ainda, esses dados estão representados graficamente na Figura 38.

Tabela 16 Valores de perda de massa e perda volumétrica para o ensaio de areia seca contra roda de borracha.

	Perda mássica (g)	Perda volumétrica (mm ³)
AISI 4140 (QT)	0,217 ± 0,018	27,656 ± 2,242
SMSS + 0,3%B	0,388 ± 0,013	49,267 ± 1,646
SMSS + 1,0%B	0,288 ± 0,002	37,451 ± 0,264
SDM + 3,5%B	0,201 ± 0,013	26,499 ± 1,660

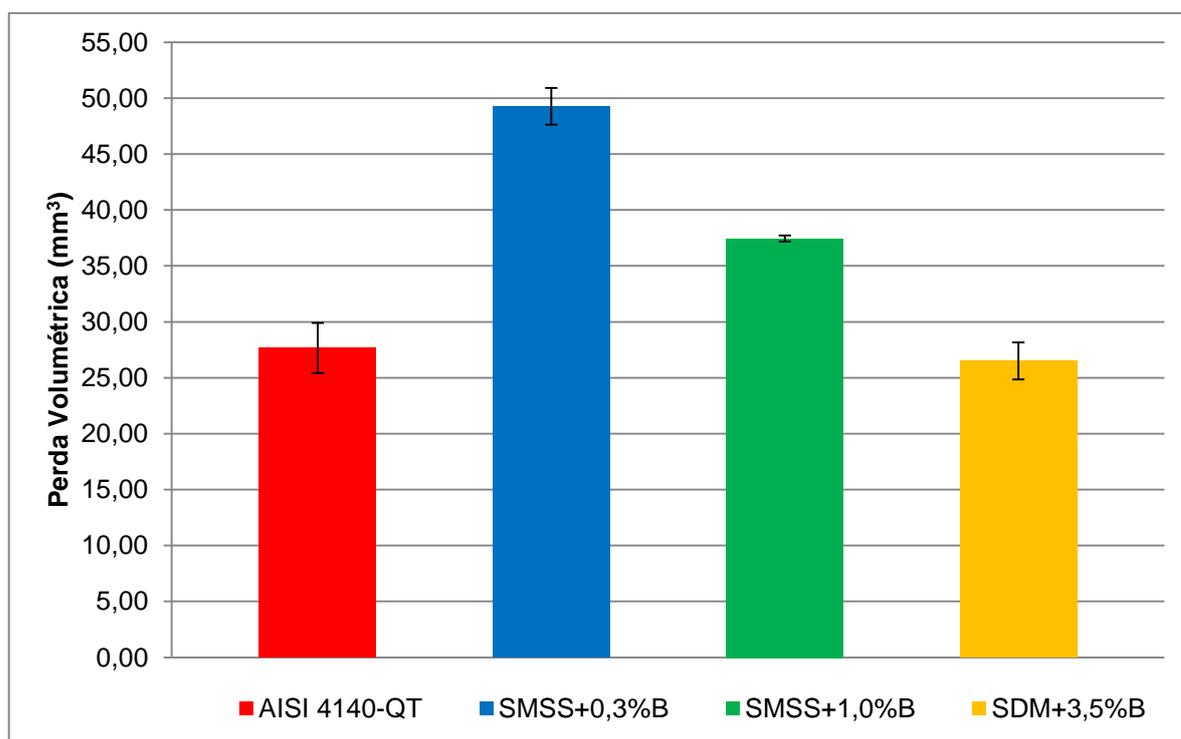


Figura 38 Gráfico com os valores de perda volumétrica resultantes do ensaio de areia seca contra roda de borracha.

Dos revestimentos ensaiados, o supermartensítico com adição de 0,3% de boro foi o que apresentou a maior perda volumétrica, ou seja, esse teor de boro se mostrou muito pouco efetivo em melhorar a resistência ao desgaste abrasivo. À medida que a adição de boro nas ligas aumenta, a perda volumétrica é cada vez menor. Comparando os resultados para as ligas supermartensíticas, a adição de 1,0% levou à uma redução na perda volumétrica de 23% em relação à adição de 0,3%. Isso ocorre em consequência do aumento da fração ocupada pelos boretos M₂B na microestrutura, os quais, por sua vez, com sua elevada dureza, reforçam e

atuam como uma blindagem à matriz, que possui valor de dureza bem inferior. Esse fenômeno fica ainda mais claro quando se observa a perda volumétrica apresentada pelo superduplex. Mesmo possuindo uma matriz com dureza inferior (22 HRC), ainda assim sua resistência ao desgaste abrasivo é superior à liga supermartensítica. Com isso, pode-se concluir que o aumento da fração de boretos na microestrutura resulta em melhora efetiva na resistência ao desgaste dos revestimentos ensaiados.

Com relação ao aço AISI 4140 temperado e revenido, a sua baixa perda volumétrica dentre os materiais submetidos ao ensaio de areia seca contra roda de borracha está diretamente ligada ao teor de carbono na matriz. Nas ligas à base de ferro, a resistência ao desgaste abrasivo aumenta com a quantidade de carbono, no caso, elevando a dureza da martensita. Na faixa de concentração de 0 - 0,8%, a perda volumétrica é muito dependente do teor de carbono, de tal maneira que, um pequeno aumento na sua quantidade diminui substancialmente a perda por desgaste abrasivo [3]. Isto explica o fato de que, comparativamente ao supermartensítico com 0,3% de boro, cuja resistência ao desgaste é praticamente suportada somente pela matriz devida à baixa formação de boretos, apesar de ambos possuírem matriz martensítica, àquela de baixo carbono do SMSS apresenta perda volumétrica muito maior do que a do AISI 4140.

5.3.2 Caracterização da Superfície de Desgaste

A Figura 39 ilustra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das pistas de desgaste e também dos detritos coletados para os materiais avaliados no ensaio de areia seca contra roda de borracha. É possível observar que os danos causados à superfície são típicos do desgaste abrasivo, com os riscos alinhados na direção de rotação da roda de borracha. Ainda, há a presença de pequenos buracos em todas as pistas de desgaste. Conforme explicado por Bourithis et al. [50], as cavidades no desgaste abrasivo são originadas a partir do destacamento dos boretos ou pequenos pedaços da matriz

Visivelmente, os danos são mais pronunciados no revestimento com a liga SMSS + 0,3%B apresentando diversos riscos profundos, além dos pequenos buracos, conseqüentemente apresentando detritos de maiores tamanhos, parecidos com cavacos gerados no processo de usinagem. Os menores danos e detritos gerados são observados no AISI 4140 e no SDM + 3,5%B, os quais também apresentaram pequena perda volumétrica. No caso do revestimento, a grande fração de boretos foi mais efetiva em proteger a matriz austenítica/ferrítica. Pelas superfícies de desgaste e os detritos gerados denota-se que o "microsulcamento" (do inglês, *microploughing*) e o "microcorte" (do inglês, *microcutting*) foram os mecanismos de desgaste predominantes.

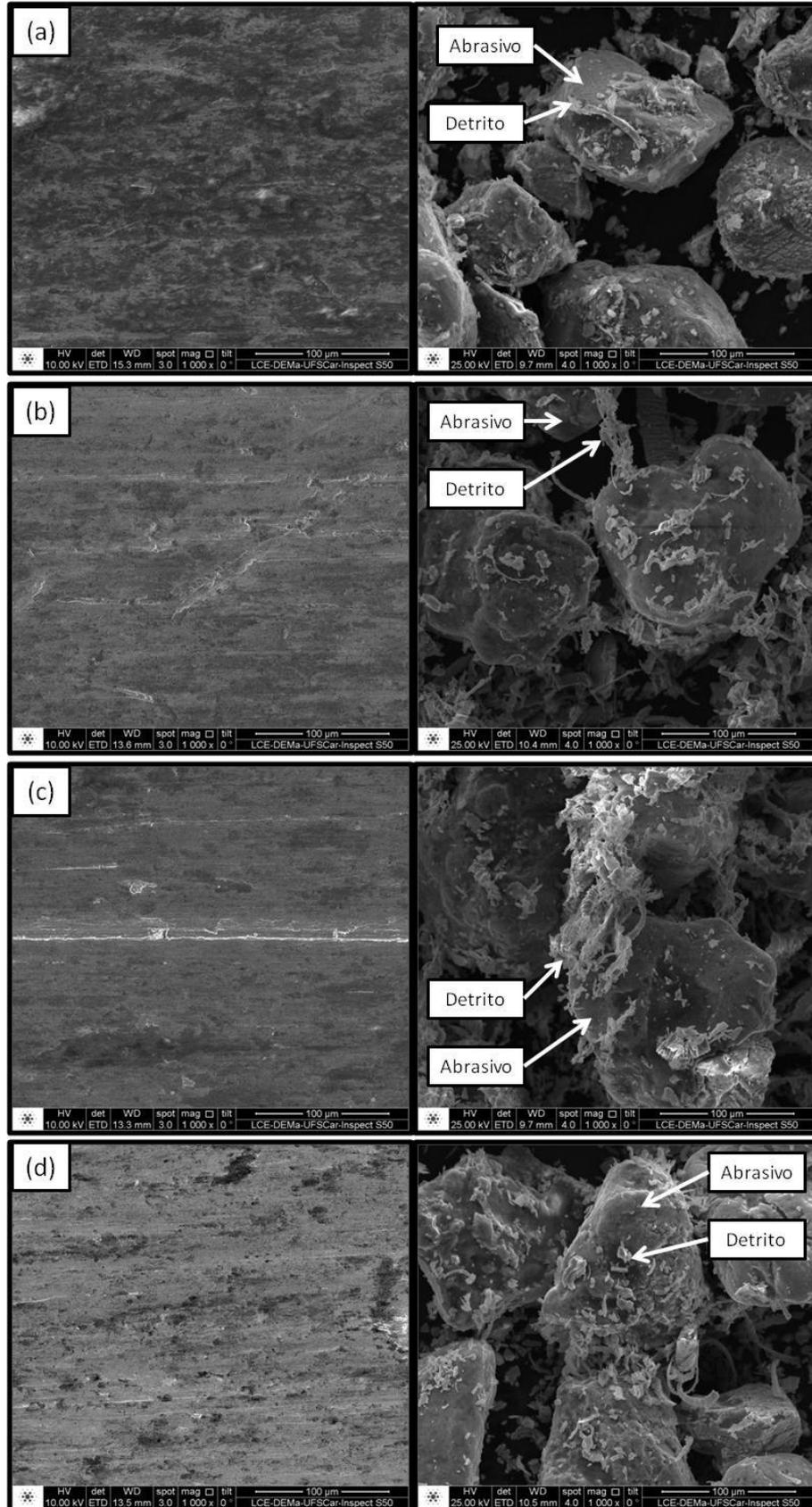


Figura 39 Imagens feitas com MEV (elétrons secundários) das superfícies de desgaste (esquerda) e dos detritos coletados (direita): (a) AISI 4140, (b) SMSS + 0,3%B, (c) SMSS + 1,0%B e (d) SDM + 3,5%B.

5.3.3 Pino Sobre Placa com Movimento Recíproco

A Tabela 17 apresenta os dados de perda volumétrica acumulada, coletados durante o ensaio de pino sobre placa com movimento recíproco, para os revestimentos produzidos por PTA e também para o aço AISI 4140 temperado e revenido. Ainda, acompanhou-se também a perda volumétrica acumulada exibida pelo pino (contra-corpo), cujos dados estão descritos na Tabela 18. Para ambos, placa e pino, esses valores estão representados graficamente nas Figuras 40 e 41, respectivamente.

Tabela 17 Dados de perda volumétrica referente aos revestimentos e substrato coletados durante o ensaio de pino sobre placa.

Carga - 31,4 N						
			AISI 4140 (QT)	SMSS+0,3%B	SMSS+1,0%B	SDM+3,5%B
Tempo (min)	Ciclos	Distância (m)	Δvolume (mm³)			
0	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
30	3600	57,60	48,23	55,93	35,49	0,13
60	7200	115,20	107,89	97,13	35,75	0,55
90	10800	172,80	149,25	140,14	35,95	0,62
120	14400	230,40	199,25	163,96	36,21	0,62
150	18000	288,00	245,53	192,54	36,60	0,69
180	21600	345,60	285,43	219,84	36,84	0,71
210	25200	403,20	333,31	260,75	36,94	0,88
240	28800	460,80	380,59	294,88	37,14	0,88
270	32400	518,40	425,29	332,77	37,41	0,88

Carga - 70,6 N						
			AISI 4140 (QT)	SMSS+0,3%B	SMSS+1,0%B	SDM+3,5%B
Tempo (min)	Ciclos	Distância (m)	Δvolume (mm³)			
0	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
30	3600	57,60	147,10	57,22	50,76	0,94
60	7200	115,20	239,38	106,42	80,81	1,33
90	10800	172,80	364,28	147,69	108,49	1,83
120	14400	230,40	483,16	184,88	135,75	2,40
150	18000	288,00	601,29	222,25	160,44	2,77

180	21600	345,60	724,52	257,78	171,52	3,22
210	25200	403,20	*	288,66	173,79	3,43
240	28800	460,80		306,57	189,69	3,75
270	32400	518,40		308,09	190,62	4,14

*Ensaio encerrado devido à profundidade atingida pela pista de desgaste

Tabela 18 Dados de perda volumétrica referente ao pino quando em contato com os diferentes corpos do tribossistema.

Carga - 31,4 N

AISI 4140 (QT) SMSS+0,3%B SMSS+1,0%B SDM+3,5%B

Tempo (min)	Ciclos	Distância (m)	Δvolume (mm ³)			
			AISI 4140 (QT)	SMSS+0,3%B	SMSS+1,0%B	SDM+3,5%B
0	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
30	3600	360,00	23,30	27,07	22,22	0,24
60	7200	720,00	54,51	47,36	22,47	0,52
90	10800	1080,00	77,34	74,04	22,70	0,82
120	14400	1440,00	106,39	91,08	23,57	0,97
150	18000	1800,00	133,82	111,85	24,06	0,97
180	21600	2160,00	157,06	131,20	24,50	1,08
210	25200	2520,00	188,33	158,99	24,90	1,45
240	28800	2880,00	219,26	183,90	25,10	1,64
270	32400	3240,00	249,83	209,49	25,38	1,92

Carga - 70,6 N

AISI 4140 (QT) SMSS+0,3%B SMSS+1,0%B SDM+3,5%B

Tempo (min)	Ciclos	Distância (m)	Δvolume (mm ³)			
			AISI 4140 (QT)	SMSS+0,3%B	SMSS+1,0%B	SDM+3,5%B
0	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
30	3600	360,00	64,28	27,66	35,71	0,14
60	7200	720,00	103,17	52,83	65,16	0,76
90	10800	1080,00	175,97	76,06	92,78	1,34
120	14400	1440,00	242,94	100,79	120,84	1,87
150	18000	1800,00	307,36	125,75	148,05	2,34
180	21600	2160,00	375,13	150,73	159,11	2,80
210	25200	2520,00	*	170,94	160,19	3,25
240	28800	2880,00		183,48	176,89	3,81
270	32400	3240,00		184,01	177,41	4,29

*Ensaio encerrado devido à profundidade atingida da pista de desgaste

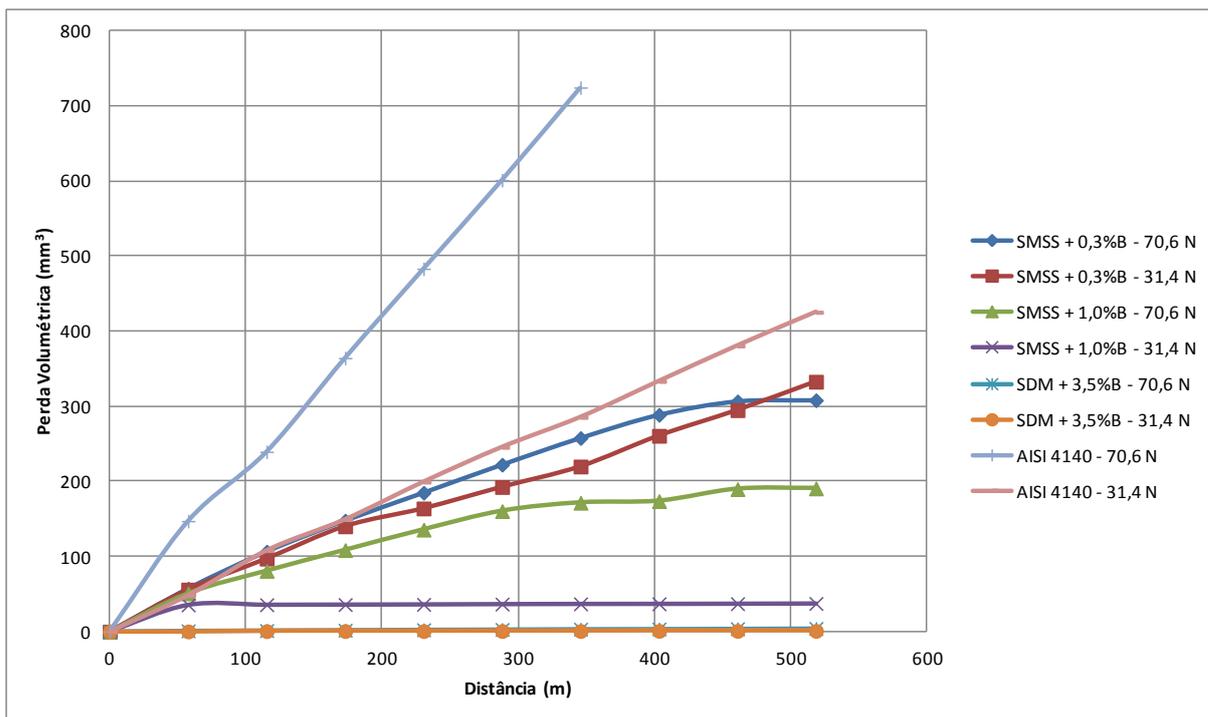


Figura 40 Gráfico de perda volumétrica acumulada para os revestimentos (placa) submetidos às duas cargas de ensaio.

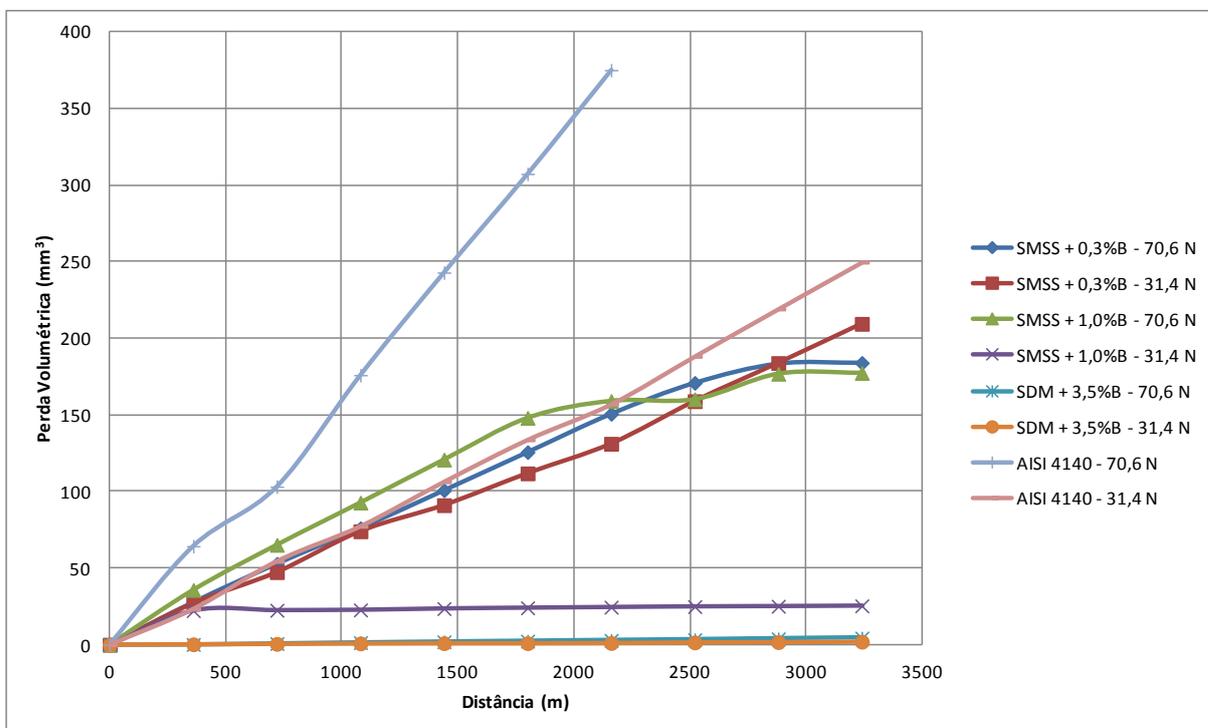


Figura 41 Gráfico de perda volumétrica acumulada para o pino quando em contato com os diferentes corpos (placas) do tribossistema.

Os resultados do ensaio mostram que o aço AISI 4140 apresentou a maior perda volumétrica, para ambas as cargas utilizadas, dentre todos os corpos de prova ensaiados. A quantidade de material removido se mostrou bastante dependente da carga aplicada, tanto que para a carga de 70,6 N, o ensaio precisou ser interrompido antes do final devido à profundidade da pista de desgaste. Este comportamento é completamente diferente daquele apresentado pelo AISI 4140 no ensaio puramente abrasivo de areia seca contra roda de borracha, no qual apresentou baixa perda volumétrica comparada aos revestimentos.

Com relação às ligas depositadas por PTA, a adição de 0,3% de boro no supermartensítico se mostrou pouco efetiva, apresentando a maior perda volumétrica para as ligas, praticamente independente da carga utilizada. Ainda assim, os resultados foram melhores do que o aço AISI 4140: para a carga de 31,4 N, houve uma redução de 22% na perda volumétrica. Já para o SMSS + 1,0%B, a perda se apresenta muito dependente da carga, de tal maneira que, para a carga de 70,6 N, a perda volumétrica é maior e dá sinais de estabilização por volta dos 400 metros, enquanto que, para a carga de 31,4 N, a perda volumétrica é cerca de 90% menor e se estabiliza em torno dos 50 metros. O superduplex com adição de 3,5% de boro foi a liga que apresentou o melhor desempenho, exibindo valores de perda volumétrica muito baixos quando comparados às outras ligas, para ambas as cargas aplicadas. De acordo com vários autores [51 – 54] a resistência ao desgaste geralmente é proporcional à quantidade de partículas de reforço (boretos), uma vez que esses estão em contato com pino durante o teste, resultando em diminuição da perda volumétrica quanto maior for a sua fração presente. O aspecto dos corpos de prova após os ensaios estão ilustrados na Figura 42. Nela é possível observar de maneira macro a severidade dos danos causados à superfície de desgaste.

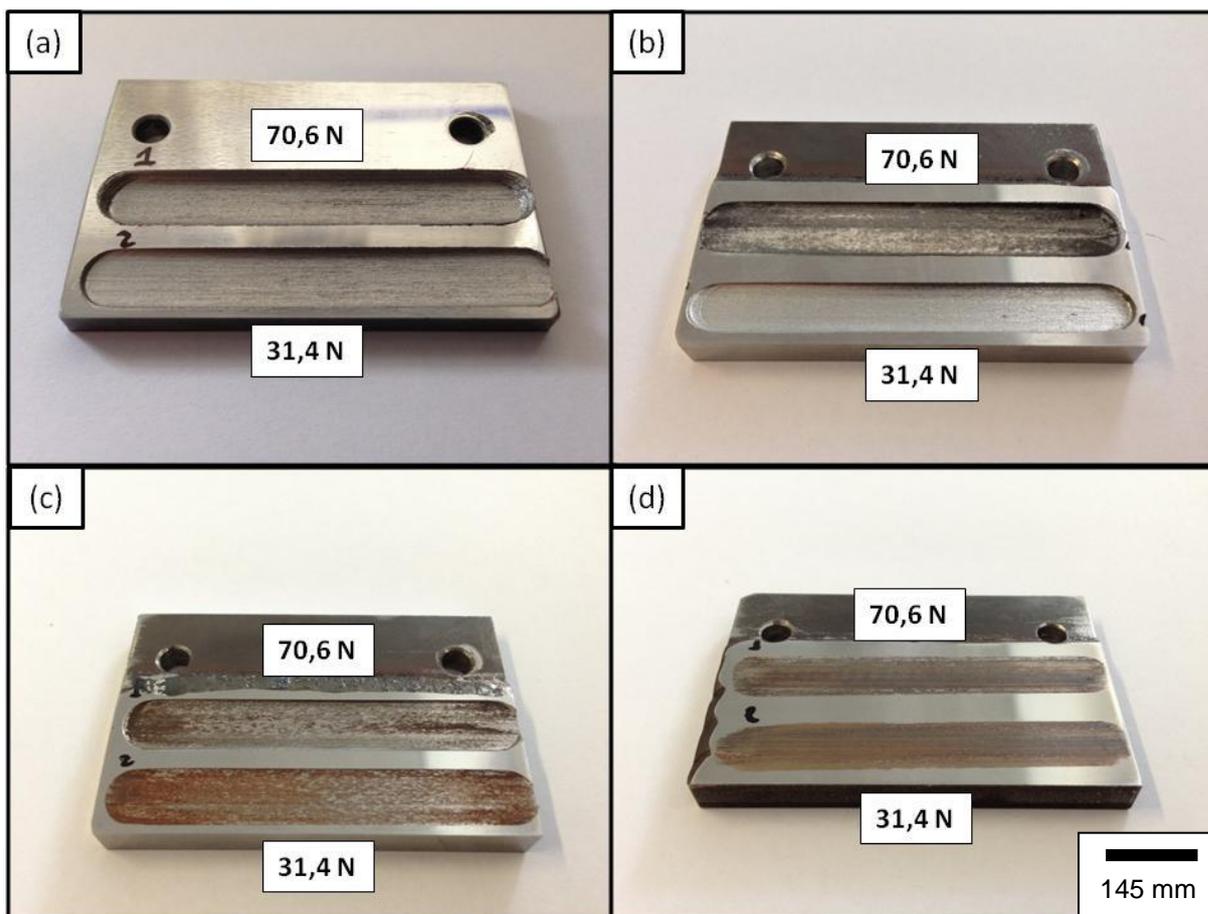


Figura 42 Aspecto dos corpos de prova após os ensaios de desgaste de pino sobre placa: (a) AISI 4140, (b) SMSS + 0,3%B, (c) SMSS + 1,0%B e (d) SDM + 3,5%B.

De acordo com Zum Gahr [3], o formato das curvas de perda volumétrica pela distância percorrida, além da sua mudança com a carga utilizada para o mesmo material, dão indícios do mecanismo de desgaste predominante, conforme ilustrado no Figura 43 (b). Ainda, na Figura 43 (a) podem ser reconhecidos três diferentes períodos: I - *running-in*, II - estado estacionário e III - *breakdown*, de acordo com a taxa de aumento da perda por desgaste. Com base nessas informações, observa-se que as curvas do AISI 4140 (ambas as cargas) e do SMSS + 0,3%B (31,4 N carga) indicam que o mecanismo predominante foi a abrasão, apresentando formato linear. Os demais corpos de prova ensaiados apresentam curvas que se assemelham àquelas quando os mecanismos de desgaste predominantes são a adesão e a reação triboquímica, diferindo entre si da magnitude do *running-in* e o tempo necessário para atingir o estado estacionário. Essa observação está de acordo com

a formação de óxido vista nas pistas de desgaste da maioria dos corpos de prova mostrados na Figura 42.

Essas diferenças nas curvas de progressão do desgaste com o tempo devido ao mecanismo de desgaste predominante são a explicação do porquê, para o SMSS + 0,3%B, o aumento da carga de 31,4 N para 70,6 N não resultou em aumento significativo na perda volumétrica, uma vez que é esperado que a intensidade do desgaste nos contatos onde não há lubrificação aumente continuamente com a carga se não houver nenhuma transição devido ao filme de óxido formado pela reação triboquímica. Observa-se que para a maior carga houve a formação de óxido, o que não ocorre para a menor carga.

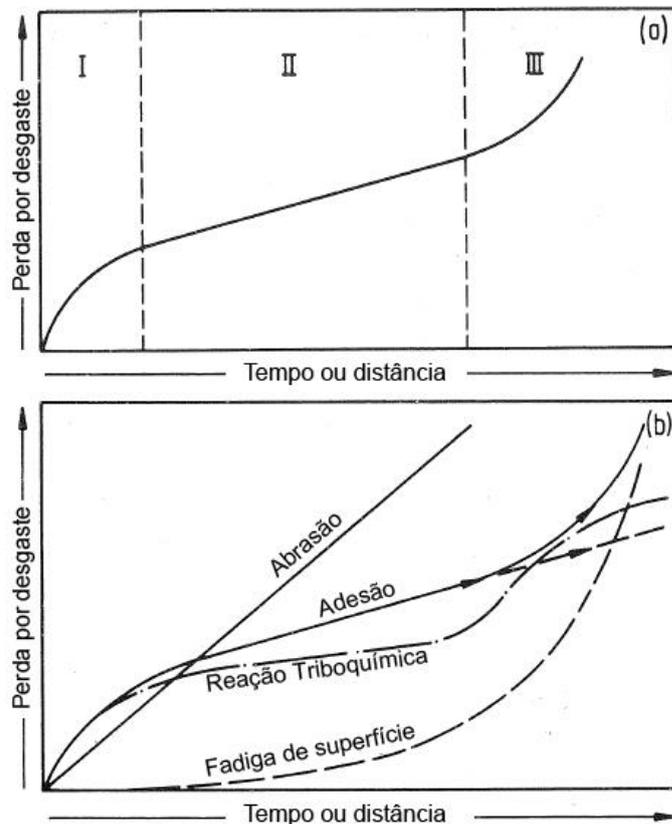


Figura 43 Curvas de perda por desgaste em função do tempo ou distância percorrida (a) progresso geral e (b) progresso dependente do mecanismo de desgaste predominante. Adaptado de [3].

Outro fator importante a ser observado é que, nas condições de ensaio utilizadas, o desgaste do contra-corpo segue praticamente a mesma tendência apresentada pelas placas. A maior perda volumétrica exibida pelo pino ocorre para a

carga de 70,6 N e a placa de AISI 4140, enquanto que a menor perda ocorre quando em contato com o revestimento fabricado a partir do superduplex, independentemente da carga, apresentando valores de perda volumétrica muito inferiores comparados aos outros revestimentos. O pino também apresentou baixo desgaste e estabilização da perda volumétrica quando ensaiado com carga a de 31,4 N e com a placa revestida pelo SMSS + 1,0%B.

Durante todos os ensaios de pino-sobre-placa, a força de atrito foi registrada pela célula de carga sendo possível a obtenção do coeficiente de atrito. Esses valores ao longo da distância estão representados nas Figuras 44 e 45. As quedas nas curvas estão relacionadas às paradas dos ensaios para verificação da perda de massa dos corpos de prova. Os resultados do atrito seguem na mesma direção que a perda volumétrica: o aço AISI 4140 apresentando valores elevados, principalmente com o aumento da carga, e o superduplex com os valores mais baixos dentre os materiais ensaiados, independente da carga utilizada.

Estes resultados estão intimamente relacionados com a dureza do material e a presença das fases de reforço, neste caso, os boretos. Uma dureza elevada promove uma baixa deformação plástica, o que, por sua vez, gera uma pequena área de contato real, resultando em baixo coeficiente de atrito e baixa perda volumétrica. Ainda, como todo o trabalho do atrito é transferido para deformação plástica, o deslizamento de um material mais duro em um mais macio resulta em uma camada superficial altamente deformada. Isso faz com que haja uma deterioração dessa camada em termos de rugosidade ao longo do tempo, levando à constante aumento força de atrito [3].

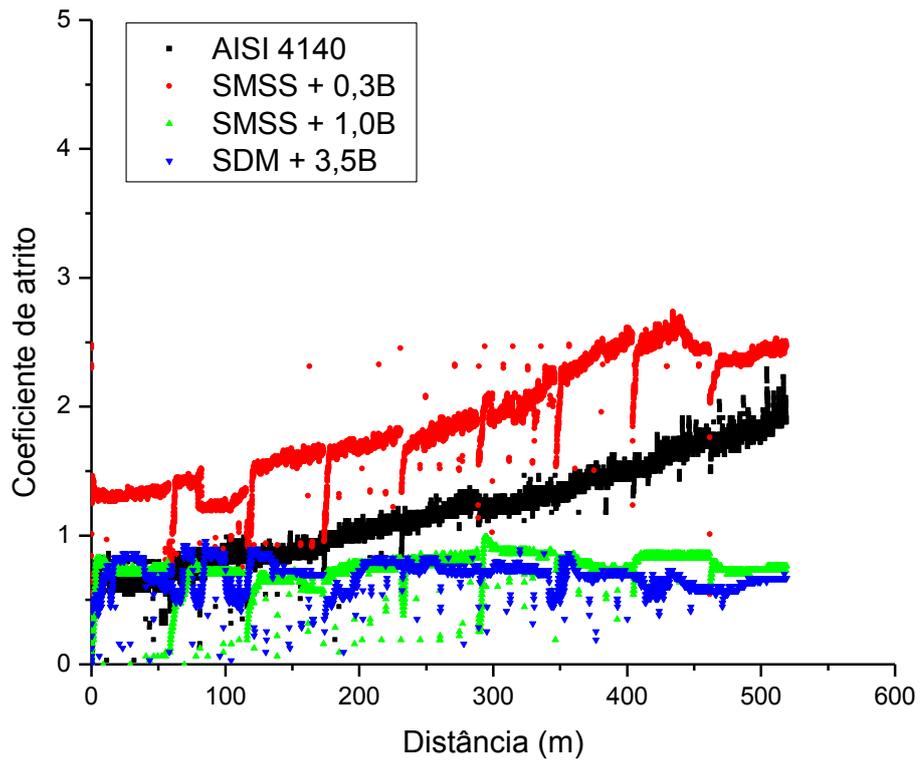


Figura 44 Gráfico da variação do coeficiente de atrito com a distância para a carga de 31,4 N.

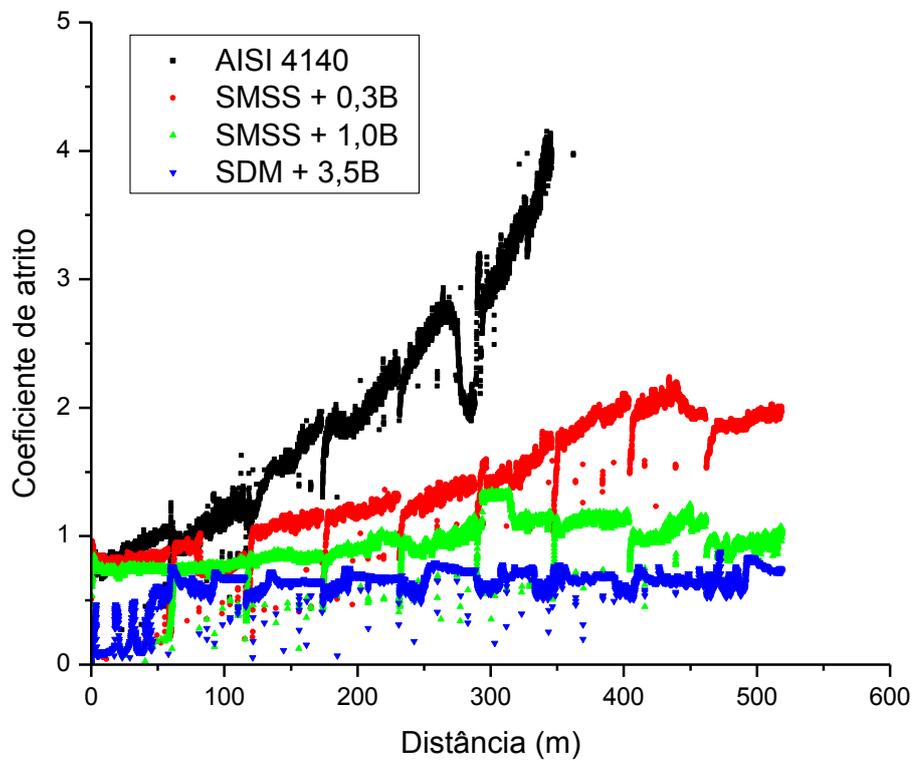


Figura 45 Gráfico da variação do coeficiente de atrito com a distância para a carga de 70,6 N.

5.3.4 Caracterização da Superfície de Desgaste

As micromorfologias da superfície de desgaste das placas e dos pinos estão ilustradas nas Figuras 46 e 47, respectivamente. O aço AISI 4140 temperado e revenido e o revestimento fabricado a partir do SMSS + 0,3%B apresentam grandes ranhuras provenientes de intensa deformação plástica. O supermartensítico com 1,0% de boro também exibe deformação considerável, entretanto menor que os dois anteriores. Já o superduplex, devido à grande fração de boretos, apresenta uma superfície de desgaste com danos leves e praticamente nenhum sinal de remoção de material. Os danos ocorreram na sua maioria devido à formação de uma camada de óxido (reação triboquímica). Com relação aos pinos, àqueles que deslizaram em contato com o SDM + 3,5%B de boro praticamente não exibiram sinais de deformação plástica severa, apenas riscos e formação de microcavidades.

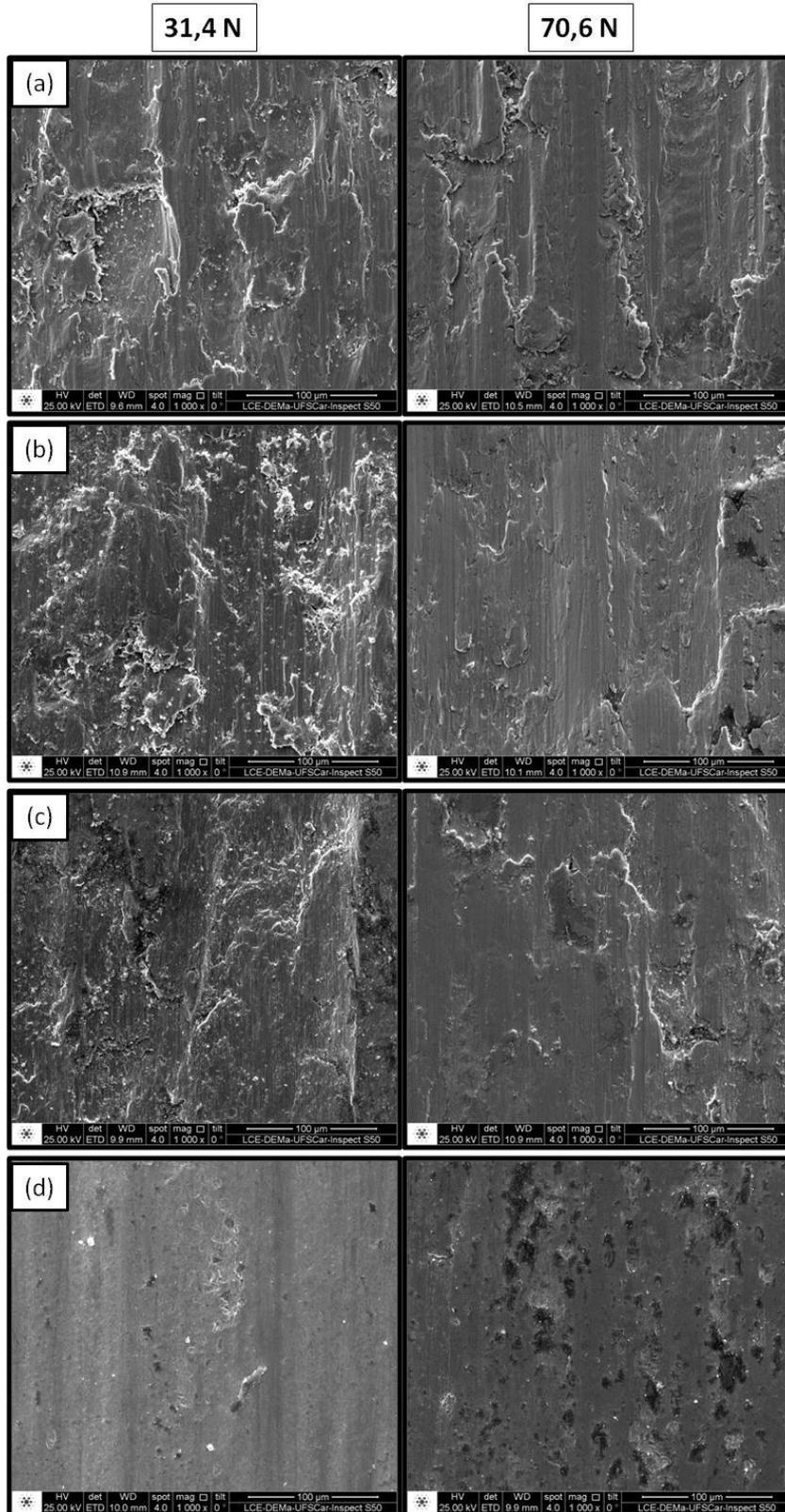


Figura 46 Imagens feitas com MEV (elétrons secundários) das superfícies de desgaste das placas para ambas as cargas 31,4 N (esquerda) e 70,6 N (direita): (a) AISI 4140, (b) SMSS + 0,3%B, (c) SMSS + 1,0%B e (d) SDM + 3,5%B.

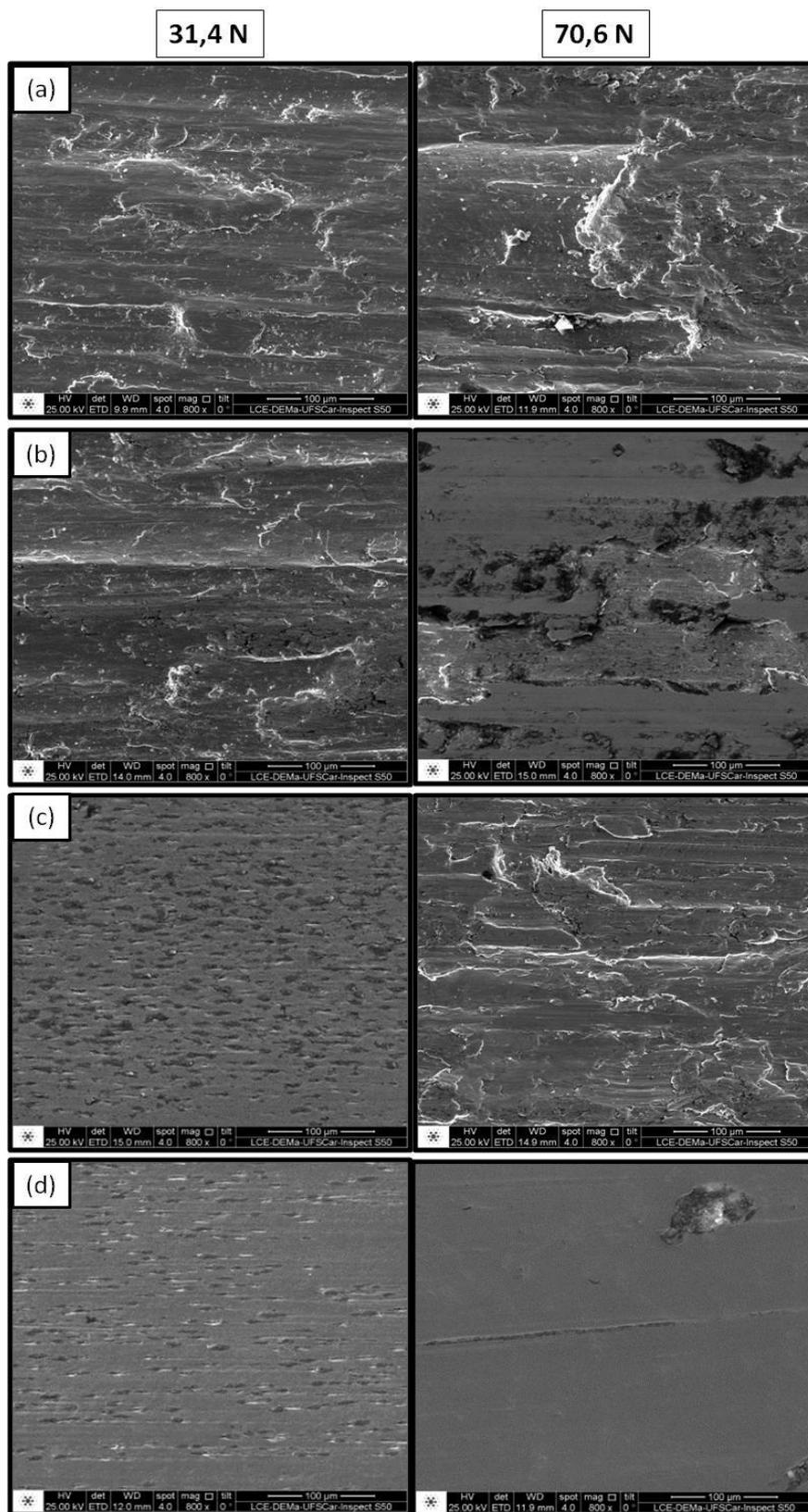


Figura 47 Imagens feitas com MEV (elétrons secundários) das superfícies de desgaste dos pinos para ambas as cargas 31,4 N (esquerda) e 70,6 N (direita) quando deslizados contra os diferentes corpos: (a) AISI 4140, (b) SMSS + 0,3%B, (c) SMSS + 1,0%B e (d) SDM + 3,5%B.

A Figura 48 representa as imagens de microscopia eletrônica por varredura dos detritos e a Figura 49 suas respectivas microanálises químicas por EDS. Os detritos gerados no processo de desgaste do aço AISI 4140 apresentam-se maiores e diminuem de tamanho conforme a quantidade de boro adicionado nas ligas aumenta, exibindo os menores tamanhos para o SDM + 3,5%B. A partir dos resultados de EDS nota-se que os detritos provenientes do ensaio do superduplex possuem quantidade razoável de oxigênio, indicando a presença de óxidos. Esta observação corrobora a afirmação anterior da reação triboquímica como mecanismo de desgaste predominante.

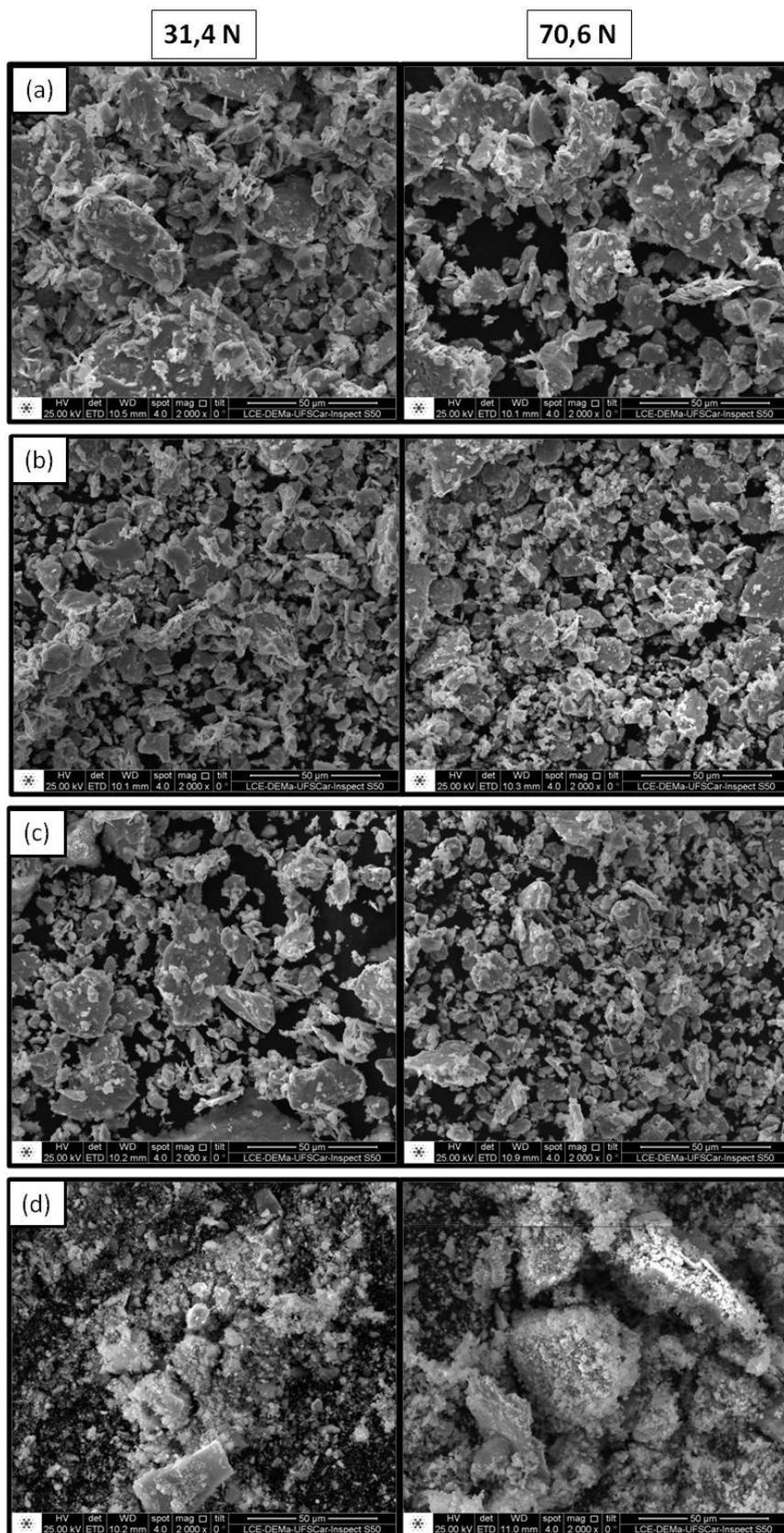


Figura 48 Imagens de MEV (elétrons secundários) dos detritos para as cargas 31,4 N (esquerda) e 70,6 N (direita): (a) AISI 4140, (b) SMSS + 0,3%B, (c) SMSS + 1,0%B e (d) SDM + 3,5%B.

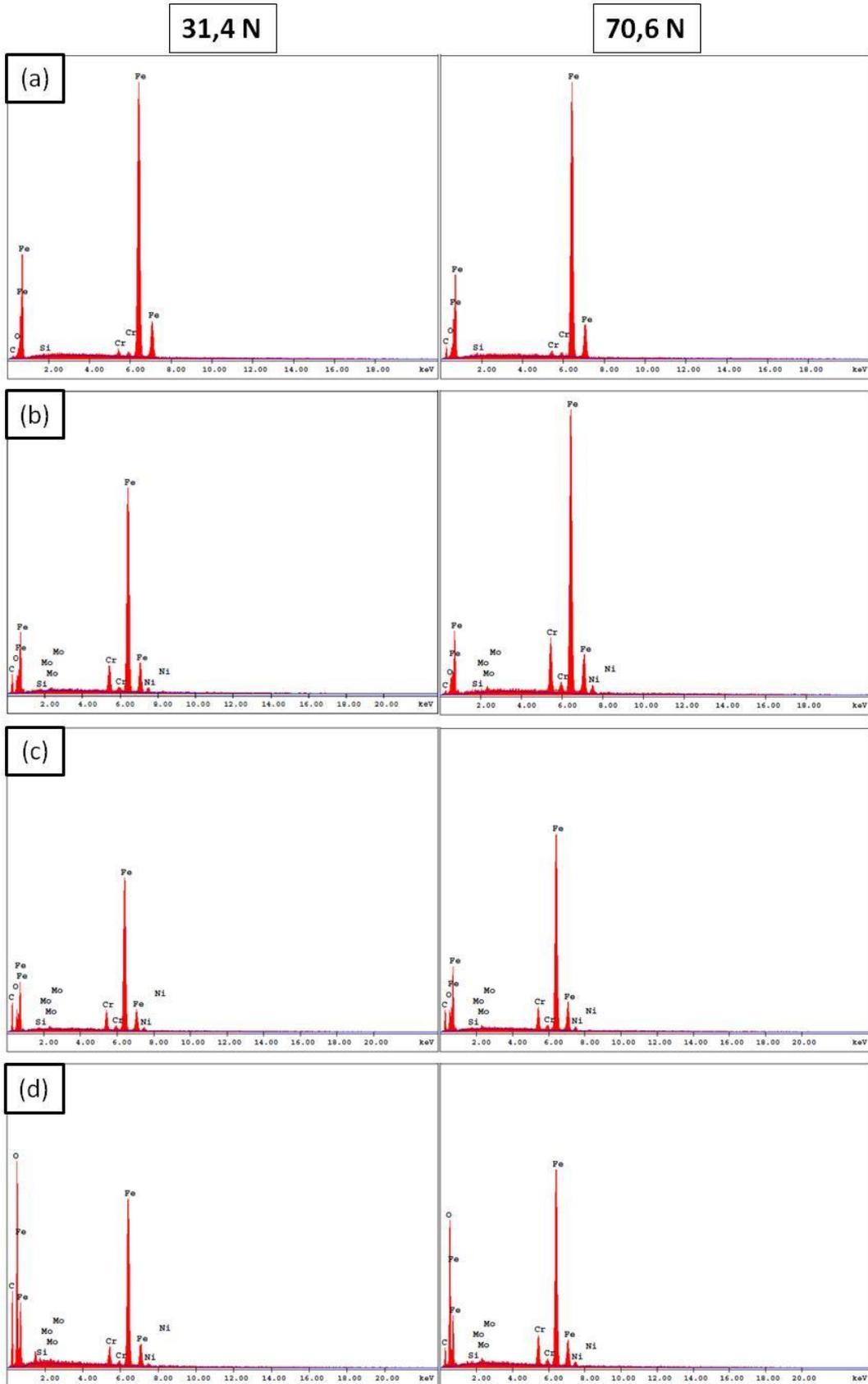


Figura 49 Microanálise química por EDS dos detritos para ambas as cargas 31,4 N (esquerda) e 70,6 N (direita): (a) AISI 4140, (b) SMSS + 0,3%B, (c) SMSS + 1,0%B e (d) SDM + 3,5%B.

6 DISCUSSÃO

A utilização do plasma com arco transferido como método de *hardfacing* possibilitou a obtenção de revestimentos de alta qualidade, isentos de defeitos, com baixa diluição e, controlando-se corretamente o pré-aquecimento e o tratamento térmico pós-soldagem, mostrou-se perfeitamente exequível em substratos que possuam alta temperabilidade, como o caso do aço AISI 4140. O emprego dos pós dos aços supermartensítico e superduplex modificados com diferentes quantidades de boro (SMSS + 0,3%, SMSS + 1,0% e SDM + 3,5%) resultou em microestruturas uniformes com a formação de boretos do tipo M_2B de maneiras distintas nas duas ligas. Essa diferença refletiu em ambos os ensaios de desgaste, areia seca contra roda de borracha e pino-sobre-placa, sendo o aumento de quantidade de boro benéfico para a diminuição da perda volumétrica neste último. Portanto, a combinação do PTA com a utilização dos pós de aço inoxidável modificadas com boro apresentou-se capaz de produzir revestimentos com boa resistência ao desgaste.

Em relação ao ensaio de areia seca contra roda de borracha, a perda volumétrica apresentada pelo SDM + 3,5%B ($26,5 \text{ mm}^3$) foi notadamente inferior àquelas apresentadas pelas ligas supermartensíticas. Esse resultado se deve à maior fração que os boretos ocupam na microestrutura, protegendo a matriz, que possui dureza inferior em relação ao supermartensítico, do desgaste. A grande vantagem deste ensaio é justamente ser normalizado, ou seja, garante-se a reprodutibilidade do teste, permitindo comparar diretamente materiais testados em outros estudos e classificá-los. Com isso, é possível comparar os resultados obtidos por Beraldo [28] e Zepon [30], os quais avaliaram a resistência dessas mesmas ligas quando produzidas por conformação por spray. Os resultados de ambos os processos, PTA e CS, encontram-se graficamente expressos na Figura 50 e os valores de dureza na Tabela 19.

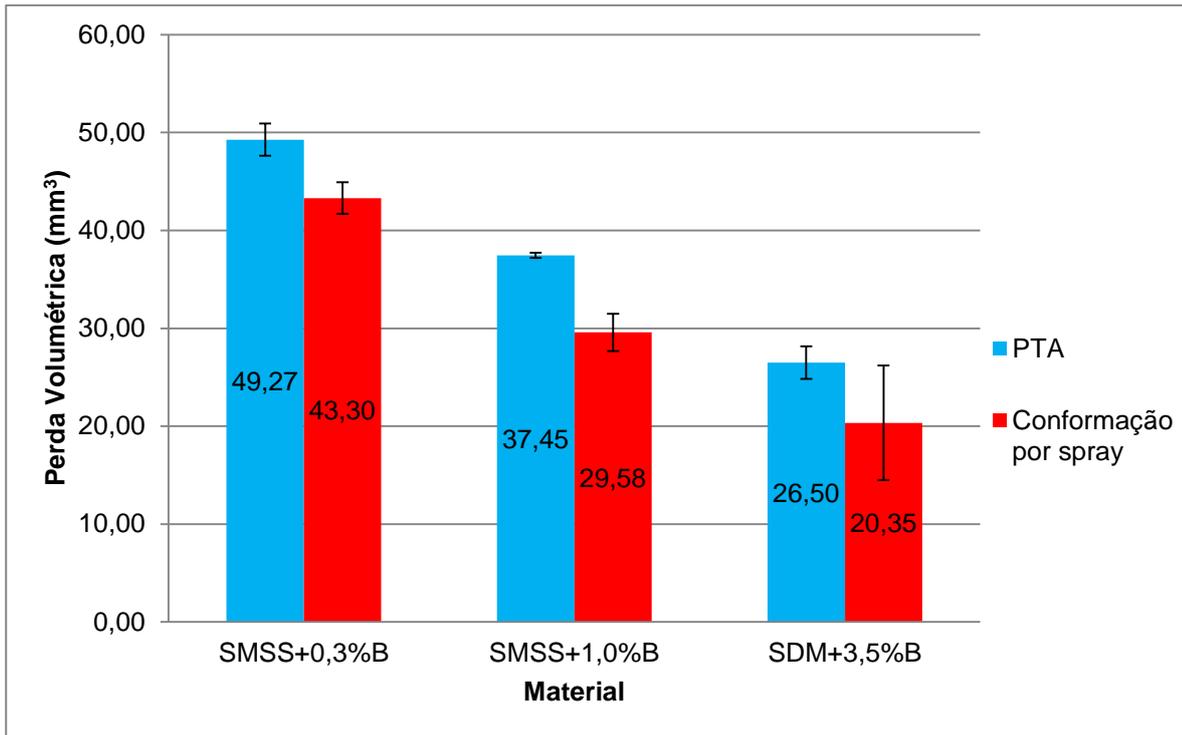


Figura 50 Comparativo entre as perdas volumétricas no ensaio de areia seca contra roda de borracha das ligas superduplex e supermartensítica modificadas com boro produzidas por PTA e CS.

Tabela 19 Comparativo entre as durezas vickers das ligas superduplex e supermartensítica modificadas com boro produzidas por PTA e CS.

Dureza HV		
	PTA	CS
SMSS + 0,3%B	450	405
SMSS + 1,0%B	522	455
SDM + 3,5%B	585	528

A partir do gráfico comparativo, verifica-se que, para todas as ligas, o resultado de perda volumétrica para os depósitos foi menor do que para os revestimentos. Isso ocorre apesar dos valores de dureza serem menores para o primeiro em comparação ao segundo. Na abrasão, a superfície do material sofre muita deformação plástica, o que pode resultar em encruamento. Desta maneira, é questionável o uso do valor de dureza da superfície não deformada para prever a resistência ao desgaste abrasivo. A explicação para a diferença na resistência ao desgaste abrasivo reside no refino microestrutural obtido na conformação por spray,

uma vez que se trata de um processo de solidificação semirrápido, ou seja, são empregadas altas taxas de resfriamento, dificultando o crescimento das fases. Conforme explicação dada por Fulcher et al. [55] e Kasama et al. [31] a razão entre o tamanho da partícula abrasiva e da distância média livre da matriz, isto é, da distância média entre boretos duros, fornece uma ideia da proteção à matriz do material. Quanto maior a razão, mais eficiente é a proteção pelos boretos. Desta maneira, devido à estrutura mais refinada dos depósitos, a distância livre média da matriz é menor, resultando em resistência ao desgaste abrasivo superior. Ainda, de acordo com os valores de perda volumétrica para diferentes materiais apresentados na ASTM G65-04 [5], o resultado exibido pelo superduplex modificado com boro mostra-se comparável ao revestimento de Stellite 1016 aplicado por soldagem oxiacetilênica, liga esta já consagrada por sua boa propriedade de resistência ao desgaste, que teve perda de $17,0 \text{ mm}^3$.

Caso a avaliação da resistência ao desgaste fosse realizada utilizando-se somente o teste de areia seca contra roda de borracha, o desempenho dos aços inoxidáveis modificados com boro teria se apresentado um tanto quanto insatisfatório quando comparado ao aço AISI 4140 temperado e revenido. No entanto, quando há uma mudança no tribossistema e nos mecanismos de desgaste predominantes, as vantagens da adição de boro se tornam mais visíveis; neste caso, mostrando desempenho bastante superior.

Ainda, a partir dos resultados reportados por Kim et al. [51], que estudou o desgaste de revestimentos produzidos por PTA utilizando como material de aporte pós da liga Armacor, as taxas de desgaste dessa liga quando comparadas à dos SDM + 3,5%B são bem similares. De acordo com o estudo, que utilizou o teste de pino-sobre-disco, o pino de Armacor, com composição aproximada de Fe-32Cr-19Ni-4,5Mo-4,5B, apresentou uma taxa média de desgaste de $3 \times 10^{-13} \text{ m}^3/\text{m}$ quando utilizado um disco com dureza de 330 HV. Extrapolando a distância de deslizamento, a taxa de desgaste para a liga superduplex, no caso da maior carga aplicada, estaria em torno de $2,6 \times 10^{-13} \text{ m}^3/\text{m}$. Apesar das condições de ensaio de Kim et al. serem ligeiramente diferentes, a comparação indica que a taxa de desgaste do SDM + 3,5%B está na mesma ordem de magnitude da liga Armacor depositada por PTA, liga esta também renomada pela sua excelente resistência ao desgaste. Esses

resultados são encorajadores e mostram o potencial existente para a liga superduplex modificada com boro.

7 CONCLUSÕES

A partir dos resultados observados, as principais conclusões são:

- Através do correto controle dos parâmetros de pré-aquecimento e tratamento térmico pós-soldagem, foi possível a deposição dos revestimentos no substrato do aço AISI 4140, que possui alta temperabilidade, sem a presença de trincas;
- O PTA se mostrou uma técnica eficaz para a fabricação dos revestimentos de alta qualidade de aços inoxidáveis modificados com boro, com baixa diluição e isentos de defeitos a partir das ligas de aço inoxidáveis modificadas com boro;
- As duas ligas e suas diferentes adições de boro investigadas neste trabalho levaram à formação de boretos, que diferem em suas frações presentes na microestrutura e também morfologia; sendo secundários na liga supermartensítica, localizados nos contornos de grão, e primários na liga superduplex;
- A adição de boro às ligas de aço inoxidável também contribuiu para o aumento da dureza geral em relação às ligas originais;
- A fração dos boretos e sua morfologia são determinantes para a resistência ao desgaste dos revestimentos destas ligas, dependendo do mecanismo de desgaste atuante;
- Em todos os ensaios de desgaste, o SDM + 3,5%B, o qual apresentou a maior dureza e também as maiores frações de boretos primários do tipo M_2B , exibiu o melhor desempenho, independente do mecanismo de desgaste predominante.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ensaios de desgaste com fluidos de lubrificação;
- Estudar a resistência à corrosão dos revestimentos;
- Estudar o aço inoxidável superduplex modificado com boro mais amplamente, de maneira a manter a relação austenita/ferrita próxima a 50%, o que não ocorreu nesse trabalho. Isso pode ser feito com simulação via Thermocalc para ajuste da composição;
- Estudar mudanças na composição dos aços inoxidáveis com boro de maneira a levar à formação de BN, partículas duras e ao mesmo tempo com efeito lubrificante.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] JOST, H. Peter. **Lubrication: Tribology; Education and Research; Report on the Present Position and Industry's Needs** (submitted to the Department of Education and Science by the Lubrication Engineering and Research) Working Group. HM Stationery Office, 1966.
- [2] DIN 50320: **Wear; Terms, Systematic Analysis of Wear Processes, Classification of Wear Phenomena**, Beuth Verlag, Berlín, 1979.
- [3] ZUM GAHR, K.-H. **Microstructure and wear of materials**. Elsevier, 1987.
- [4] MULHEARN, T. O.; SAMUELS, L. E. The abrasion of metals: a model of the process. **Wear**, v. 5, n. 6, p. 478-498, 1962.
- [5] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. G65-04. **Standard test method for measuring abrasion using dry sand/rubber Wheel apparatus**, 2004.
- [6] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. G99-05. **Standard test method for wear testing with pin-on-disk apparatus**, 2005.
- [7] WASHKO, S .D.; AGGEN, G. **Wrought Stainless Steels**. In: ASM Handbook – Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys, Vol. 1. 10th ed. OH: ASM Metals Park, 1993. p. 2004-2195.
- [8] TOUSSAINT, P.; DUFRANE, J. Advances in the making and base material properties of supermartensitic stainless steels (SMSS). **proc. SMSS**, 2002.
- [9] KONDO, K. et al. Alloy design of super 13 Cr martensitic stainless steel(development of super 13 Cr martensitic stainless steel for line pipe-1). **Supermartensitic Stainless Steels'99**, p. 11-18, 1999.
- [10] VAN DER WINDEN, H.; TOUSSAINT, P.; LIONEL COUDREUSE, C. R. M. C. Past, present and future of weldable supermartensitic alloys. In: **www.stainless-steel-world.net/supermartensitic/conference**. 2002.
- [11] KONDO, K. et al. Development of weldable super 13Cr martensitic stainless steel for flowline. In: **Proceedings of The Twelfth International Offshore and Polar Engineering Conference. 2002**. p. 26-31.
- [12] IRVINE, K. J.; CROWE, D. J.; PICKERING, F. B. The Metallurgical Evolution of Stainless Steel. **American Society for Metals/The Metals Society**, Ohio/London, p. 43-62, 1979.
- [13] TOUSSAINT, P.; VAN DER WINDEN, H. Vices and virtues of supermartensitic stainless steels. **Stainless Steel World**, v. 2001, p. 9-16, 2001.
- [14] DUFRANE, J. J. Metallurgical basis for the development of weldable martensitic stainless steels. **Supermartensitic Stainless Steels**, v. 99, p. 19-24, 1999.

- [15] SOLOMON, H. D.; DEVINE JR, T. M. Duplex Stainless Steels--A Tale of Two Phases. In: **Duplex stainless steels**. 1982. p. 693-756.
- [16] SOLOMON, H. D.; DEVINE, T. Mi. Influence of microstructure on the mechanical properties and localized corrosion of a duplex stainless steel. **STP**, v. 672, p. 430-461, 1979.
- [17] NORSTRÖM, L.-Å.; PETTERSSON, S.; NORDIN, S. σ -Phase Embrittlement in Some ferritic-austenitic stainless steels. **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**, v. 12, n. 7, p. 229-234, 1981.
- [18] HERBSLEB, Guenter; SCHWAAB, Paul. Precipitation of intermetallic compounds, nitrides and carbides in AF 22 duplex steel and their influence on corrosion behavior in acids. **Mannesmann Forschungsber.**, n. 957, p. 26, 1983.
- [19] LORENZ, K.; MEDAWAR, G. Über das Korrosionsverhalten austenitischer Chrom-Nickel-(Molybdän) Stähle mit und ohne Stickstoffzusatz unter besonderer Berücksichtigung ihrer Beanspruchbarkeit in chloridhaltigen Lösungen. **Thyssenforschung**, v. 1, p. 779-793, 1969.
- [20] SCHLAPFER, H.-W.; WEBER, J. Austenitic-Ferritic Duplex Steels: Alloy-Design, Properties, Applications. **Mater. Tech.**, v. 14, n. 2, p. 60-69, 1986.
- [21] CHARLES, J. Super duplex stainless steels: structure and properties. **Duplex Stainless Steels'91**, v. 1, p. 151-168, 1991.
- [22] NILSSON, J.-O. Super duplex stainless steels. **Materials science and technology**, v. 8, n. 8, p. 685-700, 1992.
- [23] BONAVIDA, L.F. **Conformação por spray da liga formadora de fase amorfa Fe₆₆B₃₀Nb₄**. 2008. 131f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
- [24] CACERES, J.A.S. **Modelagem matemática da etapa de deposição do processo de conformação por spray para a liga Fe-6%Si**. 114f. 1998. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1998.
- [25] AFONSO, C. R. M. **Conformação por spray de ligas amorfizáveis a base de ferro com característica de magnetos moles**. 2004. 164f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
- [26] KIMINAMI, C. S.; BOTTA, W. J.; BOLFARINI, C. Processing of glass former alloys by spray forming. **Mat.-wiss.u.Werkstofftech**, 41, 2010.
- [27] GRANT, P. S. Spray forming. **Progress in Materials Science**, v. 39, n. 4, p. 497-545, 1995.

- [28] BERALDO, L. G. **Avaliação da resistência ao desgaste de aços inoxidáveis conformados por spray**. 2011. 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
- [29] SILVA, A. M. B. **Produção de recobrimentos metálicos a partir de ligas de ferro amorfizáveis**. 2012. 105 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.
- [30] ZEPON, G. **Desenvolvimento do aço inoxidável supermartensítico resistente ao desgaste por conformação por spray para aplicação em “risers”**. 2013. 96 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal da São Carlos, São Carlos, 2013.
- [31] KASAMA, A. H. et al. Microstructure and wear resistance of spray formed high chromium white cast iron. **Materials Science and Engineering: A**, v. 375, p. 589-594, 2004.
- [32] BERNS, H.; FISCHER, A. Microstructure of Fe-Cr-C Hardfacing alloys with additions of Nb, Ti and, B. **Materials Characterization**, v. 39, n. 2, p. 499-527, 1997.
- [33] BERNS, H.; FISCHER, A. Abrasive wear resistance and microstructure of Fe-Cr-CB hard surfacing weld deposits. **Wear**, v. 112, n. 2, p. 163-180, 1986.
- [34] MELLE, A. K. **Produção e caracterização de recobrimentos de aço, empregando a liga amorfizável Fe-Cr-Nb-B**. 2012. 155 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.
- [35] D'OLIVEIRA, A. S. C. M.; PAREDES, R. S. C. (Ed.). **Processamento de superfícies para aplicações que envolvem condições agressivas: desgaste, corrosão, temperatura**. Rio de Janeiro: Epistemia Comunicação, 2012. Disponível em: <<http://www.engenhariadesuperfícies.com.br/>>. Acesso em: 20 fev. 2014.
- [36] DEUIS, R. L.; YELLUP, J. M.; SUBRAMANIAN, C. Metal-matrix composite coatings by PTA surfacing. **Composites science and technology**, v. 58, n. 2, p. 299-309, 1998.
- [37] SANTOS, R. L. C. **Deposição por Plasma de Arco Transferido com Corrente Pulsada**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.
- [38] PLASMA, TEAM. Powder Plasma Arc Weldings e Equipments. **Località LE VAIE I-15061 ARQUATA SCRIVIA (AL)–ITALY**, 2002.
- [39] DIAZ, V. M. V. **Inovação do equipamento e avaliação do processo plasma de arco transferido alimentado com pó (PTAP) para soldagem fora de posição**. 2005. 175 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2005.

- [40] OLIVEIRA, M. A. **Estudo do processo plasma com alimentação automática de arame**. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.
- [41] HALLEN, H.; LUGSCHEIDER, E.; AIT-MEKIDECHE, A. Plasma transferred arc surfacing with high deposition rates. In: **Proceedings of conference on thermal spray coatings: properties, processes and applications, Pittsburgh, USA**. 1991. p. 4-10.
- [42] XIBAO, Wang; HUA, Liu. Metal powder thermal behaviour during the plasma transferred-arc surfacing process. **Surface and Coatings Technology**, v. 106, n. 2, p. 156-161, 1998.
- [43] HUANG, X. et al. Applications of PTA powder welding in petroleum chemical industry. In: **15th International Thermal Spray Conference**. 1998. p. 1013-1017.
- [44] DESIR, J. L. Plasma arc coatings combat component wear. **Welding and Metal Fabrication**, v. 51, p. 219, 1983.
- [45] <<http://www.tenaris.com/~media/Files/SuckerRods/SuckerRodsTechnicalCatalogue.ashx?la=en/>>. Acesso em: 15 de nov. 2016
- [46] UNTERWEISER, Paul M. **Heat treater's guide: standard practices and procedures for steel**. Asm Intl, 1982.
- [47] YAEDU, A. E.; D'OLIVEIRA, A. S. C. M. Cobalt based alloy PTA hardfacing on different substrate steels. **Materials Science and Technology**, v. 21, n. 4, p. 459-466, 2005.
- [48] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. E18-15. **Standard Test Methods for Rockwell Hardness of Metallic Materials**, 2015.
- [49] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. E384-11. **Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials**, 2011.
- [50] BOURITHIS, L.; PAPADIMITRIOU, G. Three body abrasion wear of low carbon steel modified surfaces. **Wear**, v. 258, n. 11, p. 1775-1786, 2005.
- [51] KIM, HYUNG-JUN; YOON, BYOUNG-HYUN; LEE, CHANG-HEE. Wear performance of the Fe-based alloy coatings produced by plasma transferred arc weld-surfacing process. **Wear**, v. 249, n. 10, p. 846-852, 2001.
- [52] BOURITHIS, L.; PAPAETHYMIU, S.; PAPADIMITRIOU, G. D. Plasma transferred arc boriding of a low carbon steel: microstructure and wear properties. **Applied Surface Science**, v. 200, n. 1, p. 203-218, 2002.
- [53] YUAN, YOULU; LI, ZHUGUO. Effects of rod carbide size, content, loading and sliding distance on the friction and wear behaviors of (Cr, Fe)₇C₃-reinforced α -Fe based composite coating produced via PTA welding process. **Surface and Coatings Technology**, v. 248, p. 9-22, 2014.

[54] IAKOVOU, R.; BOURITHIS, L.; PAPADIMITRIOU, G. Synthesis of boride coatings on steel using plasma transferred arc (PTA) process and its wear performance. **Wear**, v. 252, n. 11, p. 1007-1015, 2002.

[55] FULCHER, JK.; KOSEL, T.H.; FIORE, N.F. The Effect of carbide volume fraction on the low stress abrasion resistance of high Cr-Mo white cast irons. **Wear**, v. 84, p. 313-325, 1983.