

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

**MODIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO AÇO
INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO AISI 410**

Alexandre Vinicius Leite Bincoletto

São Carlos
2010

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

MODIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO AÇO
INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO AISI 410

Alexandre Vinicius Leite Bincoletto

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

Orientador: Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente

São Carlos
2010

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

B612mc

Bincoletto, Alexandre Vinicius Leite.

Modificação e caracterização da superfície do aço
inoxidável Martensítico AISI 410 / Alexandre Vinicius Leite
Bincoletto. -- São Carlos : UFSCar, 2010.
66 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2010.

1. Aço inoxidável. 2. Nitretação. 3. Modificação superficial.
4. Tratamento superficial. I. Título.

CDD: 620.1723 (20ª)

DEDICATÓRIA

À minha esposa Fernanda e
meus filhos Olivia e Pedro.

VITAE

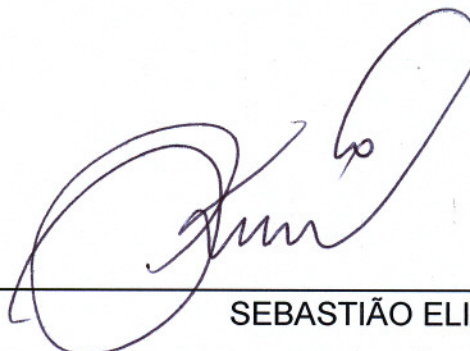
Bacharel em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2003)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE ALEXANDRE VINICIUS LEITE BINCOLETO APRESENTADA AO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM
30/ABRIL/2010

BANCA EXAMINADORA:



PEDRO AUGUSTO DE PAULA NASCENTE
ORIENTADOR
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS



SEBASTIÃO ELIAS KURI
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS



LUIZ CARLOS CASTELETTI
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - EESC

AGRADECIMENTOS

À Turbimaq Turbinas e Máquinas LTDA, pelo apoio dispensado.

À Universidade Federal de São Carlos e a toda a sua equipe que, das mais variadas formas, colaboraram para o término deste trabalho.

Ao meu orientador, Pedro Augusto de Paula Nascente, pela dedicação, paciência e apoio que me deu ao longo deste trabalho. Sua flexibilidade foi fundamental para que a ponte universidade-empresa frutificasse.

A Davis Machado Larrubia, pelo empenho em me auxiliar nos ensaios.

Ao grande amigo Camilo Bento Carletti, fonte de inspiração e motivação para desenvolver este trabalho e finalizá-lo apesar das inúmeras dificuldades, e pelo apoio constante nas discussões técnicas.

Ao amigo Cleberson Cipriano de Paula, por todo o apoio dispensado.

À minha esposa Fernanda Sander Canabrava Bincoletto, pelo incentivo e apoio nas horas mais difíceis.

A meus filhos Olivia Sander Bincoletto e Pedro Sander Bincoletto, pela compreensão ao tempo dispensado por mim a este trabalho.

A meus pais Ana Ribeiro Leite e José Santo Bincoletto, pelo exemplo de trabalho incansável, a ser seguido sempre.

RESUMO

A presente dissertação trata sobre modificação superficial do aço inoxidável martensítico AISI 410.

A modificação de superfícies de aços é importante para a melhoria de suas propriedades mecânicas e tribológicas. Entre os processos de modificação, encontram-se o revestimento, a deposição de filmes finos e a implantação iônica.

O aço inoxidável martensítico AISI 410 é um aço muito utilizado por fabricantes de turbina a vapor para a confecção de palhetas, hastes e válvulas, que são os componentes que mais sofrem desgaste por abrasão do vapor d'água.

A presente dissertação trata sobre as principais modificações superficiais utilizadas em aços inoxidáveis martensíticos AISI 410, de forma a compará-las e, com isso, definir quais os melhores processos de deposição, em função de sua aplicação final.

As modificações superficiais utilizadas neste estudo foram a nitretação líquida, nitretação gasosa, boretação (boreto de ferro) e recobrimento com carboneto de tungstênio (HVOF).

As estruturas, as morfologias e as composições químicas das superfícies modificadas foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX). Também foi utilizada microscopia ótica de materiais (MO) para a análise das modificações microestruturais sofridas pelo metal base e medição de micro dureza superficial.

SURFACE MODIFICATION AND CHARACTERIZATION OF THE AISI 410 MARTENSITIC STAINLESS STEEL

ABSTRACT

This work deals about the surface modification of the AISI 410 martensitic stainless steel. The modification of steel surfaces is important for the improvement of its mechanical and tribological properties. Among the modification processes, there are coating, deposition of thin films, and ion implantation. The AISI 410 stainless steel is widely applied by manufacturers of steam turbine for the production of blades, rods, and valves, which are the components that suffer more the abrasion by water vapor. This work compares the main surface modifications employed in the AISI 410 stainless steel in order to define which the best deposition processes are regarding their final application (nitriding, carbonitriding, and boronizing). The structures, the morphologies, and the chemical compositions of the modified surfaces had been characterized by XRD. Also optical microscopy was used for the analysis of the microstructural modifications and measurement of the surface hardness.

PUBLICAÇÕES

A.V.L. Bincoletto, D.M. Larrubia, F.A.P. Fernandes, L.C. Casteletti, P.A.P. Nascente, Surface modification of the AISI 410 martensitic stainless steel by plasma nitriding, painel, XXX Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência (CBRAVIC), Campos do Jordão, SP, 13 a 16 de setembro de 2009; Resumos, CD;

D.M. Larrubia, P.A.P. Nascente, A.V.L. Bincoletto, F.A.P. Fernandes, L.C. Casteletti, Modificação superficial do aço inoxidável martensítico AISI 410 por nitretação a plasma, oral, II Congresso de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, 8a Jornada Científica e Tecnológica da UFSCar, São Carlos, SP, 5 a 9 de outubro de 2009; CD, T17-001.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

BANCA EXAMINADORA:	I
AGRADECIMENTOS	III
RESUMO	V
ABSTRACT	VII
PUBLICAÇÕES.....	IX
ÍNDICE DE ASSUNTOS	XI
ÍNDICE DE TABELAS	XIII
ÍNDICE DE FIGURAS	XV
SÍMBOLOS E ABREVIações	XIX
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 BREVE HISTÓRICO DE TURBINAS A VAPOR.....	1
1.2 PRINCÍPIOS DE FUNCIONAMENTO DE TURBINAS A VAPOR.	4
1.3 A IMPORTÂNCIA DAS TURBINAS A VAPOR	8
1.4 A BUSCA DA EFICIÊNCIA EM TURBINAS A VAPOR.....	10
1.5 TIPOS DE DESGASTE	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 PROCESSOS	17
2.1.1 NITRETAÇÃO.....	19
2.1.1.1 NITRETAÇÃO GASOSA	23
2.1.1.2 NITRETAÇÃO LÍQUIDA	24
2.1.2 BORETAÇÃO (BORETO DE FERRO)	25
2.1.3 ASPERSÃO TÉRMICA DE CARBONETO DE TUNGSTÊNIO...	28
2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	32
2.2.1 MICROSCOPIA ÓPTICA DE MATERIAIS (MO).....	32
2.2.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	34
3 MATERIAIS E MÉTODOS	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 MICROSCOPIA ÓPTICA DE MATERIAIS.....	41
4.1.1 AMOSTRA TEMPERADA E REVENIDA.....	41

4.1.2	NITRETAÇÃO LÍQUIDA.....	42
4.1.3	NITRETAÇÃO GASOSA.....	44
4.1.4	BORETO DE FERRO	46
4.1.5	CARBONETO DE TUNGSTÊNIO	48
4.2	ENSAIO DE DUREZA.....	50
4.2.1	AMOSTRA TEMPERADA E REVENIDA	50
4.2.2	NITRETAÇÃO LÍQUIDA.....	50
4.2.3	NITRETAÇÃO GASOSA.....	51
4.2.4	BORETO DE FERRO	51
4.2.5	CARBONETO DE TUNGSTÊNIO	51
4.3	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X	53
4.3.1	NITRETAÇÃO LÍQUIDA.....	54
4.3.2	NITRETAÇÃO GASOSA.....	55
4.3.3	BORETO DE FERRO	56
4.3.4	CARBONETO DE TUNGSTÊNIO	57
5	CONCLUSÕES.....	59
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	61
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1	Composição química da amostra	37
Tabela 4.1	Dureza da amostra base	50
Tabela 4.2	Dureza da amostra de nitretação líquida	50
Tabela 4.3	Dureza da amostra de nitretação gasosa	51
Tabela 4.4	Dureza superficial da amostra de boreto de ferro.....	51
Tabela 4.5	Dureza da amostra de carboneto de tungstênio.....	52

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Ilustração da <i>Eolípila</i> , primeiro motor a vapor.	2
Figura 1.2	Ilustração do motor a vapor de Thomas Savery.	3
Figura 1.3	Ilustração de uma turbina de simples estágio de ação.	3
Figura 1.4	Primeira turbina de multi-estágio de reação.	4
Figura 1.5	Desenho básico de uma válvula de fecho rápido.	5
Figura 1.6	Esquema básico do fluxo de vapor por um estágio de uma turbina.	6
Figura 1.7	Triângulo de velocidades do cálculo termodinâmico da turbina ...	6
Figura 1.8	Detalhe interno de uma turbina a vapor de múltiplo estágio de ação.	7
Figura 1.9	Detalhe interno de uma turbina a vapor de múltiplo estágio de reação.	7
Figura 1.10	Gráfico da Matriz Energética Mundial ^[2]	8
Figura 1.11	Detalhe de folgas de diafragmas e discos.	11
Figura 1.12	Detalhe de uma palheta de condensação.....	11
Figura 1.13	Detalhe de palhetas com desgaste erosivo.	13
Figura 1.14	Detalhe de palheta de uma turbina de navio.....	13
Figura 1.15	Detalhe de palhetas e disco com desgaste e corrosão.....	13
Figura 1.16	Detalhe de desgaste abrasivo.....	14
Figura 1.17	Detalhe de desgaste erosivo.....	14
Figura 2.1	Estrutura cristalina CFC com nitrogênio no centro da célula unitária.	20
Figura 2.2	Diagrama Fe-N [23].	21
Figura 2.3	Diagrama de Lehrer [18].	22
Figura 2.4	Esquema de um compartimento de aço para boretação.	26
Figura 2.5	Esquema de uma caixa para cozimento.....	26
Figura 2.6	Instalação de um processo de boretação.....	27
Figura 2.7	Representação esquemática de deposição por aspersão térmica.	29

Figura 2.8	Exemplo de uma aplicação por aspersão térmica [30].....	29
Figura 2.9	Fluxograma dos principais tipos de aspersão térmica ^[30]	31
Figura 2.10	Difração de um feixe de raios X através de um cristal.....	34
Figura 4.1	Micrografia da amostra de AISI 410 temperada e revenida	41
Figura 4.2	Micrografia da amostra de AISI 410 temperada e revenida	41
Figura 4.3	Micrografia do núcleo da amostra do aço AISI 410 submetido a nitretação líquida	42
Figura 4.4	Micrografia da camada superficial da amostra do aço AISI 410 submetido a nitretação líquida.....	42
Figura 4.5	Micrografia do núcleo da amostra do aço AISI 410 submetido a nitretação líquida	42
Figura 4.6	Micrografia da camada superficial da amostra do aço AISI 410 submetido a nitretação líquida.....	42
Figura 4.7	Micrografia do núcleo da amostra do aço AISI 410 submetido a nitretação gasosa	44
Figura 4.8	Micrografia da camada superficial da amostra do aço AISI 410 submetido a nitretação gasosa.....	44
Figura 4.9	Micrografia do núcleo da amostra do aço AISI 410 submetido a nitretação gasosa	44
Figura 4.10	Micrografia da camada superficial da amostra do aço AISI 410 submetido a nitretação gasosa.....	44
Figura 4.11	Micrografia do núcleo da amostra do aço AISI 410 submetido a boretação	46
Figura 4.12	Micrografia da camada superficial da amostra do aço AISI 410 submetido a boretação	46
Figura 4.13	Micrografia do núcleo da amostra do aço AISI 410 submetido a boretação	46
Figura 4.14	Micrografia da camada superficial da amostra do aço AISI 410 submetido a boretação	46
Figura 4.15	Micrografia do núcleo da amostra do aço AISI 410 com adição de carboneto de tungstênio	48

Figura 4.16	Micrografia da camada superficial da amostra do aço AISI 410 com adição de carboneto de tungstênio	48
Figura 4.17	Micrografia do núcleo da amostra do aço AISI 410 com adição de carboneto de tungstênio.....	48
Figura 4.18	Micrografia da camada superficial da amostra do aço AISI 410 com adição de carboneto de tungstênio	48
Figura 4.19	DRX da amostra de nitretação líquida	54
Figura 4.20	DRX da amostra de nitretação gasosa	55
Figura 4.21	DRX da amostra de boreto de ferro	56
Figura 4.22	DRX da amostra de carboneto de tungstênio	57
Figura 4.23	DRX comparativo das amostras.....	58

SÍMBOLOS E ABREVIações

AISI = American Iron Steel Institute;

ASTM = American Society for Testing and Materials;

d = Distância interplanar para o conjunto de planos hkl da estrut. cristalina;

λ = Comprimento de onda;

n = Número inteiro (ordem de difração);

N.A. = Abertura numérica da lente objetiva;

R = Resolução do sistema ótico;

θ = Ângulo de incidência dos raios X;

1 INTRODUÇÃO

O presente trabalho visa analisar e comparar algumas das principais formas de modificações superficiais em componentes de turbinas a vapor. Os componentes de turbina que entram em contato direto com o vapor sofrem principalmente desgaste abrasivo, desgaste erosivo, corrosão e estão sujeitos a trabalho a altas temperaturas e grandes solicitações mecânicas. A principal forma de proteção que fabricantes de turbina dispõem para esses componentes são as modificações superficiais [1]; e as principais técnicas são a aplicação de uma camada de nitreto (nitretação) e a aspersão térmica. Realizou-se um estudo comparativo entre a nitretação líquida, a nitretação gasosa, e a aspersão térmica e a chama oxicom bustível de alta velocidade (HVOF) com carboneto de tungstênio, que são, atualmente, os principais processos de modificação superficial.

A boretação, que é a formação de uma camada superficial de boreto de ferro, também foi analisada e comparada com os outros processos, por se constituir como uma alternativa de revestimento, que vem sendo oferecida no mercado, com grande potencial de tornar-se uma ótima opção de modificação superficial.

1.1 BREVE HISTÓRICO DE TURBINAS A VAPOR

A pré-história das turbinas a vapor remonta ao século I d.C., quando o matemático e engenheiro grego Heron de Alexandria criou a *Eolípila*, primeiro motor a vapor documentado da história, conforme figura 1.1.

A *Eolípila*, consistia de um recipiente cheio d'água que era aquecido por fogo. Quando esse recipiente era aquecido, gerava vapor, que subia pelos tubos verticais e alimentava o globo, que continha dois bocais, por onde o vapor poderia escapar, fazendo com que ele girasse.



Figura 1.1 Ilustração da *Eolípila*, primeiro motor a vapor.

Em 1698, o engenheiro militar inglês Thomas Savery patenteou a primeira máquina a vapor, utilizada para retirar água de poços de minas de carvão. O sistema consistia em utilizar a pressão do vapor e o vácuo formado pela sua condensação para fazer a movimentação da água dos poços, como indicado na figura 1.2. O vapor era inicialmente injetado em um tanque cheio d'água pela parte superior do tanque. Com isso, a água era forçada para fora do tanque, jorrando para um lugar pré-determinado. Assim que acabava a água, as válvulas de alimentação de vapor e saída de água do tanque eram fechadas e resfriava-se esse tanque com jatos de água fria. O vapor interno do tanque condensava-se e formava vácuo. Com isso, abria-se a válvula conectada com o poço de água e a água subia pela tubulação devido ao vácuo. Fechava-se essa válvula e novamente abria-se a válvula de vapor, repetindo o ciclo. Utilizavam-se sempre dois tanques de forma que a alimentação de água se tornava constante.

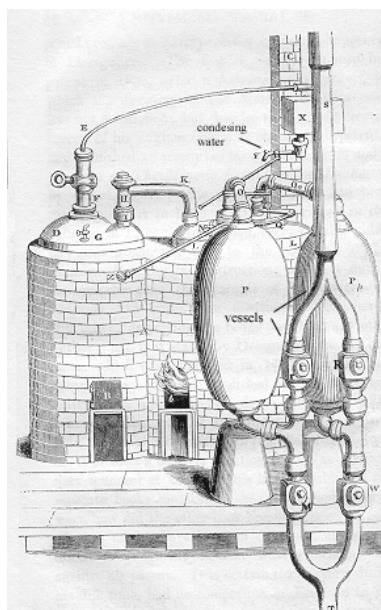


Figura 1.2 Ilustração do motor a vapor de Thomas Savery.

Foi somente em 1883 que o engenheiro sueco Karl Gustaf Patrik de Laval desenvolveu uma turbina a vapor de simples estágio (figura 1.3), que além de apresentar um melhor rendimento que máquinas a vapor, produzia diretamente um movimento rotativo, evitando assim o uso de complicados sistemas de transmissão para transformar o movimento de vaivém do pistão em movimentos rotativos.

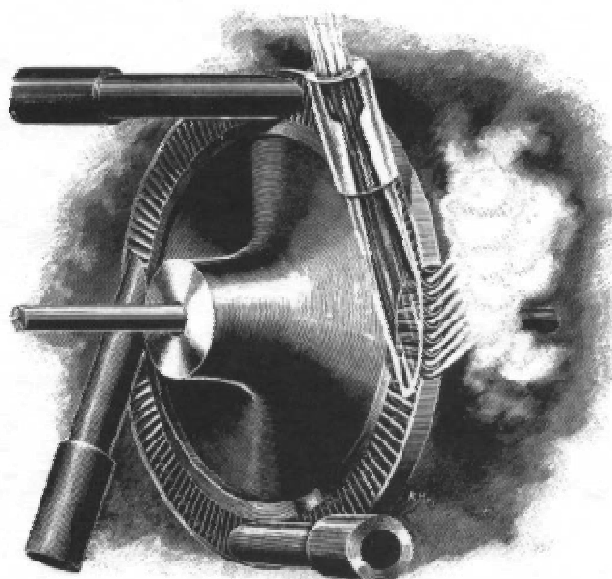


Figura 1.3 Ilustração de uma turbina de simples estágio de ação.

Em 1884, o matemático inglês Charles Algernon Parsons, constatando que a eficiência de uma turbina a vapor se dava, principalmente, através da relação entre a velocidade de saída do vapor e a velocidade periférica das palhetas que direcionam seu fluxo, inventou um modelo de turbina que funciona como várias turbinas em série (retratada na figura abaixo), quebrando a expansão total do vapor em uma série de pequenas expansões, de forma a diminuir a velocidade de saída do vapor das palhetas e, conseqüentemente, podendo trabalhar com rotações e/ou diâmetros menores de rotores.

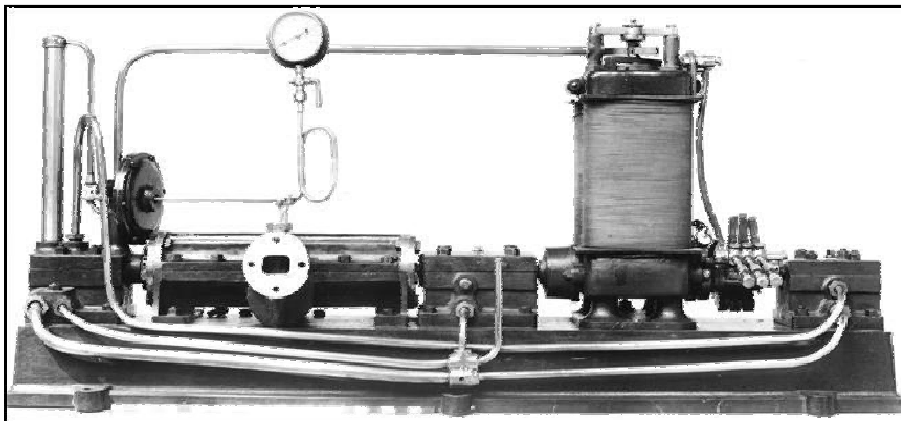


Figura 1.4 Primeira turbina de multi-estágio de reação.

Nasceram dessa invenção as turbinas a vapor de múltiplo estágio que, de uma eficiência de 1,6%, gerando 7,5 kw, atualmente atingem em torno de 90% de eficiência termodinâmica e chegam a gerar 1,5 gw (considerando um consumo médio de 150 kw.h/mês de uma casa popular, uma única turbina a vapor poderia abastecer com energia elétrica uma cidade de 7 milhões de casas populares).

1.2 PRINCÍPIOS DE FUNCIONAMENTO DE TURBINAS A VAPOR

Turbinas são os mais difundidos tipos de motores do mundo. As mais conhecidas são turbinas a vapor, turbinas a gás e turbinas hidráulicas.

Turbinas de avião ou turbinas de propulsão são um tipo singular de turbinas a gás que visam à obtenção de um grande empuxo, ao invés do máximo torque para movimentos rotativos.

A turbina a vapor é uma máquina térmica de ação dinâmica que utiliza como combustível o vapor d'água superaquecido ou de baixa umidade.

A principal diferença das turbinas para os motores a vapor de ação volumétrica (a pistão) é que as turbinas realizam somente movimentos rotativos e são caracterizadas pela alta frequência de operação, elevada potência e excelente confiabilidade

Portanto, a turbina a vapor é um motor rotativo que transforma em energia mecânica a energia contida no vapor d'água.

Turbinas a vapor consistem basicamente de:

Válvula de fecho rápido, que é a válvula de segurança da turbina, conforme indicado na figura abaixo. Em caso de alguma pane mecânica ou elétrica, essa válvula é acionada, cortando instantaneamente a alimentação de vapor da turbina. Essa válvula não possui nenhum tipo de operação parcial, atuando aberta ou fechada.

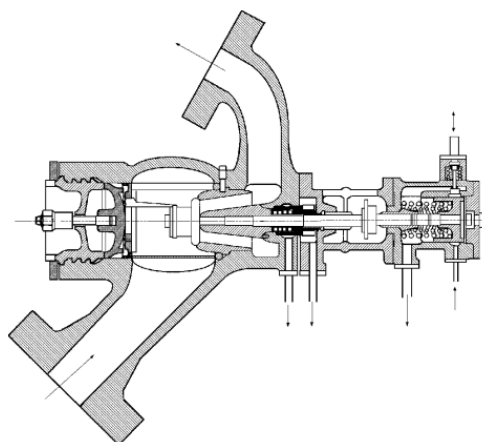


Figura 1.5 Desenho básico de uma válvula de fecho rápido.

Após o vapor passar pela válvula de fecho rápido, vem a(s) válvula(s) de controle. O princípio de funcionamento é o mesmo das válvulas de fecho rápido, porém essas são válvulas parcializadoras de vapor, ou seja, são válvulas que controlam o fluxo de vapor que chega até os jatos ou injetores, através do estrangulamento da área de passagem do vapor, que ocasiona uma perda de carga no vapor, limitando com isso sua vazão.

Após sair das válvulas de controle, o vapor entra na câmara do injetor, que é o local onde o vapor será distribuído para os jatos, ou injetores. Os injetores são perfis fixos que direcionam o vapor para a coroa móvel de palhetas, conforme figura abaixo. Com isso, transforma a energia contida no vapor em um movimento rotativo.

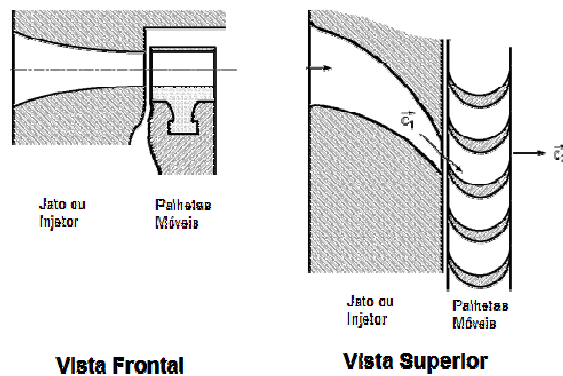


Figura 1.6 Esquema básico do fluxo de vapor por um estágio de uma turbina.

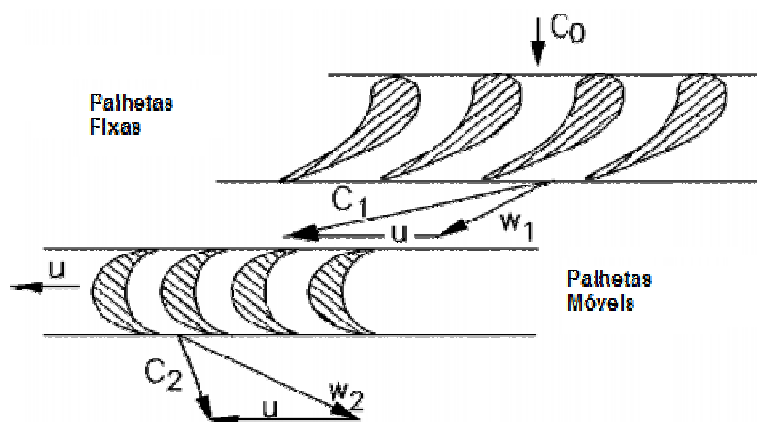


Figura 1.7 Triângulo de velocidades do cálculo termodinâmico da turbina

O cálculo termodinâmico de uma turbina consiste na relação fornecida por meio do triângulo de velocidades, correlacionando ângulos de entrada e saída do vapor pelos perfis aerodinâmicos, pela velocidade periférica de movimentação das palhetas móveis e pela velocidade de saída do vapor, que é de aproximadamente 800m/s.

Uma turbina de simples estágio consiste basicamente nas descrições anteriores. A diferença para turbinas multi-estágio é que existem outros estágios posteriores, que compreendem um conjunto de palhetas fixas, chamados de diafragmas e uma coroa móvel, podendo chegar a algumas dezenas de estágios, dependendo de seu projeto.



Figura 1.8 Detalhe interno de uma turbina a vapor de múltiplo estágio de ação.

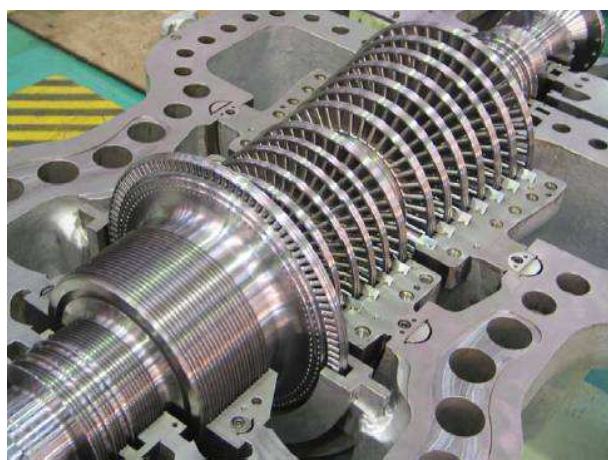


Figura 1.9 Detalhe interno de uma turbina a vapor de múltiplo estágio de reação.

A diferença básica entre turbinas de ação e reação se dá no ponto onde ocorre a expansão do vapor. Para turbinas de ação, a expansão se dá nos perfis móveis, ou seja, o vapor já sofreu a expansão referente à queda entálpica daquele estágio e passará pelas palhetas móveis, fazendo-as girar. É admissível até um grau de reação de 15 a 20 % nas palhetas móveis, ou seja, pode-se ocorrer uma expansão de 15 a 20% do total previsto de expansão nas palhetas móveis. Por sua vez, as turbinas de reação, como o próprio nome diz, permitem um grau maior de reação nos perfis móveis, sendo que a expansão se dá 50% nos perfis fixos e 50% nos perfis móveis. Maiores detalhes não se fazem necessários, por não fazerem parte do escopo desse trabalho. Portanto, a energia do vapor, transferida para um rotor girante é capaz de movimentar uma máquina, um compressor, um gerador elétrico ou uma hélice.

1.3 A IMPORTÂNCIA DAS TURBINAS A VAPOR

A geração de energia através de turbinas a vapor é um dos principais meios de obtenção de energia da atualidade. A figura 1. indica a matriz energética mundial, baseada em dados de 2007.

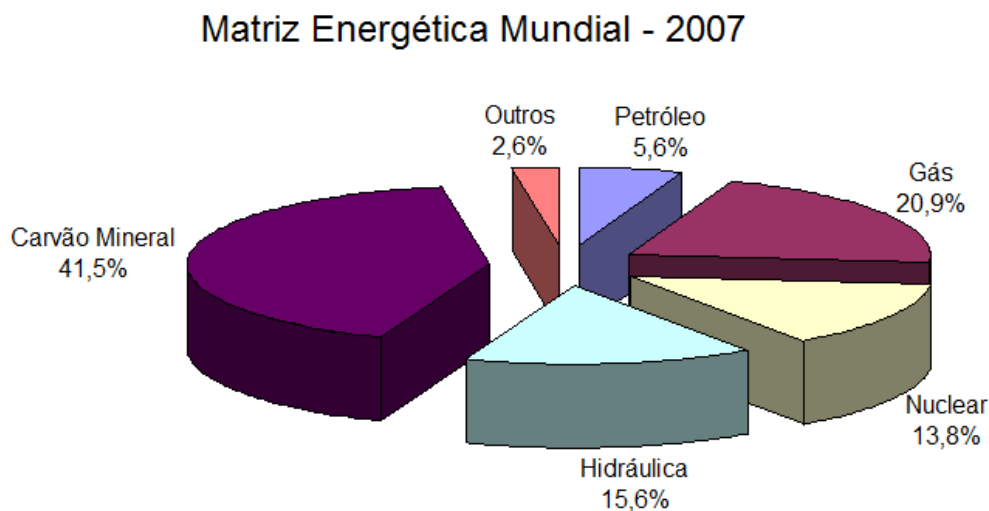


Figura 1.10 Gráfico da Matriz Energética Mundial [2].

Toda a produção de energia elétrica proveniente do carvão e de centrais atômicas é obtida através de turbinas a vapor. Apenas estas duas fontes de geração de energia já representam 55,3% da produção de energia elétrica no mundo. Ao analisarmos termoelétricas a gás, verificamos que estas necessitam de turbinas a vapor em um ciclo combinado para obter uma melhor eficiência. Um ciclo a gás Brayton atinge aproximadamente 38% de eficiência global. Por sua vez, um ciclo combinado, utilizando uma caldeira de recuperação dos gases superaquecidos do escape da turbina a gás para produzir vapor, acionando uma turbina a vapor em um ciclo Rankine faz com que a eficiência global da termoelétrica atinja 53% de eficiência global. Portanto, como as turbinas a vapor também estão presentes na geração de energia elétrica através do gás, petróleo e outros, pode-se afirmar que a produção de energia elétrica através de turbinas a vapor é superior a 60% de toda a produção de energia elétrica mundial.

Além disso, alternativas de produção de energia menos poluentes vêm recebendo maciços investimentos em pesquisa e desenvolvimento para se tornarem economicamente viáveis, como por exemplo, biomassa, usinas solares [3], usinas geotérmicas [3] e gaseificadores, todas baseadas em turbinas a vapor.

Com uma produção mundial de energia elétrica de 18.235 TWh (2005), é possível afirmar que, pelo menos, 10.900 TWh foram produzidos por turbinas a vapor, energia suficiente para suprir o Brasil de energia elétrica por 25 anos, considerando o consumo atual de 428,25 TWh (2008). Considerando um ganho de eficiência de 1% em turbinas a vapor, com preços contratuais médios de R\$ 140,00/MWh utilizados no Brasil, isto significa uma economia de R\$ 15 bilhões de reais (valor que pode ser muito superior pelo fato do Brasil ter uma matriz energética muito barata).

É possível afirmar então que o uso racional de turbinas a vapor possui um peso muito grande para o nosso futuro, pois é, e continuará sendo, por um longo tempo, a principal fonte de geração de energia elétrica do planeta.

1.4 A BUSCA DA EFICIÊNCIA EM TURBINAS A VAPOR

No desenvolvimento de turbinas a vapor, procura-se cada vez mais buscar o máximo de eficiência e melhores eficiências são conseguidas principalmente através de [4, 5]:

Minimização de Vazamentos

- É necessário reduzir ao máximo as perdas de vapor tanto para o ambiente externo quanto internamente. Dentro da turbina, é necessário fazer com que todo o vapor passe entre as palhetas. Para isso, é necessário um controle rigoroso quanto às folgas, que devem ser mínimas e a utilização de labirintos, que fazem com que o vapor sofra uma série de expansões e compressões, diminuindo sua fuga, como indicado na figura abaixo. Para evitar a fuga externa de vapor, é necessário recorrer também ao uso de labirintos, conforme mostrado na figura 1.11, mínimas folgas e gaxetas, principalmente nas hastes das válvulas e no rotor, quando este sai da carcaça para o ambiente externo.

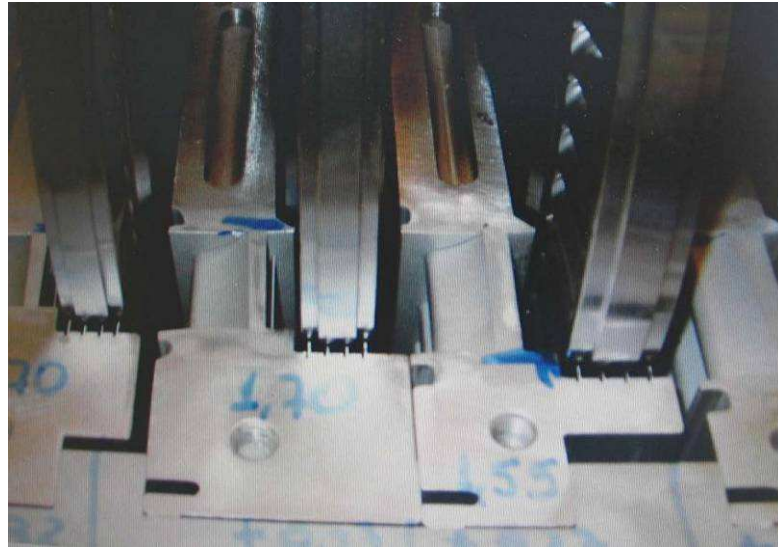


Figura 1.11 Detalhe de folgas de diafragmas e discos.

Otimização Aerodinâmica

- É necessário o desenvolvimento de perfis aerodinâmicos mais adequados para cada função, com o intuito de minimizar perdas de carga entre o vapor e as palhetas e a melhora no acabamento superficial para minimizar as perdas por atrito. A precisão dimensional é muito importante para garantir a máxima eficiência da turbina, pois os ângulos de entrada e saída de vapor das palhetas afetam diretamente a eficiência da turbina.



Figura 1.12 Detalhe de uma palheta de condensação.

Além da busca pela otimização da eficiência, existe a necessidade permanente de se garantir a integridade dos componentes para garantir a segurança do equipamento [6].

A válvula de fecho rápido é um exemplo claro dessa necessidade. Como sua função é a de bloqueio imediato do vapor caso ocorra alguma anomalia no funcionamento da turbina e a precisão geométrica é fundamental para que não ocorram vazamentos de vapor após o seu bloqueio, que pode fazer com que a turbina seja acelerada sem controle, podendo ter um fim catastrófico.

Portanto, é de fácil conclusão que tanto para a otimização da eficiência de turbinas a vapor quanto para a sua segurança, a precisão geométrica de seus componentes é fundamental.

Como uma turbina é um equipamento rotativo e que todos os seus internos estão em contato direto com vapor d'água e estão sujeitos a grandes solicitações mecânicas, desgaste, corrosão, erosão e altas temperaturas, é de vital importância o melhor entendimento do desgaste de seus componentes. Assim, para se obter um aumento na eficiência das turbinas, ou mesmo para assegurar uma ótima eficiência por um período de trabalho maior, deve-se dar uma grande atenção ao tipo de revestimento superficial que, através de uma maior resistência ao desgaste, irá garantir um melhor desempenho de seus componentes, garantindo sua geometria original por um período de tempo maior, prolongando a vida útil do equipamento.

A seguir, segue alguns exemplos de componentes de turbinas a vapor que sofreram desgaste.



Figura 1.13 Detalhe de palhetas com desgaste erosivo.



Figura 1.14 Detalhe de palheta de uma turbina de navio.



Figura 1.15 Detalhe de palhetas e disco com desgaste e corrosão.

É possível notar na figura 1.13 que o desgaste foi do tipo erosivo em regiões bem definidas da palheta. Já na figura 1.14, é um caso bastante comum de desgaste com corrosão de turbinas de navio. Erros na operação das caldeiras fazem com que água do mar seja bombeada para as caldeiras, que produzem vapor com um grande arraste de sal, causando corrosão e muito desgaste erosivo. A figura 1.15 ilustra uma grande corrosão nos discos e bastante desgaste abrasivo nas palhetas.

1.5 TIPOS DE DESGASTE

Basicamente, existem três tipos básicos de desgaste na superfície dos metais [7, 8], que são o desgaste abrasivo, o desgaste adesivo e o desgaste erosivo.

O desgaste abrasivo ocorre quando partículas duras ou protuberâncias são atritadas contra uma superfície sólida, provocando deslocamento ou remoção do material, conforme figura abaixo.

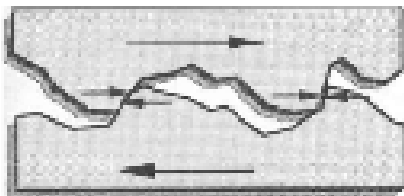


Figura 1.16 Detalhe de desgaste abrasivo.

O desgaste adesivo ocorre quando duas superfícies em contato sofrem deformação plástica localizada pelo atrito, ocorrendo uma soldagem local.

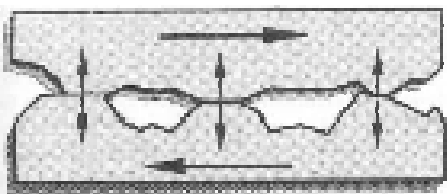


Figura 1.17 Detalhe de desgaste erosivo.

O desgaste erosivo ocorre quando partículas sólidas ou gotas líquidas, carregadas por um fluido (fluido multi-componente), colidem contra uma superfície sólida, gerando perda progressiva de material da superfície. Vários tipos de revestimento podem ser utilizados com o intuito de amenizar os efeitos de desgaste na superfície dos metais, que também podem ser combinados com corrosão e altas temperaturas, visto que, um fator que influi significativamente na resistência ao desgaste e na corrosão é a temperatura do meio, pois propicia uma maior energia para que ocorra a reação.

Portanto, é de fundamental importância a correta seleção e aplicação de revestimentos superficiais como forma de garantir altas eficiências, maior vida útil e a própria integridade estrutural destes equipamentos, que são a principal fonte de energia elétrica do planeta.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROCESSOS

A introdução de elementos de liga ao sistema binário Fe-C promove alterações nas transformações de fase, entre elas, a expansão ou contração dos campos de estabilidade da austenita ou da ferrita, aumento ou diminuição das temperaturas de início e fim de formação de martensita, deslocamento das curvas de transformação de resfriamento contínuo (CCT), alterando, por exemplo, a temperabilidade da liga, a formação de novas fases, etc [9].

O conhecimento dessas modificações é de fundamental importância para o entendimento da microestrutura e das características de tratamento térmico dos aços ligados, sendo assim possível correlacionar microestrutura e propriedades.

Ao adicionar cromo (Cr) ao sistema binário Fe-C, ocorrerá uma diminuição da extensão do campo de estabilidade da austenita [9, 10], junto com a formação de carbonetos complexos de elementos de liga. No sistema Fe-C-Cr, podem ser formados carbonetos complexos ligados ao cromo, que pode ser dissolvido na cementita, formando o carboneto $(Fe,Cr)_3C$ ou M_3C , ou formar mais dois tipos de carbonetos de cromo dissolvendo ferro simultaneamente, como: $(Cr,Fe)_{23}C_6$ e $(Cr,Fe)_7C_3$ ou $M_{23}C_6$ e M_7C_3 , onde M pode ser cromo, ferro ou outro elemento de liga formador de carboneto presente na composição da liga em menor concentração [11].

Os aços inoxidáveis martensíticos são essencialmente ligas Fe-Cr-C que contém normalmente teor de cromo entre 12 e 18% e teor de carbono entre 0,1 e 0,5%, sendo que a passivação causada pelo filme de óxido de cromo na superfície do metal só é obtida completamente com teor de cromo igual ou superior a 12%. São ligas de elevada temperabilidade, podendo apresentar

estrutura martensítica em peças grandes, mesmo com taxa de resfriamento moderada [12]. Normalmente são utilizados no estado temperado e revenido e possuem resistência à corrosão satisfatória em meios de baixa agressividade.

Os aços inoxidáveis martensíticos são amplamente utilizados em aplicações de cutelaria, moldes para injeção de polímeros e componentes mecânicos, pois combinam elevada resistência mecânica com uma melhor resistência à corrosão [13]. Entretanto, baixa resistência ao desgaste e comportamento tribológico pobre limitam seu uso em diversas aplicações [14].

Há um crescente interesse em se melhorar as propriedades superficiais por meio de modificações superficiais, melhorando o desempenho desses materiais para propriedades tribológicas e dureza superficial [15]. Os principais tipos de endurecimentos superficiais podem ser divididos em dois grupos, que são os tratamentos de superfície e os tratamentos de deposição ou revestimento. Os tratamentos de superfície podem ser subdivididos em tratamentos térmicos (que pode ser através de aquecimento por chama, por indução, a laser, por feixe de elétrons e por plasma), tratamentos termoquímicos, baseados na difusão atômica (que pode ser através da cementação, nitretação, carbonitretação, nitrocementação, boretação e difusão de titânio-carbono), tratamentos químicos (que pode ser a cromação eletrolítica, ataque químico e a oxidação, que remove ou muda a composição da superfície por reações químicas), tratamentos mecânicos (que pode ser através de jateamento com areia ou granalha de aço para promover o endurecimento da superfície por encruamento e a prensagem) e o tratamento de implantação iônica, quando a superfície é modificada pela implantação de íons de alta energia em camadas superficiais do substrato.

Os tratamentos de deposição ou revestimento podem ser subdivididos em tratamentos por aspersão térmica (onde uma chama de plasma ou arco elétrico é usada para fundir um pó ou um fio, e gotas do material fundido são aspergidas sobre a superfície do substrato que se deseja revestir), tratamentos

químicos ou eletroquímicos (através de uma solução aquosa ou banho de sais), tratamentos de deposição por processos de soldagem (os principais processos são o oxiacetileno, TIG, MIG, Arco Submerso, entre outros), tratamentos por deposição física de vapor – PVD (quando um fluxo de vapor é criado por um processo físico de evaporação, *Sputtering*, feixe de elétrons ou remoção por laser) e tratamentos por deposição química de vapor – CVD (processo que se dá através de uma reação das espécies no estado de vapor, com as espécies da superfície do substrato, produzindo o revestimento).

Segue um breve resumo dos processos de modificação superficial que foram tratados na presente dissertação.

2.1.1 NITRETAÇÃO

Nitretação é nome genérico dado às técnicas nas quais se introduz nitrogênio na superfície de um material metálico, com o objetivo de se obter superfícies com excelente resistência à corrosão (corrosão localizada, corrosão sob tensão e corrosão intergranular), resistência ao desgaste (erosão, cavitação e deslizamento), resistência mecânica (tração, fluência e fadiga) e dureza superficial elevada (mantendo a ductilidade e a tenacidade do núcleo) [16, 17].

Historicamente, o desenvolvimento do processo de endurecimento superficial pela introdução de nitrogênio por difusão no estado sólido é creditado a Adolph Machlet, que depositou a primeira patente em 1908, reconhecida em 24 de junho de 1913. Adolph Fry, em 1921, depositou efetivamente a primeira patente de um processo de endurecimento superficial denominado de nitretação, na qual descreve o processo de nitretação gasosa como um meio de endurecimento superficial em temperaturas próximas a 580°C no campo monofásico da ferrita, gerando superfícies nitretadas com as características conhecidas até hoje [15].

Para um melhor entendimento das fases formadas no processo de nitretação, é necessário conhecer o diagrama de fases ferro-nitrogênio, conforme figura 2.1. Pode-se verificar (figura 2.1) que a solubilidade máxima do nitrogênio na ferrita (α) é da ordem de 0,1% em peso. Para teores de nitrogênio superiores a este limite de solubilidade, ocorrerá a precipitação de compostos intermetálicos (nitretos) [18].

A microestrutura típica da camada nitretada é constituída por uma camada de nitretos na superfície mais externa (camada branca) com espessura de 5 μ m a 10 μ m e formada pelos nitretos γ' (Fe_4N) e / ou ϵ (Fe_{2-3}N) [18]. Essa camada é seguida logo abaixo por uma região de maior profundidade denominada zona de difusão, na qual ocorre a precipitação fina e homogênea de nitretos que promovam um forte endurecimento do metal base, baseando-se daí a melhora em suas propriedades mecânicas.

A fase γ' (Fe_4N) possui estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), com o nitrogênio ocupando o centro desta estrutura, e uma porcentagem em massa de nitrogênio que varia de 5,7 a 5,9%, conforme verificado no diagrama Fe-N abaixo, com parâmetro de rede de 3,797 \AA [19, 20, 21]. O parâmetro de rede da fase γ' é maior que o parâmetro de rede de um ferro CFC (γ) pelo fato do átomo de nitrogênio deformar a estrutura.

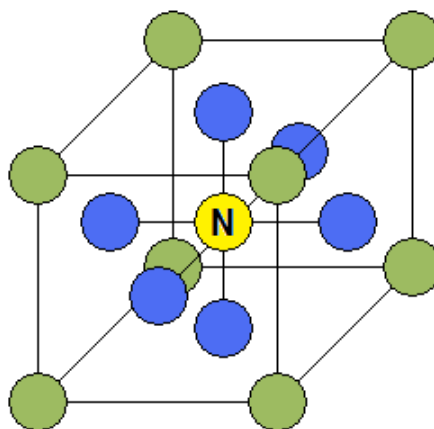


Figura 2.1 Estrutura cristalina CFC com nitrogênio no centro da célula unitária.

Para teores acima de 6,1% de nitrogênio em massa, ocorre a precipitação da fase ϵ (Fe_{2-3}N), que possui uma estrutura cristalina hexagonal compacta com os nitrogênios ocupando os interstícios octaédricos e parâmetro de rede de 2,764 Å [19, 21, 22].

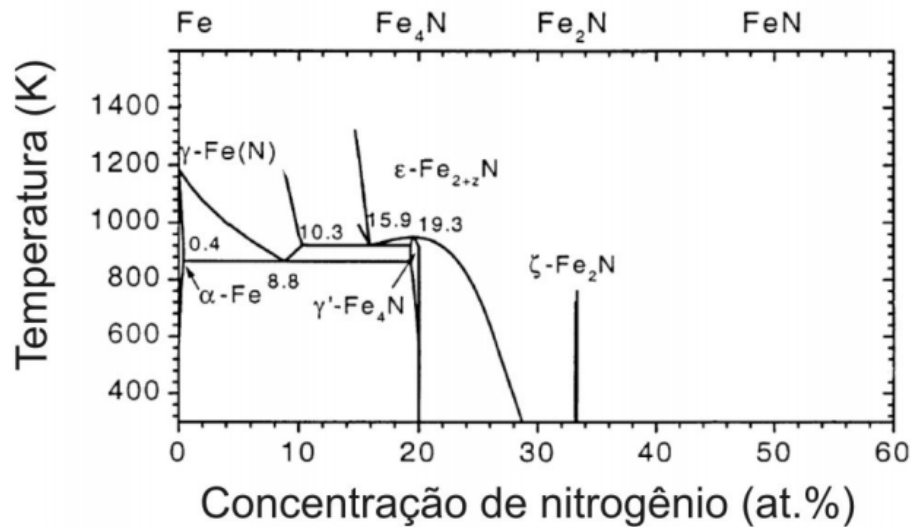


Figura 2.2 Diagrama Fe-N [23].

Entretanto, o diagrama Fe-N não é suficiente para descrever o equilíbrio entre as fases durante o tratamento de nitretação [18], pois possui uma restrição termodinâmica de um balanço de massa [24]. A condição de equilíbrio do sistema sólido/gás na nitretação deve ser também analisada em função do potencial de nitretação, através do diagrama de Lehrer (figura 2.2), que utiliza como variável a pressão parcial de nitrogênio, ou potencial de nitretação, representando de forma eficiente a influência da fugacidade do N_2 e da temperatura sobre as fases do sistema. Nas temperaturas usuais de nitretação (linha tracejada da figura 2.2), o equilíbrio de fases depende do potencial de nitrogênio, de forma que um aumento na pressão parcial de nitrogênio ou da atividade do nitrogênio dissolvido desloca o equilíbrio de Fe- α para nitreto tipo γ' e de nitreto γ' para de nitreto tipo ϵ .

Este diagrama (figura 2.2) é a forma mais correta para se representar processos onde o fornecimento de massa pela atmosfera está limitado apenas pela existência de potencial químico do nitrogênio dissolvido entre a atmosfera e as diferentes fases condensadas.

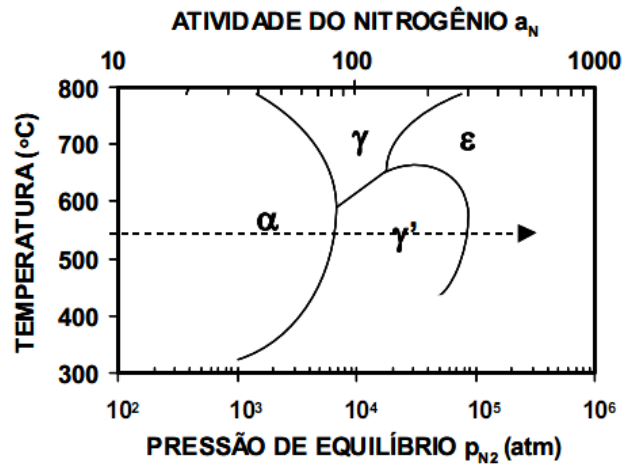


Figura 2.3 Diagrama de Lehrer [18].

A nitretação é a principal técnica aplicada quando se deseja um aumento superficial de dureza com uma mínima alteração da geometria. É um tratamento termoquímico superficial onde o nitrogênio é introduzido na fase α (ferrita) em temperaturas entre 500 e 590°C através da difusão [18]. Com isso, não ocorrem mudanças de fase durante o resfriamento do aço até a temperatura ambiente, visto que é feita abaixo do campo austenítico e não é necessário um tratamento de têmpera subsequente para aumento de dureza. Porém, ainda assim, por constituir um processo realizado a temperaturas elevadas, pode interferir na microestrutura original do metal base e, conseqüentemente, em suas propriedades mecânicas.

A substituição de carbono por nitrogênio em aços inoxidáveis melhora a resistência à corrosão e possibilita a obtenção de materiais de elevado limite de escoamento, porém tenazes. As diferenças nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão apresentadas pelos aços inoxidáveis ligados com carbono ou com nitrogênio estão associadas às diferenças na configuração

eletrônica da rede cristalina, à distribuição e mobilidade das discordâncias e à distribuição atômica na solução sólida [25, 26].

A nitretação pode se dividir em:

2.1.1.1 NITRETAÇÃO GASOSA

A nitretação gasosa é o processo mais clássico de nitretação [25, 26]. O meio nitretante é gasoso e é composto basicamente por amônia (NH_3) e a reação global do processo é dada por:



A amônia, em contato com o aço, se dissocia liberando nitrogênio atômico, que pode ser absorvido pelo aço e dissolvido intersticialmente na ferrita. O estado estacionário é atingido quando a taxa de adsorção de nitrogênio iguala-se a taxa de N_2 e NH_3 que desorvem da superfície. Isso significa que a reação alcançou o equilíbrio [26].

Quando a superfície do aço atinge um determinado nível de saturação, nitretos são formados através de um mecanismo de nucleação e crescimento, necessitando de um tempo mais longo de incubação (10 a 100 horas). As camadas obtidas variam de 0,05 a 0,5 mm, podendo chegar até a 0,8 mm, com tempos mais longos de exposição.

A temperatura para a nitretação gasosa varia entre 495 e 565 °C. Com base na variação da energia livre padrão de Gibbs, ΔG° , e na constante de equilíbrio, K , à pressão de uma atmosfera, pode-se dizer que a dissociação da amônia é espontânea e quase completa nessa faixa de temperatura [27]. Esse é o processo que apresenta o maior crescimento do material.

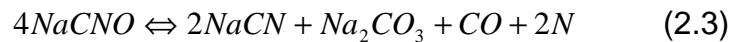
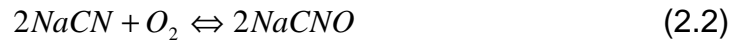
Existem duas práticas de nitretação gasosa, conhecidas como nitretação de estágio único e nitretação de duplo estágio. A nitretação de estágio único consiste no tratamento dos componentes em temperaturas que variam de 495°C a 525°C, formando uma camada dura e frágil de nitretos na superfície, denominada camada branca. Esse processo também é conhecido por Nitretação de Ciclo Curto, ou nitrocarburação, que consiste em utilizar traços de CO₂ para melhorar a dissociação de amônia sobre a peça, diminuindo assim o tempo de ciclo de nitretação [22].

A nitretação de duplo estágio, ou processo Floe tem por objetivo reduzir a espessura de camada branca formada no primeiro estágio. Neste processo, os componentes são mantidos no forno em temperaturas entre 495°C e 525°C, com 25 a 30% de dissociação de amônia (NH₃) - 1º estágio. A seguir, aumenta-se a temperatura entre 540 e 560°C, com 75 a 80% de dissociação de amônia pelo tempo necessário para se atingir a espessura de nitretação desejada. O processo gasoso é recomendado para camadas mais espessas e aplicações em que a camada branca não é desejada, pois oferece a opção de nitretação de duplo estágio.

2.1.1.2 NITRETAÇÃO LÍQUIDA

Nitretação líquida é uma denominação genérica para diversos processos à base de sais fundidos à base de cianeto a temperaturas entre 510 e 580°C, que são baseados na difusão de nitrogênio e carbono para o interior da peça [22]. Esses banhos de sais fundidos são normalmente compostos por cianeto de sódio ou potássio (30 a 40%), carbonato de sódio ou potássio e cloreto de sódio ou potássio.

A dissociação do cianeto se dá da seguinte forma:



Nessa temperatura não ocorre a reação de cementação, ocorrendo, portanto, apenas a adição de nitrogênio ao aço.

A nitretação líquida produz uma camada nitretada menos espessa comparada com a nitretação gasosa e com possibilidade de se encontrar poros; possui um rendimento maior se comparado com a nitretação gasosa, sendo que o tempo de exposição varia de 1 a 4 horas, podendo chegar a 24 horas. Um grande inconveniente desse processo é que, devido à presença de cianetos de sódio e potássio, o seu armazenamento, manuseio e descarte devem ser muito criteriosos devido à sua alta toxicidade.

2.1.2 BORETAÇÃO (BORETO DE FERRO)

A boretação é um processo de endurecimento superficial termoquímico no qual átomos de boro são difundidos na superfície metálica, reagindo com o metal base, formando filmes endurecidos de boreto de elementos do substrato [27]. É um processo que pertence à família de processos de difusão termoquímica, entre os quais estão a nitretação, cementação, etc. Meios sólido, líquido, gasoso, leito fluidizado ou plasma podem servir de meio de difusão para o boro [28]. O meio gasoso, especialmente, oferece diversas vantagens técnicas para a aplicação, sendo aplicado com sucesso na nitretação, cementação, etc. Atualmente, diversas técnicas de boretação são utilizadas, todas em meio sólido, normalmente proveniente de um sólido granulado ou pasta, constituído por carboneto de boro (B_4C) e um ativador, que pode ser o fluoreto duplo de boro e potássio, sendo que o composto granulado fornece o metal enquanto o ativador acelera a formação da camada superficial.

Quando tolerâncias dimensionais tiverem que ser mantidas, as peças que forem sofrer boretção deverão ter seu dimensional reduzido, pois esse processo aumentará de 20 a 30% (referente a espessura da camada boretada) o dimensional da peça, ou seja, se é desejável obter uma camada de 0,1 mm, ocorrerá um aumento entre 0,02 e 0,03 mm no dimensional da peça.

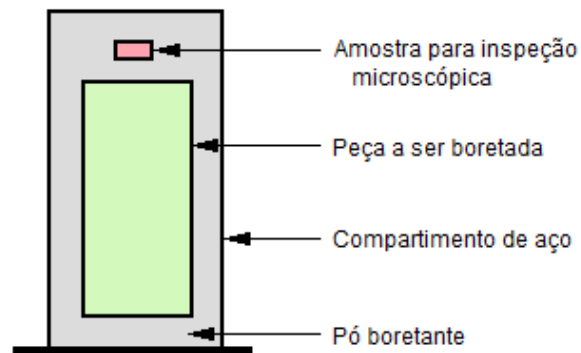


Figura 2.4 Esquema de um compartimento de aço para boretção.

A superfície a ser boretada deverá ser recoberta com uma camada de 10 a 15 mm do pó boretante. Deve-se garantir uma boa compactação do pó através de vibração ou batendo no compartimento de aço. As áreas da peça que não serão boretadas deverão ser devidamente protegidas por um agente protetor.

Para dar início ao processo, os compartimentos de aço devem ser colocados em uma caixa para aquecimento.

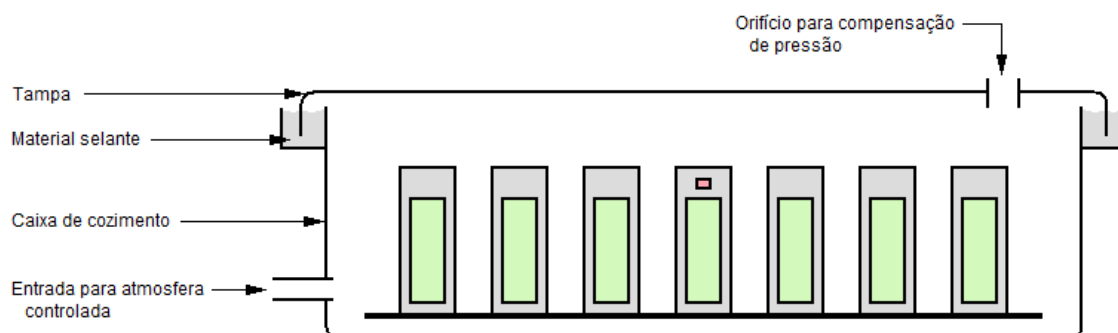


Figura 2.5 Esquema de uma caixa para cozimento.

A caixa para aquecimento é posta no forno pré-aquecido à temperatura de boretação.

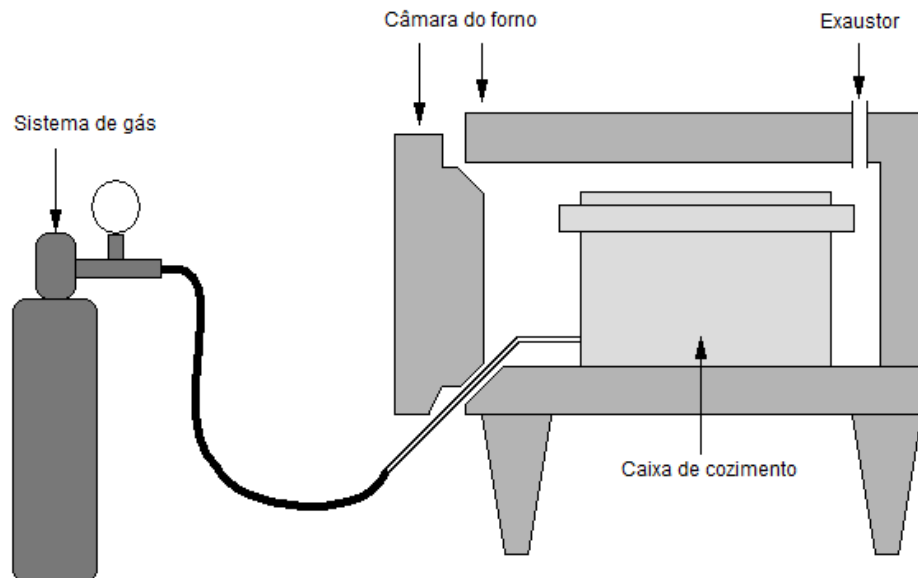


Figura 2.6 Instalação de um processo de boretação.

Para assegurar um aquecimento uniforme e homogêneo de todas as peças, a caixa de cozimento não deve exceder 60% do tamanho da câmara do forno. O processo é realizado a uma temperatura que varia entre 800°C e 1050°C, sendo que a mais comum é a de 900°C. Portanto, tratamentos térmicos, como o de endurecimento, não devem ser feitos antes da boretação, já que a boretação remove seus resultados. Em alguns casos, recomenda-se que as peças sejam temperadas e revenidas após o processo de boretação.

Uma grande variedade de fornos pode acomodar o processo de boretação, sendo que os principais são fornos de câmara, retorta e contínuo. Quando são utilizados fornos de câmara, a caixa de cozimento deve ser preenchida com uma atmosfera protetiva de gás. O gás protetivo pode ser argônio puro, nitrogênio puro, uma mistura de hidrogênio com argônio ou nitrogênio ou, em alguns casos, hidrogênio.

Vale ressaltar que os compostos de oxigênio afetam a boretção, por isso, gases contendo monóxido de carbono devem ser evitados. A temperatura e o tempo variam em função do material a ser boretado e a espessura da camada que se deseja. Após o processo, o fluxo do gás protetivo deve ser mantido até que a retorta esfrie até 300°C.

2.1.3 ASPERSÃO TÉRMICA DE CARBONETO DE TUNGSTÊNIO

O principal meio de deposição de carboneto de tungstênio em superfícies metálicas se dá através da aspensão térmica. Aspensão térmica é uma tecnologia que abrange um grupo de processos nos quais materiais metálicos ou não, finamente divididos, são depositados em uma condição fundida ou semifundida [29], sobre um substrato, formando um revestimento com características especiais, conferindo proteção de natureza mecânica (desgaste), química (corrosão) e física (calor e eletricidade), conforme figura 2.6. As variações básicas dos processos de aspensão térmica ocorrem nos materiais de aspensão utilizados, no tipo de energia utilizada para aquecer ou fundir estes materiais e no método de propulsão das partículas aspergidas para o substrato. Em geral, materiais apropriados para uso na aspensão térmica são estáveis em temperaturas elevadas. Por outro lado, materiais que se dissociam ou decompõem tendem a ser inadequados. Assim, a grande maioria dos metais, ligas, materiais intermetálicos, materiais cerâmicos e alguns polímeros podem ser utilizados como matéria-prima em pelo menos um dos processos de aspensão térmica.

Aspensão Térmica é o processo através do qual ocorre o aquecimento de um consumível na forma de pó ou arame dentro de uma pistola. O material aquecido é atomizado e acelerado através de um fluxo de gases quentes e projetado com alta velocidade contra um substrato devidamente preparado.

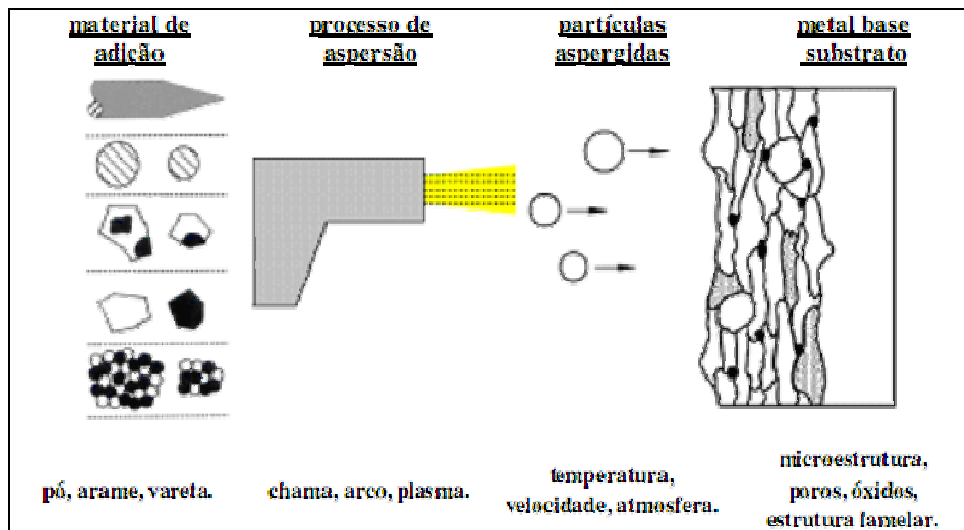


Figura 2.7 Representação esquemática de deposição por aspersão térmica.



Figura 2.8 Exemplo de uma aplicação por aspersão térmica [30].

O impacto das partículas contra o substrato provoca um resfriamento brusco, solidificando o material aspergido e formando uma camada de depósito. Estas camadas são constituídas de pequenas partículas achatadas em direção paralela ao substrato, com estrutura lamelar contendo inclusões de óxidos, vazios e porosidade.

Quanto maior a velocidade e o peso específico do material a ser depositado, mais densa, compacta e aderente será a camada, sendo que metais aspergidos termicamente são, em geral, mais duros que os metais que os originam, devido principalmente às inclusões de óxidos formadas durante o processo de aspersão. Eles também são menos dúcteis devido à porosidade e dureza associadas ao processo.

Os principais processos de deposição de revestimentos por aspersão térmica, de acordo com o meio de aquecimento associado à forma de apresentação do material de adição empregado são [30]:

- HVOF** - High Velocity Oxy-Fuel flame spraying (aspersão a chama oxigênio-combustível de alta velocidade com material de adição na forma de pó);
- FS** - Flame Spraying (aspersão a chama oxi-gás com material de adição na forma de pó ou arame);
- D-gun** - Detonation-Gun spraying (aspersão por detonação);
- HVCW** - High Velocity Combustion Wire flame spraying (aspersão a chama de alta velocidade com material de adição na forma de arame);
- PS** - Plasma Spraying (aspersão a plasma);
- AS** - Arc Spraying (aspersão a arco elétrico);
- LS** - Laser Spraying (aspersão a laser);
- CS** - Cold Spraying (aspersão a frio).

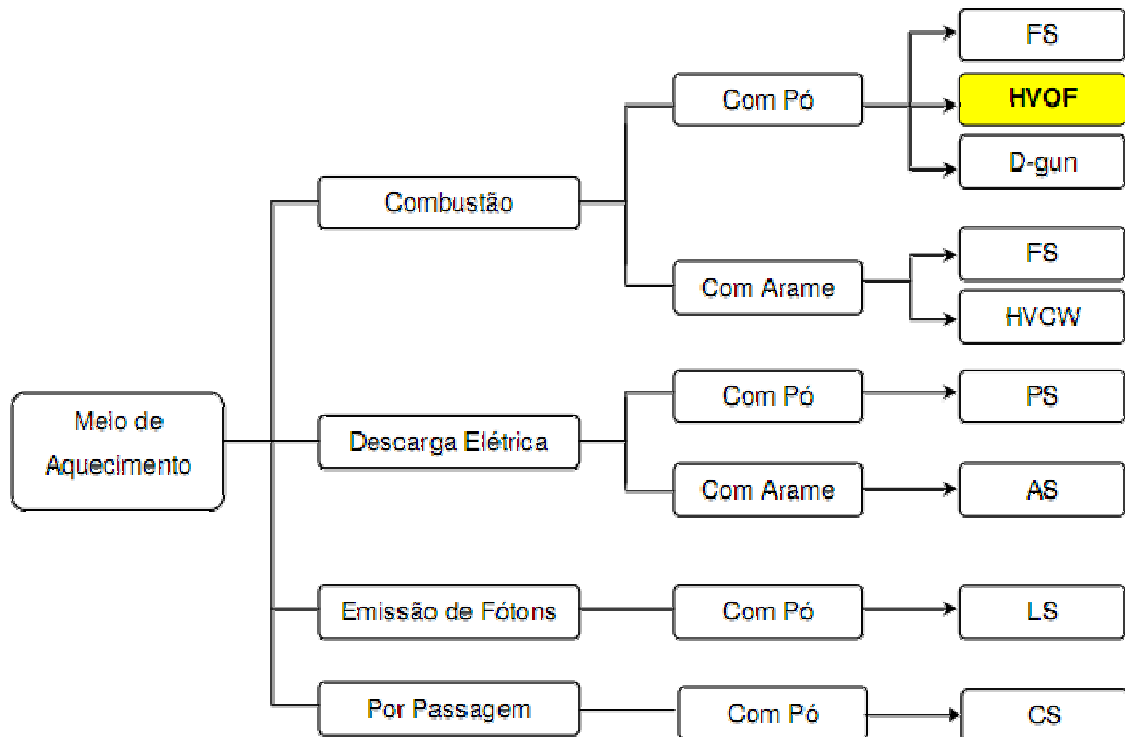


Figura 2.9 Fluxograma dos principais tipos de aspensão térmica [30].

A técnica utilizada nesse trabalho foi a HVOF (High Velocity Oxy-Fuel ou Aspensão Térmica a Chama Oxidocombustível de Alta Velocidade). Nos sistemas HVOF, o material de adição a ser processado está na forma de pó, que é transferido de forma concêntrica ao bico da pistola junto com nitrogênio para uma câmara de combustão e é queimado com oxigênio a alta pressão, com um combustível que pode ser acetileno, querosene, propano, propileno, hidrogênio e metilacetileno-propadieno (MAP), sendo atomizado e gerando um jato de exaustão de alta velocidade.

A variável que determina a temperatura alcançada pela chama é a razão de vazão de oxigênio/gás combustível. O pó não funde devido ao curto intervalo de tempo que estas partículas ficam na fonte de calor, sendo elas apenas aquecidas, permitindo assim um aumento significativo de sua energia cinética.

Os gases de combustão fluem através de um bocal tipo venturi para fora da pistola a velocidades supersônicas, que variam de 1200 a 5000 m/s. A câmara de combustão e o bocal são resfriados a água.

A primeira pistola HVOF ("Jet Kote") foi desenvolvida no início dos anos 80 pelo engenheiro americano J. A. Browning, cujo objetivo principal era aumentar a energia cinética da chama. Tal fato era conseguido ao aumentar consideravelmente a pressão e a vazão de gases de combustão gerando assim, um jato de gases de combustão de altíssima velocidade capazes de conduzirem o material até o substrato nas velocidades necessárias para obterem-se revestimentos de alta densidade, baixa porosidade e elevada adesão ao substrato [31]. Os combustíveis usuais são acetileno, querosene, propano, propileno, hidrogênio e metilacetileno-propadieno (MAP).

2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.2.1 MICROSCOPIA ÓPTICA DE MATERIAIS (MO)

As propriedades físicas e mecânicas dos aços são fortemente influenciadas pelas suas microestruturas. Advém daí a fundamental necessidade da realização do exame metalográfico para a perfeita análise e compreensão de tais propriedades [32].

A microscopia óptica possibilita o aumento de imagens para níveis onde o olho humano não obteria resolução adequada. A luz, após incidir sobre determinada amostra, passa por um conjunto de lentes, de forma a garantir que ocorra uma ampliação da imagem com uma focalização perfeita. O poder de resolução é a capacidade de distinguir dois pontos muito próximos um do outro, ou seja, quanto menor a resolução, maior será o detalhe estrutural que pode ser analisado pelo microscópio óptico com nitidez.

A equação física para se definir a resolução ótica do microscópio ótico é a seguinte [32]:

$$R = \frac{0,61 \times \lambda}{N.A.} \quad (2.4)$$

Onde:

- R: É a resolução do sistema ótico;
- λ : É o comprimento de onda da fonte de luz utilizada no sistema ótico;
- N.A.: É a abertura numérica da lente objetiva e está diretamente associada com a qualidade da lente utilizada na ocular e na objetiva.

A máxima resolução de um microscópio ótico é conseguida da seguinte forma:

Luz Utilizada: Verde ($\lambda = 400 \text{ nm}$);

N.A.: 1,6.

Logo,

$$R = \frac{0,61 \times \lambda}{N.A.} = \frac{0,61 \times 400}{1,6} = \frac{244}{1,6} = 152,5 \text{ nm} \quad (2.5)$$

Se comparado à resolução do olho humano, que é de 0,1 a 0,2 mm, a microscopia ótica se mostra como uma ferramenta metalográfica indispensável. A inserção de filtros altera levemente o valor do comprimento de onda diminuindo a resolução. Assim frequentemente utilizam-se os filtros com o intuito de melhorar a nitidez da imagem da estrutura observada.

2.2.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, como ciência e engenharia de materiais, engenharia metalúrgica, química, de minas, geociências, etc.

Os raios X são produzidos pela desaceleração de elétrons de alta energia ou pelas transições eletrônicas dos elétrons nos orbitais internos dos átomos [33]. A faixa de comprimentos de onda dos raios X vai de aproximadamente 10^{-15} a 10^{-8} m [34]. Quando um feixe de raios X incide sobre a superfície de um material, conforme indicado na figura abaixo, parte do feixe é espalhada elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente) da superfície do material. A parte não espalhada do feixe penetra na segunda camada de átomos, onde novamente uma parte é espalhada e o restante passa à terceira camada. O efeito cumulativo desse espalhamento dos centros espaçados ordenadamente é a difração.

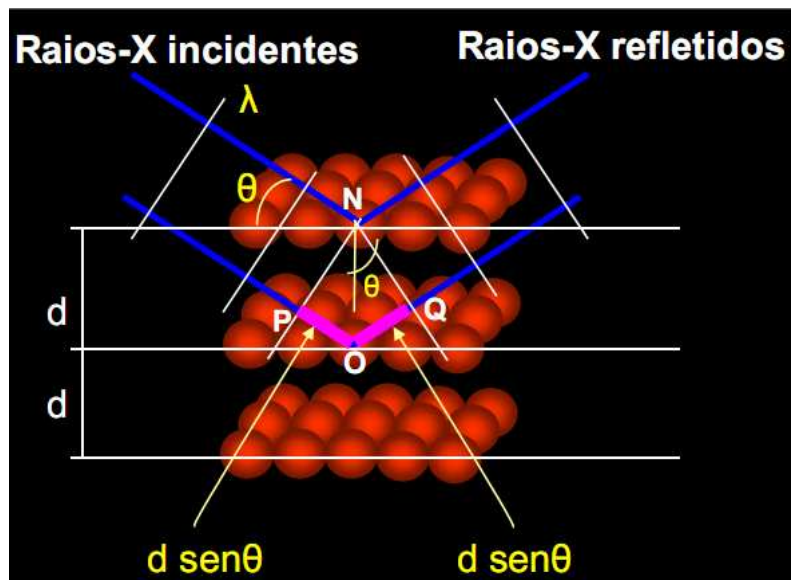


Figura 2.10 Difração de um feixe de raios X através de um cristal.

Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e re-emitida. Cada elétron atua, portanto, como centro de emissão de raios X. Se os átomos que geram esse espalhamento estiverem arranjados de maneira ordenada, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração dos raios X podem ser observados em vários ângulos. Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X (interferência construtiva ou numa mesma fase) vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento da onda da radiação incidente.

Em 1912, W.L. Bragg estudou o espalhamento coerente de raios X pelos cristais. No espalhamento coerente, a onda espalhada tem uma direção definida, a mesma fase e a mesma energia em relação à onda incidente, pois trata-se de uma colisão elástica. Para que haja uma interferência construtiva das ondas espalhadas, para um ângulo de incidência θ , um comprimento de onda λ e um espaçamento interplanar d , a condição é [33]:

$$n \times \lambda = 2 \times d \times \sin \theta \quad (2.6)$$

Onde:

n = Número inteiro (ordem de difração);

λ = Comprimento de onda de radiação incidente;

d = Distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índices de Miller) da estrutura cristalina;

θ = Ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

A equação acima é conhecida como Lei de Bragg e é de importância fundamental na caracterização estrutural de materiais por DRX.

Adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para este trabalho, a espessura da camada endurecida foi fixada em 0,1 mm. O intuito desta solicitação foi ter um parâmetro mínimo de comparação entre os diferentes processos.

Para este trabalho, foram selecionadas cinco (5) barras de aço inoxidável martensítico AISI 410, com 10 mm de altura, 20 mm de largura e 250 mm de comprimento. Estas barras já haviam sido cortadas e estavam prontas para o envio ao centro de usinagem, para a confecção de palhetas de turbinas a vapor, sendo que sua composição química está indicada na tabela abaixo.

Tabela 3.1 Composição química da amostra

% C	% Cr	% Mn	% Si	% P	% S	% Ni	% Mo	% Nb
0,11	12,9	0,34	0,46	0,03	0,0074	0,50	0,11	0,03

Processo de Fusão: Forno elétrico a arco;
 Linha de Produto: Laminado;
 Tratamento Térmico: Temperado e revenido;
 Dureza: 239 HB (conf. ASTM A370);

Esses dados estão em conformidade com o certificado nº 425516, lote nº 1174488 emitido pela Villares Metals.

Após selecionar as cinco amostras, uma amostra foi separada e identificada para não receber nenhum tipo de tratamento superficial. Portanto, esta amostra possui apenas têmpera e revenimento proveniente do fornecedor Villares.

As outras quatro amostras foram enviadas para receber algum tipo de modificação superficial em fornecedores qualificados nos processos que se seguem.

Uma das amostras recebeu nitretação líquida, em um banho de sais fundidos à temperatura de 540° C por aproximadamente 4 horas.

Outra amostra recebeu nitretação gasosa de duplo estágio, sendo que o primeiro estágio foi de aproximadamente 8 horas a 525°C, com uma atmosfera de aproximadamente 25% de dissociação de NH₃, e o segundo estágio foi a 560°C por aproximadamente 32 horas, com uma dissociação de aproximadamente 75% de NH₃.

A amostra seguinte recebeu uma camada de carboneto de tungstênio em uma de suas faces, após receber um jateamento, para melhorar a aderência da camada depositada ao metal base.

A última amostra, por não possuir fornecedor nacional qualificado neste processo, foi enviada à Bortec, na Alemanha, onde recebeu o processo de boretação em meio sólido, por 4 horas, em atmosfera de argônio.

É importante ressaltar que, neste trabalho, o processo de modificação superficial não foi acompanhado. Os processos escolhidos são todos usuais de mercado (exceto o processo de boretação que não é muito difundido no mercado nacional), sendo que todos os parâmetros exigidos foram os mesmos para se confeccionar palhetas e hastes de válvulas.

Após as amostras retornarem dos fornecedores destes processos de modificação superficial, estas foram caracterizadas através de microscopia óptica de materiais, microdureza superficial e difratometria de raios X.

A microscopia óptica de materiais (MO) foi selecionada como uma das formas de caracterização pois é uma excelente ferramenta para medir a espessura da camada superficial modificada, bem como dar um panorama geral sobre as possíveis alterações microestruturais que cada processo pode imprimir ao metal base.

Já a microdureza superficial fornece informações específicas sobre a dureza de cada revestimento e, em conjunto com a medição de espessura feita pela microscopia ótica de materiais, pode fornecer informações sobre a possível vida útil e aplicações para cada revestimento.

Com todas essas informações, foi feita uma análise comparativa entre todos os métodos, sendo associado cada método às suas possíveis aplicações, e interrelacionadas as aplicações onde pode haver competição entre os métodos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MICROSCOPIA ÓPTICA DE MATERIAIS

Todos os ensaios de MO foram realizados por um microscópio Leitz Laborlux 12ME S - Leica. Todas as amostras foram embutidas com baquelite e atacadas com Reagente de Vilella por 30 segundos.

4.1.1 AMOSTRA TEMPERADA E REVENIDA

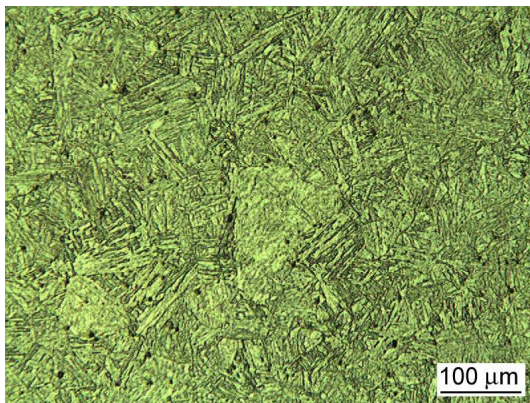


Figura 4.1 Micrografia da amostra de AISI 410 temperada e revenida

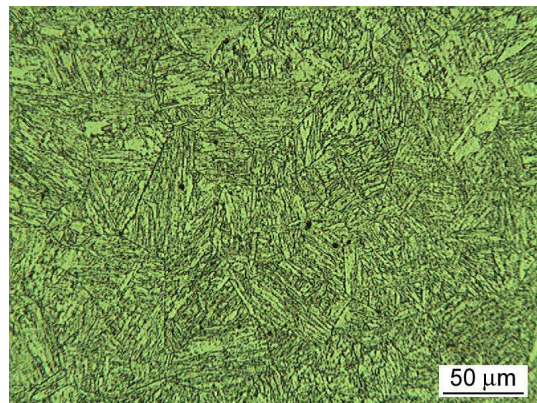


Figura 4.2 Micrografia da amostra de AISI 410 temperada e revenida

Através destas metalografias mostradas acima, é possível verificar uma estrutura predominantemente martensítica. Esta é a estrutura esperada, visto que este material é um aço inox martensítico AISI 410, que sofreu têmpera e revenimento.

4.1.2 NITRETAÇÃO LÍQUIDA

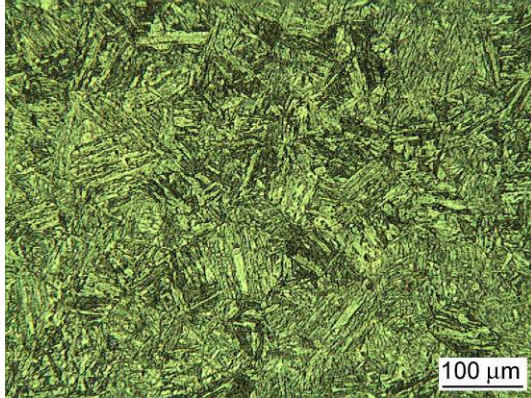


Figura 4.3 Micrografia do núcleo da amostra do aço AISI 410 submetido à nitretação líquida

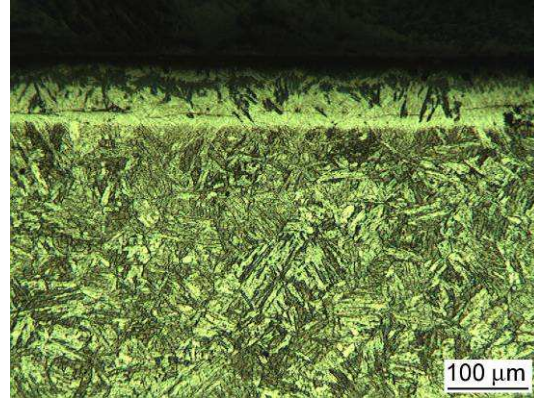


Figura 4.4 Micrografia da camada superficial da amostra do aço AISI 410 submetido à nitretação líquida

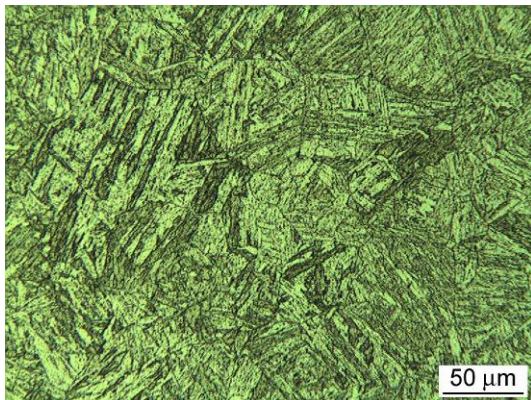


Figura 4.5 Micrografia do núcleo da amostra do aço AISI 410 submetido à nitretação líquida

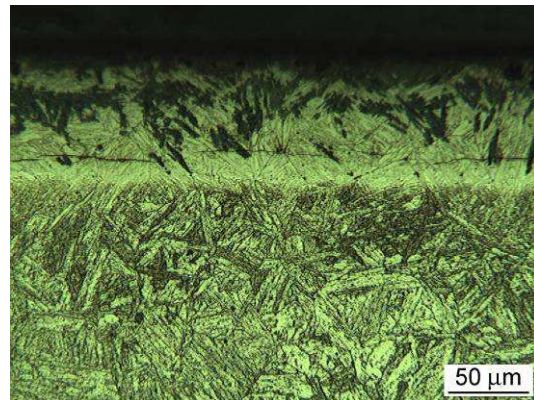


Figura 4.6 Micrografia da camada superficial da amostra do aço AISI 410 submetido à nitretação líquida

É possível verificar, conforme figuras 4.3 e 4.5, que o núcleo da amostra não foi afetado de forma significativa, mantendo uma estrutura martensítica semelhante à da amostra temperada e revenida (figuras 4.1 e 4.2). Esta

observação já era esperada, pois o aço inoxidável AISI 410 é um aço martensítico. Como a amostra já vinha temperada e revenida, apresentando uma estrutura martensítica, seria improvável obter outro tipo de estrutura com esta aplicação.

É possível verificar claramente, através destas micrografias, a camada nitretada das amostras, conforme figuras 4.4 e 4.6. A camada nitretada possui bastante homogeneidade em sua espessura, sendo que sua espessura é de 0,075 mm, valor esse inferior ao 0,1 mm solicitado para a empresa que fez esta nitretação.

Através das figuras 4.4 e 4.6, também é possível notar regiões bastante escurecidas em toda a camada nitretada. Estas regiões escurecidas são nitreto de cromo (CrN), que é uma estrutura que não se deseja obter. Esta conclusão foi possível após a caracterização por difratometria de raios X, que indicou a presença desta fase na camada nitretada.

4.1.3 NITRETAÇÃO GASOSA

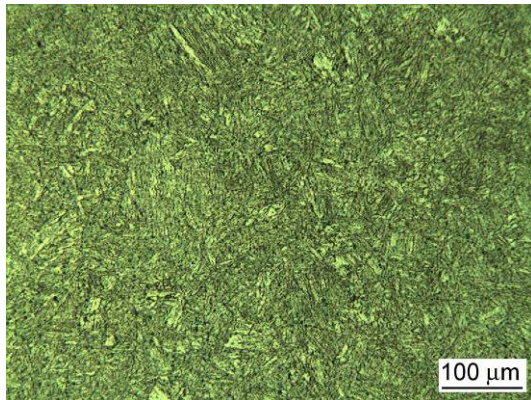


Figura 4.7 Micrografia do núcleo da amostra do aço AISI 410 submetido à nitretação gasosa

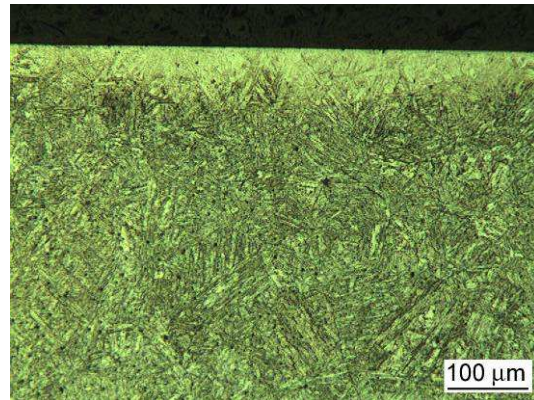


Figura 4.8 Micrografia da camada superficial da amostra do aço AISI 410 submetido à nitretação gasosa

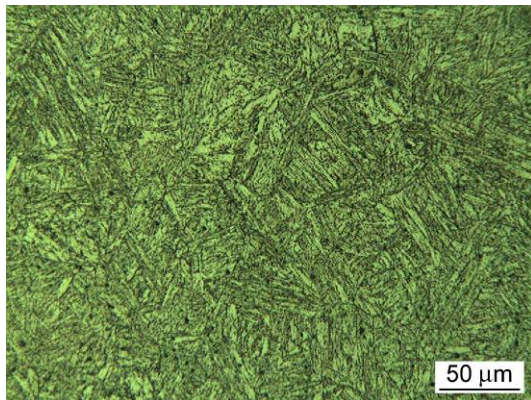


Figura 4.9 Micrografia do núcleo da amostra do aço AISI 410 submetido à nitretação gasosa

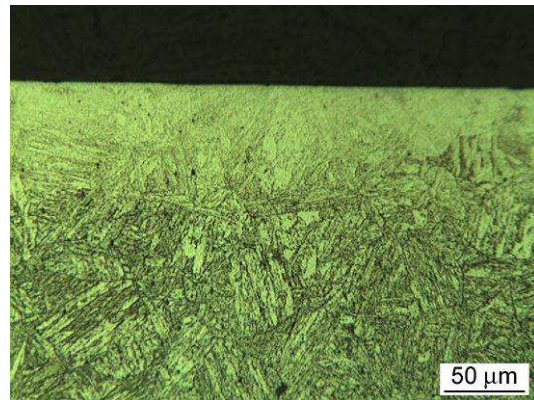


Figura 4.10 Micrografia da camada superficial da amostra do aço AISI 410 submetido à nitretação gasosa

É possível verificar, conforme figuras 4.7 e 4.9, que o núcleo da amostra não foi afetado de forma significativa, mantendo uma estrutura martensítica semelhante à da amostra temperada e revenida (figuras 4.1 e 4.2). Esta

observação já era esperada, pois o aço inoxidável AISI 410 é um aço martensítico.

Como a amostra já vinha temperada e revenida, apresentando uma estrutura martensítica, seria improvável obter outro tipo de estrutura com esta aplicação. É possível verificar claramente, a camada nitretada das amostras, conforme figuras 4.8 e 4.10. A camada nitretada possui uma ótima homogeneidade em sua espessura, não apresentando falhas ou imperfeições em sua estrutura, possuindo 0,05 mm de espessura, valor este inferior ao 0,1 mm solicitado ao fornecedor. Também é possível notar que não há uma interface nítida que diferencie a camada nitretada do metal base. O que existe é uma zona de difusão do nitrogênio no aço.

4.1.4 BORETO DE FERRO

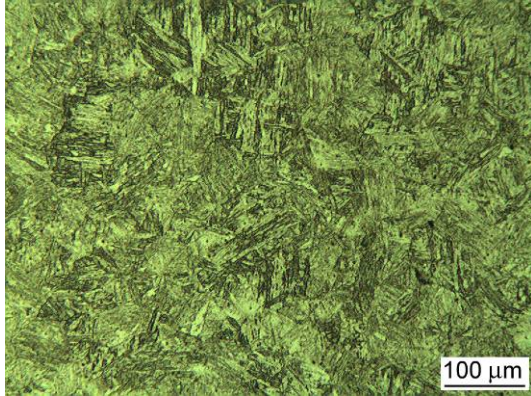


Figura 4.11 Micrografia do núcleo da amostra do aço AISI 410 submetido à boretação

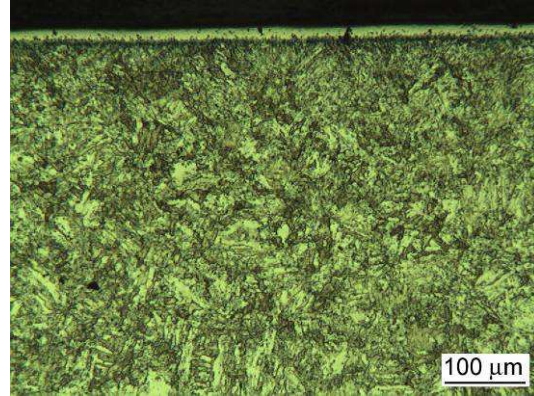


Figura 4.12 Micrografia da camada superficial da amostra do aço AISI 410 submetido à boretação

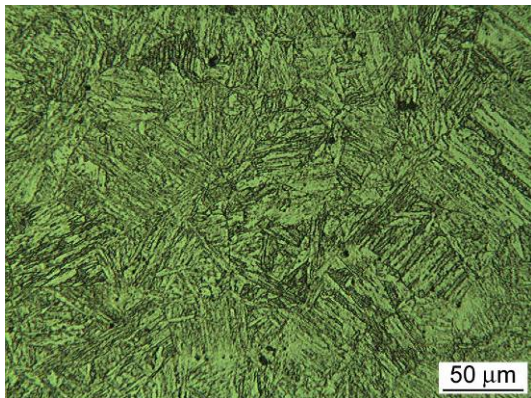


Figura 4.13 Micrografia do núcleo da amostra do aço AISI 410 submetido à boretação

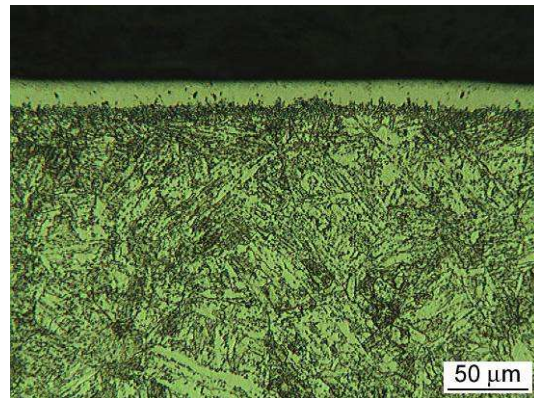


Figura 4.14 Micrografia da camada superficial da amostra do aço AISI 410 submetido à boretação

É possível verificar, conforme figuras 4.11 e 4.13, que o núcleo da amostra não foi afetado de forma significativa, mantendo uma estrutura martensítica semelhante à da amostra temperada e revenida (figuras 4.1 e 4.2). Esta

observação já era esperada, pois o aço inoxidável AISI 410 é um aço martensítico.

Como a amostra já vinha temperada e revenida, apresentando uma estrutura martensítica, seria improvável obter outro tipo de estrutura com esta aplicação. Através das figuras 4.12 e 4.14, é possível notar a presença da camada boretada das amostras.

A camada depositada apresenta uma excelente homogeneidade em sua espessura, com espessura de 0,02mm, valor este muito inferior ao solicitado ao fornecedor, que foi de 0,1 mm. Também é possível observar que há uma clara interface entre o metal base e a camada de boreto de ferro, assim como é perceptível a existência de porosidade na camada endurecida.

4.1.5 CARBONETO DE TUNGSTÊNIO

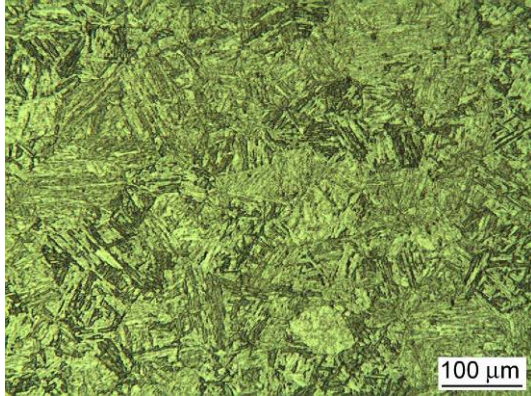


Figura 4.15 Micrografia do núcleo da amostra do aço AISI 410 com adição de carboneto de tungstênio

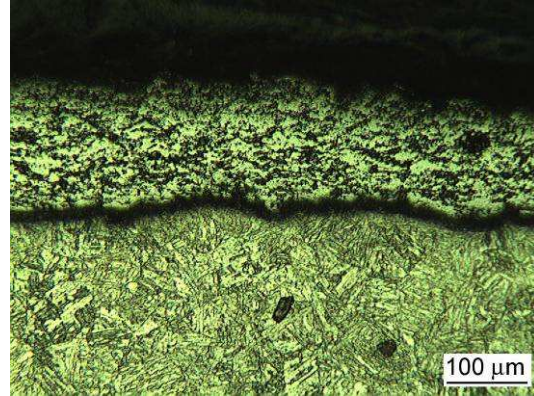


Figura 4.16 Micrografia da camada superficial da amostra do aço AISI 410 com adição de carboneto de tungstênio

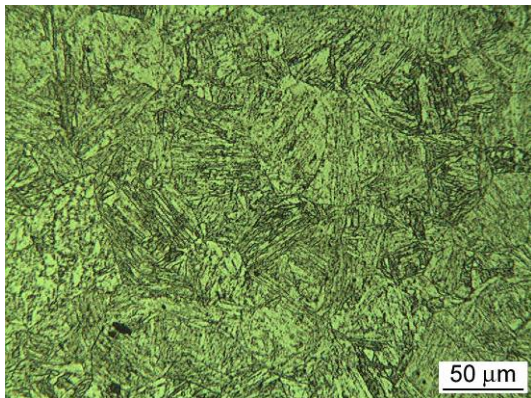


Figura 4.17 Micrografia do núcleo da amostra do aço AISI 410 com adição de carboneto de tungstênio

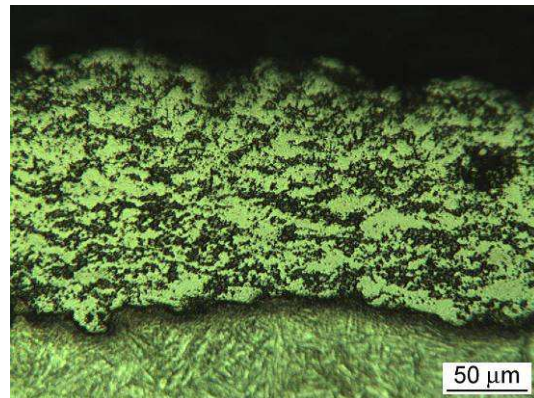


Figura 4.18 Micrografia da camada superficial da amostra do aço AISI 410 com adição de carboneto de tungstênio

É possível verificar, conforme figuras 4.15 e 4.17, que o núcleo da amostra não foi afetado de forma significativa, mantendo uma estrutura martensítica semelhante à da amostra temperada e revenida (figuras 4.1 e 4.2). Esta

observação já era esperada, pois o aço inoxidável AISI 410 é um aço martensítico.

Como a amostra já vinha temperada e revenida, apresentando uma estrutura martensítica, seria improvável obter outro tipo de estrutura com esta aplicação. Através das figuras 4.16 e 4.18, é possível notar a presença da camada de carboneto de tungstênio das amostras. A camada depositada foi o único processo a atingir a espessura solicitada, de 0,1 mm de espessura. A irregularidade da interface camada depositada / metal base se deve ao jateamento aplicado antes da aspersão térmica, que possui o intuito de promover uma maior limpeza superficial e aumentar a irregularidade superficial, de forma a garantir uma melhor aderência da camada depositada ao metal base.

Nota-se claramente uma interface que separa o metal base do recobrimento, demonstrando que este é um tipo de modificação superficial puramente de depósito de uma camada, com baixa ou nenhuma difusão da camada depositada no metal base.

Portanto, através das micrografias obtidas, é possível observar que as amostras nitretadas (líquida e gasosa) possuem uma zona de difusão bastante evidente, com uma percepção mais evidente desta zona para a nitretação gasosa (figuras 4.8 e 4.10). Já a boretação e a adição de carboneto de tungstênio não demonstram claramente a existência desta zona de difusão, apesar de que a boretação consiste em um processo de difusão. Esta falta de zona de difusão, com uma interface bastante definida entre a camada endurecida e o metal base pode afetar de forma significativa a aderência destas camadas ao metal base. Esta hipótese poderia ser verificada através de um ensaio de desgaste, que não fez parte do escopo deste trabalho.

4.2 ENSAIO DE DUREZA

Todos os ensaios de dureza foram realizados em um durômetro Shimadzu HMV-2. Pelo fato das espessuras das camadas endurecidas serem muito pequenas (nenhuma foi superior a 0,1 mm), torna-se impraticável medir o gradiente de dureza da camada. O ensaio de microdureza foi realizado a partir das amostras embutidas, após a metalografia. Portanto, as durezas foram tiradas nas regiões endurecidas, entre o metal base e o fim da amostra. Foram feitas cinco medidas de dureza e tirada a média, calculando-se seu desvio padrão.

4.2.1 AMOSTRA TEMPERADA E REVENIDA

Tabela 4.1 Dureza da amostra base

	R. 01	R. 02	R. 03	R. 04	R. 05	Média
Superfície	-	-	-	-	-	-
Núcleo HV 0,5 kgf	227	228	235	236	235	232 ± 4

Comparando com outros trabalhos [35], verificou-se que a amostra acima possui dureza levemente inferior à dureza encontrada em outras publicações. Entretanto, uma diferença desta magnitude (13%), pode ser facilmente obtida através de modificações nos parâmetros de têmpera e revenimento que a amostra base sofreu.

4.2.2 NITRETAÇÃO LÍQUIDA

Tabela 4.2 Dureza da amostra de nitretação líquida

	R. 01	R. 02	R. 03	R. 04	R. 05	Média
Superfície HV 0,3 kgf	717	702	710	722	718	714 ± 8
Núcleo HV 0,5 kgf	230	235	230	230	232	230 ± 2

Houve um acréscimo significativo na dureza superficial desta amostra, sem afetar a dureza do núcleo.

4.2.3 NITRETAÇÃO GASOSA

Tabela 4.3 Dureza da amostra de nitretação gasosa

	R. 01	R. 02	R. 03	R. 04	R. 05	Média
Superfície HV 0,5 kgf	990	989	960	990	982	982 ± 13
Núcleo HV 0,5 kgf	213	227	216	226	220	220 ± 6

Houve um acréscimo significativo na dureza superficial desta amostra, valor este um pouco superior ao da amostra que sofreu nitretação líquida, sem afetar a dureza do núcleo.

4.2.4 BORETO DE FERRO

Tabela 4.4 Dureza superficial da amostra de boreto de ferro

	R. 01	R. 02	R. 03	R. 04	R. 05	Média
Superfície HV 0,1 kgf	541	550	565	545	548	550 ± 9
Núcleo HV 0,5 kgf	223	229	219	208	222	220 ± 8

Esta amostra também apresenta uma elevação da dureza na camada superficial, porém apresentou a menor dureza de todas as amostras. A espessura da camada depositada pode explicar, pelo menos em parte, esta baixa dureza.

4.2.5 CARBONETO DE TUNGSTÊNIO

Tabela 4.5 Dureza da amostra de carboneto de tungstênio

	R. 01	R. 02	R. 03	R. 04	R. 05	Média
Superfície HV 1,0 kgf	997	961	1001	999	1020	996 ± 21
Núcleo HV 0,5 kgf	236	236	238	232	235	235 ± 2

Houve um aumento significativo da dureza superficial da amostra, igualando-se à amostra que sofreu nitretação líquida.

Como em nenhuma amostra foi verificada uma variação significativa da dureza do núcleo e, como também foi verificado que não houve nenhuma mudança significativa na microestrutura do núcleo das amostras, quando comparadas a amostra temperada e revenida, é possível concluir que nenhum processo de modificação superficial utilizado neste trabalho afeta de forma significativa o metal base.

4.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Todos os ensaios de DRX foram feitos por um difratômetro Siemens, modelo D500, e foram feitas no Laboratório de caracterização estrutural (LCE), instalado no DEMa/UFSCar. A fonte utilizada foi o cobalto, com comprimento de onda λ de 0,1789 nm, 33kV e amperagem de 50 mA. O ângulo 2θ variou de 14 a 114°, com passo de 0,032° e tempo entre passos de 1 segundo. A temperatura ambiente do laboratório era de 25 °C e a taxa de aquecimento das amostras foi de 2°C/minuto.

4.3.1 NITRETAÇÃO LÍQUIDA

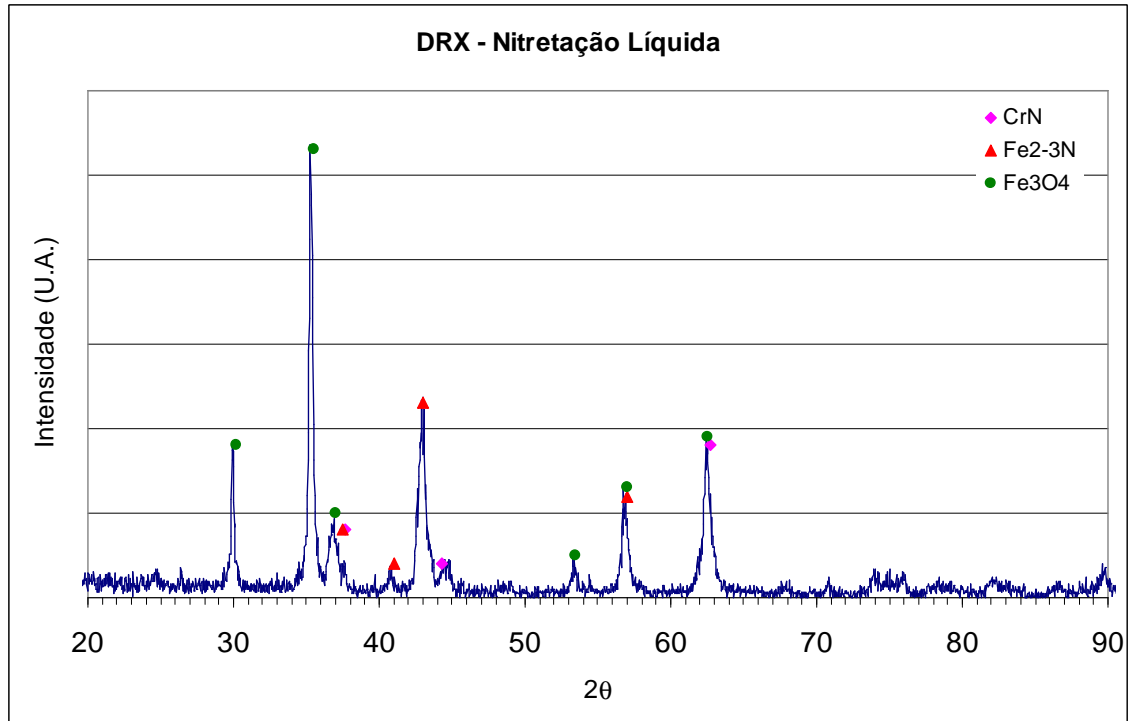


Figura 4.19 DRX da amostra de nitretação líquida

Fases presentes e análise semi-quantitativa:

Fe₂₋₃N - 24%

Fe₃O₄ - 56%

CrN - 19%

Comparando-se com outros trabalhos [35, 36], nota-se que as fases presentes são condizentes com outros trabalhos. Nota-se uma acentuada formação de Fe₃O₄ neste revestimento, bem como uma presença grande de CrN. Esta fase, como dito anteriormente, não é uma fase desejável de se obter, porém bastante comum em camadas obtidas através de nitretação líquida.

4.3.2 NITRETAÇÃO GASOSA

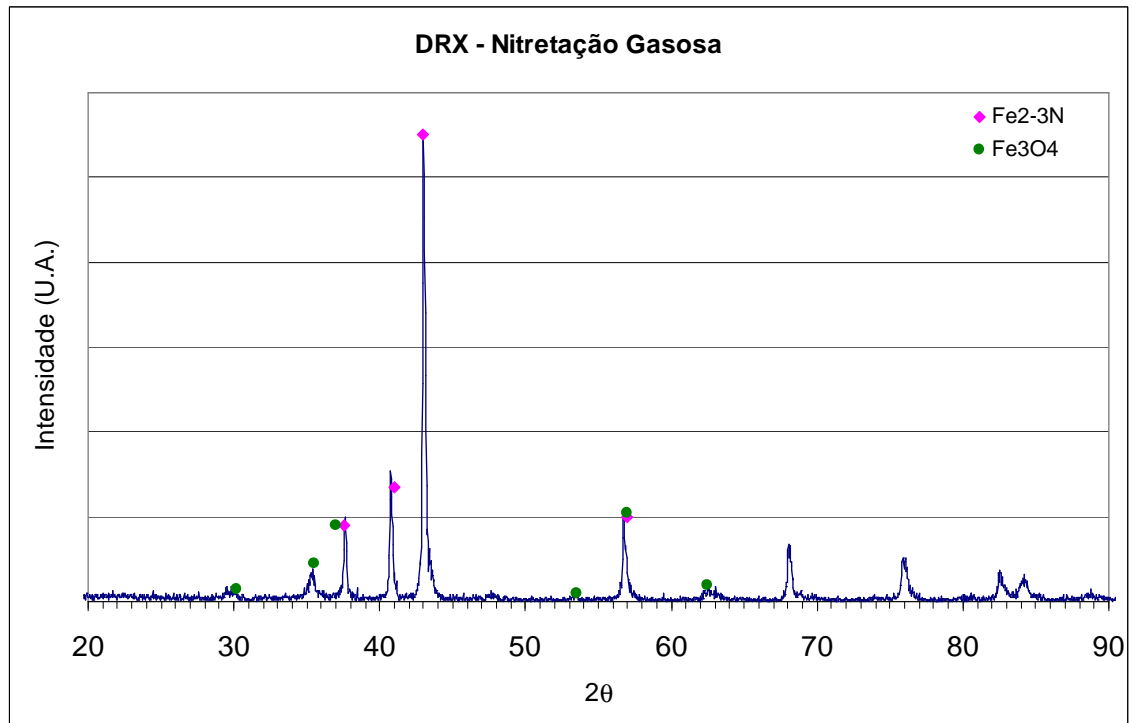


Figura 4.20 DRX da amostra de nitretação gasosa

Fases presentes e análise semi-quantitativa:

Fe_{2-3}N - 84%

Fe_3O_4 - 16%

Também foi possível comparar os resultados obtidos com outros de bibliografia [35, 36], e verificou-se que os dados são consistentes. Nota-se que ocorreu a formação de Fe_{2-3}N em grande quantidade neste revestimento.

4.3.3 BORETO DE FERRO

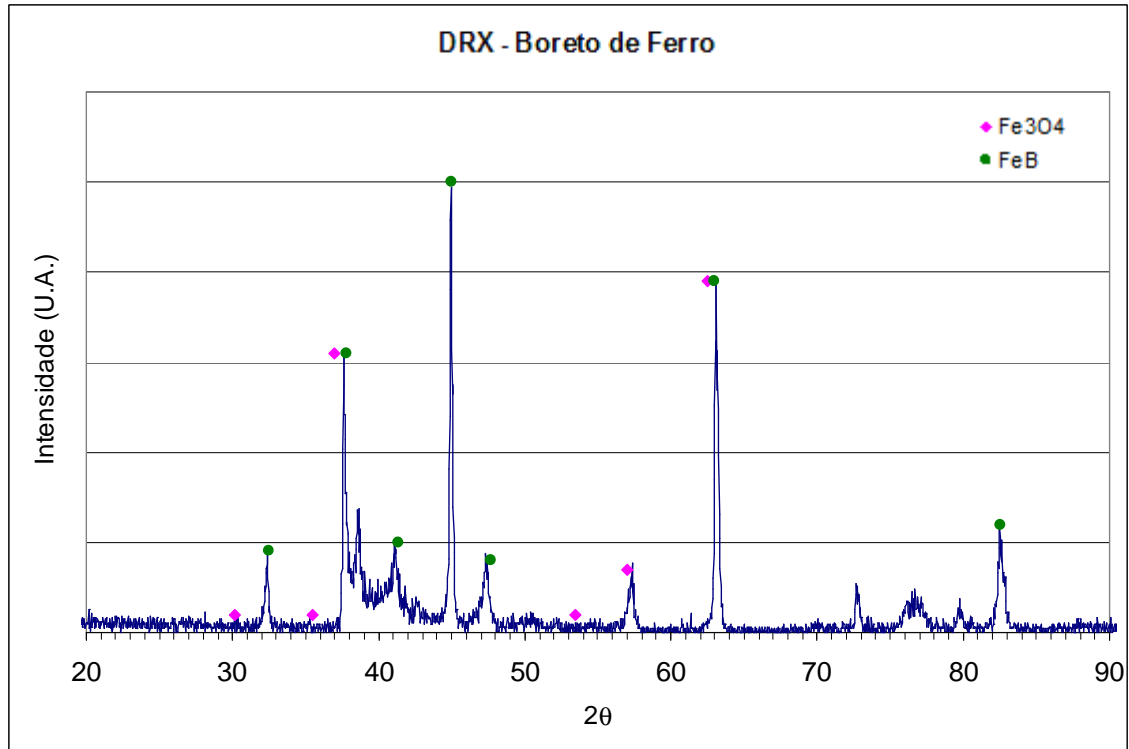


Figura 4.21 DRX da amostra de boreto de ferro

Fases presentes e análise semi-quantitativa:

FeB - 56%

Fe_3O_4 - 44%

Nota-se que ocorreu uma formação muito grande de Fe_3O_4 , quase tão grande quanto a formação de FeB . Com isso, é possível explicar os valores tão baixos para a dureza deste recobrimento.

4.3.4 CARBONETO DE TUNGSTÊNIO

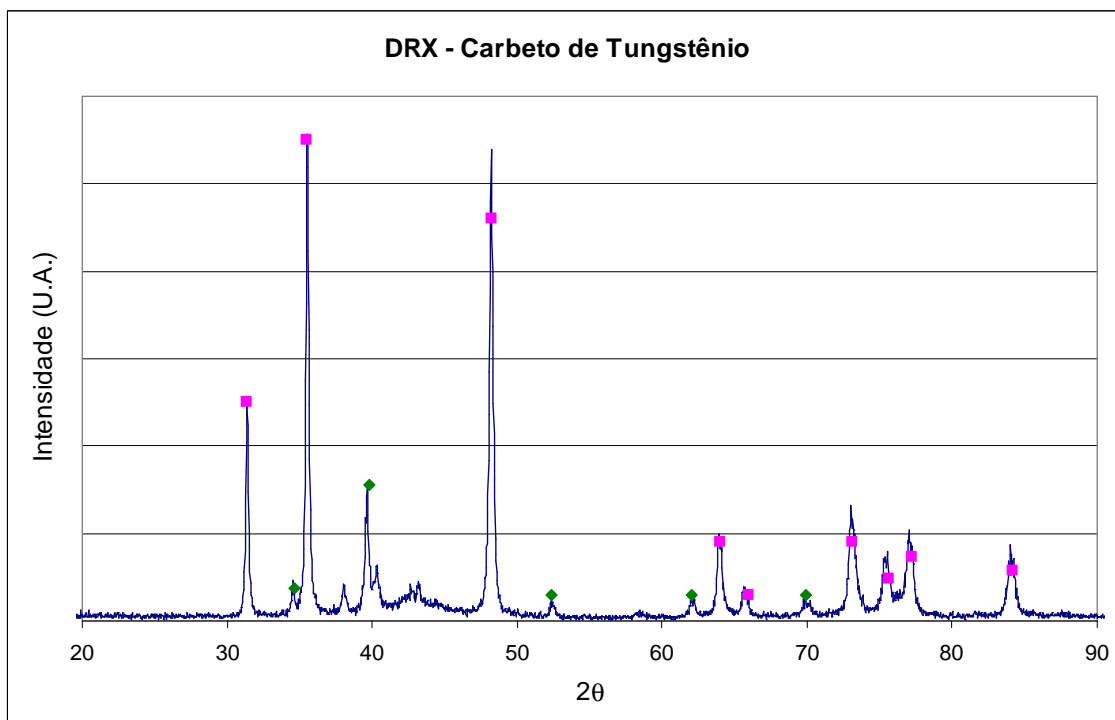


Figura 4.22 DRX da amostra de carboneto de tungstênio

Fases presentes e análise semi-quantitativa:

WC - 78%

$W_2C_{0,85}$ - 22%

A camada apresentou apenas carbono e tungstênio, em duas fases distintas, comprovando a eficiência deste método e a alta dureza encontrada.

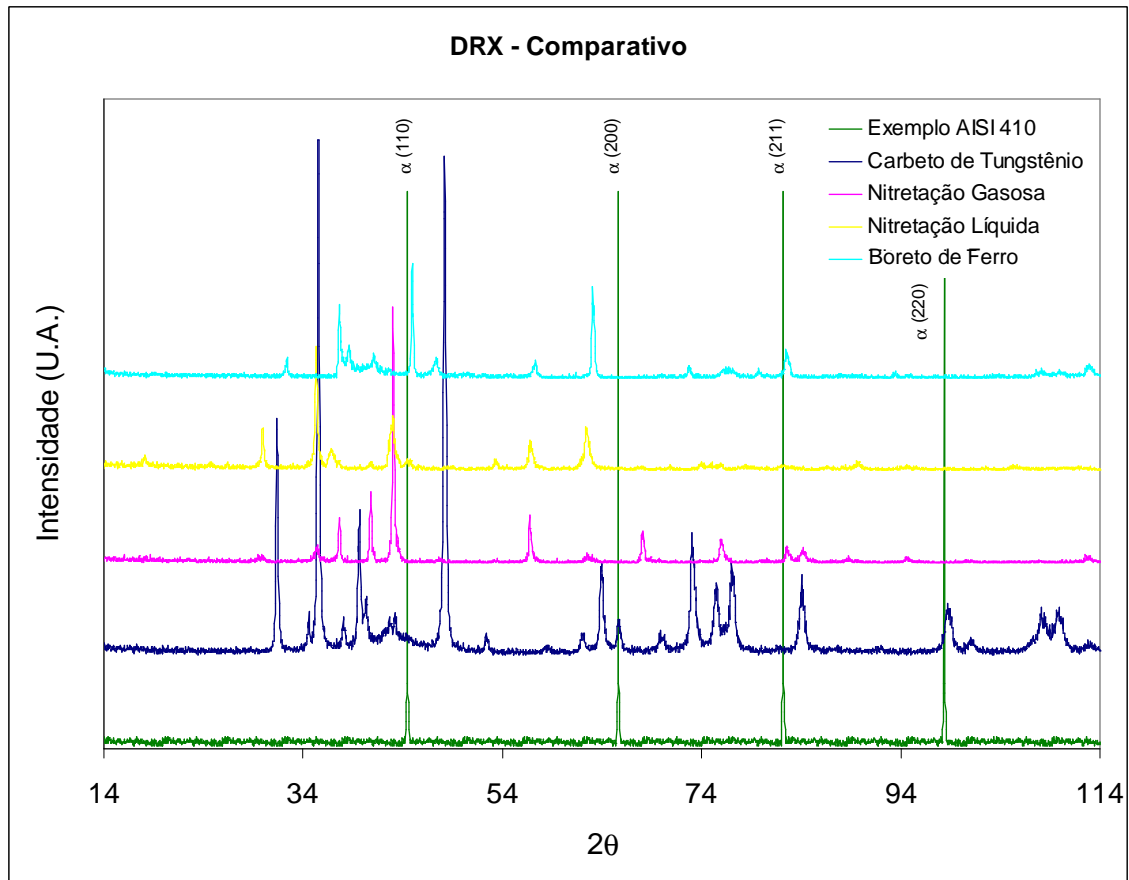


Figura 4.23 DRX comparativo das amostras.

A figura acima mostra uma comparação entre os resultados de todos os DRX feitos e um DRX retirado de outro trabalho [37], para efeito ilustrativo. É possível notar que alguns picos são semelhantes, principalmente entre as amostras de nitretação gasosa e nitretação líquida, corroborando a análise qualitativa da deposição. Ao comparar os resultados obtidos com os picos característicos de uma amostra de AISI 410, não é possível identificar os picos do metal base nas demais amostras. Isso deve ser pelo fato do DRX ter sido apenas superficial, não obtendo leituras referentes ao metal base.

5 CONCLUSÕES

Pode-se concluir com este trabalho que, em maior ou menor grau, todas as modificações superficiais atenderam à solicitação básica, que era formar uma camada superficial e homogênea, com dureza superior à do metal base.

Após as análises de microscopia óptica, microdureza superficial e difração de raios-X, pode-se concluir que os processos que melhor atendem as aplicações para uso em turbinas são a nitretação gasosa e a aplicação de carboneto de tungstênio, devido à obtenção das maiores durezas entre todas as amostras e pela baixa presença de Fe_3O_4 (no caso do carboneto de tungstênio, não houve a presença de óxido de ferro).

A escolha se dará principalmente pela geometria da peça e pela possibilidade de se alterar a geometria final ou não, através da adição de camadas endurecidas na peça.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Fazer MEV, XPS, ensaio de desgaste e MEV posterior, podendo com isso analisar a interface metal base/camada depositada e analisar mecanismos de desgaste;

Aprofundar o estudo sobre os mecanismos de formação de óxidos de ferro durante os processos de modificação superficial.

Focar apenas na nitretação gasosa, carboneto de tungstênio e adicionar um novo processo (nitretação a plasma);

Aprofundar o estudo na nitretação, fazendo análises comparativas da viabilidade de se formar ou não a camada branca;

Aprofundar o estudo na modificação superficial através do HVOF, com diferentes materiais utilizados na aspersão, como por exemplo, o WC-Co e o $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$;

Construir um equipamento para ensaio de desgaste que se aproxime mais das condições reais de operação de uma turbina a vapor.

Realizar testes operacionais em turbinas a vapor, depositando camadas endurecidas de diversos processos em palhetas de turbinas de condensação e fazendo acompanhamento do desgaste.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MARCHEV, A.; COOPER, C.V.; GIESSEN, B.C., Observation of a compound layer with very low friction coefficient in ion-nitrided martensitic 410 stainless steel, *Surface and Coatings Technology* 99 (1998) 229-233.
- [2] Ministério de Minas e Energia. Disponível em: www.mme.gov.br. Acesso em 14/03/2010.
- [3] Projeto Desertec. Disponível em: www.desertec.org. Acesso em 21/02/2010.
- [4] SCHEGLIÁIEV, A.V., Turbinas de Vapor – La teoria del processo térmico y lãs construcciones de turbinas, Parte 1. 5ª ed. Tradução de LIMINIK, E. P. URSS: Editora Mir Moscú, 1978.
- [5] PFLEIDERER, C.; PETERMANN, H., Máquinas de Fluxo, 4ª ed. Tradução de DE ALMEIDA, A.L.S.; DOS SANTOS, J.A.R.; DE SOUZA, Z., Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1979.
- [6] SCHNEIDER, P.; SIEGMANN, S.; HITZEK, R., Hochtemperatur-Verschleissverhalten von thermisch gespritzten Hartmetallschichten für Ventilspindeln in Dampfturbinen, *SurfITSC 2002 International Thermal Spray Conference*, Essen, 2002, ISBN/ISSN: 3-87155-783-8, pp 306-311.
- [7] TUCKER, R. C., An overview of alternative coatings for wear and corrosion resistance. *Proceedings of the 15th ITSC-*, May 25-29, Nice, France, vol. 1, pp. 103-107, 1998.
- [8] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G40 - 05 Standard Terminology Relating to Wear and Erosion. West Conshohocken, 2005.
- [9] BAIN, E. C., PAXTON, H. W.; Effects of Alloying Elements in Forming Austenite, in *Alloying Elements in Steel*, second edition, ASM, Cap. 4, pp.: 88-122, 1966.
- [10] HONEYCOMBE, R. W. K.; The Effect of Alloying Elements on Iron-Carbon Alloys, in *Steels Microstructures and Properties*, Edward Arnold Ltd, Cap. 4, pp.: 55-75, 1981.

- [11] KUO, K.; Carbides in Chromium, Molybdenum and Tungsten Steels, J.I.S.I., 173-174, 363-375, 1953.
- [12] TSAI, M.C.; CHIOU, C.S.; DU, J.S.; YANG, J.R., Phase transformation in AISI 410 stainless steel, *Materials Science and Engineering A332*(2002) 1–10.
- [13] PINEDO, C.E., Nitretação por Plasma de Aços Inoxidáveis – *Revista Metalurgia&Materiais* - Abril, 2004.
- [14] BAGGIO-SCHEID, V.H.; ABDALLA, A.J.; DE VASCONCELOS, G., Effect of heating post-treatment on nitrided stainless steel, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 4058-4061.
- [15] CORENGIA, P.; YBARRA, G.; MOINA, C.; CABO, A.; BROITMAN, E., Microstructure and corrosion behaviour of DC-pulsed plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel, *Surf. Coat. Technol.* 187, 63 (2004).
- [16] BALLE, A.C.; SCHREINER, W.H.; DA SILVA, J.M.; FONTANA, L.C., Nitretação a Plasma Como Meio Alternativo ou Complementar à Oxidação Negra na Proteção à Corrosão do Aço de Baixo Teor de Carbono. *Revista Matéria*, v. 9, n. 4, pp. 360 – 369, 2004.
- [17] VAN INGELGEM, Y.; VANDENDAEL, D.; VAN DEN BROEK, D.; HUBIN, A.; VERECKEN, J., Influence of laser surface hardening on the corrosion resistance of martensitic stainless steel, *Electrochimica Acta* 52(2007), 7796–7801.
- [18] PINEDO, C.E., Fundamentos da Nitretação sob Plasma para o Tratamento Superficial de Aços e Ligas Especiais. II Conferência Brasileira sobre Temas de Tratamento Térmico, 22 a 25 de novembro de 2004, Atibaia, São Paulo, Brasil.
- [19] ASM Handbook, Alloy Phase Diagram, Volume 3, ASM International, p. 841-842, 1992.
- [20] ASM Handbook; Metallography and Microstructures, Volume 9, ASM International, p. 1396, 1992.
- [21] GIRARDI, D.,; Nitretação de Grãos de Ferro Capeados com Camadas Nanométricas de Níquel, Dissertação de Mestrado pela Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

- [22] JUNIOR, A.B.; Estudo do Efeito da Nitretação Líquida e Gasosa no Comportamento Mecânico de um Aço Ferramenta para Trabalho a frio Sinterizado 2,3%C – 12,5%Cr – 1,1%Mo – 4%V, Temperado e Revenido, Tese de Doutorado pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN - USP, São Paulo, 2001.
- [23] ZAGONEL, L.F.; Tratamentos de Superfícies de uma Liga Ferrosa por Íons de Nitrogênio, Tese de Doutorado pela Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 2006.
- [24] HECK, N.C.; DOS SANTOS, C.E.Z., Simulação Termodinâmica do Processo de Nitretação Gasosa: Atmosfera e Aço. Contribuição Técnica apresentada (em duas partes) no 57º Congresso Anual da ABM, São Paulo, SP, 22 a 25 de julho de 2002.
- [25] GARZÓN, C.M.; TSCHIPTSCHIN, A.P., Nitretação Gasosa em alta Temperatura de Aços Inoxidáveis. Revista Matéria. v. 10, n. 4, pp. 502 – 525, 2005.
- [26] GARZÓN, C.M.; TSCHIPTSCHIN, A.P., Growth kinetics of martensitic layers during high temperature gas nitriding of a ferritic-martensitic stainless steel, Mater. Sci. Technol. 20 (7), 915 (2004).
- [27] de OLIVEIRA, C.K.N.; Avaliação de Camadas de Carbonetos e de Boretos Produzidas nos Aços AISI H13 e D2 por Meio de Tratamentos Termo-Reativos, Tese de Doutorado pela Universidade de São Paulo – EESC-USP, São Carlos, 2006.
- [28] ASM Handbook; Heat Treating, Volume 4, ASM International, p. 610, 978-1000, 1991.
- [29] SCHIEFLER, M.O.F., Estudo Microestrutural e Eletroquímico de Revestimentos Metálicos Depositados por Aspersão Térmica - Tese de Doutorado, POSMEC – Universidade Federal de Santa Catarina. 313p. 2004.
- [30] Laserbond. Disponível em: www.hvof.com.au. Acesso em 27/03/2010.
- [31] LIMA, C.C.; TREVISAN, R., Aspersão Térmica Fundamentos e Aplicações. Artliber Editora, São Paulo, Brasil, 2001.
- [32] GIRAULT, E.; JACQUES, P.; HARLET, P.; MOLS, K.; HUMBEECK, J. V.; AERNOUDT, E.; DELANNAY, F., Metallographic methods for revealing the

multiphase microstructure of TRIP-assisted steels. *Materials Characterization*, v. 40, p. 111-118, 1998.

[33] CULLITY, B.D., *Elements of X-ray Diffraction*, second edition, Addison-Wesley, 1977.

[34] SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A., *Principles of Instrumental Analysis*, fifth edition, Saunders College Publishing, 1992.

[35] LI, C.X.; BELL, T., Corrosion properties of plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel in 3.5% NaCl and 1% HCl aqueous solutions, *Corrosion Science* 48(2006) 2036–2049.

[36] BORGIOLO, F.; GALVANETTO, E.; BACCI, T.; PRADELLI, G., Influence of the treatment atmosphere on the characteristics of glow-discharge treated sintered stainless steels, *Surface & Coatings Technology*, 149 (2002) 192–197

[37] ÖZTÜRK, O.; ONMUS, O.; WILLIAMSON, D.L., Microstructural, mechanical, and corrosion characterization of plasma-nitrided plastic injection mould steel, *Surface & Coatings Technology*, 196(2005) 341–348.