



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

**EFEITO DO PRÉ-TRATAMENTO POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA DE PÓS DE
 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ NO DESEMPENHO FRENTE À FADIGA DE REVESTIMENTOS
ASPERGIDOS TERMICAMENTE POR *HVOF* SOBRE AÇO ASTM A516**

TESE DE DOUTORADO

ROSIVÂNIA DA PAIXÃO SILVA OLIVEIRA

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coorientador: Prof. Dr. Sandro Griza

Porto Alegre, RS

2022

ROSIVÂNIA DA PAIXÃO SILVA OLIVEIRA

**EFEITO DO PRÉ-TRATAMENTO POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA DE PÓS DE
Cr₃C₂-25NiCr NO DESEMPENHO FRENTE À FADIGA DE REVESTIMENTOS
ASPERGIDOS TERMICAMENTE POR *HVOF* SOBRE AÇO ASTM A516**

Trabalho realizado no âmbito da Escola de Engenharia da UFRGS, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Engenharia, área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coorientador: Prof. Dr. Sandro Griza

Porto Alegre, RS

2022

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutorado em Engenharia. Área de concentração: Ciências e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coorientador: Prof. Dr. Sandro Griza

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Luiz Carlos Pereira

Prof. Dr. Antonio Shigueaki Takimi

Prof. Dr. Carlos Alexandre dos Santos

Prof. Dr. Afonso Reguly
Coordenador PPGE3M

Dedico este trabalho a todos aqueles que acreditaram em mim, não desistiram e, principalmente, não me deixaram desistir. Que todos sejam abençoados e saibam que serei eternamente grata.

AGRADECIMENTOS

Sou eternamente grata a Deus por ter me dado forças através de anjos que me rodearam durante todo esse processo doloroso que foi o meu doutoramento, principalmente dentro de minha própria família: meu marido, meus filhos, meu pai, meus irmãos, minha cunhada/irmã, esses me acompanharam de perto e sofreram junto comigo. Há também muitos outros anjos que serei eternamente grata os quais me ajudaram a concretizar esta tese de doutorado:

- ☞ Sou eternamente grata a minha mãe. Ela foi o primeiro anjo que não desistiu de mim enquanto estudante até o ensino médio e implantou dolorosamente o amor aos estudos em minha vida e, graças a esse amor, estou aqui.
- ☞ Agradeço especialmente e com grande carinho ao professor/orientador/colega de profissão/exemplo de profissional do ensino superior, Sandro Griza. Um anjo que Deus colocou em minha vida para me ensinar a como tratar e nunca desistir de estudantes rebeldes e trabalhosos que nem eu. Sempre acreditou em meu trabalho, em nenhum momento me subestimou. Me apoio em todas as instâncias do processo desse doutorado.
- ☞ Ao grande professor/mentor/guru Carlos Perez Bergmann, o anjo que me deu uma segunda chance dada em um momento delicado, o qual acreditou e me recebeu no programa sem hesitar com a responsabilidade de me orientar, me guiar e fazer com que eu conseguisse finalizar essa difícil jornada.
- ☞ À Rijeza Indústria Metalúrgica, representada por Darlan, pelas amostras fornecidas, ensaios realizados e liberação do revestimento utilizados nos estudos deste trabalho, em especial ao engenheiro Gabriel Cogo por todo o conhecimento passado e tempo concedido para realização do meu trabalho, além do carinho o qual ele e sua esposa me receberam naquela linda cidade.
- ☞ Serei eternamente grata a Deus por ter colocado anjos no meu caminho como Brenno Nascimento, Matheus, Matheus Mariano, professora Midori, Mércia, Maycon, Iris e tantos outros do LAMP e do LCNT que me ajudaram na realização dos ensaios, liberação de espaços, insumos, equipamentos, tempo e

ensinamentos disponibilizados, em especial pela educação e paciência em me ouvir choramingando e eternamente pedindo ajuda.

- ☞ Deus envia anjos também com a missão de nos curar, de nos levantar, aquele anjo que pega na nossa mão para passar por um momento doloroso e quando vê que conseguimos, deixa um abraço e uma lembrança linda que nunca mais esquecemos, esse anjo foi a Carla Porto, uma grande amiga que conquistei no momento mais difícil desse doutorado que vibrou comigo entre altos e baixos, mas conquistamos juntas tanto o dela quanto o meu diploma.
- ☞ A minha amiga/irmã/confidente/conselheira Andréa Freitas que sempre descobre uma maneira de me manter em pé e sorrindo nos momentos de desespero, dor e raiva mais uma vez, em mais um processo e sei que virão outros e ela estará ao meu lado sempre.
- ☞ Aos anjos que foram um dia meus alunos e hoje são amigos de coração, aqueles anjos que todo semestre me ensinam a ser uma pessoa cada vez melhor e nesse processo de ser: estudante de doutorado, professora, orientadora, coordenadora de laboratório, além de ser mãe, esposa, filha e irmã; anjos se destacaram como: Patrícia, Francis, Juliane, Isabela, Evandro, Leandro, Thiago, Allan, Diego, Dayane, Milena, entre tantos outros que serei eternamente grata por passarem na minha vida.
- ☞ Aos professores Antonio Takimi e Lula pelos ensinamentos e trabalhos compartilhados e pela participação da banca deste trabalho.
- ☞ Aos professores do NUPETRO que me cobriram em alguns momentos de ausência e em especial a Luana que é um anjo que nos socorre em diversos momentos de agonia, além de irradiar alegria nesse ambiente de trabalho.

Assim vivo em eterna gratidão a Deus por ser rodeada de anjos que não tem asas, mas que nos ensina e ajudam sempre que estamos precisando. Vou trabalhar para um dia servir de anjo nas mãos de Deus e conseguir ajudar outras pessoas, assim como essas e tantas outras já me ajudaram.

Deus não vem em pessoa para abençoar. Ele usa os que estão aqui dispostos a cumprir essa missão. Todos nós podemos ser anjos.

Chico Xavier

RESUMO

O compósito de matriz metálica NiCr, reforçado por partículas de Cr_3C_2 , é empregado industrialmente como revestimento de proteção, tecnicamente conhecido de pó de aspersão Cr_3C_2 -25NiCr (CRC-106 PARAXAIR INC). No presente estudo, esse pó de aspersão foi submetido a diferentes tempos de moagem de alta energia (MAE), gerando amostras do pó original, do pó da moagem e pó da mistura (50% do pó original + 50% pó da moagem). As amostras foram depositadas sob as mesmas condições de aspersão em um substrato de aço ASTM A516 por meio da técnica de aspersão térmica hipersônica (HVOF sigla em inglês para *High Velocity Oxygen Fuel*), fornecendo assim os revestimentos preparados para as respectivas análises. Análises laboratoriais foram realizadas quanto à espessura, dureza, porosidade e rugosidade superficial. Adicionalmente, foram realizadas as seguintes análises da microestrutura: - ensaios de aderência de acordo com a norma ASTM C 633; - e ensaios de fadiga, sob flexão rotativa a 3 pontos até a falha. A morfologia dos pós e revestimentos e os efeitos da rugosidade na fadiga foram analisados através de ensaios no MEV, TEM e DRX. Os resultados obtidos indicaram que existe significativa similaridade em quase todas as análises laboratoriais menos na rugosidade superficial comparando os pós estudados. Em relação à fadiga, os resultados mostraram que o revestimento com o pó da moagem apresentou um maior limite de fadiga comparado aos outros revestimentos. Foi concluído que essa maior resistência pode ser atribuída à menor rugosidade da camada obtida a partir desse pó e sua microestrutura mais refinada. Além disso, análises fractográficas permitiram constatar que a fadiga ocorre na superfície incentivada por trincas que ocorrem no revestimento prematuramente, nos primeiros ciclos de fadiga.

Palavras-chave: Cr_3C_2 -25NiCr, MAE, HVOF, falha por fadiga.

ABSTRACT

NiCr metal matrix composite, reinforced with Cr_3C_2 particles, can be applied industrially as a protective coating, technically called aspersion powder Cr_3C_2 -25NiCr (CRC-106 PARAXAIR INC). In the present work, the High Energy Milling (HEM) technique was used in different exposure time, generating different samples: ORIGINAL powder, HEM powder and MIX powder (50% original powder + 50% HEM powder). These samples were sprayed on ASTM A516 steel substrate by the High Velocity Oxygen Fuel (HVOF) technique, providing prepared coatings for the respective analyzes. The laboratory analyzes were performed by calculations of thickness, hardness, porosity and roughness. Additionally, analyzes of the coating's microstructure were performed as follow: - adhesion tests based on ASTM C 633; - and fatigue tests, under 3-point bending to failure. The morphology of the powders and coatings and the effects of roughness on fatigue were analyzed using SEM, TEM and XRD tests. The results obtained indicated that there is a significant similarity in almost all laboratory analyses except for surface roughness when comparing the studied powders. Regarding fatigue, the results showed that the coating with the grinding powder had a higher fatigue limit compared to the other coatings. It was concluded that this higher resistance is due to the lower roughness of the coating made with this powder and its finer microstructure. In addition, fractographic analyzes have shown that surface fatigue is favored by cracks that appear prematurely in the coating during the first fatigue cycles.

Keywords: Cr_3C_2 -25NiCr coating, HEM, HVOF, fatigue failure.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Levantamento estatístico de publicações no Science Direct.....	3
Figura 2. Estágios dos Processos de Fadiga. (a) Esquema da evolução da fratura. (b) Imagem representativa em MEV da evolução da fratura. As marcas de catraca são degraus que indicam locais onde ocorreu a nucleação.	7
Figura 3. Imagem microscópica de trincas em revestimento real.....	8
Figura 4. Curva S-N do aço ASTM A516. As setas nos pontos a 400 MPa indicam que os corpos de prova não romperam neste limite.....	10
Figura 5. Relação entre tenacidade e dureza dos materiais duros.	13
Figura 6. Diagrama ternário do sistema de materiais cromo-níquel-carbono (Isoterma a 800°C).	17
Figura 7. Processo cíclico de encruamento, quebra e soldagem da MAE.	21
Figura 8. Esquema do processo de aspensão térmica.	25
Figura 9. Revestimento por aspensão térmica.....	26
Figura 10. Classificação dos processos de aspensão térmica.....	27
Figura 11. Esquema da pistola HVOF.....	30
Figura 12. Representação gráfica da rugosidade média.....	35
Figura 13. Regiões de provável ruptura.	38
Figura 14. Espessura do revestimento versus temperatura do substrato na comparação de processos de deposição de revestimento.	39
Figura 15. Fluxograma da metodologia utilizada.....	40
Figura 16. Corpos de prova antes do processo de jateamento abrasivo.	42
Figura 17. Corpos de prova após o processo de jateamento abrasivo.	43
Figura 18. Moinho atritor e principais componentes utilizados na MAE.	44
Figura 19. Apresentação do pó antes e após a MAE.....	45
Figura 20. Braço robótico usado para a obtenção do revestimento de Cr_3C_2 -25NiCr sobre o aço ASTM A516.	46

Figura 21. Pistola de HVOF usada para a obtenção do revestimento de Cr ₃ C ₂ -25NiCr sobre o aço ASTM A516.	46
Figura 22. Posicionamento das peças para a obtenção do revestimento de Cr ₃ C ₂ -25NiCr sobre o aço ASTM A516.	47
Figura 23. Indicação do movimento da pistola de aspersão para a obtenção do revestimento de Cr ₃ C ₂ -25NiCr sobre o aço ASTM A516.....	47
Figura 24. Amostra metalográfica. A seção transversal do substrato é visível na imagem. A face de deposição do revestimento está também indicada na imagem.....	49
Figura 25. Imagem do revestimento com limiarização de pixels de interesse.....	51
Figura 26. Dimensões do corpo de prova para ensaio de aderência.	53
Figura 27. Faces do corpo de prova para ensaio de aderência.	53
Figura 28. Imagem do ensaio de aderência no equipamento Shimadzu, modelo AG-X Plus.	54
Figura 29. Esquema para ensaio de fadiga sob flexão de 3 pontos.....	55
Figura 30. Imagem do corpo de prova e seu posicionamento no equipamento da MTS Landmark.	56
Figura 31. Imagens de MEV das partículas do (a) pó original e (b) pó moído	57
Figura 32. Imagens de MEV das partículas moídas de Cr ₃ C ₂ -25NiCr. (a) Conjuntos de aglomeração de partículas moídas. (b) partículas moídas aglomeradas em mais detalhes. (c) Imagens MET mostrando a forma irregular de partículas moídas simples.....	58
Figura 33. Imagens de MEV do pó 50% de mistura.	58
Figura 34. Análise elementar por EDS do (a) pó moído e (b) 50% de mistura mostrando contaminação por Zr e Al.	59
Figura 35. Análise elementar por EDS do pó original.....	59
Figura 36. Análise de fases cristalinas por DRX do pó Cr ₃ C ₂ -25NiCr em função do tempo de moagem.....	61

Figura 37. Tamanho do grão do pó durante a MAE. Houve diminuição repentina do tamanho antes de 5 horas de moagem, e ficou próximo ao valor de saturação da redução do tamanho.....	62
Figura 38. Foto da chama hipersônica da aplicação do pó da mistura.	63
Figura 39. Foto da chama hipersônica da aplicação do pó moído.	64
Figura 40. Microscopia óptica do revestimento do pó moído revestido no substrato de ferrita e perlita. As fases de tonalidade cinza escuro são alumina aderida ao substrato após o jateamento.	64
Figura 41. (a) Imagem em MEV do revestimento original e (b) mapeamento EDS procurando por elemento Cr. As fases cinza escuro no MEV são Cr ₃ C ₂ ricos em Cr, enquanto as fases cinza claro são splats de NiCr.	65
Figura 42. Imagens do MEV que mostra aspectos da microestrutura dos revestimentos (a) do pó moído, (b) do pó original. Medidas de espessura podem ser vistas.	66
Figura 43. Imagens de MEV de (a) moído, (b) original e (c) 50% de pó da mistura. As fases cinza escuro são regiões Cr ₃ C ₂ ricas em Cr, enquanto as fases cinza claro são matrizes de NiCr.	67
Figura 44 Imagens por microscopia óptica da espessura dos revestimentos (a) do pó moído, (b) do pó original.....	70
Figura 45. Imagens por microscopia óptica da porosidade dos revestimentos (a) do pó moído, (b) pó original.....	71
Figura 46. Gráficos de rompimento dos revestimentos (a) do pó moído e (b) do pó 50% da mistura.....	72
Figura 47. Corpos de prova com revestimento do pó 50% da mistura após o ensaio de aderência.....	73
Figura 48. Imagens de MEV da superfície do revestimento, produzidas a partir de (a) pó moído com MAE, (b) original e (c) e 50% da mistura. Superfícies sem nenhum tratamento de usinagem.....	75

Figura 49. Curvas S-N para revestimentos com pós moídos, 50% da mistura e original. Os pontos abertos representam corpos de prova que não romperam no ensaio.....	77
Figura 50. Curvas S-N para as amostras do pó moído, original, 50% da mistura e Substrato. Os pontos abertos representam corpos de prova que não romperam no ensaio.....	79
Figura 51. (a) Imagem de MEV representativa da fratura do espécime revestido. As marcas de catraca (algumas delas são destacadas por setas) no topo da figura indicam os locais de nucleação por fadiga. A propagação da trinca é identificada pela superfície lisa que precede a fratura final. (b) Estrias de fadiga percebidas na região destacada em (a).	80
Figura 52. Imagens de MEV das superfícies fraturadas de revestimentos produzidos a partir de (a) pó moído, (b) original e (c) 50% de pó da mistura. Estrias de fadiga são eventualmente indicadas por setas.....	81
Figura 53. Estereomicroscopia mostrando as fissuras secundárias na superfície do revestimento, próximo ao plano de fratura (na parte inferior da imagem), após fratura por fadiga.	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Relação descrita pela norma.....	11
Tabela 2. Propriedades físicas comparadas entre cermet e metal duro.	14
Tabela 3.Comparação das propriedades e características dos tipos de processos da aspersão térmica.	28
Tabela 4. Rugosidade média (Ra) de superfícies fabricadas por diferentes processos.	36
Tabela 5. Composição química do aço ASTM A516 Gr 55.	41
Tabela 6. Resultados da análise química do aço ASTM A516 Gr 55.....	41
Tabela 7. Resultados do ensaio de tração do aço ASTM A516 Gr 55.	41
Tabela 8. Parâmetros de pulverização HVOF do revestimento Cr ₃ C ₂ -25NiCr.	48
Tabela 9. Parâmetros utilizados para análise de DRX.	50
Tabela 10. Propriedades dos revestimentos. Os desvios padrão são mostrados entre parênteses.....	69
Tabela 11. Valores obtidos no ensaio de aderência.....	72
Tabela 12. Análise de variância das propriedades frente aos tipos de revestimento. .	74

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Equação da curva S-N	10
Equação 2. Cálculo da rugosidade média (Ra)	35

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Al - Alumínio
Al₂O₃ - Óxido de Alumínio
APS - Atmospheric Plasma Spray
ASTM - American Society for Testing and Materials
C - Carbono
CFC - Cúbica de Face Centrada
Co - Cobalto
Cr - Cromo
Cr₂O₃ - Óxido de Cromo
DRX - difração de raio X
GPH - galão por hora
h - hora
HEM - High Energy Milling
HK - Escala Knoop
HV - Escala Vickers
HVAF - High Velocity Air Fuel
HVOF - High Velocity Oxygen Fuel
HVOGF - High Velocity Oxygen Gas Fuel
HVOLF - High Velocity Oxygen Liquid Fuel
L/h - litro por hora
L/min - litro por minuto
µm - micrômetro
MAE - Moagem de Alta Energia
MEV - Microscópio eletrônico de varredura
MET - Microscopia eletrônica de transmissão
MPa - Mega Pascal
Ni - Níquel
NiCr₂O₄ - Óxido Níquel-Cromo
NiO - Óxido de Níquel
nm – nanômetro
°C - graus celsius

P - Fósforo
PDI - Processamento Digital de Imagens
Ra - Rugosidade Média
rpm - rotação por minuto
S - Enxofre
SCFH - normal pé cúbico por hora
Si - Silício
TiC - Carbetos de Titânio
WC - Carbetos de Tungstênio

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVOS DO ESTUDO	4
1.1.1. Objetivo Geral	4
1.1.2. Objetivos Específicos	4
1.2. ESTRUTURA DO ESTUDO	5
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	6
2.1. FADIGA	6
2.1.1. Estágios do processo de fadiga	6
2.1.2. Fatores que afetam a vida em fadiga	8
2.1.3. Métodos para a determinação da vida em fadiga	9
2.2. REVESTIMENTO PROTETIVO	11
2.2.1. Cermet	12
2.2.2. Cr ₃ C ₂ -25NiCr	17
2.2.3. Moagem de Alta Energia	21
2.3. ASPERSÃO TÉRMICA	25
2.3.1. <i>HVOF</i>	29
2.4. INTEGRIDADE SUPERFICIAL DO REVESTIMENTO	32
2.4.1. Porosidade	33
2.4.2. Dureza	34
2.4.3. Rugosidade	35
2.4.4. Aderência	37
2.4.5. Espessura	38
3. METODOLOGIA	40
3.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	40
3.1.1. Preparação do Substrato	40
3.1.2. Preparação do Compósito	43
3.2. APLICAÇÃO DO REVESTIMENTO	45

3.3. TÉCNICAS PARA ANÁLISE DA MICROESTRUTURA	49
3.3.1. Metalografia	49
3.3.2. Análises de Microestruturas	50
3.3.3. Caracterização da Camada	52
3.3.4. Ensaio de Fadiga	54
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1. ANÁLISE DO PÓ DE ASPERSÃO	57
4.1.1. Morfologia dos Pós	57
4.1.2. Fases presentes nos pós	58
4.1.3. Análise das Fases Cristalinas	60
4.1.4. Determinação do diâmetro médio dos cristalitos	61
4.2. ANÁLISE DO REVESTIMENTO	62
4.2.1. Microestrutura	64
4.2.2. Propriedades dos Revestimentos	68
4.3. ANÁLISE ESTATÍSTICA	74
4.4. DESEMPENHO DO REVESTIMENTO	76
4.4.1. Resistência à Fadiga	76
4.4.2. Análise da Fratura	79
5. CONCLUSÃO	83
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	84
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

1. INTRODUÇÃO

Na indústria do petróleo tanto na área de processos quanto em sistemas de tubulação e produção *onshore* ou *offshore*, componentes, equipamentos e materiais são expostos a ambientes corrosivos e erosivos quando há fluxo de produto que pode ser corrosivo e conter partículas sólidas suspensas. Problemas como erosão, corrosão e obstrução nos elementos internos provocam um processo progressivo de alterações estruturais. Além disso, as variações de carga e pressão podem provocar nos equipamentos falhas prematuras por fadiga, em solicitações de carga e descarga repetitiva e cíclica (HAM, et al., 2021). Quando for atingido o limite crítico de tensões cíclicas, algumas trincas microscópicas começam a se formar, geralmente na superfície, e se propagam. No momento em que estas trincas atingem o tamanho crítico, ocorre a ruptura total do equipamento de forma repentina e inesperada (YAZAKI; SILVA, 2011). Assim, a vida útil de um equipamento pode ser determinada por testes de fadiga. A alta rugosidade superficial da parede que esteja submetida às tensões positivas no teste de fadiga também causa impacto negativo, pois uma trinca pode originar-se a partir de uma descontinuidade superficial. Além disso, o gradiente de tensões residuais tem influência na fadiga (VACKEL; SAMPATH, 2017). Embora a formação de gradientes de tensão não seja objetivo direto, necessariamente, isto pode ocorrer na deposição de um revestimento e terá impacto, positivo ou negativo, em fadiga. As tensões compressivas superficiais na nucleação de trinca causam impacto positivo, uma vez que estas tensões compressivas serão aditivas às solicitações externas para a determinação da tensão efetiva que age no componente (GIOUSE; WHITE; TROMAS, 2019). Ao contrário, se as tensões residuais superficiais forem positivas, isto será prejudicial para a fadiga.

Para combater o início dessas trincas, revestimentos com diferentes microestruturas e maior tenacidade levam ao retardo da nucleação da trinca (KIILAKOSKI *et al.*, 2019). Com isso, a indústria do petróleo investe em revestimento protetivo para amenizar tais problemas operacionais. Assim, esses revestimentos tem a missão de proteger equipamentos de processo contra desgaste prematuro de acordo com o ambiente de trabalho, aumentando a vida útil do equipamento e sua confiabilidade (BRANDOLT; MALFATTI; SCHROEDER, 2014). Alguns materiais usados como revestimento do aço se destacam ante a degradação por falhas de fadiga, como o Cr₃C₂-25NiCr.

Atualmente, a deposição de ligas de níquel-cromo (NiCr) como revestimento tem uma crescente demanda. A liga NiCr como matriz metálica confere tenacidade e resistência à corrosão e oxidação da camada. Os carbeto de cromo (Cr_3C_2) são bem conhecidos e amplamente utilizados como revestimentos para fins de proteção contra desgaste (KAUNISTO *et al.*, 2018), nos quais as partículas de Cr_3C_2 podem conferir aumento da resistência mecânica da camada, além de contribuir para aumentar a resistência ao desgaste erosivo e abrasivo (MATTHEWS; BERGER, 2016). O Cr_3C_2 possui propriedades de alta resistência mecânica e adesão do revestimento, baixa densidade e boa estabilidade química (KAUNISTO *et al.*, 2018). Em tamanhos nanométrico dispersos na matriz NiCr, potencializam ganhos no desempenho do revestimento e aumentam a resistência ao desgaste em relação ao substrato (BOLELLI *et al.*, 2016; GIOUSE; WHITE; TROMAS, 2019; PEAT *et al.*, 2016; PICAS *et al.*, 2003; VARIS *et al.*, 2016).

O método de aplicação do revestimento também pode ser um fator preponderante para as propriedades resultantes na camada. O processo denominado *HVOF (High Velocity Oxygen Fuel)* é uma técnica de aspersão térmica amplamente utilizada para fabricação de revestimentos protetivos contra solicitações como desgaste e corrosão (BALBINO *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2016; JIN *et al.*, 2016; MAYRHOFER *et al.*, 2015; VARIS *et al.*, 2016; VERDI *et al.*, 2015; HAM *et al.*, 2021). A chama hipersônica na velocidade de até 3000 m/s libera grande energia que é convertida em calor e pressão. As partículas atingem o substrato em estado de alta plasticidade e formam o revestimento de porosidade extremamente baixa (inferior a 2%) e de elevada adesão ao substrato (superior a 80 MPa), bem como retêm cristaltos nanométricos após a deposição (CUNHA *et al.*, 2017). Assim, obtém-se revestimentos densos e duros, passíveis de serem utilizados em ambientes agressivos com sucesso, a depender da composição da camada (SHABANA *et al.*, 2015). No entanto, a preocupação com a resistência à fadiga dos revestimentos é importante para o caso da aspersão de superfícies de equipamentos que operam sob solicitações cíclicas.

Com isso foram realizadas pesquisas na base de dados do *Science Direct* onde foram encontrados números de publicações relevantes para cada palavra chave. A Figura 1 mostra a comparação em um gráfico das palavras-chaves desse trabalho com a quantidade de publicações realizadas sobre cada tema nos últimos 10 anos. Observando os dados, nota-se que os estudos sobre a liga Cr_3C_2 -25NiCr ainda são

escassos. Além disso é possível perceber que todos os temas analisados apresentam um aumento de publicações ao longo dos anos com destaque para a quantidade de publicações relacionadas à MAE.

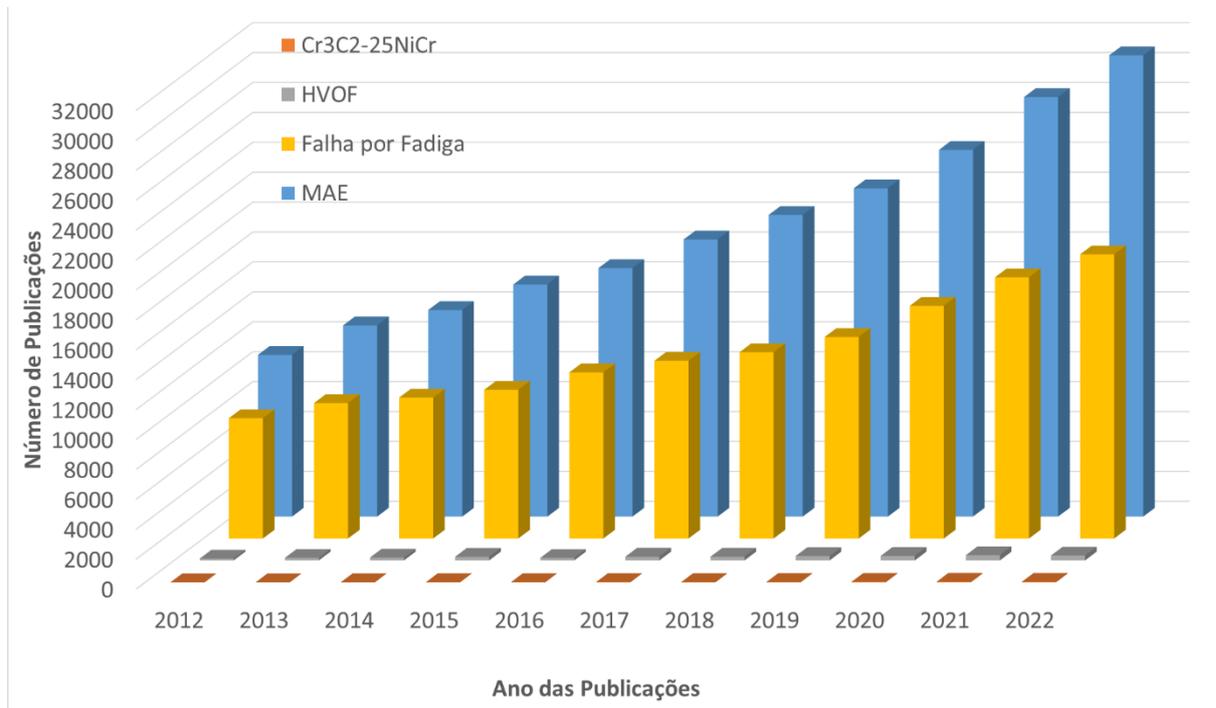


Figura 1. Levantamento estatístico de publicações no Science Direct

Conhecer-se a influência do tamanho e formatos das partículas do pó e sua microestrutura, a partir de um pré-tratamento por moagem de alta energia de pós comerciais de Cr₃C₂-25NiCr, pode propiciar a obtenção de revestimentos com maior limite de fadiga. É nesse contexto que se insere este estudo.

1.1. OBJETIVOS DO ESTUDO

1.1.1. Objetivo Geral

Este estudo busca investigar o efeito do pré-tratamento por moagem de alta energia de pós do compósito $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ depositado por aspersão térmica no desempenho frente à fadiga de revestimentos obtidos por *HVOF* sobre aço ASTM A 516.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Verificar o efeito da aplicação da técnica de moagem de alta energia (MAE) no pó de aspersão original de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ como pré-tratamento à aspersão por *HVOF*;
- Verificar a variação das características microestruturais do pó de aspersão de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ após o pré-tratamento por MAE em função de parâmetros de moagem;
- Avaliar os corpos de prova revestidos por *HVOF* a partir do pó original com e sem pré-tratamento por MAE e uma mistura de 50% desses em relação à aderência dos revestimentos ao substrato de aço ASTM A516;
- Analisar o efeito da microestrutura dos revestimentos de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ obtidos por *HVOF* no seu desempenho em fadiga;

1.2. ESTRUTURA DO ESTUDO

Este estudo está estruturado em seis capítulos, que são eles:

- **Capítulo 1** são apresentados o tema geral e a estruturação dos estudos a serem efetuados nesta tese, além dos objetivos gerais e específicos.

- **Capítulo 2** refere-se à fundamentação teórica. Neste capítulo, são abordados temas como revestimento protetivo, o qual enfatiza o compósito Cr₃C₂-25NiCr e descreve como acontece a moagem de alta energia; aspersão térmica, focada na técnica do *HVOF*; e discorre sobre definições e estratégias da integridade superficial do revestimento, o qual caracteriza a estrutura e descreve problemas como fadiga. Além disso, este capítulo também discorre sobre características dessas combinações, bem como seu desempenho frente à fadiga.

- **Capítulo 3** é destinado à descrição das metodologias que foram aplicadas para a produção das amostras; das análises da espessura do revestimento, dureza, porosidade, rugosidade e aderência; assim como a metodologia utilizada para estudar o desempenho do revestimento diante da fadiga.

- **Capítulo 4** fala sobre os resultados obtidos tanto nas análises do compósito, ao discutir a evolução do tamanho do cristalito, dos tamanhos e formatos do grão do pó e sua morfologia; quanto nas análises do revestimento onde mostra sua microestrutura e discute suas propriedades. Consta também os resultados dos testes de fadiga para análise do desempenho do revestimento.

- **Capítulo 5** são feitas as conclusões deste estudo ao abordar os resultados mais relevantes e responder aos objetivos traçados.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A presente fundamentação aborda tópicos referentes ao problema principal do estudo, a fadiga, evidenciando os estágios da vida da fadiga, fatores que podem afetar e a norma que rege seu estudo. Será apresentado também o revestimento protetivo e sua aplicação em componentes metálicos sujeitos a ambientes agressivos. Aliados a isso, são apresentados diferentes materiais para revestimento, tecnologias de aspersão e o método aplicado para a moagem de alta energia.

2.1. FADIGA

A fadiga é caracterizada pela deterioração estrutural, decorrente de repetidos ciclos de tensão/deformação, provocados pela flutuação de cargas e/ou temperatura. É considerada a falha mais comum em equipamentos mecânicos submetidos a uma carga que varia ciclicamente com o tempo (NASCIMENTO; FERREIRA, 2013).

Falhas de fadiga acontecem quando um material sujeito a esforços cíclicos irá falhar a uma tensão mais baixa do que um material sujeito a cargas monotônicas. Flutuações de pressões e mudanças de carga induzem tensão alternada no sistema que podem dar origens à trincas. Essas trincas, bem como outras trincas pré-existentes vão atuar como concentradores de tensão locais, e quando submetidas às cargas cíclicas irão crescer até alcançar o tamanho de trincas críticas, e portanto levar à fratura do componente (HU, et. al. 2022).

2.1.1. Estágios do processo de fadiga

A fadiga de metais inicia com a formação de bandas de escorregamento persistentes, causadas pela movimentação das discordâncias no reticulado. Então, são desenvolvidos 3 estágios (Figura 2) para que se atinja a fratura, que são: *Período de Nucleação da Trinca*, no qual há o ponto de início da trinca (geralmente na superfície) devido à máxima tensão principal cisalhante a 45° com a tensão principal normal aplicada; *Propagação da Trinca*, região que em geral mostra as marcas de praia na direção ortogonal à tensão de tração; e a *Região de Fratura Rápida* onde o comprimento de trinca excede o valor crítico. Como a fadiga geralmente inicia na superfície, alterações, tanto devido aos danos quanto devido à introdução de

modificações superficiais propositais, devem ser estudadas (NASCIMENTO; FERREIRA, 2013).

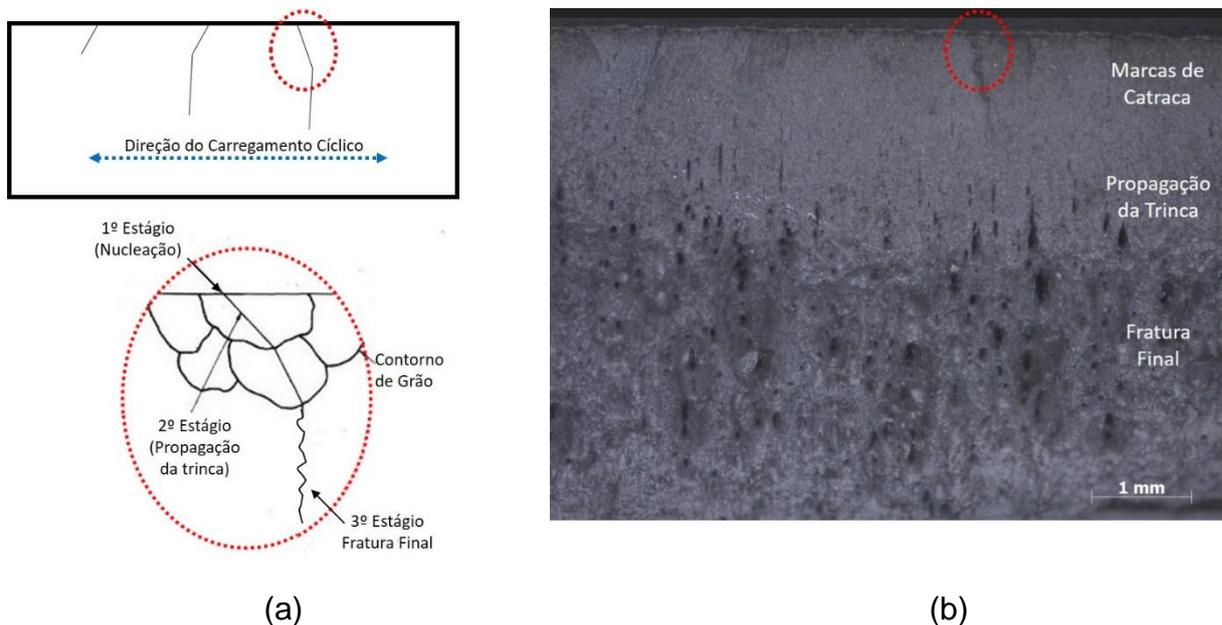


Figura 2. Estágios dos Processos de Fadiga. (a) Esquema da evolução da fratura. (b) Imagem representativa em MEV da evolução da fratura. As marcas de catraca são degraus que indicam locais onde ocorreu a nucleação.

O mecanismo de fadiga tem início na superfície da amostra ou nos locais onde são geradas altas concentrações de tensão. No caso de componentes revestidos, esse início pode ser a partir da camada ou em locais de fracas ligações, na interface com o substrato, poros e fissuras no revestimento. Geralmente há tensão residual entre a camada de revestimento e o material revestido, sua distribuição pode influenciar na durabilidade e resistência à fadiga dos materiais revestidos (HAM, et al., 2021).

A direção de uma trinca é paralela às máximas tensões tangenciais, entretanto, após atingir um determinado tamanho, sua direção muda, e a trinca começa a se propagar perpendicularmente à máxima tensão normal se aproximando da interface, e sofrendo influência das propriedades plásticas do revestimento e do substrato. Assim, a aderência do revestimento pode influenciar na propagação da trinca, onde pode ocorrer a delaminação do revestimento caso a adesão seja baixa (VARIS *et al.*, 2016).

2.1.2. Fatores que afetam a vida em fadiga

Trincas microscópicas podem surgir na superfície a depender da carga aplicada, por causa das tensões e deformações em regiões críticas, que são imperfeições ou pontos de concentração de tensão. De acordo com o mecanismo da falha por fadiga, seu primeiro estágio começa com uma pequena trinca (Figura 3), a qual se torna um concentrador de tensão. Essa trinca depende da composição química do material, tamanho das partículas, segregações no material, carregamentos cíclicos, inclusões e processos térmicos que são aplicados nos materiais de que é feito o componente ou equipamento. À medida que os ciclos de tensão ocorrem, bandas de deslizamento adicionais aparecem e agrupam-se em trincas microscópicas. Com o decorrer da propagação dessa trinca, acontece o segundo estágio, enquanto tensões de tração cíclica estiverem presentes, até o momento que a trinca torna-se grande o bastante e, de maneira instantânea, com característica de fratura frágil, acontece a fratura final (SILVA *et al.*, 2013; YAZAKI; SILVA, 2011).



Figura 3. Imagem microscópica de trincas em revestimento real.

Parâmetros como limite de tensão, tensão média, frequência dos ciclos, rugosidade superficial e condições do meio estão relacionados ao comportamento da fadiga, os quais com o acúmulo de danos microestruturais, após os ciclos, levam a iniciação de trincas macroscópicas nos locais mais afetados. A iniciação de trincas de fadiga em regiões de concentração de tensão pode ocorrer a partir de defeitos de fabricação do equipamento, tais como: marcas de usinagem, defeitos de soldagem, entalhes, dentre outros (FONTES; MELO, 2014; SANTOS *et al.*, 2013).

O surgimento de falhas mecânicas pode ser originado por causa da deficiência no projeto do equipamento ou na escolha do material para gerar tal equipamento; ou ainda por causa de processamento inadequado ou deterioração em serviço. A análise do surgimento dessas falhas torna-se necessária para restringir a ocorrência de novas falhas, com a análise se os mecanismos de danos são derivados da corrosão, fadiga, erosão, oxidação a altas temperaturas, fluência e/ou degradação microestrutural (YAZAKI; SILVA, 2011).

Tensões residuais são gradientes de tensões que ocorrem em um determinado componente por causa de deformações sofridas durante algum procedimento na sua fabricação. Por exemplo, quando uma barra inicialmente livre de tensões internas (idealmente recozida) é dobrada até o escoamento, tensões positivas ocorrem em uma geratriz, associadas à deformação positiva, e tensões compressivas ocorrem na geratriz oposta, associadas a deformação compressiva. Entre estes dois limites nós temos um gradiente de tensões. Mesmo se liberarmos a carga de dobramento e permitirmos o retorno elástico, ainda assim persistirão as deformações plásticas e o respectivo gradiente de tensões residuais (RODRIGUES; SILVA; MACIEL, 2013).

O desempenho em fadiga é melhorado pela tensão compressiva superficial, que dificulta a nucleação da trinca, uma vez que é aditiva às cargas externas usadas para determinar a tensão cíclica efetiva atuando em cada componente (ZISHUAN; SHANSONG; ZHENG DONG, 2017). Um dos benefícios proeminentes fornecidos pelos revestimentos reside no seu potencial para promover tensões residuais compressivas na superfície do revestimento (SINGH; SIDHU; SIDHU, 2012).

2.1.3. Métodos para a determinação da vida em fadiga

A Norma ASTM E466-07 rege o procedimento para a realização de testes de fadiga com força axial controlada (ASTM, 2010). Assim, com base nesta norma, é feito um levantamento de curvas de tensão normal (S) contra o número de ciclos (N) necessários para a fratura (Figura 4). Com esta curva logarítmica, para o caso de ligas de aço ao carbono, as tensões são geralmente levadas até 10^7 ciclos e se torna horizontal em uma determinada tensão limite. Abaixo desta tensão chamada de limite de resistência à fadiga, o material pode presumivelmente suportar um número infinito de ciclos sem que ocorra ruptura (SANTOS *et al.*, 2013).

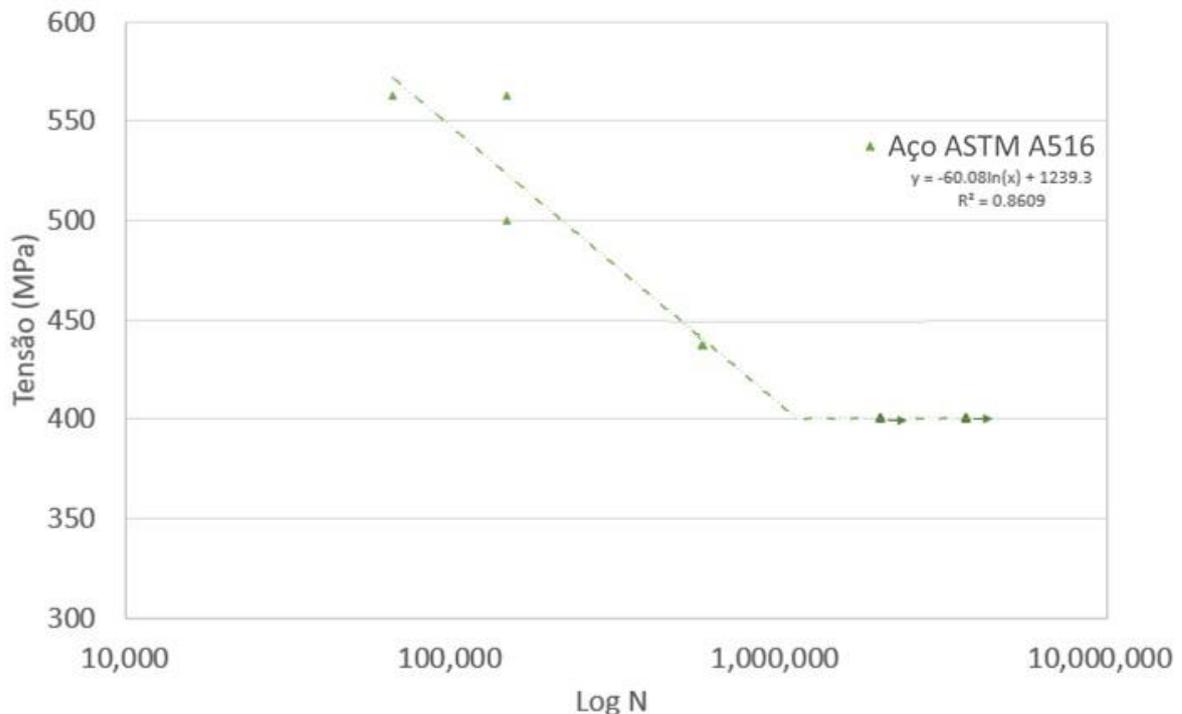


Figura 4. Curva S-N do aço ASTM A516. As setas nos pontos a 400 MPa indicam que os corpos de prova não romperam neste limite.

Os testes de fadiga são realizados com valores abaixo ou a partir da resistência a tração do corpo de prova e então vai se reduzindo a tensão de forma padronizada, geralmente tomando-se um percentual da resistência a tração. Os ensaios de fadiga podem ser realizados no regime elástico do aço, ou seja, abaixo da tensão de escoamento, pois é o regime de projeto mecânicos onde pode ocorrer o fenômeno de falhas por fadiga por causa de esforços cíclicos. Para determinação da tensão (S) é utilizada a Equação 1, sendo N o número de ciclos que leva o corpo de prova falhar por fadiga; A é o coeficiente de resistência à fadiga; e b é o expoente de resistência à fadiga (NASCIMENTO; FERREIRA, 2013).

$$S = A * N^b$$

Equação 1

A equação mostrada na Figura 4, por exemplo, tem esta forma da Equação 1 e se aplica à parte inclinada do gráfico. O objetivo principal do ensaio de fadiga é o levantamento da curva que envolve métodos estatísticos que normalmente demandam um número considerável de corpos de prova. No entanto, a norma ASTM

E 739, define uma relação entre o número de corpos de prova ensaiados e a confiabilidade do ensaio (Tabela 1), o qual proporciona a determinação do número de níveis de amplitude (ASTM, 2010).

Tabela 1. Relação descrita pela norma.

TIPO DE ENSAIO	Nº DE CORPOS DE PROVA	REPLICAÇÃO MÍNIMA (%)
Preliminar	6 a 12	17 a 33
Pesquisa em componentes e corpos de prova	6 a 12	33 a 50
Dados utilizáveis em projeto	12 a 24	50 a 75
Dados com confiabilidade estatística	12 a 24	75 a 88

2.2. REVESTIMENTO PROTETIVO

Revestimento protetivo é uma camada aplicada sobre superfícies que a protege da exposição ao meio em que opera. É aplicado com o intuito de prolongar a vida útil de componentes e/ou equipamentos que estão em ambientes agressivos. Ele tem como missão proteger tais componentes contra desgaste prematuro de acordo com o ambiente de trabalho e aumentar sua confiabilidade (BELÉM *et al.*, 2020; ROMBALDI; BELTRAMI, 2019; MENGCHUAN *et al.*, 2020).

Diversos elementos são utilizados em combinação para formar camadas protetoras. Estes revestimentos são projetados de acordo com a necessidade de aplicação, pois seu comportamento mecânico e características morfológicas influenciam fortemente no desempenho do equipamento em serviço. Com isso, propriedades individuais podem ser ampliadas, tais como resistência ao desgaste, corrosão, fadiga, além de conferir à camada propriedades como aumento de tenacidade, resiliência, entre outras (BRANDOLT; MALFATTI; SCHROEDER, 2019).

2.2.1. Cermet

Cermets podem ser definidos como compósitos constituídos de uma ou mais fases cerâmicas (duras e relativamente frágeis) e uma fase ligante metálica dúctil que agrega tenacidade necessária no material, numa microestrutura heterogênea. Assim, compostos cermets são formados a partir de materiais metal-cerâmicos, os quais consistem em partículas cerâmicas de elevada dureza do tipo óxidos, carbeto e nitretos (como por exemplo carbeto de tungstênio (WC) ou carbeto de cromo (Cr_2C_3)), envolvidas em uma matriz metálica que exerce a função de aglutinação de partículas, a qual pode ser um metal puro ou uma mistura ou liga constituída de níquel (Ni), cobalto (Co) ou cromo (Cr) (BRANDOLT; MALFATTI; SCHROEDER, 2014; RIBEIRO, 2007; SOROZABAL; MORENO; PEÑA, 2013; TOMA; BRANDL; MARGINEAN, 2001).

A fase cerâmica, selecionada a partir de materiais com elevada dureza e resistência à oxidação, é fundida em metal ou liga metálica à alta temperatura. Os componentes metálicos do compósito atribuem a tenacidade ao material e isolam as partículas de carbeto umas das outras para prevenir a propagação de trincas de partícula para partícula, pois as que são formadas por carbeto são frágeis e não suportam as tensões cisalhantes, tendo portanto baixa tensão crítica para a clivagem, embora proporcionem uma superfície de corte de elevada dureza (RIBEIRO, 2007).

Os cermets fazem parte da família dos materiais duros onde as propriedades mais importantes são a resistência ao desgaste, a dureza, a tenacidade e a resistência à fratura. A dureza é uma propriedade indispensável para aumentar a vida útil do material que sofre com ambientes agressivos, pois, em balanço adequado com a tenacidade, o material consegue suportar as cargas de flexões impostas pelo sistema sem atingir a ruptura. Assim os cermets encontram-se numa zona intermediária de dureza e tenacidade como mostra o diagrama apresentado na Figura 5 (SOROZABAL; MORENO; PEÑA, 2013).

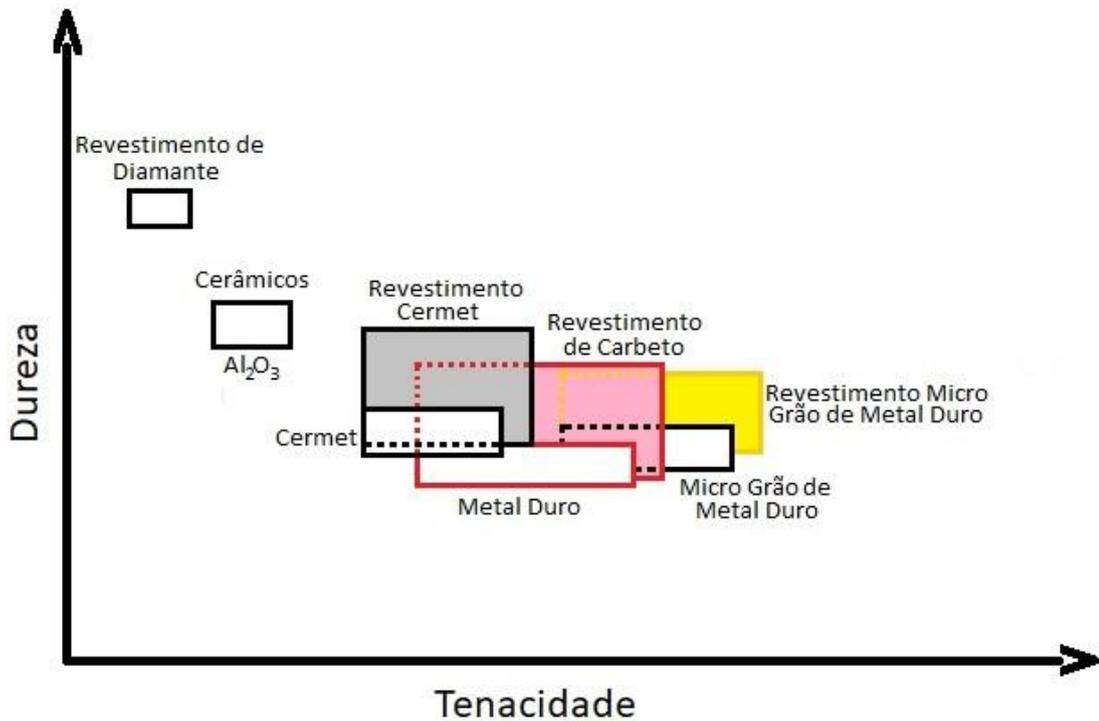


Figura 5. Relação entre tenacidade e dureza dos materiais duros.

Os revestimentos cermets são de ampla aplicação em componentes industriais devido aos elevados valores de dureza atingidos pela presença dos materiais cerâmicos. Eles são obtidos pela metalurgia do pó e na sua produção deve-se levar em conta a composição química dos seus componentes, suas propriedades térmicas e físicas, tais como a temperatura de fusão (BRANDOLT; MALFATTI; SCHROEDER, 2014; RIBEIRO, 2007). Estes compósitos possuem bons níveis de tenacidade e resistência ao impacto – por isso são muito usados em ferramentas de conformação, elevada resistência ao desgaste nas arestas de corte – por isso aplicam-se adequadamente para ferramentas de usinagem, e elevada resistência à craterização, por possuir alta dureza a elevadas temperaturas e grande estabilidade química, com pouca tendência à difusão. Entretanto, uma vez que os cermets possuem baixa condutividade térmica e grande coeficiente de expansão volumétrica, a usinagem deles é dificultada. Com isso, esse compósito tem um baixo coeficiente de resistência aos choques térmicos comparado ao metal duro. A Tabela 2 compara propriedades físicas entre um cermet (TiC) e um metal duro (WC) (RIBEIRO, 2007).

Tabela 2. Propriedades físicas comparadas entre cermet e metal duro.

PROPRIEDADES FÍSICAS	CERMET	METAL DURO
Dureza (HV)	3200	2100
Energia Livre de Formação (kcal/g – atm/1000°C)	- 35	- 10
Solubilidade no Ferro (wt% a 1250°C)	0,5	7
Temperatura de Oxidação (°C)	1100	700
Condutividade Térmica (cal/cm.s.°C)	0,052	0,42
Coefficiente de Dilatação Térmica (10⁻⁶/°C)	7,2	5,2
Coefficiente de Choque Térmico	1,9	27,1

a) Níquel (Ni)

O níquel, por ser um elemento versátil (solubiliza-se em quantidades razoáveis com outros elementos químicos), pode formar ligas com a maioria dos metais, tais como: níquel-cobre, níquel-molibdênio, ferro-níquel-cromo, níquel-cromo-silício e níquel-cromo-molibdênio. Sua estrutura cúbica de face centrada (CFC) de matriz austenítica (γ) pode ser endurecida por solução sólida, precipitação de carbeto e endurecimento por precipitação. Esse elemento apresenta propriedades como resistência à corrosão em diversos meios, grande capacidade de manter resistência à tração, à ruptura e propriedades de fluência. Tais ligas também podem acrescentar resistência ao impacto, à fadiga de alto e de baixo ciclo e à fadiga térmica, além de alta resistência, ductilidade e tenacidade (BIAVA; PUKASLEWICZ, 2019; BRANDOLT; MALFATTI; SCHROEDER, 2014).

As ligas de níquel se tornam “superligas” por causa da formação de fases que fazem com que essas ligas possam ser usadas em condições mais extremas, geralmente envolvendo altas temperaturas (BIAVA; PUKASLEWICZ, 2019).

As ligas formadas com o níquel são também aplicadas em compósitos que trabalham em ambientes com elevadas temperaturas, devido à sua capacidade de suportar condições severas de funcionamento como atmosferas corrosivas, altas tensões e a combinação destes fatores. Quando a liga tem em sua estrutura a

presença de cromo e alumínio, sua alta resistência à oxidação deve-se à formação de camadas externas de óxidos protetores de cromo (Cr_2O_3) e de alumínio (Al_2O_3) durante a exposição a altas temperaturas. Por causa da cinética de crescimento dos óxidos, ocorre o efeito “oxidação seletiva” e assim não é esperada a formação do óxido de níquel (NiO), apesar de ser o componente majoritário. Essas camadas de óxidos são eficazes por serem termodinamicamente estáveis em relação ao metal e possuem pontos de fusão relativamente altos (BIAVA; PUKASLEWICZ, 2019).

b) Cromo (Cr)

Geralmente no aço, que é uma liga de ferro-carbono, há entre 0,008 a 2,11% em massa de carbono. Em função de sua composição e processamento, o aço carbono tem uma ampla faixa de propriedades que o torna aplicável à maioria dos equipamentos. Entretanto suas principais limitações são a baixa dureza e propriedades baixas de resistência ao atrito e à fadiga. Assim, alguns elementos são adicionados ao aço com o intuito de melhorar propriedades mecânicas e físicas a depender da aplicação a qual o aço será submetido. Tais elementos formam uma solução sólida com o ferro ou contribuem para a formação de carbonetos e outras partículas de segunda fase. É possível também a formação de inclusões não metálicas e compostos intermetálicos. O cromo é um elemento que, na liga de aço, pode elevar a temperatura de início da formação de martensita, da resistência à corrosão, da dureza, resistência ao desgaste (se o %C for alto) (FREITAS; COSTA; AGUIAR, 2015; SOUZA *et al.*, 2019). O cromo também pode ser considerado um elemento essencial na formação do filme passivador, além de aumentar a temperabilidade. Entretanto, uma grande concentração de cromo pode afetar as propriedades mecânicas, usinabilidade, soldabilidade, ou aplicações que envolvam certas exposições térmicas (FREITAS; COSTA; AGUIAR, 2015).

O cromo acelera o processo de esferoidização e estabiliza a cementita na austenita que se forma durante o tratamento térmico. Ele também dificulta a dissolução da cementita na matriz autenítica. Além disso a adição do cromo em aço perlítico acarreta numa diminuição no espaçamento interlamelar, devido ao aumento na temperatura eutetóide (SOUZA *et al.*, 2019).

A utilização do cromo duro eletrodepositado é o formato de revestimento utilizado em aplicações industriais que necessitam obter altos níveis de dureza, resistência ao desgaste e corrosão, além de baixo coeficiente de atrito. Essa forma de revestimento tem como importante característica as altas tensões residuais internas de tração, oriundas da decomposição de hidretos de cromo durante o processo de eletrodeposição. Tais tensões aumentam de maneira diretamente proporcional com a espessura, e são aliviadas através de microtrincas locais que surgem durante o processo de deposição. A densidade dessas microtrincas se relaciona com as altas tensões residuais internas de tração, dureza e resistência à corrosão. Essas tensões são afetadas pelo substrato na interface, diminuem com a profundidade da camada e aumentam novamente na interface revestimento-substrato (SOUZA *et al.*, 2002).

A resistência à fadiga depende do comportamento de fratura do substrato e da dureza e tensões residuais na sua superfície. Assim, foi observado que o cromo duro reduz significativamente a resistência à fadiga em comparação a partes do substrato não revestido, e influencia negativamente a integridade de estruturas sujeitas a cargas dinâmicas. Além disso, a aplicação do cromo duro é um procedimento altamente tóxico, prejudica a saúde humana e provoca problemas ambientais (SOUZA; NASCIMENTO; VOORWALD, 2000).

c) Carbetos de Cromo (Cr_3C_2)

O carbeto de cromo (Cr_3C_2) é um composto inorgânico cerâmico extremamente duro e resistente à corrosão, aplicado para fins de proteção contra desgaste, promove resistência mecânica e atua contra o desgaste erosivo e abrasivo (WANG *et al.*, 2021). O sistema CrC em um compósito com matriz metálica tem um elevado grau de miscibilidade em relação aos metais quando fundidos. Há três compostos intermetálicos de acordo com o diagrama de equilíbrio do sistema Cr-C (Figura 6), são eles: Cr_3C_2 (ortorrômbico), Cr_7C_3 (ortorrômbico) e Cr_{23}C_6 (cúbico). O composto Cr_3C_2 é a forma mais utilizada por ser altamente resistente ao desgaste, devido a sua dureza mais elevada. Além disso, a estabilidade química do Cr_3C_2 supera a do WC em aplicações de alta temperatura. O composto na forma Cr_3C_2 tem o coeficiente de expansão térmica semelhante ao da fase ferrítica do aço, e contribui para as características de desempenho dos revestimentos, principalmente a altas temperaturas (RIBAS; PUKASLEWICZ, 2019; SARIN, 2014; SOMASUNDARAM; KADOLI; RAMESH, 2014).

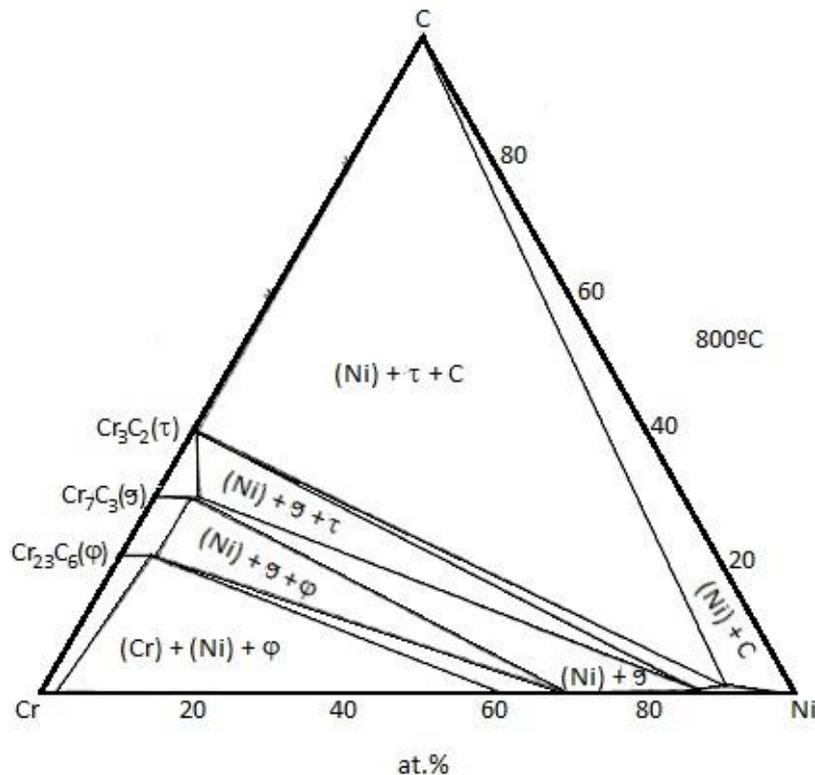


Figura 6. Diagrama ternário do sistema cromo-níquel-carbono (Isoterma a 800°C).

O carbono presente tem a função básica de contribuir para o endurecimento da liga, pois ele reage com o cromo, por ter grande afinidade, e forma carbeto de cromo (Cr_3C_2) que são partículas que restringem o movimento dos contornos de grãos em altas temperaturas, evitam ou minimizam o amolecimento causado pelo crescimento de grão e pelo mesmo motivo aumentam a resistência à fluência (SANTOS; MOTA, 2012).

2.2.2. Cr_3C_2 -25NiCr

O compósito Cr_xC_y -NiCr é utilizado pulverizado termicamente como revestimento por ter excelente resistência à corrosão e oxidação da liga níquel-cromo e resistência ao desgaste de carbeto de cromo em temperaturas até 900°C. Devido a diferença entre o coeficiente de expansão térmica, quando o compósito é aquecido ocorrem diferentes deformações entre os dois constituintes. Isso provoca uma variação de tensão ao longo dos ciclos térmicos. O Cr_3C_2 possui coeficiente similar ao do ferro e níquel, o que reduz esse problema (RIBAS; PUKASLEWICZ, 2019; SOMASUNDARAM; KADOLI; RAMESH, 2014). Além disso, os carbonetos apresentam elevada molhabilidade com matrizes metálicas (JANKA *et al.*, 2018).

Há crescente demanda na deposição de ligas de níquel-cromo como revestimento para uso em meios corrosivos em temperaturas elevadas. Estes revestimentos são constituídos por partículas de carbeto, reforçadas com uma matriz metálica, assim as propriedades dos materiais são tipo cerâmico-carbeto. Revestimentos à base de carbeto são usados extensivamente em ambientes corrosivos e oxidantes para uma variedade de aplicações industriais. Além disso, em situações de alta temperatura que exijam resistência ao desgaste, a liga NiCr com partículas de carbeto é utilizada por causa da excepcional resistência à corrosão, oxidação e ao desgaste. A resistência à corrosão e oxidação é fornecida pela matriz de NiCr, enquanto a resistência ao desgaste é principalmente devido a fase carbeto de cromo (Cr_3C_2) (SOMASUNDARAM; KADOLI; RAMESH, 2014; GOVANDE et al., 2022).

O revestimento protetivo Cr_3C_2 -NiCr termicamente pulverizado tem sido amplamente utilizado pela indústria petroquímica para melhorar o desempenho de equipamentos e dispositivos que trabalham sob riscos por causa de sua excelente resistência à oxidação em altas temperaturas, aos desgastes e à corrosão, sob condições severas de carga e calor excessivo (LIN *et al.*, 2015). Tal revestimento também é relacionado à resistência a abrasão, a qual pesquisadores relacionam com o tamanho médio, à distribuição e ao teor dos carbeto, além da força de ligação entre carbeto e a matriz, que, se estes estão distribuídos uniformemente no revestimento, acarreta o aumento da resistência à abrasão (RIBAS; PUKASLEWICZ, 2019).

O compósito Cr_3C_2 -NiCr é um compósito a base de níquel (Ni) que é potencializado com a adição de cromo (Cr) o qual melhora a resistência à oxidação-corrosão em alta temperatura, mediante a formação de uma camada passivante de óxido de cromo (Cr_2O_3), que estável e aderente, funciona como uma barreira que impede o avanço da corrosão (SANTOS; MOTA, 2012).

Diferentes pesquisadores estudaram o compósito Cr_3C_2 -NiCr como revestimento protetivo e utilizaram diferentes técnicas de aspersão para avaliar seu desempenho, comparando-o a outras ligas e cermets, com alterações de variáveis que simulavam ambientes agressivos.

Em SOUZA; VOORWALD; CIOFFI, 2008, foram realizados estudos com resultados experimentais de testes sob temperatura de aproximadamente 310 °C e compararam Cr_3C_2 -NiCr com outros revestimentos amplamente utilizados, aspergidos

termicamente da mesma forma e com o aço sem nenhum revestimento. Como resultado, os pesquisadores mostraram que o $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ obteve microdureza mais elevada, além de possuir melhor desempenho referente à corrosão e fadiga, e apresentou uma das menores perdas de peso frente ao desgaste abrasivo. Observou-se que o crescimento da trinca de fadiga através da interface do revestimento com o substrato pode estar associado à direção em que a trinca se aproxima da interface e a resistência dos materiais envolvidos. Em caso da camada ter componentes dúctil e quebradiço, a propagação da trinca pode mudar de direção na interface e causar delaminação. Vale salientar que esses resultados levaram em consideração espessuras de revestimento entre 300 e 500 μm . Com o revestimento fragil (quebradiço) e o substrato dúctil pode ser favorecido a ocorrência de trincas na interface.

Ao comparar três sistemas de revestimentos a base de Ni, no qual um deles foi $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, pulverizados pela mesma técnica, foram estudados seus desempenhos usando imersão, névoa salina e testes eletroquímicos. A solução salina utilizada como padrão foi de 3,5% em peso de NaCl. Foram registrados corrosão galvânica entre os grãos de carboneto e seu ligante circundado, além de corrosão geral dos mesmos e degradação do revestimento devido às microfissuras. O revestimento $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ permitiu a entrada do líquido corrosivo através de poros interconectados, entretanto originou-se um filme passivante, o qual evitou o sucesso da corrosão no substrato (SADEGHIMERESHT *et al.*, 2016).

Foi realizado um estudo do comportamento de corrosão com diferentes revestimentos pulverizados por *HVOF* em ambientes salinos, alcalinos e ácidos, por Li *et al.* (2017). Conclui-se que o revestimento $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ apresentou a melhor resistência à corrosão devido à formação de uma camada passivante de óxido de cromo (Cr_2O_3). Com a estabilidade e aderência do Cr_2O_3 , ela funciona como uma barreira que impede o avanço da corrosão, além da formação de NiO e NiCr_2O_4 na superfície desse revestimento e proporciona uma melhor proteção (LI *et al.*, 2017).

Revestimentos com adição de WC foram pulverizados por *HVOF* e tratados termicamente a 800°C por 8h para simular condições de operação em temperaturas severas. Apesar de apresentarem alto grau de desgastes, o revestimento $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ obteve aumento da dureza por causa de precipitação de carbeto secundários no ligante, o qual resultou uma solução sólida do aglutinante. A resistência ao desgaste

e à abrasão de alta tensão do revestimento $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ foi enfatizado devido ao alto teor de carboneto de cromo (JANKA *et al.*, 2018). Já o estudo realizado por AGHILI *et al.*, 2020, no qual o revestimento $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ após pulverizado foi recozido isotermicamente a 900°C por 5h, verificou que a sua microestrutura era composta por uma solução sólida com diferentes fases do carbeto de cromo (Cr_3C_2 , Cr_7C_3 e Cr_{23}C_6), sendo atribuído à fusão parcial de Cr_3C_2 primário e a formação de desequilíbrio das fases de carboneto Cr_7C_3 e Cr_{23}C_6 , durante o resfriamento rápido na pulverização. Além disso, o revestimento $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ mostrou uma oxidação superior, após ser exposto ao ambiente agressivo, com a formação de uma camada de Cr_2O_3 que cobre quase totalmente o revestimento.

Em estudo que compara $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ e ligas de metal aspergidos pela mesma técnica e comparados com o substrato sem revestimento, o $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ forneceu um aumento significativo na resistência ao desgaste por erosão, e melhora seu desempenho frente a cavitação, erosão por lama e desgaste por erosão a seco (MATIKAINEN *et al.*, 2019).

SOUZA; VOORWALD; CIOFFI, 2008 obtiveram curvas S-N através de testes de fadiga axial com frequência de 10Hz e razão de carga de 0,1 com 200 μm de espessura do revestimento $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ aspergido por *HVOF*. Como resultado a baixos ciclos obteve resistência à fadiga semelhante ao material de base (aço AISI 4340), enquanto que a altos ciclos obteve redução na vida da fadiga.

VARIS *et al.*, 2016, também estudou o desempenho da fadiga em corpos de prova revestidos por $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, com o controle da temperatura da pulverização, a qual deveria ser mantida abaixo de 180°C usando refrigeração a ar para evitar tensões residuais no revestimento. Com a espessura do revestimento de 173 μm e diferentes temperaturas controladas de aspensão, os pesquisadores concluíram que a superfície do revestimento teve uma compressão local com tensão alta nas temperaturas de aspensão mais alta o que afetou positivamente no desempenho do teste de fadiga, pois o revestimento em si tem tensão compressiva portanto as trincas não podem iniciar facilmente de dentro do revestimento e nem a partir da sua superfície. O mesmo tratamento térmico foi utilizado no trabalho de MATIKAINEN *et al.*, 2019 o qual concluiu que a resistência à fadiga do revestimento é melhorada por tensões residuais compressivas promovidas pela maior densidade de energia cinética e menor temperatura de partícula.

2.2.3. Moagem de Alta Energia

A moagem de alta energia (MAE) é uma técnica na qual as misturas de pós de diferentes metais são moídas juntas para se obter uma liga homogênea (BALBINO *et al.*, 2015). Este processo provoca intensa deformação plástica das partículas do pó, ocasiona o encruamento, fratura e subsequente soldagem a frio em sucessivas etapas (Figura 7). Devido à contínua deformação por impacto dos corpos moedores, a estrutura das partículas é continuamente desorganizada por uma grande variedade de defeitos cristalinos como a multiplicação de discordâncias, vacâncias, falhas de empilhamento, o que leva a amorfização estrutural (GUAGLIANONI *et al.*, 2015) e a um grande número de contornos de grãos ou cristalitos (TAKIMI; BERGMANN, 2004).

A síntese por esta técnica de um componente dúctil que se deforma, como NiCr, juntamente com um componente frágil que se fragmenta, como Cr_3C_2 , gera uma mistura de uma liga metálica com características dúcteis com um pó cerâmico frágil e se obtém um pó compósito, onde cada partícula é um material compósito que apresenta uma uniforme distribuição de reforço por toda a partícula (FOGAGNOLO; ROBERT; TORRALBA, 2000; TAKIMI; BERGMANN, 2004).

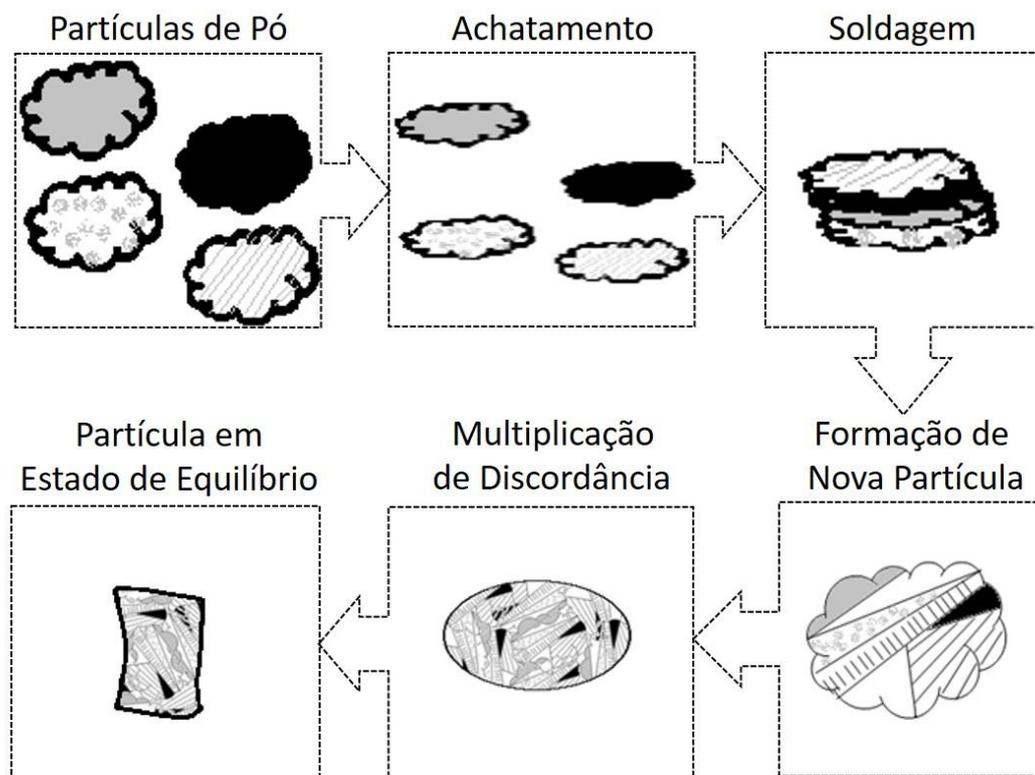


Figura 7. Processo cíclico de encruamento, quebra e soldagem da MAE.

Os principais objetivos da MAE para a síntese do pó do revestimento Cr₃C₂-25NiCr, consistem na redução do tamanho, mistura e modificação morfológica de partículas (FOGAGNOLO; ROBERT; TORRALBA, 2000), o que leva a; i) assegurar que as partículas de carbetos sejam envolvidas pelo constituinte precursor da fase ligante (NiCr); ii) criar novas superfícies ativas e defeitos estruturais no pó compósito, além de aumentar a reatividade do pó. De acordo com TAKIMI; BERGMANN, 2004, a taxa de refinamento da estrutura interna das partículas, tais como tamanho da partícula, tamanho de cristalito e espaçamento interlamelar, é uma função do tempo de processamento da MAE, onde o espaçamento interlamelar torna-se muito pequeno e o tamanho dos cristalitos torna-se nanométrico, gerando assim materiais nanoestruturados obtidos por MAE.

De acordo com BALBINO *et al.*, 2015, a redução da granulometria do pó provoca o aumento da área de contorno de grãos ou diminuição do tamanho de cristalitos dos *splats* (partículas amolecidas que atingem com uma velocidade alta o substrato, achatando-se e amontoando-se uns sobre os outros e, como consequência, geram a arquitetura da camada), o que aumenta a dureza da camada devido à restrição ao movimento de discordâncias.

Independente do material utilizado para revestimento, propriedades como diminuição da porosidade e aumento da dureza, podem ser afetadas significativamente pelo tamanho do cristalito e característica da técnica de revestimento, além das propriedades de cada metal (BRANDOLT; MALFATTI; SCHROEDER, 2014).

No processo de moagem, para atingir a fase e estrutura desejada é necessário a otimização de variáveis que são dependentes entre si e influenciam na constituição final dos pós. Com isso deve-se ter o controle de algumas variáveis, com destaque para as três mais importantes desse processo (BALBINO *et al.*, 2015; GUAGLIANONI *et al.*, 2015; TAKIMI; BERGMANN, 2004). São elas:

- o *Tempo* é considerado a variável mais importante por influenciar na otimização do processo e constituição final dos pós com cristalitos nanométricos. O tempo de moagem é função da eficiência do moinho. O período que se alcança o estado estável entre a fratura e soldagem a frio nas partículas de pó pode interferir na razão entre a massa de esfera e a de pó, pois quanto maior essa razão, menor o tempo de moagem, entretanto quanto maior o tempo maior pode ser o nível de

contaminação e/ou a geração de fases indesejáveis. O tempo também pode variar com o tipo de moinho, os quais diferem em capacidade de carga, velocidade de operação e sistema de controle térmico. Por fim, o tempo também é influenciado pela temperatura da moagem, além de altas temperaturas resultarem na recuperação e recristalização gerando uma fase estável, a baixas temperaturas a recuperação é menor, mas há a formação da fase nanocristalina.

- *Tamanho e Densidade das Esferas*, as quais influenciam na eficiência da moagem, pois quanto maiores essas variáveis, maior a energia transferida ao pó no impacto. Entretanto quanto menor os corpos moedores há uma maior frequência de impacto e assim uma maior eficiência de moagem;

- *Velocidade de Moagem*, pois implica diretamente na energia aplicada no pó e na frequência dos impactos, sendo limitado pelo ponto da velocidade crítica onde o movimento das esferas passa a não corresponder adequadamente, não caindo e assim não exercem qualquer força de impacto.

A MAE promove na partícula Cr_3C_2 distorção tetragonal da ordenação cúbica de face centrada (CFC) do Cr, associado a difusão de carbono. Essa distorção interfere na largura da estrutura e gera tensões residuais em um sistema multicamada. A estrutura Cr_3C_2 é obtida gradualmente e preenche os sítios octaédricos da estrutura CFC do cromo com átomos de carbono seguido de alterações dos parâmetros da célula. Esta estrutura modelada pode levar a uma alteração significativa nas propriedades adesivas, principalmente se induzidas pela expansão térmica (BÖHNER; JANISCH; HARTMAIER, 2009; BRUPBACHER et al. 2015).

A redução do tamanho de cristalitos na escala nanométrica é de fundamental interesse na pulverização térmica. Tal interesse se encontra no desenvolvimento de revestimento melhor estruturado, com porosidade significativamente menor e maior qualidade de superfície, menor rugosidade, essas mudanças no revestimento atenuam desgaste abrasivo e erosivo (CHATHA; SIDHU; SIDHU, 2012).

Foi discutido em Lee *et al.* (2010) que o revestimento produzido por uma mistura de pós de tamanhos diferentes tem propriedades mecânicas muito melhores que o revestimento produzido por um único pó, devido ao aumento na dureza causado pela diminuição da porosidade, atribuída ao adensamento das camadas do revestimento pulverizado com micro partículas derretidas. Assim, as propriedades mecânicas das

camadas de revestimento pulverizado dependem, portanto, da relação de mistura de pós com tamanhos diferentes e sua composição.

Com o objetivo de caracterizar a mudança na composição e na microestrutura de um pó de compósito MATTHEWS; DOYLE; JAMES, 2013, realizaram um estudo do desenvolvimento microestrutural e composicional de um compósito em função do tempo de moagem. O pó foi moído por 35 horas em um moinho de bolas de alta energia, refrigerado com bolas de aço ao cromo em uma velocidade de rotação de 600 rpm, proporção de 7:1. A moagem leva a uma redução rápida no tamanho da fase de carboneto, porém com o tempo mais longo de processo, leva ao refinamento da estrutura composta, homoganeamente distribuída por todas as partículas. A desordem microestrutural extrema dentro do composto permitiu que ocorresse a liga mecânica entre o carboneto e a fase base do compósito. Não houve fase adicional formada por reação entre carbonetos e componentes da liga ou por oxidação da atmosfera.

Os pesquisadores AL-MUTAIRI *et al.* em 2015 realizaram uma comparação de mesmo revestimento com pós do compósito de WC adquiridos e pulverizados nos tamanhos de 53 μm e 100-500 nm. Como resultado, foi apresentado uma maior descarbonetação em pós de faixa nanométricas e maior evaporação, entretanto os manométricos produziram menores porosidades e maior dureza (1367HV) por lançar maior porcentagem de partículas WC nanométricas no pó inicial. E, por fim, na avaliação da estrutura morfológica dos revestimentos obtidos, o revestimento obtido por pó com WC nanométrico apresentou a maior adesão e maior resistência à fratura, além de obter alta densidade, baixa porosidade (AL-MUTAIRI *et al.*, 2015). Nesse mesmo ano, foi realizado um estudo que avaliou a relação peso bola-pó, tempo de moagem e velocidade, no qual o tamanho médio da partícula foi de 1,63 μm e o tamanho do cristalito foi de 13,8 nm, com uma relação de peso bola-pó de 1:20, um tempo de moagem de 5 h e uma moagem velocidade de 500 rpm. Como resultado, o estudo demonstrou um refinamento da microestrutura dos pós com tamanhos de cristalitos em escala nanométrica, com valores significativamente menores de tamanho de cristalito, à medida que o tempo e a velocidade de rotação aumentaram (GUAGLIANONI *et al.*, 2015).

No estudo realizado por LOU *et al.*, 2019, o grão do pó atingiu o tamanho de 29,3 nm após a moagem de bolas de alta energia em um moinho planetário de bolas com um recipiente e esferas de aço inoxidável, em uma proporção 10:1, na velocidade de

300 rotações/min por 1,5h. Os autores obtiveram como resultado uma aspersão de carbonetos mais refinados e com uma distribuição uniforme. Além disso, houve um aumento na dureza e, conseqüentemente, houve melhor desempenho da liga quanto à resistência, à abrasão e à corrosão.

BOLELLI *et al.*, 2020, comparou revestimentos concebidos com matéria prima em pó submicrométrico moídos em alta energia, aspergidos por *HVOF*, e obtiveram como resultados revestimentos com menos de 1% de porosidade, e elevado grau de dureza. Entretanto, dentre as comparações do estudo, o composto Cr_3C_2 -NiCr aspergida por *HVOF* foi superado frente à resistência ao desgaste.

2.3. ASPERSÃO TÉRMICA

Uma técnica amplamente utilizada em áreas industriais, inclusive nas indústrias do petróleo, aeroespacial, máquinas pesadas, geração de energia, entre outras, é a aspersão térmica (Figura 8). Esse processo consiste em uma aplicação de revestimentos metálicos ou não metálicos (BRANDOLT; MALFATTI; SCHROEDER, 2019; VACKEL; SAMPATH, 2017).

Tal estrutura pode ser composta por substratos cerâmicos, metálicos, compósitos ou polímeros (PEREIRA; COSTA; DINIZ, 2018; RIBAS; PUKASLEWICZ, 2019; SOMASUNDARAM; KADOLI; RAMESH, 2014). Quando o pó é empregado, aumenta a capacidade de se obter revestimentos constituídos de materiais cermets, o que amplia sua dureza e aumenta o desempenho do revestimento frente às solicitações de desgastes (BELÉM *et al.*, 2020; BRANDOLT; MALFATTI; SCHROEDER, 2019).

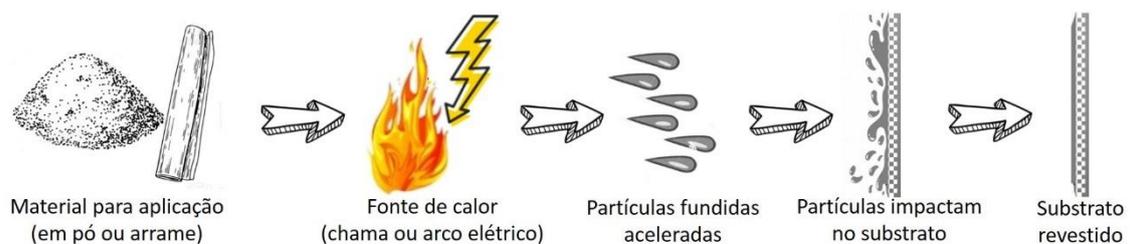


Figura 8. Esquema do processo de aspersão térmica.

O revestimento dependerá do impacto da partícula. Essa aceleração da mesma contra o substrato pode acontecer pela velocidade da própria fonte de aquecimento ou por gás comprimido. Outras variáveis que também interferem na qualidade do revestimento são: a forma do achatamento da partícula, formação e resfriamento na parede do substrato, além da estratificação por sobreposição de partículas nas camadas já depositadas, como mostra a Figura 9. Tais variáveis estão fortemente ligadas à rugosidade, espessura e composição da camada de óxido, temperatura de aquecimento e do movimento relativo entre a tocha e o substrato. Alguns desses processos conferem resistência ao desgaste e à corrosão em equipamentos metálicos, através da deposição de uma camada projetada para estes fins (FAUCHAIS; HEBERLEIN; BOULOS, 2014; LIMA; ZAVAGLIA, 2001).

Há três mecanismos básicos de ligação do material ao substrato, são eles: a *ligação mecânica ou por ancoramento*, a qual é realizada por sobreposição e através de saliências e/ou reentrâncias; *ligação por difusão ou metalúrgica*, formação de soluções sólidas e partículas intermetálicas resultante da fusão localizada e difusão atômica; e *ligação adesiva*, ligação física por forças de Van Der Waals (FREITAS; COSTA; AGUIAR, 2015).

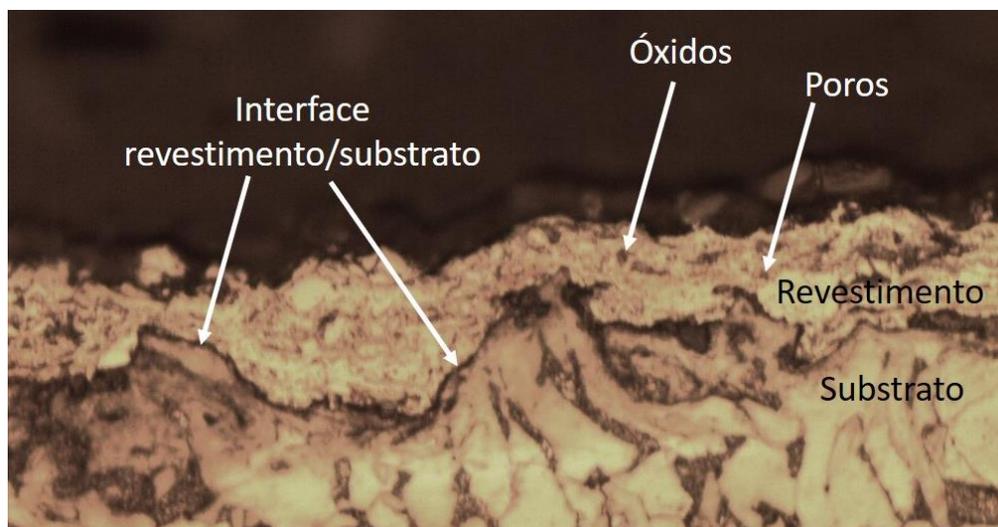


Figura 9. Revestimento por aspersão térmica.

A aspersão térmica pode ser aplicada por diferentes formas de aquecimento, combustão ou por energia elétrica, como mostra o fluxograma descrito na Figura 10. A qualidade e propriedades específicas de um revestimento são definidas de acordo com as características do metal de deposição e substrato. A aplicação térmica pode

potencializar algumas das propriedades (BRANDOLT; MALFATTI; SCHROEDER, 2014; PEREIRA; COSTA; DINIZ, 2018; RIBAS; PUKASLEWICZ, 2019).

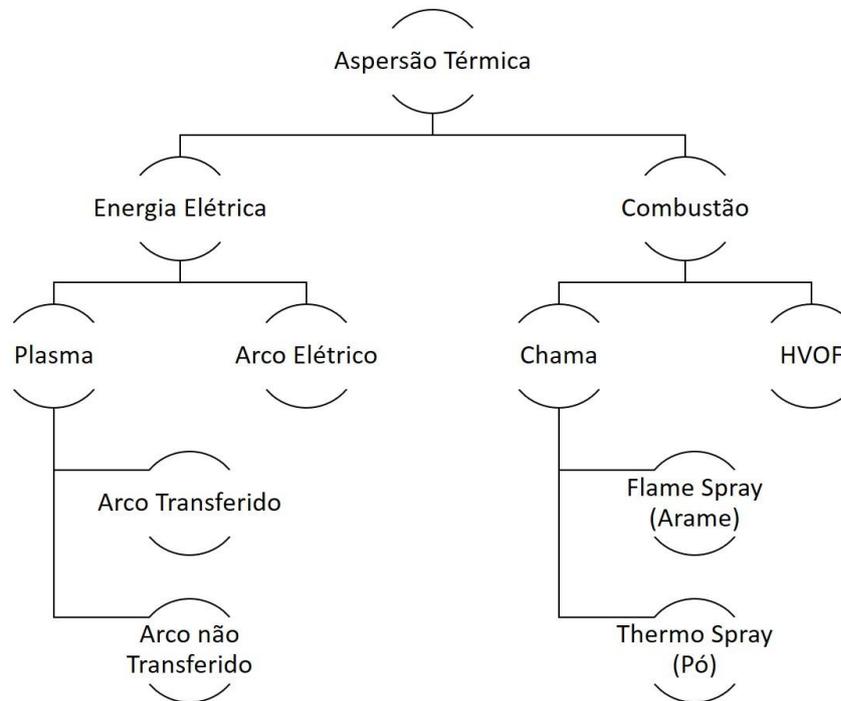


Figura 10. Classificação dos processos de aspersão térmica.

Há a formação de uma fina camada de óxido na superfície das partículas metálicas durante a aspersão de acordo com o material utilizado, a temperatura atingida e a presença de oxigênio. Essa formação até certo grau é desejável, pois os óxidos melhoram a resistência ao desgaste, aumentam a dureza do revestimento e a resistência de um revestimento sob carga compressiva (GAN; BERNDT, 2013). Entretanto, a presença de óxidos diminui a resistência à corrosão de revestimento por ser caminho preferencial à passagem de eletrólito e pela ocorrência de corrosão localizada nos contornos dos óxidos, além de seu excesso reduzir a força de coesão entre as partículas e as propriedades mecânicas, e também afetar o desempenho dos revestimentos em solicitações de desgaste (BRANDOLT; MALFATTI; SCHROEDER, 2019).

A Tabela 3 mostra a comparação das principais propriedades e características obtidas em cada tipo de processo de aspersão térmica. Os processos *HVOF* e plasma

se destacam por baixos teores de óxidos e elevadas coesão e aderência. (BRANDOLT; MALFATTI; SCHROEDER, 2014).

Tabela 3.Comparação das propriedades e características dos tipos de processos da aspersão térmica.

	Vazão de Gases (m ³ /h)	T _{média} (°C)	Gás de Proteção	V _{impacto} (M/S)	Aderência (1 A 10)	Coesão	Teor de Óxidos (%)
Chama	11	2200	CO, CO ₂	30	3	Baixa	6
Arco Elétrico	71	5500	N ₂ , O ₂	240	6	Alta	0,5-3
Plasma	4,2	5500	N ₂ , Ar, H ₂ , O ₂	240	6	Alta	0,5-1
HVOF	28-57	3100	N ₂ , CO, CO ₂	610-1060	8	Muito alta	0,2

Dentre as principais vantagens obtidas pelas técnicas de aspersão térmica, pode destacar as seguintes: ampla variedade de materiais e combinações que podem ser aspergidas; obtenção de revestimentos robustos e espessos em altas taxas de deposição; ligação mecânica entre substrato e revestimento, a qual evita alterações microestruturais na junção; a distorção é mínima se os componentes aspergidos estiverem com pouco ou nenhum pré-tratamento; reparos de peças com agilidade e baixo custo; e aplicação manual ou automático da aspersão (BRANDOLT; MALFATTI; SCHROEDER, 2019).

Entretanto, alguns fatores podem afetar a qualidade do revestimento obtido pelo processo de aspersão térmica, como as propriedades do material a ser aspergido, a preparação da superfície, a escolha do processo de aspersão e seus parâmetros, além da composição, granulometria e morfologia, no caso dos pós como material a ser utilizado (BELÉM *et al.*, 2020). A morfologia esférica da partícula confere melhor

fluidez do pó no equipamento durante a aplicação. Há a necessidade também da preparação prévia da superfície do substrato com a remoção de impurezas através de jateamento abrasivo, decapagem ou queima, assim o substrato pode obter rugosidade na sua superfície para aumentar a adesão do revestimento, e o pré-aquecimento para evitar dilatação do substrato e surgimento de trincas (BELÉM *et al.*, 2020; BRANDOLT; MALFATTI; SCHROEDER, 2019; PEREIRA; COSTA; DINIZ, 2018; PETROBRAS, 2011).

Os revestimentos gerados pela aspersão térmica têm propriedades que se evidenciam. A resistência mecânica de um revestimento aspergido é realçada com a coesão das partículas depositadas e aderência entre a camada e o substrato. Já a resistência ao desgaste desse revestimento se torna maior que camadas fundidas ou forjadas. A resistência à corrosão e à fadiga superficial de um revestimento é enriquecida quando aspergido termicamente por ter uma espessura de camada controlada, porosidade baixa em função dos parâmetros do processo e obtenção de uma microestrutura laminar constituída por splats (FREITAS; COSTA; AGUIAR, 2015).

Outro processo de deposição é através de laser. Revestimentos a laser já são empregados em muitas aplicações nas indústrias. Uma das aplicações é a restauração de superfícies com revestimento danificado por corrosão. O processo de revestimento a laser é a aplicação de uma massa de pó com fluxo de calor que transforma o material de substrato em revestimento, e induz tensões térmicas e residuais (CHEW *et al.*, 2015).

2.3.1. HVOF

HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) é a técnica de aspersão térmica por chama supersônica na qual ocorre reação entre um combustível, introduzido em uma câmara de combustão, com oxigênio. Tal reação libera uma grande energia que é convertida em calor e pressão, a qual aquece e impulsiona as partículas de pó juntamente com os gases. Além disso, forma um jato de chama que faz com que as partículas atinjam o equipamento numa velocidade supersônica, formando um revestimento com porosidade extremamente baixa, elevada força de adesão e alta resistência ao

desgaste (JAFARI et al., 2013; BELÉM *et al.*, 2020; BRANDOLT; MALFATTI; SCHROEDER, 2014; COUTO et al., 2011; RIBAS; PUKASLEWICZ, 2019).

Esta técnica forma revestimentos com porosidade muito pequena ($< 2\%$) e a força de adesão elevada (> 80 MPa), além de elevados índices de densidade de revestimento e coesão entre partículas e uma pequena quantidade de óxidos. Esta técnica de revestimento é considerada a melhor alternativa para a substituição de deposição de cromo duro eletrolítico tradicional, que polui o meio ambiente e traz graves doenças aos seres humanos. A pulverização *HVOF* pode produzir revestimentos densos com alta força de ligação e uma pequena quantidade de óxidos (BRANDOLT; MALFATTI; SCHROEDER, 2019; SHABANA *et al.*, 2015; ZHOU *et al.*, 2017).

A Figura 11 mostra o esquema da pistola de *HVOF*. Este equipamento pode trabalhar entre 0,24 e 0,60 MPa, considerada baixa pressão, ou entre 0,62 e 0,82 MPa considerada alta pressão. Ao trabalhar à alta pressão de gases, obtém-se como resultado alta densidade de revestimento, estruturas de revestimentos mais uniformemente dispersas, devido a grandes deformações de partículas que ocorrem no momento do impacto (BELÉM *et al.*, 2020; FAUCHAIS; HEBERLEIN; BOULOS, 2014; RIBAS; PUKASLEWICZ, 2019).

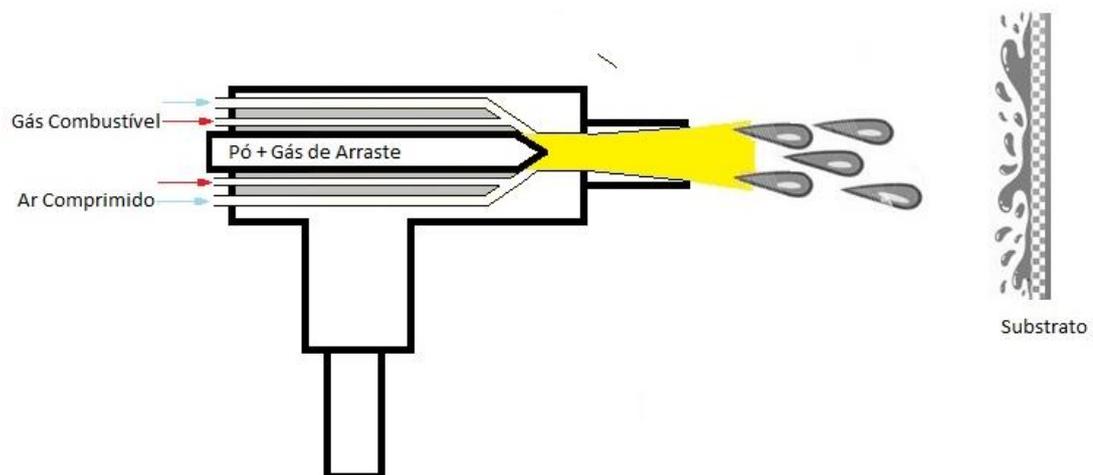


Figura 11. Esquema da pistola HVOF.

O processo ocorre devido à reação entre o combustível, introduzido em uma câmara de combustão, com o oxigênio (sistema de ignição) e a energia liberada é convertida em calor e pressão que aquecem e impulsionam as partículas de pó, juntamente com os gases, os quais formam um jato de chama. As partículas no jato

atingem velocidade hipersônicas ao entrar em contato com o substrato, considerado o melhor processo para a deposição de cermets (BELÉM *et al.*, 2020; BRANDOLT; MALFATTI; SCHROEDER, 2014).

De acordo com alguns pesquisadores, a distância entre a pistola e o substrato pode afetar a microestrutura do revestimento final. Quanto menor essa distância, a fusão das partículas pode ser prejudicada. Entretanto, com o aumento da distância, a velocidade de impacto não será alta o suficiente e pode impedir a obtenção de camadas densas. A otimização dessa variável do processo pode reduzir fases indesejadas resultantes no desenvolvimento de revestimentos de alto desempenho (BELÉM *et al.*, 2020; GAN; BERNDT, 2013).

Em SOUZA; VOORWALD; CIOFFI, 2008, demonstra-se que a aspensão feita pela técnica do *HVOF*, independentemente do tipo do revestimento, tem um papel importante por causar a superposição das tensões residuais compressivas e restaurar a resistência à fadiga do aço revestido.

Realizou-se um estudo com o revestimento $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ aspergido por *HVOF* e *HVAF*, com diferença no comburente gasoso, no qual o primeiro usou o oxigênio e o outro ar, adotando diferentes equipamentos que pudesse aspergir ambos os combustíveis. Os resultados obtidos foram que, em todos os equipamentos, o *HVOF* obteve temperatura até 400°C mais altas que o *HVAF*, enquanto que a velocidade de pulverização foi na ordem de 300 m/s mais baixa. Com isso, mostrou-se que a quantidade de dissolução de carvão durante a deposição do revestimento foi maior com o *HVOF*. Entretanto, o baixo desempenho do revestimento aspergido pelo *HVOF* perante a resistência ao desgaste por erosão, foi associado a estrutura quebradiça causada pelas altas temperaturas (MATIKAINEN *et al.*, 2019).

Em 2015 foi realizada uma comparação entre o *HVOF* e o *APS* (*Atmospheric Plasma Spray*) por AL-MUTAIRI *et al.*. Os resultados revelaram que a energia térmica é maior na aspensão por *APS*, assim como a descarbonetação, e resulta em maior transformação de fases. O revestimento aspergido por *HVOF* apresentou uma rugosidade entre $3,1\ \mu\text{m}$ a $4,3\ \mu\text{m}$, enquanto que aquele aspergido por *APS* apresentou rugosidade entre $5,5\ \mu\text{m}$ e $4,6\ \mu\text{m}$, entretanto, o revestimento aspergido por *HVOF* obteve menor e mais baixa porosidade com poros regulares muito mais finos que os revestimentos aspergidos por *APS*. Já em 2020, foi realizada a mesma comparação, com diferentes revestimentos, no qual o que foi aspergido por *HVOF*

apresentou microestrutura morfológica densa com baixa porosidade, além de ter maior dureza por não apresentar elevado grau de descarbonetação como na aspersão por APS (BHOSALE; RATHOD, 2020).

Pesquisadores estudaram o revestimento aspergido por *HVOF* com a variação do combustível usado no estado líquido (*HVOF*) e no estado gasoso (*HVOGF*), e perceberam que as partículas pulverizadas com o combustível líquido alcançaram temperaturas mais baixas, entretanto velocidade muito mais alta dando origem a splats em forma de disco, com porosidade menor, menos descarbonetação e dureza superior, com maior resistência à corrosão e tenacidade à fratura. O revestimento aspergido por *HVOGF* também sofreu uma perda maior de material durante a erosão por cavitação emergida em solução com 3,5% em peso de NaCl (DING *et al.*, 2020).

2.4. INTEGRIDADE SUPERFICIAL DO REVESTIMENTO

A integridade superficial do revestimento é determinada pelo conjunto de características dimensionais e geométricas consideradas importantes por influenciar propriedades físico-químicas, mecânicas e metalúrgicas do componente a ser protegido. A degradação dos componentes de engenharia em indústrias petroquímicas tem como sua principal fonte o desgaste que pode ocorrer por fricção, deslizamento, impacto, abrasão, erosão, fadiga, corrosão, entre outros danos progressivos. Esses desgastes tem como lugar de início as superfícies aspergidas, as quais devem ter qualidades e tolerâncias que intensifiquem propriedades do componente (BELÉM *et al.*, 2020; SOUZA; MILAN, 2014).

Durante o processo de aspersão, características da superfície e das camadas (porosidade, rugosidade, dureza, espessura e aderência) são obtidas conforme diferentes propriedades tecnológicas utilizadas para sua geração, e a intensidade desses efeitos dependem da interação da energia mecânica e térmica aplicadas. Também há interferência com a relação entre tamanho de cristalitos e propriedades dos compósitos moídos e convencionais aspergidos termicamente (SOUZA; MILAN, 2014).

2.4.1. Porosidade

Porosidade são cavidades vazios (poros) entre partículas que formam qualquer material, e esta se torna mais ou menos densa. É possível encontrar poros após conformação de corpos cerâmicos aspergidos em substratos como revestimentos, e qualquer porosidade residual tem influência negativa tanto sobre o comportamento elástico como sobre a resistência mecânica (SILVA *et al.*, 2010).

A porosidade dos cerâmicos pode variar de zero a 90% do volume total. Diante disso, o poro pode ser caracterizado pela sua fração volumétrica, tamanho, forma e distribuição comparada com outras fases. Quanto maior a porosidade, maior será a penetração de líquido e menores serão a massa específica e a resistência mecânica, à abrasão e à corrosão (SILVA; DINIZ, 2015).

O controle dos parâmetros de processos de revestimento por aspersão térmica pode intervir na porosidade do revestimento com a diminuição de sua qualidade e da resistência à corrosão, além de alterar a dureza. Tais parâmetros, quando não controlados, atribuem ao revestimento alguns defeitos, como por exemplo trincas, redes de óxidos e poros interconectados (PEREIRA; COSTA; DINIZ, 2018).

Os poros em revestimentos podem ser caracterizados por diferentes métodos, dentre eles, a análise qualitativa de imagens e/ou por técnica de análise e processamento digital de imagens (PDI), devido ao alto contraste entre tonalidades escuras dos poros e clara do material do revestimento (SILVA; DINIZ, 2015).

A presença de poros em revestimento aspergidos por *HVOF* está relacionada com a velocidade de impacto e efetividade de fusão ou amolecimento das partículas. Com isso um revestimento aumenta a quantidade de poros quando contém maior quantidade de partículas não fundidas. Ao comparar diferentes processos de aspersão térmica, o processo por *HVOF*, com maiores velocidades de impacto, promove a formação de revestimentos mais densos e compactos com menor presença de poros (BRANDOLT; MALFATTI; SCHROEDER, 2019; CASTELETTI *et al.*, 2010).

2.4.2. Dureza

A dureza é uma propriedade mecânica relacionada à resistência que um material apresenta a uma deformação plástica localizada, a formação de uma marca permanente (quando pressionado por outro material), ou ainda a capacidade de resistência de um material às cargas de compressão, absorção de energia, resistência a riscos, cortes ou perfurações. A dureza depende diretamente das forças de ligação entre os átomos, íons ou moléculas e do estado do material (processo de fabricação, tratamento térmico, entre outros). Assim, a dureza é consequência da microestrutura do revestimento e de sua composição química, e estas são dependentes dos parâmetros de processamento que afetam a taxa de solidificação e nível de diluição (OLIVEIRA; CALZA; XAVIER, 2006; OLIVEIRA; GOMES; JUNIOR, 2019; TAKEYAMA; D'OLIVEIRA, 2005).

A dureza afeta significativamente o desempenho dos revestimentos, e pode ser controlada pela escolha do processo de aspersão e dos seus parâmetros, no qual elevados valores de dureza estão relacionados aos menores valores de porosidade do revestimento obtido. Outro fator relacionado à dureza é a formação de óxidos quando materiais metálicos são aspergidos pelo processo *HVOF* e as partículas entram em contato com o oxigênio. Com isso, há um aumento da dureza, porém esse aumento pode vir acompanhado de redução da tenacidade à fratura dos revestimentos ou de alterações no módulo de Young das camadas aspergidas (BRANDOLT; MALFATTI; SCHROEDER, 2019). A dureza também está relacionada com a densidade de microtrincas, altas tensões residuais internas de tração e resistência à corrosão, além da resistência à fadiga e o comportamento de fratura do substrato (SOUZA; NASCIMENTO; VOORWALD, 2000).

Os principais ensaios de microdureza empregados na indústria de revestimentos são Knoop e Vickers, os quais utilizam penetrador de diamante com carga aplicada progressivamente, sem choques, nem vibrações e mantida no seu valor final por um tempo determinado, de acordo com a norma ASTM E 384. O método Knoop é utilizado para perfilar materiais frágeis como cerâmica (ANTOCHAVES; LIMBERGER, 2019; SANTOS; FILHO, 2015).

2.4.3. Rugosidade

A rugosidade é um perfil de textura superficial com ondulações e imperfeições, e sua medida pode ser realizada através do sistema de linha média M. Nesse sistema, uma linha imaginária é traçada no comprimento do substrato paralela à direção do perfil, no qual os parâmetros de rugosidade são definidos. Os critérios do sistema de medição de rugosidade baseiam-se na medida da profundidade das imperfeições. A rugosidade média (R_a) é a média aritmética dos pontos do perfil de rugosidade em relação a linha média com valores absolutos das ordenadas de afastamento, dentro do percurso de medição (Figura 12).

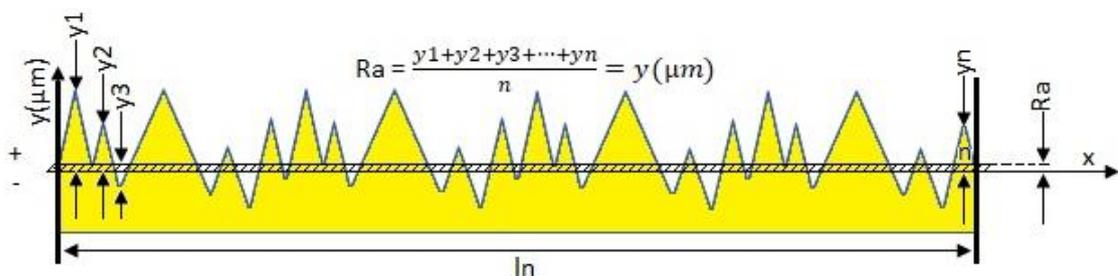


Figura 12. Representação gráfica da rugosidade média.

Para o cálculo da R_a (Equação 2) integraliza-se todos os desvios do perfil $[y(x)]$ de rugosidade da linha média dentro do comprimento da medição (l_m). Esta medida é utilizada em superfícies com acabamento que apresentam sulcos de usinagem bem orientado, nos quais os valores típicos de rugosidade média para superfícies de engenharia acabadas por diferentes processos encontram-se na

Tabela 4. (OLIVEIRA; CALZA; XAVIER, 2006; SANTOS; FILHO, 2015).

$$R_a = \frac{1}{l_m} \int_0^1 |y(x)| dx$$

Equação 2

Tabela 4. Rugosidade média (Ra) de superfícies fabricadas por diferentes processos.

PROCESSOS	R_A (μM)
Aplainamento, perfilamento	1 – 25
Fresamento	1 – 6
Trefilação, extrusão	1 – 3
Torneamento, furação	0,4 – 6
Retífica	0,1 – 2
Brunimento	0,1 – 1
Polimento	0,1 – 0,4
Polimento com disco	0,05 – 0,4

Rugosidade superficial é definida pela necessidade e especificação do processo e é de fundamental importância para adesão do revestimento depositado via *HVOF*. Principal responsável pelo ancoramento mecânico do revestimento no substrato, o processo de obtenção da rugosidade no substrato pode ser realizado com jateamento abrasivo, o qual confere rugosidade e grau de limpeza adequado para aplicação dos revestimentos por aspersão térmica, norma da Petrobras nº 2568 (BRANDOLT; MALFATTI; SCHROEDER, 2014; MARQUES *et al.*, 2019).

Quanto menor o valor da rugosidade, melhor o acabamento superficial, e menores valores de atrito e de desgaste. Ao contrário, uma superfície com maior valor

de rugosidade pode favorecer a corrosão por apresentar maior área superficial. A rugosidade da superfície é uma característica essencial na resistência à fadiga da estrutura revestida. Quando esta é revestida pelo processo térmico *HVOF*, depende do tamanho e da morfologia das partículas do pó e dos parâmetros utilizados na aspersão, nos quais quanto menor o tamanho da partícula do pó, e quanto mais uniforme for sua deposição, menor deverá ser a rugosidade (MARQUES *et al.*, 2019; OLIVEIRA; CALZA; XAVIER, 2006).

2.4.4. Aderência

A aderência é a condição em que o deslizamento normal entre um material de alta plasticidade e o substrato não acontece devido ao contínuo contato entre os picos e vales das irregularidades da superfície (LUIZ; MACHADO; BARROZO, 2007). A rugosidade superficial é a principal característica da superfície para que aconteça o ancoramento mecânico entre o revestimento e o substrato, pois o grau de adesão do material depositado depende do entrelaçamento mecânico entre as partículas solidificadas. Outra característica importante para aquisição de elevadas forças de adesão entre o revestimento e o substrato é a combinação entre elevada temperatura de aspersão e altas velocidades de impacto entre as partículas impulsionadas e o substrato (PANZIERA; TIER; OLIVEIRA, 2019).

O coeficiente de adesão é a força necessária para remover o revestimento do substrato. A adesão pode ser influenciada por uma série de propriedades dos materiais e mecanismos complexos e de difícil quantificação, e assim torna-se difícil sua determinação quantitativamente. Um dos métodos para avaliar a adesão é o teste da cola, *pull-off*, através da norma ASTM C633. Esta norma recomenda que seja revestido o topo de um corpo de prova cilíndrico maciço e ligado com um adesivo de resina epóxi a um dispositivo também cilíndrico. O resultado para avaliação tem relação direta com o local (Figura 13) e a tensão de ruptura. É esperado que a ruptura seja no interior do adesivo, assim o revestimento mantém a qualidade em relação à resistência do substrato. Entretanto, se a ruptura ocorre na interface do revestimento com o substrato, seu modo de fratura é adesivo, quando a ruptura ocorre dentro do revestimento é coesivo (MARQUES *et al.*, 2019).

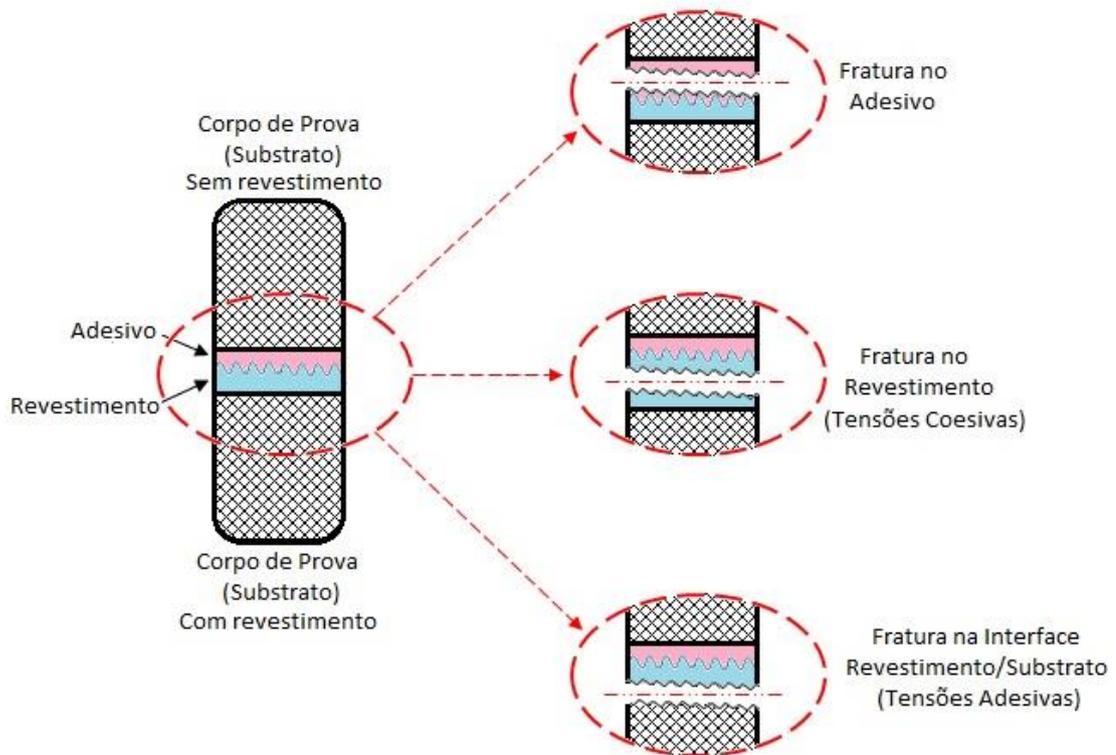


Figura 13.Regões de provável ruptura. Fonte: próprio autor.

Alguns compósitos de materiais ferrosos atingem valores de até 50 MPa, enquanto compósitos com materiais cerâmicos ultrapassam os 80 MPa quando aplicados pelo processo de *HVOF*, que confere ligação adesiva elevada entre as camadas depositadas (SOUZA; MILAN, 2014).

2.4.5. Espessura

A espessura do revestimento por aspersão térmica se dá com o impacto sucessivo das partículas contra o substrato, o que forma uma ligação com a superfície do substrato e entre elas com achatamento durante a deposição de forma continuada por determinado tempo, até a construção do revestimento com espessura determinada (ZIMMER; BERGMANN, 2009).

A espessura faz parte das características do revestimento que possuem relação direta com o desempenho na proteção contra corrosão e fragilização por hidrogênio. Além disso, a espessura da camada está diretamente relacionada com o efeito de barreira à passagem do eletrólito, onde o seu aumento pode contribuir para reduzir a

porosidade e melhorar a resistência à corrosão, fazendo com que o estudo da espessura crítica torne-se um parâmetro importante a ser aplicado na indústria (BRANDOLT; MALFATTI; SCHROEDER, 2019).

Além do tipo do compósito, a espessura e a faixa de temperatura atingida pelo substrato durante a aplicação do revestimento são as principais características que podem interferir na seleção do processo de deposição do revestimento. A relação entre espessura e temperatura do substrato está demonstrada na Figura 14, fazendo comparação entre diferentes processos de deposição de revestimento (RIBAS; PUKASLEWICZ, 2019).

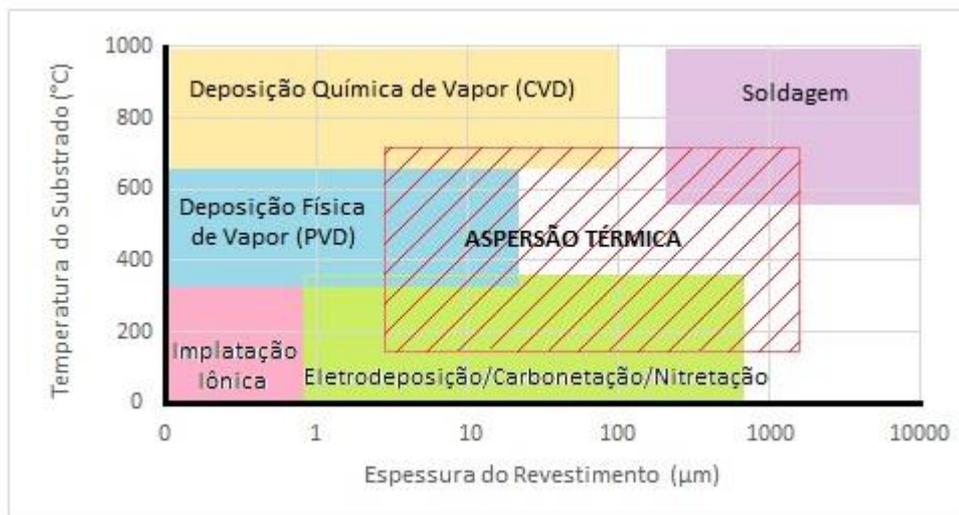


Figura 14. Espessura do revestimento versus temperatura do substrato na comparação de processos de deposição de revestimento. Fonte: próprio autor.

3. METODOLOGIA

A metodologia utilizada para o desenvolvimento deste estudo está demonstrada no fluxograma apresentado na Figura 15. A preparação das amostras envolve o corte do substrato e a preparação do compósito, passa pela aspersão térmica e finaliza com as análises da microestrutura e os ensaios mecânicos que verificam o desempenho de cada revestimento.



Figura 15. Fluxograma da metodologia utilizada.

3.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.1.1. Preparação do Substrato

Foi adquirido o aço ASTM A516 Gr 55 / SA516 Grade 55 a ser empregado como metal de base ou substrato. É um aço comercialmente utilizado para emprego em estruturas e equipamentos em plantas de petróleo e gás, dentre diversas outras aplicações. De acordo com a Norma ASTM (1979) esse metal contém em sua composição química manganês (Mn), enxofre (S), silício (Si) e fósforo (P) nas proporções descritas na Tabela 5.

Tabela 5. Composição química do aço ASTM A516 Gr 55.

Elementos	C (%máx)	Mn (%)	Si (%)	P (%máx)	S (%máx)
Composição	0,18	0,60 – 0,90	0,15 – 0,40	0,035	0,035

Foi realizado a análise química referente ao aço ASTM A516 Gr 55 e seus resultados dispostos na Tabela 6. Tais resultados demonstram que o material se enquadra na classe especificada. Também foram obtidos dados do ensaio de tração do mesmo aço que estão dispostos na Tabela 7 (ROCHA; GRIZA; BATISTA, 2013). Estes resultados se aplicam a estudo conduzido sobre a mesma chapa que foi utilizada em neste trabalho.

Tabela 6. Resultados da análise química do aço ASTM A516 Gr 55.

Elementos	C (%)	Mn (%)	Si (%)	P (%)	Cr (%)	Ni (%)	S (%)	Al (%)
Composição	0,18	1,08	0,20	0,010	0,17	0,01	0,008	0,05

Tabela 7. Resultados do ensaio de tração do aço ASTM A516 Gr 55.

	Estricção (%)	Alongamento (%)	Limite de Escoamento (MPa)	Limite de Tração (MPa)	Limite de Ruptura (%)
Média	68,5	32,3	292,0	492,0	332,0
Desvio Padrão	1,1	0,6	3,3	2,3	6,5

O aço ASTM A516 Gr 55 foi adquirido na forma de chapa laminada. A chapa foi submetida à corte com lubrificação e à usinagem dos corpos de prova nas dimensões de 75 mm de comprimento, 15 mm de largura e 5 mm de espessura para a realização dos ensaios laboratoriais.

Os corpos de prova, uma vez fresados, passaram pelo processo mecânico de limpeza através do jateamento abrasivo, o qual tem a função de melhorar a aderência do revestimento no substrato, além de proporcionar rugosidade adequada. A Figura 16 apresenta os corpos de prova antes do processo de limpeza, enquanto que a Figura 17 apresenta os corpos de provas após esse processo. A substância utilizada para o jateamento foi óxido de alumínio que, com o seu impacto em direções pré-determinados, acarretou no arrancamento e amassamento de material da superfície, originando mais irregularidades e pontos de ancoramento favoráveis à aderência.



Figura 16. Corpos de prova antes do processo de jateamento abrasivo.



Figura 17. Corpos de prova após o processo de jateamento abrasivo.

3.1.2. Preparação do Compósito

O pó de aspersão Cr_3C_2 -25NiCr original, comercializado como CRC-106 pela PRAXAIR Inc., foi submetido a moagem de alta energia (MAE) como pré-tratamento à sua aspersão por *HVOF*. Segundo o fabricante, o pó original contém 75% em peso de Cr_3C_2 , 20% em peso de Ni e 5% em peso de Cr. O tamanho máximo do grão do pó de aspersão original é de $45 \mu\text{m}/\pm 5 \mu\text{m}$, de acordo com o catálogo (PRAXAIR, 2014).

Para a MAE, foi empregado moinho atritor (Pulverisette 6) o qual contém jarro de moagem revestido de aço (Figura 18). Os corpos moedores foram esferas de óxido de zircônio com 5 mm de diâmetro, empregados na proporção de 5:1 entre a massa das esferas e massa de matéria prima, e processadas a 800 rpm durante 12 h (tempo total de moagem).

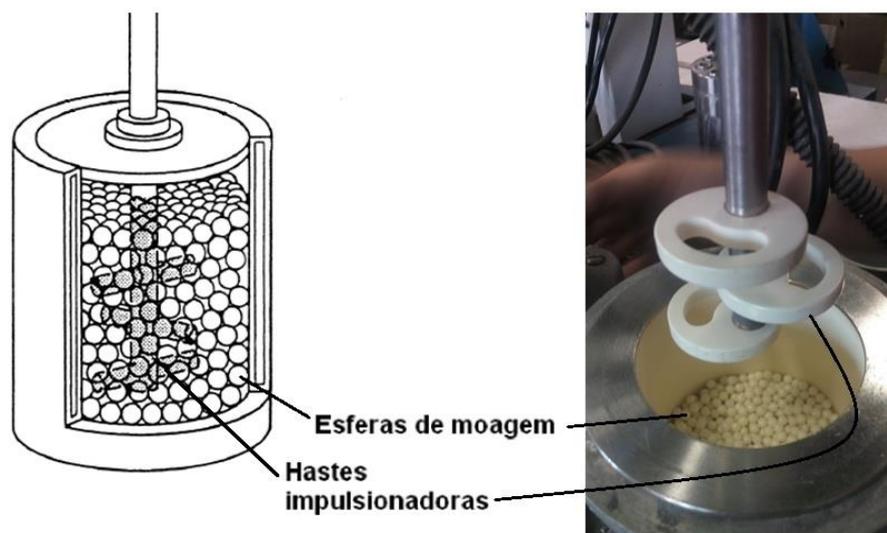


Figura 18. Moinho atritor e principais componentes utilizados na MAE.

O jarro de moagem permanece estático durante o processo, enquanto a haste impulsionadora horizontal é rotacionada e movimentada as esferas e o pó. Foram moídos 1 kg de pó em 5 bateladas de 200 g devido ao limite da capacidade de moagem do jarro. Álcool anidro etílico foi adicionado no meio de moagem até o volume de 20 ml para cobrir as esferas e o pó, como também foi adicionado 3 % em peso de alumina, com o objetivo de aumentar a eficiência da moagem, além de inibir o crescimento das partículas e evitar a aglomeração de partículas menores (KUFFNER *et al.*, 2018). Após esse processo, o pó foi seco em estufa a 60°C e por fim peneirado através da malha 325# com abertura de 45 μm , com o objetivo de quebrar aglomerações formadas durante o processo de moagem, e de acordo com protocolo recomendado na literatura (GUAGLIANONI *et al.*, 2015).

A Figura 19 mostra o pó moído e o original com aproximadamente o mesmo peso, entretanto ocupando um espaço completamente distinto. Assim as partículas moídas se aglomeram de forma heterogênea que acabam permitindo maior espaço vazio entre elas, o que promove aumento considerável de espaço total ocupado.



Figura 19. Apresentação do pó antes e após a MAE.

Para a análise do tamanho das partículas, foram retiradas amostras do moedor nos tempos de moagem de 1, 2, 3, 5, 6 e 12 horas. Foi utilizado o granulômetro por difração a laser (CILAS – modelo 1180) para medir as dimensões de cristalitos, o qual tem faixa de detecção entre 0,04 a 2500 μm . Amostras contendo 10 mg de pó foram dispersas em água e submetidas à agitação por ultrassom durante 60 s para desaglomeração.

3.2. APLICAÇÃO DO REVESTIMENTO

O revestimento foi aplicado pela técnica *HVOF* na empresa Rijeza Metalúrgica, sediada em São Leopoldo-RS. O equipamento utilizado foi Sulzer Metco Diamond Jet, o qual o braço robótico está apresentado na Figura 20, equipado com uma pistola apresentada na Figura 21.



Figura 20. Braço robótico usado para a obtenção do revestimento de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ sobre o aço ASTM A516.



Figura 21. Pistola de HVOF usada para a obtenção do revestimento de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ sobre o aço ASTM A516.

Com os corpos de prova posicionados paralelamente e deitados (Figura 22), o braço mecânico com a chama hipersônica aplicou o pó de forma regular se deslocando da esquerda para direita, como demonstrado na Figura 23. Foram controladas temperatura, velocidade e quantidade de pó aplicado e assim os corpos de prova foram aspergidos em toda a superfície da face exposta.



Figura 22. Posicionamento das peças para a obtenção do revestimento de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\text{NiCr}$ sobre o aço ASTM A516.

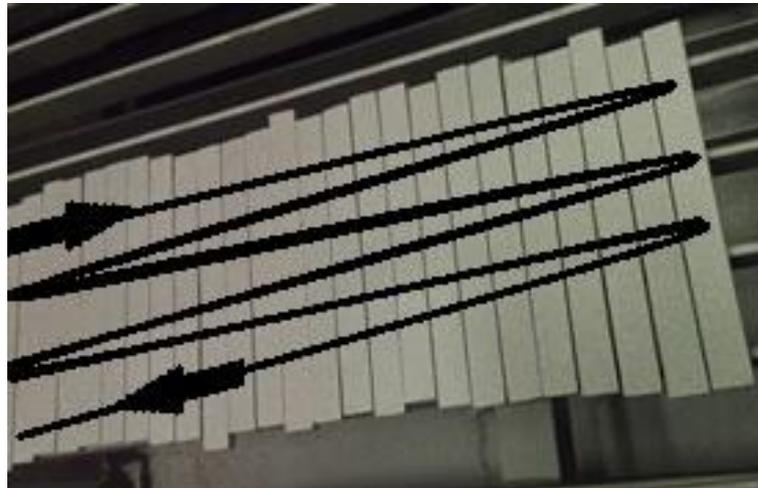


Figura 23. Indicação do movimento da pistola de aspersão para a obtenção do revestimento de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\text{NiCr}$ sobre o aço ASTM A516.

Os parâmetros de pulverização utilizados para realizar o revestimento com o compósito $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\text{NiCr}$ estão descritos na Tabela 8. A quantidade de pó moído utilizada para o revestimento foi o fator limitante para a aplicação dos outros tipos de revestimentos. Assim todos os revestimentos tiveram somente 01 passe de pulverização para que pudesse estudar a comparação entre eles.

Tabela 8. Parâmetros de pulverização HVOF do revestimento Cr₃C₂-25NiCr.

Pressão de Oxigênio (PSI)	150
Fluxo de Oxigênio (ft³/h)	560
Pressão de Propano (PSI)	100
Fluxo de Propano (ft³/h)	160
Pressão do Ar (PSI)	100
Fluxo do Ar (ft³/h)	850
Taxa de Alimentação (g/min)	35
Distância de Pulverização (mm)	230
Número de Passes	01
Ângulo de Pulverização (°)	90

Os corpos de prova foram revestidos pelo compósito Cr₃C₂-25NiCr nos formatos comercial, moído e na mistura de 50% de ambos os formatos. Assim, eles foram nomeados da seguinte maneira:

- **Original** = Corpos de prova revestidos pelo compósito comercial;
- **Moído** = Corpos de prova revestidos pelo compósito obtido a partir de pó moído;
- **50% de Mistura** = Corpos de prova revestidos por compósitos moído e comercial misturados na mesma proporção (50% original e 50% moído).

3.3. TÉCNICAS PARA ANÁLISE DA MICROESTRUTURA

3.3.1. Metalografia

Amostras metalográficas foram preparadas para as análises da microestrutura dos revestimentos com as medidas de espessura, porosidade e microdureza. Amostras do corpo de prova aspergido foram cortadas no processo de corte transversal e embutidas em resina fenólica (baquelite marrom) com o auxílio de uma embutidora. Foi adicionada resina negra somente para identificar a face onde encontra-se o revestimento. Logo em seguida as amostras já embutidas foram submetidas ao processo de lixamento com o auxílio de politriz automática, sendo lixadas por discos de lixa metalográfica de granulometria de 220, 1200 e 2000 Mesh para o processo de uniformização da amostra com lixamento. As amostras então passaram por processo de polimento para obter um acabamento final utilizando tecido de polimento e pasta de diamante de 1 μm na politriz automática.

As amostras foram alinhadas no equipamento *Specimen Loading Fixture* que tem como função deixar a amostra embutida perpendicular à superfície para não prejudicar a imagem no microscópio. Foram realizados também ataques químicos através de Nital 2%. Foram preparadas 3 amostras metalográficas de cada revestimento, como mostra a Figura 24.

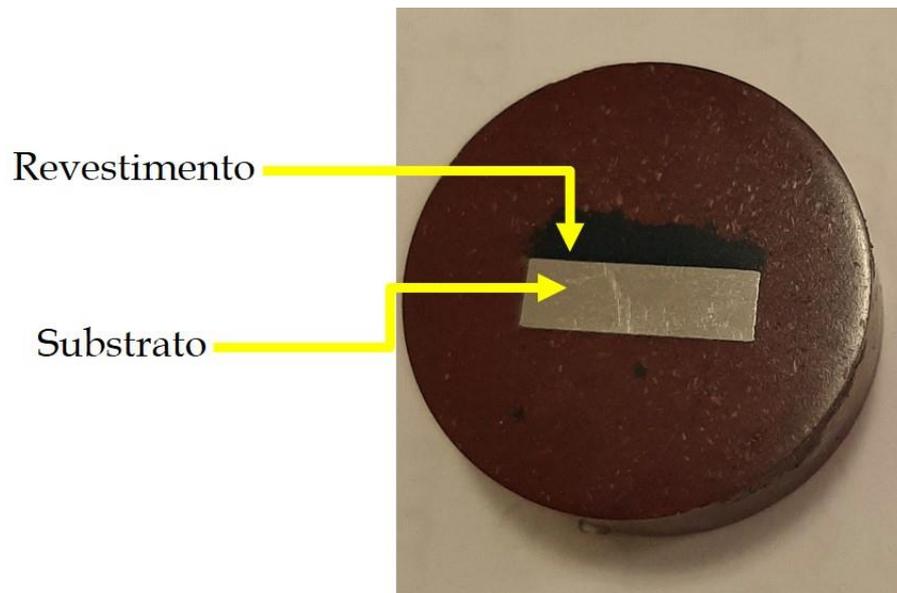


Figura 24. Amostra metalográfica. A seção transversal do substrato é visível na imagem. A face de deposição do revestimento está também indicada na imagem.

3.3.2. Análises de Microestruturas

a) MEV e DRX

As análises das microestruturas foram realizadas através das imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV). O equipamento utilizado para as análises foi um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (MEV TESCAN VEGA LMS) e espectroscopia de energia dispersiva (MEV JOEL Carry Scope JSM-5700 equipado com sonda EDS). Para este trabalho foram analisadas diferentes estruturas do compósito em pó e os revestimentos, a fim de estimar os elementos da liga e as fases presentes, além de analisar espessura, morfologia e fratura de cada revestimento.

A determinação das fases cristalinas presentes foi realizada por difração de raio X (DRX) utilizando difratômetro (Philips X-Ray Analytical Equipment X'Pert-MPD System), equipado com monocromador de grafite PW3040/00 e PW3373/00, bem como com ânodo $\text{CuK}\alpha$. Os parâmetros de análise no DRX estão descritos na Tabela 9. Os difratogramas foram tratados e analisados através do software WinFit 1.2, empregando o método Single-Line para calcular o diâmetro médio das partículas.

Tabela 9. Parâmetros utilizados para análise de DRX.

Parâmetro	Valor
Alvo	Cu $\text{K}\alpha$
λ	1,5406
Tensão	40 kV
Corrente	40 mA
Ângulo de Incidência	5° a 75°
Passo	0,05
Janela	10 mm
Tempo por passo	1s
Fenda	¼

b) Espessura e Porosidade

Para os ensaios de espessura e porosidade foi utilizado o microscópio Zeiss 1500LCD com câmera digital acoplada, sendo retirada 6 imagens em diferentes locais da mesma amostra para cada tipo de revestimento. Os ensaios foram realizados em triplicada totalizando 54 imagens que foram também tratadas pelo programa Axiovision.

Para a espessura foram realizadas três medidas em cada imagem. Já para o ensaio de porosidade utilizou-se o método PDI (Processamento Digital de Imagens) por ser um dos principais meios convencionais para medição de porosidade. Esse método consiste na aquisição e digitalização de imagens. Após a aquisição e tratamento das imagens foi realizada a segmentação de pixels, onde são divididos em grupos de interesse que compõem a imagem. Pode haver até 256 tons de cinza em uma imagem, nesse caso tonalidades mais escuras, significa vazios entre as partículas fundidas. Em seguida é utilizada a limiarização, definida como a delimitação de um determinado tom de cinza dos pixels considerando como objeto do estudo e atribuído uma cor diferenciada para facilitar a visualização como mostra a Figura 25.

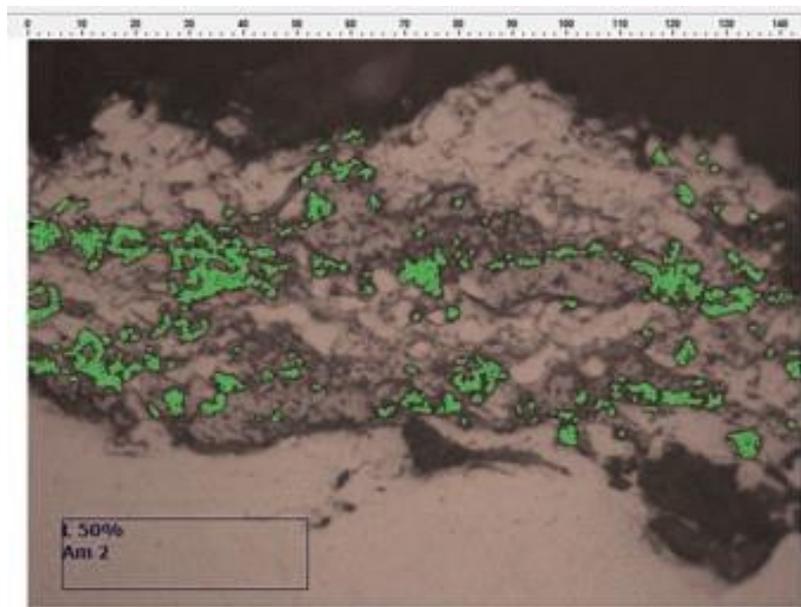


Figura 25. Imagem do revestimento com limiarização de pixels de interesse.

A limiarização somente acontece quando as amplitudes dos níveis de cinzas são suficientes para caracterizar os objetos presentes na imagem. Por fim há a

extração de atributos, etapa de análise a qual são determinadas as características da imagem, tais como quantidade, tamanho, forma, posição e textura (SILVA; DINIZ, 2015).

c) MET

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas no equipamento JEOL JEM 1440 plus, a 120Kv. As amostras foram dispersas em álcool isopropílico e submetidas a banho de ultrassom por 8 minutos. A alíquota de 5,00 μ L desta dispersão foi utilizada em grelha de cobre revestida com filme de carbono para fins de análise.

3.3.3. Caracterização da Camada

a) Dureza

Para este estudo foram realizados ensaios de microdureza Knoop (HK) utilizando o microdurômetro Buehler Micromet 2001, aplicando-se carga de endentação de 0,05 kgf, no tempo de duração de 14 segundos cada endentação, sendo considerada o valor médio de 5 medidas para cada amostra metalográfica de acordo com norma ASTM E 384.

b) Aderência

Para o ensaio de aderência, de acordo com a norma ASTM C 633, foram utilizados dois corpos de prova cilíndricos sólidos com 38 mm de comprimento e 25 mm de diâmetro como apresentado na Figura 26. Em ambos os corpos de prova há em uma face do corpo uma abertura rosqueada de 2,0 cm de profundidade para encaixe na máquina de ensaio e outra face sólida (Figura 27). Na face sólida houve o processo de limpeza com jateamento abrasivo nos dois corpos de prova, mas somente em um desses houve a aspersão térmica do revestimento. Uma colagem especial com Epoxi foi feita entre as duas faces e o conjunto foi deixado no forno por 2 horas a 300°C para a sua cura, apropriada penetração e fixação entre as faces. Os corpos de prova foram fixados na máquina de ensaio da Shimadzu, modelo AG-X Plus e os dados foram capturados pelo programa Trapezium. Após fixados, os corpos de

prova foram tracionados gradativamente até o seu rompimento (Figura 28). O cálculo para identificar o grau de adesão é definido pela carga máxima que separou os corpos de prova em função da área da seção transversal. Esse procedimento foi realizado para cada tipo de revestimento.

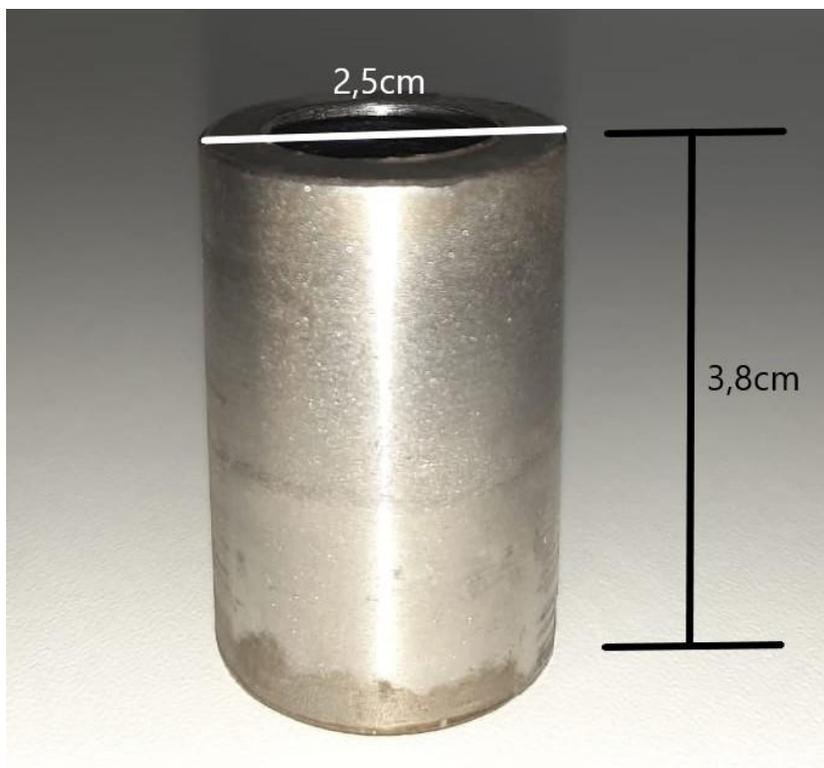
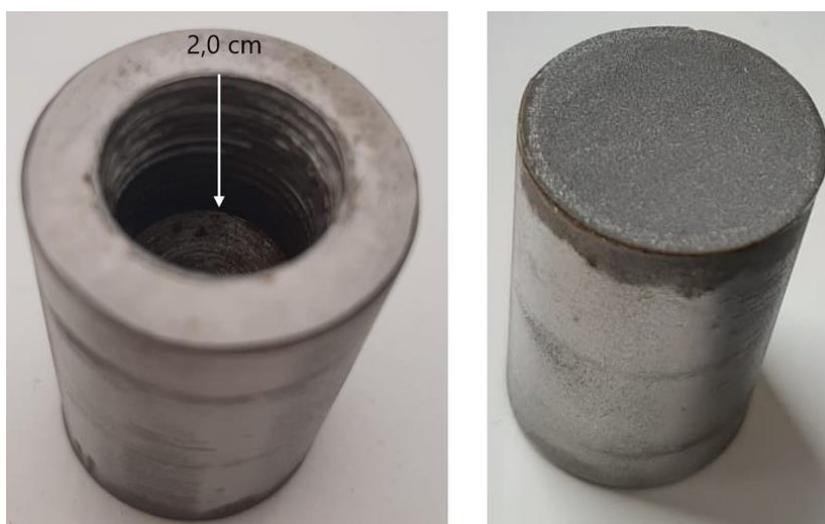


Figura 26. Dimensões do corpo de prova para ensaio de aderência.



Face Rosqueada

Face Sólida

Figura 27. Faces do corpo de prova para ensaio de aderência.

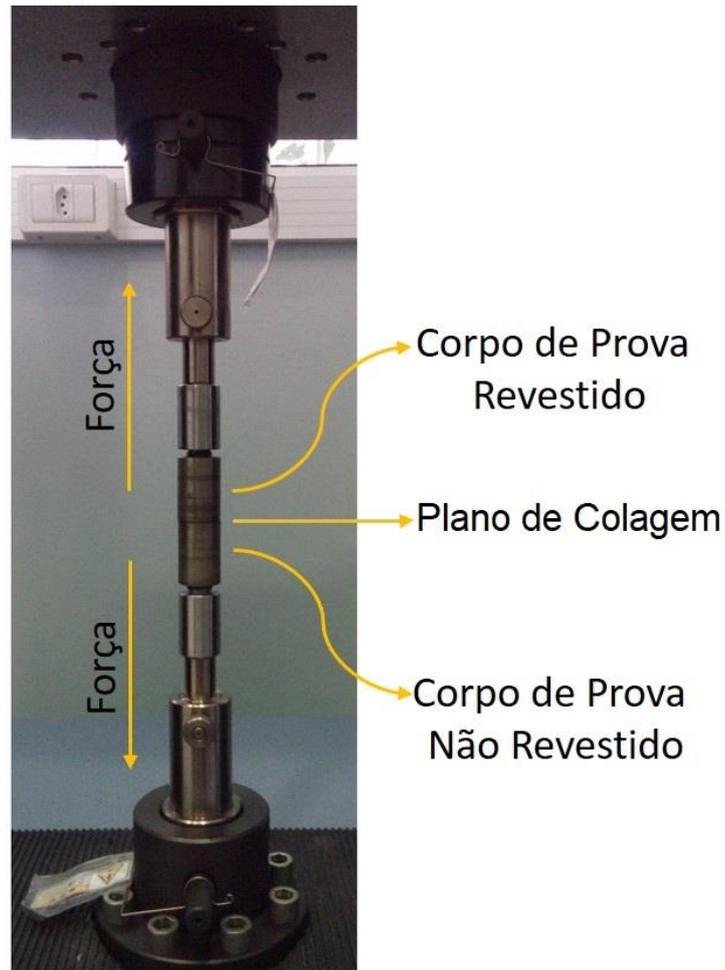


Figura 28. Imagem do ensaio de aderência no equipamento Shimadzu, modelo AG-X Plus.

c) Rugosidade

As medidas de rugosidade R_a (rugosidade média) foram feitas no sentido longitudinal em 5 amostras após a aspersão de cada camada. O Rugosímetro Mitutoyo, SJ-410 foi empregado na velocidade de 0,2 mm/s e linha média de 2,5 mm, obtendo 10 medidas para cada amostra.

3.3.4. Ensaio de Fadiga

O ensaio de fadiga foi realizado sob flexão a 3 pontos, como mostrado na Figura 29. Foram obtidas curvas de tensão máxima cíclica pelo número de ciclos até a falha (S-N). A partir da norma ASTM E290 utilizada para testes de flexão, foi padronizada a configuração do aparato com corpos de prova de dimensões 75 mm de comprimento, 15 mm de largura e 5 mm de espessura.

Os ensaios foram feitos na temperatura ambiente em uma frequência nominal de 30 Hz em máquina servo-hidráulica MTS Landmark Bionix 370.02 de capacidade de 15 kN, onde a razão de carregamento aplicada foi de $R = 0,1$, ou seja, o carregamento mínimo da curva senoidal é igual a 10% da carga máxima aplicada. Foram empregados apoios cilíndricos de diâmetro 5 mm em distância de apoios de 30 mm (Figura 30). Foram realizados ensaios com 12 corpos de prova para cada tipo de revestimento, além de 12 corpos de prova sem revestimento totalizando 48 corpos de prova.

Através de medidas da força máxima aplicada durante a realização do ensaio compõe-se o diagrama de tensão máxima cíclica versus número de ciclos até a falha, conhecida como curva S-N, a qual é a forma padrão para caracterização dos materiais submetidos a fadiga. Já o limite de fadiga é a tensão abaixo da qual o material suporta um número de ciclos infinitos sem romper, onde nesse ensaio foi limitado a 5 milhões de ciclos.

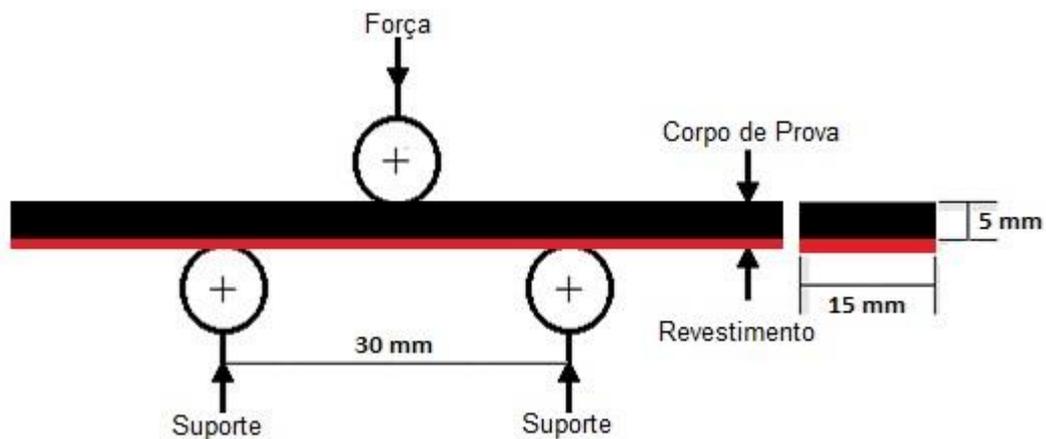


Figura 29. Esquema para ensaio de fadiga sob flexão de 3 pontos.

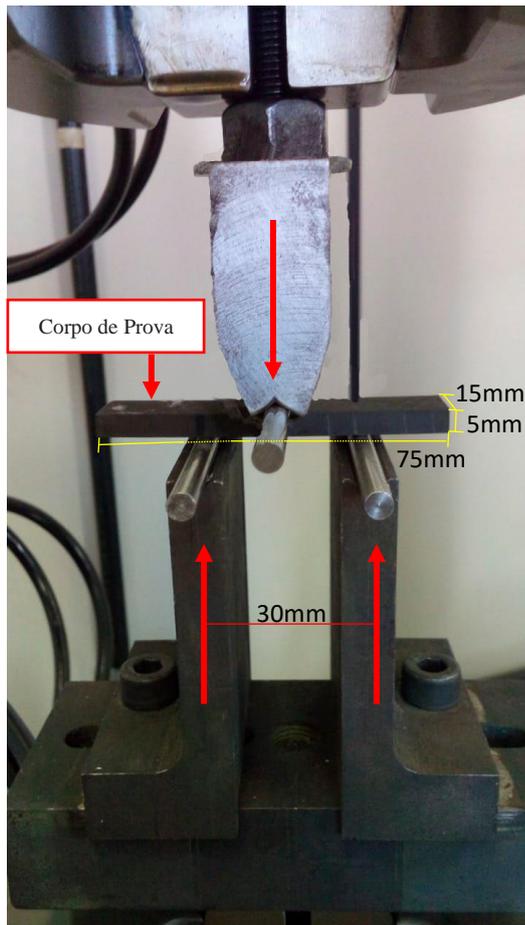


Figura 30. Imagem do corpo de prova e seu posicionamento no equipamento da MTS Landmark.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. ANÁLISE DO PÓ DE ASPERSÃO

4.1.1. Morfologia dos Pós

A Figura 31 apresenta a comparação entre o pó $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ original e moído em imagens retiradas pelo MEV. A Figura 31a mostra a morfologia altamente porosa normalmente encontrada nas partículas do pó original convencional (MATIKAINEN et al., 2019), com uma forma esférica atribuída à atomização (FAN et al. 2022) para aumentar o índice de fluxo do pó. A Figura 31b mostra a forte aglomeração das partículas do pó moído devido à reatividade entre as partículas após sofrer MAE de 800 rpm.

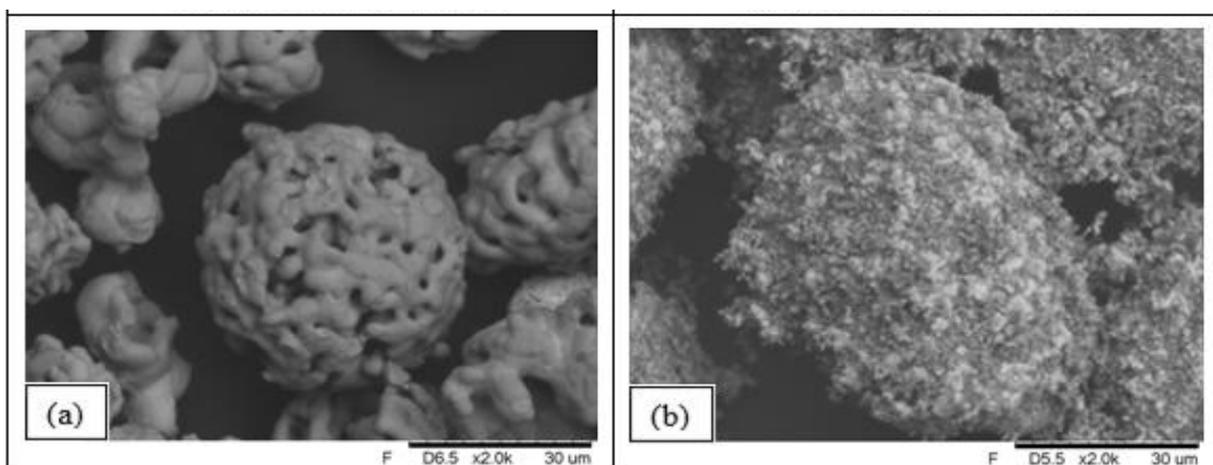


Figura 31. Imagens de MEV das partículas do (a) pó original e (b) pó moído

No procedimento prático, o fluxo de pó moído na alimentação da pistola foi significativamente afetado pela aglomeração das partículas, necessitando assim o uso de um dispersante misturado com as partículas aglomerados do pó moído quando este material é usado em uma grande área.

A morfologia da superfície do pó moído foi analisada usando imagens de MEV e MET (Figura 32). A análise microscópica das partículas moídas (Figura 32a e b) ocorreu após a moagem completa (12 horas) e foi constatada sua aglomeração devido a sua alta energia superficial e resistência eletrostática entre as partículas. Imagens MET (Figura 32c) comprovam que as partículas do pó $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ após a MAE foram moídos com tamanhos menores que 100 nm e formatos irregulares.

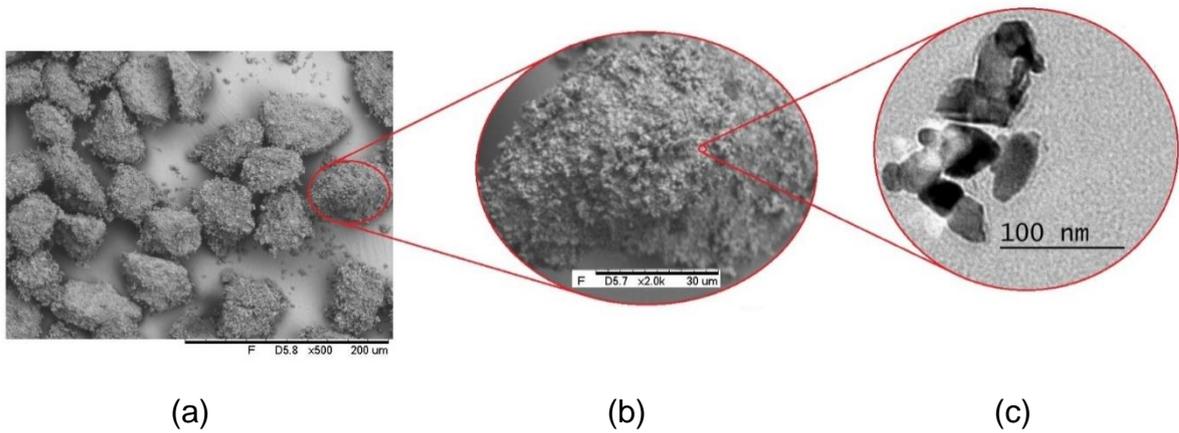


Figura 32. Imagens de MEV das partículas moídas de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$. (a) Conjuntos de aglomeração de partículas moídas. (b) partículas moídas aglomeradas em mais detalhes. (c) Imagens MET mostrando a forma irregular de partículas moídas simples.

A Figura 33 mostra a imagem MEV do pó $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ misturado 50% original e moído. As partículas originais são cercadas por partículas moídas.

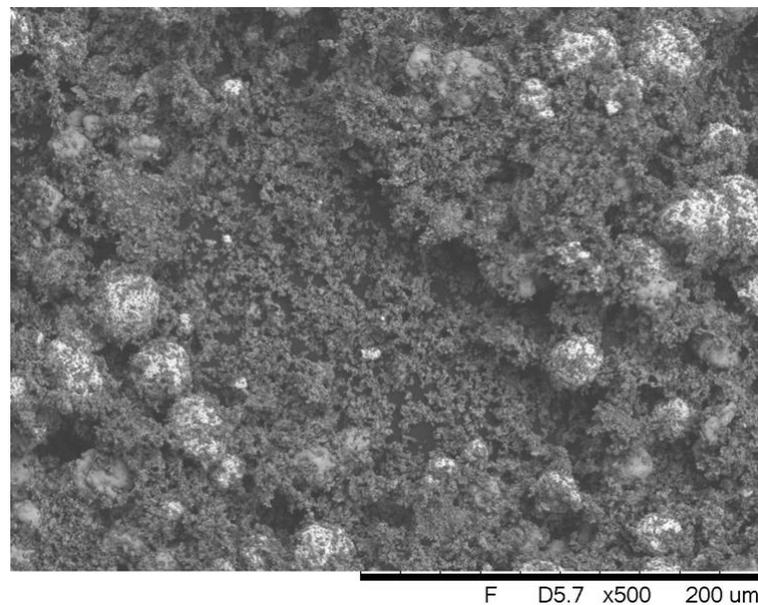


Figura 33. Imagens de MEV do pó 50% de mistura.

4.1.2. Composição química dos pós

As Figuras 36 e 37 mostram respectivamente o mapeamento EDS representativo das composições do pó moído e 50% da mistura. Além dos constituintes dos elementos esperados do pó, Zr e Al são detectados nos pós

processados, porém em maior teor no pó moído. A contaminação é proveniente dos corpos de moagem de Zr e a adição de Alumina durante o processo de MAE. Isto é um fator limitante do processo de MAE no que se refere ao grau de pureza do revestimento.

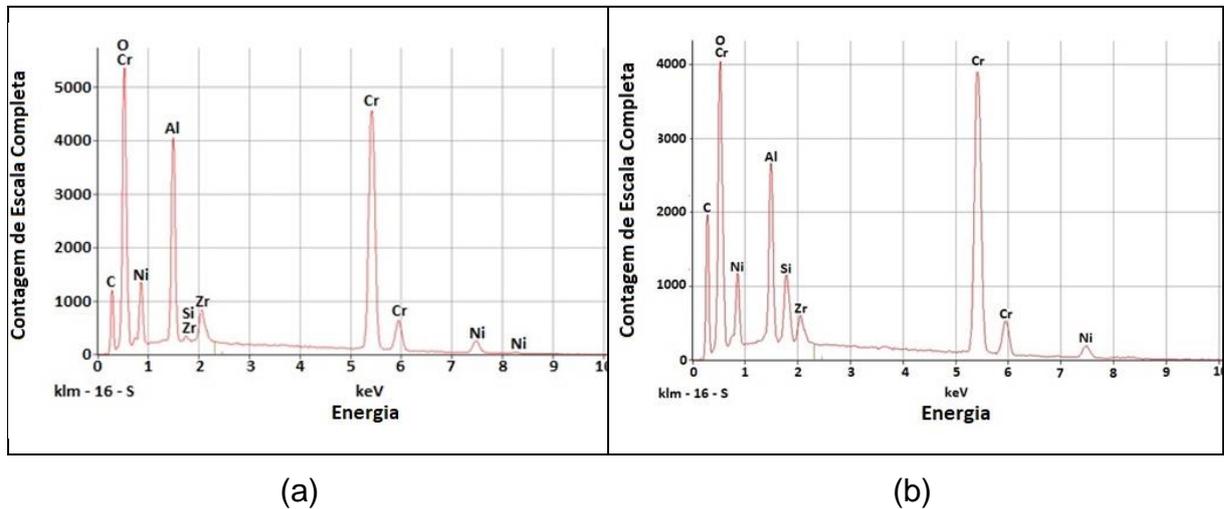


Figura 34. Análise elementar por EDS do (a) pó moído e (b) 50% de mistura mostrando contaminação por Zr e Al.

Já na Figura 35 mostra-se o mapeamento EDS representativo da composição do pó original. Dentre os elementos principais há a participação do silício (Si) em sua composição, o que pode ser um contaminante do compósito oriundo de fábrica.

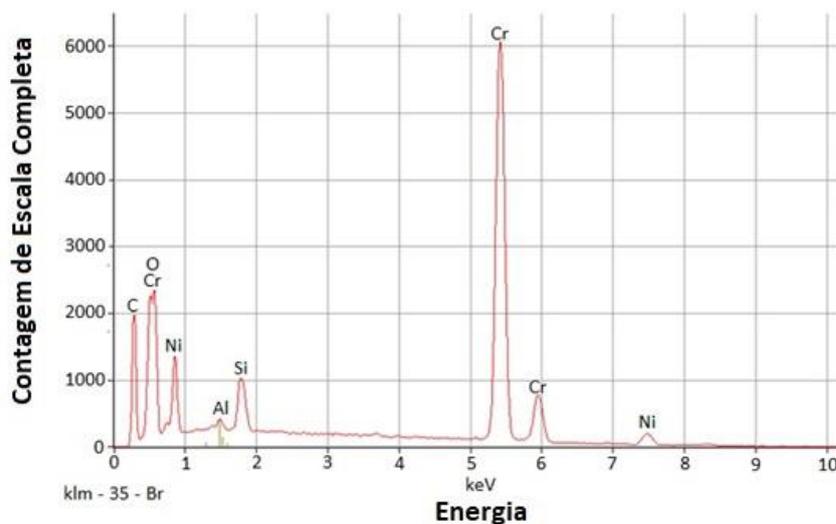


Figura 35. Análise elementar por EDS do pó original.

4.1.3. Análise das Fases Cristalinas

Os difratogramas dos pós (Figura 36) apresentam a presença do Cr_3C_2 (CHATHA; SIDHU; SIDHU, 2012; CHEN *et al.*, 2016; DA CUNHA *et al.*, 2017; GUAGLIANONI *et al.*, 2015; KARAOGLANLI *et al.*, 2017), e Cr_7C_3 no pó original (BAUMANN *et al.*, 2021). A intensidade dos picos diminuiu, mas a largura do pico se expandiu dependendo do aumento do tempo de moagem. A largura dos picos de DRX aumentou com o aumento do tempo de moagem, juntamente com a diminuição observada nos picos, o que indica redução do tamanho de cristalitos.

Além disso, os picos de Cr_3C_2 e Cr_7C_3 persistiram após 12 horas de MAE, o que significa preservação da estrutura cristalina, em certa medida, embora a redução da cristalinidade por rearranjo atômico devido à alta energia de deformação. Além disso, o pico de Cr_2O_3 surgiu à medida que o tempo de MAE aumentou, o que pode ser explicado pelo aumento da quantidade de filme protetor de Cr_2O_3 em torno do aumento do número de superfícies livres de novas partículas finas. A análise de DRX das transformações de fase da matriz de NiCr não foi realizada porque a principal preocupação desta pesquisa estava na transformação dos carbonetos. O aumento da largura dos picos de DRX com o tempo de moagem pode ser atribuído à microdeformação e diminuição do tamanho dos cristalitos.

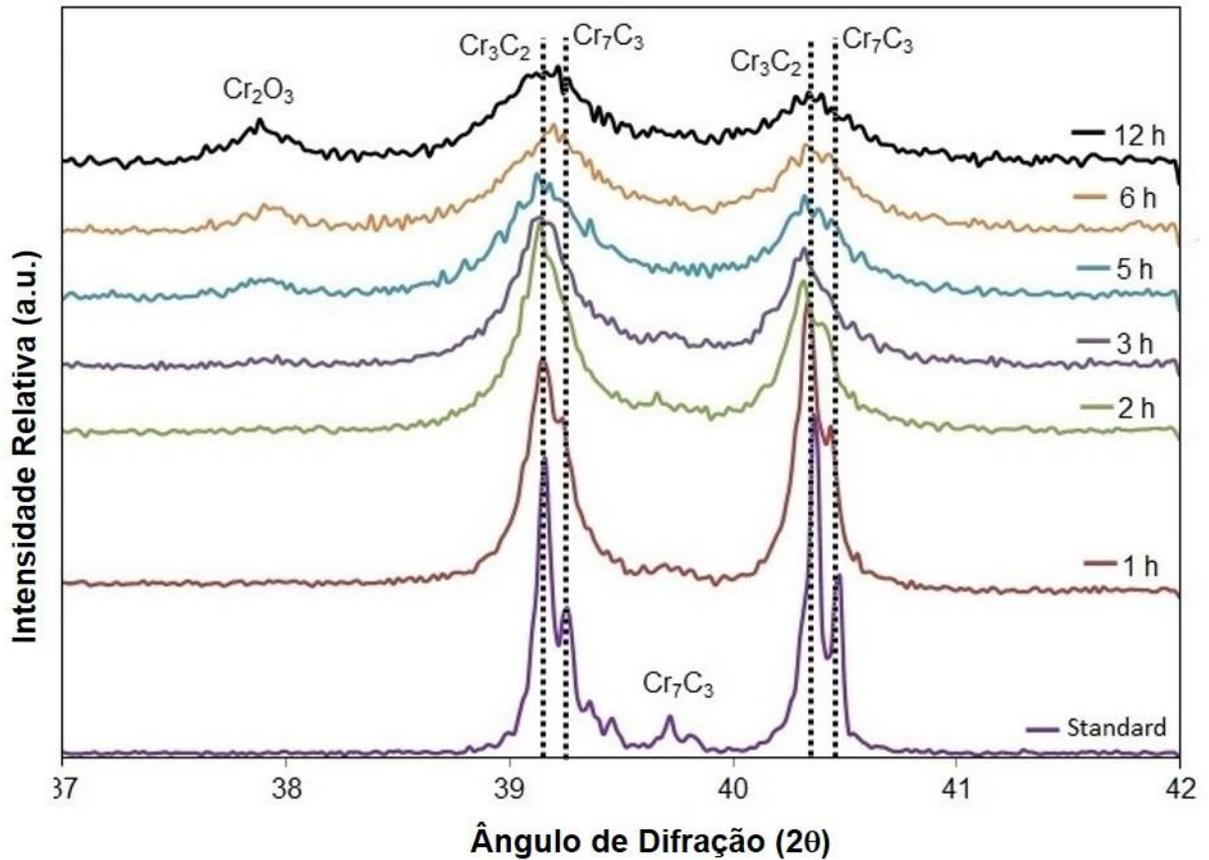


Figura 36. Análise de fases cristalinas por DRX do pó $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ em função do tempo de moagem.

4.1.4. Determinação do diâmetro médio dos cristalitos

A Figura 37 apresenta a evolução do tamanho dos cristalitos do pó $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ em função do tempo da MAE. As primeiras duas horas de MAE reduziram significativamente o tamanho da partícula, que tendeu a saturar após 5 horas. A MAE reduziu o tamanho da partícula para 13 nm após 12 horas de moagem.



Figura 37. Evolução do diâmetro médio dos cristalitos de Cr_3C_2 durante a MAE. Houve diminuição repentina do tamanho antes de 5 horas de moagem, e ficou próximo ao valor de saturação da redução do tamanho.

Os grãos de cromo do Cr_3C_2 após a MAE se tornam extremamente finos e podem formar nódulos chamados de cristalitos. Neste estudo, o foco é a diferença entre os tamanhos das partículas do pó original, o pó moído por MAE e o pó da mistura 50%, assim como foi comprovado pelas análises de imagem MET e MEV na Figura 32. De acordo com Cunha et. al. 2017, a fase cerâmica (Cr_3C_2) tem tamanhos de cristalitos de 140 nm no pó original e nos estágios iniciais da MAE esse tamanho diminui rapidamente para menos de 50 nm e com a sequência da moagem o tamanho do cristalito continua reduzindo, entretanto com uma frequência menor até chegar a uma saturação.

4.2. ANÁLISE DO REVESTIMENTO

Na aplicação dos revestimentos, mesmo com os controles dos parâmetros, observou-se variação do processo de aplicação da aspensão do compósito. Durante a aplicação do pó da mistura, o feixe de aplicação do revestimento mudou de tamanho e largura (Figura 38), o que não aconteceu quando houve a aplicação na amostra do pó moído (Figura 39). Entende-se que essa variação pode estar relacionada com a fluidez do pó que é consequência da aglomeração das partículas moídas. Além disso,

os espaços vazios que se encontram nos aglomerados das partículas aglutinadas também podem afetar a continuidade de fluxo de partículas.



Figura 38. Foto da chama hipersônica da aplicação do pó da mistura.



Figura 39. Foto da chama hipersônica da aplicação do pó moído.

4.2.1. Microestrutura

A Figura 40 é uma imagem por microscopia ótica representativa denotando a formação de microestrutura de ferrita e de perlita do substrato de aço e a irregularidade da espessura do revestimento. A alumina foi identificada por análise de EDS aderida ao substrato devido ao processo de jateamento aplicado antes do revestimento, e aparece como a fase cinza escura na microscopia ótica. A alumina pode ser vista mais próxima da interface entre o revestimento e o substrato. A alumina é indesejável porque pode afetar negativamente a adesão do revestimento e porque pode ser um aumento de tensão para fadiga interfacial.

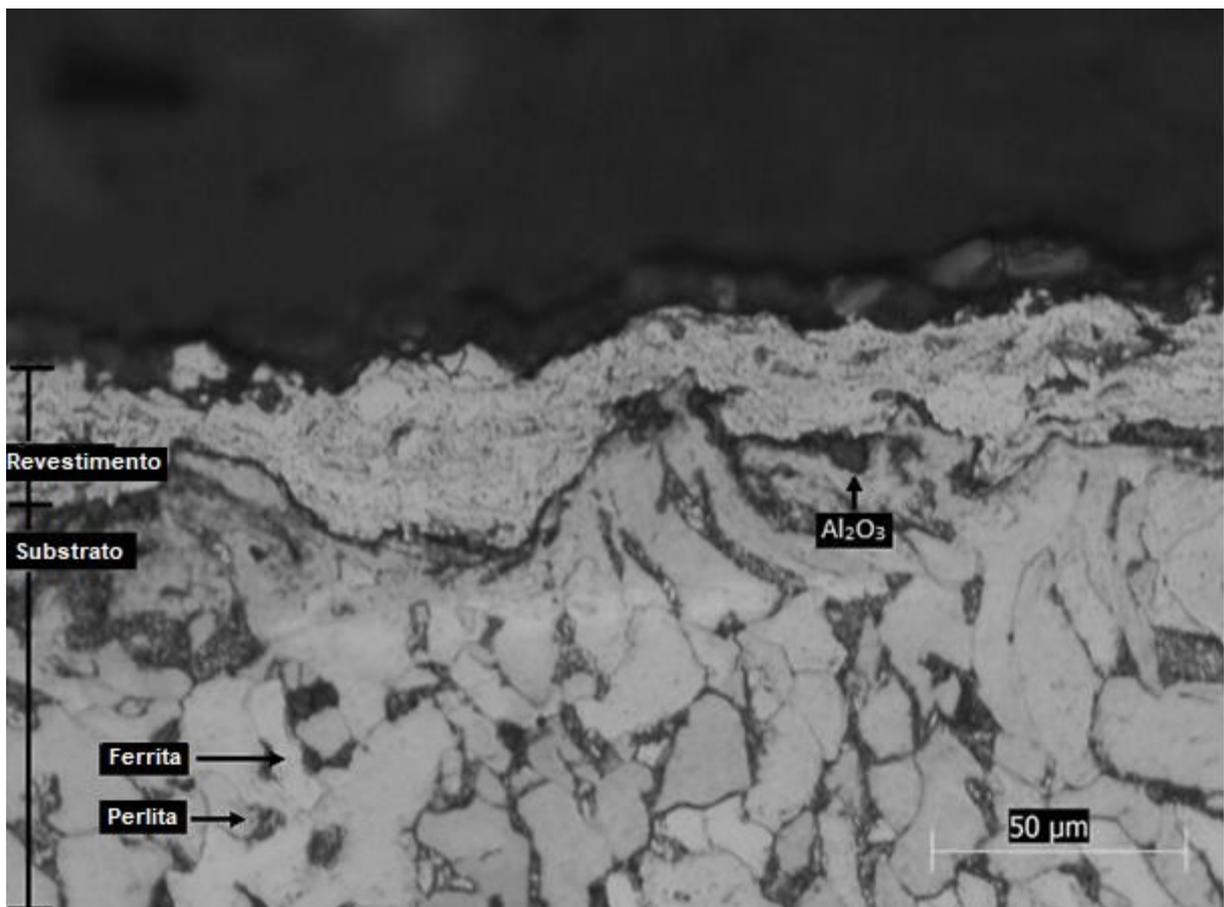


Figura 40. Microscopia ótica do revestimento do pó moído revestido no substrato de ferrita e perlita. As fases de tonalidade cinza escuro são alumina aderida ao substrato após o jateamento.

A Figura 41 mostra a imagem em MEV do revestimento original e o mapeamento EDS do Cr. As imagens permitem compreender que a fase cinza mais claro da camada, observada na análise de MEV, refere-se ao metal NiCr, enquanto a fase mais escura é o Cr_3C_2 , porque este é mais rico em Cr. Assim, as imagens permitem observar a arquitetura laminar da camada com a morfologia dos splats de diferentes naturezas.

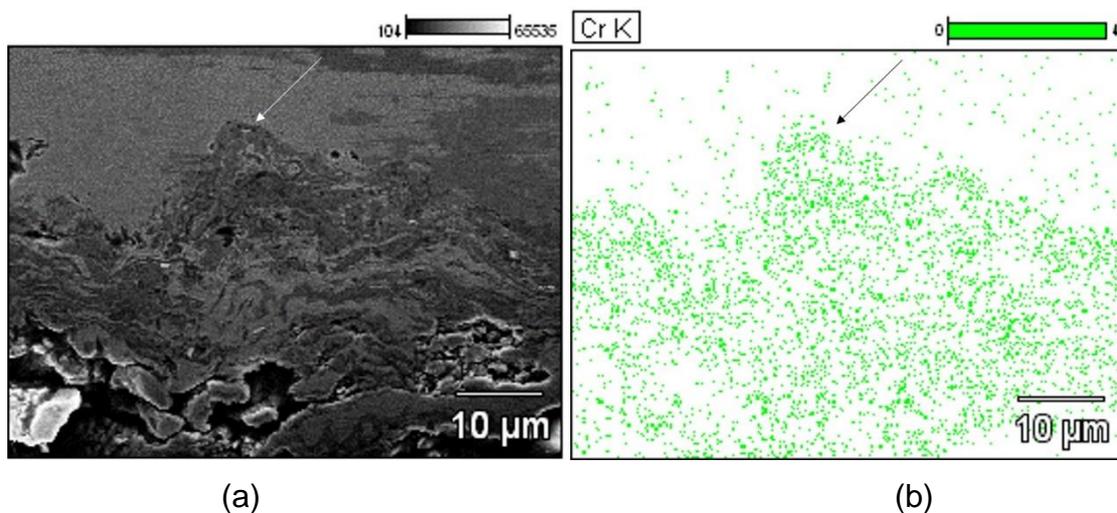


Figura 41. (a) Imagem em MEV do revestimento original e (b) mapeamento EDS do elemento Cr. As fases cinza escuro no MEV são Cr_3C_2 ricos em Cr, enquanto as fases cinza claro são splats de NiCr.

A Figura 42 fornece imagens representativas de revestimentos (a) moído e (b) original. A microestrutura do revestimento moído é mais refinada, como resultado do pó moído, contendo, portanto, a maior quantidade de contornos de *splat*.

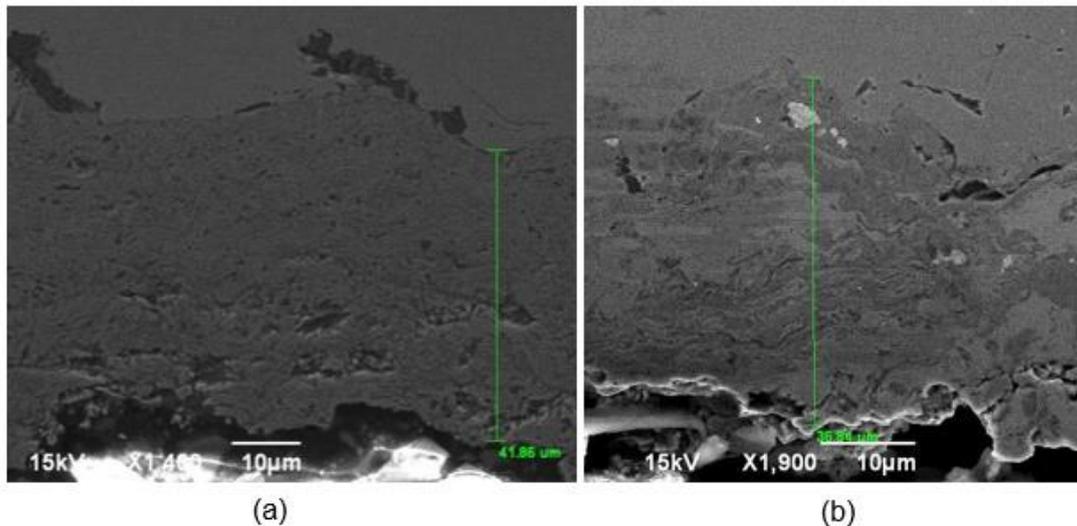
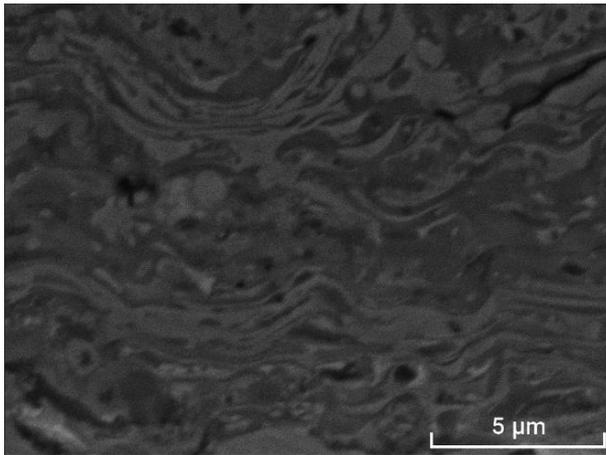
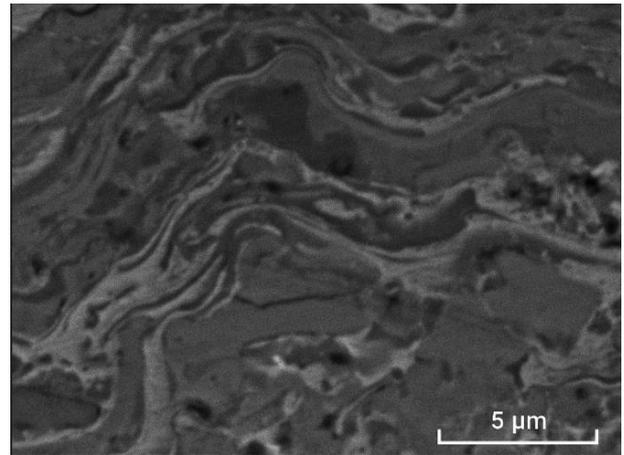


Figura 42. Imagens do MEV que mostra aspectos da microestrutura dos revestimentos (a) do pó moído, (b) do pó original. Medidas de espessura podem ser vistas.

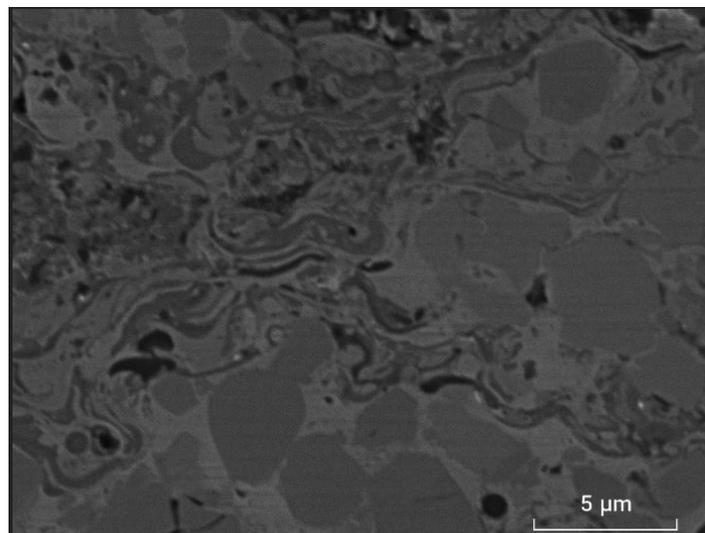
A Figura 43 mostra imagens MEV representativas de espécimes metalográficos de (a) moído, (b) original e (c) 50% de revestimentos em pó misturados. As microestruturas densas são típicas de revestimentos de carboneto pulverizados com chama de alta velocidade (MATIKAINEN et al. 2019). A região cinza claro é a matriz de NiCr distribuída entre as partículas de carboneto (fase cinza escuro). Também foram observadas áreas mais escuras, que são os poros característicos dos revestimentos (HAM et al. 2021).



(a) Revestimento do pó moído



(b) Revestimento do pó original



(c) Revestimento do pó 50% da mistura

Figura 43. Imagens de MEV de (a) moído, (b) original e (c) 50% de pó da mistura. As fases cinza escuro são regiões Cr_3C_2 ricas em Cr, enquanto as fases cinza claro são matrizes de NiCr.

Na Figura 43a pode-se observar a arquitetura lamelar da camada, que possui uma morfologia lamelar de diferentes naturezas. A fase cinza mais clara da camada observada na análise MEV refere-se ao metal NiCr, enquanto a fase mais escura indica o Cr_3C_2 rico em Cr. As partículas de carboneto são maiores na camada original (Figura 43b) do que os carbonetos no revestimento do pó moído (Figura 43a). Na camada de mistura de 50% (Figura 43c), os carbonetos estão presentes tanto como plaquetas juntamente com a matriz quanto como partículas equiaxiais, indicando a heterogeneidade da microestrutura da camada.

Os parâmetros do processo de aspersão e a composição do pó foram os mesmos para todos os revestimentos. A heterogeneidade do tamanho das partículas pode afetar a formação de depósitos, principalmente para partículas com alta dureza. O curto tempo de residência das partículas na chama HVOF e a baixa condução de calor para a parte interna do aglomerado fazem com que partículas maiores não atinjam o equilíbrio térmico em voo (BAUMANN et al, 2021). Portanto, sua deformabilidade pode ser limitada ao atingir o substrato, o que poderia explicar a heterogeneidade estrutural da camada de 50% de mistura. Porém, isso não ocorre nas outras duas camadas, onde a estrutura splat é mais homogênea. Além disso, o revestimento com pó moído apresenta uma microestrutura com splats e carbonetos mais refinados. Partículas menores aquecem e aceleram mais rápido, porém resfriam e desaceleram mais rápido também em relação a uma partícula grande.

4.2.2. Propriedades dos Revestimentos

A Tabela 10 apresenta propriedades dos revestimentos. A microdureza e a espessura dos revestimentos do pó moído, original e 50% da mistura foram estatisticamente iguais, conforme mostrado na Tabela 10. Esses parâmetros são frequentemente afetados pelo tipo de spray térmico e pela composição do revestimento; no entanto, os parâmetros aqui estudados não mudaram. Entretanto a rugosidade superficial dos revestimentos apresentou diferenças. A rugosidade resulta dos processos de deformação (achatamento) e compressão observados durante os impactos sucessivos das partículas pulverizadas na superfície do substrato, bem como da distribuição granulométrica, que muitas vezes pode ter grande influência na rugosidade da superfície (BAUMANN et al, 2021; MATIKAINEN et al. 2019).

Tabela 10. Propriedades dos revestimentos. Os desvios padrão são mostrados entre parênteses.

PROPRIEDADES	REVESTIMENTOS		
	Moído	Original	50% misturado
Dureza (HK)	1,166 (189)	1,081 (0)	1,177 (232)
Espessura (μm)	42 (9)	40 (8)	50 (5)
Rugosidade (μm)	1.27 (0.03)	1.41 (0.05)	1.58 (0.04)

A menor rugosidade foi do revestimento do pó moído, o que seria uma consequência da arquitetura mais fina dos *splats*. Os carbonetos mais finos encontrados na análise de microestrutura estão de acordo com a menor rugosidade encontrada. O revestimento do pó 50% da mistura apresentou a maior rugosidade. Isso pode ser explicado pela acomodação das partículas. O empacotamento das partículas é definido pelo preenchimento dos vazios entre as partículas maiores com outros menores, cujos vazios serão preenchidos novamente com partículas ainda menores e assim por diante. No entanto, as partículas moídas podem se aglomerar como efeito da energia de superfície, e não preenchem tão bem os vazios. Isso dificulta o acondicionamento adequado, o que reflete na rugosidade da camada.

a) Dureza

As médias de dureza dos revestimentos estudados estão apresentados na Tabela 10. Tais medidas estão próximas às medidas encontradas em literatura, assim como o valor do revestimento do pó original também encontrado experimentalmente num estudo da comparação do poder de aglomeração e síntese entre $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ e outros materiais aspergidos por *HVOF* (SHABANA *et al.*, 2015).

b) Espessura

As médias das espessuras dos revestimentos dos pós moído e 50% da mistura estão descritas na Tabela 10 e representadas na Figura 44. Essa mesma ordem de grandeza também foi relatada no estudo sobre nanocristais de CrC-NiCr

cuja espessura do revestimento depositado por *HVOF* foi no intervalo de 25 a 30 μm (PICAS *et al.*, 2003). Os pesquisadores CHUANG; LIN; CHEN, 2015, em seu estudo, apresentaram medidas da espessura de NiCr entre 18 e 30 μm .

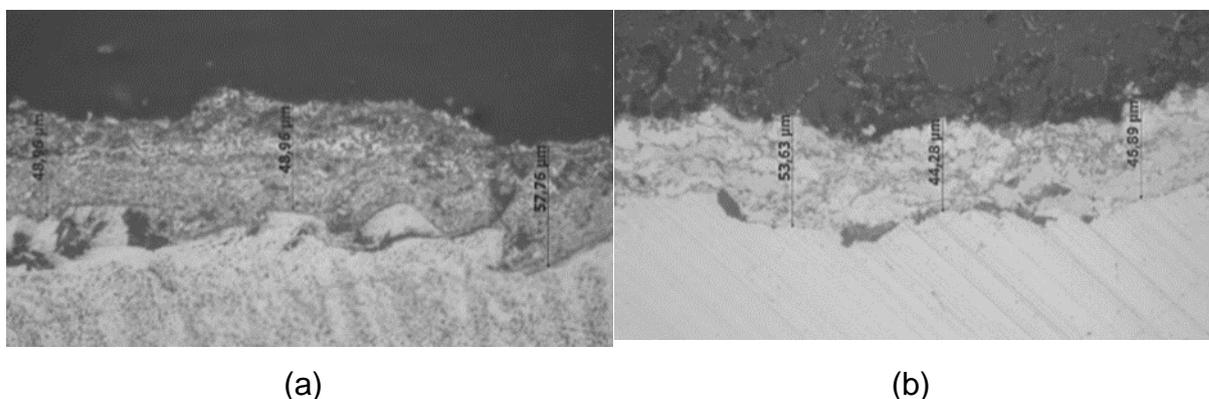


Figura 44 Imagens por microscopia óptica da espessura dos revestimentos (a) do pó moído, (b) do pó original.

c) Rugosidade

A rugosidade é afetada significativamente pelo tipo de revestimento. A superfície revestida de uma determinada parte do equipamento geralmente é usinada após o revestimento para reduzir sua rugosidade. Em nosso estudo, em vez disso, a usinagem não foi realizada para simular o pior cenário de uma determinada superfície de difícil acesso e principalmente para analisar o possível efeito da rugosidade da camada revestida.

As medidas das médias da rugosidade superficial (R_a) estão apresentadas na Tabela 10. Os dados mostram que revestimentos do pó moído obtiveram rugosidade menor que as amostras do pó 50% da mistura. Algumas propriedades do revestimento estão associadas a rugosidade da superfície, tal como a resistência à corrosão, de forma que, quanto maior rugosidade da superfície, maior energia de superfície e maior o ataque de corrosão devido à maior área de superfície (CHATHA; SIDHU; SIDHU, 2012). Outra propriedade que está associada a rugosidade é a resistência a fadiga. O processo de fadiga torna-se mais rápido frente a maior rugosidade (CHEN *et al.*, 2016).

d) Porosidade

As médias das porosidades calculadas em todos os revestimentos obtiveram valores abaixo de 2%. Tais medidas foram retiradas das análises de imagem como representadas na Figura 45. Tal porosidade já era previsto pela literatura por causa da técnica do HVOF usada da aspersão dos pós (SHABANA *et al.*, 2015).

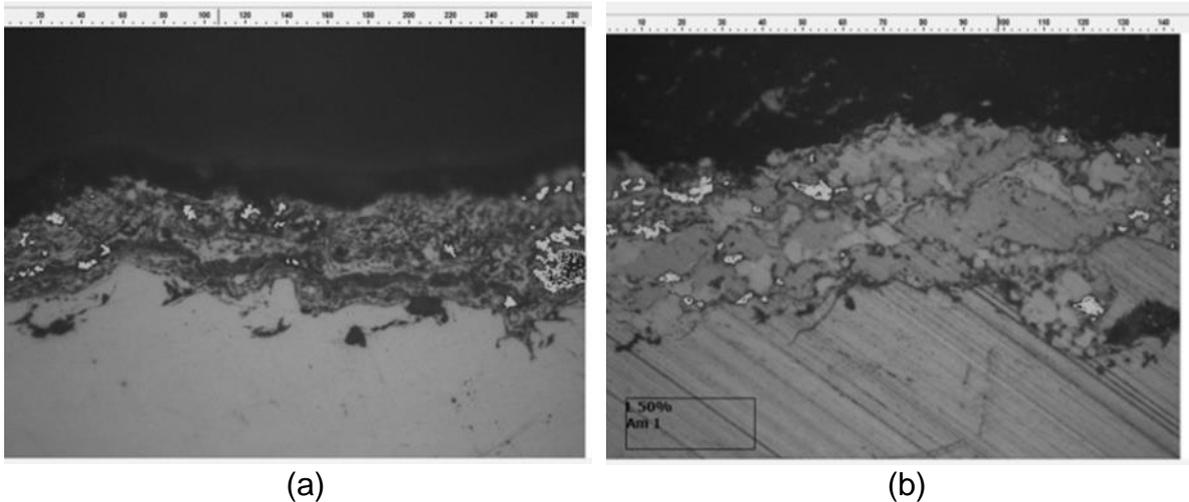


Figura 45. Imagens por microscopia óptica da porosidade dos revestimentos (a) do pó moído, (b) pó original.

e) Aderência

Neste ensaio os corpos de prova que foram aspergidos com revestimento tanto do pó moído quanto de 50% da mistura obtiveram resultados adequados para análise, embora durante o teste do corpo de prova com o revestimento do pó original ocorreu erro no equipamento e não foi possível obter resultados. As medidas de força e deslocamento foram dispostas no gráfico apresentado na Figura 46 até o momento de rompimento.

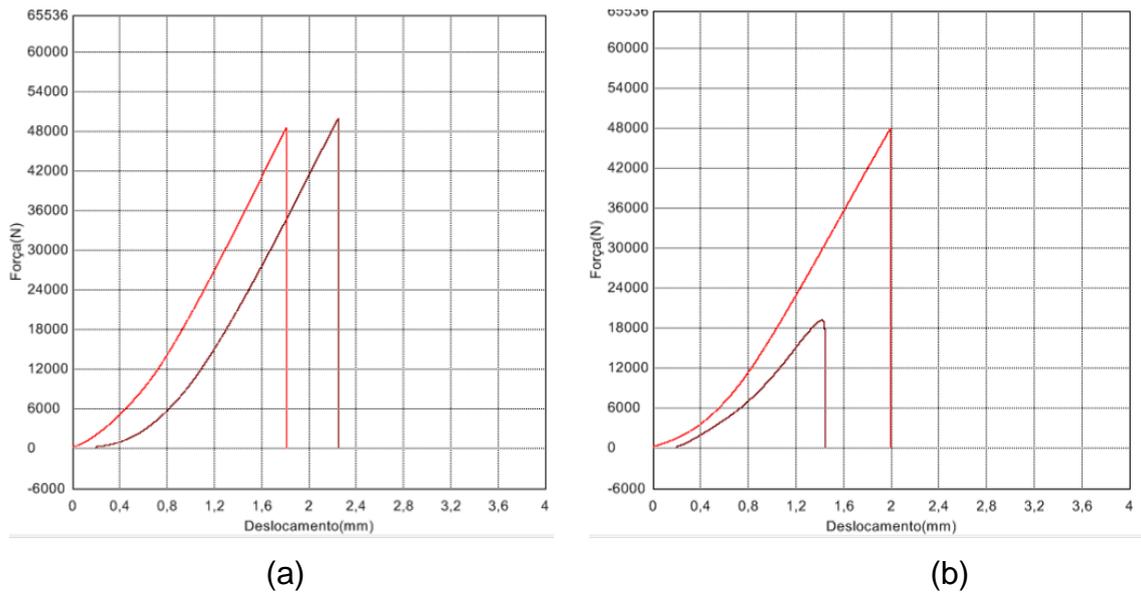


Figura 46. Gráficos de rompimento dos revestimentos (a) do pó moído e (b) do pó 50% da mistura.

A Tabela 11 mostra os dados de força e tensão atingidas no ensaio de aderência. Foram realizados dois ensaios para cada amostra. No segundo corpo de prova do revestimento do pó moído nota-se uma força máxima bem menor. Este fato deve-se ao rompimento na parte da rosca do equipamento, assim o rompimento da zona de aderência não foi atingido, sendo excluído da análise.

Tabela 11. Valores obtidos no ensaio de aderência.

Amostra	CP	Medição	
		Força Máxima (kN)	Tensão Máxima (MPa)
Moído	1	48	95
	2*	19	38
50% da mistura	1	50	96
	2	50	98

* Erro no equipamento

Os resultados de tensão máxima são similares entre os dois grupos, entretanto esses valores ultrapassam os 80 MPa dos compósitos estudados em SOUZA; MILAN, 2014 e em CUNHA *et al.*, 2017. Ultrapassam também os resultados para revestimentos aspergidos por plasma como demonstrado no estudo de ROCHA; COSTA, 2019 que obtiveram revestimento com aderência entre 15 e 25 MPa e o revestimento aspergido por chama que foram obtidos até 60 MPa com ligas e materiais cerâmicos.

A Figura 47 apresenta imagem do corpo de prova com revestimento do pó 50% da mistura após o ensaio de aderência, mostrando que o revestimento se manteve intacto e ainda está no corpo de prova apresentando assim uma ruptura no interior do adesivo, mantendo-se a qualidade em relação à resistência do revestimento.



Figura 47. Corpos de prova com revestimento do pó 50% da mistura após o ensaio de aderência.

4.3. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para validar a interferência do tipo de revestimento nas propriedades mecânicas optou-se a fazer a análise de variância para determinar se o tipo de revestimento é, estatisticamente, possível ser um fator relevante para as variáveis como a espessura, porosidade, dureza e rugosidade.

Para a análise de variância o tipo de revestimento só é significativamente afetado por uma propriedade do próprio revestimento se a fração de influência (F) for maior que seu $F_{\text{crítico}}$. Outra análise pode ser realizada com o cálculo do valor de prova (P) que se refere a probabilidade do desempenho de cada tipo de revestimento serem semelhantes ou não referente a propriedade estudada. Assim, pela análise de variância ANOVA, valor de P acima de 0,05 (confiança de 95%) indica-se que os tipos de revestimento têm o mesmo desempenho, assim a propriedade estudada não tendo significância. Na Tabela 12 são apresentados os valores já calculados para cada propriedade frente aos revestimentos adquiridos do pó moído e do pó 50% da mistura.

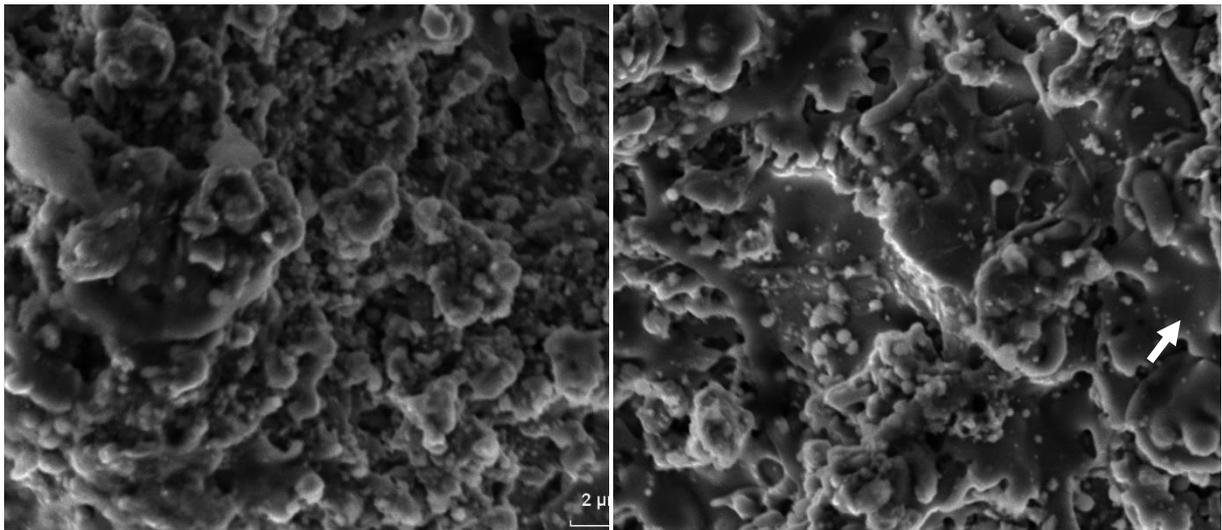
Tabela 12. Análise de variância das propriedades frente aos tipos de revestimento.

Propriedades	Valor de F	Valor de P	$F_{\text{Crítico}}$
Espessura	0,44	0,52	4,49
Porosidade	0,94	0,39	7,71
Microdureza	0,05	0,83	4,23
Rugosidade	12,56	0,008582	5,32

De acordo com a Tabela 12 a rugosidade é a única propriedade frente aos revestimentos usados que pode interferir significativamente os tipos de revestimentos. As outras propriedades se mantêm próximas frente a única diferença entre os revestimentos que foi a MAE do pó aspergido.

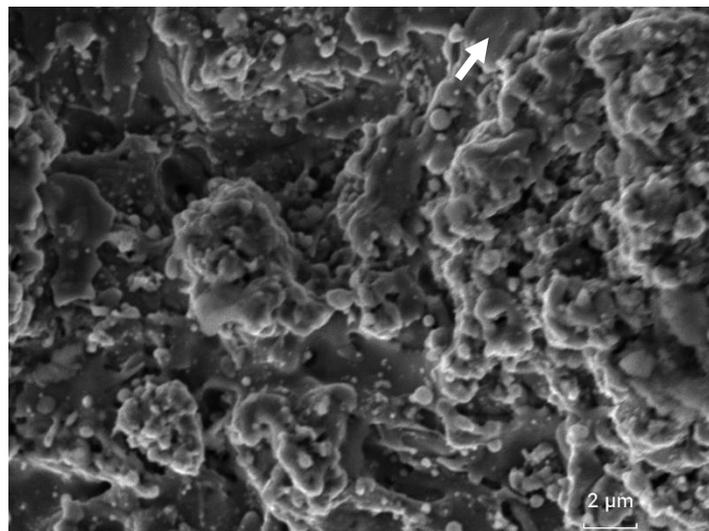
A superfície revestida de um determinado componente geralmente é usinada após o processo de revestimento para reduzir a rugosidade da superfície revestida. No entanto, o processo de usinagem para emular o pior caso não foi objeto deste estudo. A superfície dos revestimentos é mostrada na Figura 48. As imagens

comparadas mostram a diferença das superfícies aspergidas com os pós estudados refletindo adequadamente os resultados de rugosidade medidos. Os carbonetos são mais finos e distribuídos uniformemente no revestimento do pó moído (Figura 48a). Os carbonetos são maiores no revestimento Original (Figura 48b), enquanto a heterogeneidade das partículas pode ser observada no revestimento 50% misto (Figura 48c).



(a) Moído

(b) Original



(c) 50% da mistura

Figura 48. Imagens de MEV da superfície do revestimento, produzidas a partir de (a) pó moído com MAE, (b) original e (c) e 50% da mistura. Superfícies sem nenhum tratamento de usinagem. As setas brancas marcam splats de carbeto.

4.4. DESEMPENHO DO REVESTIMENTO

4.4.1. Resistência à Fadiga

O desempenho em fadiga, objeto do presente estudo, é outra propriedade afetada pela rugosidade superficial (MAYRHOFER *et al.*, 2015; VARIS *et al.*, 2016). A etapa da nucleação da fadiga, de acordo com VARIS *et al.*, 2016, é favorecida pelo aumento da rugosidade, pois a estrutura da superfície tipo entalhe pode promover a nucleação por deslizamento cíclico e trinca por fadiga.

A Figura 49 mostra um diagrama S-N com as curvas dos revestimentos dos pós moído, original e 50% da mistura. O valor de 550 MPa foi utilizado para iniciar os ensaios de fadiga, pois este é o valor da tensão de escoamento do corpo de prova, que é aço carbono ASTM A516 e possui esta resistência à tração no Grau 60. Assim, os ensaios de fadiga foram realizados na faixa elástica do aço, ou seja, abaixo do limite de escoamento, pois esta é a faixa do projeto mecânico onde pode ocorrer o fenômeno de fraturas por fadiga devido ao carregamento de altos ciclos. Com a redução das tensões neste teste de fadiga, o gráfico mostra um aumento na dispersão média dos pontos de fratura dos corpos de prova, indicando que a cada nível de tensão testado, independentemente do revestimento, os pontos se distanciam a medida que vão chegando no limite de fadiga. Este comportamento é próprio do material que compõe o corpo de prova, aço carbono ASTM A 516 sem nenhum tratamento específico.

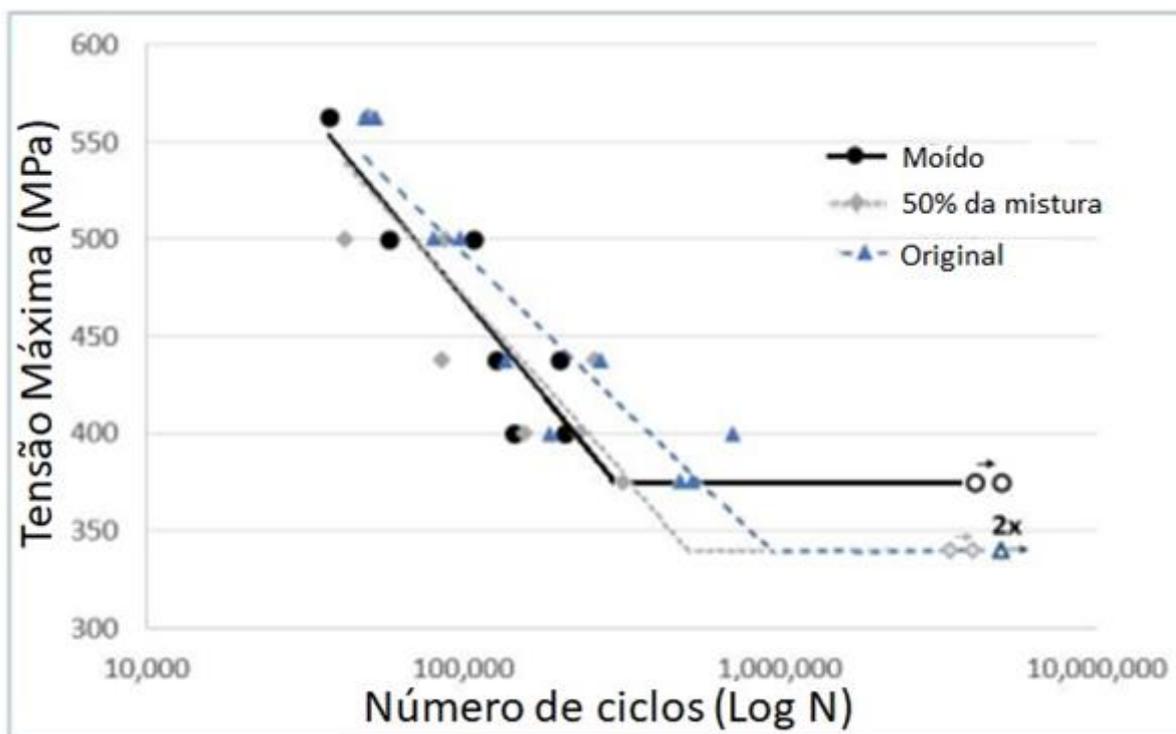


Figura 49. Curvas S-N para revestimentos com pós moídos, 50% da mistura e original. Os pontos abertos representam corpos de prova que não romperam no ensaio.

Pela linha inclinada do gráfico (Figura 49), pôde ver que o revestimento original contribuiu mais para aumentar a resistência à fadiga dos corpos de prova do que os demais revestimentos, pois resistiu a um maior número de ciclos até a falha, ao menos em tendência. Por outro lado, os revestimentos do pó moído e 50% da mistura contribuem com essencialmente a mesma resistência à fadiga à medida que suas linhas inclinadas convergem, indicando que seus corpos de prova romperam com o mesmo número de ciclos. Isso pode indicar que a MAE reduz o desempenho do revestimento na vida finita do corpo de prova contra a fadiga, mesmo com 50% de revestimento moído, pois houve uma quantidade maior do pó moído. Portanto, pode-se conjecturar que a propagação da trinca de fadiga é favorecida na microestrutura originada do pó moído, enquanto que a propagação é dificultada na microestrutura do pó original. A principal diferença entre as microestruturas está no tamanho das partículas de carbonetos. Portanto, uma explicação para a maior resistência a propagação do original seria a necessidade da trinca percorrer maior contorno do carboneto maior para continuar a sua propagação na matriz metálica. Em outras

palavras, haveria maior tortuosidade da trinca ao se propagar na matriz de carvonetos mais grosseiros.

Pela linha horizontal do gráfico, é um indicativo de que o revestimento do pó moído contribui positivamente para o limite de fadiga do corpo de prova. Para tensão cíclica abaixo de 380 MPa o limite de fadiga foi alcançado apenas para os corpos de prova revestidos com pó moído, enquanto que as amostras identificadas como “original” e “50% da mistura” atingiram o limite de fadiga apenas abaixo da tensão de 340 MPa.

O limite de fadiga atingiu 380 MPa para o revestimento feito de pó moído, que tende a ser 40 MPa maior do que para os demais revestimentos (Figura 49). Portanto, podemos concluir que o revestimento oriundo de pó moído possui maior tensão crítica para a nucleação de falhas por fadiga.

O desenvolvimento de trincas de fadiga pode ser acelerado pelo aumento da rugosidade (Mayrhofer et al. 2015). Os revestimentos feitos do pó moído tendem a ter um limite de fadiga mais alto devido à sua menor rugosidade, o que aumenta a tensão crítica para a nucleação por fadiga. Além disso, a microestrutura refinada do revestimento feito de pó moído deve contribuir para o melhor comportamento frente a nucleação da fadiga.

Analisando as superfícies dos revestimentos e comparando as curvas S-N dos revestimentos estudados com o do substrato base do aço ASTM A516 (Figura 50) é possível constatar que tanto a resistência à fadiga quanto o limite de fadiga com os corpos de prova revestidos foram menores que aqueles do aço sem revestimento, isso indica que as trincas nucleiam mais facilmente nos corpos de prova revestidos do que no substrato. Concluímos assim que os parâmetros de deposição promoveram camadas cujo desempenho à fadiga é inferior ao desempenho à fadiga do substrato sem revestimento.

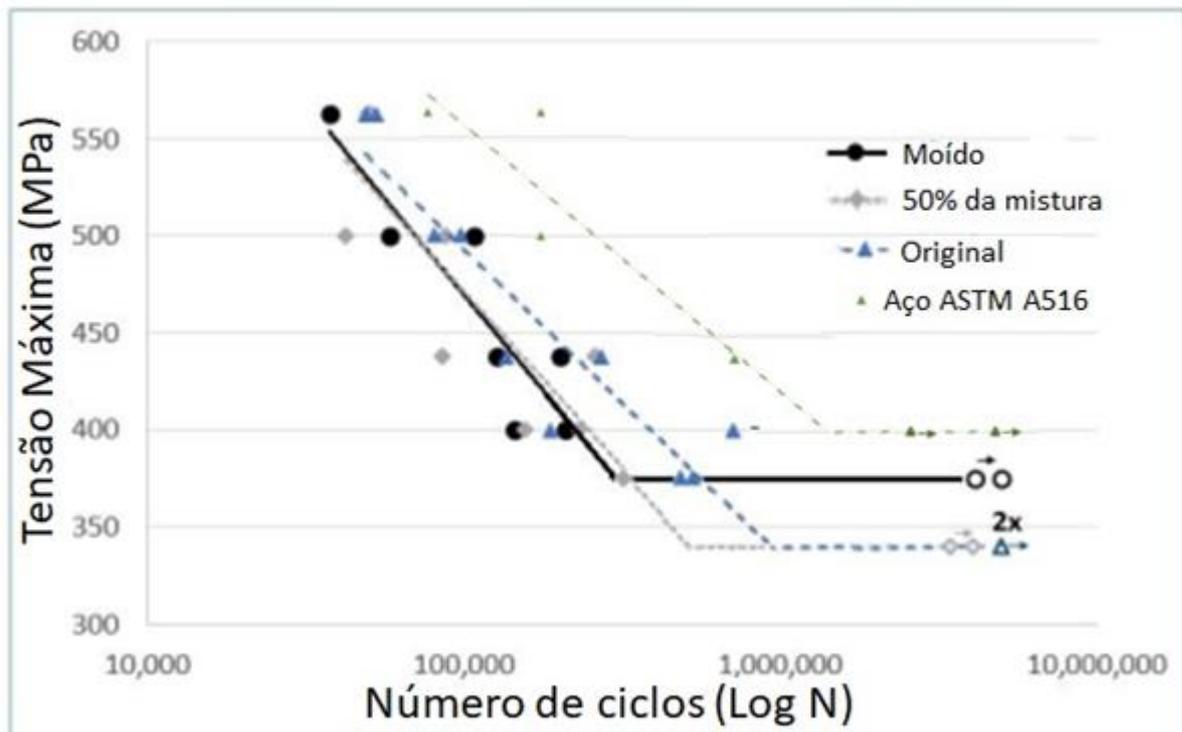
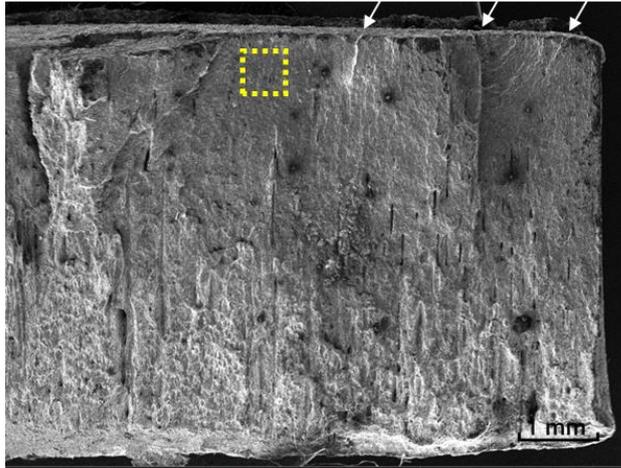


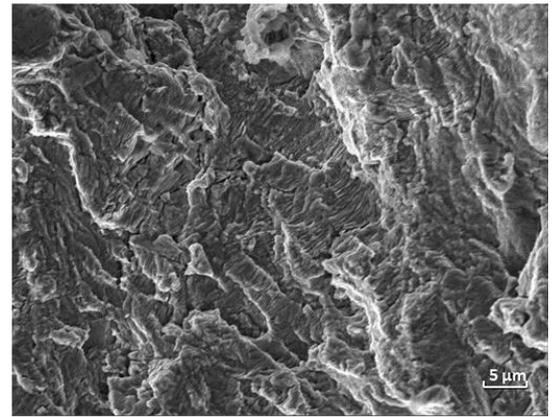
Figura 50. Curvas S-N para as amostras do pó moído, original, 50% da mistura e Substrato. Os pontos abertos representam corpos de prova que não romperam no ensaio.

4.4.2. Análise da Fratura

A Figura 51 é um registro fractográfico, por MEV representativo de todos os espécimes fraturados durante o teste de fadiga. Marcas de catraca destacam vários locais de nucleação de fadiga na superfície revestida resultando um aspecto característico (Figura 51a). A propagação da trinca pode ser observada na superfície lisa que antecede a fratura final - com aspecto mais rugoso. A Figura 51b mostra uma ampliação das estrias de fadiga encontradas à medida que a fadiga se propaga através do substrato.



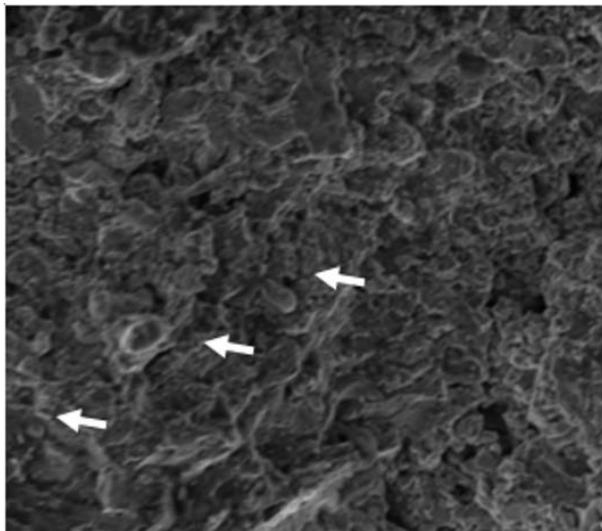
(a)



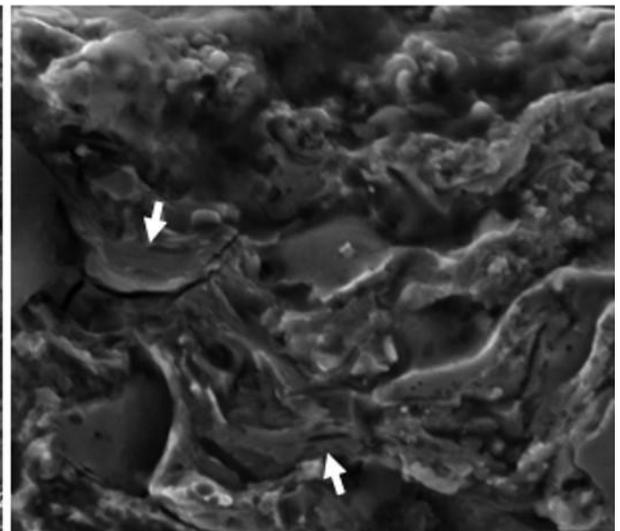
(b)

Figura 51. (a) Imagem de MEV representativa da fratura do espécime revestido. As marcas de catraca (algumas delas são destacadas por setas) no topo da figura indicam os locais de nucleação por fadiga. A propagação da trinca é identificada pela superfície lisa que precede a fratura final. (b) Estrias de fadiga percebidas na região destacada em (a).

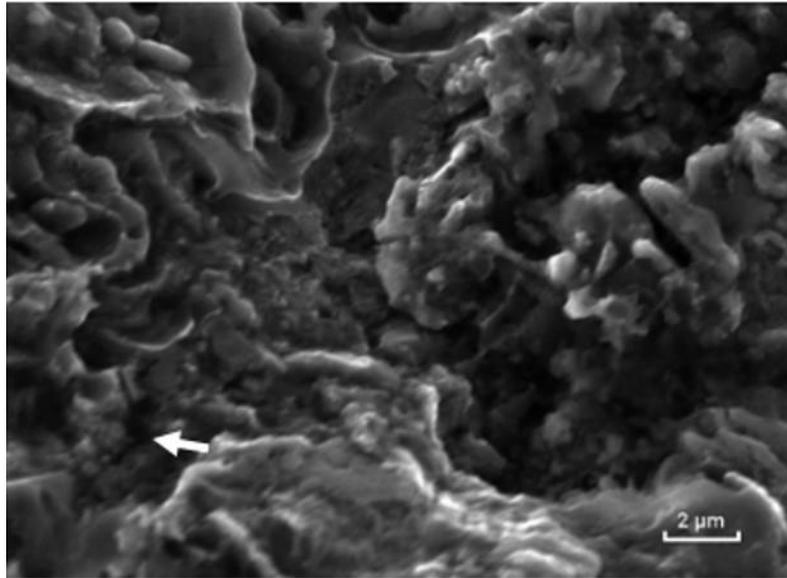
Imagens de MEV de revestimentos de pós moídos (



(a)

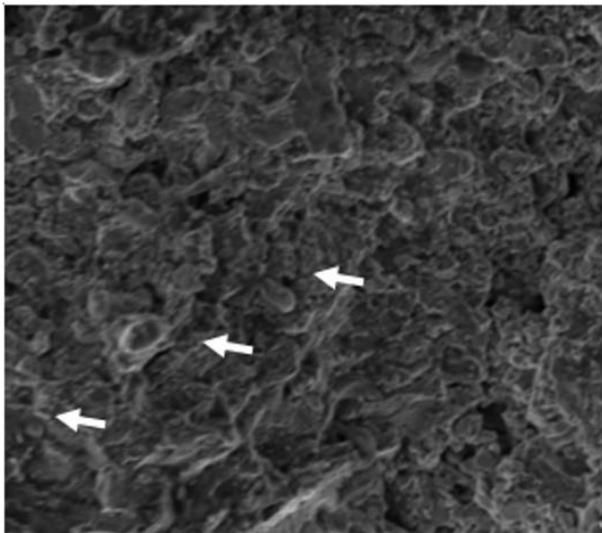


(b)

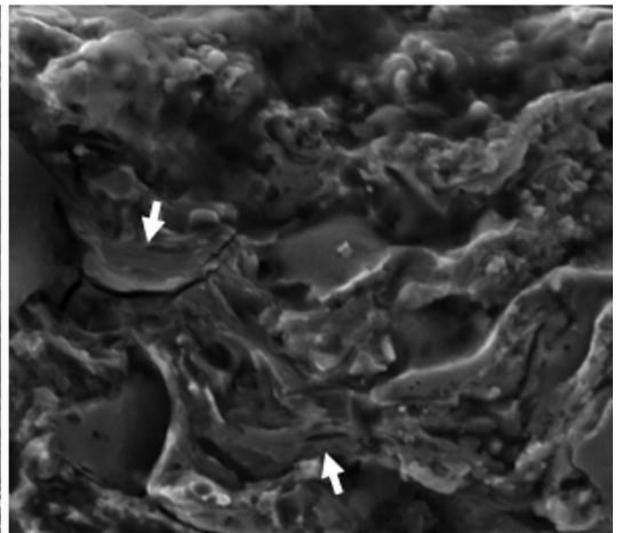


(c)

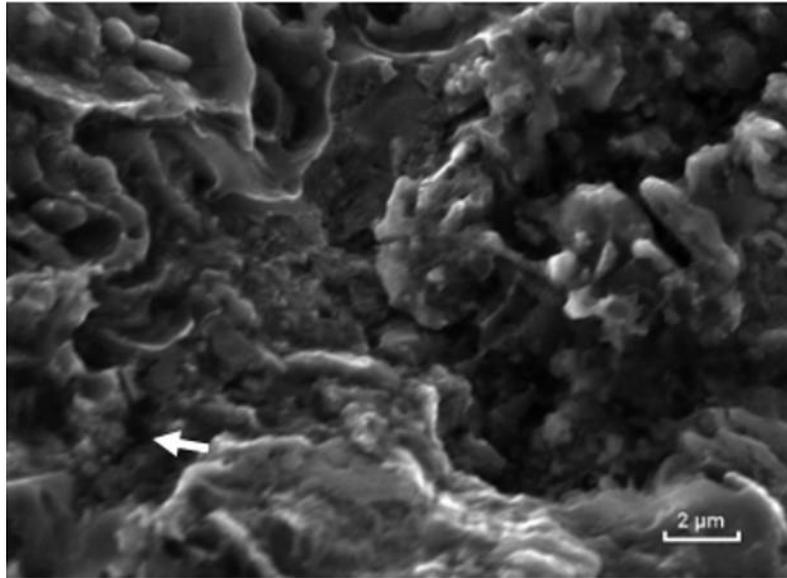
Figura 52a), originalis (



(a)

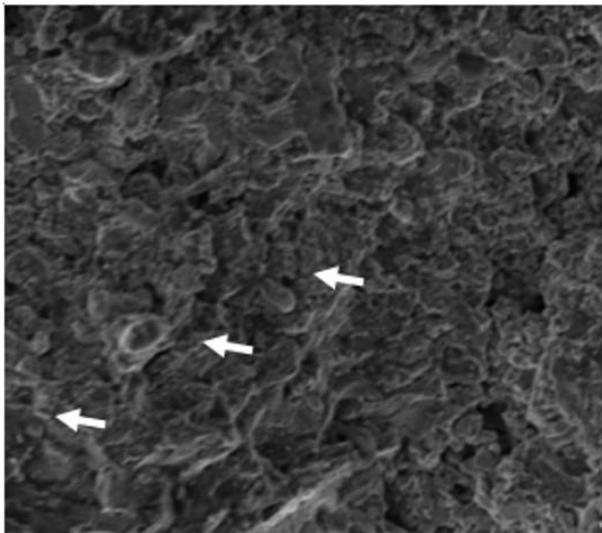


(b)

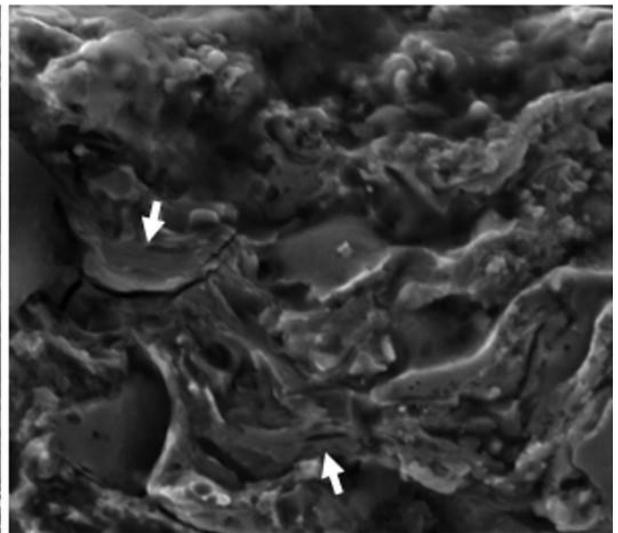


(c)

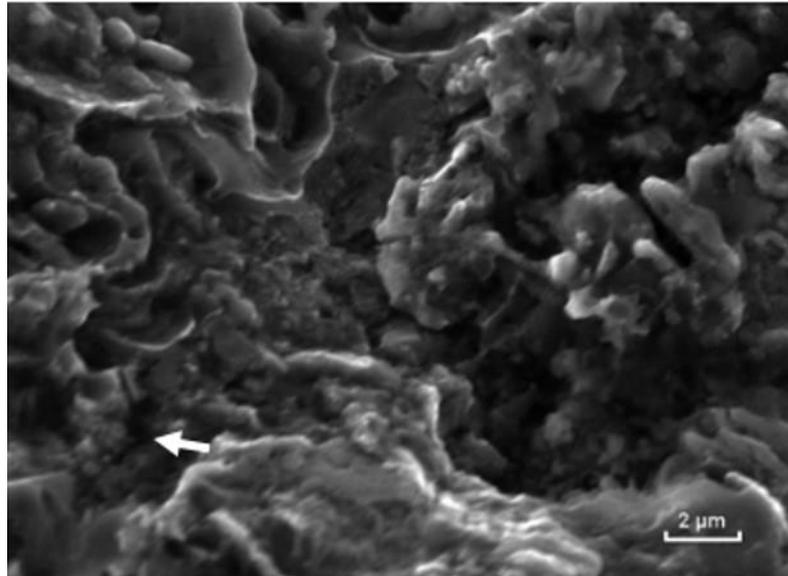
Figura 52b) e 50% da mistura (



(a)



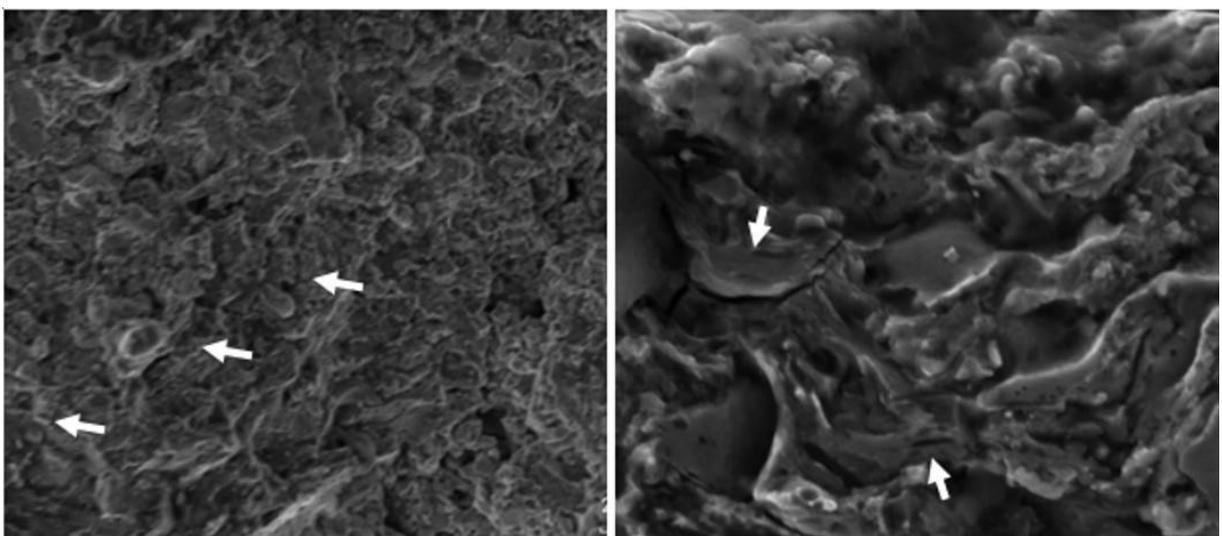
(b)



(c)

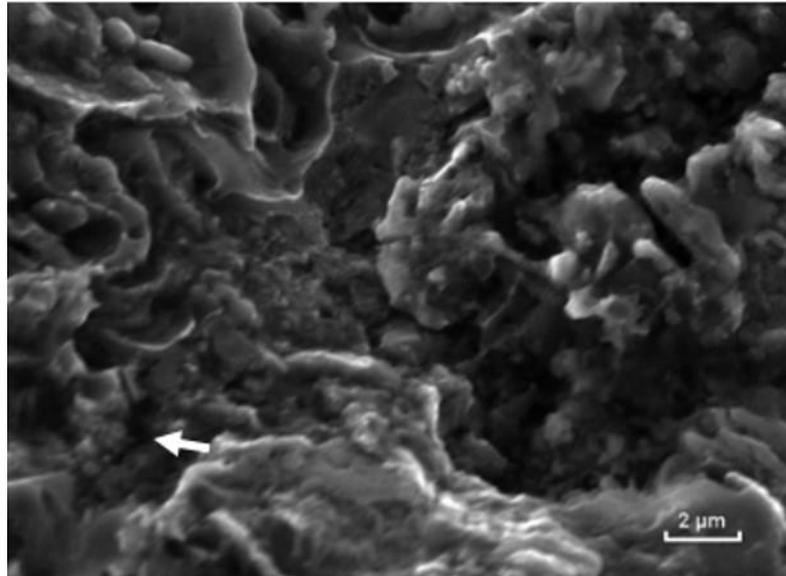
Figura 52c) mostram que a aparência fragmentada das superfícies fraturadas sem micromecanismos estáticos - como coalescimento de microcavidades, clivagem ou separação intergranular - bem como o aparecimento de algumas estrias indica um processo de fadiga dos revestimentos. As estrias de fadiga na camada não são tão nítidas quanto no substrato, pois a camada é formada por matriz metálica, onde ocorrem as estrias, e carbonetos mais duros.

Os processos de fadiga começaram na superfície das camadas e continuaram ao longo da interface com o substrato formando estrias no substrato e não houve delaminação aparente.



(a)

(b)



(c)

Figura 52. Imagens de MEV das superfícies fraturadas de revestimentos produzidos a partir de (a) pó moído, (b) original e (c) 50% de pó da mistura. Estrias de fadiga são eventualmente indicadas por setas.

Trincas secundárias (Figura 53) no lado da amostra que sofre tensão de fadiga positiva concordam com este achado. As tensões críticas para nucleação por fadiga foram mais facilmente abordadas nos revestimentos do que no substrato. Isso pode ocorrer como resultado do módulo de elasticidade da camada ser maior do que o do substrato, tornando-o menos propenso a deformar elasticamente do que a camada sem a formação de trincas. Portanto, vários locais de nucleação surgiram precocemente na superfície da camada, antes que os ciclos de fadiga fossem suficientes para nuclear a fadiga no substrato. A redução dos ciclos de nucleação de fadiga nos revestimentos leva, por fim, ao seu menor desempenho à fadiga em relação ao substrato. Quando a trinca atinge o substrato, entretanto, ela progride sem mudar para a direção da interface, o que denota a boa aderência da camada. A forte ligação mecânica entre splats e substrato impede o deslizamento relativo (CHEN *et al.*, 2016; IBRAHIM; BERNDT, 2007; SOUZA; VOORWALD; CIOFFI, 2008; ZISHUAN; SHANSONG; ZHENG DONG, 2017). Assim, trincas por fadiga oriundas da superfície do revestimento podem causar aumento de tensões na interface com o substrato, possibilitando a propagação da trinca para o substrato.

Portanto, em termos gerais, comparando os resultados de fadiga dos três grupos de revestimentos com o grupo do substrato, o fator predominante para o desempenho em fadiga não foi a granulometria do pó nem a rugosidade da superfície do revestimento, mas o fato de ocorrerem trincas prematuras nas camadas, as trincas que ocorrem nos primeiros ciclos de fadiga. Isso explica o desempenho semelhante à fadiga das camadas, embora todas as amostras com revestimento tenham desempenho em fadiga inferior em relação ao substrato (aço).

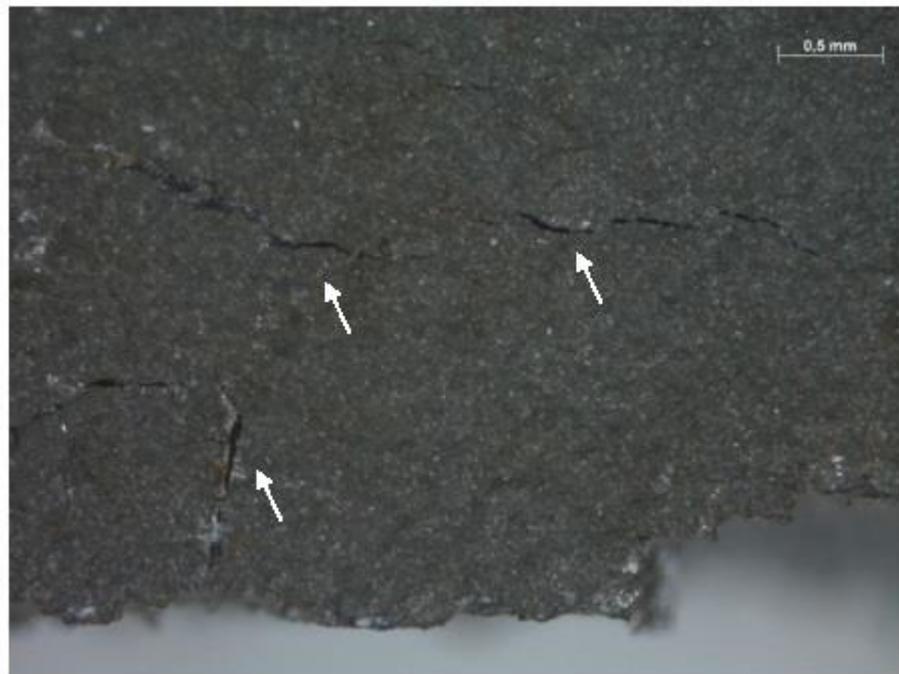


Figura 53. Estereomicroscopia mostrando as fissuras secundárias na superfície do revestimento, próximo ao plano de fratura (na parte inferior da imagem), após fratura por fadiga.

5. CONCLUSÃO

O presente estudo avalia o desempenho em fadiga de amostras com revestimentos de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ nas formas de “pó moído”, “original” e uma mistura (50%) desses dois tipos de pó. Esses pós foram depositados pela técnica *HVOF* sobre o mesmo tipo de substrato: aço de especificação ASTM A516 nas formas de chapas. O estudo permite as seguintes conclusões:

- A rugosidade da superfície do revestimento feito a partir do pó moído foi significativamente menor do que a dos outros revestimentos e isto afetou o limite de fadiga. O limite de fadiga deste tipo de camada foi superior ao limite de fadiga dos demais tipos de camadas.
- O método MAE permitiu que o pó do $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ atingisse o tamanho de partículas nanométrica, que alcançou uma saturação em 15 nm após 5 horas de moagem, considerando o equipamento de moagem empregado nesta pesquisa.
- Os parâmetros de deposição promoveram camadas cujo desempenho à fadiga não supera o desempenho à fadiga do substrato não revestido. Pode-se dizer que esse efeito era esperado pela espessura da camada ser bem menor que as comercialmente utilizadas.
- O refinamento microestrutural dos splats está de acordo com o tamanho de partículas pulverizadas. O revestimento do pó moído apresenta microestrutura mais refinada, pois as partículas de carboneto ficaram menores nessa microestrutura. Isto afetou o desempenho em fadiga dos revestimentos. Por outro lado, favoreceu a propagação de trincas, assim como para o grupo misturado, e levou à redução de resistência a fadiga.
- As variáveis espessura, dureza e porosidade da camada não apresentaram diferenças significativas em relação ao tipo de revestimento.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar o desempenho do revestimento $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ frente a corrosão-fadiga assumindo o ensaio de fadiga expondo o material em um ambiente agressivo química ou eletroquimicamente. O objetivo seria verificar a corrosão sob fadiga, onde os metais com revestimento protetivo produzem uma resistência ao meio que tenderá a atacar o metal. Durante a propagação da trinca de fadiga, há o rompimento continuamente do revestimento protetivo, expondo o aço à ação do ambiente corrosivo, assim o limite de fadiga é definido por um determinado número específico de ciclos, onde mesmo em baixas tensões ocorre a fratura.

Estudar o desempenho do revestimento $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ frente a desgaste por Erosão, onde a amostra é colocada por um tempo determinado a uma determinada temperatura a mercê da ação de um fluxo erodente para um ataque erosivo. Com a diferença de peso da amostra antes e após o ataque erosivo é determinado o desgaste

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGHILI, S. E.; SHAMANIAN, M.; AMINI NAJAFABADI, R.; KESHAVARZKERMANI, A.; ESMAEILIZADEH, R.; ALI, U.; MARZBANRAD, E.; TOYSERKANI, E. **Microstructure and oxidation behavior of NiCr-chromium carbides coating prepared by powder-fed laser cladding on titanium aluminide substrate.** *Ceramics International*, v. 46, n. 2, p. 1668–1679, 2020.
- AL-MUTAIRI, S.; HASHMI, M. S.J.; YILBAS, B. S.; STOKES, J. **Microstructural characterization of HVOF/plasma thermal spray of micro/nano WC-12%Co powders.** *Surface and Coatings Technology*, v. 264, p. 175–186, 2015.
- ANTOCHAVES, M. D.; LIMBERGER, I. DA F. **Análise das propriedades mecânicas e metalúrgicas em eixos estriados aço SAE 1045 tratados termicamente pelo processo de tempera por indução eletromagnética.** TCC. Universidade Federal de Santa Maria, p. 1-64, 2019.
- ASTM. **E 466 07 Standard practice for conducting force controlled constant amplitude axial fatigue tests of metallic materials**, 2010.
- BALBINO, N. A. N.; CORREA, E. O.; VALERIANO, L. C.; SANTOS, J. N. **Microstructural characterization of the powder and the cemented carbide WC-8Ni-2Mo₂C.** 23rd ABCM International Congress of Mechanical Engineering, p. 1–6, 2015.
- BAUMANN I., HAGEN L., TILLMANN W., HOLLINGSWORTH P., STANGIER D., SCHMIDTMANN G., TOLAN M., PAULUS M., STERNEMANN C. **Process characteristics, particle behavior and coating properties during HVOF spraying of conventional, fine and nanostructured WC-12Co powders.** *Surface Coatings Technology*, vol. 405, 2021.
- BELÉM, M. J. X.; LIMA, C. R. C.; KUHL, A.; CAMARGO, F. **Evaluation of erosive and abrasive wear resistance of the WC 12Co coatings applied HVOF thermal spray.** *Revista Materia*, v. 25, n. 1, 2020.
- BHOSALE, D. G.; RATHOD, W. S. **Investigation on wear behaviour of SS 316L, atmospheric plasma and high velocity oxy-fuel sprayed WC-Cr₃C₂-Ni coatings for fracturing tools.** *Surface and Coatings Technology*, v. 390, p. 125679, 2020.
- BIAVA, G.; PUKASLEWICZ, A. G. M. **Estudo da resistência à corrosão a baixa e alta temperatura de revestimentos PVD depositados em uma superliga de níquel.** Dissertação. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, p. 1-137, 2019.
- BÖHNER, A.; JANISCH, R.; HARTMAIER, A. **Ab initio investigation of diamond coatings on steel.** *Scripta Materialia*, v. 60, n. 7, p. 504–507, 2009.
- BOLELLI, G.; BERGER, L. M.; BÖRNER, T.; KOIVULUOTO, H.; MATIKAINEN, V.; LUSVARGHI, L.; LYPHOUT, C.; MARKOCSAN, N.; NYLÉN, P.; SASSATELLI, P.; TRACHE, R.; VUORISTO, P. **Sliding and abrasive wear behaviour of HVOF- and HVAF-sprayed Cr₃C₂-NiCr hardmetal coatings.** *Wear*, v. 358–359, p. 32–50, 2016.
- BOLELLI, G.; COLELLA, A.; LUSVARGHI, L.; MORELLI, S.; PUDDU, P.; RIGHETTI, E.; SASSATELLI, P.; TESTA, V. **TiC–NiCr thermal spray coatings as an alternative to WC-CoCr and Cr₃C₂–NiCr.** *Wear*, v. 450–451, p. 203273, 2020.
- BRANDOLT, C. DE S.; MALFATTI, C. DE F.; SCHROEDER, R. M. **Revestimento de**

níquel e cobalto aplicados por aspersão térmica por chama hipersônica (HVOF) em aço API 5CT P110. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, p. 1-97, 2014.

BRANDOLT, C. DE S.; MALFATTI, C. DE F.; SCHROEDER, R. M. **Aço API 5CT P110 revestido com cobalto ou níquel por HVOF: Resistência à corrosão e mapeamento por microimpressão aplicada no estudo da proteção contra fragilização por hidrogênio.** Tese. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, p. 1-181, 2019.

BRUPBACHER M. C., ZHANG D., BUCHTA W. M., GRAYBEAL M. L., RHIM Y. R., NAGLE D. C., SPICER J. B. **Synthesis and Characterization of Binder-Free Cr₃C₂ Coatings on Nickel-Based Alloys for Molten Fluoride Salt Corrosion Resistance.** J. Nucl. Mater., vol. 461, pp. 215–220, 2015.

CASTELETTI, L. C.; FERNANDES, F. A. P.; TAKEYA, G. S.; PICON, C. A.; TREMILIOSI-FILHO, G. **Avaliação da resistência à corrosão do aço AISI 420 depositado por processos variados de aspersão térmica.** Rem: Revista Escola de Minas, v. 63, n. 1, p. 87–90, 2010.

CHATHA, S. S.; SIDHU, H. S.; SIDHU, B. S. **Characterisation and corrosion-erosion behaviour of carbide based thermal spray coatings.** Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, v. 11, n. 06, p. 569–586, 2012.

CHEN, W.; MAO, T.; ZHANG, B.; ZHANG, S.; MENG, X. **Designs and preparation of advanced HVOF-PVD duplex coating by combination of HVOF and arc ion plating.** Surface and Coatings Technology, v. 304, p. 125–133, 2016.

CHEW, Y.; PANG, J. H. L.; BI, G.; SONG, B. **Thermo-mechanical model for simulating laser cladding induced residual stresses with single and multiple clad beads.** Journal of Materials Processing Technology, v. 224, p. 89–101, 2015.

CHUANG, N. C.; LIN, J. T.; CHEN, H. R. **TCR control of Ni-Cr resistive film deposited by DC magnetron sputtering.** Vacuum, v. 119, p. 200–203, 2015.

COUTO, L. C. O.; GEREMIA, D.; FRANTZ, J. C.; MURAKAMI, J. C. **A metalização contra o desgaste na indústria do petróleo e a introdução do robô na prestação de serviços de metalização no Brasil.** Consultoria Metalização, n. 3, ano 2, 2011.

CUNHA, C. A.; CORREA, O. V.; SAYEG, I. J.; RAMANATHAN, L. V. **High temperature erosion-oxidation resistance of thermally sprayed nanostructured Cr₃C₂-25(Ni-20Cr) coatings.** Materials Research, v. 20, n. 4, p. 994–1002, 2017.

DING, X.; HUANG, Y.; YUAN, C.; DING, Z. **Deposition and cavitation erosion behavior of multimodal WC-10Co₄Cr coatings sprayed by HVOF.** Surface and Coatings Technology, v. 392, p. 125757, 2020.

FAUCHAIS, P. L.; HEBERLEIN, J. V. R.; BOULOS, M. I. **Thermal spray fundamentals.** Springer, Berlin, 2014.

FAN K., JIANG W., LUZIN V., GONG T., FENG W., HERVIAS J. R., YAO P. **Influence of WC Particle Size on the Mechanical Properties and Residual Stress of HVOF Thermally Sprayed WC-10Co-4Cr Coatings.** Materials. 15, 5537. 2022

FLORES, Y. C.; TAVARES, L. M. M.; FILHO, R. D. T. **Produção de aditivos minerais finos a nanométricos por moagem de alta energia e avaliação de sua atividade pozolânica.** Dissertação. Universidade Federal do Rio de Janeiro, p. 1-141, 2010.

FOGAGNOLO, J. B.; ROBERT, M. H.; TORRALBA, J. M. **Estudo do processo de**

fabricação de materiais compostos de matriz de alumínio por metalurgia do pó, via moagem de alta energia e extrusão. Tese. Campinas/SP, 2000.

FONTES, G. S.; MELO, P. F. F. **Um modelo baseado na equação de itô da análise da corrosão de tubulações de centrais nucleares para a extensão da sua vida útil qualificada.** Tese. Universidade Federal do Rio de Janeiro, p.1-154, 2014.

FREITAS, B. C.; COSTA, H. R. M.; AGUIAR, R. A. A. **Estudo das propriedades microestruturais de ligas de níquel cromo e cobalto cromo obtidas pelo processo de metalização a arco elétrico.** Dissertação. Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, Rio de Janeiro, p. 1–88, 2015.

GAN, J. A.; BERNDT, C. C. **Review on the oxidation of metallic thermal sprayed coatings: A case study with reference to rare-earth permanent magnetic coatings.** Journal of Thermal Spray Technology, v. 22, n. 7, p. 1069–1091, 2013.

GIOUSE, J. B.; WHITE, K.; TROMAS, C. **Nanoindentation characterization of the surface mechanical properties of a 17-4PH stainless steel substrate treated with grit blasting and coated with a Cr₃C₂-NiCr coating.** Surface and Coatings Technology, v. 368, p. 119–125, 2019.

GOVANDE A. R., CHANDAK A., SUNIL B. R., DUMPALA R. **Carbide-based thermal spray coatings: A review on performance characteristics and post-treatment.** International Journal of Refractory Metals and Hard Materials vol. 103, pp. 105772, 2022.

GUAGLIANONI, W. C.; TAKIMI, A.; VICENZI, J.; BERGMANN, C. P. **Synthesis of WC-12wt % Co nanocomposites by high energy ball milling and their.** Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração, v. 12, n. 3, p. 211–215, 2015.

HAM G. S., KREETHI R., KIM H.J., YOON S. H., LEE K. A. **Effects of different HVOF thermal sprayed cermet coatings on tensile and fatigue properties of AISI 1045 steel.** Journal of Materials Research and Technology. Vol. 15, 6647 – 6658, 2021.

HU Q., JI D., SHEN M., ZHUANG H., YAO H., ZHAO H., HUI G., ZHANG Y. **Three-Body Abrasive Wear Behavior of WC-10Cr₃C₂-12Ni Coating for Ball Mill Liner Application.** Materials. 15, 4569. 2022.

IBRAHIM, A.; BERNDT, C. C. **Fatigue and deformation of HVOF sprayed WC-Co coatings and hard chrome plating.** Materials Science and Engineering A, v. 456, n. 1–2, p. 114–119, 2007.

JAFARI M., ENAYATI M. H., SALEHI M., NAHVI S. M., PARK C. G.. **Comparison between oxidation kinetics of HVOF sprayed WC-12Co and WC-10Co₄Cr coatings.** Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 41, 78-84, 2013.

JANKA, L.; BERGER, L. M.; NORPOTH, J.; TRACHE, R.; THIELE, S.; TOMASTIK, C.; MATIKAINEN, V.; VUORISTO, P. **Improving the high temperature abrasion resistance of thermally sprayed Cr₃C₂-NiCr coatings by WC addition.** Surface and Coatings Technology, v. 337, p. 296–305, 2018.

JIN, D.; YANG, F.; ZOU, Z.; GU, L.; ZHAO, X.; GUO, F.; XIAO, P. **A study of the zirconium alloy protection by Cr₃C₂-NiCr coating for nuclear reactor application.** Surface and Coatings Technology, v. 287, p. 55–60, 2016.

KARAOGLANLI, A. C.; OGE, M.; DOLEKER, K. M.; HOTAMIS, M. **Comparison of tribological properties of HVOF sprayed coatings with different composition.** Surface and Coatings Technology, v. 318, p. 299–308, 2017.

KAUNISTO, K.; KOTILAINEN, M.; KARHU, M.; LAGERBOM, J.; VUORINEN, T.; HONKANEN, M.; VIPPOLA, M.; TURUNEN, E. **The effect of carbon and nickel additions on the precursor synthesis of Cr₃C₂-Ni nanopowder.** *Ceramics International*, v. 44(8), p. 9338–9346, 2018.

KIILAKOSKI, J.; LANGLADE, C.; KOIVULUOTO, H.; VUORISTO, P. **Characterizing the micro-impact fatigue behavior of APS and HVOF-sprayed ceramic coatings.** *Surface and Coatings Technology*, v. 371, p. 245–254, 2019.

KUBIAKI, B. T.; MELO, M. L. N. M.; HUANCA, D. R. **Análise da influência dos parâmetros de processo de eletrodeposição na geração de destacamento em camada de cromo duro funcional.** Dissertação. Universidade Federal de Itajubá. Minas Gerais. 2017

KUFFNER, B. H. B.; SILVA, G.; RODRIGUES, C. A.; RODRIGUES, G. **Study of the AISI 52100 steel reuse through the powder metallurgy route using high energy ball milling.** *Materials Research*, v. 21, n. 1, p. 1–10, 2018.

LIMA, C. R. P.; ZAVAGLIA, C. A. DE C. **Caracterização de coberturas depositadas por aspersão térmica à plasma.** Tese. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, p. 1-141, 2001.

LIN, L.; LI, G. L.; WANG, H. D.; KANG, J. J.; XU, Z. L.; WANG, H. J. **Structure and wear behavior of NiCr- Cr₃C₂ coatings sprayed by supersonic plasma spraying and high velocity oxy-fuel technologies.** *Applied Surface Science*, v. 356, p. 383–390, 2015.

LOU, D.; CAO, J.; HUANG, Y.; LIN, C.; HE, C.; BENNETT, P.; LIU, D. **Effect of ball milling on the microstructure and performances of laser clad forming Cr₃C₂-NiCr composites.** *Rapid Prototyping Journal*, v. 25, n. 3, p. 448–453, 2019.

MARQUES, A. S.; ROCHA, A. S.; SANTOS, G. R.; REGULY, A. **Caracterização e avaliação tribológica de revestimentos depositados via HVOF em ferramentas de aço SAE H13 utilizadas na extrusão a quente.** Tese. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 1-167, 2019.

MATIKAINEN, V.; RUBIO PEREGRINA, S.; OJALA, N.; KOIVULUOTO, H.; SCHUBERT, J.; HOUDKOVÁ, V. P. **Erosion wear performance of WC-10Co₄Cr and Cr₃C₂-25NiCr coatings sprayed with high-velocity thermal spray processes.** *Surface and Coatings Technology*, v. 370, p. 196–212, 2019.

MATTHEWS, S.; BERGER, L. M. **Long-term compositional/microstructural development of Cr₃C₂-NiCr coatings at 500 °C, 700 °C and 900 °C.** *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 59, p. 1–18, 2016.

MATTHEWS, S.; DOYLE, C.; JAMES, B. **High energy ball milling (HEBM) of high volume fraction hard-phase composite powder: Production and characterisation of Al₄C₃-27vol.%NiCrAlY composite powder.** *Powder Technology*, v. 237, p. 221–227, 2013.

MAYRHOFER, E.; JANKA, L.; MAYR, W. P.; NORPOTH, J.; RODRIGUEZ RIPOLL, M.; GRÖSCHL, M. **Cracking resistance of Cr₃C₂-NiCr and WC-Cr₃C₂-Ni thermally sprayed coatings under tensile bending stress.** *Surface and Coatings Technology*, v. 281, p. 169–175, 2015.

MENGCHUAN S., ZHAOLU X., HEPING L., ZUPENG Y., XIA L., SHIHONG Z. **High velocity oxygen fuel sprayed Cr₃C₂-NiCr coatings against Na₂SO₄ hot corrosion at different temperatures.** *Ceramics International*, vol. 46, pp. 23629–23635, 2020.

- NASCIMENTO, A. G.; FERREIRA, J. L. DE A. **Estudo Comparativo da resistência à fadiga do aço API 5L grau B submetido a tratamento criogênico**. Dissertação. Universidade de Brasília, p. 1-78, 2013.
- OLIVEIRA, J. M.; CALZA, D.; XAVIER, E. B. **Caracterização da integridade de superfícies usinadas para produção de moldes e matrizes**. Dissertação. Universidade de Caxias do Sul, p.1-110, 2006.
- OLIVEIRA, M. J.; GOMES, A. V.; JUNIOR, É. P. L. **Composito de polietileno de baixa densidade reforçado por alumina e nanopartículas de carbeto de boro para proteção balística**. Tese. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, p. 1-179, 2019.
- PANZIERA R. C.; TIER M. A. D; OLIVEIRA A. C. C. Estudo tribológico dos revestimentos de Fe-29Cr-4B-1,75Si e WC-10Co-4Cr por aspersão térmica para redução do desgaste abrasivo e erosivo resultante da ação do grão de arroz. Dissertação. Universidade Federal do Pampa. Alegrete, Rio Grande do Sul. 2019
- PEAT, T.; GALLOWAY, A. M.; TOUMPIS, A. I.; HARVEY, D. **Evaluation of the synergistic erosion-corrosion behaviour of HVOF thermal spray coatings**. Surface & Coatings Technology, v. 299, p. 37–48, 2016.
- PEREIRA, E. DOS S.; COSTA, H. R. M.; DINIZ, M. G. **Quantificação de defeitos através da técnica de processamento digital de imagem em revestimentos metálicos aspergidos termicamente por arco elétrico**. Dissertação. Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, Rio de Janeiro, p. 1-84, 2018.
- PETROBRAS. **Petrobras N2568 - Revestimentos anticorrosivos aplicados por aspersão térmica**, 2011.
- PICAS, J. A.; FORN, A.; IGARTUA, A.; MENDOZA, G. **Mechanical and tribological properties of high velocity oxy-fuel thermal sprayed nanocrystalline CrC-NiCr coatings**. Surface and Coatings Technology, v. 174–175, n. 03, p. 1095–1100, 2003.
- PRAXAIR, S. T. **Powder Solutions**, 2014.
- RIBAS, M. T.; PUKASLEWICZ, A. G. M. **Influência da razão propano-oxigênio e do fluxo total de gases na resistência ao desgaste de revestimentos Cr₃C₂-25NiCr depositados pelo processo HVOF**. Dissertação. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, p. 1-145, 2019.
- RIBEIRO, J. L. S. **Fresamento do aço VII super nos estados recozido e temperado com metal duro e cermet**. Tese. Universidade Federal de Minas Gerais, p. 1-211, 2007.
- ROCHA, M. T. A.; SILVA, A. S.; SANTOS, S. V.; ESTEFANY, R.; GRIZA, S. **Análise da integridade estrutural do aço ASTM A516 GR 55 aplicado como vaso de pressão petroquímico através do ensaio da/dN x ΔK¹**. 68th ABM International annual Congress. Pp 1923-1932. 2013.
- ROCHA, M. T. A.; GRIZA, S.; BATISTA, W. W. **Análise da integridade estrutural através do ensaio da / dN x Δ K 1 do aço ASTM A516 Gr 55 aplicado como vaso de pressão petroquímico**. TCC. Núcleo de Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe, p. 1–49, 2013.
- ROCHA, R. C. DA S.; COSTA, T. H. DE C. **Estudo de revestimentos obtidos por aspersão térmica de pós de FeNbC em tocha de plasma**. Tese. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, p. 1-104, 2019.

- RODRIGUES, R. N.; SILVA, A. A.; MACIEL, T. M. **Avaliação do efeito da aplicação de vibrações mecânicas sobre os níveis de tensões residuais em juntas soldadas de aços ASTM A516 Gr.60**. Dissertação. Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2013.
- ROMBALDI, F. B.; BELTRAMI, L. V. R. **Avaliação do efeito protetivo de revestimentos de silano aplicados sobre sensores magnetoelásticos METGLAS 2826MB3**. Dissertação. Universidade de Caxias do Sul. p.1-107, 2019.
- SADEGHIMERESHT, E.; MARKOCSAN, N.; NYLÉN, P.; BJÖRKLUND, S. **Corrosion performance of bi-layer Ni/ Cr₃C₂-NiCr HVOF thermal spray coating**. Applied Surface Science, v. 369, p. 470–481, 2016.
- SADEGHIMERESHT, E.; MARKOCSAN, N.; NYLÉN, P. **Microstructural and electrochemical characterization of Ni-based bi-layer coatings produced by the HVOF process**. Surface and Coatings Technology, v. 304, p. 606–619, 2016.
- SANTOS, G. Y. M.; FILHO, J. DA C. P. **Avaliação da soldagem com laser empregando pó no revestimento de aço inoxidável superduplex com liga de cobalto stellite 6**. TCC. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, p. 1-95. 2015.
- SANTOS, M. W. B.; MOTA, C. A. M. **Aspectos metalúrgicos de revestimentos em dutos depositados com a superliga de níquel ERNiCrMo-4 pelos processos MIG convencional e MIG com adição de arame frio**. Dissertação. Universidade Federal do Pará, Belém, p. 1-97, 2012.
- SANTOS, S. V.; SOUZA, T. E. C.; CARDOSO, R. C.; SANTOS, R. C. S.; GRIZA, S. **Efeito da oxidação termica e do ambiente contendo 0,9% de NaCl no comportamento em fadiga da liga Ti₆Al₄V**. 68º Congresso da ABM: ISSN: 2594-5327. São Paulo, p. 1886-1897, 2013.
- SARIN, V. K. **Comprehensive hard materials**. Boston: College of Engineering, Boston University, Boston, MA, USA, 2014.
- SHABANA; SARCAR, M. M. M.; SUMAN, K. N. S.; KAMALUDDIN, S. **Tribological and corrosion behavior of HVOF sprayed WC-Co, NiCrBSi and Cr₃C₂-NiCr coatings and analysis using design of experiments**. Materials Today: Proceedings, v. 2, n. 4–5, p. 2654–2665, 2015.
- SILVA, A. S.; ROCHA, M. T. A.; GRIZA, S.; SANTOS, S. V.; SOUZA, R. E. A. **Caracterização da resistência à corrosão-fadiga de aço ASTM A516 G55 usado para vaso de pressão**. 68th ABM Congress, 2013.
- SILVA, F. T.; NUNES, M. A. M.; OLIVEIRA, R. M. V.; SILVA, G. G.; SOUZA, C. P.; GOMES, U. U. **Análise do tamanho do cristalito e microdeformação da rede cristalina do carbeto de tungstênio moídos em moinho de alta energia**. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, n. 1, p. 527–534, 2010.
- SILVA, V. C.; DINIZ, M. G. **Medida de porosidade em SiC através de processamento digital de imagens**. Dissertação. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, p. 1-106, 2015.
- SOMASUNDARAM, B.; KADOLI, R.; RAMESH, M. R. **Evaluation of thermocyclic oxidation behavior of HVOF sprayed (Cr₃C₂-35% NiCr) + 5% Si coatings on boiler tube steels**. Procedia Materials Science, v. 5, p. 398–407, 2014.
- SINGH S.; SIDHU H. S.; SIDHU B. S. **Characterisation and Corrosion-Erosion**

Behaviour of Carbide based Thermal Spray Coatings. vol. 11, no. 6, pp. 569–586, 2012.

SOROZABAL, I. I.; MORENO, J. M. S.; PEÑA, M. N. R. **Sinterización y características microestructurales de cermets basados en carbonitruros - carburos de titanio con adiciones de cromo** *Journal of Petrology*. Tese. Universidad de Navarra, Escuela Superior de Ingenieros, p.1-337, 2013.

SOUZA, M. V.; CALDEIRA, T. V. M.; VILELA, L. B. M.; LINO, R. E.; MARCHI, L. A.; SANTOS, J. B.; TEIXEIRA, R. L. P. **Influência do cromo nas propriedades mecânicas e metalúrgicas do aço SAE1040.** p. 8618–8628, 2019.

SOUZA, M. M.; MILAN, J. C. G. **Avaliação do comportamento tribológico e das propriedades de superfícies do aço 4140 revestido pelos processos HVOF e cromo duro eletrodepositado.** Dissertação. Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, p. 1-182, 2014.

SOUZA, R. C.; JACOBUS, H.; VOORWALD, C.; PIGATIN, W. L. **Análise da fadiga, corrosão e desgaste abrasivo do cromo duro eletrodepositado e revestimento de carbeto de tungstênio por HVOF no aço ABNT 4340.** p. 59–69, 2002.

SOUZA, R. C.; VOORWALD, H. J. C.; CIOFFI, M. O. H. **Fatigue strength of HVOF sprayed Cr₃C₂-25NiCr and WC-10Ni on AISI 4340 steel.** *Surface and Coatings Technology*, v. 203, n. 3–4, p. 191–198, 2008.

SOUZA, R.; NASCIMENTO, M. DO; VOORWALD, H. **Carbeto de tungstênio—uma alternativa ao cromo duro eletrodepositado.** *Materiales-Sam.Org.Ar*, p. 575–582, 2000.

TAKEYAMA, R. R.; D'OLIVEIRA, A. S. C. M. **Caracterização de revestimentos de ligas à base de Co modificadas pela adição de carbonetos de tungstenio.** Dissertação. Universidade Federal do Paraná, p. 1-88, 2005.

TAKIMI, A. S.; BERGMANN, C. P. **Obtenção de superligas NiCrAlY nanoestruturadas por moagem de alta energia e sua aplicação por aspersão térmica hipersônica (HVOF).** Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, p. 1-91, 2004.

TOMA, D.; BRANDL, W.; MARGINEAN, G. **Wear and corrosion behaviour of thermally sprayed cermet coatings.** *Surface and Coatings Technology*, v. 138, n. 2–3, p. 149–158, 2001.

VACKEL, A.; SAMPATH, S. **Fatigue behavior of thermal sprayed WC-CoCr- steel systems: Role of process and deposition parameters.** *Surface & Coatings Technology*, v. 315, p. 408–416, 2017.

VARIS, T.; SUHONEN, T.; CALONIUS, O.; ČUBAN, J.; PIETOLA, M. **Optimization of HVOF Cr₃C₂NiCr coating for increased fatigue performance.** *Surface and Coatings Technology*, v. 305, p. 123–131, 2016.

VERDI, D.; GARRIDO, M. A.; MÚNEZ, C. J.; POZA, P. **Cr₃C₂ incorporation into an inconel 625 laser cladded coating: effects on matrix microstructure, mechanical properties and local scratch resistance.** *Materials and Design*, v. 67, p. 20–27, 2015.

WANG K., HONG S., WEI Z., HU N., CHENG J., WU Y. **Sprayed Cr₃C₂ e NiCr coatings in sulfide-containing 3.5 wt.% NaCl solution.** *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 15, pp. 3122 e 3132, 2021.

YAZAKI, V. N.; SILVA, F. A. **Estudo de falhas por fadiga em caldeiras**. TCC. Universidade Estadual Paulista, Campus de Guaratinguetá, p. 1-50, 2011.

ZHOU, W.; ZHOU, K.; DENG, C.; ZENG, K.; LI, Y. **Hot corrosion behaviour of HVOF-sprayed Cr₃C₂-NiCrMoNbAl coating**. Surface and Coatings Technology, v. 309, p. 849–859, 2017.

ZIMMER, A.; BERGMANN, C. P. **Influência da aspensão térmica por plasma e suas altas taxas de resfriamento na cristalinidade de fases do sistema Al₂O₃-TiO₂-Al₂TiO₅**. Tese. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 1-125, 2009.

ZISHUAN, F.; SHANSONG, W.; ZHENG DONG, Z. **Microstructures and properties of nano-structural WC-12Co coatings deposited by AC-HVAF**. Rare Metal Materials and Engineering, v. 46, n. 4, p. 923–927, 2017.