UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ADRIANO SCHEID

ESTUDO DOS MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO PARA O DESENVOLVIMENTO DE LIGAS PARA COMPONENTES DE POTE DE GALVANIZAÇÃO

CURITIBA

2007

ADRIANO SCHEID

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

ESTUDO DOS MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO PARA O DESENVOLVIMENTO DE LIGAS PARA COMPONENTES DE POTE DE GALVANIZAÇÃO

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor, pelo Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia – Área de Concentração: Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof. Dra. Ana Sofia Climaco Monteiro D'Oliveira

CURITIBA

2007

UFPR

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Setor de Tecnologia

RELATÓRIO DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

Aos dezessete dias do mês de outubro de 2007, no auditório do PGMEC - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof.Dr. José Viriato Coelho Vargas, coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia, a Banca Examinadora para a vigésima terceira defesa de tese de doutorado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia, foi constituída pelos professores doutores: Telmo Roberto Strohaecker (UFRGS), Carlos Eduardo Fortis Kwietniewski (UFRGS), Ramon Sigifredo Cortes Paredes (UFPR) Maria José J Santana Ponte (UFPR) e Ana Sofia C.M. d'Oliveira (UFPR). Às 13:30 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **ADRIANO SCHEID** a fazer a apresentação da tese de doutorado intitulada **"Estudo dos Mecanismos de Degradação Para o Desenvolvimento de Ligas Para Componentes de Potes de Galvanização"**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de argüição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a argüição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 62 e 63 da resolução 62/03 de 22.07.2003).

Curitiba, 17 de outubro de 2007.

Prof.Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Prof.Dr. Carlos E. Fortis Kwietniewski

Prof.Dr. Ramon Sigifredo Cortes Paredes

Profa.Dra. Maria José J Santana Ponte

Profa.Dra. Ana Sofia C.M. d'Oliveira

AGRADECIMENTOS

À minha esposa Tatiane Tassoni Scheid pelo apoio e por ter encarado de forma tranqüila a minha freqüente ausência.

Aos meus pais que sempre foram o exemplo e a referência em minha vida, em especial a meu pai que viveu para o ensino e educação.

À minha orientadora Ana Sofia Climaco Monteiro D'Oliveira pela dedicação e ajuda.

Aos colegas do Laboratório de Engenharia de Superfície da UFPR que sempre apoiaram e auxiliaram a superar as dificuldades.

Ao Professor Wido Schreiner pelo apoio, direcionamento do trabalho e incentivo.

Aos colegas do LAMEF – UFRGS que prontamente contribuíram para o andamento do trabalho, em especial ao Prof. Carlos Fortis Kwietniewski.

Ao DeMa – UFSCar pelo apoio na realização de diversos testes.

Aos colegas da CSN, em especial ao Eng. Marcio Frazão Guimarães Lins, que foi incentivador em todos os momentos.

RESUMO

Um grande desafio tecnológico e científico existente na indústria mundial de galvanização refere-se ao aumento da vida útil de buchas de rolos guia que trabalham imersos no banho de galvanização com liga 55Al-Zn. Propõe-se nesta pesquisa avaliar os fatores responsáveis pela degradação de buchas de rolos guia, como: temperatura e reatividade com o banho. Para tais avaliações, foram tomadas as ligas de Cobalto Stellite # 12 e Tribaloy T800 fundidas por centrifugação e as ligas Stellite #6, Tribaloy T800 e T400 depositadas por Plasma com Arco Transferido (PTA) sobre substrato de aço inoxidável AISI 316L. Um aspecto inicialmente avaliado foi o potencial da técnica de PTA para o desenvolvimento de componentes revestidos, visto o maior controle sobre as microestruturas formadas em relação ao processo convencional de fundição.

As ligas estudadas foram expostas à 600ºC para a avaliação do efeito da temperatura de operação sobre as ligas de Cobalto, sendo estas caracterizadas por Microscopia, Dureza Vickers e Difração de raios-X. O desempenho foi medido por meio de ensaios de desgaste abrasivo tipo pino sobre disco. Adicionalmente, ensaios de imersão em metal líquido com liga 55Al-Zn foram conduzidos com o objetivo de avaliar a reatividade entre as ligas de Cobalto e banhos 55Al-Zn. Multicamadas obtidas por evaporação física foram analisadas em Calorímetro de Varredura Diferencial (DSC) associado a análises de Difração de raios-X para a avaliação da reatividade entre as ligas de Cobalto e o Alumínio presente nos banhos de Galvanização.

Os resultados mostraram que as ligas depositadas por PTA apresentam notável refinamento da microestrutura. Dentre as ligas avaliadas, a liga T800 depositada e exposta à 600ºC durante 168h, apresentou estabilidade metalúrgica e manutenção da resistência ao desgaste frente à temperatura. Verificou-se a partir das análises de difração de raios-X que as ligas apresentam, de forma geral, alterações metalúrgicas significativas e que estas alterações levam à elevação na taxa de desgaste abrasivo. Observou-se forte reatividade das ligas de cobalto com o banho líquido de galvanização com liga 55Al-Zn através dos ensaios de imersão. A análise da reatividade realizada através da avaliação de filmes finos evaporados em DSC confirmou a ocorrência de reações envolvendo Cobalto e Alumínio a 380 e a 600ºC. A metodologia utilizada mostrou potencial elevado como ferrramenta para a pesquisa e desenvolvimento de novas ligas para componentes de potes de Galvanização.

ABSTRACT

This work presents a study of cobalt-based alloys, obtained by Centrifugal Casting and Plasma Transferred Arc Weld Surfacing on AISI 316L Stainless Steel. Cast Stellite #12 and Tribaloy T800 and deposited Stellite #6, Tribaloy T800 and T400 were studied in order to evaluate the degradation mechanisms which reduce the life of the pot components in Continuous Galvanizing Lines: Temperature and Molten Metal Reaction. The first step was to evaluate the potencial of processing on alloys, once Plasma Transferred Arc could give controlled microstructures and refinement, changing interesting properties when compared to conventional casting.

The alloys were exposed to 600ºC in order to evaluate the effect of operation temperature of pot components in molten 55Al-Zn on properties of Co-Based alloys. They were characterized by Microscopy, Vickers Hardness and X-Ray Diffraction analysis. The performance was measured using Pin on Disc wear tests. Immersion tests were carried out, in order to check the reactivity between the alloys and molten 55Al-Zn. Thin films produced by evaporation were analysed in Differential Scanning Calorimeter (DSC) associated to X-Ray Diffraction analysis in order to search for reaction occurrences, phase formation temperature and nature of compounds.

The results showed that Plasma Transferred Arc promoted a significant refinement of the microstructure of Co-based alloys. Among the alloys tested, Tribaloy T800 showed great stability at 600ºC for 168h exposure, keeping the wear rate constant, associated to the microstructure refinement and phase stability. As a general rule, alloys presented phase modification at 600ºC which lead to an increase on the wear rate. The cobalt alloys exhibited high reactivity with the molten 55Al-Zn, revealed by the reaction layers formed in the immersion tests. Aluminum rich compounds were formed without Zinc. It indicates that the main molten metal reaction occurs between Aluminum and Co-based alloy elements. The evaluation of thin films in DSC showed that there is a solid state reaction at 380 and 600ºC. The methodology adapted in this work showed high potential as a technique for research and development of new alloys suitable for the protection of Galvanizing pot hardware.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ESQUEMA DO POTE DE GALVANIZAÇÃO. AS BUCHAS MAIS CRÍTICAS OPERACIONALMENTE SÃO AS DO ROLO GUIA OU “SINK ROLL” [2] 16
FIGURA 2 – FOTOGRAFIA GERAL DOS ROLOS DO POTE DE GALVANIZAÇÃO (A) E DETALHE DA BUCHA MONTADA JUNTO AO MANCAL (B) 16
FIGURA 3 – CORROSÃO EM BANHOS 55Al-Zn, POR DIVERSAS LIGAS UTILIZADAS EM BUCHAS DE ROLO GUIA OU “SINK ROLL” [4] 17
FIGURA 4 – PERDA DE MATERIAL POR DESGASTE EM BUCHAS UTILIZADAS NOS BANHOS 55Al-Zn APÓS SETE DIAS EM USO [4] 18
FIGURA 5 – DETALHE DA OPERAÇÃO DE UM POTE DE GALVANIZAÇÃO, MOSTRANDO O LOCAL DAS BUCHAS DE COBALTO 19
FIGURA 6 – DIAGRAMA DE FASES ALUMÍNIO-COBALTO [27] 27
FIGURA 7 – FLUXOGRAMA ADOTADO PARA A AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DAS LIGAS 31
FIGURA 8 – ESQUEMA MOSTRANDO A LOCALIZAÇÃO DOS CORTES DOS CORPOS DE PROVA RETIRADOS DAS BUCHAS E DOS DEPÓSITOS PRODUZIDOS POR PTA 34
FIGURA 9 – ESQUEMA DO SUPORTE ADOTADO PARA A REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS DE IMERSÃO NAS LIGAS DEPOSITADAS 36
FIGURA 10 – METODOLOGIA UTILIZADA PARA A EXECUÇÃO DOS PERFIS DE DUREZA NAS LIGAS DEPOSITADAS 38
FIGURA 11 – FOTOGRAFIA MOSTRANDO O EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA O ENSAIO DE DESGASTE PINO SOBRE DISCO 41
FIGURA 12 – MULTICAMADAS PRODUZIDAS SOBRE PAPEL ALUMÍNIO 43
FIGURA 13 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA O ENSAIO EM CALORÍMETRO DE VARREDURA DIFERENCIAL 44

FIGURA 14 – FOTOGRAFIA MOSTRANDO O CALORÍMETRO DE VARREDURA DIFERENCIAL UTILIZADO PARA A REALIZAÇÃO DOS TESTES DE REATIVIDADE.....45
FIGURA 15 – FOTOGRAFIA MOSTRANDO A PREPARAÇÃO PARA A REALIZAÇÃO DAS ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....46
FIGURA 16 – FOTOGRAFIA MOSTRANDO EM DETALHE A COLAGEM DOS DISCOS SOBRE A PLACA DE VIDRO E O DUREX DUPLA FACE, COM A FACE EVAPORADA VOLTADA PARA CIMA.....46
FIGURA 17 – SUPERFÍCIE DECAPADA MOSTRANDO ARRANHÕES PROFUNDOS QUE INDICAM SEVERO DESGASTE ABRASIVO.....48
FIGURA 18 – SEÇÃO TRANSVERSAL DE UMA BUCHA FABRICADA A PARTIR DA LIGA TRIBALOY T800 NA REGIÃO DE DESGASTE APÓS OPERAÇÃO DURANTE SETE DIAS.....49
FIGURA 19 – SEÇÃO TRANSVERSAL DA MESMA BUCHA DA FIGURA ANTERIOR NA REGIÃO DE DESGASTE APÓS OPERAÇÃO DURANTE SETE DIAS.....50
FIGURA 20 – MICROGRAFIAS DAS LIGAS COMERCIAIS STELLITE #12 E TRIBALOY T800 NA CONDIÇÃO COMO FABRICADA.....51
FIGURA 21 – FOTOMICROGRAFIAS DAS LIGAS CENTRIFUGADAS NA CONDIÇÃO COMO FABRICADO.....52
FIGURA 22 – DUREZA VICKERS ($HV_{0,5}$) PARA AS LIGAS COMERCIAIS NA CONDIÇÃO COMO FUNDIDAS.....53
FIGURA 23 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X PARA A STELLITE #12 NO ESTADO COMO FUNDIDO.....54
FIGURA 24 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X PARA A LIGA TRIBALOY T800 NO ESTADO COMO FUNDIDO.....54
FIGURA 25 – MICROGRAFIAS DAS LIGAS COMERCIAIS STELLITE #6, TRIBALOY T800 E T400 NA CONDIÇÃO COMO DEPOSITADA.....56
FIGURA 26 – FOTOMICROGRAFIAS DESENVOLVIDAS NA CONDIÇÃO COMO DEPOSITADA PARA AS LIGAS COMERCIAIS TESTADAS.....57

FIGURA 27 – PERFIS DE DUREZA VICKERS ($HV_{0,5}$) ENCONTRADOS PARA AS LIGAS COMERCIAIS NA CONDIÇÃO COMO DEPOSITADO.....58
FIGURA 28 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X OBTIDO PARA A LIGA STELLITE #6 NO ESTADO COMO DEPOSITADO.....60
FIGURA 29 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X OBTIDO PARA A LIGA TRIBALOY T800 NO ESTADO COMO DEPOSITADO.....60
FIGURA 30 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X OBTIDO PARA A LIGA TRIBALOY T400 NO ESTADO COMO DEPOSITADO.....61
FIGURA 31 – MICROGRAFIAS DA LIGA COMERCIAL STELLITE #12 FUNDIDA EXPOSTA À 600ºC.....63
FIGURA 32 – FOTOMICROGRAFIAS DA LIGA COMERCIAL STELLITE #12 FUNDIDA APÓS EXPOSIÇÃO À TEMPERATURA DE 600ºC DURANTE 168h.....64
FIGURA 33 – DUREZA VICKERS ($HV_{0,5}$) PARA A LIGA STELLITE #12 FUNDIDA E EXPOSTA À TEMPERATURA DE 600ºC.....64
FIGURA 34 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X OBTIDO PARA A LIGA STELLITE #12 NO ESTADO COMO FUNDIDO E APÓS EXPOSIÇÃO À 600ºC DURANTE 168h.....65
FIGURA 35 – MICROGRAFIAS DA LIGA COMERCIAL TRIBALOY T800 FUNDIDA EXPOSTA À TEMPERATURA DE 600ºC.....66
FIGURA 36 – FOTOMICROGRAFIAS DA LIGA COMERCIAL TRIBALOY T800 FUNDIDA APÓS EXPOSIÇÃO À TEMPERATURA DE 600ºC DURANTE 168h.....67
FIGURA 37 – RESULTADOS DA DUREZA VICKERS ($HV_{0,5}$) PARA A LIGA TRIBALOY T800 FUNDIDA E EXPOSTA À TEMPERATURA DE 600ºC.....67
FIGURA 38 – ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X ENCONTRADOS PARA A LIGA TRIBALOY T800 FUNDIDA E EXPOSTA À TEMPERATURA DE 600ºC POR 168h.....68
FIGURA 39 – MICROGRAFIAS DA LIGA COMERCIAL STELLITE #6 DEPOSITADA EXPOSTA À TEMPERATURA DE 600ºC.....70
FIGURA 40 – FOTOMICROGRAFIAS DA LIGA COMERCIAL STELLITE #6 DEPOSITADA APÓS EXPOSIÇÃO À TEMPERATURA DE 600ºC DURANTE 168h.....71

FIGURA 41 – DUREZA VICKERS ($HV_{0,5}$) DA LIGA STELLITE #6 DEPOSITADA E EXPOSTA À TEMPERATURA DE 600ºC.....71
FIGURA 42 – ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X ENCONTRADOS PARA A LIGA STELLITE #6 DEPOSITADA E EXPOSTA À TEMPERATURA DE 600ºC.....72
FIGURA 43 – MICROGRAFIAS DA LIGA COMERCIAL TRIBALOY T800 DEPOSITADA E EXPOSTA À TEMPERATURA DE 600ºC.....73
FIGURA 44 – FOTOMICROGRAFIAS DA LIGA COMERCIAL TRIBALOY T800 DEPOSITADA E APÓS EXPOSIÇÃO À TEMPERATURA DE 600ºC DURANTE 168h.....74
FIGURA 45 – DUREZA VICKERS ($HV_{0,5}$) DA LIGA TRIBALOY T800 DEPOSITADA E EXPOSTA À TEMPERATURA DE 600ºC.....74
FIGURA 46 – ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X ENCONTRADOS PARA A LIGA TRIBALOY T800 DEPOSITADA E EXPOSTA À TEMPERATURA DE 600ºC.....75
FIGURA 47 – MICROGRAFIAS DA LIGA COMERCIAL TRIBALOY T400 DEPOSITADA E EXPOSTA À TEMPERATURA DE 600ºC.....76
FIGURA 48 – FOTOMICROGRAFIAS DA LIGA COMERCIAL TRIBALOY T400 DEPOSITADA APÓS EXPOSIÇÃO À TEMPERATURA DE 600ºC DURANTE 168h.....77
FIGURA 49 – DUREZA VICKERS ($HV_{0,5}$) DA LIGA TRIBALOY T400 EXPOSTA À TEMPERATURA DE 600ºC.....77
FIGURA 50 – ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X PARA A LIGA TRIBALOY T400 DEPOSITADA EXPOSTA À TEMPERATURA DE 600ºC DURANTE 168h.....78
FIGURA 51 – RESULTADOS DE DESGASTE PARA A LIGA STELLITE #6 DEPOSITADA E STELLITE #12 FUNDIDA.....80
FIGURA 52 – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE DESGASTE PINO SOBRE DISCO PARA AS LIGAS STELLITE #6 DEPOSITADA E STELLITE #12 FUNDIDA, EXPOSTAS À TEMPERATURA DE 600ºC POR 168h.....81
FIGURA 53 – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE DESGASTE PINO SOBRE DISCO PARA AS LIGAS TRIBALOY T800 E T400 COMO FABRICADAS.....83

FIGURA 54 – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE DESGASTE PINO SOBRE DISCO PARA AS LIGAS TRIBALOY T800 E T400 COMO FABRICADAS E EXPOSTAS À TEMPERATURA DE 600ºC.....85
FIGURA 55 – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE DESGASTE PINO SOBRE DISCO PARA AS LIGAS COMO FABRICADAS.....88
FIGURA 56 – FOTOMICROGRAFIAS DAS LIGAS COMERCIAIS APÓS EXPOSIÇÃO À TEMPERATURA DE 600ºC DURANTE 168h E 336h EM ENSAIO DE IMERSÃO.....91
FIGURA 57 – DUREZA VICKERS ($HV_{0,5}$) DA LIGA STELLITE #6 COMO DEPOSITADA, EXPOSTA À 600ºC EM FORNO E APÓS IMERSÃO DURANTE 336h EM BANHO 55Al-Zn.....93
FIGURA 58 – DUREZA VICKERS ($HV_{0,5}$) DA LIGA TRIBALOY T800 COMO DEPOSITADA, EXPOSTA À 600ºC EM FORNO E APÓS IMERSÃO DURANTE 336h EM BANHO 55Al-Zn. 93
FIGURA 59 – DUREZA VICKERS ($HV_{0,5}$) DA LIGA TRIBALOY T400 COMO DEPOSITADA, EXPOSTA À 600ºC EM FORNO E APÓS IMERSÃO DURANTE 336h EM BANHO 55Al-Zn.....94
FIGURA 60 – FOTOMICROGRAFIA MOSTRANDO A MICROESTRUTURA DO REVESTIMENTO TRIBALOY T800 NA INTERFACE COM O BANHO.....96
FIGURA 61 – FOTOMICROGRAFIAS DA INTERFACE DAS LIGAS STELLITE #6 (A), TRIBALOY T800 (B) E TRIBALOY T400 (C) COM O BANHO EM SEÇÃO TRANSVERSAL APÓS ENSAIO DE IMERSÃO.....97
FIGURA 62 – RESULTADOS REPRESENTATIVOS DOS ENSAIOS DE EDS OBTIDOS NAS CAMADAS DE REAÇÃO DAS AMOSTRAS IMERSAS EM BANHO 55Al-Zn APÓS 336h.....98
FIGURA 63 – RESULTADOS DA ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X REALIZADO NA CAMADA DE REAÇÃO FORMADA NA INTERFACE LIGA DE COBALTO / BANHO 55Al-Zn.....98
FIGURA 64 – ESQUEMA DE FORMAÇÃO DA CAMADA DE REAÇÃO DA LIGA DE REVESTIMENTO COM O BANHO 55Al-Zn, SENDO: (A) CONTATO OU

MOLHAMENTO, (B) REAÇÃO COM O BANHO E (C) CRESCIMENTO DA CAMADA DE REAÇÃO.....99
FIGURA 65 – RESULTADO DA ANÁLISE DE EDS SOBRE AS MULTICAMADAS EVAPORADAS.....100
FIGURA 66 – VARREDURA DE REFERÊNCIA MOSTRANDO A LINHA BASE.....101
FIGURA 67 – VARREDURA DO PAPEL ALUMÍNIO UTILIZADO COMO SUPORTE ÀS MULTICAMADAS.....102
FIGURA 68 – RESULTADOS DO DSC PARA AS MULTICAMADAS EVAPORADAS ATÉ 900ºC, JUNTAMENTE COM A LINHA BASE. 103
FIGURA 69 – CURVAS OBTIDAS A PARTIR DE ENSAIO EM DSC, MOSTRANDO A LINHA BASE E A VARREDURA REALIZADA NAS MULTICAMADAS ATÉ 500ºC.... 104
FIGURA 70 – CURVAS OBTIDAS A PARTIR DE ENSAIO EM DSC, MOSTRANDO A LINHA BASE E A VARREDURA REALIZADA NAS MULTICAMADAS ATÉ 620ºC.....104
FIGURA 71 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X REALIZADO NO SUBSTRATO DE PAPEL ALUMÍNIO UTILIZADO.....105
FIGURA 72 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X OBTIDOS SOBRE AS MULTICAMADAS COMO EVAPORADAS (INFERIOR) E PARA O ALUMÍNIO DO SUBSTRATO (SUPERIOR).....106
FIGURA 73 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X OBTIDOS SOBRE MULTICAMADAS EVAPORADAS E PARA AS MULTICAMADAS SUBMETIDAS A ENSAIO EM DSC ATÉ 500ºC.....107
FIGURA 74 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X OBTIDOS SOBRE AS MULTICAMADAS EVAPORADAS E PARA AS MULTICAMADAS SUBMETIDAS A ENSAIO EM DSC ATÉ 620ºC.....108
FIGURA 75 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X OBTIDOS SOBRE AS MULTICAMADAS COMO EVAPORADAS E PARA AS MULTICAMADAS SUBMETIDAS A ENSAIO EM DSC ATÉ 900ºC.....109

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – FASES SÓLIDAS BINÁRIAS DO SISTEMA Co-Al [27].....27
TABELA 2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS UTILIZADOS (PERCENTUAL EM PESO).....32
TABELA 3 – PARÂMETROS UTILIZADOS NA DEPOSIÇÃO POR PTA DAS LIGAS EM TESTE.....34
TABELA 4 – VARIÁVEIS ENVOLVIDAS NA ANÁLISE DO EFEITO DA TEMPERATURA.....35
TABELA 5 – DILUIÇÃO DAS LIGAS SOBRE AÇO INOXIDÁVEL AISI 316L.....55
TABELA 6 – EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A TAXA DE DESGASTE.....86
TABELA 7 – DESGASTE RELATIVO CALCULADO PARA AS LIGAS AVALIADAS.... 87
TABELA 8 – ESPESSURA DOS DEPÓSITOS MEDIDOS A PARTIR DOS PERFIS DE DUREZA VICKERS.....94

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....15
1.1 OBJETIVO.....20

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....21
2.1 INTRODUÇÃO.....21
2.2 LIGAS COM CARBONETOS.....21
2.3 LIGAS COM FASES LAVES.....22
2.4 AS LIGAS UTILIZADAS NA APLICAÇÃO.....22
2.5 CORROSÃO POR METAL LÍQUIDO.....25
2.6 REVESTIMENTOS POR PLASMA COM ARCO TRANSFERIDO (PTA) E O PROBLEMA DOS COMPONENTES DO POTE.....28

3 METODOLOGIA.....30
3.1 INTRODUÇÃO.....30
3.2 MATERIAIS.....31
3.3 DESENVOLVIMENTO.....32
3.4 TÉCNICAS DE AVALIAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO.....37
3.4.1 Introdução.....37
3.4.2 Análise da Microestrutura.....37
3.4.3 Ensaios de Dureza Vickers em Cargas Baixas.....38
3.4.4 Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersa (EDS).....39
3.4.5 Análises por Difração de Raios-X (XRD).....39
3.4.6 Desgaste por Partículas Duras.....39
3.4.7 Análises por Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC).....41
3.4.7.1 Produção de Filmes Finos por Evaporação (Multicamadas).....42
3.4.7.2 O Ensaio em DSC.....44

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....47
4.1 INTRODUÇÃO.....47
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA DEGRADAÇÃO.....48
4.3 EFEITO DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO.....50
4.4 EFEITO DA TEMPERATURA.....61
4.4.1 Ligas Fundidas expostas à 600ºC.....62
4.4.2 Ligas depositadas expostas à temperatura de 600ºC.....68
4.5 EFEITO DA TEMPERATURA E DA CONDIÇÃO DE PROCESSAMENTO SOBRE A RESISTÊNCIA AO DESGASTE.....78
4.5.1 Ligas Stellite #6 e Stellite #12.....78
4.5.2 Ligas Tribaloy T800 e T400.....82
4.6 ANÁLISES DE REATIVIDADE COM O BANHO.....89
4.6.1 Comportamento após Imersão em Metal Líquido.....89
4.6.2 Análise da Reatividade das ligas em Calorímetro de Varredura Diferencial.....100

5 CONCLUSÕES.....111

6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....113

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....115

APÊNDICE I.....122

APÊNDICE II.....133

1 INTRODUÇÃO

O revestimento de chapas de aço por imersão a quente, no processo chamado galvanização contínua, cresceu significativamente na última década, impulsionado pelas necessidades da indústria automotiva, de construção civil e linha branca. Existem rigorosos requisitos de qualidade para estes produtos, particularmente de qualidade superficial. Abrasões, rugosidade não uniforme e partículas aderidas ao revestimento resultam, normalmente, na rejeição de produtos e, consequentemente em grandes prejuízos para a siderurgia nacional, o que é refletido em redução da competitividade no mercado globalizado.

As Linhas de Galvanização de aço por imersão a quente são constituídas, entre outros equipamentos, por um **pote**. O pote é o equipamento da linha que mantém o Zn ou ligas no estado líquido, por onde a tira é imersa e o revestimento é aplicado [1,2]. Dentre as ligas de zinco/alumínio a mais conhecida é o *Galvalume*® com 55% de alumínio e 1,5% de silício e o restante de zinco. Esta liga é comercializada com diversos outros nomes, como: *Zincalume, Alugalve, Aluzink, Zincalite e Zalulite.*

Esta liga foi desenvolvida pela Bethlehem Steel Corporation a partir de 1960. Sua produção em escala comercial iniciou-se em 1972, sendo que a concessão de licença para produção em outros países foi iniciada em 1976. Mais de sete milhões de toneladas foram produzidos comercialmente em 30 anos. O *Galvalume*® são chapas de aço revestidas pelo processo de imersão à quente em liga 55Al-Zn após terem sido recozidas em atmosfera não-oxidante.

Dentro do pote, existe um rolo que guia a chapa na passagem pelo zinco ou ligas fundidas - chamado “sink roll”, sustentado lateralmente por mancais dotados de buchas. Estas buchas metálicas são, em geral, fabricadas a partir da fundição de superligas à base de cobalto. A figura 1 mostra um esquema do pote de Galvanização, mostrando os rolos submersos dentre eles o rolo guia ou “Sink Roll” para o qual o estudo da degradação da bucha terá o desenvolvimento direcionado inicialmente.

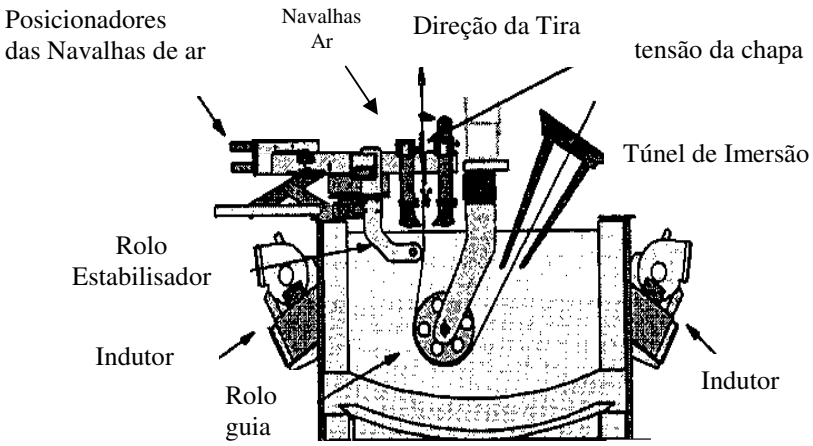


FIGURA 1 – ESQUEMA DO POTE DE GALVANIZAÇÃO. AS BUCHAS MAIS CRÍTICAS OPERACIONALMENTE SÃO AS DO ROLO GUIA OU “SINK ROLL” [2].

As buchas de cobalto são fixadas às extremidades do rolo guia e deslizam contra um mancal cerâmico. A liga de galvanização entra em contato com estes componentes durante a operação. A figura 2 apresenta fotografias dos componentes e um detalhe do da bucha montada contra o mancal.

(A) ROLOS DE GALVANIZAÇÃO (B) BUCHA E MANCAL

FIGURA 2 – FOTOGRAFIA GERAL DOS ROLOS DO POTE DE GALVANIZAÇÃO (A) E DETALHE DA BUCHA MONTADA JUNTO AO MANCAL (B).

Esforço extensivo tem sido empregado no sentido de entender as questões fundamentais que envolvem o processo de revestimento, especialmente na questão do gerenciamento do banho. O desenvolvimento rápido da tecnologia tem auxiliado na busca de melhor qualidade do revestimento e aumento da produtividade das linhas contínuas de galvanização. Entretanto, a curta vida dos componentes submersos no banho (pote) como: rolos, buchas, braços, entre outros, ainda é um desafio à indústria [3, 4, 5].

A experiência dos materiais usados no pote mostra desgaste sob condições limitadas de lubrificação e, além disso, os materiais sofrem severa corrosão em metal líquido pela reação com o banho de galvanização. A figura 3 apresenta alguns exemplos de resultados de perda do diâmetro para diferentes materiais, onde pode ser constatado o efeito do "ataque" ou corrosão por metal líquido que os componentes estão expostos na aplicação em banhos para galvanização [4].

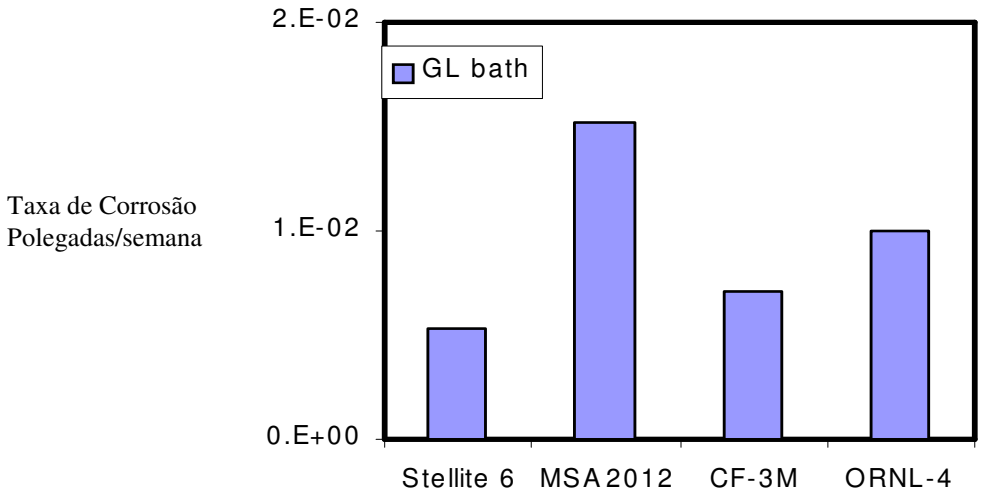


FIGURA 3 – CORROSÃO EM BANHOS 55Al-Zn, POR DIVERSAS LIGAS UTILIZADAS EM BUCHAS DE ROLO GUIA OU "SINK ROLL" [4].

Conforme a figura 3, diversas ligas complexas como a liga de cobalto Stellite #6, a MSA2012 (Metaullic Super Alloys) com carbonetos, a CF-3M que é uma variação do aço inoxidável fundido 316L com adição de Molibdênio e a liga ORNL-4 que é a liga do

Oak Ridge National Laboratory 4 composta por 20%Fe, 6,5%Cr, 0,5%Al, 0,5% Ti e pequenas adições de silício, manganês, carbono e Ytrio vem sendo avaliadas quanto à resistência à corrosão por metal líquido.

O processo de desgaste das buchas é agravado quando os produtos da reação das buchas com o banho de galvanização formam compostos intermetálicos complexos, que atuam em detrimento à vida útil como agente abrasivo no processo de desgaste. Alguns exemplos do desgaste de diferentes ligas são apresentados na figura 4 [4]. De maneira geral, em adição ao mecanismo apresentado acima, as buchas ainda sofrem a ação da temperatura (instabilidade metalúrgica) e abrasão por partículas compostas, chamadas de "dross" ("dross" são partículas intermetálicas em suspensão no banho de galvanização 55Al-Zn, à base de silício, ferro, zinco, alumínio).

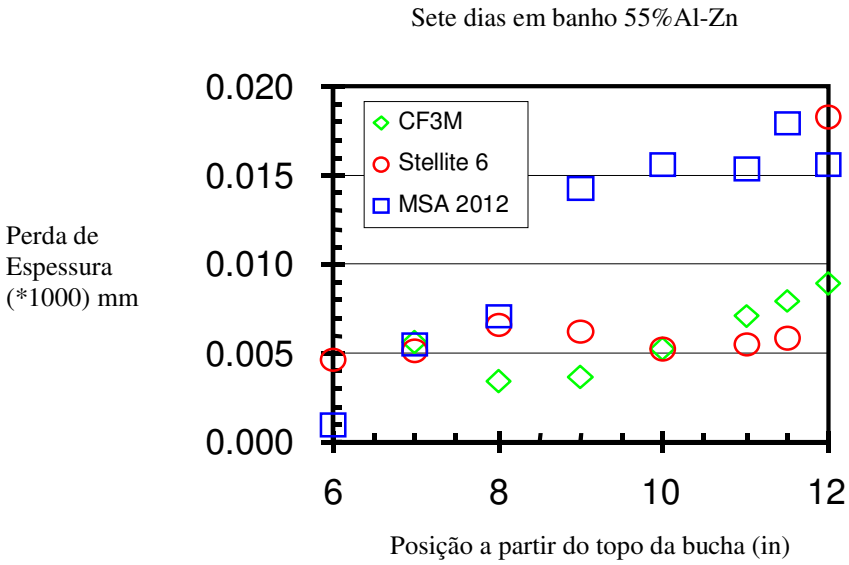


FIGURA 4 – PERDA DE MATERIAL POR DESGASTE EM BUCHAS UTILIZADAS NOS BANHOS 55Al-Zn APÓS SETE DIAS EM USO [4].

Dentre os componentes submersos no banho, particularmente luvas e buchas apresentam destacado e anormal desgaste em períodos curtos de operação. Como conseqüência da degradação dos componentes do pote devido à corrosão e desgaste ocorre excessiva vibração da tira no processo de revestimento e contribui para a baixa

qualidade do produto. A figura 5 mostra uma vista frontal dos componentes instalados dentro do pote de galvanização, situação em que as buchas operam imersas na liga líquida.

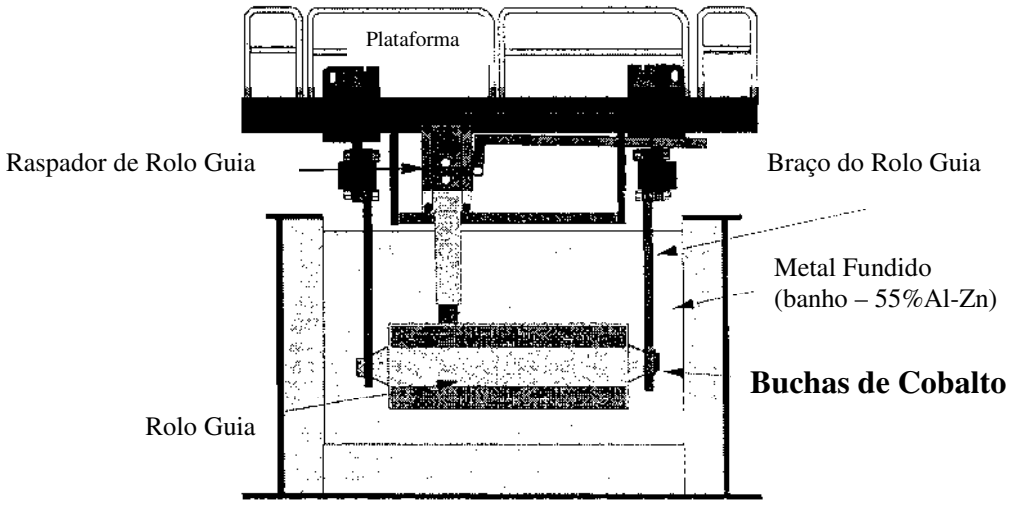


FIGURA 5 – DETALHE DA OPERAÇÃO DE UM POTE DE GALVANIZAÇÃO, MOSTRANDO O LOCAL DAS BUCHAS DE COBALTO.

À medida que o desgaste das buchas avança, a degradação das mesmas pode levar ao travamento do rolo guia e conseqüente dano (arranhamento) da tira. A indústria de galvanização é obrigada então a parar as linhas contínuas periodicamente a fim de substituir os componentes do pote, resultando em significantes prejuízos devido as paradas não planejadas, sendo este considerado o mais sério problema.

1.1 OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho é estudar o comportamento de ligas utilizadas em buchas de rolos de galvanização e compreender os fenômenos que competem e levam à vida útil curta das mesmas. Foi avaliado o impacto do processo de fabricação por Plasma com Arco Transferido (PTA) frente ao processo convencional de fundição por centrifugação sobre as características e desempenho em desgaste das ligas utilizadas na fabricação de buchas. Em seguida, buscou-se identificar efeito da temperatura de operação dos banhos 55Al-Zn (600ºC) sobre a estabilidade metalúrgica das ligas como também seu reflexo no desgaste. A final, foi estudada a reatividade entre as ligas de Cobalto e o banho 55Al-Zn.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INTRODUÇÃO

O Cobalto é um elemento de peso atômico entre o ferro e o níquel na tabela periódica, o cobalto tem muitas propriedades similares a estes dois metais da família de transição. A sua temperatura de fusão de 1495^0C, densidade (8,85Kg/m^3), coeficiente de expansão térmica (69,0 W/m.K) e módulo elástico (210000MPa) são todos muito similares aos valores de ferro e níquel [6, 7, 8]. Os três são ferromagnéticos, mas a temperatura de Curie, 1123^0C, é significativamente maior que a do ferro (770^0C) ou níquel (358^0C). A estrutura cristalina, propriedades químicas e mecânicas diferem suficientemente a ponto de conferir espaço comercial por si só ao Cobalto [6].

Atualmente, os materiais mais largamente utilizados para a fabricação de buchas de rolo guia em linhas de galvanização por imersão à quente são as superligas de Cobalto. As ligas à base de cobalto podem ser genericamente descritas como resistentes ao desgaste, resistentes à corrosão e resistentes ao calor. Muitas de suas propriedades se devem à natureza cristalográfica do cobalto, além do efeito de elevação da dureza e da resistência ao desgaste por solução sólida do cromo, tungstênio e molibdênio, formação de carbonetos metálicos, fases intermetálicas e pela resistência à corrosão imposta pelo cromo [6].

2.2 LIGAS COM CARBONETOS

A partir da análise da relação entre os diâmetros atômicos para o cobalto e seus elementos de liga e, adicionalmente, sua solubilidade, surgem alguns elementos promissores para o efeito de endurecimento por solução sólida em ligas Co-Cr, como o molibdênio e o tungstênio [7]. Nas ligas de cobalto, um grande número de carbonetos pode ser formado dependendo dos elementos de liga presentes, que são adicionados a fim de conferir adequada distribuição e estabilidade aos mesmos. Carbonetos M_7C_3 e M_3C_2 são raramente encontrados e, quando presentes, se decompoem com a temperatura, já a presença de cromo leva à formação de $M_{23}C_6$, que são os carbonetos

mais encontrados nas ligas. A adição de Zr, Ti, Nb e Ta promove a formação de carbonetos M_7C_3 e MC (ex. TaC) e adições de Mo e W levam a formação de carbonetos M_6C. O cobalto não forma carbonetos, entretanto, quando se analisa sistemas Co-Cr-C, verifica-se a formação de $M_{23}C_6$ para teores que variam de 0,2 a 1,0%C e 10 a 30% Cr [6, 7].

2.3 LIGAS COM FASES LAVES

Fases que apresentam estruturas topologicamente compactas como as fases sigma e Laves levam ao endurecimento e conferem resistência à abrasão às ligas. A presença destas fases pode ser estimada a partir dos diagramas ternários Co-Cr-Ni e Co-Cr-Mo. As fases intermetálicas devem ser controladas porque por um lado trazem fragilização à liga e, por outro lado, elevam a resistência ao desgaste. Incluem-se neste grupo as ligas da família Tribaloy dos materiais resistentes ao desgaste como, por exemplo, as ligas Tribaloy T400 e Tribaloy T800, onde os elementos molibdênio e silício são adicionados em níveis maiores que o limite de solubilidade com o intuito de produzir a precipitação de uma fase dura, chamada de fase de Laves (CoMoSi ou Co_3Mo_2Si). O carbono é mantido tão baixo quanto possível para evitar a formação de carbonetos [6, 7, 8].

Devido à abundância da fase intermetálica de Laves (35-70 do volume), a sua presença dita as propriedades do material. É reconhecido que o efeito da composição da matriz sobre as propriedades mecânicas é menor nestas ligas se comparada às ligas de cobalto com carbonetos (tipo stellite). A fase de Laves é responsável pela resistência à abrasão, entretanto, limita a ductilidade e a resistência ao impacto [8].

2.4 AS LIGAS UTILIZADAS NA APLICAÇÃO

As superligas de cobalto, comercialmente denominadas Stellite #12, Stellite #6 e Tribaloy T800 e T400 são largamente utilizadas como materiais para a fabricação de buchas que suportam rolos-guia e estabilizador na indústria da galvanização. Componentes de pote de galvanização são conhecidos por reagirem com a liga do

banho formando fases intermetálicas na superfície destes componentes. A corrosão dos componentes do pote pela liga fundida 55Al-Zn é uma das mais importantes razões que levam à curta vida dos componentes, com conseqüente perda de produção em linhas contínuas de galvanização [1, 2, 3, 4]. Recentemente, muitos trabalhos de pesquisa foram dedicados à produção de novas ligas com carbonetos complexos e fases intermetálicas, os quais sugerem melhor desempenho para resistir à corrosão nos banhos de galvanização. É conhecido o superior desempenho das ligas Tribaloy em relação à Stellite em termos de resistência à corrosão. Por outro lado, a T800 tem uso limitado devido à sua fragilidade frente a ciclos térmicos, choques térmicos, impactos e vibrações que causam trincamento das buchas e levam à falhas prematuras (quebras), promovendo a elevação dos custos por paradas não programadas. Para potes de imersão à quente em linhas de galvanização são necessárias ligas mais tenazes e mais resistentes à corrosão em metal fundido do que o tipo T800 e T400 que apresentam dureza e resistência à abrasão ditadas pela formação de fases intermetálicas de Laves. A liga tribaloy T401 tem sido estudada recentemente desenvolvida visando atender a este propósito [3, 4, 5, 9].

A espessura D da camada que resultante da reação com o banho de galvanização com liga 0,15%Al-Zn pode ser descrita pela equação $D^2 = kt$, onde t é o tempo de imersão e k a constante de reação [9].

A cinética de crescimento da camada formada pela reação das ligas com o banho tem revelado que as reações são controladas por difusão. Isto pode ser entendido devido à formação de camadas de reação compactas e contínuas e, como resultado, as taxas de reação são determinadas por difusividade do reactante na camada de reação. A reação nestes materiais altamente ligados gera camadas que crescem lentamente para a liga tribaloy T401, sendo associadas às menores taxas e a Stellite #6 tem taxa levemente maior. Cromo e Molibdênio são adicionados a estas ligas para elevar a resistência à corrosão e também ao desgaste [9].

A adição de elementos de liga nas ligas de cobalto para a formação de intermetálicos e carbonetos é sugerida como uma possibilidade para reduzir o ataque pela liga de zinco-Alumínio. Os resultados destes estudos mostram que os carbonetos e as fases intermetálicas ricas em Molibdênio encontradas nas ligas de Cobalto Stellite

#6, Tribaloy T800 e T400 ajudam a reduzir a taxa de reação, mas estas fases teriam eventualmente reagido no teste em banho 0,15%Al-Zn e dissolvido ou transformado em outras fases para longos tempos de imersão, como sugerido pela presença de quantidades significantes de Al e Zn nas fases carbonetos em Stellite #6 e nas fases ricas em intermetálicos ao Mo nas ligas Tribaloy T800 e T400. Observou-se que as fases ricas em Mo apresentam superior resistência ao ataque de ligas fundidas Zn-Al, enquanto as áreas eutéticas foram “corroídas” ou apresentaram notada reação com o banho 0,15%Al-Zn [(9)].

Yao, Wu e Liu apresentaram análise das ligas Tribaloy T400, T401 e T800 e verificaram que a liga T400 contém a maior quantidade de eutético dentre elas, a liga T-401 tem o menor teor de constituintes eutéticos, enquanto a Tribaloy T-800 tem o teor de constituintes eutéticos entre os dois anteriores. Mostrou-se correlação, em certa extensão, entre o teor de eutético da liga e sua resistência à corrosão aos banhos fundidos Zn-Al, para as ligas de cobalto tribaloy analisadas, o que indica que quanto menor o teor de eutético, maior a resistência à corrosão nestes banhos fundidos [(9)].

Observou-se que a corrosão eletroquímica das ligas Tribaloy em banhos Zn-Al fundidos é mais fácil acontecer nas regiões eutéticas em relação à solução sólida primária rica em Co ou as regiões contendo fase Laves. A adição de Mo na solução sólida nas regiões eutéticas parece deter a dissolução das fases eutéticas e, possivelmente, auxilia a reduzir a velocidade de reação nos banhos de galvanização. Este estudo mostrou que a Tribaloy T-401 supera a Tribaloy T-800 e a T-400 e a Stellite #6 após extensa exposição aos banhos em 470ºC (banhos de galvanização convencional: 0,15%Al, Zn - balanço) [(9)].

Estudos verificaram que todas as ligas de cobalto reagem com os banhos Zn-Al em 470ºC. O aumento da espessura da camada de reação segue lei parabólica, indicando processo de difusão em estado sólido. Foi concluído que as regiões do eutético primeiramente reagem com o banho fundido Zn-Al. A fase de Laves rica em Mo é mais resistente à corrosão Zn-Al quando comparada com as fases carbonetos então, as ligas Tribaloy são mais resistentes à corrosão que a liga Stellite #6. A excelente resistência à corrosão aos banhos Zn-Al da liga T-401 pode ser atribuída à sua

microestrutura hipoeutética, mais elevada ductilidade e menor teor de constituinte eutético [9].

2.5 CORROSÃO POR METAL LÍQUIDO

A corrosão de sólidos expostos a ambientes com metal líquido, chamada de corrosão em metal líquido, é conhecida desde o início da produção de ligas onde é necessário reter metais fundidos. A corrosão em metal líquido pode se manifestar de diversas formas. De maneira geral, algumas categorias podem ser utilizadas para classificar o fenômeno relevante de corrosão e podem aparecer de forma conjunta, como: dissolução, reações com impurezas e intersticiais, reação de formação de fases e redução de compostos [10, 11].

Um dos mecanismos mais simples de reação que pode ocorrer em metal líquido é a dissolução direta. A dissolução direta consiste na dissolução (liberação) de átomos do material imerso no metal líquido, na ausência de quaisquer impurezas. Este fenômeno é um processo de solução simples e, portanto, governado pela solubilidade do elemento sólido em metal líquido e pela cinética de dissolução [10].

O segundo mecanismo envolve a presença de impurezas ou intersticiais. Neste caso, participam do processo elementos presentes na ligas sólidas imersas (intersticiais) ou no metal líquido (impurezas). Reações de descarbonetação em lítio fundido e a oxidação do aço em sódio ou chumbo de alta atividade de oxigênio são exemplos. Em muitos casos os metais das ligas imersas apresentam baixa solubilidade em metal líquido e processos envolvendo oxigênio, nitrogênio e carbono comandam o processo de corrosão envolvido [10].

Outra opção é a reação entre átomos do metal líquido e os átomos da liga sólida imersa que pode levar à formação de um produto estável sobre o sólido, sem a participação de impurezas ou elementos intersticiais. Estas reações podem ser descritas como:

$$xM + yL = MxLy,$$

Onde M é o metal da liga sólida imersa e L é o metal da fase líquida.

Uma última possibilidade é a redução de compostos. Um exemplo deste processo é a exposição é o ataque a fases cerâmicas (óxidos) em lítio fundido. Neste caso, o resultado é a perda da integridade da fase cerâmica pela remoção do elemento não metálico do sólido [10, 11].

Um dos fatores mais importantes que competem para a redução da vida útil das buchas de “sink roll” em potes de galvanização por imersão a quente é a corrosão por alumínio líquido. A formação de fases intermetálicas pela reação entre o cobalto da liga das buchas e o alumínio do banho de galvanização é um fator relevante para o estudo dos mecanismos de degradação dos componentes imersos. Estudos apontam que a formação de intermetálicos complexos cobalto-alumínio tem tendência mais forte à formação em relação aos demais intermetálicos possíveis ferro-alumínio. A camada de reação é formada por intermetálicos complexos que apresentam elevada dureza, superior a 1000HV [12].

Estudos vem sendo realizados a fim de entender os mecanismos de degradação envolvidos na utilização de matrizes de injeção de alumínio, especialmente pela corrosão entre as ligas de alumínio injetadas e os moldes de aço [13, 14, 15, 16, 17]. Observam-se severos mecanismos de desgaste tanto por abrasão como corrosão por metal líquido. O alumínio no estado líquido deteriora significativamente as matrizes de aço, devido à afinidade química entre os elementos Ferro e Alumínio, que resulta na formação de intermetálicos [18, 19, 20, 21, 22, 23].

A formação de compostos intermetálicos entre o alumínio e o Cobalto, pode ser definida como um processo de corrosão por metal líquido, considerando a definição de corrosão: “Reação química ou eletroquímica entre um material, usualmente um metal, e seu ambiente produzindo deterioração do material e de suas propriedades” [14, 24]. Os materiais em deterioração são, neste caso, as ligas de cobalto Stellite#6, Stellite #12, Tribaloy T800 e T400 utilizadas na fabricação das buchas de deslizamento que trabalham imersas nos banhos de galvanização com liga 55Al-Zn. Segundo a literatura, são observadas fases intermetálicas complexas Al-Co-Fe-Si na interface bucha / banho de galvanização com liga 0,15Al-Zn [25]. A figura 6 apresenta o diagrama de equilíbrio Cobalto-Alumínio e os possíveis intermetálicos formados, de forma exemplificar a variedade de intermetálicos que podem ser formados neste sistema.

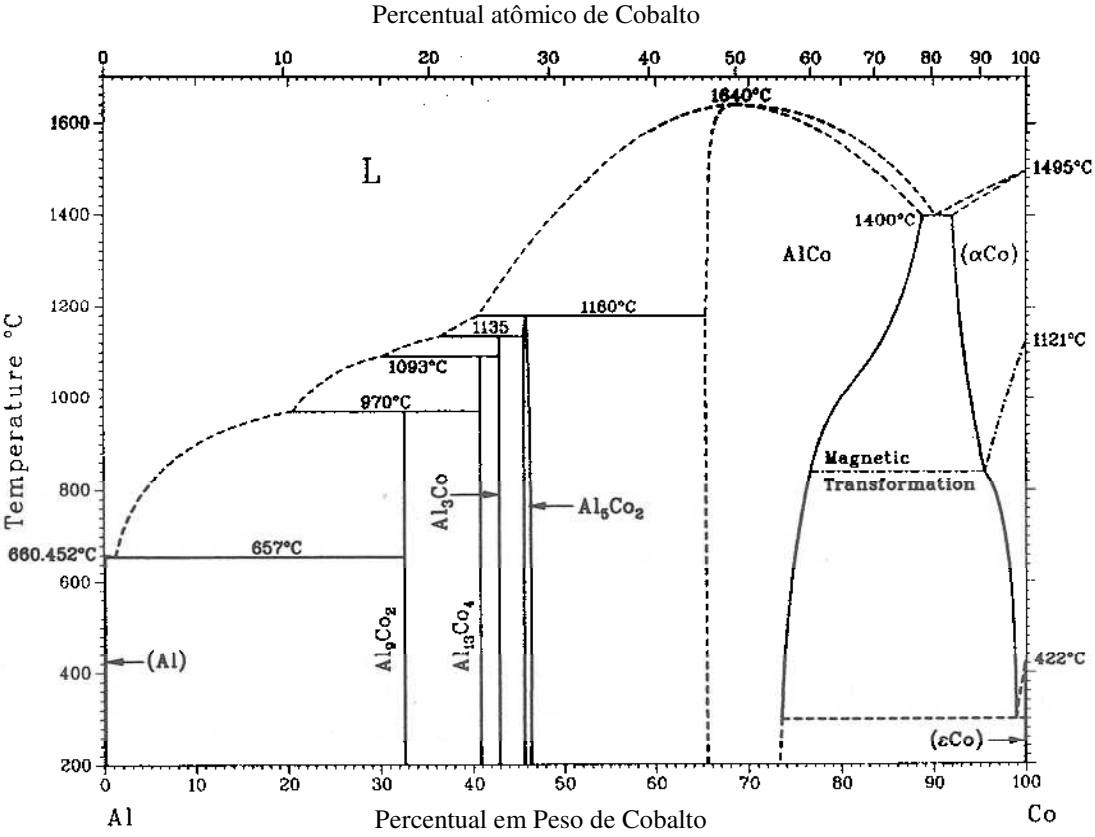


FIGURA 6 – DIAGRAMA DE FASES ALUMÍNIO-COBALTO [27].

A tabela 1 mostra a formação dos diferentes compostos intermetálicos do sistema Co-Al. Segundo Zhang, o resultado da reação com o banho de galvanização fundido contendo alumínio, é a formação de camada intermetálica rica em alumínio. Em função do teor de alumínio ser 55% em peso na liga de galvanização, provavelmente serão formados intermetálicos complexos tipo (Al-Co-Zn-Cr-Fe-W), partindo das composições apresentadas na tabela 1 [12].

TABELA 1 – FASES SÓLIDAS BINÁRIAS DO SISTEMA Co-Al [27].

Fase	Co_2Al_9	Co_4Al_{13}	$CoAl_3$	Co_2Al_5	AlCo
%Co (em peso)	32,6	40,2	42,9	46,7	67 – 88,9

É importante destacar, a partir da análise do diagrama binário Co-Zn, que não se formam fases intermetálicas entre os elementos cobalto e zinco.

Estudos recentes mostram que estes intermetálicos cobalto-alumínio formam-se após a imersão dos componentes no pote. Durante o uso, com o carregamento e descarregamento mecânico originado pela rotação do eixo da bucha em operação contra o braço de apoio do sistema mecânico, ocorre a ruptura da camada intermetálica formada e esta passa a participar como agente abrasivo no processo de desgaste da bucha [25, 26].

A literatura não apresenta mecanismo ou estudo da reatividade que leva à formação de intermetálicos pela reação entre as ligas de Cobalto e o banho de galvanização com liga 55Al-Zn. Assim, neste trabalho sugere-se uma mais elevada reatividade para este banho, visto o elevado teor de alumínio, com conseqüente formação de intermetálicos complexos a partir de um processo de dissolução e reação entre o elemento principal da liga no estado sólido - o Cobalto - e o alumínio da liga fundida. Uma vez formada a camada intermetálica, processos de difusão atuam para o crescimento desta fase (aumento da espessura). Paralelamente, o carregamento mecânico deverá levar à quebra desta fase complexa formada, expondo novamente o cobalto da liga utilizada. Desta forma, a fim de postular um mecanismo de formação, sugere-se o molhamento na imersão e a reação de formação da fase intermetálica complexa insolúvel ou camada de reação no banho de galvanização.

2.6 REVESTIMENTOS POR PLASMA COM ARCO TRANSFERIDO (PTA) E O PROBLEMA DOS COMPONENTES DO POTE

Técnicas de revestimento são utilizadas para aumentar a vida útil e o desempenho de componentes submetidos a condições severas em uso. É o caso de equipamentos de processos onde materiais têm de operar em ambientes severos estando expostos a fenômenos de erosão a temperaturas elevadas, degradação pela ação da temperatura, desgaste abrasivo e estabilidade química. Neste caso, é de extrema importância a seleção da liga de deposição e do processo de revestimento [25, 28, 29, 30, 31, 32, 33].

Avanços significativos têm sido obtidos com a deposição de material pela técnica de plasma com arco transferido, PTA. As características superiores dos depósitos

obtidos por este processo têm sido atribuídas a utilização do material de adição na forma de pó. A baixa energia entregue ao substrato possibilita a obtenção de revestimentos com baixa distorção e diluição da ordem de 5 a 15%, além do superior controle da microestrutura formada e homogeneidade das propriedades dos depósitos obtidos [28, 30, 31].

Diversos estudos tem sido realizados a fim de avaliar desempenho de materiais em operação em potes de galvanização, levando a necessidade de pesquisa e desenvolvimento de materiais novos e/ou atuais com melhor desempenho, a fim de que possam resistir aos ambientes corrosivos (solubilização / reação com o banho), a temperaturas na faixa de 450 até 600ºC e ao desgaste abrasivo por partículas intermetálicas suspensas nos banhos de galvanização, denominadas “Dross” [3, 4, 5, 9, 25, 26].

A vida útil de buchas fabricadas a partir de ligas de Cobalto em banhos de galvanização com liga 55Al-Zn, segundo dados técnicos de processo, está na faixa de 5 – 10 dias e este tempo depende do tipo de liga utilizada na sua construção, processo de fabricação das buchas, além de fatores operacionais das linhas de galvanização.

O Processo de deposição por plasma com arco transferido - PTA (Plasma Transferred Arc) tem sido estudado na busca de melhor desempenho de buchas em linhas de galvanização, através do uso de revestimentos [9, 30]. Comparativamente às ligas fundidas, pode-se verificar um acréscimo na dureza final para as buchas fabricadas a partir da mesma liga depositada pelo processo PTA, devido à capacidade de controle microestrutural, constituindo a primeira vantagem da utilização deste processo [5, 28, 32]. A possibilidade da formação de revestimentos com composições facilmente alteradas por este processo, faz do PTA uma atrativa alternativa para a produção de componentes revestidos com propriedades diferenciadas e superiores em sua superfície.

3 METODOLOGIA

3.1 INTRODUÇÃO

O objetivo central desta pesquisa foi o de estudar e avaliar as ligas de cobalto utilizadas atualmente na confecção de buchas de rolos guia e entender os mecanismos de deterioração envolvidos no uso destas ligas em buchas de banhos de galvanização com liga 55Al-Zn, em particular pelo efeito da temperatura e da reatividade com o alumínio. Foram utilizadas as ligas de cobalto Stellite #12 e Tribaloy T800 obtidas pelo processo convencional de fabricação das buchas que é a fundição por centrifugação. Adicionalmente, revestimentos das ligas de cobalto Stellite #6, Tribaloy T400 e T800 foram obtidos pelo processo Plasma com Arco Transferido (PTA), a fim de avaliar o potencial uso deste processo de fabricação na produção e desenvolvimento de ligas para banhos de galvanização, já que um dos atrativos deste processo é a flexibilidade de variação da composição química de ligas através das misturas de pós. Os materiais foram posteriormente expostos à temperatura, caracterizados e submetidos a ensaios de desgaste tipo pino sobre disco, a fim de avaliar possíveis mudanças de comportamento em serviço induzidas por este fator de degradação. As ligas foram submetidas a ensaio de imersão em liga fundida 55Al-Zn a fim de avaliar o efeito da temperatura e da reatividade, sendo posteriormente caracterizadas. Filmes físicos formados por multicamadas da liga de Cobalto Tribaloy T800 e Alumínio puro foram submetidos a ensaio em Calorímetro de Varredura Diferencial (DSC) e analisados por difração de raios-X com o objetivo de estudar a reatividade entre o Alumínio e o Cobalto, bem como identificar os seus respectivos compostos formados e a temperatura de ocorrência. A figura 7 mostra o fluxograma da metodologia aplicada para as avaliações.

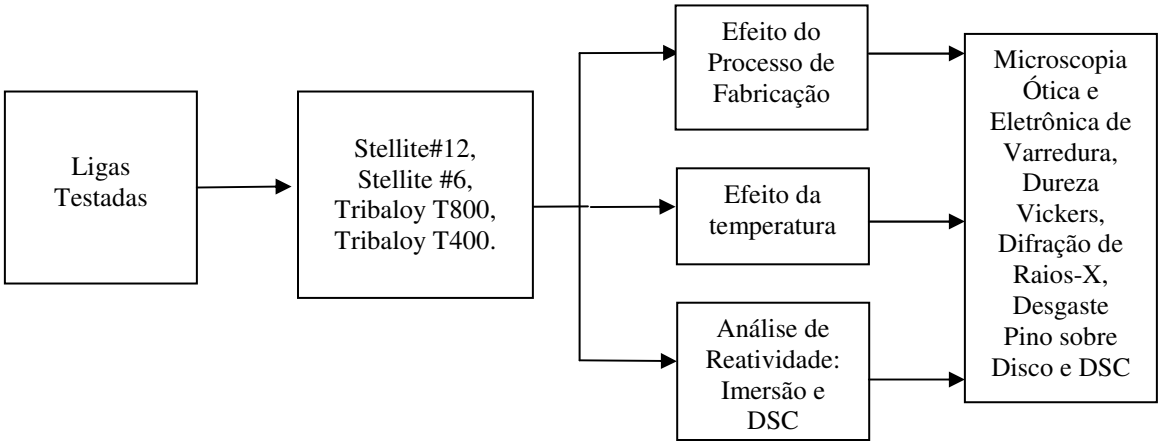


FIGURA 7 – FLUXOGRAMA ADOTADO PARA A AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DAS LIGAS.

3.2 MATERIAIS

As ligas Stellite #12 e Tribaloy T800 foram fornecidas na forma de buchas fundidas por centrifugação. As ligas comerciais Stellite #6, Tribaloy T800 e Tribaloy T400 foram fornecidas na condição atomizada e depositadas sobre substrato de aço inoxidável AISI 316L, com dimensões 100 x 100 x 12,70mm. A tabela 2 mostra a composição química das ligas testadas e do substrato utilizado.

TABELA 2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS UTILIZADOS (PERCENTUAL EM PESO).

Ligas de Cobalto Fundidas por Centrifugação									
Liga / Elemento	**Co**	**Cr**	**W**	**Mo**	**C**	**Fe**	**Ni**	**Si**	**Mn**
Stellite #12	bal	28,9	12,7	1,0	1,5	3,0	2,4	1,4	0,4
Tribaloy T800	bal	18,9	0,3	29,6	<0,05	1,3	2,2	3,0	1,0
Ligas de Cobalto Depositadas por PTA									
Liga / Elemento	**Co**	**Cr**	**W**	**Mo**	**C**	**Fe**	**Ni**	**Si**	**Mn**
Stellite #6	bal	27,9	4,7	0,2	1,3	1,8	2,1	1,2	0,4
Tribaloy T800	bal	17,1	....	28,9	0,02	0,4	0,5	3,1	....
Tribaloy T400	bal	8,8	....	29,1	0,05	0,4	0,6	2,4	....
Substrato de Aço Inoxidável									
Substrato	**C**	**Mn**	**Si**	**P**	**S**	**Cr**	**Ni**	**Mo**	**Al**
AISI 316L	0,020	1,350	0,430	0,026	0,008	16,780	10,120	2,126	0,002

A composição química das ligas apresentada na tabela 2 apresenta rastreabilidade ao certificado da Fundição Gonzalez 0263/06 para as ligas fundidas, certificados Stellite números 251123019, 260224006 e 260224031 para os pós utilizados no processo de revestimento (PTA) e certificado Acesita 66019 e corrida do aço 4406981 referente ao substrato.

3.3 DESENVOLVIMENTO

Corpos de prova das ligas Stellite #12 e Tribaloy T800 foram retiradas diretamente das buchas fundidas por centrifugação no estado como fabricado, ou seja, a partir de buchas sem uso. As amostras foram retiradas da região de trabalho da peça fundida, ou seja, região que opera em deslizamento contra o mancal. Depósitos das ligas atomizadas Stellite #6, Tribaloy T800 e Tribaloy T400 foram produzidos pelo processo PTA (Plasma Transferred Arc) em substrato de chapa de ½ polegada de espessura de aço inoxidável AISI 316L. A diluição desenvolvida nas condições depositadas foi determinada a partir de microscopia ótica na seção transversal e calculada como sendo

a medida da área fundida do substrato dividida pela área total fundida no depósito. A escolha do substrato foi conseqüência da menor dissolução da liga AISI 316L em banhos 55Al-Zn em relação aos aços carbono e demais aços inoxidáveis disponíveis.

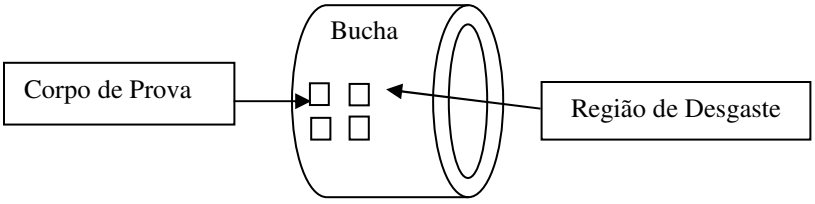
Amostras das ligas obtidas nos processos de fabricação citados e também após exposição à temperatura em forno foram caracterizadas. O desempenho foi medido a partir de ensaios de desgaste pino sobre disco, tanto para as ligas no estado como fabricado, bem como após exposição a 600ºC durante 168h.

A reatividade das ligas foi avaliada por meio da imersão em liga 55Al-Zn fundida a 600ºC. Foi utilizada a técnica de Calorimetria de Varredura Diferencial associada a análises por difração de raios-X para estudar a reatividade a partir filmes físicos compostos por multicamadas produzidos por evaporação da liga Tribaloy T800 e Alumínio puro.

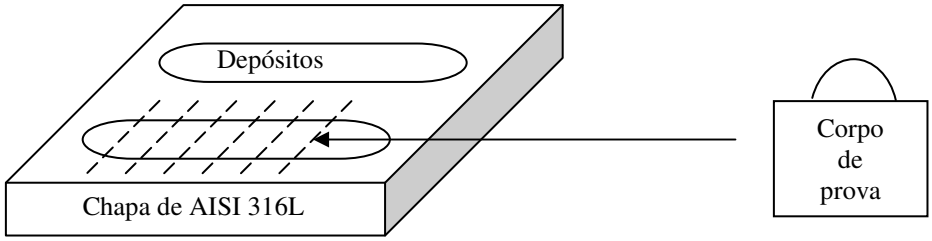
As técnicas de caracterização utilizadas foram: Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura, ensaios de dureza Vickers com carga de 500gf e Difração de Raios-X.

Os ensaios tiveram como objetivos a avaliação do potencial uso do processo de deposição por PTA como alternativa à fundição por centrifugação, como também o entendimento dos fenômenos envolvidos na degradação de buchas de rolos guia, visando auxiliar a futura proposição de ligas ou revestimentos alternativos em referência ao estado da arte atual, ou seja, fabricadas a partir de ligas de Cobalto centrifugadas.

Para a avaliação dos fatores de degradação, foram confeccionados corpos de prova a partir das buchas fundidas e dos depósitos, obtidos através de corte com disco abrasivo, com dimensões 10x10x12mm para os materiais fundidos e 5x10x12,5mm para os depositados. A figura 8 apresenta o desenho esquemático dos corpos de prova confeccionados.



(A) CORPOS DE PROVA GERADOS A PARTIR DA BUCHA FUNDIDA.



(B) CORPOS DE PROVA GERADOS A PARTIR DOS REVESTIMENTOS POR PTA.

FIGURA 8 – ESQUEMA MOSTRANDO A LOCALIZAÇÃO DOS CORTES DOS CORPOS DE PROVA RETIRADOS DAS BUCHAS E DOS DEPÓSITOS PRODUZIDOS POR PTA.

Os corpos de prova foram então identificados a fim de garantir a rastreabilidade e fidelidade dos resultados obtidos em relação às condições de processamento e ligas utilizadas. A tabela 3 apresenta os parâmetros utilizados na deposição das diversas ligas utilizadas. Todas as ligas foram depositadas sem pré-aquecimento do substrato e sem oscilação da tocha.

TABELA 3 – PARÂMETROS UTILIZADOS NA DEPOSIÇÃO POR PTA DAS LIGAS EM TESTE.

Vazão do Gás de Plasma (l/min)	Vazão do Gás de Proteção (l/min)	Vazão do Gás de Transporte (l/min)	Corrente (A)	Taxa de Alimentação	Velocidade de Avanço (mm/min)	Distância Tocha / Peça (mm)	Diâmetro do Eletrodo (5%Tório) (in)
2	15	2	150	Constante em volume	100	10	1/8

Os ensaios de exposição à temperatura foram realizados em forno tipo mufla, sem atmosfera protetiva. A temperatura de 600ºC e os tempos de 6, 30 e 168h foram escolhidos. A temperatura de 600ºC foi escolhida porque esta é a temperatura de operação da liga fundida 55Al-Zn. O tempo de 168h representa o tempo médio da vida útil das buchas, ou seja, sete dias de operação. Os tempos de 6 e 30 horas foram escolhidos a fim de avaliar os revestimentos representando poucas horas de operação do componente, onde 30 horas representa a condição que visa simular o efeito da temperatura após cerca de 20% do tempo de operação. Os ensaios totalizaram quinze condições diferentes, dentre elas, o processo de fabricação, as ligas, o tempo e a temperatura. A tabela 4 apresenta as variáveis envolvidas.

TABELA 4 – VARIÁVEIS ENVOLVIDAS NA ANÁLISE DO EFEITO DA TEMPERATURA.

Ligas Fundidas por Centrifugação	
Liga	**Temperatura: 600ºC**
Stellite #12 Tribaloy T800	Tempo (h): 6, 30 e 168
Ligas Depositadas por PTA	
Liga	**Temperatura: 600ºC**
Stellite #6 Tribaloy T800 Tribaloy T400	Tempo (h): 6, 30 e 168

Para a realização dos ensaios de imersão no banho, foi confeccionado um suporte em aço inoxidável AISI 316L e as ligas depositadas foram imersas no banho de liga fundida 55Al-Zn. As ligas fundidas não foram imersas, uma vez que são apresentados dados das próprias buchas em operação por meio da sua caracterização em uso. A figura 9 mostra a estrutura preparada para a realização do ensaio. As amostras foram soldadas na estrutura para não haver risco de perda da identificação, já que o banho agride o aço inoxidável “corroendo” a identificação puncionada.

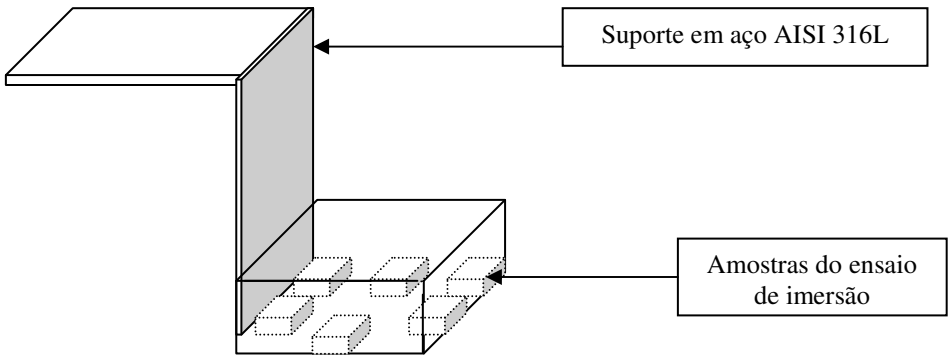


FIGURA 9 – ESQUEMA DO SUPORTE ADOTADO PARA A REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS DE IMERSÃO NAS LIGAS DEPOSITADAS.

Buchas que operaram 168h (7 dias) em liga fundida 55Al-Zn foram analisadas com o intuito de mapear os fatores fundamentais envolvidos no processo prático de degradação das mesmas. Para tal, após operação, as buchas foram cortadas e tiveram a superfície de desgaste analisada após remoção por decapagem do resíduo da liga 55Al-Zn. A interface da região desgastada com o banho foi analisada em MEV.

A avaliação da reatividade das ligas com o banho 55Al-Zn através de ensaio de imersão foi realizada em tempo de 336h, ou seja, duas vezes o tempo de vida útil, com o intuito de ampliar o efeito da reatividade e permitir a análise adequada da interface liga banho 55Al-Zn. As amostras foram analisadas em MEV e EDS para avaliar a formação de camadas de reação e, paralelamente, foram realizadas análises por difração de raios-X sobre a camada de reação desenvolvida na interface liga de Cobalto/banho durante a imersão, visando identificar as fases intermetálicas formadas e complementar os dados sobre este efeito no processo de degradação presente. A reatividade entre as ligas de Cobalto e os banhos de galvanização foi também estudada utilizando a técnica de Calorimetria de Varredura Diferencial.

3.4 TÉCNICAS DE AVALIAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

3.4.1 Introdução

À seguir serão apresentadas as principais condições de teste e avaliação. Uma breve descrição das técnicas utilizadas neste trabalho é apresentada no apêndice I.

3.4.2 Análise da Microestrutura

A metalografia foi utilizada para preparar as ligas fundidas e depositadas para a análise microestrutural nas condições como fabricado, exposto à temperatura e após imersão no banho, como meio para avaliar metalurgicamente as possíveis alterações ocorridas. Foi dividida em três etapas:

- Preparação da amostra.
- Análise em Microscópio Óptico.
- Análise em Microscópio Eletrônico de Varredura.

Para as ligas fundidas, a seção transversal da parede da bucha foi analisada e nos depósitos a seção analisada foi a transversal à direção de deposição. Existem diversas maneiras de ser efetuada a retirada da amostra. O maior cuidado é o de evitar a alteração das características a serem analisadas, tanto pelo aquecimento quanto pela deformação mecânica. Foi escolhido o método de corte abrasivo, com intensa refrigeração a fim de prevenir quaisquer alterações microestruturais e/ou de dureza. Posteriormente, as amostras foram embutidas a quente com baquelite. Foi adotado o lixamento padrão conforme a seguinte seqüência de granulometrias: 100, 220, 320, 400, 600 e 1200 [34, 35, 36].

O polimento foi realizado com panos de feltro, seguindo polimento preliminar com pasta de diamante de 3μm e ao final pasta de diamante de 1μm. Neste trabalho o ataque utilizado foi o eletrolítico e o reagente foi o ácido oxálico saturado em água destilada. Para a obtenção de um ataque mais uniforme foi utilizado agitador mecânico a fim de garantir a renovação da solução em contato com a liga. Somente desta forma foi possível revelar as fases e microconstituintes presentes [34, 35, 36]. As técnicas de

microscopia óptica e eletrônica de varredura foram utilizadas para verificar as microestruturas desenvolvidas e possíveis alterações microestruturais ocorridas a partir dos ensaios de exposição em temperatura e ensaios de imersão em banho 55Al-Zn.

3.4.3 Ensaios de Dureza Vickers em Cargas Baixas

Para a caracterização das ligas bem como para avaliar as possíveis diferenças e alterações ocorridas para as diferentes condições deste estudo foi utilizado o método Vickers com carga de 500gf.

Para os materiais fundidos a dureza é a média de 10 medições realizadas nas amostras retiradas da seção transversal das buchas. Nos materiais depositados foram realizados três perfis de dureza na seção transversal de cada amostra nas diversas condições avaliadas, conforme figura 10. Os valores de dureza apresentados são o resultado da média das diagonais dos três perfis de dureza. O durômetro utilizado foi calibrado conforme Certificado Quality Control nº 6169 / 07, com incerteza expandida de 13,52HV na escala de 500gf. Os desvios encontrados nos ensaios são apresentados no apêndice II.

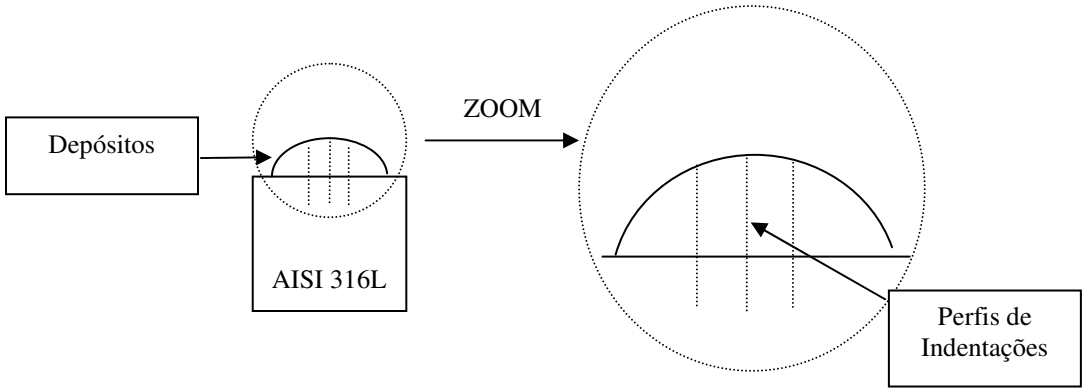


FIGURA 10 – METODOLOGIA UTILIZADA PARA A EXECUÇÃO DOS PERFIS DE DUREZA NAS LIGAS DEPOSITADAS.

3.4.4 Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersa (EDS)

A técnica de espectroscopia de raios-X por energia dispersa (EDS) é extensamente utilizada para a identificação qualitativa de materiais. Foi utilizado um espectrômetro de EDS acoplado a um microscópio eletrônico de varredura (MEV) a fim de identificar possíveis elementos químicos presentes. O uso da técnica teve como finalidade complementar as análises de microestrutura e camadas formadas nos ensaios realizados.

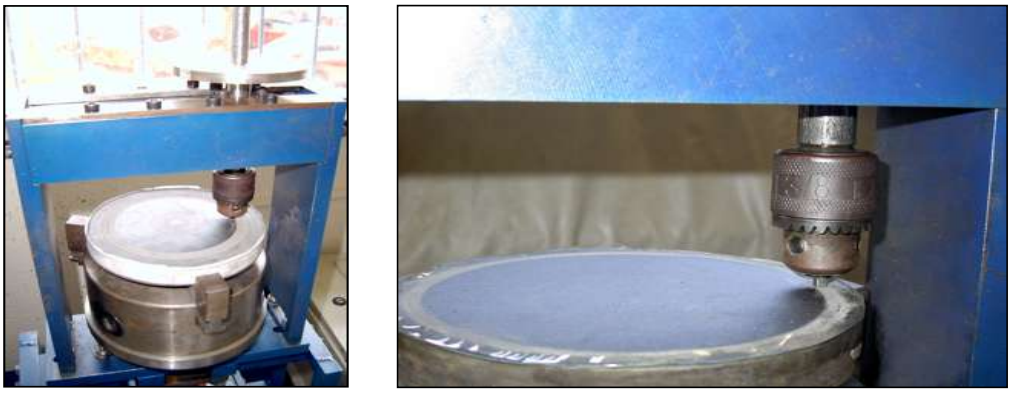
3.4.5 Análises por Difração de Raios-X (XRD)

Neste trabalho, a técnica de difração de raios-X foi utilizada para a caracterização das fases formadas nas ligas no estado como fabricado (fundido e depositado), assim como avaliar o efeito da temperatura de 600ºC sobre as fases presentes nas ligas (estabilidade metalúrgica). Adicionalmente, a difração de raios-X foi utilizada para identificação das fases formadas na camada de reação após ensaio de imersão e também de forma associada ao ensaio de DSC na investigação da reatividade entre a liga Tribaloy T800 e o Alumínio puro. A radiação K-αCu foi utilizada para todas as análises. O passo angular utilizado para as ligas foi de 0,05º e tempo de exposição por canal de 1s, enquanto para as análises de reatividade por meio da imersão e ensaios em DSC foi utilizado o passo angular de 0,02º e tempo de exposição por canal de 3s. As análises de difração de raios-X foram realizadas em duas amostras de cada condição. Um jogo de amostras foi analisado no Centro de pesquisas da CSN e o outro na Universidade Federal do Rio Grande do Sul e os resultados mostraram reprodutibilidade.

3.4.6 Desgaste por Partículas Duras

Nesta pesquisa, o ensaio de desgaste abrasivo a dois corpos tipo pino sobre disco sem lubrificação foi utilizado para correlacionar o desempenho das ligas fundidas e depositadas e também a fim de avaliar o efeito da exposição à temperatura de 600ºC

por 168h (exposição prévia realizada em forno) sobre a resistência ao desgaste. Para tal, foram confeccionados pinos nas dimensões 5x5x12,5mm. Na condição fundida, os pinos foram inteiramente constituídos pela liga em análise. Para as ligas depositadas, apenas uma das extremidades do pino apresentou a liga de interesse. Os ensaios foram conduzidos em temperatura ambiente com carga de 1000gf, deslizando sobre uma contraface de papel abrasivo de carbeto de silício (SiC) com granulometria #320. Escolheu-se Carbeto de Silício pelo fato de que é um abrasivo de elevada dureza (2500HV) com a granulometria de #320, tendo em vista a série de ligas de Cobalto resistentes ao desgaste estudadas. A carga de 1000gf está condicionada ao uso de papel abrasivo de Carbeto de Silício, ou seja, cargas mais elevadas levam ao rasgamento do papel e conseqüente perda dos resultados. Os pinos foram pesados antes do ensaio e a perda de massa determinada em função da distância percorrida, sendo apresentado o valor médio para cinco pinos de cada condição. O desgaste foi realizado com deslizamento em 250m sobre a mesma trilha, sendo então o ensaio interrompido e os pinos pesados. A cada reinício do ensaio, uma nova trilha de desgaste foi utilizada. Cuidado especial foi adotado para que cada amostra fosse desgastada em trilhas nos mesmos diâmetros de disco, a fim de evitar diferenças do consumo do abrasivo da contraface. Com isto, um determinado ponto na trilha do disco teve o mesmo número de passagens pelo pino em 250m percorridos. A figura 11 apresenta uma fotografia do equipamento utilizado para os ensaios de desgaste por deslizamento, em (a) a máquina de desgaste e em (b) o detalhe do ensaio em andamento. Os desvios encontrados na perda de massa para o ensaio são apresentados no apêndice II.



(A) Máquina de desgaste. (B) Detalhe do ensaio em andamento.

FIGURA 11 – FOTOGRAFIA MOSTRANDO O EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA O ENSAIO DE DESGASTE PINO SOBRE DISCO.

3.4.7 Análises por Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

A maior parte dos sistemas de calorimetria de varredura diferencial utilizam dois cadinhos individuais, um contendo a amostra e outro vizinho vazio utilizado como referência. Através de uma resistência elétrica, estes cadinhos são aquecidos uniformemente. A diferença de temperatura entre a amostra e a referência é monitorada por termopares que informam ao sistema e este, através de discos termoelétricos, mantém a diferença da temperatura entre as duas amostras sempre em zero. Desta forma, pode ser estudado o ponto de fusão, transições vítreas, transições de fase, reações de formação de intermetálicos, energias de formação, entre outros.

Em uma abordagem preliminar, foram introduzidos fragmentos de liga de Cobalto e Alumínio puro no cadinho do DSC e foi realizada uma varredura até 900ºC. Não foram detectados picos de reação que indicassem a reatividade entre alumínio e Cobalto. Isto ocorreu devido à formação de óxido de alumínio (Al_2O_3) que impediu o contato físico direto entre o Alumínio puro e o Cobalto da liga, mascarando a ocorrência de reações. A partir desta primeira tentativa, partiu-se para a produção de multicamadas compostas pela liga de Cobalto Tribaloy T800 e Alumínio puro pela técnica de evaporação física. A liga Tribaloy T800 foi escolhida uma vez que é uma das mais utilizadas na prática.

É importante destacar que, apesar da convenção utilizada para a representação de picos exotérmicos para cima e picos endotérmicos para baixo, o calorímetro utilizado nesta pesquisa apresentou a configuração inversa. Desta forma, os resultados apresentados neste trabalho estão convencionados a picos para cima como sendo endotérmicos e picos para baixo como exotérmicos. Adicionalmente, ao invés da apresentação de fluxo de calor no eixo das ordenadas, será apresentado o sinal detectado pelo termopar, em microvolt.

3.4.7.1 Produção de Filmes Finos por Evaporação (Multicamadas)

A evaporação de metais puros é largamente utilizada e, neste caso, por tratar-se de um só componente (elemento), a mesma composição estará presente na camada condensada. Por outro lado, na evaporação de materiais contendo multicomponentes como, por exemplo, as ligas metálicas, a técnica de evaporação torna-se um tanto complicada, quando há necessidade de produção de filmes com a reprodução da composição química da liga evaporada, uma vez que a razão de evaporação é diretamente proporcional à sua pressão de vapor. Desta forma, elementos com maior pressão de vapor evaporarão em taxas maiores, conforme a lei de Raoult [37, 38, 39, 40, 41, 42]. Neste trabalho, o objetivo central foi o de produzir filmes de multicamadas, contendo, entre outros, asseguradamente os elementos Cobalto e Alumínio, elementos principais em questão na abordagem da análise de reatividade deste trabalho. Considerando a composição química da liga de Cobalto Tribaloy T800 utilizada na produção da multicamada, verificamos que os principais elementos envolvidos no processo de evaporação são: Cobalto (balanço), Cromo (17%) e Molibdênio (29%). O Molibdênio apresenta o maior ponto de fusão e, em conseqüência, baixas pressões de vapor na temperatura de fusão da liga Tribaloy T800, da ordem de 1.10^{-9} Torr a 1495ºC (1768K). Já o Cromo apresenta pressões de vapor da ordem de 1.10^{-2}Torr e o Cobalto da ordem de 1.10^{-3} Torr [37, 38, 42]. Tendo em vista estes dados, espera-se a formação de um filme originado da liga Tribaloy T800 com teores mais elevados de Cromo de Cobalto, garantindo a presença do elemento de interesse (Cobalto) na composição química da camada formada.

Nesta técnica, dois cadinhos foram utilizados, um deles contendo liga Tribaloy T800 e o outro contendo Alumínio puro. A evaporação foi produzida através da fusão da massa do cadinho, a partir do aquecimento gerado pela incidência de um feixe de elétrons. Com a massa fundida, o vapor da liga foi depositado (condensado) sobre uma calota esférica localizada no topo da câmara de evaporação. Esta calota foi previamente revestida com papel alumínio de 6μm de espessura que serviu como substrato para as multicamadas. A espessura das camadas foi monitorada pelo fluxo de massa depositado, a partir de um disco de vibração de quartzo adjacente à deposição. À medida que a deposição ocorre, a massa produzida altera a freqüência de ressonância e, em comparação a um cristal de referência, a espessura das camadas é determinada [37, 39, 40]. Foram produzidas cinco (05) bicamadas Tribaloy T800-Allumínio puro, com 1,2μm de espessura cada uma delas, sendo que cada bicamada foi composta por 0,3μm de Tribaloy T800 e 0,9μm de alumínio puro. Ao final, a espessura total das multicamadas foi de 6μm.

A pressão de base utilizada foi de 2.10^{-6} mbar. A pressão utilizada para a evaporação do alumínio puro foi de 1.10^{-5}mbar, com tensão de 9kV, corrente de filamento de 50A e corrente de emissão na evaporação do alumínio de 200mA. A pressão utilizada para a evaporação da liga Tribaloy T800 foi de 2.10^{-5}mbar, com tensão de 9kV, corrente de filamento de 70A e corrente de emissão na evaporação do alumínio de 300mA. A figura 12 mostra o aspecto das multicamadas produzidas sobre papel alumínio (coloração amarelada) e também um corte esquemático das mesmas.

(a) Fimes produzidos (b) Seção esquemática das multicamadas.

FIGURA 12 - MULTICAMADAS PRODUZIDAS SOBRE PAPEL ALUMÍNIO.

3.4.7.2 O Ensaio em DSC

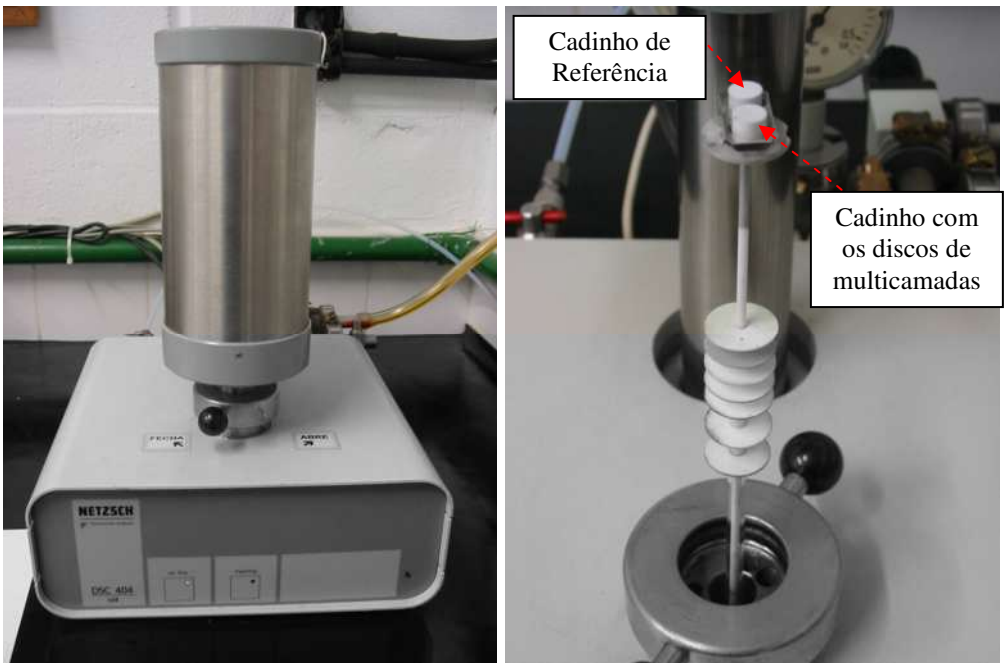
As multicamadas produzidas foram preparadas a partir de um puncionador, a fim de produzir discos com 3mm de diâmetro e permitir a introdução das mesmas no cadinho do calorímetro de varredura diferencial (DSC). A figura 13 mostra a preparação dos discos para a introdução do material no cadinho.

(a) Puncionador. (b) Discos com 3mm de diâmetro.

FIGURA 13 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA O ENSAIO EM CALORÍMETRO DE VARREDURA DIFERENCIAL.

Os ensaios foram realizados no Departamento de Materiais – DeMa / UFSCar em Calorímetro NETZSCH – THERMISCHE ANALYSE, modelo DSC404 CE. O equipamento apresenta um forno de aquecimento para alta temperatura, que aquece a região dos cadinhos. Os cadinhos são protegidos por um tubo e o teste foi realizado sob fluxo de Argônio puro de 150NML/min. Primeiramente foi realizada uma varredura com os cadinhos vazios para o estabelecimento da linha base ou linha de referência. Em seguida, foi realizada uma varredura com o papel alumínio livre de camadas evaporadas, a fim de determinar sinais oriundos do substrato utilizado. As multicamadas foram então analisadas com taxas de aquecimento de 10, 20 e 40ºC/min, até a temperatura de 900ºC, sendo escolhida a taxa de 20ºC/min, que gerou o sinal com menor ruído.

A partir daí, foram realizadas novas varreduras com interrupção dos ensaios logo após o aparecimento dos picos que foram detectados na varredura realizada até 900ºC, com o objetivo de identificar por difração de raios-X a formação de compostos após cada pico individual observado. Foram realizadas três varreduras para cada condição de investigação e os resultados mostraram reprodutibilidade. Os ensaios foram realizados com massa de 10mg pesados a partir da introdução dos discos contendo as multicamadas. A cada varredura, uma nova amostra de multicamadas foi introduzida no cadinho do equipamento. A figura 14 apresenta uma fotografia do equipamento utilizado, bem como um detalhe do cabeçote contendo os cadinhos.



(a) Calorímetro. (b) Cabeçote com os cadinhos.

FIGURA 14 – FOTOGRAFIA MOSTRANDO O CALORÍMETRO DE VARREDURA DIFERENCIAL UTILIZADO PARA A REALIZAÇÃO DOS TESTES DE REATIVIDADE.

Os resultados dos testes de varredura diferencial são apresentados em sinal elétrico dos termopares localizados no cabeçote de medição (sinal em microvolt) em função da temperatura de ensaio (ºC). Desvios da linha de referência para cima indicam

a ocorrência de reações endotérmicas como as de fusão, enquanto que desvios (picos) para baixo indicam a ocorrência de reações exotérmicas.

Foram analisados por difração de raios-X o substrato sem evaporação (papel alumínio), as multicamadas no estado como evaporado e ainda as condições de varredura em DSC até 900ºC e também após cada um dos picos encontrados no ensaio. Os filmes submetidos à DSC foram colocados sobre uma lâmina de vidro com dimensões 18 x 18mm e colados por meio de uma fita com adesivo em ambos os lados. As figuras 15 e 16 mostram a preparação das amostras para a realização das análises por difração de raios-X, onde a face de evaporação ficou voltada para o feixe de difração e a face oposta colada à fita de fixação.

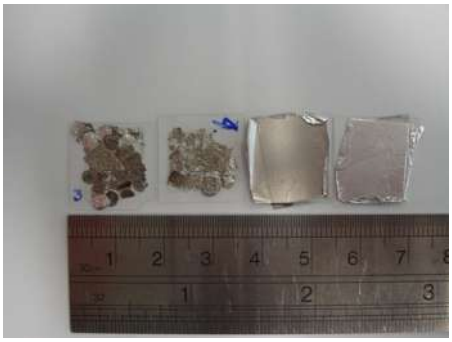


FIGURA 15 – FOTOGRAFIA MOSTRANDO A PREPARAÇÃO PARA A REALIZAÇÃO DAS ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.

FIGURA 16 – FOTOGRAFIA MOSTRANDO EM DETALHE A COLAGEM DOS DISCOS SOBRE A PLACA DE VIDRO E O DUREX DUPLA FACE, COM A FACE EVAPORADA VOLTADA PARA CIMA.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 INTRODUÇÃO

A indústria mundial de galvanização de tiras por imersão a quente utiliza ligas de Cobalto para a fabricação de buchas fundidas por centrifugação que trabalham submersas nos banhos fundidos. Estes banhos apresentam composições químicas variadas, conforme a finalidade da galvanização a ser realizada. Um exemplo destes banhos é o de produção de revestimento Al-Zn, que apresenta composição 55Al-Zn.

Em uma avaliação preliminar, buchas da liga Tribaloy T800 que trabalharam submersas em banhos de liga fundida 55Al-Zn durante 7 dias foram caracterizadas, a fim de averiguar os fatores que levam a uma reduzida vida útil, geralmente atribuida ao desgaste acentuado das mesmas.

Uma vez caracterizado o mecanismo de desgaste envolvido, as duas ligas comerciais Stellite #12 e Tribaloy T800 centrifugadas foram caracterizadas no estado como fundidas, condição de referência para a avaliação do efeito do processo de fabricação sobre as ligas, bem como da temperatura sobre a degradação das mesmas.

Paralelamente à abordagem sobre as ligas fundidas por centrifugação, as ligas de cobalto Stellite #6, Tribaloy T800 e Tribaloy T400 foram avaliadas na forma de revestimentos obtidos por Plasma com Arco Transferido (PTA) sobre aço inoxidável AISI 316L (material dos rolos guia). Um aspecto inicialmente investigado foi, a partir do menor volume de metal fundido dos revestimentos, a possibilidade de um maior controle das características e desempenho da liga, visando-se a proteção futura de buchas pelo revestimento na região de maior solicitação. A boa qualidade obtida nos depósitos, verificado a partir da uniformidade dos revestimentos, a ausência de poros ou trincas, conforme observado nas ligas comerciais são um resultado preliminar que merece destaque.

Verificou-se, a partir dos resultados de dureza Vickers, a grande homogeneidade desenvolvida nas ligas nas condições de processamento (fundida e depositada). A partir dos perfis de dureza realizados nos depósitos, verificou-se diferença de espessura nos mesmos (observáveis pelas diferentes profundidades desenvolvidas nos

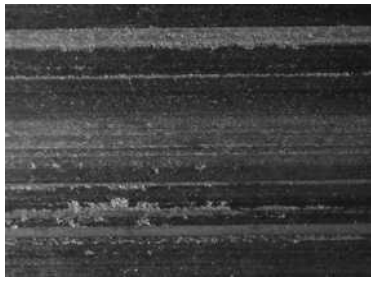
perfis). Este efeito pode ser explicado pela diferente molhabilidade dos depósitos para as diferentes ligas.

Conforme mencionado anteriormente, as caracterizações foram realizadas com base nas alterações microestruturais, de dureza, além da caracterização as ligas por difração de raios-X. O comportamento frente a desgaste abrasivo tipo pino sobre disco foi avaliado para as diferentes condições de processamento e após exposição à temperatura. Em seguida, foram realizadas análises de reatividade por meio da imersão em banho fundido 55Al-Zn e a partir de ensaios em Calorímetro de Varredura Diferencial (DSC) associado a análises de difração de raios-X nas multicamadas da liga Tribaloy T800 e Alumínio puro evaporadas.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA DEGRADAÇÃO

A caracterização de buchas ao final da vida útil foi realizada a fim de verificar o mecanismo de desgaste envolvido. A caracterização foi realizada em buchas fabricadas a partir de Tribaloy T800, que é a liga mais amplamente utilizada. A superfície desgastada apresenta profundos arranhões indicando a presença de um mecanismo de desgaste abrasivo a três corpos, conforme figura 17. A análise da seção transversal das buchas indica que os dois principais fatores que contribuem para o desgaste abrasivo são: a presença das partículas de “dross” de elevada dureza em suspensão no banho fundido 55Al-Zn (fases intermetálicas formadas no banho) e a formação de camada de reação observada na interface liga de Cobalto / banho conforme apresentado na figura 18.

(a) Pedaço da bucha desgastada.



(b) Detalhe do desgaste em lupa.

FIGURA 17 – SUPERFÍCIE DECAPADA MOSTRANDO ARRANHÕES PROFUNDOS QUE INDICAM SEVERO DESGASTE ABRASIVO.

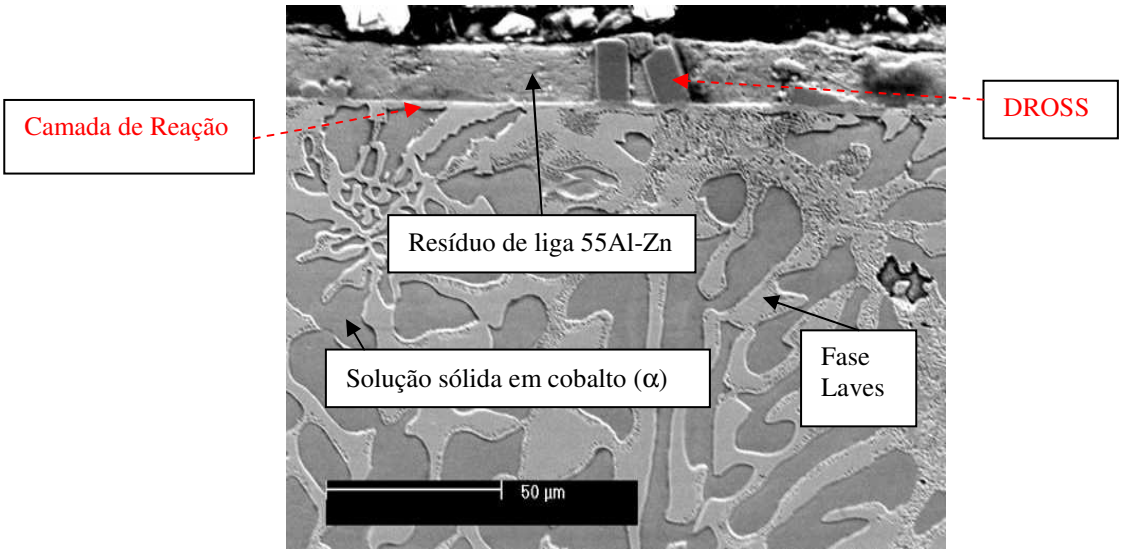


FIGURA 18 – SEÇÃO TRANSVERSAL DE UMA BUCHA FABRICADA A PARTIR DA LIGA TRIBALOY T800 NA REGIÃO DE DESGASTE APÓS OPERAÇÃO DURANTE SETE DIAS.

De forma complementar, foram observadas partículas de “dross” junto à superfície de desgaste em grande quantidade. Observou-se que a camada de reação entre a liga de Cobalto (T800) e a liga 55Al-Zn fundida ocorre preferencialmente com a solução sólida rica em cobalto (α), ou seja, não foi possível observar a formação de camada de reação entre as fases intermetálicas de Laves e a liga 55Al-Zn fundida. Isto pode levar a um fraco suporte da matriz de cobalto (α) às partículas de Laves, promovendo um destacamento de partes do substrato, que passam a participar do processo de desgaste abrasivo, conforme observado na figura 19.

Estes resultados confirmam os dados da literatura, de que está presente um mecanismo de degradação complexo e que leva ao desgaste prematuro dos componentes imersos em banhos de liga fundida 55Al-Zn [9, 43, 44].

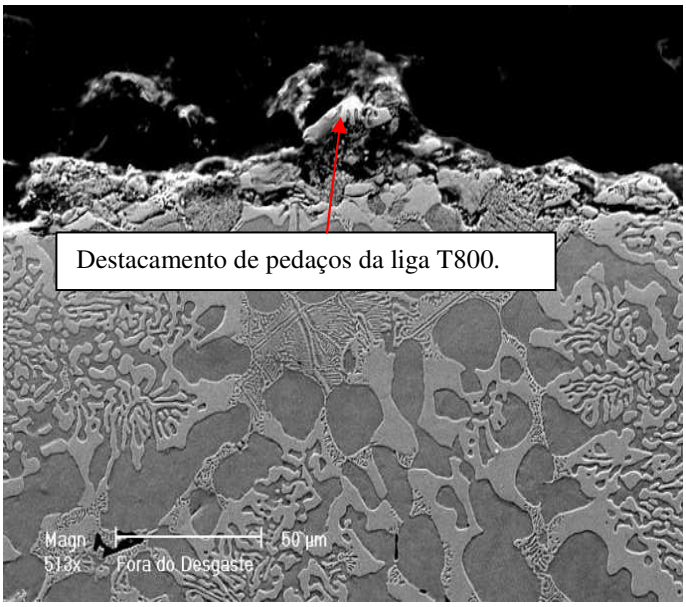


FIGURA 19 – SEÇÃO TRANSVERSAL DA MESMA BUCHA DA FIGURA ANTERIOR NA REGIÃO DE DESGASTE APÓS OPERAÇÃO DURANTE SETE DIAS.

4.3 EFEITO DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO

Pelas análises em microscópio ótico realizadas nas ligas fundidas no estado como fornecido, observa-se para a liga Stellite #12 uma estrutura dendrítica de solução sólida rica em cobalto (α) e um eutético de carbonetos metálicos. As análises detalhadas em microscópio eletrônico de varredura reforçam este resultado, confirmando a formação da microestrutura conforme previsões da literatura e evidenciando a presença de carbonetos de cromo e também de tungstênio [6, 36, 45, 46, 47].

A liga Tribaloy T800 apresentou a formação de uma microestrutura composta de solução sólida rica em Cobalto e fases intermetálicas topologicamente compactas, conhecidas como fases de Laves. A partir das análises em microscópio ótico e em MEV observa-se a microestrutura composta por solução sólida rica em cobalto com partículas grosseiras de fase Laves primárias, conforme descreve a literatura [6, 36, 45, 46, 47]. As microestruturas desenvolvidas para as ligas fundidas por centrifugação são apresentadas nas figuras 20 e 21.

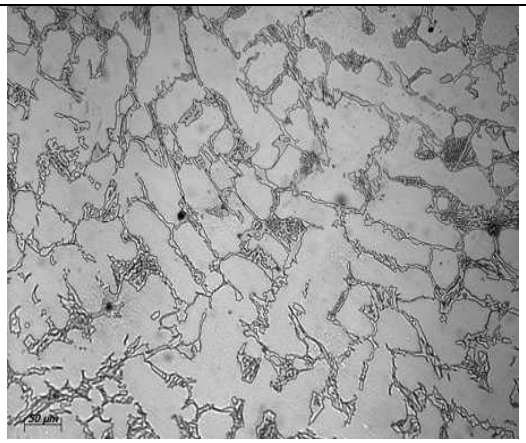
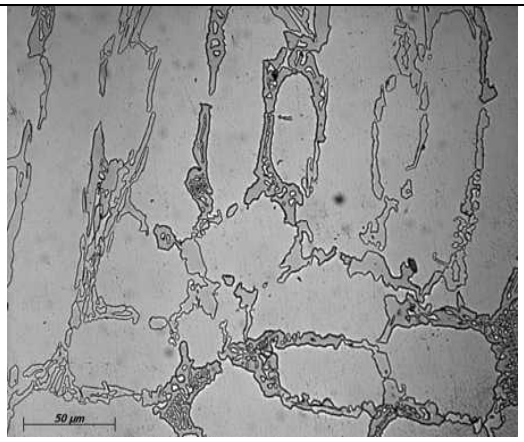
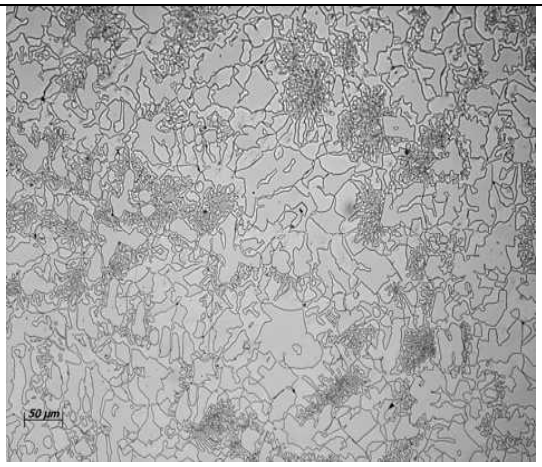
Stellite #12 – Como Fundida – 200x	Stellite #12 – Como Fundida – 500x
	
Tribaloy T800 – Como Fundida – 200x	Tribaloy T800 – Como Fundida – 500x
	

FIGURA 20 – MICROGRAFIAS DAS LIGAS COMERCIAIS STELLITE #12 E TRIBALOY T800 NA CONDIÇÃO COMO FABRICADA.

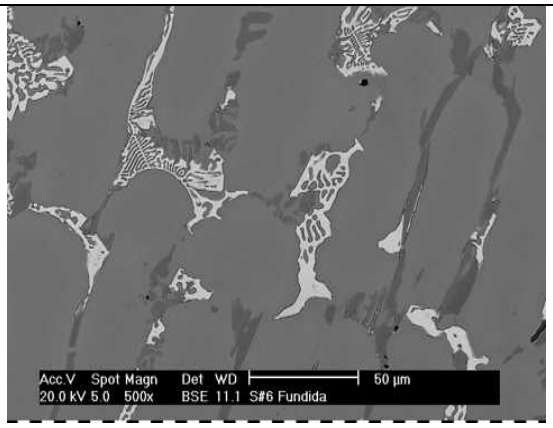
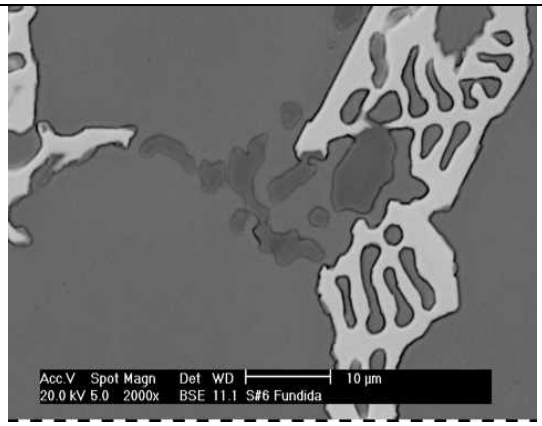
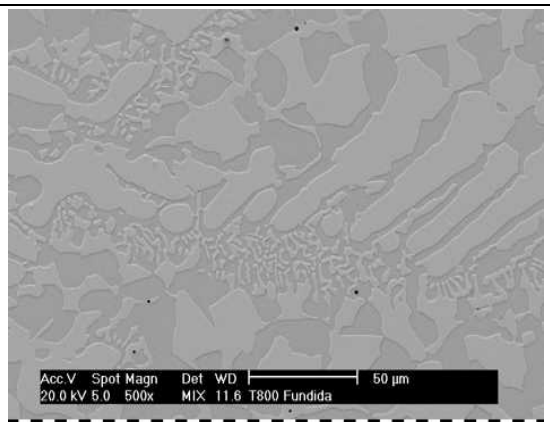
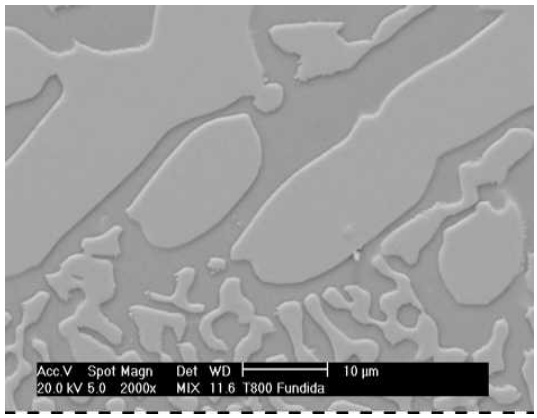
Stellite #12 – Como Fundida Elétrons Retroespalhados – 500x	Stellite #12 – Como Fundida Elétrons Retroespalhados – 2000x
	
T800 – Como Fundida Elétrons Retroespalhados – 500x	T800 – Como Fundida Elétrons Retroespalhados– 2000x
	

FIGURA 21 – FOTOMICROGRAFIAS DAS LIGAS CENTRIFUGADAS NA CONDIÇÃO COMO FABRICADO.

Os valores de dureza médios obtidos para as ligas Stellite #12 de 350 HV0,5 e de 625 HV0,5 para a liga T800 seguem as previsões da literatura [6]. Os valores de dureza apresentados são a média de 10 medições ao longo da seção transversal da amostra extraída da bucha fundida, figura 22.

A partir das análises de difração de raios-X realizadas para a liga Stellite #12 na condição como fundida, verificou-se a formação de carbonetos tipo M_7C_3 e $M_{23}C_6$ de cromo e M_6C com o tungstênio. Também foram identificados os carbonetos complexos $Co_3W_9C_4$, $Co_{25}Cr_{25}W_8C_2$ e fase sigma CrCo, confirmando a microestrutura observada por microscopia eletrônica de varredura e esperada para a composição química desta liga com elevados teores de Carbono, Cromo e Tungstênio, conforme tabela 2. Nestes

sistemas complexos de liga, os elementos Cobalto e Tugstênio podem substituir o elemento Cromo nos carbonetos, induzindo a formação de carbonetos complexos como o $Co_{25}Cr_{25}W_8C_2$, conforme verificado a partir do difratograma de raios-X , figura 23 [6, 36].

Para a liga Tribaloy T800 centrifugada, observou-se a formação da fase intermetálica de Laves CoMoSi. Além da fase Laves, foram identificadas outras fases intermetálicas Molibdênio-Cobalto-Silício ($MoSi_2$, Mo_5Si_3 e Co_2Si_3) e Cromo-Cobalto-Molibdênio-Silício ($Cr_{0,46}Mo_{0,40}Si_{0,14}$ e $Cr_{15}Co_9Si_3$), esperadas devido aos teores elevados de Molibdênio, Silício e Cromo presentes na liga, figura 24 [36].

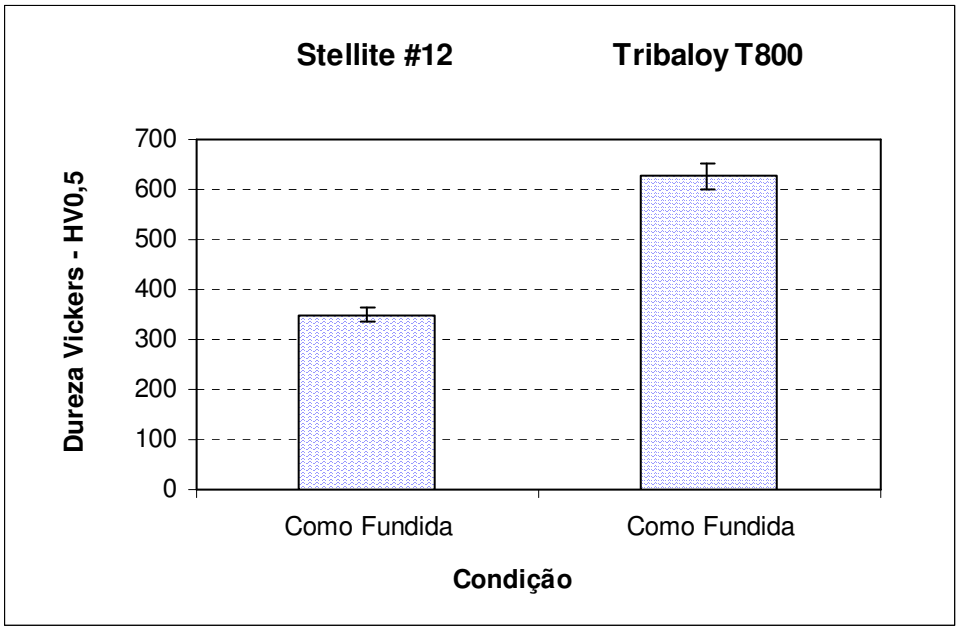


FIGURA 22 – DUREZA VICKERS ($HV_{0,5}$) PARA AS LIGAS COMERCIAIS NA CONDIÇÃO COMO FUNDIDAS.

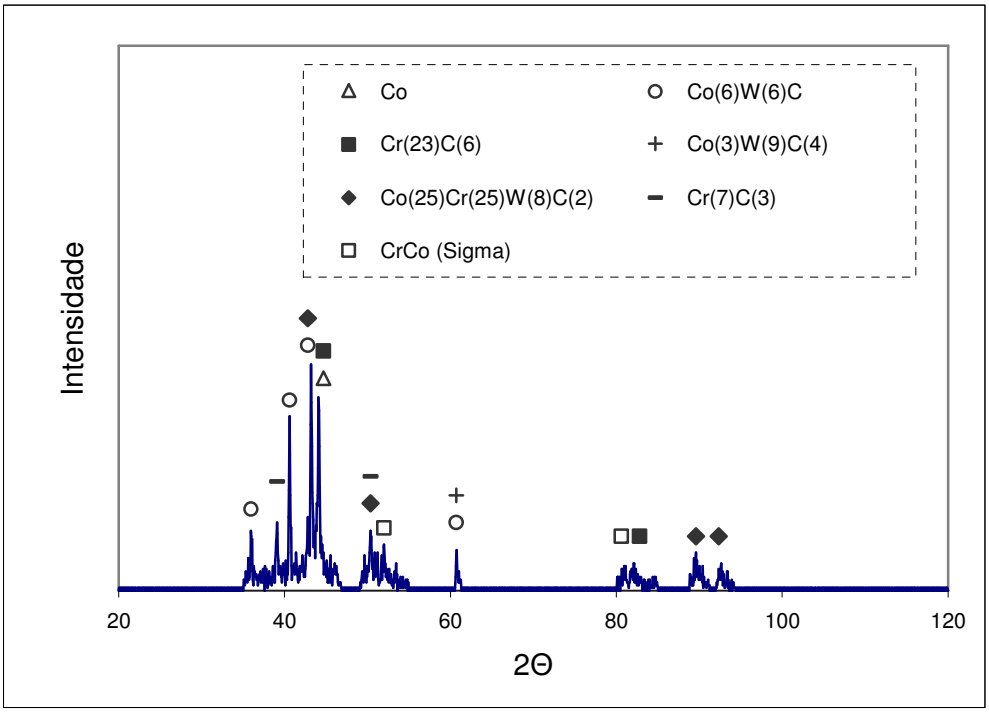


FIGURA 23 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X PARA A STELLITE #12 NO ESTADO COMO FUNDIDO.

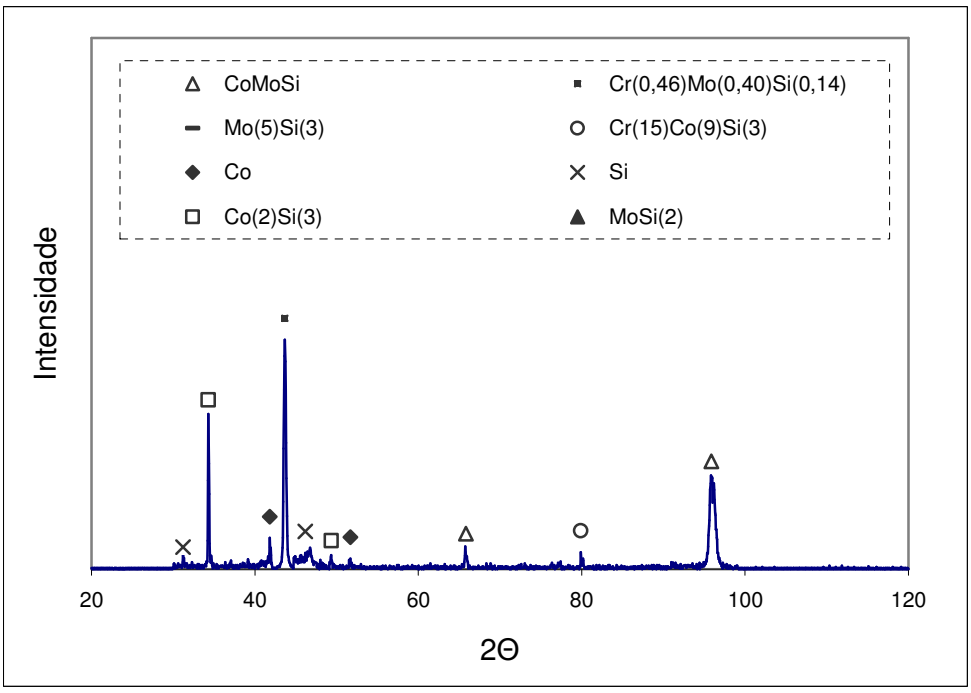


FIGURA 24 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X PARA A LIGA TRIBALOY T800 NO ESTADO COMO FUNDIDO.

As ligas depositadas por PTA foram analisadas preliminarmente quanto ao aspecto visual e não foram observadas trincas, porosidades ou outros defeitos de fabricação. A tabela 5 mostra os valores obtidos para a diluição nas ligas comerciais, mostrando valores que seguem as previsões da literatura [28, 30].

TABELA 5 – DILUIÇÃO DAS LIGAS SOBRE AÇO INOXIDÁVEL AISI 316L.

Liga	Espessura do Revestimento (mm)	Diluição %
Stellite #6	2,5	14,7
Tribaloy T800	3,0	9,5
Tribaloy T400	2,7	14,4

A partir das análises em microscópio ótico, observa-se para a liga Stellite #6 uma estrutura dendrítica de solução sólida rica em cobalto (α) e um eutético de carbonetos metálicos e cobalto (α) região interdendrítica. As análises detalhadas em microscópio eletrônico de varredura mostram as microestruturas desenvolvidas, bem como o efeito de refinamento conferido pelas mais acentuadas taxas de resfriamento desenvolvidas no processo de deposição por PTA, que está de acordo com as previsões da literatura [45, 48]. As estruturas dendríticas desenvolvidas na liga Stellite#6 depositadas desenvolveram um espaçamento de braços dendríticos quatro vezes menor em relação à liga fundida Stellite #12. Adicionalmente, o tipo de carboneto predominante foi o de Cromo com coloração escura e pequena quantidade de carbonetos de Tungstênio que aparecem como partículas claras nas imagens em MEV, conforme literatura [36].

A partir das análises em microscópio ótico para a liga T800 observa-se a formação de uma matriz refinada com partículas de fase Laves primárias, características de depósitos obtidos a partir de ligas da família Tribaloy [36]. Estas microestruturas são significativamente diferentes daquelas obtidas para a liga Tribaloy T800 fundida. As análises em MEV permitiram observar as fases Laves primárias em maior magnificação e também revelaram que a matriz é composta por uma região eutética lamelar correspondente a uma solução sólida rica em cobalto (α) e fase de Laves (rica em Molibdênio e Silício).

Observou-se que a diferença mais significativa entre as ligas T800 e T400 está na fração volumétrica da fase de Laves primária. A liga T800 apresenta maior fração de

fase Laves primária em detrimento do eutético e também devido ao teor mais elevado de Cromo, já a T400 apresenta microestrutura predominantemente eutética. Estas microestruturas formadas seguem as previsões da literatura, figuras 25 e 26 [9, 36].

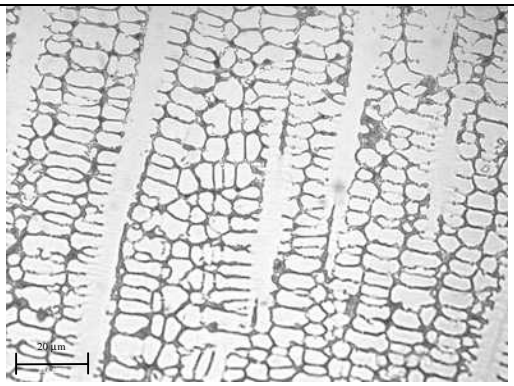
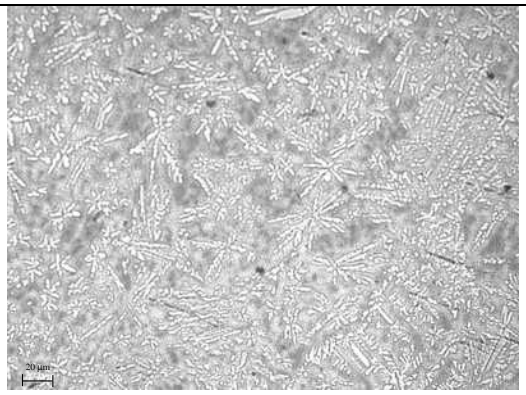
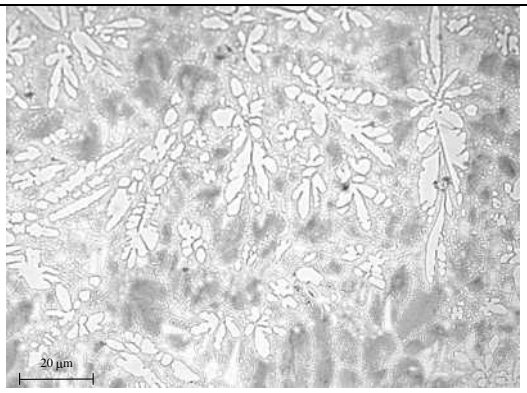
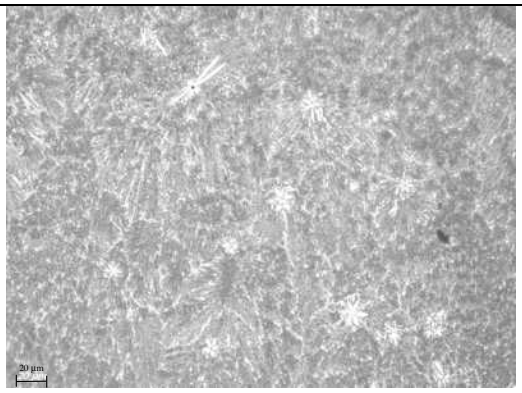
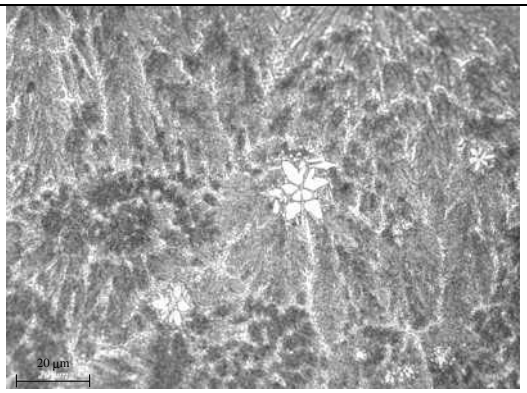
Stellite #6 – Como depositado – 200x	Stellite #6 – Como depositado – 500x
	
T800 – Como depositado – 200x	T800 – Como depositado – 500x
	
T400 – Como depositado – 200x	T400 – Como depositado – 500x
	

FIGURA 25 – MICROGRAFIAS DAS LIGAS COMERCIAIS STELLITE #6, TRIBALOY T800 E T400 NA CONDIÇÃO COMO DEPOSITADA.

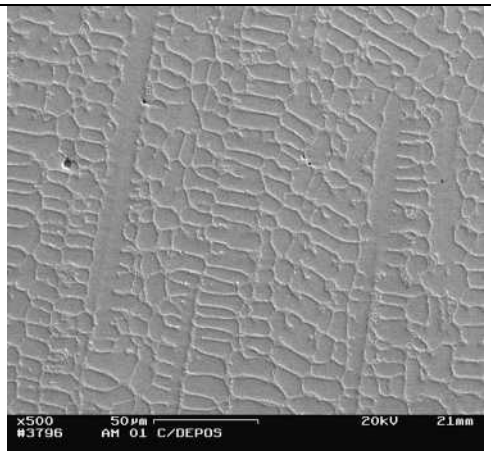
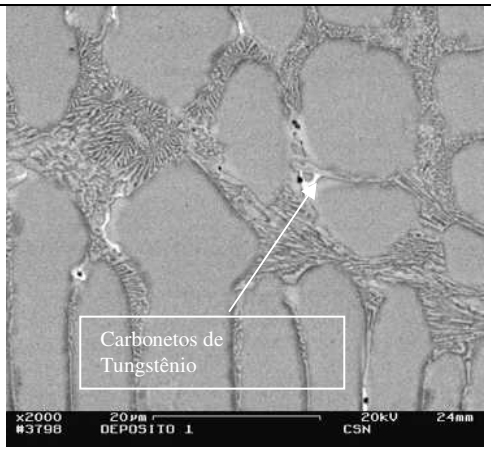
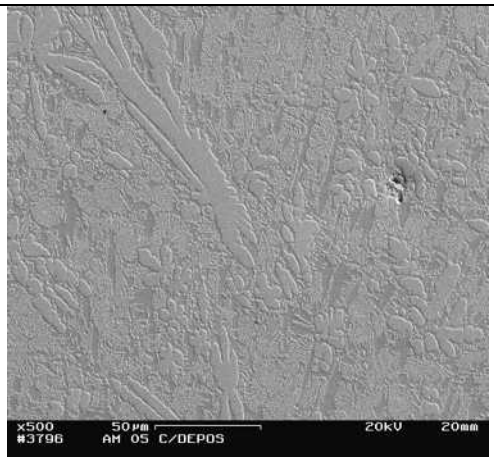
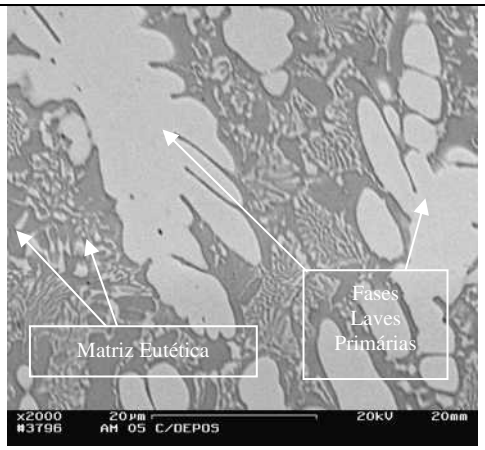
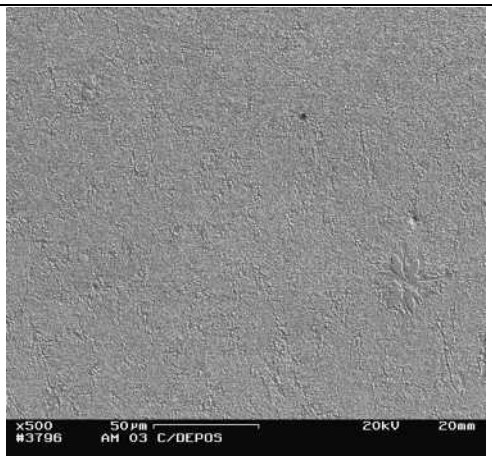
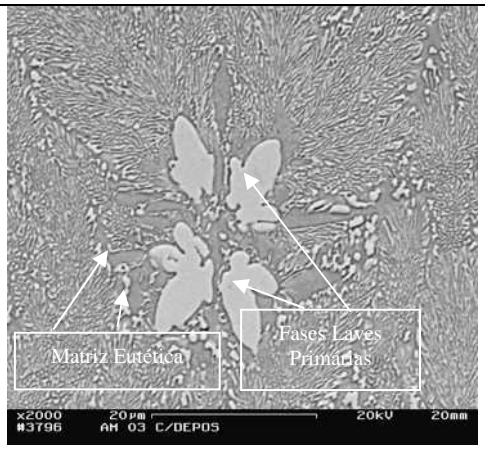
Stellite #6 – Como Depositado Elétrons Secundários – 500x	Stellite #6 – Como Depositado Elétrons Retroespalhados – 2000x
	
T800 – Como Depositado Elétrons Secundários – 500x	T800 – Como Depositado Elétrons Retroespalhados– 2000x
	
T400 – Como Depositado Elétrons Secundários – 500x	T400 – Como Depositado Elétrons Retroespalhados– 2000x
	

FIGURA 26 – FOTOMICROGRAFIAS DESENVOLVIDAS NA CONDIÇÃO COMO DEPOSITADA PARA AS LIGAS COMERCIAIS TESTADAS.

A homogeneidade dos depósitos obtidos por PTA pode ser confirmada pela uniformidade dos perfis de dureza, conforme figura 27. A maior dureza medida nos depósitos das ligas da família Tribaloy em relação às ligas Stellite está associada à alta fração de fase de Laves de elevada dureza, como mostra a similaridade dos perfis de dureza para as ligas T800 e T400. Os valores de dureza médios medidos para as ligas Stellite #6 de 350 $HV_{0,5}$ e de 650 $HV_{0,5}$ para as ligas T800 e T400 seguem as previsões da literatura [6, 32, 36].

De forma geral, espera-se que o efeito de refinamento obtido para as microestruturas formadas a partir da deposição por PTA reflita em superior desempenho frente ao desgaste, quando comparadas às ligas fundidas por centrifugação. Este efeito poderá ser verificado pela comparação da liga T800 obtida a partir dos dois processos de fabricação. O potencial efeito de refinamento da microestrutura dos revestimentos por PTA deverá refletir em um desempenho superior em desgaste quando comparadas as mesmas composições químicas obtidas pelos processos distintos.

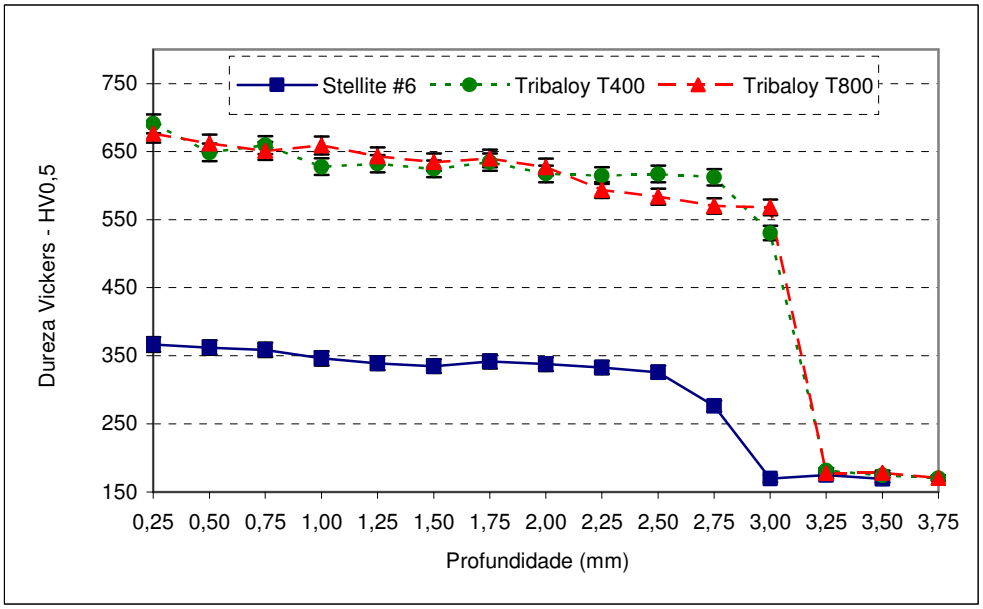


FIGURA 27 – PERFIS DE DUREZA VICKERS ($HV_{0,5}$) ENCONTRADOS PARA AS LIGAS COMERCIAIS NA CONDIÇÃO COMO DEPOSITADO.

As análises de difração de raios-X associados à análise microestrutural realizada para a liga Stellite #6 mostraram a formação predominante de carbonetos de Cromo tipo $M_{23}C_6$ ($Cr_{23}C_6$) e pequena quantidade de carboneto de tungstênio e Silício M_2C (W_2C) e MC (SiC) para a liga na condição como depositada, resultado coerente com os dados da literatura, figura 28 [6, 7, 32, 36]. Esta liga apresenta menor complexidade de composição química e, teores menores de Tungstênio e Carbono, alteraram significativamente as fases formadas, quando comparada à Stellite #12.

A análise do difratograma da liga Tribaloy T800 mostra a formação das fases Laves CoMoSi e Co_3Mo_2Si, sendo esta última formada na liga depositada e não observada na liga fundida. Alguns outros intermetálicos Cobalto-Cromo-Molibdênio-Silicio ($MoSi_2$, Mo_5Si_3, Co_2Mo_3 e $Cr_{15}Co_9Si_6$) se formaram em função do elevado teor de elementos de liga presentes, figura 29.

Verificou-se na liga T400 a formação das fases Laves CoMoSi e Co_3Mo_2Si, além de outros intermetálicos Cobalto-Cromo-Molibdênio-Silicio (Co_2Si, CrSi, Co_2Mo_3 e $Cr_{15}Co_9Si_6$), figura 30.

As fases intermetálicas observadas ditam a elevada dureza desenvolvida nestas ligas. Os resultados das fases desenvolvidas nas ligas depositadas é coerente com a composição química apresentada na tabela 2 e seguem as previsões da literatura [6].

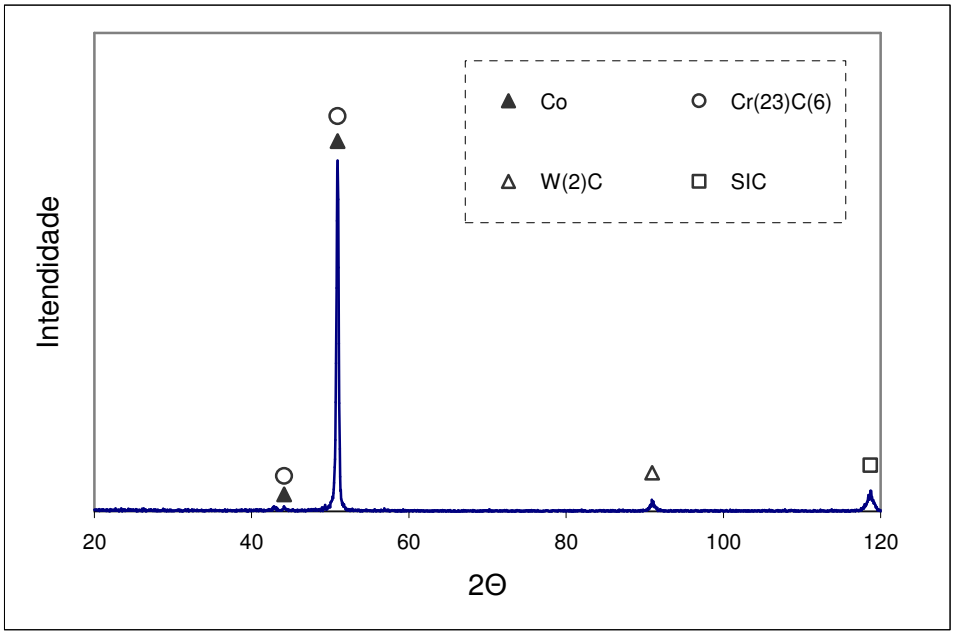


FIGURA 28 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X OBTIDO PARA A LIGA STELLITE #6 NO ESTADO COMO DEPOSITADO.

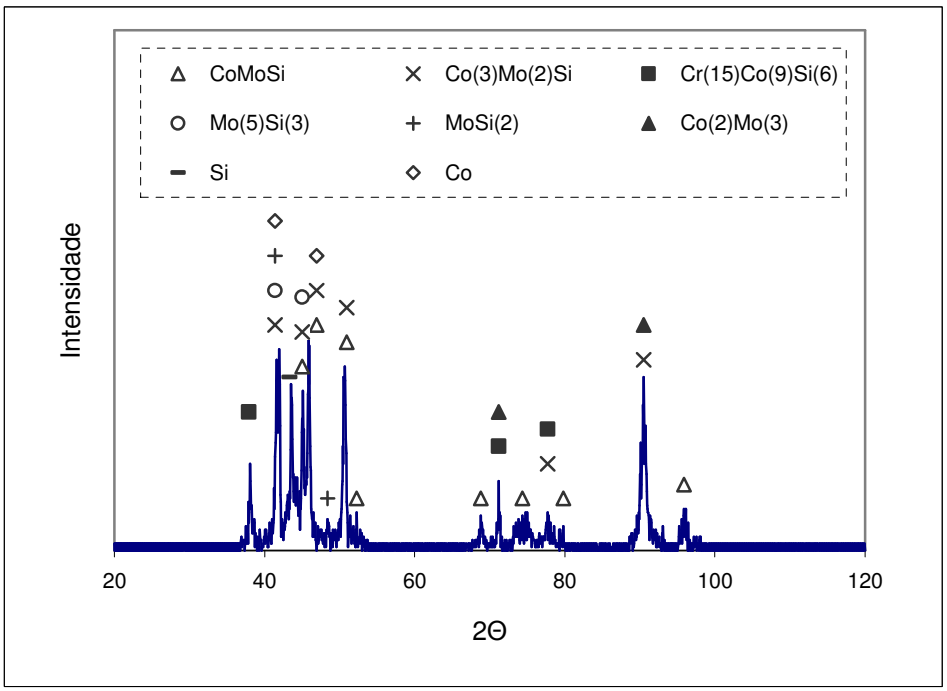


FIGURA 29 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X OBTIDO PARA A LIGA TRIBALOY T800 NO ESTADO COMO DEPOSITADO.

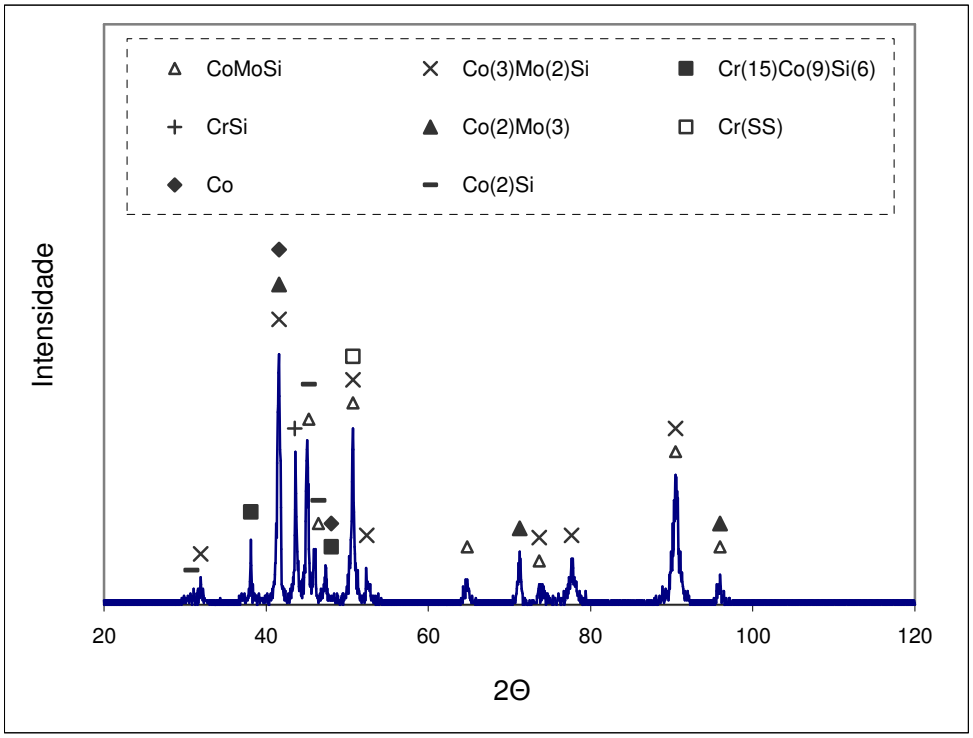


FIGURA 30 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X OBTIDO PARA A LIGA TRIBALOY T400 NO ESTADO COMO DEPOSITADO.

4.4 EFEITO DA TEMPERATURA

A análise do efeito da temperatura sobre as ligas estudadas inicia-se pela caracterização microestrutural, de dureza e análises de difração de raios-X para as ligas Stellite #12 e Tribaloy T800 fundidas e, em seguida, para as ligas Stellite #6, Tribaloy T800 e Tribaloy T400 depositadas. Em seguida, apresenta-se o resultado do desempenho no ensaio de desgaste pino sobre disco, primeiramente agrupando as ligas Stellite e, logo após, as ligas Tribaloy. Este agrupamento auxilia a interpretação dos resultados, já que no primeiro grupo são apresentadas as ligas resistentes ao desgaste com carbonetos (Stellites) e, logo após, as ligas resistentes ao desgaste endurecidas pelas fases intermetálicas de Laves (Tribaloys). Finalmente, são apresentados os resultados de desempenho para todas as ligas estudadas, independente do sistema de endurecimento em questão.

4.4.1 Ligas Fundidas expostas à 600ºC

Alterações microestruturais em função da temperatura podem ser esperadas uma vez que ligas com estruturas de solidificação podem apresentar soluções sólidas saturadas, principalmente junto aos contornos e braços dendríticos [45]. Não foram observadas alterações microestruturais por microscopia ótica em relação à condição como fundida na liga Stellite #12 como, por exemplo, na forma de precipitações no interior das dendritas após exposição das ligas à temperatura de 600^0C em tempo de até 168h. As micrografias da liga Stellite #12 exposta a 600ºC são apresentadas nas figuras 31 e 32.

Observa-se que a exposição a 600ºC resulta em incremento da dureza em 15% (50HV), já a partir do tempo de 6h, mantendo a dureza até o maior tempo de exposição (168h). Este resultado indica a presença de um mecanismo de elevação na dureza baseado na precipitação de carbonetos a partir de soluções sólidas e que pode ainda estar associado a alterações na composição dos carbonetos presentes [7, 8, 45]. A figura 33 mostra a evolução da dureza em teste de exposição à 600ºC por até 168h.

Análises por difração de raios-X confirmaram que a elevação da dureza ocorrida na liga Stellite #12 após exposição a 600ºC foi consequência da formação de carbonetos. São apresentados dois difratogramas, sendo o inferior a referência do estado como fabricado e o superior refere-se à liga exposta à 600ºC durante 168h, figura 34. Os resultados revelaram a formação de carboneto Co_6W_6C, identificado pelo aparecimento de novos picos no difratograma, bem como pela mais elevada intensidade de alguns picos observados no estado como fabricado. Este resultado mostra que a liga apresenta instabilidade térmica microestrutural e comprova a demanda pelo desenvolvimento de ligas com maior estabilidade para a aplicação em estudo, ou seja, banhos de galvanização com liga 55Al-Zn que operam a 600ºC.

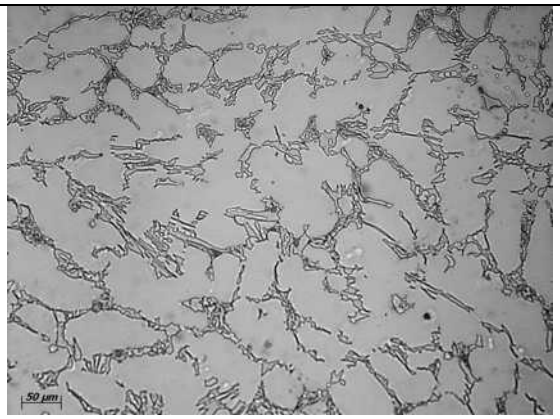
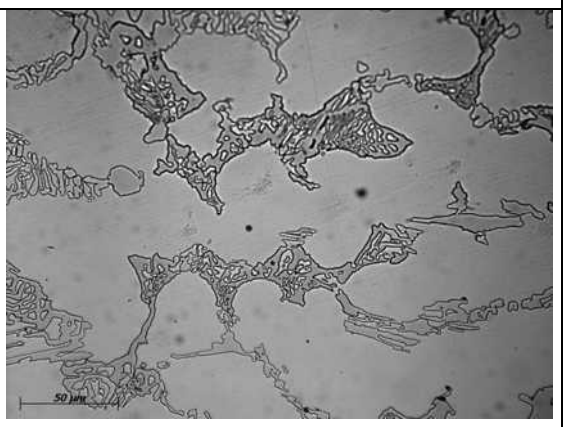
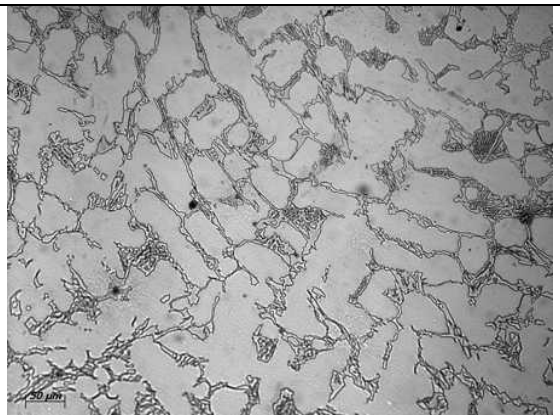
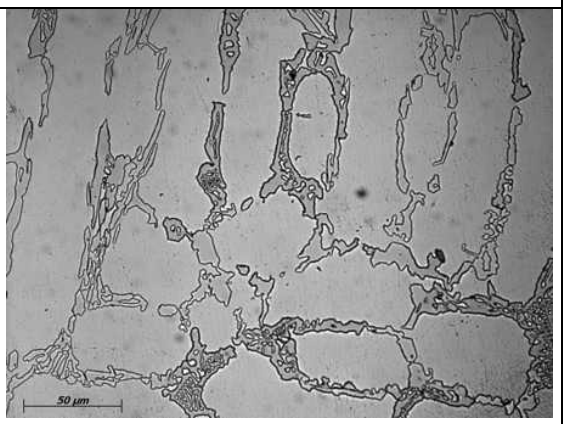
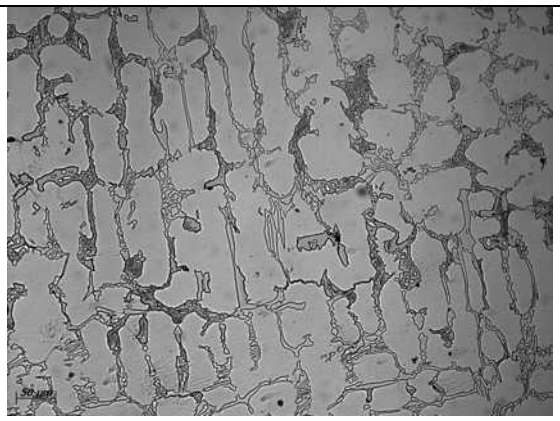
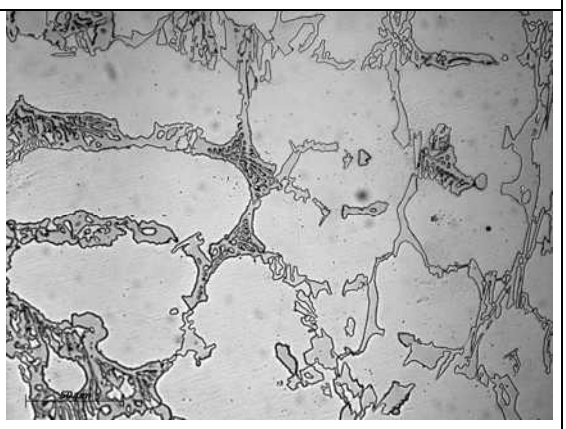
	Stellite #12 – Temperatura: 600ºC - 200x	Stellite #12 – Temperatura: 600ºC - 500x
6 horas		
30 horas		
168 horas		

FIGURA 31 – MICROGRAFIAS DA LIGA COMERCIAL STELLITE #12 FUNDIDA EXPOSTA À 600ºC.

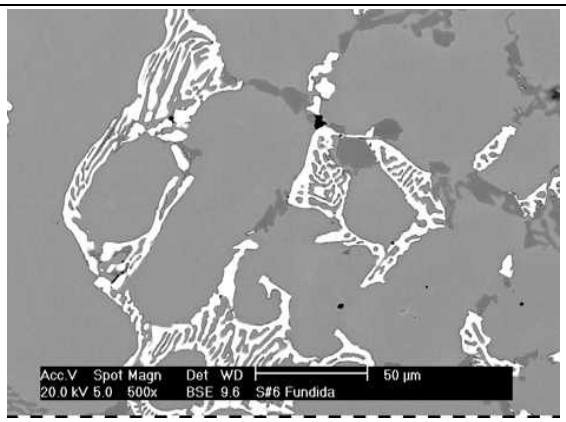
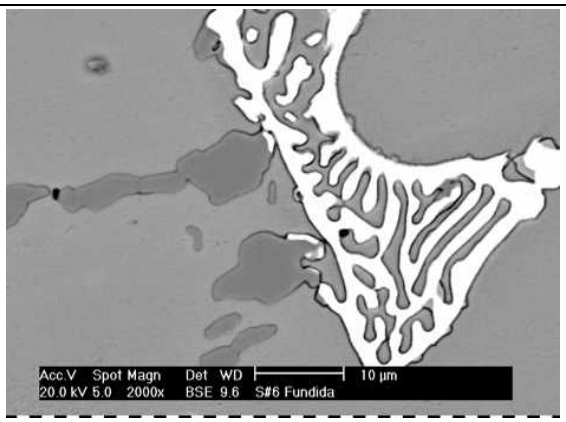
Stellite #6 – 600ºC / 168h - Elétrons Retroespalhados – 500x	Stellite #6 – 600ºC / 168h - Elétrons Retroespalhados– 2000x
	

FIGURA 32 – FOTOMICROGRAFIAS DA LIGA COMERCIAL STELLITE #12 FUNDIDA APÓS EXPOSIÇÃO À TEMPERATURA DE 600ºC DURANTE 168h.

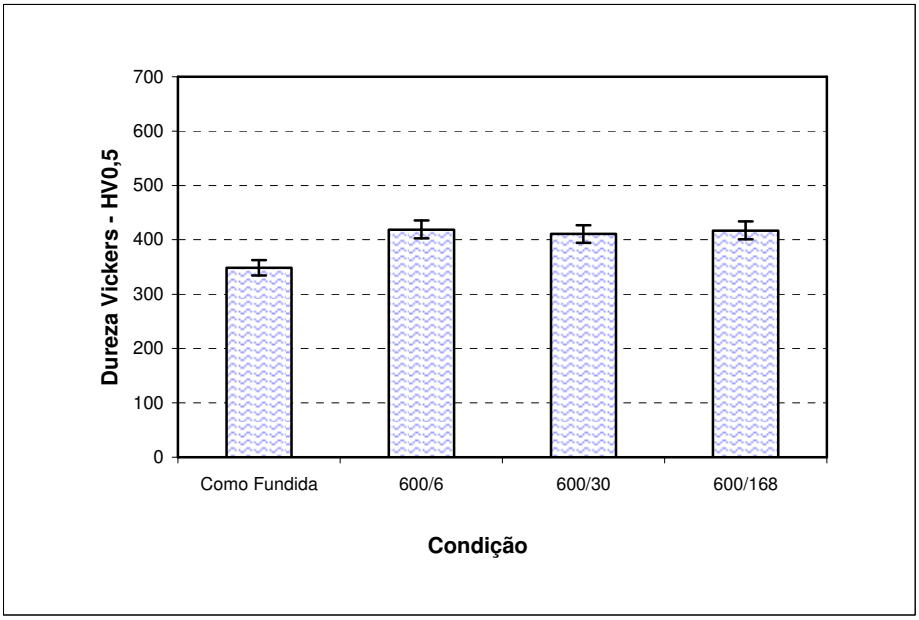


FIGURA 33 – DUREZA VICKERS ($HV_{0,5}$) PARA A LIGA STELLITE #12 FUNDIDA E EXPOSTA À TEMPERATURA DE 600ºC.

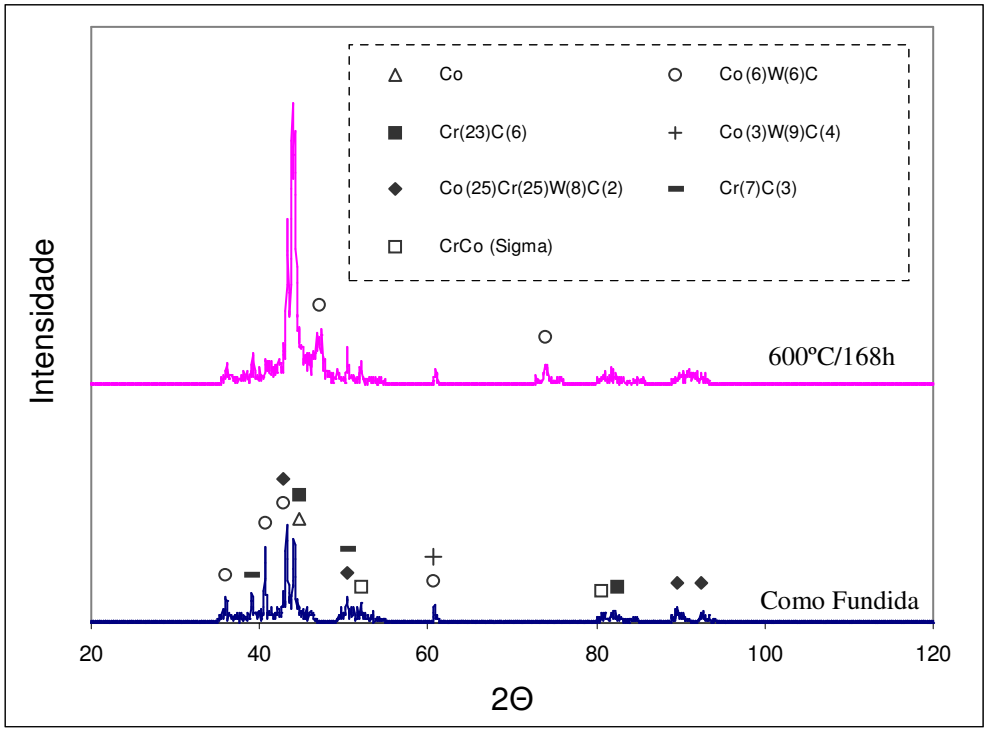


FIGURA 34 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X OBTIDO PARA A LIGA STELLITE #12 NO ESTADO COMO FUNDIDO E APÓS EXPOSIÇÃO À 600ºC DURANTE 168h.

A partir das análises realizadas por microscopia Ótica e Eletrônica de Varredura, observou-se que a liga T800 fundida exposta à temperatura de 600ºC não apresentou precipitados ou mesmo alterações significativas na morfologia das fases intermetálicas para os tempos testados, figuras 35 e 36.

A liga Tribaloy T800 apresentou a manutenção da dureza com a exposição à 600ºC para tempos de até 168h, indicando a estabilidade para esta propriedade, figura 37. A pequena elevação observada encontra-se dentro do desvio padrão obtido para o ensaio de dureza e, desta forma, a dureza pode ser considerada constante. Conforme a literatura, a liga T800 apresenta maior estabilidade termodinâmica quando comparada às ligas Stellite endurecidas por carbonetos devido à estabilidade termodinâmica das fases Laves [6, 36].

As análises de difração de raios-X mostram que houve formação da fase CoMoSi e também o aparecimento das fases Silício, Co_2Si_3, Co_7Mo_6, $Cr_{15}Co_9Si_3$ com os elementos Cobalto-Cromo-Molibdênio-Silício durante a exposição à 600ºC, além de

intensa modificação na intensidade de alguns picos já existentes no estado como fabricado. Isto indica que, apesar da estabilidade de dureza e da microestrutura, esta liga apresenta instabilidade verificada pela formação de fases importantes, figura 38.

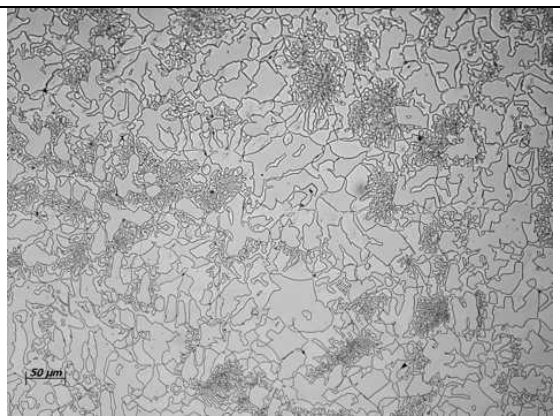
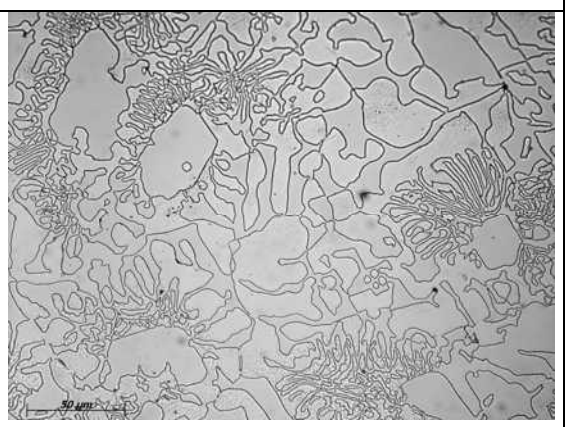
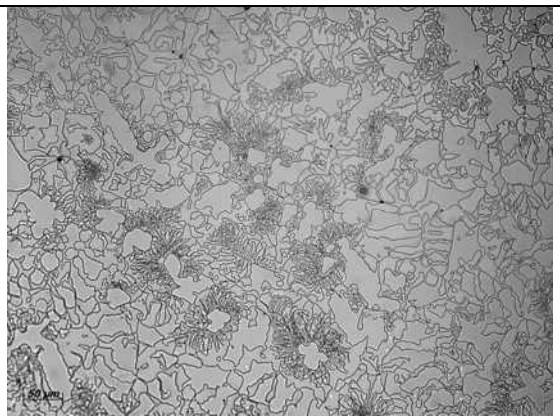
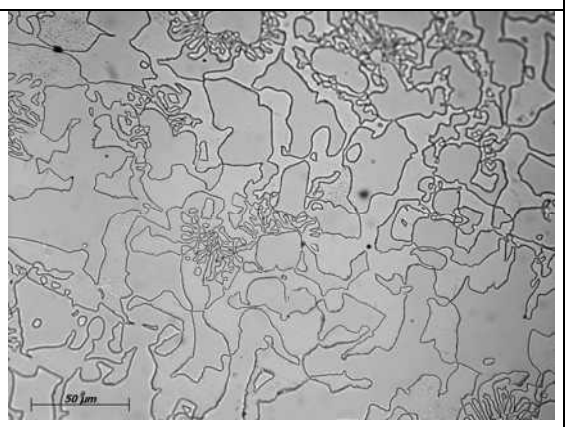
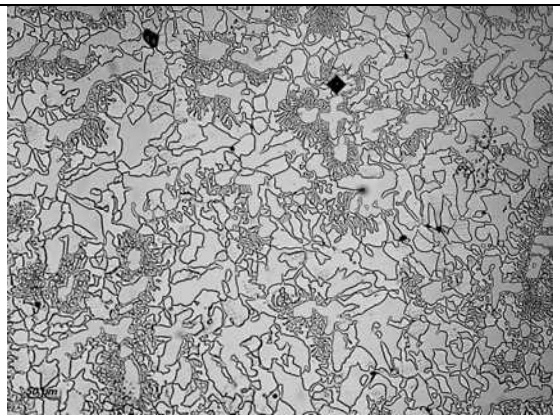
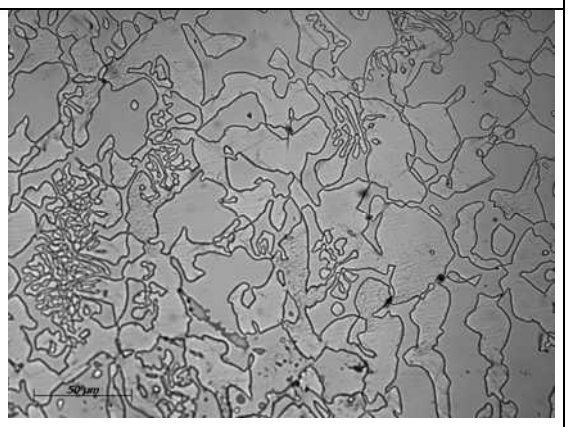
	Tribaloy T800 – Temperatura: 600ºC - 200x	Tribaloy T800 – Temperatura: 600ºC - 500x
6 horas		
30 horas		
168 horas		

FIGURA 35 – MICROGRAFIAS DA LIGA COMERCIAL TRIBALOY T800 FUNDIDA EXPOSTA À TEMPERATURA DE 600ºC.

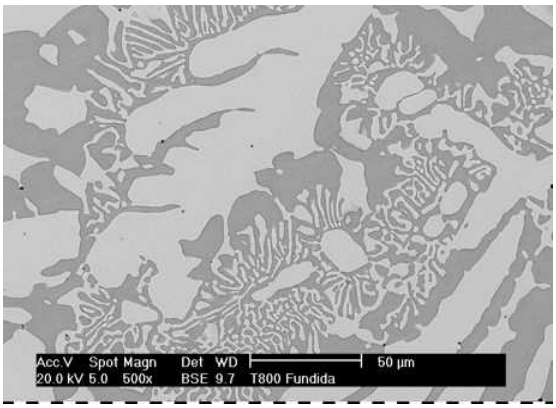
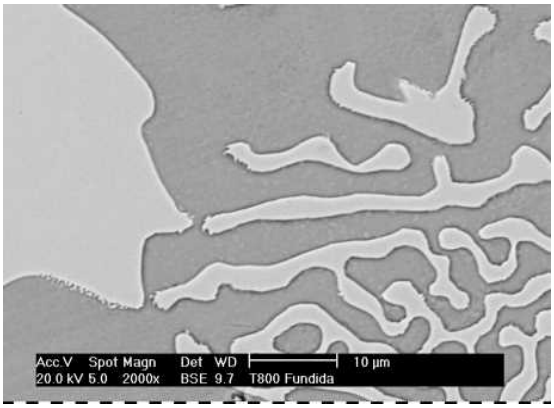
Tribaloy T800 – 600ºC / 168h - Elétrons Retroespalhados– 500x	Tribaloy T800 – 600ºC / 168h - Elétrons Retroespalhados– 2000x
	

FIGURA 36 – FOTOMICROGRAFIAS DA LIGA COMERCIAL TRIBALOY T800 FUNDIDA APÓS EXPOSIÇÃO À TEMPERATURA DE 600ºC DURANTE 168h.

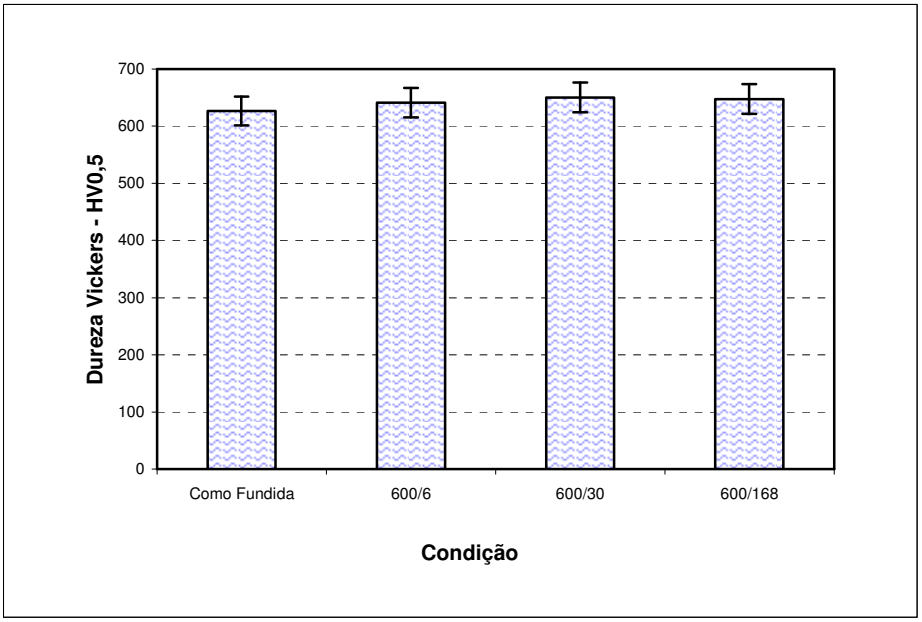


FIGURA 37 – RESULTADOS DA DUREZA VICKERS ($HV_{0,5}$) PARA A LIGA TRIBALOY T800 FUNDIDA E EXPOSTA À TEMPERATURA DE 600ºC.

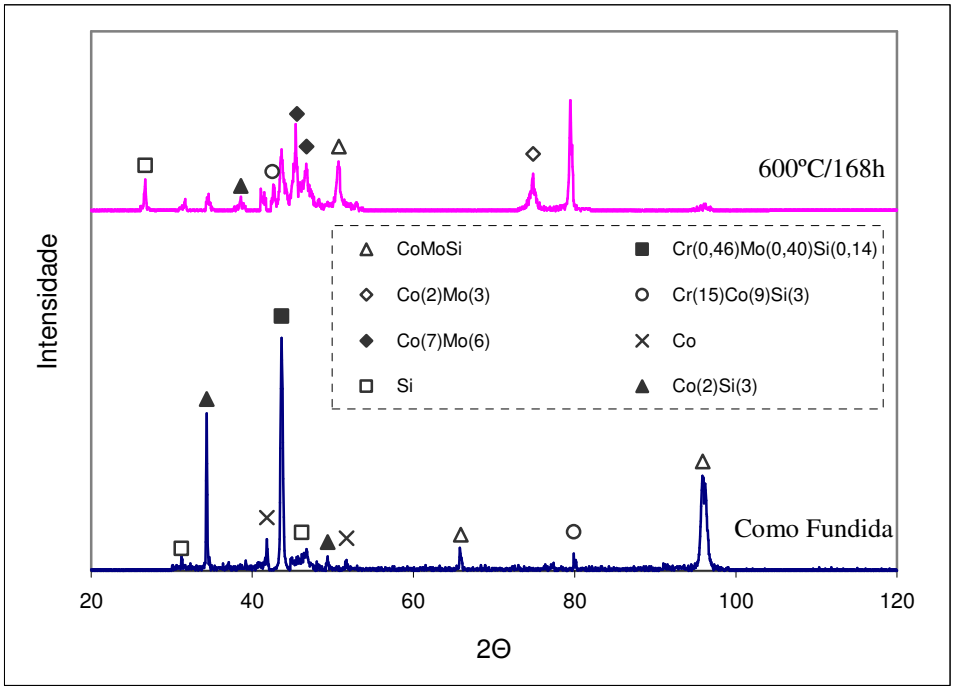


FIGURA 38 – ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X ENCONTRADOS PARA A LIGA TRIBALOY T800 FUNDIDA E EXPOSTA À TEMPERATURA DE 600ºC POR 168h.

4.4.2 Ligas depositadas expostas às temperaturas de 600ºC

De forma similar ao resultado da liga Stellite #12 fundida, não foram verificadas alterações microestruturais no interior das dendritas após exposição à 600^0C em tempo de até 168h para a liga Stellite #6, comparativamente à condição como depositada. Por outro lado, verificou-se que as regiões interdendríticas apresentam destaque na microscopia ótica (fase preta) em relação ao estado como depositado, o que sugere que a temperatura leva a um aumento da fração volumétrica de carbonetos. Isto indica que para a liga Stellite #6, pelas mais elevadas taxas de resfriamento desenvolvidas no processo de deposição por PTA (observadas pela microestrutura mais refinada), o processo de deposição pode promover um maior volume de solução sólida em relação às ligas obtidas por fundição.

Conforme literatura, a liga Stellite #6 submetida à temperatura de 600ºC durante 60 horas apresentou um aumento na perda de massa em teste de abrasão a seco (DSAT Dry Sand Abrasion Tester) comportamento atribuído pelos autores a alterações microestruturais decorrentes da precipitação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ sendo esta precipitação acompanhada pela elevação da dureza nesta liga [46, 48, 49, 50].

As figuras 39 e 40 apresentam as microestruturas típicas observadas em microscópio ótico e MEV respectivamente, para a temperatura de 600ºC.

Os ensaios de dureza Vickers revelaram a elevação da dureza após exposição a 600ºC sugerindo a formação de carbonetos $M_{23}C_6$ que promovem a elevação da dureza na liga Stellite #6, conforme menciona a literatura [46, 48, 49]. Verificou-se ainda que a elevação da dureza desenvolvida na liga Stellite #6 depositada foi superior à liga fundida Stellite #12, reforçando a ocorrência de formação de fases com maior teor de elementos em solução sólida. Observou-se que a exposição a 600ºC resulta em incremento de dureza de até 30% (100HV) para o maior tempo de exposição (168h), figura 41.

A análise dos difratogramas apresenta apenas um leve incremento na intensidade referente ao pico de identificação do carboneto de Cromo $Cr_{23}C_6$, que reforça as informações da literatura quanto à possibilidade de aumento da fração volumétrica desta fase, pela precipitação a partir de soluções sólidas, figura 42.

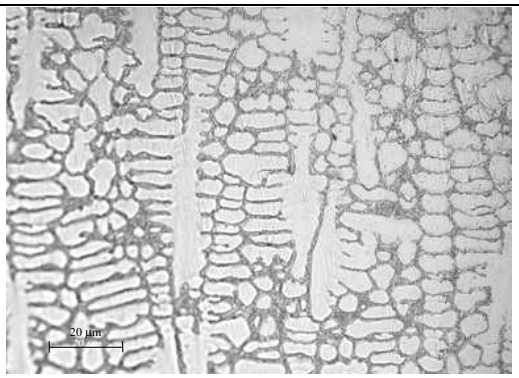
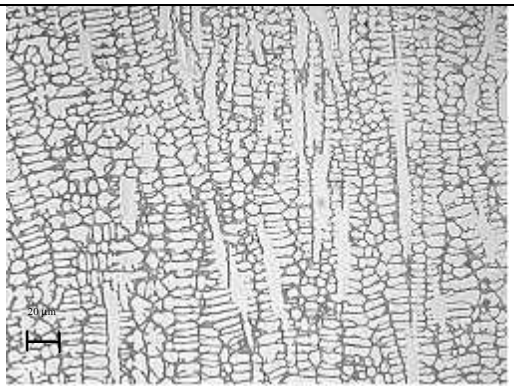
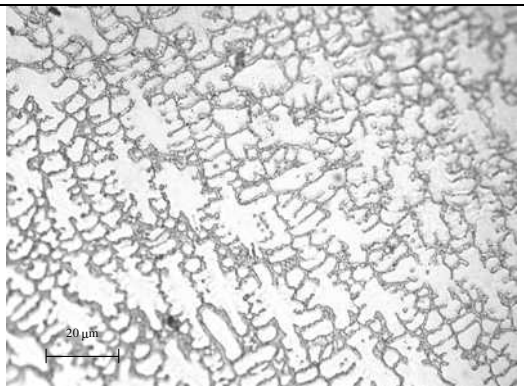
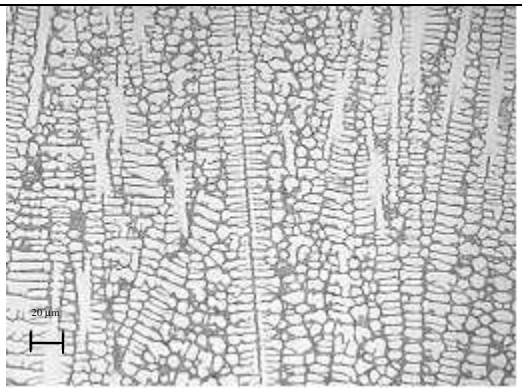
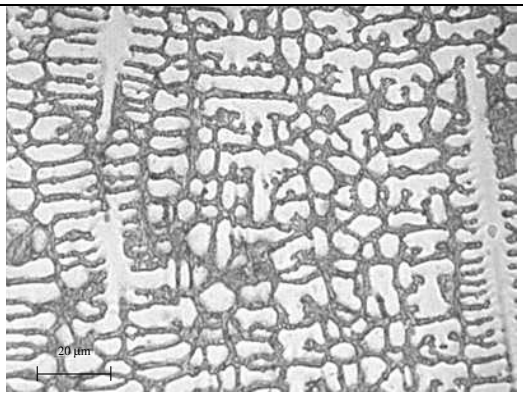
	Stellite #6 – Temperatura: 600ºC - 200x	Stellite #6 – Temperatura: 600ºC - 500x
6 horas		
30 horas		
168 horas		

FIGURA 39 – MICROGRAFIAS DA LIGA COMERCIAL STELLITE #6 DEPOSITADA EXPOSTA À TEMPERATURA DE 600ºC.

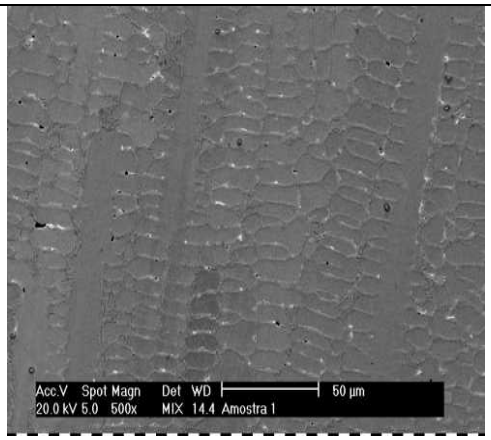
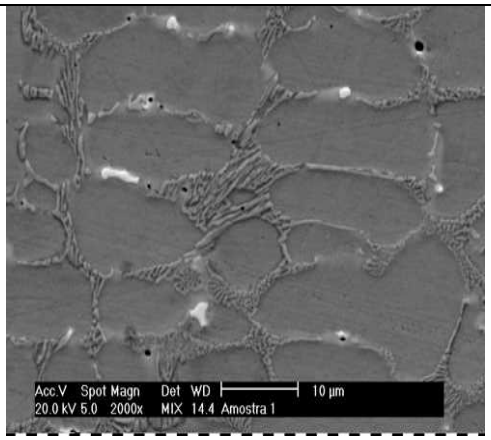
Stellite #6 – 600ºC / 168h - Elétrons Retroespalhados – 500x	Stellite #6 – 600ºC / 168h - Elétrons Retroespalhados – 2000x
	

FIGURA 40 – FOTOMICROGRAFIAS DA LIGA COMERCIAL STELLITE #6 DEPOSITADA APÓS EXPOSIÇÃO À TEMPERATURA DE 600ºC DURANTE 168h.

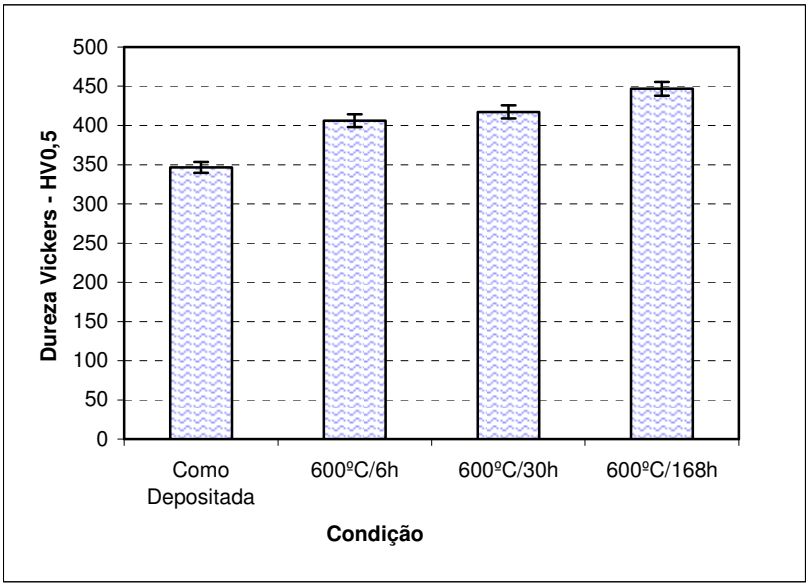


FIGURA 41 – DUREZA VICKERS ($HV_{0,5}$) DA LIGA STELLITE #6 DEPOSITADA E EXPOSTA À TEMPERATURA DE 600ºC.

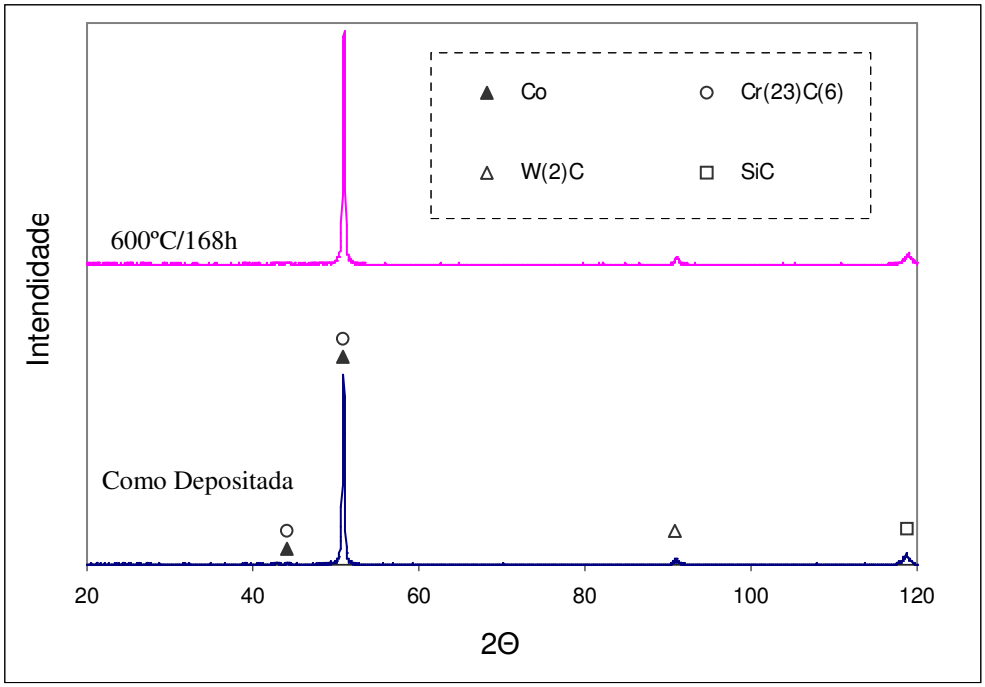


FIGURA 42 – ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X ENCONTRADOS PARA A LIGA STELLITE #6 DEPOSITADA E EXPOSTA À TEMPERATURA DE 600ºC.

Da mesma forma como observado para a liga T800 fundida, a liga T800 depositada exposta à temperatura de 600ºC não apresentou alterações significativas na morfologia das fases intermetálicas para os tempos testados a partir das análises realizadas por microscopia ótica. Em adição, as micrografias em MEV confirmam a manutenção da estrutura observada na condição como depositada com fases intermetálicas primárias de Laves e estrutura lamelar eutética, figuras 43 e 44. Conforme discutido anteriormente, as ligas T800 apresentam grande estabilidade termodinâmica de suas estruturas desenvolvidas, formadas por elevada fração de fases Laves primárias [6, 32, 36].

É importante verificar que as variações de dureza aparentemente não acompanham a análise microestrutural, com o pico de dureza medido para o tempo mais longo (168h) a 600ºC, figura 45. Isto sugere a possibilidade de ocorrência de outras alterações não observadas nas análises realizadas, como finas precipitações a partir de soluções sólidas em cobalto [46].

As análises de difração de raios-X mostraram grande estabilidade para a liga Tribaloy T800. A análise dos resultados obtidos no estado como depositado e após exposição à 600ºC mostram leve variação na intensidade e a ausência de novos picos de difração, o que indica uma importante estabilidade das fases, figura 46.

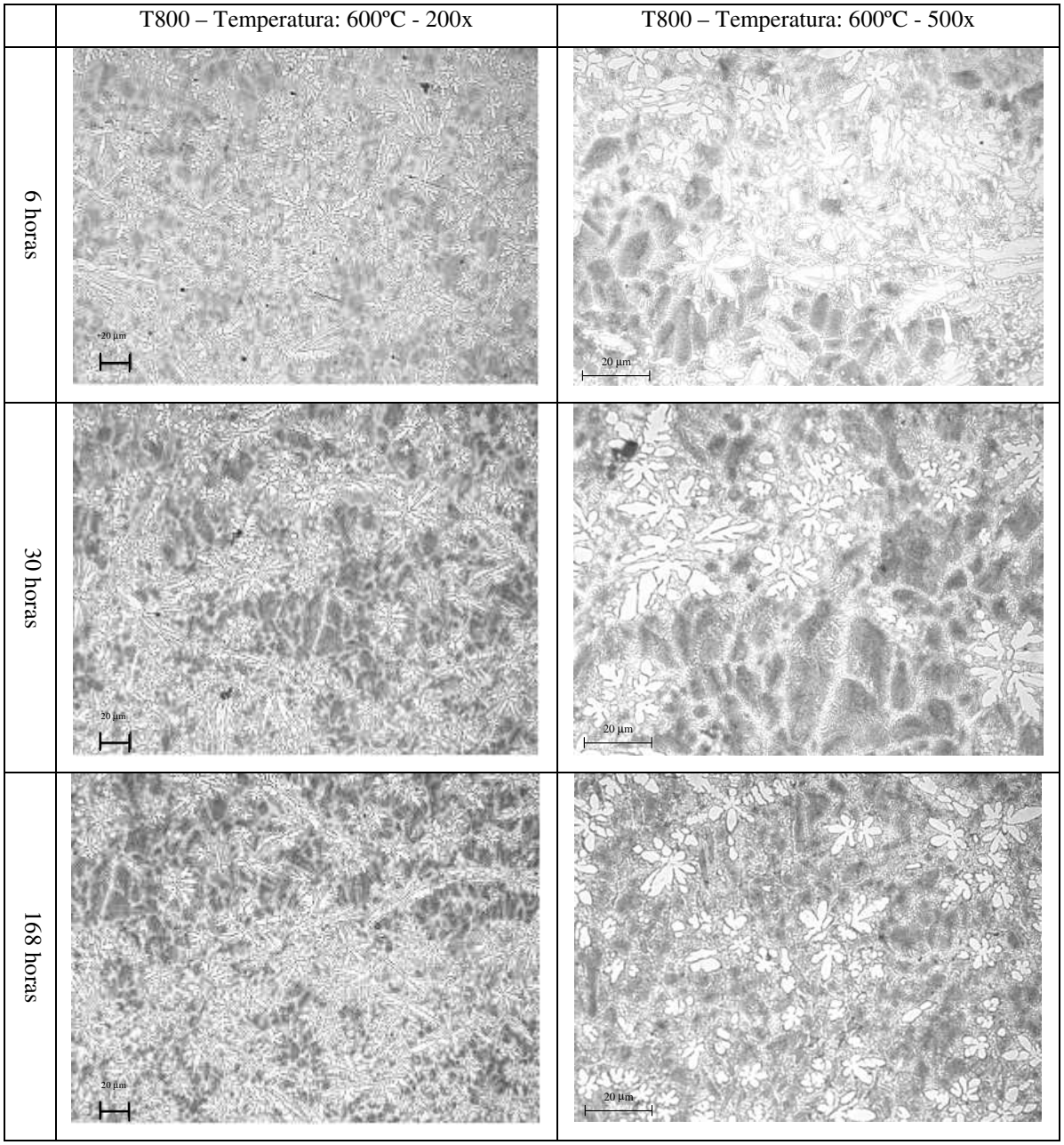


FIGURA 43 – MICROGRAFIAS DA LIGA COMERCIAL TRIBALOY T800 DEPOSITADA E EXPOSTA À TEMPERATURA DE 600ºC.

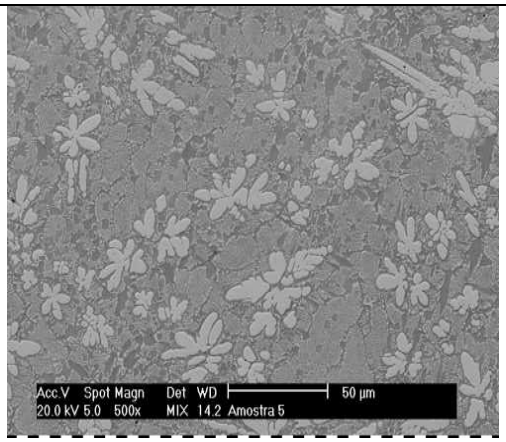
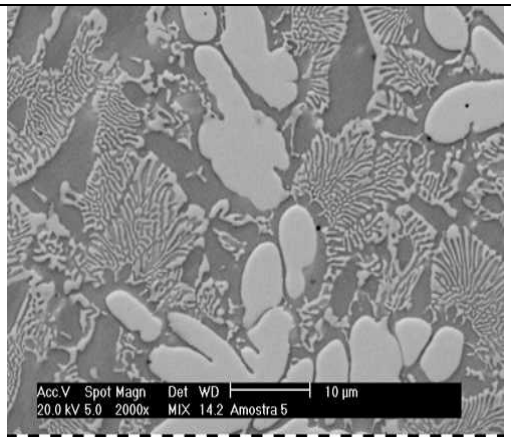
T800 – 600ºC / 168h - Elétrons Retroespalhados – 500x	T800 – 600ºC /168h - Elétrons Retroespalhados – 2000x
	

FIGURA 44 – FOTOMICROGRAFIAS DA LIGA COMERCIAL TRIBALOY T800 DEPOSITADA E APÓS EXPOSIÇÃO À TEMPERATURA DE 600ºC DURANTE 168h.

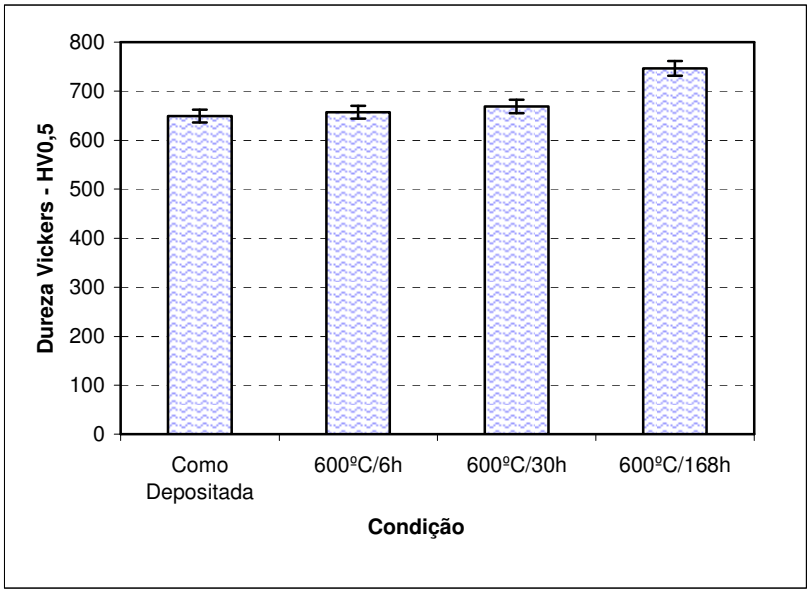


FIGURA 45 – DUREZA VICKERS ($HV_{0,5}$) DA LIGA TRIBALOY T800 DEPOSITADA E EXPOSTA À TEMPERATURA DE 600ºC.

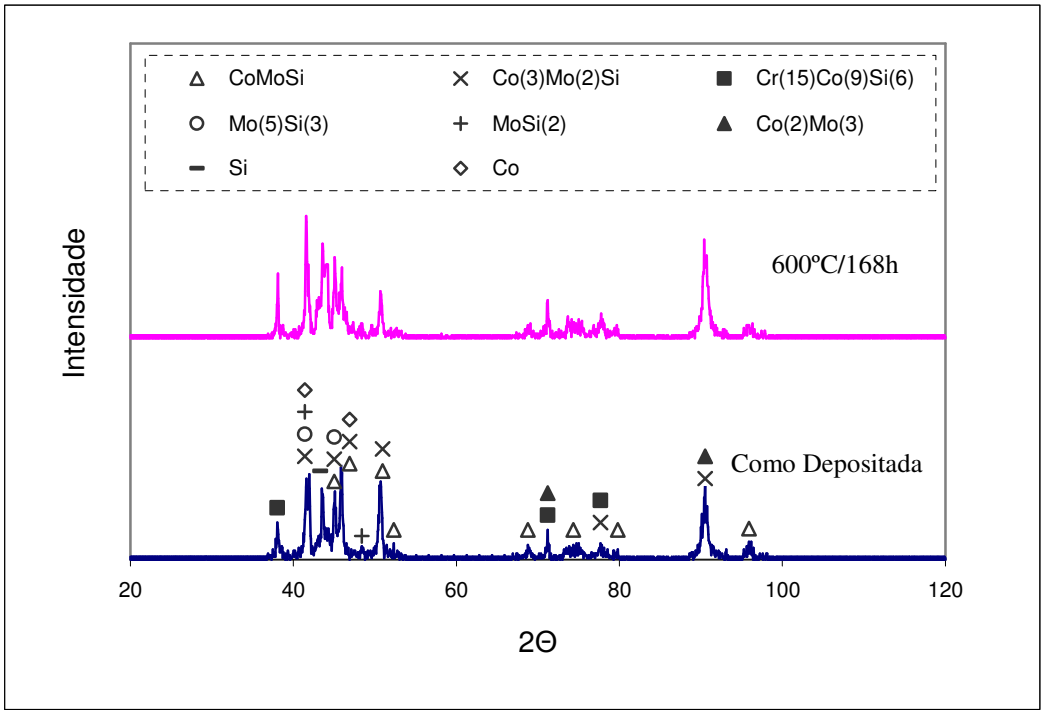


FIGURA 46 – ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X ENCONTRADOS PARA A LIGA TRIBALOY T800 DEPOSITADA E EXPOSTA À TEMPERATURA DE 600ºC.

A liga T400 exposta à temperatura de 600ºC não apresentou alterações observáveis em microscópio óptico quanto à morfologia das fases intermetálicas de Laves, mantendo a microestrutura similar em relação ao estado como depositado apresentado anteriormente. As análises realizadas em MEV permitiram verificar que nesta temperatura além da manutenção das partículas primárias de fase Laves (pequena fração), a microestrutura lamelar eutética manteve a mesma morfologia em relação à condição como depositada, figuras 47 e 48.

Para a liga Tribaloy T400, apesar do resultado da caracterização microestrutural, verificou-se tendência à elevação da dureza para exposição à temperatura de 600ºC nos tempos testados, figura 49.

De forma complementar, as análises por difração de raios-X, indicaram a estabilidade de fases nesta liga e não foram observados novos picos, entretanto, houve alteração na intensidade em relação ao estado como depositado, indicando uma

possível decomposição de algumas fases (CrSi) e a formação de volume maior de fases CoMoSi e Co_2Mo_3Si, fases já existentes no estado como depositado, figura 50.

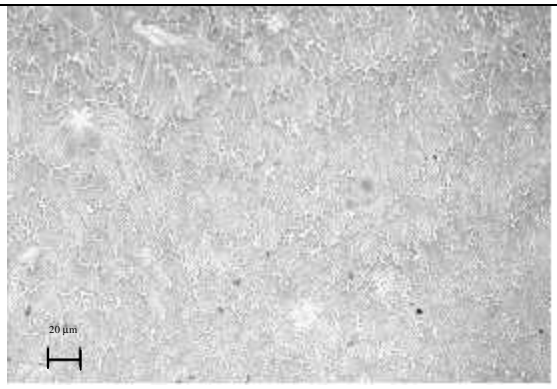
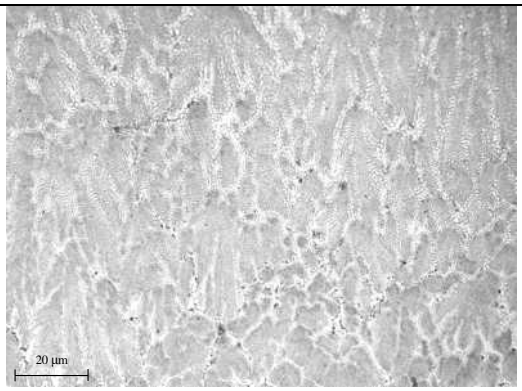
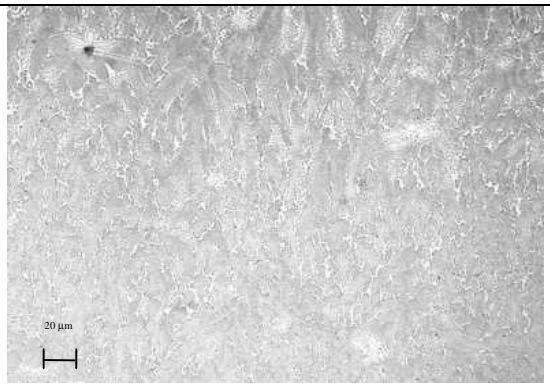
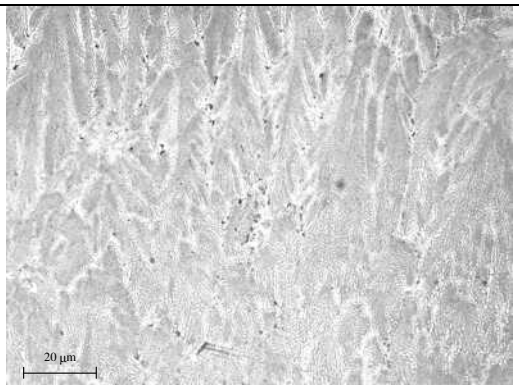
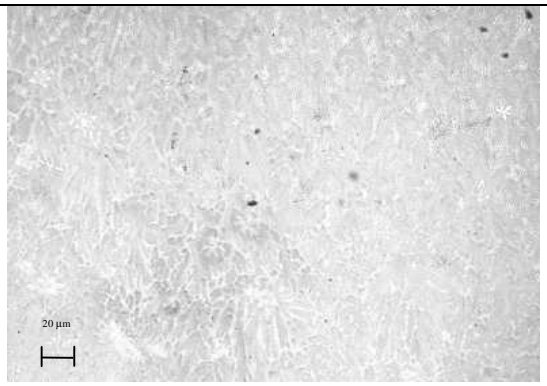
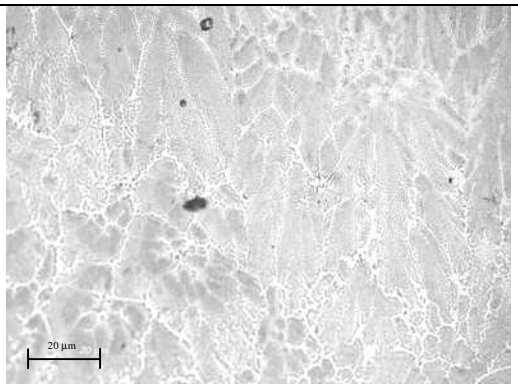
	T400 – Temperatura: 600ºC - 200x	T400 – Temperatura: 600ºC - 500x
6 horas		
30 horas		
168 horas		

FIGURA 47 – MICROGRAFIAS DA LIGA COMERCIAL TRIBALOY T400 DEPOSITADA E EXPOSTA À TEMPERATURA DE 600ºC.

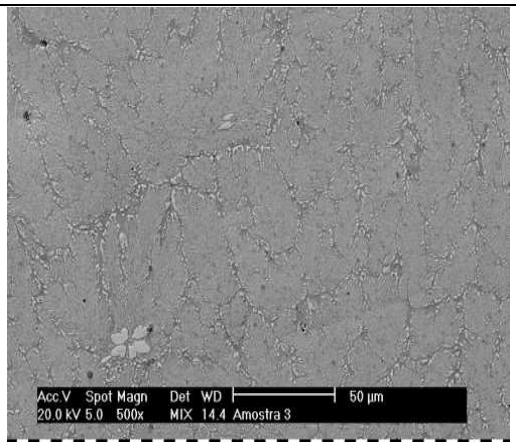
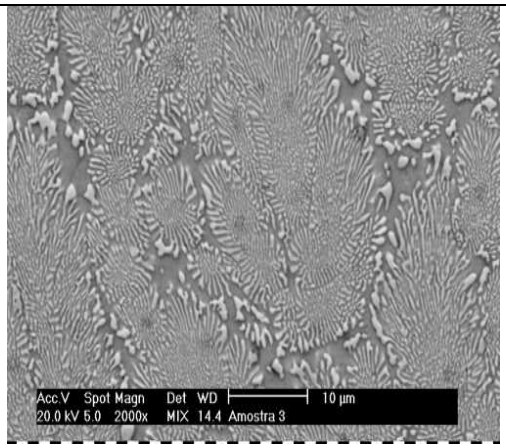
T400 – 600ºC / 168h - Elétrons Secundários – 500x	T400 – 600ºC / 168h - Elétrons Secundários – 2000x
	

FIGURA 48 – FOTOMICROGRAFIAS DA LIGA COMERCIAL TRIBALOY T400 DEPOSITADA APÓS EXPOSIÇÃO À TEMPERATURA DE 600ºC DURANTE 168h.

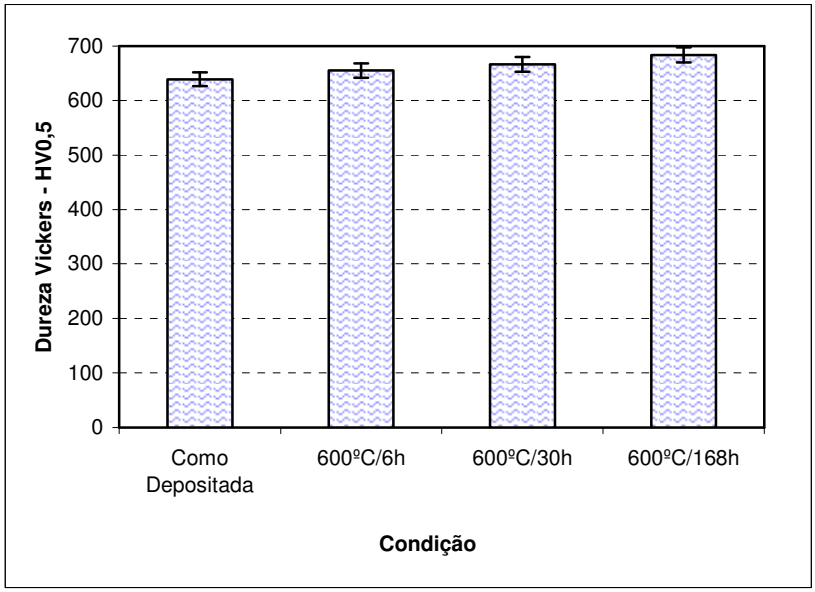


FIGURA 49 – DUREZA VICKERS ($HV_{0,5}$) DA LIGA TRIBALOY T400 EXPOSTA À TEMPERATURA DE 600ºC.

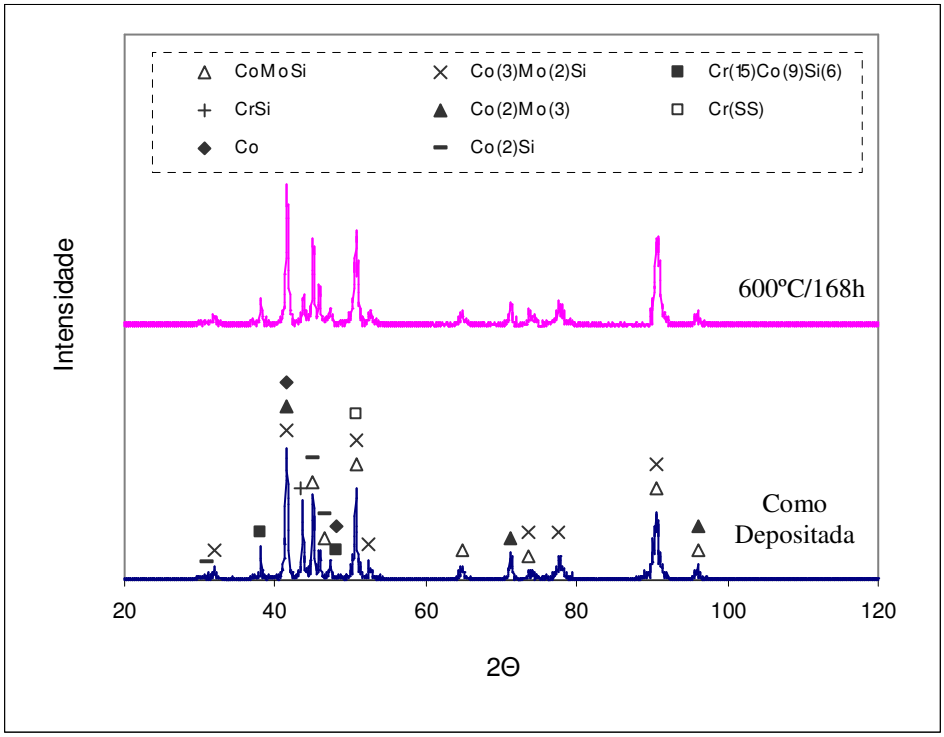


FIGURA 50 – ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X PARA A LIGA TRIBALOY T400 DEPOSITADA EXPOSTA À TEMPERATURA DE 600ºC DURANTE 168h.

4.5 EFEITO DA TEMPERATURA E DA CONDIÇÃO DE PROCESSAMENTO SOBRE A RESISTÊNCIA AO DESGASTE

4.5.1 Ligas Stellite #6 e Stellite #12

As ligas Stellite são ligas com intensa formação de carbonetos tipo M_7C_3 e $M_{23}C_6$ com o elemento Cromo e de carbonetos M_6C com o tungstênio. A microestrutura nestas ligas é caracterizada pela formação das fases eutéticas ricas em Cromo (carbonetos escuros) e ricas em Tungstênio (carbonetos claros). O tamanho das partículas de carboneto é severamente influenciado pela taxa de resfriamento na solidificação, como também pelas diferenças de composição química (teor de Carbono, Tungstênio e Cromo) [6, 36]. Estas diferenças afetam significativamente a resistência à abrasão, uma

vez que há uma distinta relação entre o tamanho das partículas estruturais duras (presentes na liga de Cobalto) e a taxa de desgaste [51, 52].

Para materiais metálicos, tais como as ligas de Cobalto operando em condições de desgaste abrasivo, a matriz exerce importante papel, juntamente com a fração volumétrica de fase dura que pode chegar a até 13% nas ligas com cerca de 1% de Carbono [6, 51, 52]. As ligas caracterizadas por maiores teores de Tungstênio e Carbono são mais resistentes à abrasão por apresentarem maior volume de carbonetos [6].

Inicialmente é importante destacar que as ligas Stellite #6 e Stellite #12 trazem dois fatores importantes e que influenciam na taxa de desgaste abrasivo, que são: a taxa de resfriamento, uma vez que Stellite #6 apresenta refinamento evidente conforme apresentado anteriormente na caracterização por microscopia e, por outro lado, a superior fração volumétrica de carbonetos presentes na liga Stellite #12. Em adição, esta última apresenta carboneto tipo M_6C (Co_6W_6C) além do $M_{23}C_6$ verificado na Stellite #6. Apesar da diferente composição química observada e também das diferenças microestruturais (refinamento), a dureza desenvolvida para as duas ligas foi similar.

Os resultados dos ensaios de desgaste pino sobre disco mostraram desempenho superior para a liga Stellite #12 em relação à liga Stellite #6, mostrando um taxa de desgaste 0,0630mg/m para a primeira, enquanto que para a segunda foi de 0,3848mg/m, representando uma taxa de desgaste no ensaio 610% superior para a Stellite #6. O resultado mostra que, apesar do refinamento microestrutural obtido pelo processamento em PTA e da dureza similar das ligas, o volume e tipo de carbonetos formados (composição química da liga) são aspectos, neste contexto, mais importantes para o desempenho em desgaste abrasivo a dois corpos, figura 51.

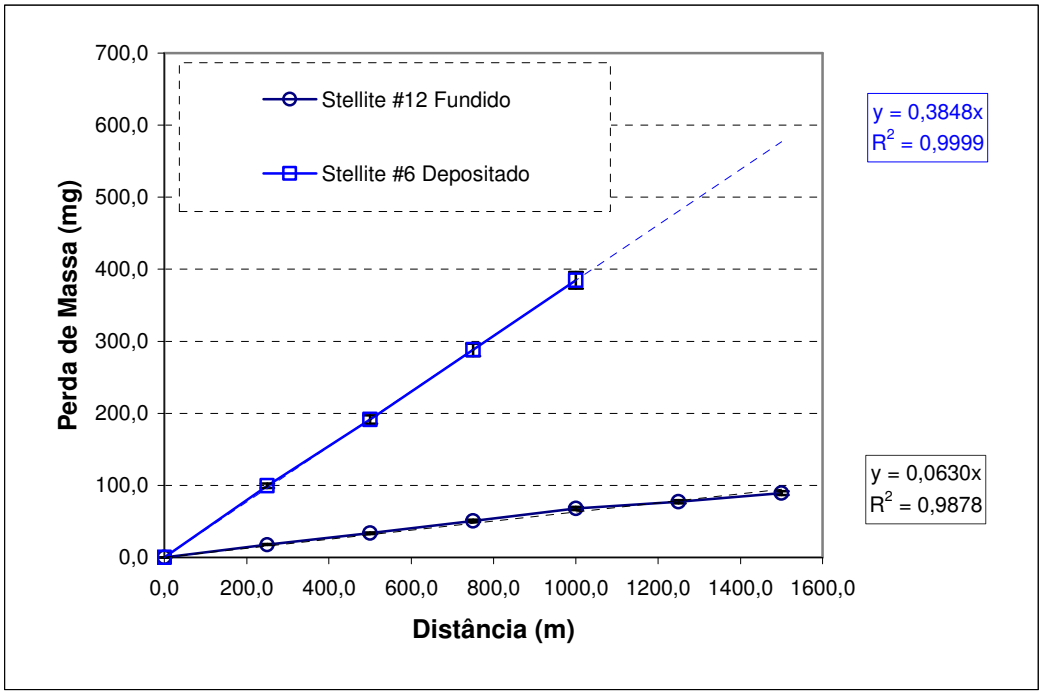


FIGURA 51 – RESULTADOS DE DESGASTE PARA A LIGA STELLITE #6 DEPOSITADA E STELLITE #12 FUNDIDA.

A partir das análises microestruturais realizadas para as ligas Stellite após exposição à 600ºC durante 168h, observou-se a manutenção das microestruturas em relação ao estado como fabricado, apesar do acréscimo na dureza. Análises por difração de raios-X mostraram alterações no tamanho do pico do carboneto $M_{23}C_6$ para a Stellite #6 depositada, indicando a ocorrência de precipitações a partir de soluções sólidas presentes na liga, especialmente com o Cromo. Este resultado levou a elevação na taxa de desgaste abrasivo, comprovando os resultados apresentados pela literatura, figura 52 [49]. Este efeito pode ser atribuído à matriz metálica de Cobalto, em conseqüência do empobrecimento da solução sólida. Estes resultados revelam a importância das soluções sólidas sobre a matriz das ligas de Cobalto endurecidas com carbonetos [6, 45].

A partir das análises de difração de raios-X realizados na liga Stellite #12 verificou-se a formação de carbonetos M_6C com o Tungstênio, o que segundo a literatura é um dos elementos que apresenta a melhor combinação de diferença de

tamanho atômico em relação ao Cobalto, aliado à sua alta solubilidade [7]. Este fator reforça o resultado de que a formação de fases a partir das soluções sólidas pode levar a um detrimento da resistência ao desgaste, medido na extensão das condições deste trabalho [45, 51, 52].

A taxa de desgaste da liga Stellite #6 é 610% maior que a da Stellite #12 no estado como fabricado e, apesar do maior incremento da taxa de desgaste com a temperatura observado para a liga Stellite #12, o seu desempenho notávelmente superior não é alterado de forma significativa, figura 52. Finalmente, observou-se que a temperatura isoladamente exerce papel deletério na resistência ao desgaste das ligas endurecidas com carbonetos.

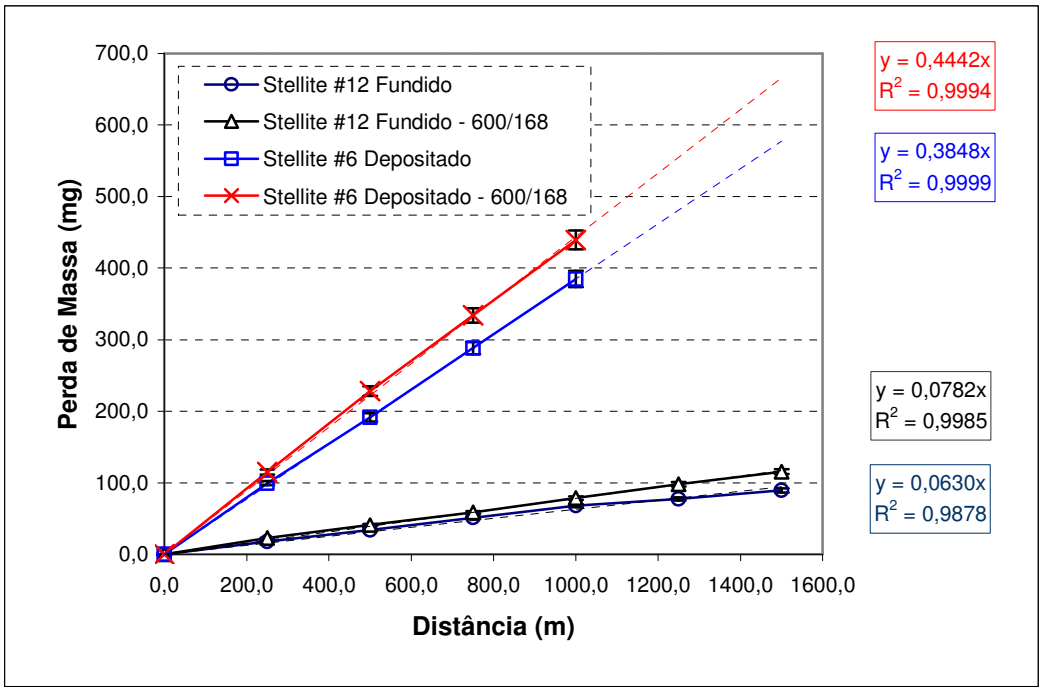


FIGURA 52 – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE DESGASTE PINO SOBRE DISCO PARA AS LIGAS STELLITE #6 DEPOSITADA E STELLITE #12 FUNDIDA, EXPOSTAS À TEMPERATURA DE 600ºC POR 168h.

4.5.2 Ligas Tribaloy T800 e T400

As ligas Tribaloy são ligas que apresentam teores de Molibdênio e Silício acima do limite de solubilidade, a fim de induzir a formação de fases intermetálicas de Laves de elevada dureza, tipo CoMoSi e Co_2Mo_3Si. Estas ligas apresentam fases intermetálicas que correspondem a uma fração volumétrica entre 35 e 70% e a sua presença determina as propriedades. É reconhecido que o efeito da matriz nestas ligas é menos pronunciado do que no caso das ligas de Cobalto endurecidas com carbonetos [6, 51, 52].

As fases Laves são especificamente responsáveis pela resistência à abrasão limitando, entretanto, a ductilidade das ligas. A microestrutura da liga Tribaloy T800 fundida é composta por uma estrutura de fases Laves grosseira e solução sólida de Cobalto. Já a liga T800 depositada apresenta fase Laves primária refinada e solução sólida de Cobalto com fase Laves lamelar. A resistência à abrasão é controlada pela fração volumétrica e também pelo tamanho e pela morfologia das fases Laves presentes.

Os resultados mostram taxa de desgaste de 0,1700mg/m para a liga depositada e 0,2603mg/m para a T800 fundida, representando taxa de desgaste 53% superior para esta última. O evidente refino proporcionado pela deposição por PTA, bem como a presença de fase Laves lamelar (morfologia) em meio à solução sólida de Cobalto, podem justificar o desempenho observado, figura 53. O desempenho superior da liga T800 depositada pode estar associado tanto à morfologia e refino observado nas estruturas desenvolvidas uma vez que, neste caso, a composição química é similar no estado fundido e depositado (tabela 2), quanto à formação de fase Co_3Mo_2Si, que somente ocorreu na liga T800 depositada [6, 36, 51, 52].

Verificou-se para a liga T400 uma taxa de desgaste de 0,3506 mg/m, superior às taxas verificadas para a liga T800 fundida e depositada. O desempenho pode ser explicado pelos inferiores teores de Cromo e Silício da liga T400, que levaram ao desenvolvimento de estrutura de fase Laves predominantemente lamelar em meio à matriz de solução sólida de Cobalto, exibindo fração de fase Laves primária notavelmente inferior à Tribaloy T800 tanto fundida como depositada. Considerando

que a fração volumétrica de fase Laves dita a resistência à abrasão, pode-se justificar o comportamento inferior da liga.

De forma geral, pode-se notar que a fração volumétrica de fase Laves, bem como o seu refinamento (tamanho e morfologia) ditam o comportamento das ligas Tribaloy. Adicionalmente, verificou-se que apesar do desenvolvimento de dureza similar, o controle microestrutural é essencial fator para o desempenho destas ligas. Tendo em vista o resultado encontrado para a liga Tribaloy T800, comprovou-se o grande potencial de elevação do desempenho das ligas em banhos de galvanização, por meio do uso de revestimentos obtidos por PTA.

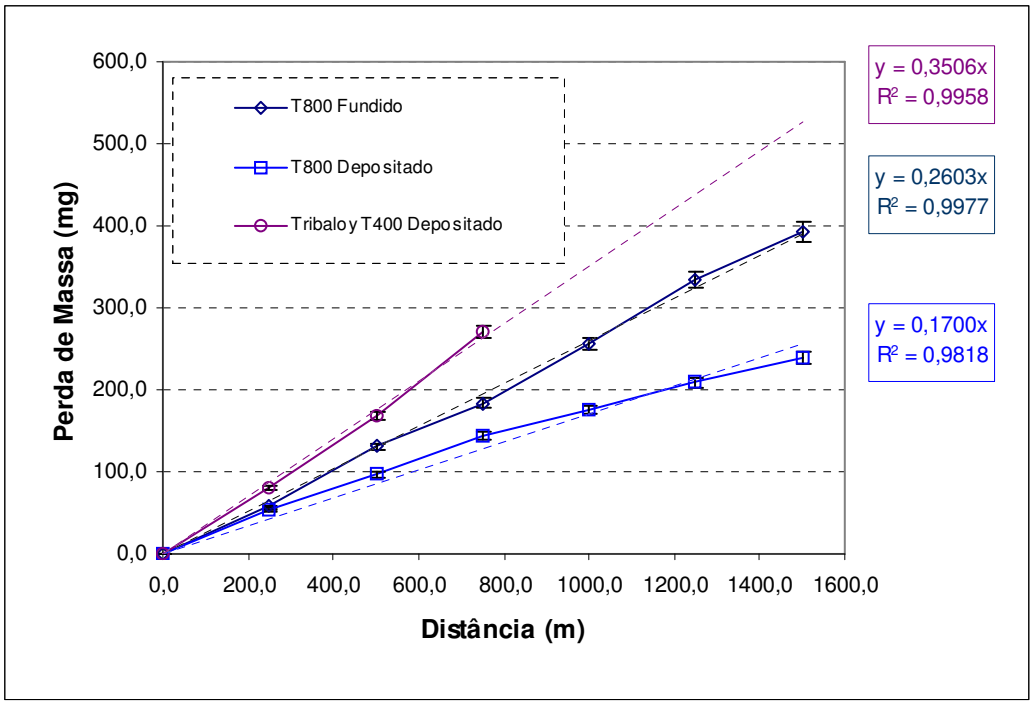


FIGURA 53 – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE DESGASTE PINO SOBRE DISCO PARA AS LIGAS TRIBALOY T800 E T400 COMO FABRICADAS.

Apesar da estabilidade microestrutural e da dureza, a liga Tribaloy T800 fundida apresentou significativas alterações na altura de picos verificados nas análises de difração de raios-X, bem como o aparecimento de novos picos relativos aos compostos Co_2Si_3, CoMoSi, $Co_{(0,46)}Mo_{(0,40)}Si_{(0,14)}$, $Cr_{15}Co_9Si_3$, Co_2Mo_3 e Silício, indicando grande

instabilidade desta liga na temperatura de 600ºC para o tempo exposição de 168h. Os elementos Molibdênio, Cromo e Silício aparecem formando fases juntamente com o Cobalto. Este resultado mostra que as alterações observadas envolvem elementos em solução sólida em Cobalto, afetando a matriz da liga. A exposição à 600ºC durante 168h levou a elevação na taxa de desgaste, de 0,2603 mg/m no estado como depositado para 0,3321 mg/m, representando um acréscimo de 27,6% na taxa de desgaste, figura 54. Este resultado pode ser explicado pela intensa formação de fases ocorrida a partir das soluções sólidas com os principais elementos de liga da T800, destacando o importante papel da matriz no processo de desgaste abrasivo.

Para a liga Tribaloy T800 depositada verificou-se estabilidade microestrutural e leve elevação na dureza. As análises de difração de raios-X realizadas na liga exposta à 600ºC durante 168h indicaram a ausência de novos picos e, em adição, somente leve alteração das intensidades dos picos comparativamente com a condição como depositada. Observou-se que, dentre as ligas em estudo, a T800 na condição de fabricação depositada por PTA apresentou a maior estabilidade metalúrgica. Como resultado, a liga exposta à temperatura apresentou a taxa de desgaste de 0,1690 mg/m em comparação à 0,1700 mg/m verificada para o estado como depositado, correspondendo à manutenção do desempenho, figura 54. Este resultado está coerente com os dados obtidos nas caracterizações realizadas anteriormente, que indicaram a estabilidade desta liga e condição de processamento frente à temperatura. Deve ser destacado o papel importante do processo de fabricação sobre a estabilidade das ligas estudadas. O pronunciado refinamento da estrutura da liga T800 depositada, bem como a estabilidade metalúrgica obtida proporcionaram a manutenção da taxa de desgaste mesmo após exposição à 600ºC durante 168h.

Observou-se para a liga Tribaloy T400 estabilidade microestrutural e leve elevação na dureza quando exposta à 600ºC. Em adição, as análises de difração de raios-X não indicaram o aparecimento de novos picos referentes à formação de fases, entretanto, observa-se a alteração na intensidade de picos referentes às fases Co_3Mo_2Si e CoMoSi, que indica uma possível alteração na fração volumétrica das referidas fases, indicando a precipitação a partir de soluções sólidas após exposição à temperatura. Verificou-se o incremento de 22% na taxa de desgaste para a liga T400

após exposição à 600ºC durante 168h. A taxa de desgaste verificada foi de 0,4278 mg/m em comparação à taxa de 0,3506 mg/m encontrada para a condição como depositada, figura 54.

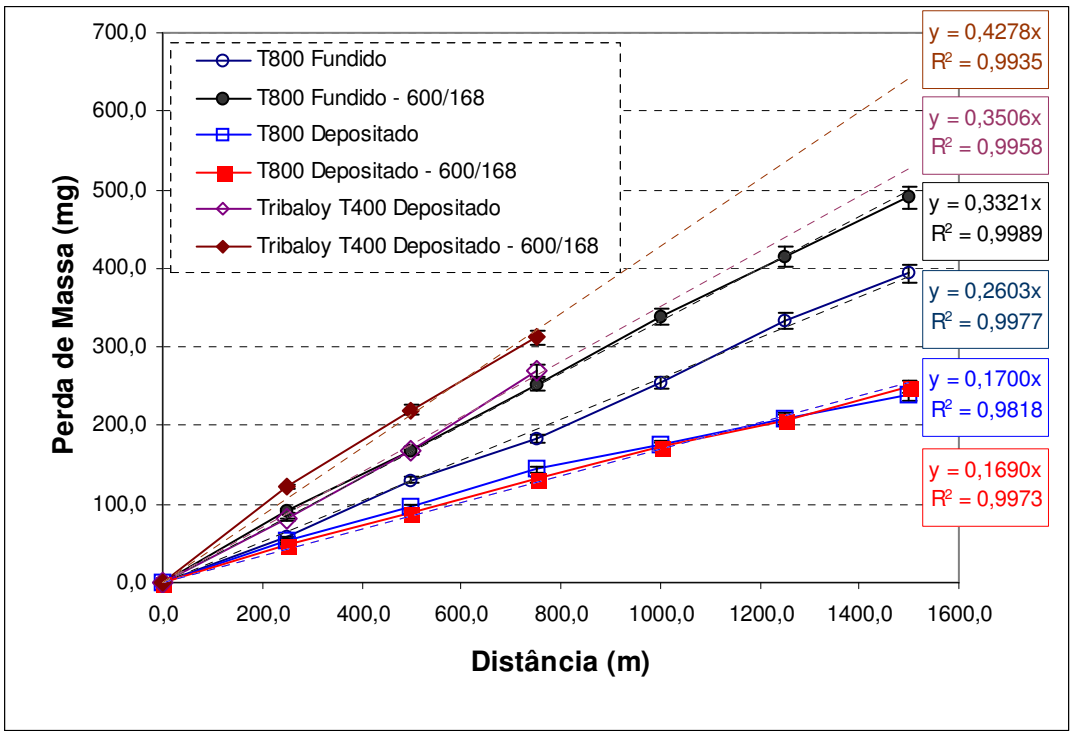


FIGURA 54 – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE DESGASTE PINO SOBRE DISCO PARA AS LIGAS TRIBALOY T800 E T400 COMO FABRICADAS E EXPOSTAS À TEMPERATURA DE 600ºC.

Outro importante aspecto que deve ser analisado é o desempenho do conjunto de ligas estudadas, uma vez que as ligas já foram avaliadas de forma independente e dentro dos seus respectivos subgrupos, ou seja, primeiramente as ligas com carbonetos (Stellite) e, logo após, as ligas com fases Laves (Tribaloy).

Pode-se notar que, percentualmente, a elevação da taxa de desgaste em função da exposição à temperatura é superior para as ligas fundidas. É importante destacar a especial estabilidade obtida para a liga T800 depositada que manteve constante a taxa

de desgaste, enquanto a temperatura afetou a mesma liga obtida por fundição elevando-a em 27,6%, tabela 6.

Conforme mencionado anteriormente, deve-se observar que as microestruturas desenvolvidas nos revestimentos obtidos por PTA apresentaram notável refinamento. A partir das análises por difração de raios-X, nota-se que as ligas depositadas apresentam apenas leve alteração nos difratogramas, indicando menor sensibilidade à formação de fases em 600ºC para o tempo de 168h. Já as ligas fundidas apresentam evidentes alterações nas fases presentes, pelo surgimento de novos picos e ampliação nas intensidades relativas dos difratogramas. Desta forma, pode-se justificar o desempenho superior apresentado pelas ligas depositadas por PTA para a estabilidade em temperatura.

TABELA 6 – EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A TAXA DE DESGASTE.

	Taxa de Desgaste (mg/m)		Incremento
Liga \ Condição	Como Fabricado	600ºC / 168h	(%)
Stellite #12 Fundida	0,0630	0,0782	24,1
Tribaloy T800 Depositada	**0,1700**	**0,1690**	**Zero**
Tribaloy T800 Fundida	**0,2603**	**0,3321**	**27,6**
Tribaloy T400 Depositada	0,3506	0,4278	22,0
Stellite #6 Depositada	0,3848	0,4442	15,4

A partir dos resultados obtidos, pode-se destacar a necessidade do desenvolvimento de ligas estáveis na temperatura de operação de 600ºC, como também a influência do processo de fabricação na estabilidade térmica das ligas, evidenciado pelo comportamento inferior apresentado pela liga Tribaloy T800 fundida comparativamente à depositada.

Como análise complementar, a taxa de desgaste relativo foi determinada, tomando-se a unidade para a liga com melhor desempenho e, então, foram derivadas as taxas de desgaste para as demais ligas em relação a esta referência [49]. A unidade corresponde então à taxa de 0,0630 mg/m para a liga Stellite #12 na condição como

depositada e de 0,0782 mg/m para a mesma liga após exposição à temperatura, tabela 7.

TABELA 7 – DESGASTE RELATIVO CALCULADO PARA AS LIGAS AVALIADAS.

	Desgaste Relativo	
Liga \ Condição	Como Fabricado (0,0630 mg/m = 1)	Expostas à Temperatura (0,0782 mg/m = 1)
Stellite #12 Fundida	1,0	1,0
Tribaloy T800 Depositada	2,7	2,2
Tribaloy T800 Fundida	4,1	4,2
Tribaloy T400 Depositada	5,6	5,5
Stellite #6 Depositada	6,1	5,7

A partir destes resultados, pode-se verificar que as ligas apresentam a mesma ordenação quanto ao desempenho frente ao desgaste abrasivo, tanto no estado como depositado quanto após exposição à temperatura. É importante destacar que as ligas depositadas mostram estabilidade superior frente à temperatura, uma vez que, para as três ligas, o desgaste relativo reduz comparativamente à liga de referência fundida quando expostas à 600ºC durante 168h. Por outro lado, a liga T800 fundida apresenta ampliação no desgaste relativo com a temperatura.

Observou-se o desempenho superior da liga Stellite #12 fundida em relação às demais ligas analisadas, comportamento que pode ser justificado pelo seu elevado teor de Tungstênio e Carbono que levou à formação de carbonetos de elevada dureza com este elemento. Verificou-se também a elevada resistência ao desgaste da liga Tribaloy T800, especialmente para a liga depositada, justificando a indicação da literatura de que as fases Laves ditam este comportamento [6]. Apesar da fração volumétrica de fase Laves e da dureza da liga T800 ser superior quando comparada à liga Stellite #12, a natureza dos carbonetos de Tungstênio e Cromo formados nesta última, reduz drásticamente o coeficiente de atrito no ensaio de desgaste a dois corpos realizado, levando a inferior taxa de desgaste abrasivo [3, 36, 43].

Os ensaios de desgaste abrasivo tipo pino sobre disco mostraram que as ligas Stellite #6 e Tribaloy T400 depositadas apresentam a maior perda de massa dentre as ligas e condições avaliadas. No caso da liga Stellite #6, os resultados seguem as previsões da literatura e estão associados à composição química da liga, uma vez que o teor de Tungstênio é inferior à liga Stellite #12 e os carbonetos formados são predominantemente ao Cromo do tipo $Cr_{23}C_6$ [6]. Provavelmente a diluição ocorrida na soldagem levou a maior teor de ferro na liga, elemento que pode levar à redução na resistência ao desgaste abrasivo [29]. Já para a liga T400, a menor fração volumétrica de fase Laves da liga além da fração praticamente nula de fase Laves primária, levou ao comportamento inferior em relação à liga T800 [6].

Na figura 55, pode-se ver o resultado da perda de massa em ensaio de desgaste pino sobre disco para as ligas testadas no estado como fabricado.

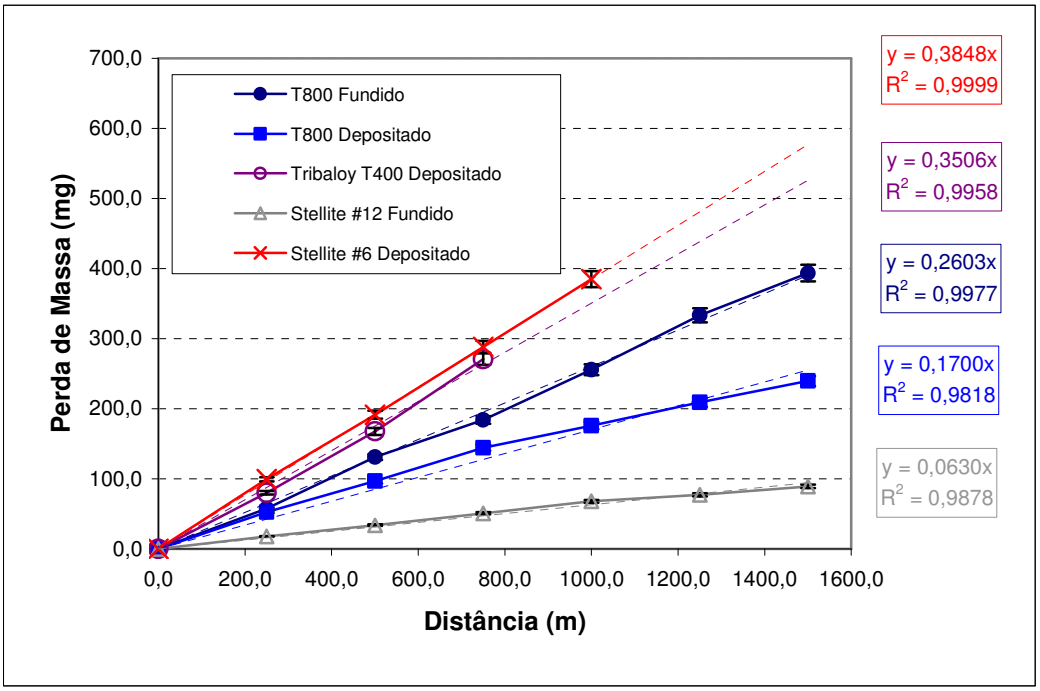


FIGURA 55 – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE DESGASTE PINO SOBRE DISCO PARA AS LIGAS COMO FABRICADAS.

Como complementação, torna-se importante citar que o desempenho prático médio da liga Stellite #12 em banhos de galvanização com liga 55Al-Zn é 15% inferior ao da liga Tribaloy T800 fundidas. Tendo em vista os ensaios e caracterizações realizadas, destaca-se a importância da fração de fase solução sólida de Cobalto que é de aproximadamente 85% nas ligas Stellite #12 e está na faixa de 30 a 65% na liga T800. No início deste capítulo, caracterizou-se buchas que operaram sete (07) dias em banhos 55Al-Zn e pode-se notar formação de intermetálicos (camadas de reação) entre a solução sólida de Cobalto e o banho de Galvanização, não havendo reação nas regiões com fases Laves, dados que confirmaram as indicações da literatura [9]. Uma vez que o percentual da fase solução sólida rica em Cobalto nas liga Stellite #12 é maior, sugere-se que a reatividade possa explicar a diferença prática de desempenho, apesar dos resultados do ensaio pino sobre disco indicarem o contrário. Fica evidente, com estes resultados, a necessidade do estudo da reatividade das ligas com banhos de galvanização com liga 55Al-Zn para o desenvolvimento de materiais com melhor desempenho.

É importante destacar que, as maiores taxas de desgaste observadas juntamente com a menor espessura dos revestimentos obtidos por PTA para as ligas Stellite #6 e Tribaloy T400, levaram a interrupção do teste pino sobre disco em distâncias percorridas inferiores a 1500m.

4.6 ANÁLISES DE REATIVIDADE COM O BANHO

4.6.1 Comportamento após Imersão em Metal Líquido

Com o intuito de verificar os efeitos do banho de metal líquido, amostras dos revestimentos produzidos foram imersos em liga fundida 55Al-Zn. Não foram realizados ensaios de imersão nas ligas fundidas uma vez que os resultados das ligas das buchas atuais estão difundidos e, além disso, buchas que operaram sete dias foram caracterizadas preliminarmente.

Primeiramente uma análise microestrutural das ligas imersas no banho a 600ºC durante 336h (14 dias) foi realizada. A figura 56 apresenta as análises em MEV

mostrando as microestruturas desenvolvidas no interior dos depósitos, tendo neste momento uma condição de exposição de 336h em temperatura de 600ºC.

Para os revestimentos da liga Stellite #6 na condição de imersão em banho fundido, não foram identificadas alterações em relação à condição como depositada na forma de precipitações no interior das dendritas. Correlacionando às análises anteriores realizadas a partir de ensaio de exposição em forno, observa-se a alteração na morfologia lamelar do eutético da liga Stellite #6, mecanismo que justifica a leve elevação da dureza [49].

Nas análises realizadas na liga T800 após imersão durante 336h no banho 55Al-Zn, não são observadas alterações microestruturais, confirmando o comportamento observado em exposição a 600ºC durante 168h em forno e reafirmando a superior estabilidade da T800 depositada.

A partir da correlação das micrografias em MEV para os revestimentos T400 antes e após a imersão observa-se que a estrutura eutética mantém a morfologia lamelar formada na deposição. Esta indicação de estabilidade microestrutural da liga Tribaloy T400 na temperatura de uso em banhos 55Al-Zn não foi, entretanto, confirmada a partir das análises anteriores por difração de raios-X analisadas anteriormente para a exposição à temperatura em forno.

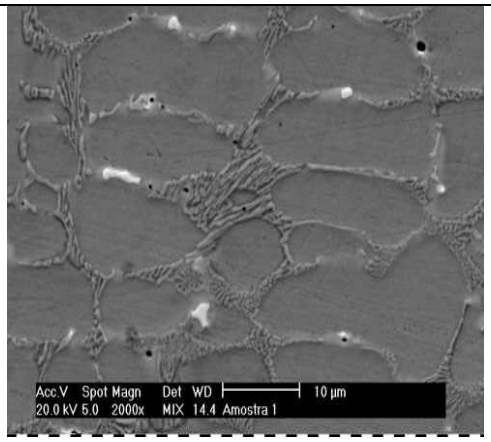
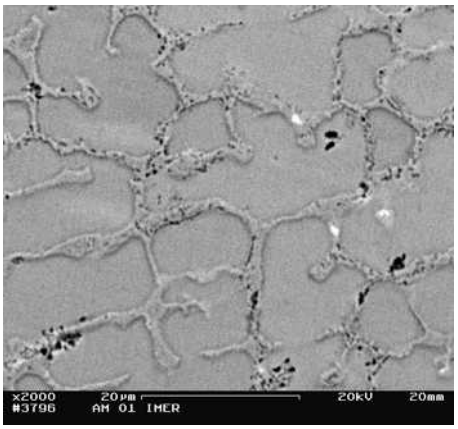
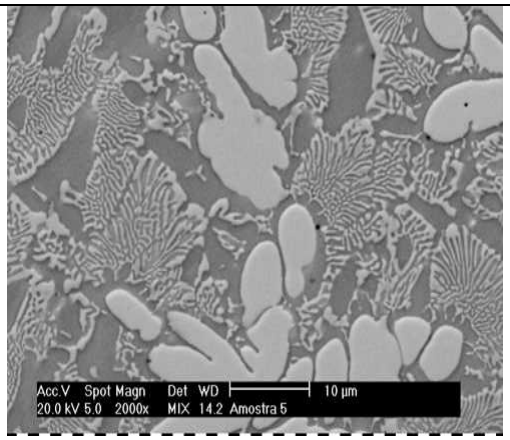
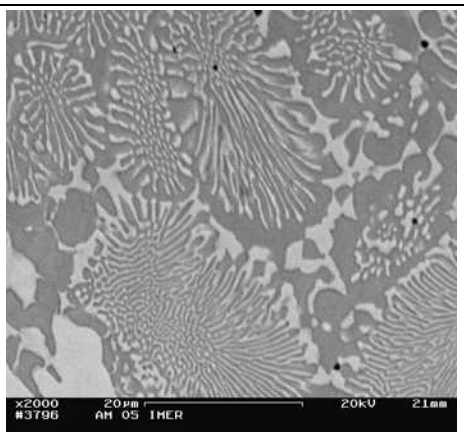
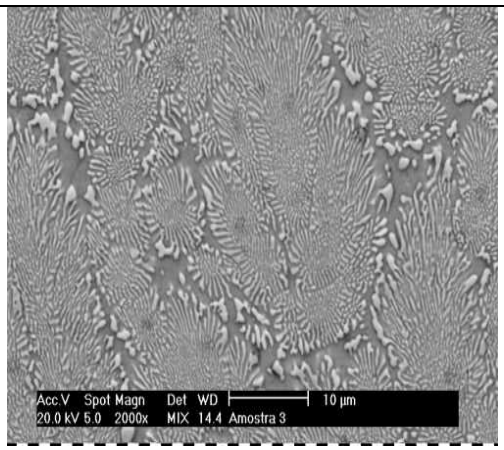
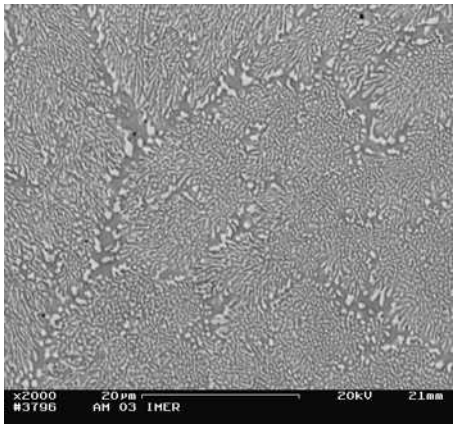
Exposição em Forno	Ensaio de Imersão
Stellite #6 – 600ºC / 168h - Elétrons Retroespalhados – 2000x	Stellite #6 – 600ºC / 336h - Elétrons Retroespalhados – 2000x
	
T800 – 600ºC / 168h - Elétrons Retroespalhados – 2000x	T800 – 600ºC / 336h - Elétrons Retroespalhados – 2000x
	
T400 – 600ºC / 168h - Elétrons Retroespalhados – 2000x	T400 – 600ºC / 336h - Elétrons Retroespalhados – 2000x
	

FIGURA 56 – FOTOMICROGRAFIAS DAS LIGAS COMERCIAIS APÓS EXPOSIÇÃO À TEMPERATURA DE 600ºC DURANTE 168h E 336h EM ENSAIO DE IMERSÃO.

O revestimento da liga Stellite #6 após imersão em metal líquido durante 336h, apresentou elevação da dureza em relação ao estado como depositado e, em relação aos ensaios de exposição em forno, mantém a dureza, mesmo em maior tempo (336h) de exposição à 600ºC. Observa-se para tempos maiores nesta temperatura a continuidade do processo degradação, verificado a partir da alteração da morfologia dos carbonetos eutéticos formados [45, 46].

Revestimentos da liga T800 após ensaios de imersão apresentaram resultado similar da dureza em relação à mesma liga exposta a 600ºC em forno durante 168h e, tempos maiores de exposição (imersão por 336h), não levaram a alteração significativa desta propriedade. Este resultado reafirma a estabilidade da liga T800 depositada na temperatura em questão.

Revestimentos da liga T400 apresentaram uma leve elevação da dureza da liga em relação ao resultado da exposição a 600ºC em forno. Isto indica que as modificações verificadas a partir das análises de difração de raios-X para exposição em forno continuam a ocorrer para tempos mais longos (336h). As figuras 57, 58 e 59 apresentam os valores de dureza encontrados para os revestimentos avaliados nas diversas condições.

A partir dos resultados de dureza após imersão, pode-se notar que as ligas apresentaram resultados similares aos obtidos em ensaio de exposição à temperatura de 600ºC em forno. Os ensaios de imersão mostraram que o efeito de endurecimento devido às alterações ocorridas nas fases foi intensificado para tempos maiores nas ligas Stellite #6 e Tribaloy T400, permanecendo constante a dureza da liga T800 depositada.

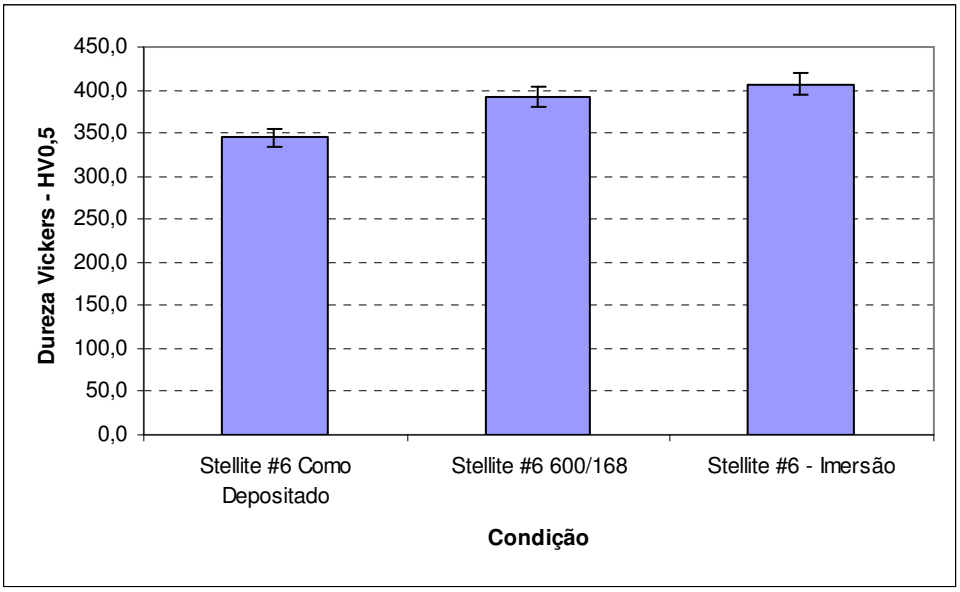


FIGURA 57 – DUREZA VICKERS ($HV_{0,5}$) DA LIGA STELLITE #6 COMO DEPOSITADA, EXPOSTA À 600ºC EM FORNO E APÓS IMERSÃO DURANTE 336h EM BANHO 55Al-Zn.

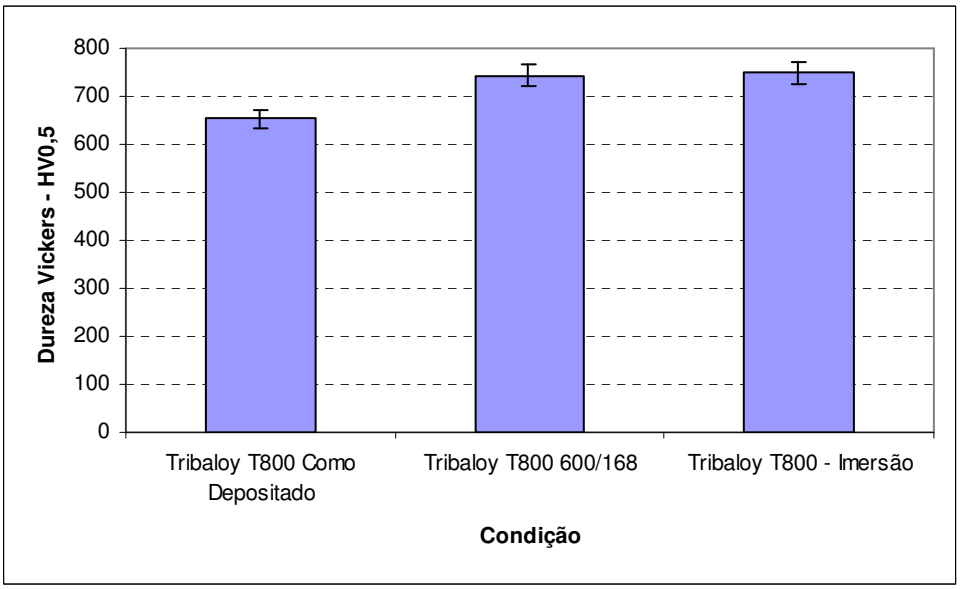


FIGURA 58 – DUREZA VICKERS ($HV_{0,5}$) DA LIGA TRIBALOY T800 COMO DEPOSITADA, EXPOSTA À 600ºC EM FORNO E APÓS IMERSÃO DURANTE 336h EM BANHO 55Al-Zn.

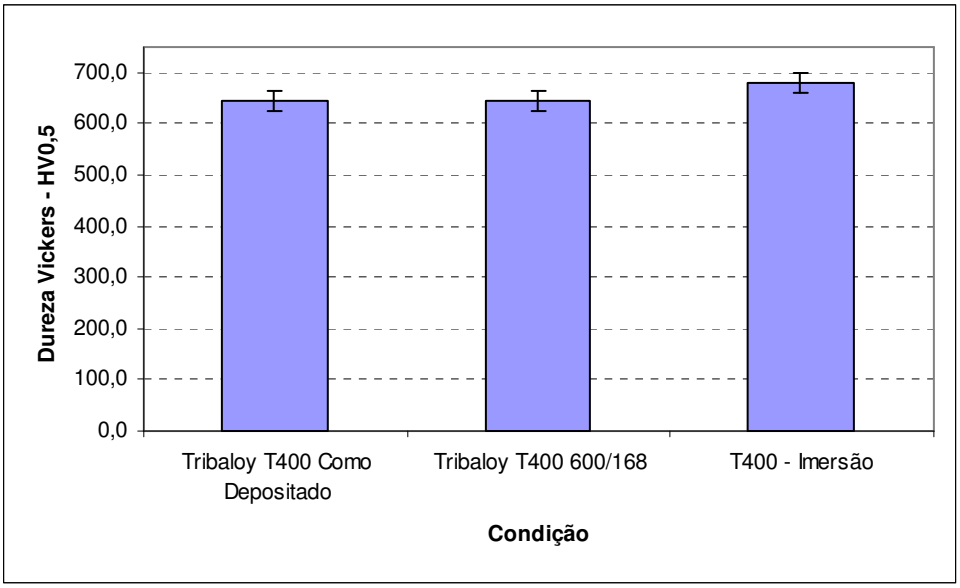


FIGURA 59 – DUREZA VICKERS ($HV_{0,5}$) DA LIGA TRIBALOY T400 COMO DEPOSITADA, EXPOSTA À 600ºC EM FORNO E APÓS IMERSÃO DURANTE 336h EM BANHO 55Al-Zn.

Análises da seção transversal dos depósitos indicaram a redução da espessura dos mesmos, medidos antes e após ensaio de imersão, tabela 8. O critério adotado para a determinação da espessura foi a medida da distância à superfície imediatamente antes do perfil de dureza cair para valores correspondentes ao substrato.

TABELA 8 – ESPESSURA DOS DEPÓSITOS MEDIDOS A PARTIR DOS PERFIS DE DUREZA VICKERS.

Liga	Espessura do perfil Como Depositado (mm)	Espessura do perfil Após Imersão (mm)
Stellite #6	2,50	2,00
Tribaloy T800	3,00	2,00
Tribaloy T400	2,75	2,25

Alguns fatores podem ter contribuído para que isto ocorresse como, por exemplo, o consumo da liga de cobalto pelo banho fundido (corrosão em metal líquido).

Constata-se o efeito da corrosão pelo metal líquido a partir da análise das variações de espessura encontradas na caracterização do revestimento a partir do ensaio de dureza Vickers de forma comparativa ao ensaio de exposição à temperatura em forno. Após os ensaios de imersão em liga 55Al-Zn, verificou-se variações de espessura superiores à 0,25mm, média de variação encontrada nas amostras expostas à temperatura em forno. Desta forma, parte da variação de espessura pode ser atribuída à variações de espessura originadas no processo de deposição por PTA e parte devido à corrosão por metal líquido.

A avaliação da ação do banho sobre os revestimentos das ligas comerciais foi realizada pela análise da interface revestimento / banho. Observou-se para todos os revestimentos a formação de uma camada contínua na sua superfície com características frágeis, sugerindo tratar-se de um composto intermetálico resultante da reação com o banho 55Al-Zn, conforme literatura [10, 11]. As camadas de reação com o banho, observadas a partir do ensaio de imersão, mostraram espessuras entre 200 e 300 micrometros, confirmando a reatividade superior Cobalto/banho, no caso de banhos de galvanização com liga 55Al-Zn a 600ºC, em comparação aos dados de banhos de galvanização convencionais, ou seja, com liga 0,15Al-Zn a 460ºC, que apresentam formação de camadas inferiores a 100 micrometros para tempo de 336h [9, 12, 25, 26].

A mais elevada reatividade verificada em banhos com liga 55Al-Zn pode ser explicada pelo maior teor de alumínio presente nestes banhos e, em adição, à temperatura mais alta de operação em relação aos banhos convencionais. Uma vez que o crescimento da camada de reação é dependente de difusão, a temperatura mais elevada acelera o seu crescimento, comprovado a partir dos resultados de espessura [9].

A formação destas camadas em banhos 55Al-Zn é um processo que predomina sobre um eventual processo de difusão do alumínio para o interior dos revestimentos, sugerido pela manutenção da microestrutura observada logo abaixo das camadas de reação. Análises por EDS no revestimento logo abaixo da camada de reação mostram ausência de alumínio, o que reforça ocorrência de reação de formação de intermetálico na interface revestimento / banho 55Al-Zn. A figura 60 mostra a manutenção da

microestrutura da liga original Tribaloy T800 próximo à interface com o banho e região onde as análises semi-quantitativas mostraram ausência de alumínio.

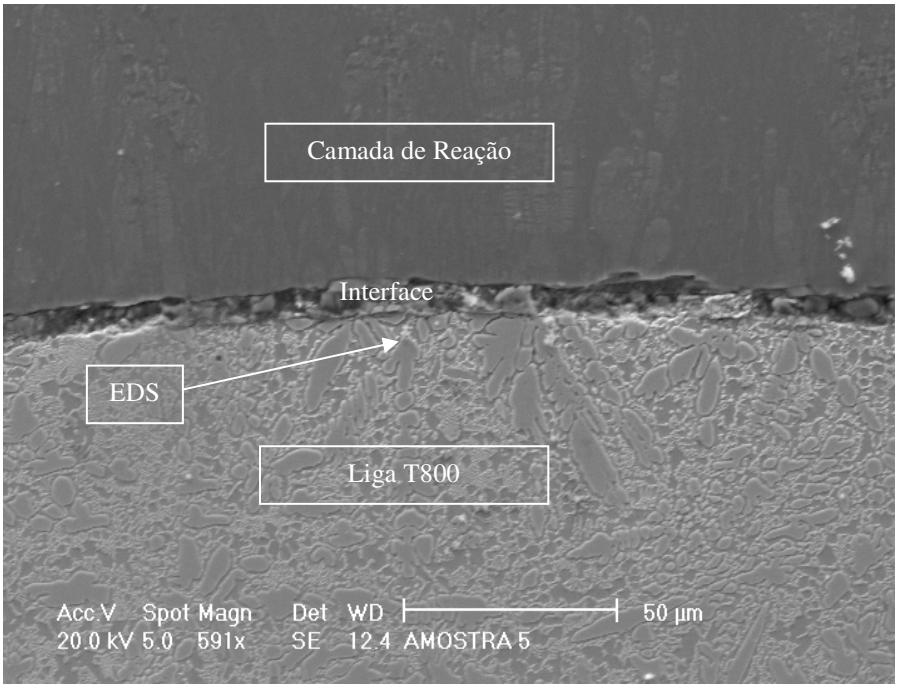


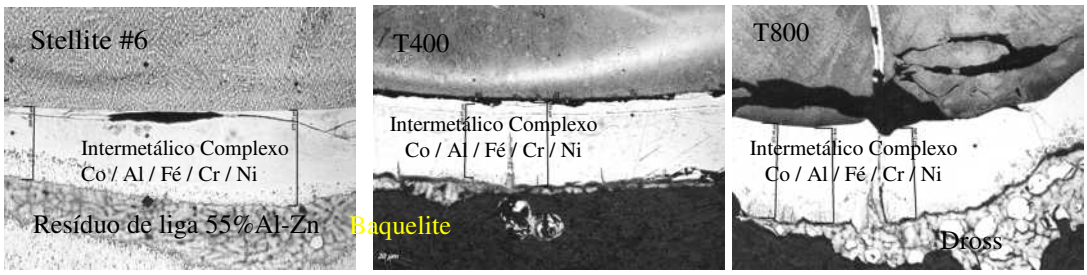
FIGURA 60 – FOTOMICROGRAFIA MOSTRANDO A MICROESTRUTURA DO REVESTIMENTO TRIBALOY T800 NA INTERFACE COM O BANHO.

A literatura sugere que a camada de reação seja composta por fases intermetálicas complexas, como produto da corrosão do revestimento (liga de Cobalto) pela liga 55Al-Zn [3, 4, 5]. A figura 61 apresenta a formação de uma camada contínua de fase complexa Cobalto - (Alumínio, Ferro, Cromo, Silício), confirmando a alta reatividade dos elementos principais da liga de revestimento que são o Cobalto e o Cromo com os elementos do banho 55Al-Zn que contém 55%Alumínio, 43,0% Zinco, 0,5%Ferro, 1,5%Silício. A perda de espessura observada anteriormente pode ser atribuída à formação desta camada que consome o revestimento.

Os resultados da análise semi-quantitativa por EDS sobre as camadas formadas superficialmente são apresentados na figura 62. Pode-se observar que todas as ligas apresentam picos referentes aos mesmos elementos, indicando a formação de intermetálicos similares.

O resultado importante dos ensaios de EDS é a presença de cobalto na composição em quaisquer posições da seção transversal das camadas de reação. Uma vez que o cobalto não está presente na liga fundida 55Al-Zn, este elemento é proveniente da liga de revestimento imersa. Isto sugere um mecanismo de reação com o banho fundido e posterior crescimento da camada intermetálica comandada por difusão do cobalto da liga do revestimento através da camada de reação contínua formada, uma vez que houve crescimento mesmo no ensaio estático realizado.

Análises por difração de raios-X realizadas na camada de reação formada confirmaram a formação de intermetálicos complexos entre o alumínio e os elementos Cobalto, Cromo, Ferro e Níquel, figura 63. Observou-se a formação dos compostos CoAl e $Al_{13}Co_4$ conforme o diagrama de equilíbrio Al-Co e tabela 1 apresentados anteriormente na página 27 [27].



(A) (B) (C)

FIGURA 61 – FOTOMICROGRAFIAS DA INTERFACE DAS LIGAS STELLITE #6 (A), TRIBALOY T400 (B) E TRIBALOY T800 (C) COM O BANHO EM SEÇÃO TRANSVERSAL APÓS ENSAIO DE IMERSÃO.

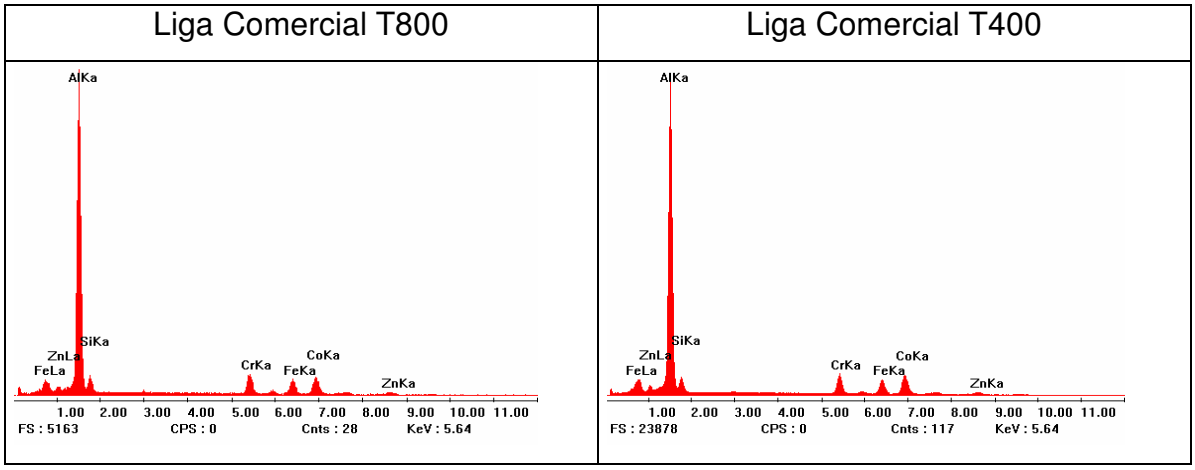


FIGURA 62 – RESULTADOS REPRESENTATIVOS DOS ENSAIOS DE EDS OBTIDOS NAS CAMADAS DE REAÇÃO DAS AMOSTRAS IMERSAS EM BANHO 55Al-Zn APÓS 336h.

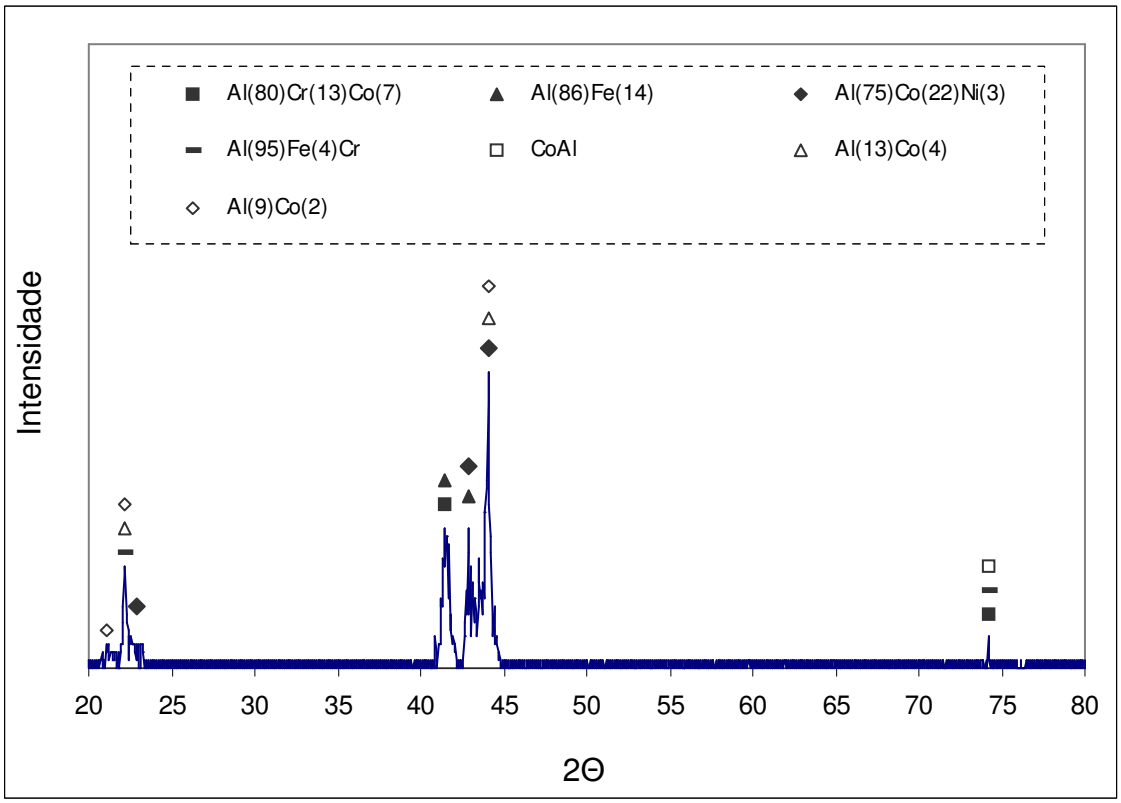


FIGURA 63 – RESULTADOS DA ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X REALIZADO NA CAMADA DE REAÇÃO FORMADA NA INTERFACE LIGA DE COBALTO / BANHO 55Al-Zn.

A figura 64 apresenta um esquema para a formação da camada intermetálica de reação banho / liga de cobalto. Na fase inicial (a), ocorre o molhamento da liga de cobalto pelo banho, em (b), ocorre reação de formação do composto intermetálico e, em (c), as setas indicam a interdifusão de cobalto e alumínio através da camada de reação, para promover o seu crescimento.

(A) Contato ou molhamento (B) Reação com o banho (C) Crescimento da camada de reação

FIGURA 64 – ESQUEMA DE FORMAÇÃO DA CAMADA DE REAÇÃO DA LIGA DE REVESTIMENTO COM O BANHO 55Al-Zn, SENDO: (A) CONTATO OU MOLHAMENTO, (B) REAÇÃO COM O BANHO E (C) CRESCIMENTO DA CAMADA DE REAÇÃO.

Em banhos industriais este comportamento apresenta tendência a ser acelerado, uma vez que se adiciona o efeito da pressão de contato e movimento relativo bucha / braço de apoio. Sendo estas camadas desenvolvidas finas e frágeis, as pressões de contato durante o uso levam à sua quebra imediatamente após sua formação. Desta forma, estabelece-se um mecanismo de formação, quebra e remoção da camada, ou seja, à medida que a fase intermetálica é formada, ela é removida da superfície da bucha, vindo a expor a liga de cobalto novamente à reação com o banho de galvanização. Este é um importante fator que leva à perda de massa das buchas em uso. Por outro lado, as partículas intermetálicas oriundas da quebra da camada de reação aumentam a agressividade (meio abrasivo), estabelecendo um mecanismo de desgaste abrasivo a três corpos [25].

4.6.2 Análise da Reatividade das ligas em Calorímetro de Varredura Diferencial

Com o objetivo de estudar com maior detalhe a reatividade das ligas de Cobalto com o banho de galvanização foram realizados ensaios em Calorímetro de Varredura Diferencial (DSC), a partir de fragmentos da liga Tribaloy T800 e Alumínio puro em pó que foram adicionados ao cadinho de análise. Não houve detecção de quaisquer reações ocorridas entre o Alumínio e a liga de Cobalto. Observou-se que não houve molhamento ou contato físico entre o Cobalto e o Alumínio após a fusão deste último. Constatou-se então que a ausência de contato físico entre os átomos de alumínio e os átomos de Cobalto impediu o aparecimento ou detecção de reações.

Partiu-se então para a fabricação de filmes finos pela técnica de evaporação física. Uma vez que este processo físico promove alterações importantes na composição química de ligas como conseqüência das diferentes pressões de vapor dos elementos químicos envolvidos, realizou-se uma análise por EDS sobre as multicamadas, a fim de comprovar a presença de elementos importantes na formação destas, figura 65. Constatou-se a presença dos elementos Alumínio, Cobalto e Cromo, assegurando que elementos importantes presentes nas camadas de reação desenvolvidas na prática por imersão estão presentes.

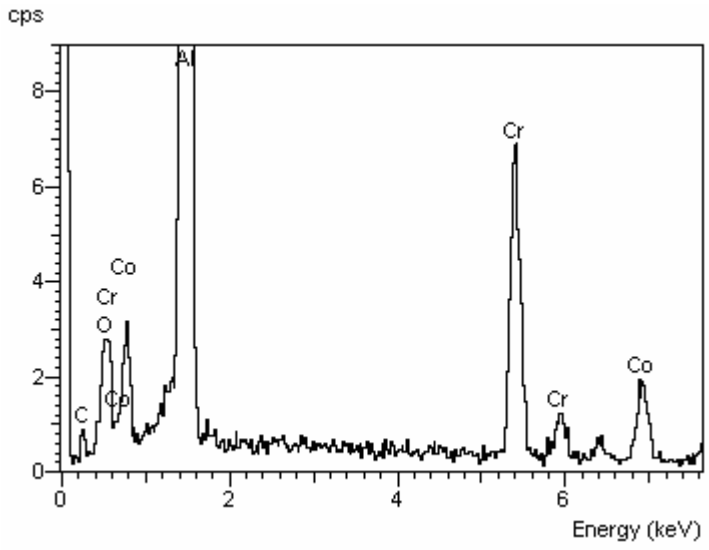


FIGURA 65 – RESULTADO DA ANÁLISE DE EDS SOBRE AS MULTICAMADAS EVAPORADAS.

Deve-se observar que, mesmo tendo a liga 55Al-Zn um teor superior a 40% de Zinco, este não participou da formação dos compostos intermetálicos que compõem a camada de reação, conforme análises de difração de raios-X realizados sobre a camada de reação obtida na imersão (figura 63). Adicionalmente, o elemento Zinco apresenta elevada pressão de vapor, sendo provavelmente o elemento predominante caso fosse decidida a evaporação da liga 55Al-Zn na formação das multicamadas, podendo mascarar a reatividade. Por último, o equipamento de DSC e também o equipamento de evaporação apresentam sistemas de vácuo sensíveis, que poderiam ser contaminados por este elemento (Zinco) se estivesse presente. Por estes motivos, os estudos de reatividade foram conduzidos entre a liga de Cobalto e Alumínio puro.

A varredura de referência, sem massa de reação nos cadinhos, realizada para a formação da linha base do equipamento DSC é apresentada na figura 66. É importante citar que a taxa de aquecimento foi determinada dentre as taxas de 10, 20 e 40ºC/min, sendo a de 20ºC/min a taxa que apresentou melhor nitidez dos resultados (menor ruído ou oscilações), sendo então adotada.

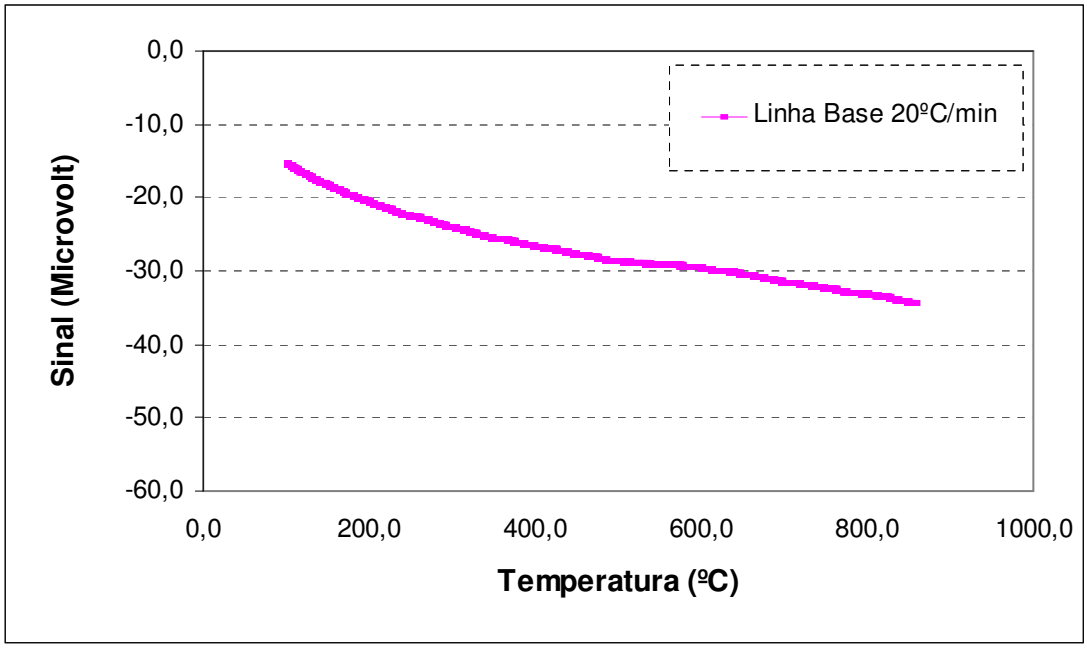


FIGURA 66 – VARREDURA DE REFERÊNCIA MOSTRANDO A LINHA BASE.

Uma vez que neste momento são apresentados os resultados, deve-se mencionar novamente que a notação adotada para a direção de picos nestes ensaios foi a de picos para cima referentes a reações endotérmicas e para baixo referentes a reações exotérmicas.

A segunda etapa dos ensaios foi a obtenção da curva de referência para o substrato de alumínio, utilizado como suporte para as multicamadas produzidas e, desta maneira, evitar que possíveis sinais (picos) oriundos do mesmo pudessem levar a interpretações errôneas. A varredura em DSC da amostra de alumínio (substrato) indicou o aparecimento apenas de um pico, o de fusão do metal alumínio, sendo verificada a transformação endotérmica por volta de 660ºC, figura 67.

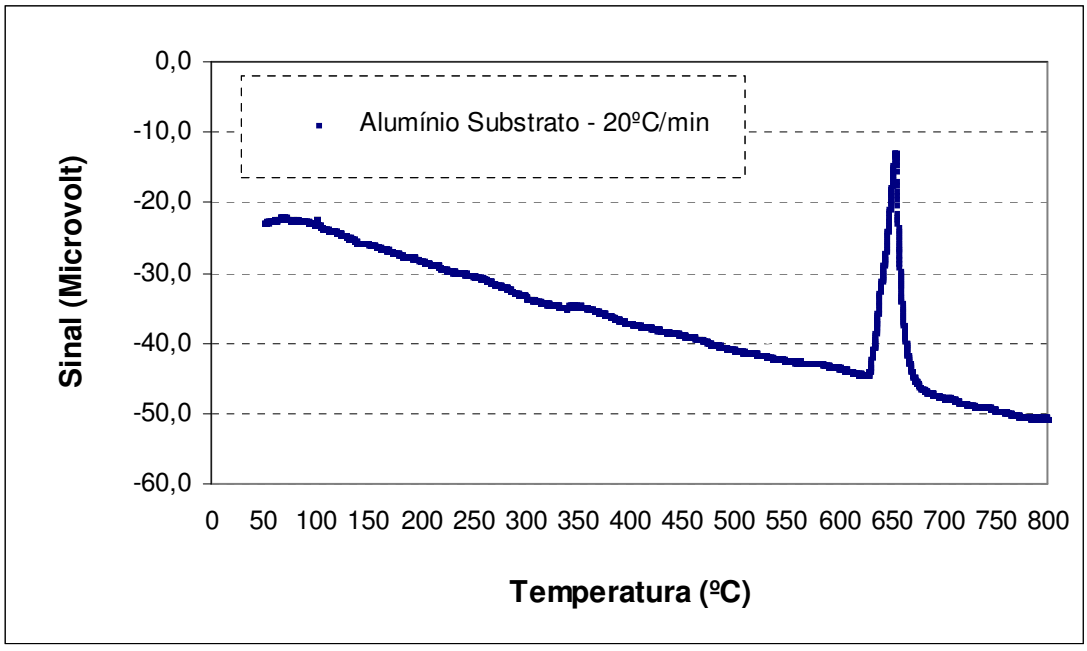


FIGURA 67 – VARREDURA DO PAPEL ALUMÍNIO UTILIZADO COMO SUPORTE ÀS MULTICAMADAS.

Realizou-se então a varredura nas multicamadas produzidas por evaporação física a partir de amostras com massa de 10mg na forma de discos adicionados ao cadinho. O resultado do ensaio em DSC indicou a ocorrência de duas reações exotérmicas, respectivamente nas temperaturas de 380 e 600ºC (picos para baixo em

relação à curva de referência) e um pico endotérmico de fusão do alumínio em 660ºC (pico maior para cima). O resultado indica possíveis reações de formação de compostos em temperaturas abaixo da fusão do alumínio, o que indica a forte reatividade dos elementos evaporados. A figura 68 apresenta a curva obtida em DSC para a condição de varredura inicial até 900ºC, juntamente com a linha base.

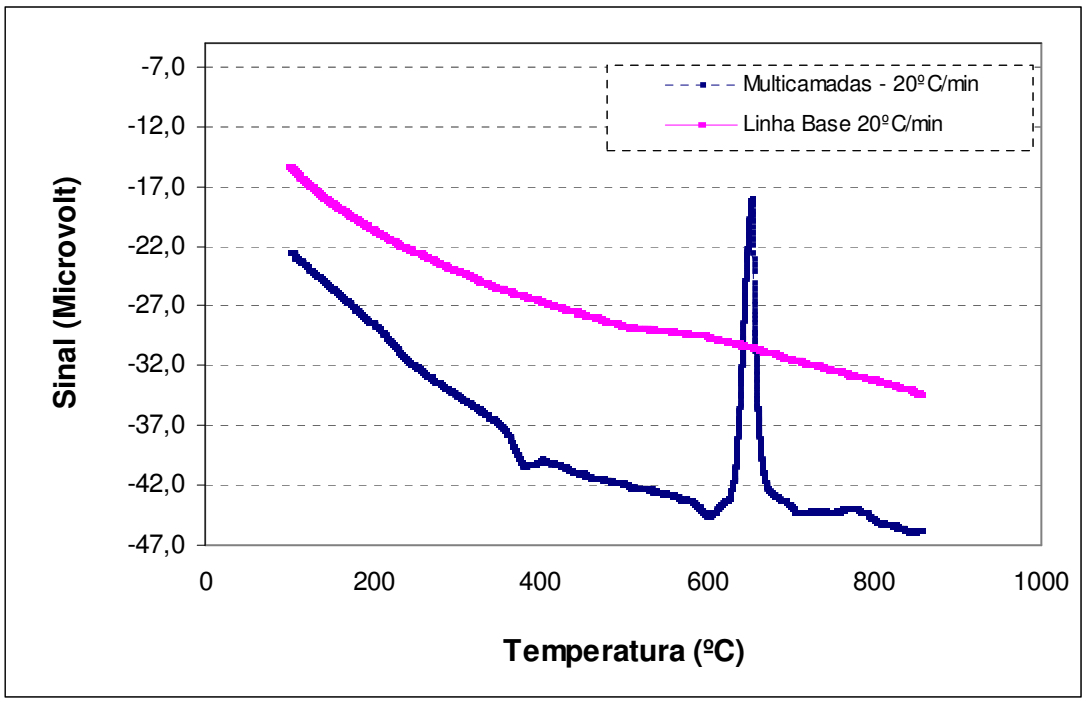


FIGURA 68 – RESULTADOS DO DSC PARA AS MULTICAMADAS EVAPORADAS ATÉ 900ºC, JUNTAMENTE COM A LINHA BASE.

A partir da varredura realizada e dos resultados obtidos, foram realizadas duas varreduras adicionais e específicas para auxiliar no entendimento dos fenômenos envolvidos. A primeira varredura foi realizada até temperatura de 500ºC, ultrapassando o primeiro pico de 380ºC, sendo então o teste interrompido. Na segunda varredura foi atingida a temperatura de 620ºC, ou seja, ultrapassou-se o segundo pico exotérmico e o teste foi também interrompido. Estas duas varreduras tiveram como principal objetivo investigar com o auxílio da técnica de difração de raios-X a formação dos compostos referentes a cada pico observado. As figuras 69 e 70 apresentam as curvas do DSC para este teste complementar.

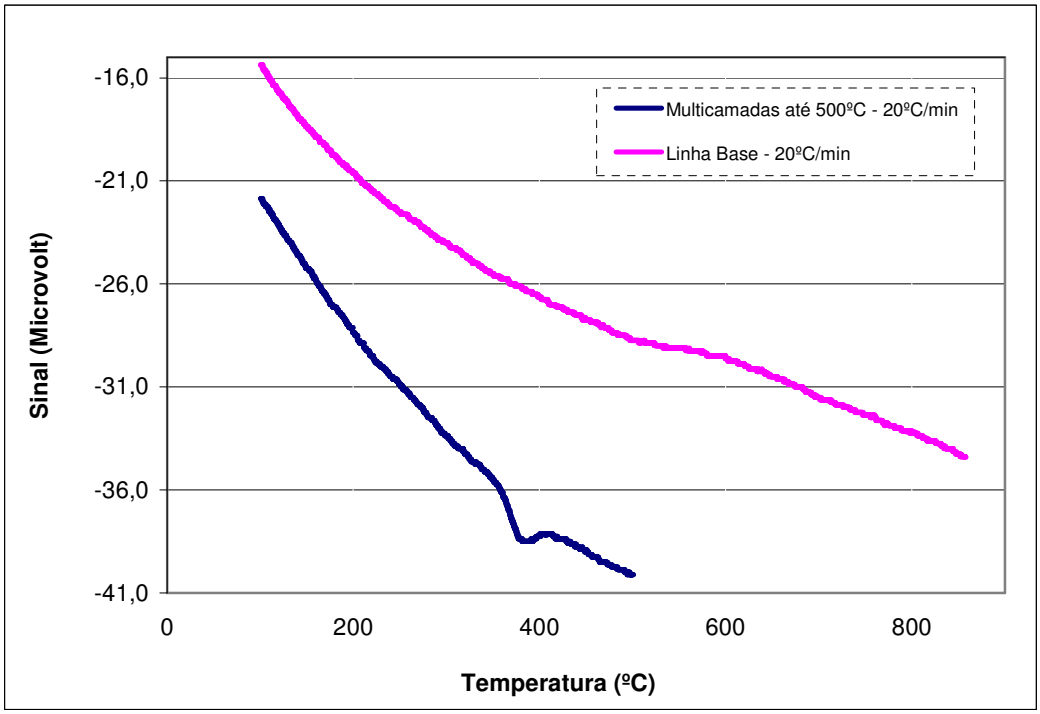


FIGURA 69 – CURVAS OBTIDAS A PARTIR DE ENSAIO EM DSC, MOSTRANDO A LINHA BASE E A VARREDURA REALIZADA NAS MULTICAMADAS ATÉ 500ºC.

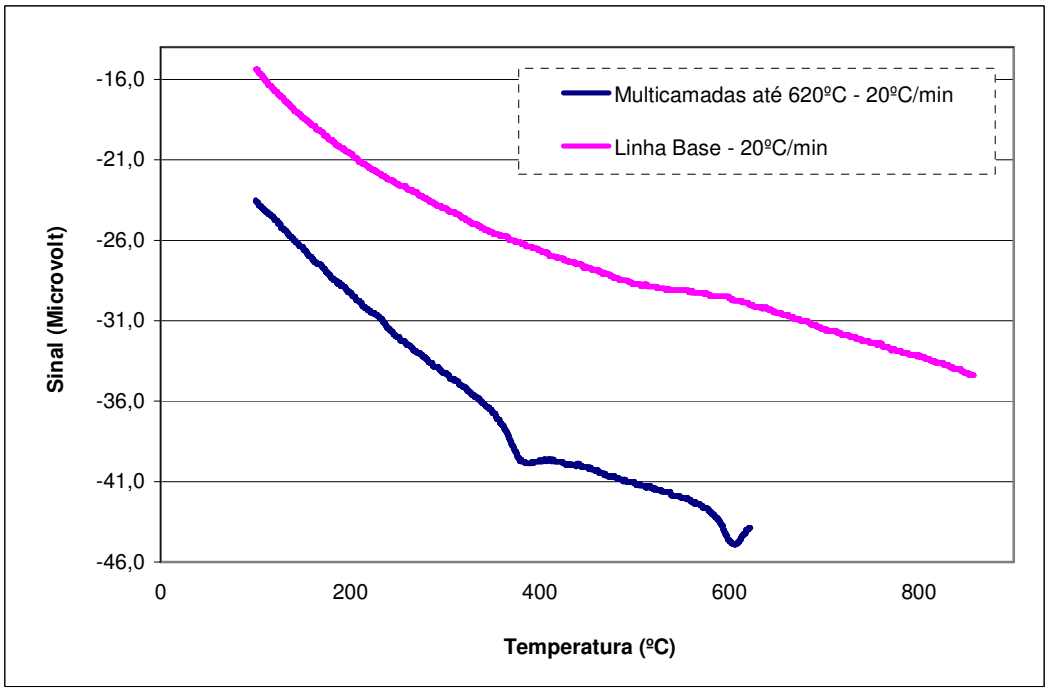


FIGURA 70 – CURVAS OBTIDAS A PARTIR DE ENSAIO EM DSC, MOSTRANDO A LINHA BASE E A VARREDURA REALIZADA NAS MULTICAMADAS ATÉ 620ºC.

Análises por difração de raios-X foram realizados no substrato de alumínio, figura 71.

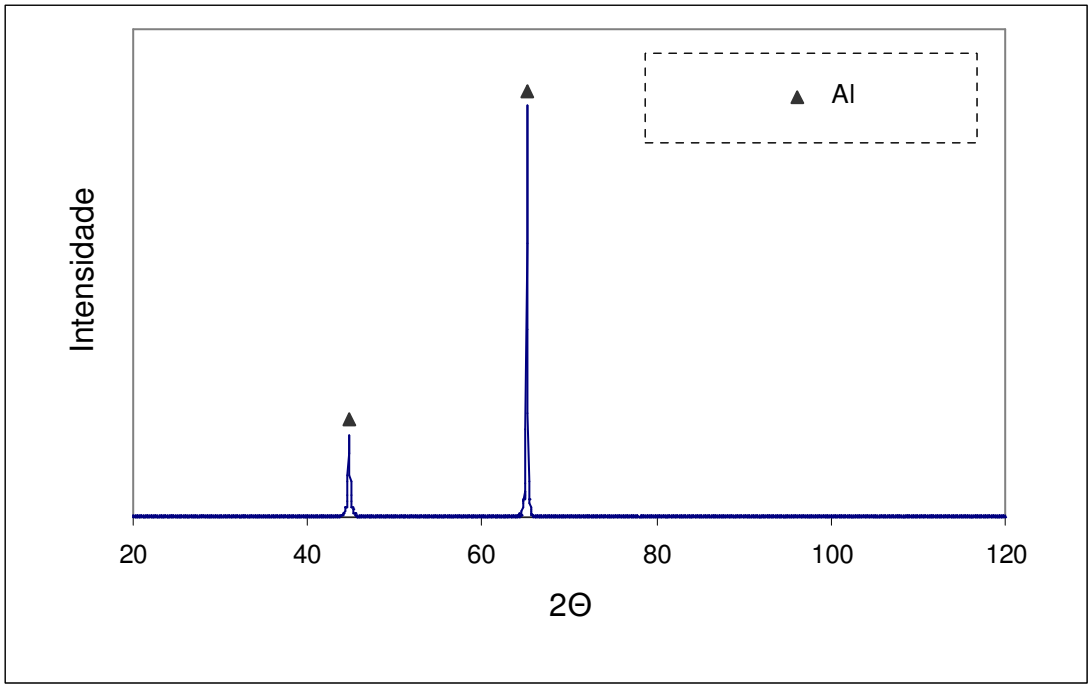


FIGURA 71 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X REALIZADO NO SUBSTRATO DE PAPEL ALUMÍNIO UTILIZADO.

As análises de difração de raios-X realizadas nos materiais evaporados indicaram picos referentes aos elementos Alumínio, Cobalto e Cromo, confirmando a presença de elementos essenciais como Cobalto e Alumínio nas multicamadas, figura 72. O difratograma inferior corresponde à amostra contendo as multicamadas e o superior corresponde ao alumínio do substrato.

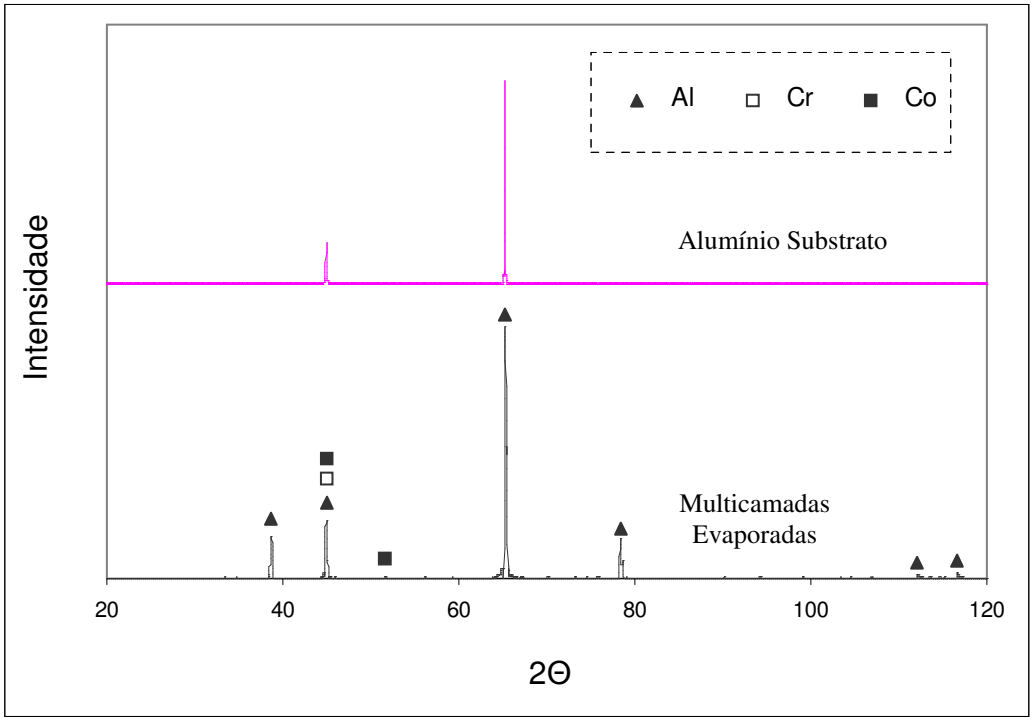


FIGURA 72 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X OBTIDOS SOBRE AS MULTICAMADAS COMO EVAPORADAS (INFERIOR) E PARA O ALUMÍNIO DO SUBSTRATO (SUPERIOR).

As análises de difração de raios-X sobre a amostra submetida à DSC até 500ºC mostraram a formação de compostos intermetálicos entre os elementos Alumínio, Cobalto e Cromo. Confirmou-se então a ocorrência de reação entre os elementos Cobalto e Cromo presentes na liga Tribaloy T800 e o Alumínio puro, compostos que identificados como novos picos detectados na difração de raios-X. As fases formadas conforme pico detectado a 380ºC em DSC foram o CoAl, $Al_{13}Co_4$ e $Al_{13}Cr_2$, confirmando os resultados obtidos nos ensaios de imersão, como também reproduzindo em laboratório a reatividade que ocorre na prática. Os compostos intermetálicos CoAl e $Al_{13}Co_4$, também foram formados a partir de ensaios de imersão em liga 55Al-Zn, figura 63. O difratograma inferior representa as multicamadas no estado como evaporado e o difratograma superior as multicamadas submetidas ao ciclo de aquecimento em DSC (conforme figura 69) com os novos picos identificados pelas fases formadas, figura 73.

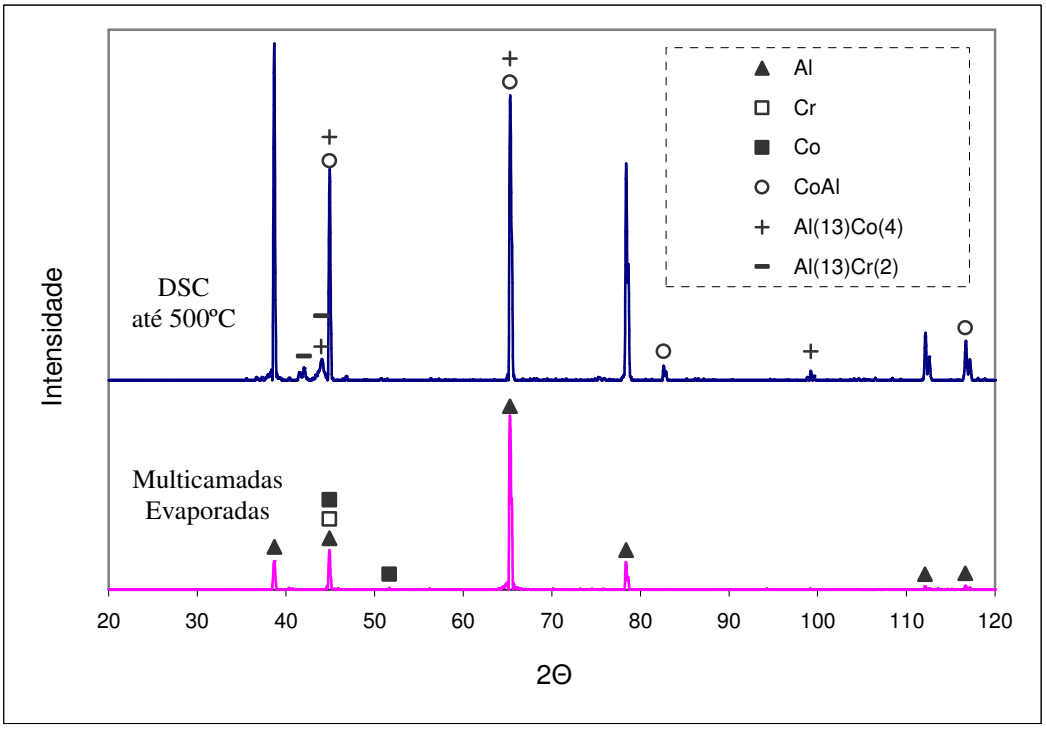


FIGURA 73 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X OBTIDOS SOBRE MULTICAMADAS EVAPORADAS E PARA AS MULTICAMADAS SUBMETIDAS A ENSAIO EM DSC ATÉ 500ºC.

Em seguida, foram analisados por difração de raios-X as multicamadas submetidas a varredura em calorímetro até 620ºC (conforme figura 70). Confirmou-se a formação dos compostos identificados em varredura até 500ºC que foram o CoAl, $Al_{13}Co_4$ e $Al_{13}Cr_2$ e verificou-se o aparecimento de picos mais acentuados de difração de raios-X, o que indica que um maior volume destas fases estão presentes. Verificou-se a formação adicional dos compostos Al_5Co_2 e Al_9Co_2, o que indica que a formação do tipo de intermetálico está também relacionada à temperatura, figura 74. Os compostos Al_5Co_2 e Al_9Co_2 somente formaram-se em temperatura de 600ºC, estando o segundo composto também presente entre os intermetálicos identificados a partir de difração de raios-X nas camadas de reação obtidas nos ensaios de imersão em liga 55Al-Zn. Este resultado enfatiza a importância da temperatura de operação dos banhos de galvanização, que juntamente com a composição (teor de Alumínio) ditarão os tipos

de intermetálicos formados e, como conseqüência, a influência da reatividade sobre o processo de desgaste abrasivo observado.

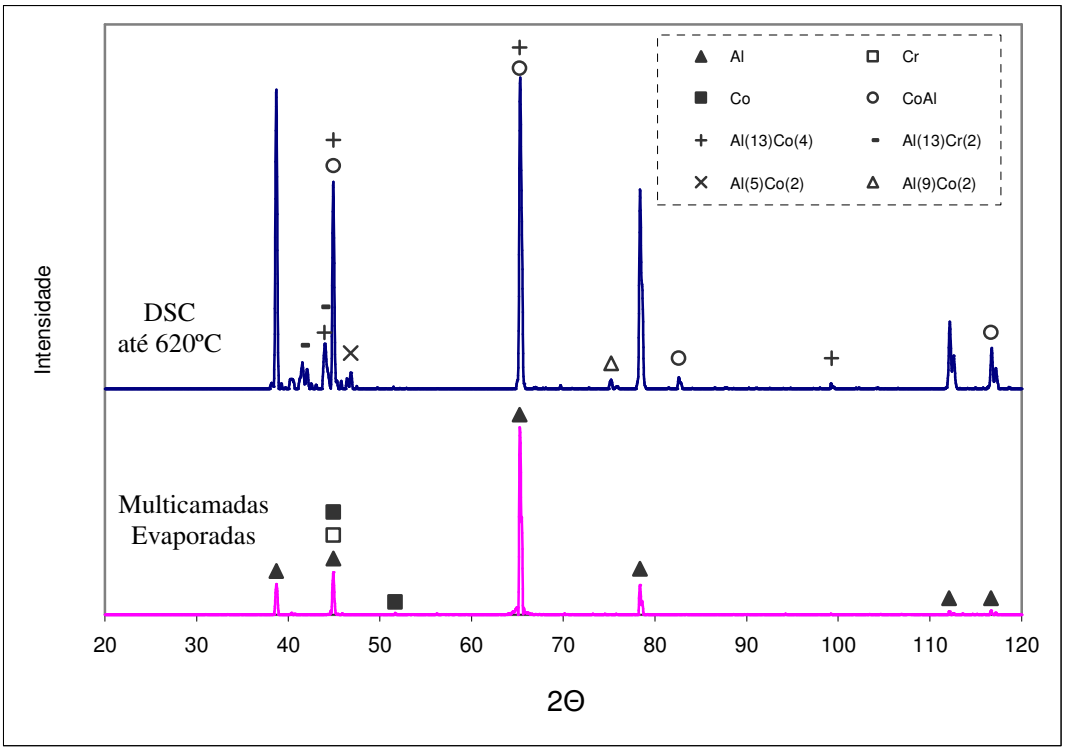


FIGURA 74 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X OBTIDOS SOBRE AS MULTICAMADAS EVAPORADAS E PARA AS MULTICAMADAS SUBMETIDAS A ENSAIO EM DSC ATÉ 620ºC.

Os resultados das análises de difração de raios-X na amostra aquecida até cerca de 900ºC e que passou pela fusão do alumínio apresentou apenas um pico novo de difração de raios-X relevante para a investigação, referente aos compostos $Al_{13}Co_4$ e $Al_{13}Cr_2$ quando comparado ao estado como evaporado, figura 75. A grande massa de alumínio presente devido ao substrato que serviu de suporte às multicamadas, gerou uma massa fundida aglomerada que foi deformada até o formato de disco plano para permitir a realização da análise de difração de raios-X. Com isto, apareceram picos predominantemente de Alumínio, pois a grande massa de alumínio envolveu as multicamadas em análise, evitando a exposição das mesmas ao feixe de difração.

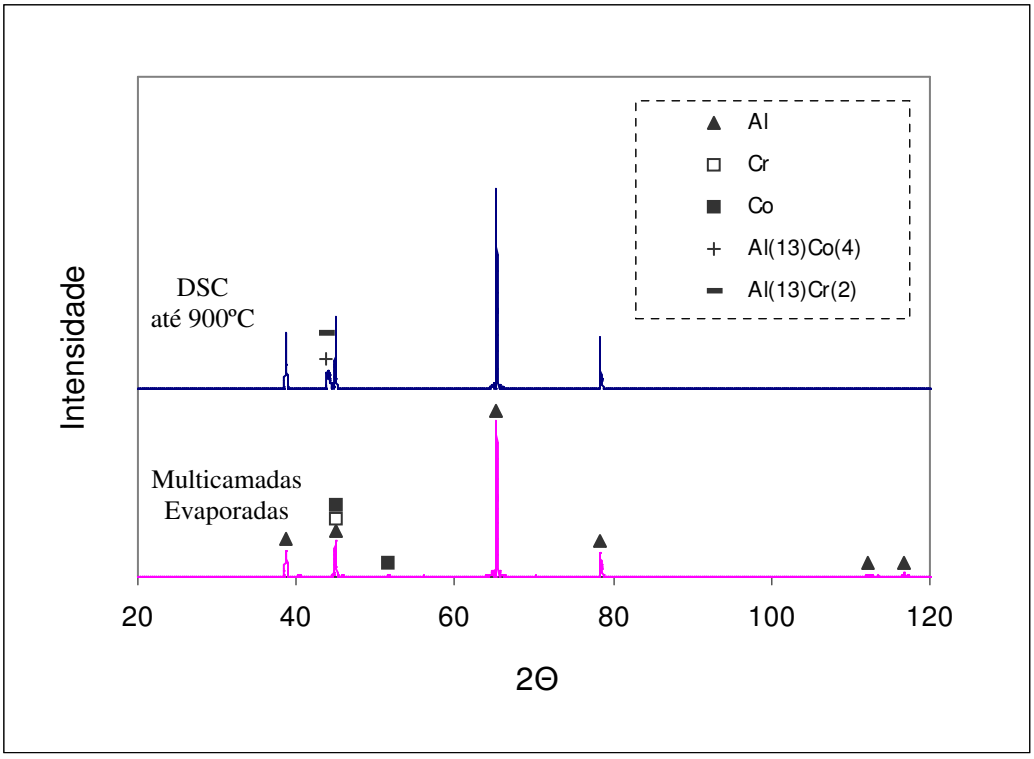


FIGURA 75 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X OBTIDOS SOBRE AS MULTICAMADAS COMO EVAPORADAS E PARA AS MULTICAMADAS SUBMETIDAS A ENSAIO EM DSC ATÉ 900ºC.

Este resultado destaca a importância da busca por substratos alternativos para a fabricação de multicamadas. Uma possibilidade seria a produção de pastilhas de sal sólido de Brometo de Potássio (KBr) e formação das multicamadas sobre as mesmas. Uma vez formadas as multicamadas, o sal seria dissolvido em água e restariam somente as camadas de interesse para a análise da reatividade, possibilitando a análise após a fusão do alumínio das multicamadas. Este resultado é também importante porque as buchas trabalham submersas em liga no estado líquido, em que a reatividade é provavelmente ainda maior.

Neste momento, fica evidente a reatividade química entre as ligas de Cobalto e o Alumínio dos banhos de galvanização e este é um mecanismo que atua na redução da vida útil. Trata-se de um efeito sinérgico da estabilidade das ligas frente à temperatura (efeito metalúrgico) e da reatividade entre as ligas de Cobalto e os banhos de

galvanização (efeito químico). O desenvolvimento de novas ligas deve considerar os potenciais ganhos relativos à maior estabilidade de ligas, como também de inércia química entre as ligas e os banhos 55Al-Zn fundidos. Em resumo, o desenvolvimento de buchas para rolos guia de banhos de galvanização envolve o desenvolvimento da estabilidade metalúrgica na temperatura de 600ºC e estabilidade química (inércia química) nos banhos 55Al-Zn.

5 CONCLUSÕES

A realização deste trabalho permitiu as seguintes conclusões:

A técnica de deposição por Plasma com Arco Transferido proporciona a formação de estruturas extensamente refinadas nas ligas de Cobalto quando comparadas ao processo de fundição por centrifugação. Este refinamento levou à superior resistência ao desgaste da liga T800 obtida por PTA em comparação à mesma liga obtida por fundição. Desta forma, o desenvolvimento de ligas pelo processo de Plasma com Arco Transferido apresenta forte potencial para a proteção de buchas por meio de revestimentos duros.

As ligas Stellite com carbonetos apresentaram instabilidade metalúrgica frente à temperatura, reflexo da precipitação de carbonetos $M_{23}C_6$ e M_6C com a exposição à 600ºC por 168h. Dentre as ligas Tribaloy, a T800 fundida e a T400 depositada apresentaram alterações das fases presentes com a temperatura. Apenas a liga Tribaloy T800 depositada por PTA apresentou estabilidade de fases para exposição à 600ºC por 168h.

De forma geral, o envelhecimento das ligas estudadas à 600ºC durante 168h leva ao aumento na taxa de desgaste abrasivo em ensaio pino sobre disco realizado à temperatura ambiente.

O ensaio de desgaste abrasivo pino sobre disco indicou a forte dependência da fração volumétrica da fase de endurecimento com o desempenho. Ligas com maior fração volumétrica, seja de carbonetos ou de fase Laves, apresentam melhor desempenho em desgaste. Em adição, verificou-se que o refinamento da microestrutura obtido pela deposição por PTA levou a elevação na resistência ao desgaste na liga Tribaloy T800.

A imersão dos revestimentos em liga 55Al-Zn revelou que o efeito da temperatura pode ser avaliado a partir da exposição em forno. Não há evidência de difusão do alumínio para o interior das ligas, enfatizando que a alteração nas propriedades das ligas imersas é induzida pela temperatura de operação.

Os ensaios de imersão realizados para os revestimentos em banho 55Al-Zn, mostraram a superior reatividade entre as ligas de Cobalto em relação aos banhos convencionais de galvanização onde o teor de alumínio é de cerca de 0,15% em peso e a temperatura é de 460ºC, evidenciando uma condição mais severa de operação, que leva à curta vida útil das buchas.

As camadas de reação com o banho 55Al-Zn são formadas por fases intermetálicas complexas como resultado da reatividade entre os elementos Cobalto, Cromo, Ferro e Níquel e o Alumínio. O elemento Zinco não participa na formação de compostos nas camadas de reação entre as ligas e os banhos de galvanização com liga 55Al-Zn, ao contrário do que relata a literatura para banhos de galvanização convencional com 0,15% de Alumínio.

A reatividade entre o Alumínio e as ligas de Cobalto foi comprovada por meio do uso da técnica de DSC associada a análises de difração de raios-X. A análise da reatividade permitiu concluir que existe uma dependência do tipo de intermetálico formado com a temperatura mostrando, além disso, a ocorrência de reações já no estado sólido, em temperaturas tão baixas quanto 380ºC.

6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Atualmente a literatura apresenta estudos da cinética de formação de reação em banhos de galvanização convencionais. O estudo da cinética de crescimento da camada de reação em banhos 55Al-Zn a 600ºC poderá auxiliar no entendimento da perda de massa durante o processo de desgaste ou uso da bucha.

- Os estudos de reatividade conduzidos pela técnica de evaporação mostraram potencial para a avaliação de reatividade a partir de filmes finos. Um dos fatores limitantes foi a reprodução da composição química das ligas presentes nas multicamadas. Para tal, poderia ser utilizado o processo de Sputtering com Argônio, de forma a reproduzir a composição da liga em estudo nas multicamadas.

- Avaliação da reatividade de compostos intermetálicos Ni-Al, que podem ser produzidos com sucesso por PTA para o revestimento de buchas de galvanização. Tais compostos podem ser obtidos na forma de filmes finos através de PVD (Physical Vapour Deposition) por Sputtering, que permite a reprodução da estequiometria dos mesmos.

- Utilização da técnica de Difração de raios-X em alta temperatura para avaliar a formação de compostos (reatividade) “In-Situ” a partir das multicamadas produzidas. Esta técnica, poderia auxiliar no entendimento e avaliação da reatividade de novas ligas com o alumínio.

- Avaliação da resistência ao desgaste abrasivo de ligas nas temperaturas de operação, ou seja, 460ºC para banhos convencionais e 600ºC na operação com liga 55Al-Zn.

- Desenvolvimento de um equipamento para avaliação do efeito sinérgico da temperatura e da reatividade com banhos de galvanização, por meio da construção de um equipamento de ensaio de desgaste imerso em liga líquida.

- Desenvolvimento de multicamadas produzidas sobre sais sólidos solúveis, de forma a eliminar o efeito do substrato de alumínio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1- BIEC International. **Research and Technology Manual: Aluminum-Zinc Coated Sheet Steel**, 1994.

2- BIEC International. **Operating Technology Manual: Aluminum-Zinc Coated Sheet Steel**, 1994.

3- ZHANG, K.; BATTISTON, L. Friction and wear characterization of some cobalt- and iron-based superalloys in zinc alloy baths, **Wear**, v. 252, p. 332 – 344, 2002.

4- InterZAC Conference, 2002, korea. **Proceedings: A New Hardware Materials Research Program**. Seoul.

5- Jin-Hwa, Song and Hyung-jun kim, Sliding wear performance of Cobalt-Based Alloys in molten Al-Added zinc bath, **Wear**, v. 210, p. 291-298, 1997.

6- ASM Metals Handbook. **Cobalt and Cobalt Alloys**, 9th ed, 2004. p. 446 – 454.

7- BROOKS, C. R. **Heat Treatment, Structure and Properties of Non-Ferrous Alloys**, ASM, 1982. p. 229 – 252.

8 – SUPERALLOYS. A Technical Guide, **Superalloys for High Temperature**, p. 1 – 39, 2002.

9 – YAO, M. X.; WU, J. B. C.; LIU, R. Microstructural Characteristics and Corrosion Resistence of Co-Mo-Cr-Si Alloys in Zn-Al Baths, **Materials Science and Engineering**, V. A407, p. 299 – 305, 2005.

10 - TORTORELLI, P. F. **Fundamentals of High-Temperature Corrosion in Liquid Metals**, Oak Ridge Laboratory, Metals Handbook, v.13, 9th ed, 1992. p. 112 - 121.

11 - KANE, R. D. **Liquid Metal Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection**, Metals Handbook, v. 13, 9th Ed, 2003. p. 220 - 227.

12- ZHANG, K. Wear of cobalt-based alloys sliding in molten zinc, **Wear**, V. 255, p. 545 – 555, 2003.

13 - FROELICH, A. R. **Tratamento superficial Duplex com TiN e CrN de Aços Ferramenta da classe AISI H13 para Matrizes de Injeção de Ligas de Alumínio**, Tese – Setor de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

14- MALM, S.; TIDLUND, J. **Increased Life for Die Casting Dies**, Transactions of the Tenth International Die Casting Congress, Society of Die Casting Engineers, p. 1-14, 1979.

15- YOUNG, W. **Why Die Castings Die Fail**, Transactions of the Tenth International Die Casting Congress, Society of Die Castings Engineers, p. 1 – 8, 1979.

16- YOUNG, W. **Die Casting Die Failure and Its Prevention**, Precision Metal, p.28 – 31, March, 1979.

17- STREET, A. C. **The Die Casting Book**, 2nd ed. p. 3, 1986.

18- Techniques de l'Inginieur. **Traitments par Imersion en Bains Fondus**, (M5), M1525-5, 1973.

19- SHIVPURI, R.; RAPP, R. A. Effects of Molten Aluminum on H13 Dies and Coatings, **Journal of Materials Engineering and Performance**, ASM International, p. 175 – 181, 1995.

20 – SHANKAR, S.; APELIAN, D. Die Soldering: Mechanism of the Interface Reaction between molten aluminium alloy and Tool Steel, **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 33B, p. 465 – 476, 2002.

21 – HAN, Q.; VISWANATHAN, S. Analysis of the Mechanism of Die Soldering in Aluminum Die Casting, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34A, p. 139 – 146, 2003.

22 – 60º Congresso Anual da ABM, 2005, Brasil. Anais: **Estudo da Estabilidade de Filmes Finos para o Revestimento de Ferramentas para Injeção de Alumínio**, São Paulo, 2005.

23 – TENTARDINI, E., K. **Obtenção e Caracterização de Filmes Finos de (Ti, Al)N do Tipo Multicamadas para Aplicação em Matrizes**, Tese – Setor de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

24 - ASM Metals Handbook. **Corrosion Fundamentals, Testing and Protection – Liquid Metal Corrosion**, 9th ed. v. 13A, 2004. p. 552 - 571.

25 - HYUNG-JUN K.; BYOUNG-HYUN Y.; CHANG-HEE L. Sliding wear performance in molten Zn-Al Bath of cobalt-based overlayers produced by plasma-transferred arc weld-surfacing, **Wear**, v. 254, p. 408-414, 2003.

26 - Zhang, K. On the Selection of Materials for Improved Performance of Pot Bearings, Teck Cominco Metals Ltd., **AISTech Proceedings**, Vol. 2, p. 475 – 4812005.

27 - ASM Metals Handbook. **Alloy Phase Diagrams** – 9th ed. p. 288 – 289, 2004.

28 - SILVÉRIO, R. B.; D'OLIVEIRA A. S. C. M. Revestimento de liga à base de cobalto por PTA com alimentação de pó e arame, **EVINCI** 2002.

29 - Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, 2003, Brasil. **Revestimento de Liga a Base de Cobalto por PTA com Alimentação de Pó e Arame**, Uberlândia, 2003.

30 - HOU, Q.; Y., GAO, J. S., ZHOU, F. Microstructure and wear characteristics of cobalt-based alloy deposited by plasma transferred arc weld surfacing, **Surface Coatings and Technology**, v. 194, p. 238 – 243, 2005.

31 - YAEDU, A. E.; D'OLIVEIRA, A. S. C. M. Co Based Alloy PTA Hardfacing with Different Dilution Levels, **Materials Science and Technology**, v. 21, n. 4, p. 459 – 466, 2005.

32 – Disponível em: **<http//www.stellite.com**, Acesso em: 10/08/2007.

33 - Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, 2005, Brasil. **Avaliação Indireta da Contaminação de uma Liga à Base de Cobalto por Al**, Joinville, 2005.

34 - FAZANO, T. V. C. A. **A Prática Metalográfica**, Hemus, 453p, 1980.

35 - PETZKOW, G. **Metallographic Etching**, ASM International, 2nd ed., USA, 240p., 1999.

36 - ASM Metals Handbook. **Metallography and Microstructures: Metallography and Microstructures of Cobalt and Cobalt Alloys**, 9th ed. v.9, p. 1814- 1839, 2004.

37 - DONALD L. S. **Thin-Film Deposition, Principles and Practice**, McGraw-Hill, p. 587 -590, 1992.

38 - DONALD L. S. **Thin-Film Deposition, Principles and Practice**, McGraw-Hill, p. 63 – 118, 1992.

39 - MAISSEL, L. I.; GRAND, R. **Handbook of Thin Film Technology**, McGraw-Hill, 1970.

40 - OHRING, M. **The Materials Science of Thin Films**, USA: Academic Press, 1987.

41 – VOSSEN, J. L. Kern, W., **Thin Film Processes**, USA: Academic Press, 564p, 1978.

42 – ASM Metals Handbook. **Surface Engineering: Vacuum Deposition, Reactive Evaporation and Gas Evaporation**, 9th ed. v. 05, p. 1571 – 1605, 2004.

43 - ZHANG, K. Effects of test conditions on the tribological behavior of a journal bearing in molten zinc, **Wear**, v. 259, p. 1248 – 1253, 2005.

44 - ZHANG, K.; TANG, N. Y. **Research and Development of Pot Bearings in Continous Galvanizing**, International Lead Zinc Research Organization, INC, North Carolina, USA, 1999.

45 - COLE, G. S.; CREMISIO, R. S. **Solidification and Structure Control in Superalloys**, Ford Motor Company, Deaborn, Michigan, Materials Technology Associates, Clinton, New York, p. 479 – 508, 1999.

46 - ASM Metals Handbook. **Heat Treating**, 9th ed. v. 4, p. 1991 – 1864, 2004.

47 – ASM Superalloys. **A Technical Guide, Superalloys for High Temperature**, p. 1 – 39, 1995.

48 – MÜLLER, A. **Solidificação e Análise Térmica dos Metais**, Editora da UFRGS, 278p., 2002.

49 - ÇELIK, H.; MEHMET, M. Effects of silicon on the behavior of cobalt-based alloys at elevated temperature, **Wear**, v. 257, p. 606 – 611, 2004.

50 – JONG-NING, A.; JIAN-CHENG, C. On the Wear Characteristics of Cobalt-Based Hardfacing Layer After Thermal Fatigue and Oxidation, **Wear**, v. 250, p. 610 – 620, 2001.

51 - ASM Metals Handbook., **Friction, Lubrication and Wear Technology – Friction and Wear of Hardfacing Alloys**, 9th ed. v. 18, p. 1546 – 1562, 2004.

52- ASM Metals Handbook. **Friction, Lubrication and Wear Technology – Friction and Wear of Cobalt Based Wrought Alloys**, 9th ed. v. 18, p. 1562 – 1573, 2004.

53 - ASM Metals Handbook. **Mechanical Testing and Evaluation – Microindentation Hardness Testing**, 9th ed. v. 8, p. 469 – 494, 2004.

54 – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 188-1**, Materiais Metálicos – Dureza Vickers, Parte 1: Medição da Dureza Vickers, p. 1 – 101, 1999.

55 – WACHTMAN, J. B. **Characterization of Materials**, USA, Manning Publictions Co, 480 p., 1993.

56 – VAN VLACK, L. H. **Princípios de Ciências dos Materiais**, Editora Edgard Blücher Ltda, p. 66 – 69,1969.

57 – CALLISTER W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**, USA, John Wiley & Sons, 852 p., 1996.

58 – ASM Metals Handbook. **Materials Characterization – Single-Crystal X-Ray Diffraction**, 9th ed. v. 10, p. 702 – 721, 2004.

59 – CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. EUA, Addison-Wesley Publishing Company, 1959.

60 - BRUNDLE, C. R. **Encyclopedia of Materials Characterization**, USA, Butterworth-Heinemann, 749 p., 1992.

61 - BHUSHAN, B. **Introduction to Tribology, Friction and Wear Screening Test Methods**, John Wiley & Sons, USA, p. 641 – 656, 1992.

62 – KWIETNIEWSKI, C. E. F. **A Utilização do Níquel para a Melhora do Comportamento Tribológico de Ligas de Titânio**, Tese – Setor de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

63 - ASM Metals Handbook., **Mechanical Testing and Evaluation –Abrasive Wear Testing**, 9th ed. v. 8, p. 701 - 705, 2004.

64- HUTCHINGS, I. M. **Tribology – Friction and Wear of Engineering Materials**, 1996.

65- MAO, K.; SUN, Y.; BELL, T. Contact Mechanisms of Engineering Surfaces: State of the Art. **Surface Engineering**, v. 10, n. 4, p. 297 – 306, 1994.

66- HOGMARK, S.; HEDENQVIST, P. Tribological Characterization of Thin, Hard Coatings, **Wear**, v. 179, p. 147 – 154, 1994.

67- GABEL, M., K.; DONAVAN, D. M. Wear Resistant Coatings and Treatments. Wear Control Handbook, **American Society of Mechanical Engineers**, 1980.

68- MIYOSHI, K.; BUCKLEY, H. **Considerations in Friction and Wear. NASA Tribology in the 80´s**, v. 1, NASA Conference Publication, 2300p., 1984.

69 - BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, E. T., G. Influência de Alguns Parâmetros Experimentais nos Resultados de Análises Calorimétricas Diferenciais – DSC, **Química Nova**, v. 25, p. 5849 – 5855, 2002.

70 - BORZONE, G.; RAGGIO, R.; FERRO, R. Comments on Intermetallic Thermochemistry, **Journal of Mining and Metallurgy**, v. 38 B, n. 3-4, p. 249 – 272, 2002.

71 - SHUGAR G. **The Chemist Ready Reference Handbook**, McGraw-Hill, 1989.

APÊNDICE I

As técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho serão brevemente apresentadas à seguir.

1 Ensaios de Dureza Vickers em Cargas Baixas

O ensaio e dureza Vickers é extensamente utilizado para a caracterização dos materiais. O método vickers apresenta indentador de diamante, na forma de uma pirâmide com base quadrada. A impressão de dureza Vickers apresenta necessidade de preparação da superfície a fim de permitir a medição das diagonais da pirâmide com o auxílio de um microscópio. É um método extensamente utilizado porque mostra independência entre a carga aplicada e os valores obtidos de dureza [53, 54].

2 Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersa (EDS)

Quando os átomos de um material são ionizados por radiação de alta energia, emitem raios-X característicos. A técnica de EDS está baseada na detecção destes raios-X. Um sistema para análise de EDS consiste de uma fonte de elétrons, uma amostra, um detector no estado sólido, normalmente um diodo de Silício dopado com Lítio e um processador eletrônico de sinais. Um esquema do equipamento de EDS é mostrado na figura 1.

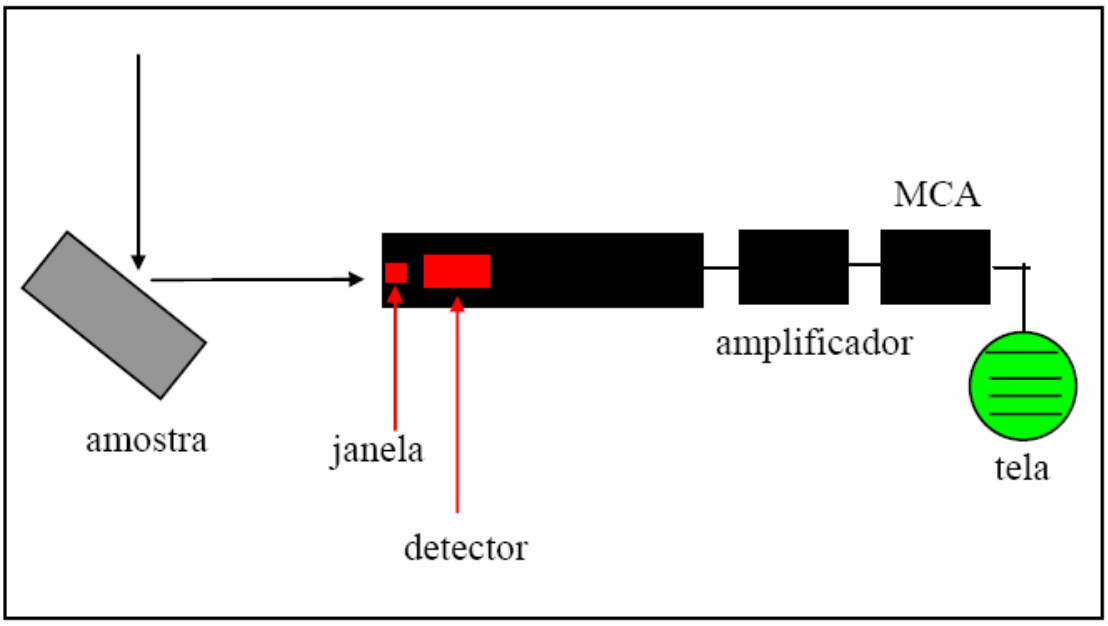


FIGURA 1 – ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DE UM EQUIPAMENTO DE EDS [55].

Em um equipamento de EDS, um elétron incidente interage com a amostra que emite raios-X característicos. Estes raios-X passam através de uma janela e são absorvidas pelo cristal detector. A energia transferida para o cristal Si(Li) é ampliada, digitalizada e apresentada em um monitor como intensidade (número de fótons) versus energia [55]. O espectro gerado consiste de uma série de picos representando o tipo de quantidade de cada elemento presente na amostra, conforme exemplo figura 2.

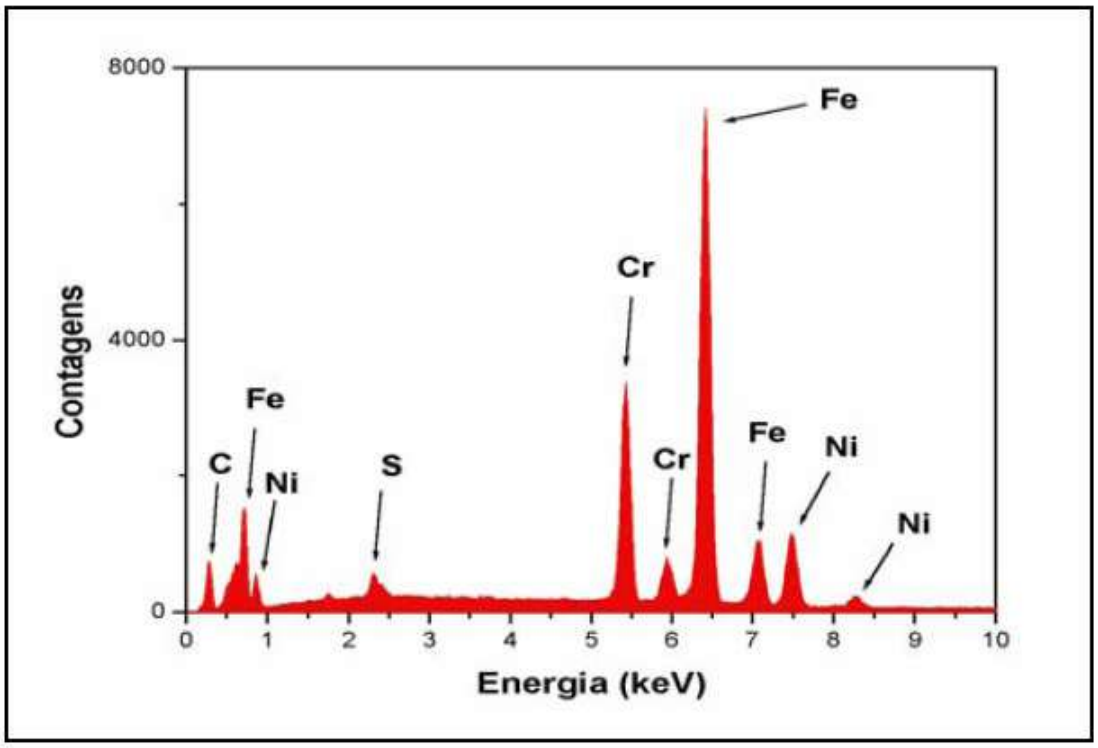


FIGURA 2 – RESULTADO DE UMA ANÁLISE DE EDS NUMA AMOSTRA DE AÇO INOXIDÁVEL AISI 316L.

Esta técnica é extensamente utilizada para a identificação qualitativa de materiais. Espectrômetros de EDS estão geralmente acoplados a microscópios eletrônicos de varredura (MEV).

Estes equipamentos podem detectar elementos que estão acima do Berílio (Be, Z=4) na tabela periódica. A técnica de EDS é uma técnica não-destrutiva, tendo como principais vantagens a velocidade da coleta de dados, a eficiência na detecção e a facilidade de utilização.

3 Análises por Difração de Raios-X (XRD)

Difração de Raios-X é uma importante técnica de identificação de fases cristalinas em materiais, podendo apresentar o recurso de análise da composição química, do tamanho de grão, orientação cristalina preferencial e dos defeitos da estrutura das fases.

Todos os cristais são formados por planos de átomos afastados entre si por uma distância "*d*". Todavia, um mesmo cristal pode ter vários planos cristalinos com diferentes distâncias. A fim de diferenciar estes planos, foi introduzido um sistema de coordenadas para o cristal, onde os vetores a, b e c são os eixos da célula unitária, conforme figura 3. Quaisquer planos atômicos podem ser distinguidos unicamente pelos índices de Miller, que são as três interseções recíprocas do plano com os eixos a, b e c. Estes índices, chamados de h, k e l formam um plano que corta os eixos cristalográficos em a/h, b/k e c/l [56, 57, 58].

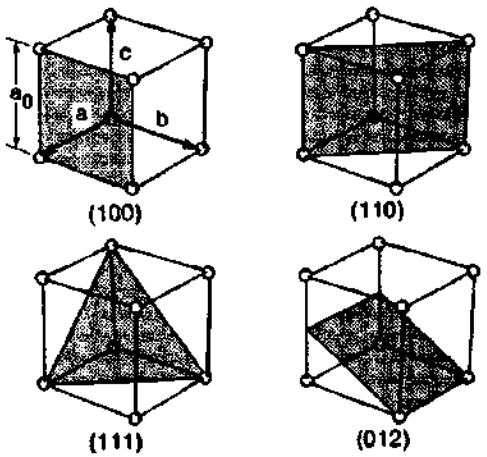


FIGURA 3 – ÍNDICES DE MILLER PARA PLANOS ATÔMICOS EM UM SISTEMA CÚBICO [58].

A técnica de difração de raios-X é capaz de fornecer informações a respeito da estrutura do material, porque os raios-X possuem um comprimento de onda que varia de 0,5 a 2Å, que é da ordem dos espaços atômicos do sólido [59, 60].

Para os raios-X, átomos são centros de espalhamento. Neste caso, o que ocorre é a interação do fóton da radiação eletromagnética X com os elétrons orbitais do átomo. O cristal atua como uma grade de difração tridimensional. A figura 4 mostra o efeito da difração dos raios-X, considerando dois planos paralelos de átomos X e Z, com os mesmos índices de Miller h, k e l e separados por um espaço interplanar d_{hkl}, assumindo que o feixe de raios-X de comprimento de onda λ, paralelo, monocromático

e coerente incide nestes dois planos com um ângulo θ e que dois raios-X deste feixe, indicados por 1 e 2, são espalhados pelos átomos B e D [58, 59, 60].

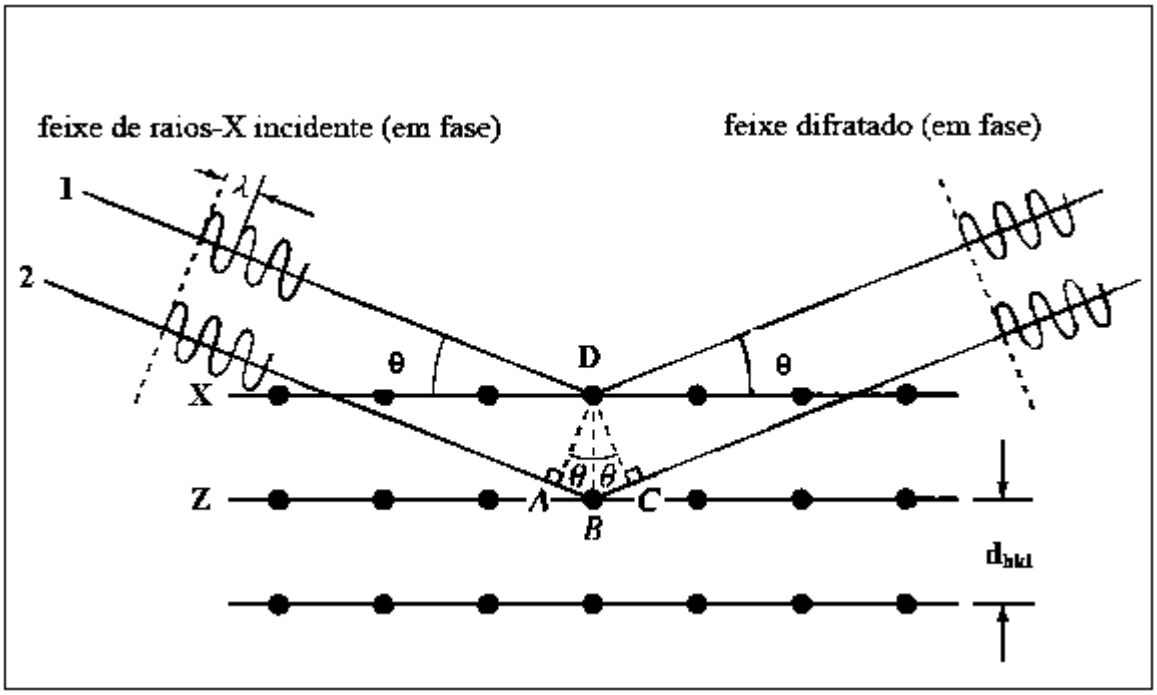


FIGURA 4 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X PELOS PLANOS DE ÁTOMOS, MOSTRANDO AS CONDIÇÕES QUE COMPROVAM A LEI DE BRAGG [58, 60].

Para a difração ocorrer, os raios 1 e 2, espalhados pelos planos do cristal, devem estar em fase. Se ocorrer uma interferência construtiva, a diferença de caminho percorrida entre os feixes de raios-X (ABC) devem ser iguais a um número inteiro (n) de comprimento de onda (λ), assim chegamos à equação conhecida com lei de Bragg:

$$n\lambda = d_{hkl} \sin\theta$$

Quando o plano da amostra está perpendicular ao plano formado pelos feixes incidentes e difratado, obtém-se o gráfico das intensidades difratadas em função do ângulo 2θ, chamado de difratograma normal. Com esta análise, é possível obter todas as interferências construtivas, as quais representam as diversas fases que constituem o

material analisado. A técnica de difração de raios-X também permite caracterizar superfícies, revestimentos e multicamadas [58, 60].

4 Desgaste por Partículas Duras

Em desgaste abrasivo, material é removido ou deslocado da superfície por partículas duras ou, algumas vezes, por duras protuberâncias na superfície oposta de contato durante o deslizamento entre duas superfícies [61, 62, 63, 64].

Vários termos podem ser usados para descrever a abrasão. Uma distinção é feita entre desgaste abrasivo por dois corpos (figura 5.a) e por três corpos (figura 5.b).

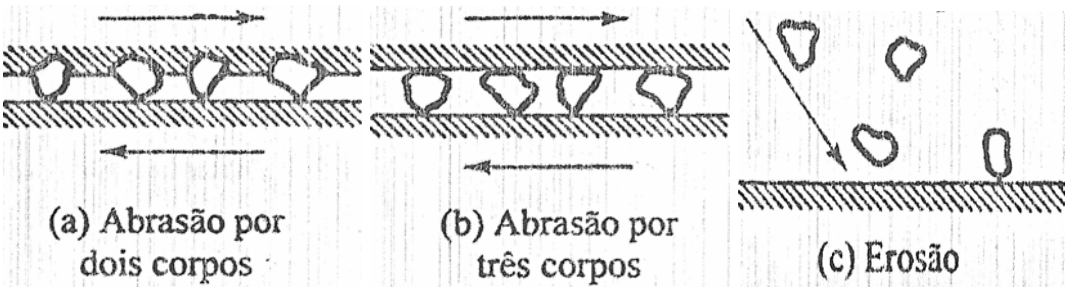


FIGURA 5 – ILUSTRAÇÃO DAS DIFERENÇAS ENTRE (a) ABRASÃO A DOIS CORPOS, (b) ABRASÃO A TRÊS CORPOS E (c) EROSÃO [62, 64, 65].

A abrasão por dois corpos é causada por duras protuberâncias na contraface ou superfície oposta ou simplesmente pela diferença de dureza e ou rugosidade das duas superfícies em contato, enquanto que por três corpos, partículas duras posicionam-se e rolam entre as superfícies. Estas partículas duras podem estar presentes na forma de contaminantes ou podem ser geradas localmente, por oxidação ou desgaste dos componentes. Partículas de Fe_2O_3, por exemplo, podem ser produzidas por desgaste por deslizamento entre superfícies de aço e podem, então, causar prejuízos adicionais na abrasão.

Em algumas situações, contudo, o desgaste pode ser causado por partículas duras que atingem a superfície, carregadas por um fluxo de gás ou líquido (figura 5.c).

Este tipo de desgaste é chamado de erosão ou erosão por partículas sólidas para distinguir do prejuízo causado pelo impacto de jato ou gotas de água. As características das partículas, tais como dureza, forma e tamanho exercem forte influência nas taxas de desgaste por abrasão ou erosão.

Quanto à dureza das partículas, se esta for menor do que a superfície que está experimentando abrasão ou erosão, menor é o desgaste observado. De uma forma geral, pode-se dizer que uma partícula abrasiva só será capaz de “riscar” uma superfície se a sua dureza for superior a 1,2 vezes a dureza da superfície.

Quanto à forma das partículas, observam-se taxas de desgaste muito mais elevadas para partículas angulares em relação a partículas arredondadas.

O tamanho das partículas responsáveis pela maior parte do desgaste abrasivo e erosivo está na faixa de 5 a 500μm. A exata influência do tamanho das partículas sobre as taxas de desgaste abrasivo e erosivo depende, entre outros fatores, das condições do teste e natureza das partículas e materiais, sendo que, de uma forma geral, partículas mais grosseiras causam maior prejuízo.

4.1 Métodos de Teste

Existem diversos tipos de teste utilizados para avaliar as taxas de desgaste abrasivo de materiais. A figura 6 apresenta algumas configurações possíveis.

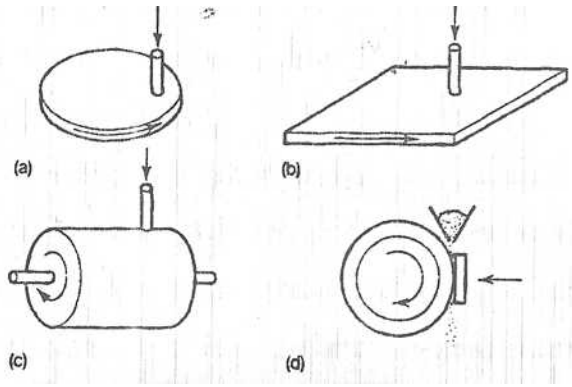


FIGURA 6 – ALGUMAS CONFIGURAÇÕES POSSÍVEIS PARA AVALIAR O DESGASTE ABRASIVO [62].

As configurações (a), (b) e (c) representam três variações possíveis para avaliar o desgaste abrasivo por dois corpos. Nestes arranjos, o pino (amostra de interesse) desliza contra partículas duras abrasivas (contraface). A taxa de desgaste do pino reduz à medida que este desliza, repetidamente, sob a mesma "trilha". Este efeito ocorre devido à queda da abrasividade das partículas da contraface. Uma forma de evitar tal efeito é fazer com que o pino experimente não só o movimento de deslizamento, mas também se desloque ao longo do plano abrasivo. A taxa de desgaste é obtida, entre outras formas, pesando-se o pino antes e depois do ensaio.

Este ensaio realizado a seco contra partículas duras fixas em uma contraface pode ser considerado como uma avaliação ao desgaste abrasivo quase a dois corpos. Isto porque as partículas ao início do ensaio estão presas à contraface e, à medida que o teste é realizado, pedaços resultantes do dano causado à superfície do pino e arrancados com material abrasivo da contraface passam a participar do processo de desgaste, adicionando um terceiro corpo ao sistema de desgaste [63, 66, 67, 68].

A figura 6 d exemplifica uma outra configuração, em que é avaliado o desgaste abrasivo por três corpos. Neste caso, a amostra tem a forma de uma placa ou bloco, pressionada sobre um disco de aço revestido por um "cinto" de borracha, o qual gira sob uma rotação específica. Partículas abrasivas (sílica, por exemplo) são introduzidas a uma taxa específica e o desgaste é avaliado, por exemplo, através da pesagem do bloco antes e depois do teste [62].

5 Análises por Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

O termo análise térmica é definido pela "International of Thermal Analysis" (ICTA) como um termo geral que abrange uma variedade de técnicas que analisam as modificações físicas e químicas de uma substância em função da temperatura. Dentre as diversas técnicas de análise térmica, destaca-se a Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) que detecta as mudanças físicas e químicas que são acompanhadas por um ganho ou perda de calor na amostra quando existe uma mudança na temperatura.

A técnica de DSC foi baseada em um experimento desenvolvido por Sykes em 1935. Para tal aparato, foi produzido um equipamento que permitisse que a temperatura de um bloco de metal, que continha a amostra, fosse um pouco menor que a temperatura de um bloco de metal sozinho. Para manter a amostra na mesma temperatura do bloco, era aplicada energia de fora do sistema. Esta energia era, então, igual à energia perdida pela amostra para o sistema. Nos sistemas atuais, são utilizados dois cadinhos individuais, um contendo a amostra e outro vizinho vazio utilizado como referência. Através de uma resistência elétrica, estes cadinhos são aquecidos uniformemente. A diferença de temperatura entre a amostra e a referência é monitorada por termopares que informam ao sistema e este, através de discos termoelétricos, mantém a diferença da temperatura entre as duas amostras sempre em zero. Um esquema de um equipamento de DSC é mostrado na figura 7.

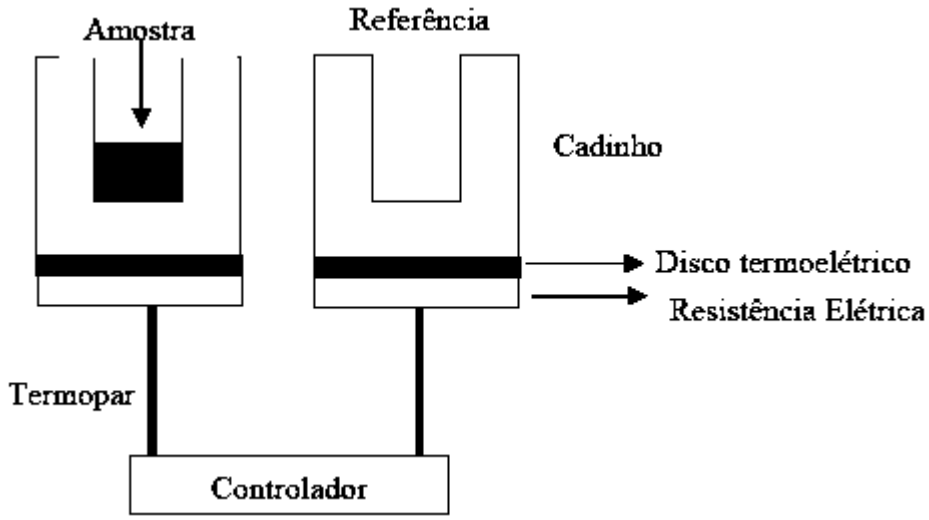


FIGURA 7 – ESQUEMA DE UM EQUIPAMENTO DE DSC [23, 69].

Análises por DSC podem ser realizadas em amostras em pó, filme, cristais, lâminas ou líquidas em cadinhos de platina ou alumina. Podem ser utilizadas amostras tão pequenas quanto 0,1mg, entretanto, medidas quantitativas exigem amostras com, no mínimo, 1mg. As taxas de aquecimento podem ser lentas (0,1ºC/min) ou rápidas (300ºC/min).

As aplicações da técnica de DSC incluem experimentos de ponto de fusão, transições vítreas, estudos de transição de fase, reações de formação de intermetálicos, determinação das energias de formação, entre outros [23, 69, 70]. Um exemplo de resultado de DSC é mostrado na figura 8. Nesta análise, são apresentadas reações exotérmicas e endotérmicas que ocorrem em um polímero aquecido de 20 até 300ºC. Em experimentos de análise térmica, uma transição endotérmica, que corresponde a um aumento na entalpia, é indicada convencionalmente por um pico negativo, enquanto que uma reação exotérmica, uma diminuição da entalpia, é mostrada como um pico positivo.

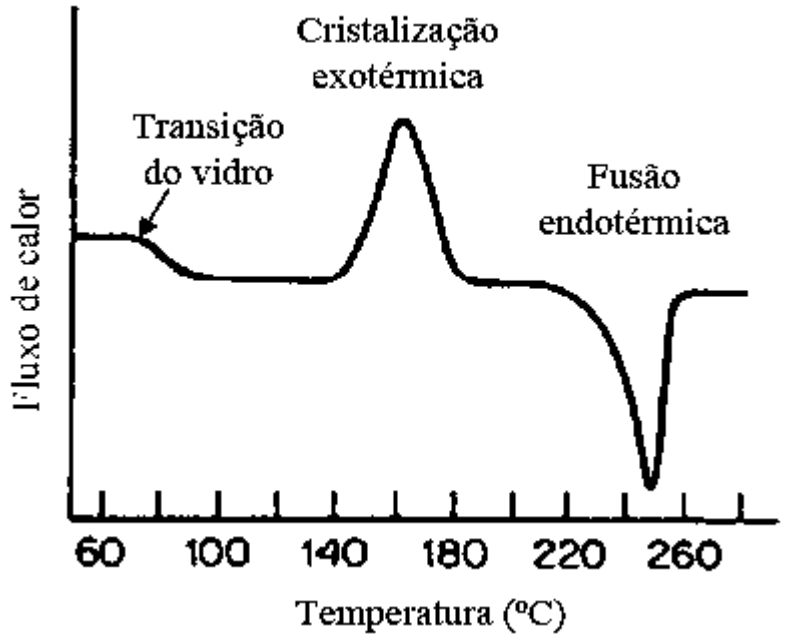


FIGURA 8 – TRÊS TRANSIÇÕES DO POLIETILENO TEREFTALATO OBTIDOS POR DSC. ATMOSFERA UTILIZADA FOI NITROGÊNIO E A TAXA DE AQUECIMENTO FOI DE 20ºC/MIN [71].

É importante destacar que, apesar da convenção utilizada para a representação de picos exotérmicos para cima e picos endotérmicos para baixo, o calorímetro utilizado nesta pesquisa apresentou a configuração inversa. Desta forma, os resultados

apresentados neste trabalho estão convencionados a picos para cima como sendo endotérmicos e picos para baixo como exotérmicos. Adicionalmente, ao invés da apresentação de fluxo de calor no eixo das ordenadas, será apresentado o sinal detectado pelo termopar, em microvolt.

APÊNDICE II

São apresentados à seguir os Desvios Padrão das medidas de dureza e perda de massa em desgaste.

TABELA 1 - DESVIOS ENCONTRADOS NAS MEDIDAS DE DUREZA VICKERS $HV_{0,5}$.

Liga / Condição	Desvio Padrão (HV)				
	Como Fabricado	600 / 6	600 / 30	600 / 168	Imersão
Stellite #12 Fundida	7,5	8,6	9,5	4,8	--- --- ---
Tribaloy T800 Fundida	17,5	9,3	19,6	16,3	--- --- ---
Stellite #6 Depositada	11,8	9,2	10,5	8,3	9,5
Tribaloy T800 Depositada	15,1	15,6	14,0	11,7	12,9
Tribaloy T400 Depositada	15,2	11,7	14,1	8,8	13,4

TABELA 2 - DESVIOS PERCENTUAIS ENCONTRADOS NAS MEDIDAS DE DUREZA VICKERS $HV_{0,5}$.

Liga / Condição	Desvio Padrão (%)				
	Como Fabricado	600 / 6	600 / 30	600 / 168	Imersão
Stellite #12 Fundida	2,2	2,1	2,3	1,2	--- --- ---
Tribaloy T800 Fundida	2,8	1,5	3,0	2,5	--- --- ---
Stellite #6 Depositada	3,2	2,2	2,3	1,8	2,3
Tribaloy T800 Depositada	2,2	2,3	2,0	1,5	1,7
Tribaloy T400 Depositada	2,2	1,6	2,0	1,2	2,0

TABELA 3 - DESVIOS ENCONTRADOS NAS MEDIDAS DE PERDA DE MASSA (mg) EM ENSAIO DE DESGASTE PINO SOBRE DISCO.

Liga / Condição	Desvio Padrão (mg) em Função da Distância Percorrida - Como Fabricado					
	250	500	750	1000	1250	1500
Stellite #12 Fundida	0,0008	0,0021	0,0037	0,0045	0,0048	0,0055
Tribaloy T800 Fundida	0,0028	0,0063	0,0098	0,0149	0,0193	0,0214
Stellite #6 Depositada	0,0061	0,0123	0,0162	0,0197	--- --- ---	--- --- ---
Tribaloy T800 Depositada	0,0025	0,0036	0,0039	0,0082	0,0096	0,0102
Tribaloy T400 Depositada	0,0026	0,0037	0,0058	0,0108	--- --- ---	--- --- ---

TABELA 4 - DESVIOS PERCENTUAIS ENCONTRADOS NAS MEDIDAS DE PERDA DE MASSA EM ENSAIO DE DESGASTE PINO SOBRE DISCO.

Liga / Condição	**Desvio Padrão (%) em Função da Distância Percorrida - Como Fabricado**					
	250	**500**	**750**	**1000**	**1250**	**1500**
Stellite #12 Fundida	4,5	6,2	7,3	6,6	6,2	6,2
Tribaloy T800 Fundida	4,9	4,9	5,1	5,9	5,9	5,6
Stellite #6 Depositada	6,1	6,4	5,6	5,1	--- --- ---	--- --- ---
Tribaloy T800 Depositada	4,7	3,7	2,7	4,3	4,6	4,1
Tribaloy T400 Depositada	3,2	2,2	2,1	2,9	--- --- ---	--- --- ---

TABELA 5 - DESVIOS ENCONTRADOS NAS MEDIDAS DE PERDA DE MASSA EM ENSAIO DE DESGASTE PINO SOBRE DISCO.

Liga / Condição	**Desvio Padrão (mg) em Função da Distância Percorrida – 600/168**					
	250	**500**	**750**	**1000**	**1250**	**1500**
Stellite #12 Fundida	0,0012	0,0021	0,0034	0,0046	0,0062	0,0063
Tribaloy T800 Fundida	0,0039	0,0058	0,0077	0,0098	0,0110	0,0224
Stellite #6 Depositada	0,0066	0,0135	0,0171	0,0186	--- --- ---	--- --- ---
Tribaloy T800 Depositada	0,0026	0,0048	0,0083	0,0072	0,0065	0,0056
Tribaloy T400 Depositada	0,0059	0,0139	0,0169	0,0220	--- --- ---	--- --- ---

TABELA 6 - DESVIOS PERCENTUAIS ENCONTRADOS NAS MEDIDAS DE PERDA DE MASSA EM ENSAIO DE DESGASTE PINO SOBRE DISCO.

Liga / Condição	**Desvio Padrão (%) em Função da Distância Percorrida– 600/168**					
	250	**500**	**750**	**1000**	**1250**	**1500**
Stellite #12 Fundida	5,3	5,1	5,8	5,8	6,3	5,4
Tribaloy T800 Fundida	4,0	3,3	3,0	2,9	2,6	4,6
Stellite #6 Depositada	5,7	5,9	5,1	4,2	--- --- ---	--- --- ---
Tribaloy T800 Depositada	5,3	5,4	6,3	4,2	3,1	2,2
Tribaloy T400 Depositada	4,8	6,3	5,4	5,7	--- --- ---	--- --- ---

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo