

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais
(PPGE3M)

**Síntese, Caracterização e Aplicação por HVOF de um Nanocompósito de
WCCoCr/NiCr para Uso como Revestimento Protetor Contra o Desgaste
Erosivo em Equipamentos da Indústria do Petróleo**

Waleska Campos Guaglianoni
Engenheira de Materiais

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre, RS
2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais
(PPGE3M)

**Síntese, Caracterização e Aplicação por HVOF de um Nanocompósito de
WCCoCr/NiCr para Uso como Revestimento Protetor Contra o Desgaste
Erosivo em Equipamentos da Indústria do Petróleo**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul
como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Porto Alegre, RS

2015

Waleska Campos Guaglianoni

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, na área de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antônio S. Takimi

Prof. Dr. Felipe Amorim Berutti

Prof. Dr. Afonso Reguly

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador PPGE3M

Aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, pela oportunidade, confiança, pelos conselhos e lições de sabedoria durante a graduação e o mestrado.

A Prof. Dra. Tânia Maria Basegio, minha primeira orientadora no LACER, pela acolhida no início da graduação, por toda atenção e apoio.

Aos colegas do LACER, pelo companheirismo, paciência e incentivo, em especial: Ana Paula Garcia, Priscila Panta, Tiago Wermuth e Gabriel Kaufman.

Ao amigo e colega Matheus Cunha, e aos bolsistas de iniciação científica, Bruno Bezerra e Rafaela Ziero, pela participação na parte experimental desse trabalho.

Aos meus pais, José Renato e Roselaine, e ao meu irmão José Renato pelo incentivo, dedicação e amor.

Ao meu namorado Marcel, pelo carinho, paciência, compreensão e amor.

“Don’t wish it was easier, wish you were better. Don’t wish for less problems, wish for more skills. Don’t wish for less challenge, wish for more wisdom.”

Jim Rohn

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	V
SUMÁRIO.....	VII
LISTA DE FIGURAS.....	X
LISTA DE TABELAS.....	XII
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	XIII
RESUMO.....	XIV
ABSTRACT.....	XV
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA.....	4
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
4.1. MOAGEM DE ALTA ENERGIA.....	5
4.1.1. Matérias primas.....	6
4.1.2. Variáveis de processo.....	7
4.1.2.1. Tipos de moinhos.....	7
4.1.2.2. Recipiente de moagem.....	11
4.1.2.3. Velocidade de moagem.....	11
4.1.2.4. Tempo de moagem.....	12
4.1.2.5. Meios de moagem.....	12
4.1.2.6. Razão entre a massa de corpos moedores e a massa de pó (ball-to-powder weight ratio – BPR).....	12
4.1.2.7. Porcentagem de preenchimento do recipiente de moagem.....	13
4.1.2.8. Atmosfera de moagem.....	13
4.1.2.9. Agente de controle do processo (ACP).....	13
4.1.2.10. Temperatura de moagem.....	14
4.1.3. Mecanismo de moagem de alta energia.....	14
4.2. ASPERSÃO TÉRMICA.....	16
4.2.1. Microestrutura de revestimentos aspergidos.....	18
4.2.2. High velocity oxygen fuel (HVOF).....	19
4.3. DESGASTE.....	20
4.4. DESGASTE EROSIVO NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO.....	23

5.	MATERIAIS E MÉTODOS	25
5.1.	MATERIAIS.....	26
5.2.	MÉTODOS.....	27
5.2.1.	Moagem de alta energia	27
5.2.2.	Preparação das ligas.....	28
5.2.3.	Caracterização.....	28
5.2.3.1.	<i>Fases cristalográficas e tamanho de cristalito</i>	28
5.2.3.2.	<i>Distribuição do tamanho de partículas</i>	29
5.2.3.3.	<i>Área superficial</i>	29
5.2.3.4.	Morfologia	29
5.2.4.	Deposição dos revestimentos	30
5.2.5.	Caracterização dos revestimentos	31
5.2.5.1.	<i>Microdureza</i>	31
5.2.5.2.	<i>Microestrutura</i>	31
5.2.5.3.	<i>Porosidade</i>	31
5.2.5.4.	<i>Espessura</i>	31
5.2.5.5.	<i>Desgaste erosivo</i>	31
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
6.1.	WCCoCr PROCESSADO POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA.....	34
6.1.1.	Fases cristalográficas e tamanho de cristalito	34
6.1.2.	Distribuição do tamanho de partículas	36
6.1.3.	Área superficial.....	37
6.1.4.	Morfologia.....	38
6.2.	LIGAS WCCoCr-NiCr.....	41
6.2.1.	Fases cristalográficas.....	41
6.2.2.	Distribuição do tamanho de partículas	41
6.2.3.	Morfologia.....	42
6.3.	REVESTIMENTOS	44
6.3.1.	Microestrutura	44
6.3.2.	Espessura.....	46
6.3.3.	Porosidade.....	47
6.3.4.	Microdureza	47
6.3.5.	Desgaste erosivo	50
7.	CONCLUSÕES.....	54

8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	55
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1: Moinho vibratório (SPEX SAMPLEPREP, 2014).....	8
Figura 4.2: Jarros e esferas empregados em moinho vibratório (RETSCH, 2014).....	8
Figura 4.3: Moinho planetário (FRITSCH, 2014).....	9
Figura 4.4: Movimentação do recipiente de moagem e dos corpos moedores em um moinho planetário (adaptado de SURYANARAYANA, 2001).....	9
Figura 4.5: Recipientes e corpos de moagem de diferentes materiais (FRITSCH, 2014).....	10
Figura 4.6: Moinho atritor (UNION PROCESS, 2014).....	10
Figura 4.7: Principais componentes do moinho atritor (adaptado de SURYANARAYANA, 2001).....	11
Figura 4.8: Colisão entre os corpos moedores e o material durante a moagem (SURYANARAYANA, 2001).....	15
Figura 4.9: Distribuição do tamanho de partículas em função do tempo de moagem (adaptado de SURYANARAYANA, 2001).....	15
Figura 4.10: Refinamento do tamanho de grão com o tempo de moagem (adaptado de SURYANARAYANA, 2001).....	16
Figura 4.11: Diagrama esquemático da formação de lamelas do revestimento sobre o substrato (adaptado de BERGMANN e VICENZI, 2011).....	17
Figura 4.12: Classificação dos processos de aspersão térmica (adaptado de PAREDES, 2009).....	18
Figura 4.13: Microestrutura típica de revestimentos aspergidos termicamente (adaptado de FLAME SPRAY TECHNOLOGIES, 2015).....	18
Figura 4.14: Representação esquemática do processo de aspersão térmica por HVOF (adaptado de OERLIKON METCO).....	19
Figura 4.15: Equipamento de aspersão térmica similar ao empregado neste trabalho em funcionamento (ADVANCED COATING, 2015).....	19
Figura 4.16: Mecanismo de desgaste por abrasão (adaptado de BALL, 1986).....	21
Figura 4.17: (a) Desgaste abrasivo entre dois corpos. (b) Desgaste abrasivo entre três corpos (adaptado de SUBSTECH, 2015).....	21
Figura 4.18: Mecanismo de desgaste por adesão (adaptado de BALL, 1986).....	22
Figura 4.19: Mecanismo de desgaste por erosão (adaptado de BALL, 1986).....	22
Figura 4.20: Taxa de desgaste erosivo em função do ângulo de ataque (colisão) das partículas para materiais dúcteis e frágeis (adaptado de MENEZES et al., 2013).....	23
Figura 5.1: Fluxograma do procedimento experimental adotado na primeira etapa deste trabalho.....	25
Figura 5.2: Fluxograma do procedimento experimental adotado na segunda etapa deste trabalho.....	25
Figura 5.3: (a) Morfologia das partículas do WCCoCr comercial (Woka 3652). (b) Morfologia das partículas do NiCr comercial (Diamalloy 2001).....	26
Figura 5.4: (a) Distribuição do tamanho de partículas do WCCoCr comercial. (b) Distribuição do tamanho de partículas do NiCr comercial.....	27
Figura 5.5: Esquema do equipamento de HVOF utilizado para obtenção dos revestimentos. (1) Tanque de oxigênio (gás comburente); (2) tanque de querosene (combustível); (3) painel de operação; (4 e 5) entrada e saída de água de refrigeração; (6) pistola de aspersão; (7) alimentador; (8) camisa refrigeradora no bico da pistola (VICENZI, 2007).....	30
Figura 5.6: Equipamento utilizado para os ensaios de desgaste erosivo indicando as partes principais: (1) sistema de pré-aquecimento do ar, (2) sistema de alimentação de partículas erodentes, (3) sistema venturi-acelerador de partículas e (4) forno de ensaios (MARQUES, 2006 e VICENZI 2007).....	32
Figura 6.1: Difractogramas de raios X do WCCoCr comercial e após diferentes tempos de moagem.....	34
Figura 6.2: Difractogramas de raios-X detalhados dos primeiros picos do WCCoCr comercial e após diferentes tempos de moagem.....	35
Figura 6.3: Tamanho de cristalito do WCCoCr em função do tempo de moagem.....	36
Figura 6.4: Variação dos valores de D_{10} , D_{50} e D_{90} em função do tempo de moagem.....	37

Figura 6.5: Área superficial do WCCoCr processado por MAE em função do tempo de moagem.	38
Figura 6.6: Imagem por MEV para o WCCoCr comercial.	39
Figura 6.7: Imagem por MEV para o WCCoCr após 3 horas de moagem.	39
Figura 6.8: Imagem por MEV para o WCCoCr após 6 horas de moagem.	40
Figura 6.9: Imagem por MEV para o WCCoCr após 12 horas de moagem.	40
Figura 6.10: Difratoogramas de raios X das ligas formadas pela adição do WCCoCr ao NiCr.	41
Figura 6.11: Distribuição granulométrica das ligas formadas pela adição do WCCoCr ao NiCr.	42
Figura 6.12: Imagens por MEV das ligas formadas pela adição de WCCoCr ao NiCr. Linha 1: 5% WCCoCr. Linha 2: 10% WCCoCr. Linha 3: 15% WCCoCr.	43
Figura 6.13: Microestrutura do revestimento da liga WCCoCr-NiCr com 5% de WCCoCr comercial.	44
Figura 6.14: Microestrutura do revestimento da liga WCCoCr-NiCr com 5% de WCCoCr processado por 3 horas.	45
Figura 6.15: Microestrutura do revestimento da liga WCCoCr-NiCr com 5% de WCCoCr processado por 6 horas.	45
Figura 6.16: Microestrutura do revestimento da liga WCCoCr-NiCr com 5% de WCCoCr processado por 12 horas.	46
Figura 6.17: Imagem por microscópio ótico do revestimento obtido com 5% WCCoCr moído por 12 horas. Tratamento de imagem para contrastar claros e escuros para realização da quantificação dos poros.	47
Figura 6.18: Indentação na região dos carbetos para a liga WCCoCr-NiCr com 5% de WCCoCr processado por 6 horas.	49
Figura 6.19: Indentação na região da matriz para o revestimento de WCCoCr-NiCr com 5% de WCCoCr processado por 3 horas.	49
Figura 6.20: Revestimentos submetidos ao ensaio de erosão. Coluna da esquerda: ângulo de ataque de 30°. Coluna da direita: ângulo de ataque 90°.	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1: Composição química do WCCoCr comercial (Woka 3652).	26
Tabela 5.2: Composição química do NiCr (Diamalloy 2001).	26
Tabela 5.3: Parâmetros das análises de DRX.	29
Tabela 5.4: Parâmetros de deposição do equipamento de HVOF.....	30
Tabela 5.5: Principais partes do equipamento de desgaste erosivo e suas funções.	32
Tabela 6.1: Espessura média dos revestimentos.....	46
Tabela 6.2: Valores de microdureza dos revestimentos.....	48
Tabela 6.3: Taxa de erosão para os revestimentos obtidos com adição de 5% de WCCoCr ao NiCr.	50
Tabela 6.4: Área desgastada em função do ângulo de ataque.....	53

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

rpm – rotações por minuto

D - tamanho de cristalito

β - alargamento do pico de difração

λ - comprimento de onda

θ - ângulo de Bragg

WCCoCr – carbeto de tungstênio-cobalto-cromo

NiCr – níquel-cromo

DRX – difração de raios X

BET – método de Branauer, Emmett e Teller

MEV - microscopia eletrônica de varredura

HV – dureza Vickers

HVOF–High Velocity Oxygen Fuel

MAE – moagem de alta energia

MA – *Mechanical Alloying*

MM – *Mechanical Milling*

RESUMO

Esse trabalho objetivou sintetizar e caracterizar um nanocompósito de WCCoCr/NiCr e avaliar sua aplicação por aspersão térmica (por *High Velocity Oxygen Fuel - HVOF*) como revestimento protetor ao desgaste erosivo em equipamentos da indústria do petróleo. O compósito foi formada por carbeto de tungstênio-cobalto-cromo (WCCoCr) processado por moagem de alta energia e disperso em uma matriz metálica de níquel-cromo (NiCr). O WCCoCr foi processado em um moinho planetário variando o tempo de moagem. O material moído foi adicionado ao NiCr nas proporções de 5, 10 e 15%; aglomerado e tratado termicamente. Os pós foram caracterizados por difração de raios X (DRX), análise granulométrica, área superficial (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os revestimentos protetores foram depositados por *HVOF* e foram avaliados quanto à microdureza, microestrutura, espessura, porosidade e desgaste erosivo à temperatura ambiente. Os resultados mostraram que o tamanho de cristalito do WCCoCr diminuiu significativamente nas primeiras horas de moagem e os valores medidos foram menores do que 30nm. O material moído por 6 horas apresentou menor tamanho de cristalito e diâmetro médio de partícula (24,5 nm e 2,94 µm, respectivamente), e maior área superficial (5,60 m²/g). A microestrutura dos revestimentos apresentou caráter lamelar, com baixa quantidade de óxidos e porosidade entre 0,5 e 1%. O revestimento composto por NiCr e 5% de WCCoCr moído por 3 horas apresentou microdureza de 635 HV e taxa de erosão 50% menor do que o revestimento comercial no ângulo de 30°.

ABSTRACT

This work aims to synthesize and to characterize a WCCoCr/NiCr nanocomposite and to evaluate its application by thermal spray (by High Velocity Oxygen Fuel - HVOF) as protective coating against erosive wear in devices of the oil industry. The composite was formed by carbide of tungsten-cobalt-chrome, (WCCoCr) processed by high energy milling and scattered in a metallic matrix of nickel-chrome (NiCr). The WCCoCr was processed in a planetary mill varying the milling time. The milled material was added to the NiCr in the proportions of 5, 10, and 15%; agglomerated and treated thermally. The powders were characterized by X ray diffraction (XRD), particle size analysis, surface area (BET), and scanning electron microscopy (SEM). The protective coatings were deposited by *HVOF* and were evaluated for their micro-hardness, microstructure, porosity, and erosive wear at room temperature. The results showed that the WCCoCr crystallite size decreased significantly during the first milling hours and the values measured were smaller than 30nm. The material milled for 6 hours showed the smallest crystallite size and particle mean diameter (24.5 nm and 2.94 μm , respectively), and the largest surface area (5.60 m^2/g). The microstructure of the coatings shows lamellar character, with low quantity of oxides and porosity between 0.5 and 1%. The coating formed by NiCr and 5% of WCCoCr milled for 3 hours showed micro-hardness of 635 HV and erosion rates 50% smaller than the commercial coating in the angle of 30°.

1. INTRODUÇÃO

O bombeio mecânico com hastes é o método de elevação artificial de petróleo mais utilizado em todo o mundo (mais de 80 % dos poços que utilizam elevação artificial). Essa técnica de elevação encontra problemas quando é utilizada em poços que possuem contaminação de areia e em poços direcionais. A areia desgasta mais rapidamente as partes móveis e a camisa da bomba devido à sua abrasividade. Para poços direcionais, esse método resulta em elevado atrito da coluna de hastes com a coluna de produção, provocando aumento de cargas na haste polida, além do desgaste prematuro das hastes e da coluna de produção nos pontos de maior contato (THOMAS, 2004). Visando o aumento da vida útil dos equipamentos, a utilização de materiais e revestimentos com capacidade de resistir ao desgaste (corrosivo, abrasivo e/ou erosivo) é necessária.

Revestimentos à base de carbeto de tungstênio-cobalto (WCCo) e níquel-cromo (NiCr) estão entre os mais utilizados em aplicações de desgaste. Esses materiais são compósitos cerâmicos em matrizes metálicas, compostos por uma fase frágil (carbeto), que confere resistência ao desgaste, e uma fase ligante (metal dúctil), que confere elevada tenacidade e resistência ao impacto. Os revestimentos à base de NiCr destacam-se, pois podem ser utilizados em aplicações que exigem resistência à corrosão e ao desgaste em altas temperaturas de serviço (800-900°C).

Um ganho no desempenho desses revestimentos (WCCo e NiCr) pode ser alcançado com a utilização de materiais nanoestruturados. As propriedades físicas e mecânicas destes materiais são superiores por causa do tamanho de grãos reduzido e da elevada fração volumétrica de átomos presente nos contornos de grão (EDELSTEIN e CAMMARATA, 1996).

A maioria dos estudos sobre revestimentos à base de WCCo empregam matérias-primas comerciais (SCHWETZKE e KREYE, 1999; CHIVAVIBUL *et al.*, 2007; XIE *et al.*, 2013; JAFARI *et al.*, 2013). A literatura não apresenta investigações sobre revestimentos que utilizam em conjunto WCCoCr nanoestruturado e NiCr em sua composição.

A possibilidade de usar a técnica de moagem de alta energia para obter pós, controlando suas características através dos parâmetros de processo parece ser de sumo interesse para o desenvolvimento de revestimentos aplicados por aspersão

térmica, com função protetiva contra o desgaste. É nesse contexto que se insere este trabalho investigando a obtenção de pós para aspersão por *HVOF* à base de $WCoCr-NiCr$ para aplicação em hastes de bombeio para elevação de petróleo.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi sintetizar, caracterizar e aplicar por *HVOF* um nanocompósito de WCCoCr/NiCr para uso como revestimento protetor contra o desgaste erosivo em equipamentos da indústria de petróleo. O compósito foi obtido por moagem de alta energia do WCCoCr, sendo este então disperso em uma matriz de NiCr.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para realização deste trabalho, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Obter WCCoCr nanoestruturado por moagem de alta energia;
- Estudar a influência do tempo de moagem na microestrutura do WCCoCr processado;
- Obter compósitos através da adição de WCCoCr comercial e nanoestruturado a uma liga comercial de NiCr;
- Caracterizar os compósitos formados quanto à morfologia, fases constituintes e distribuição de tamanho de partículas;
- Obter revestimentos por aspensão térmica hipersônica (*HVOF*) empregando os materiais produzidos por moagem de alta energia;
- Caracterizar os revestimentos obtidos quanto à microestrutura, espessura, porosidade, microdureza e resistência ao desgaste erosivo.

3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

A investigação científica realizada neste trabalho apresenta limitações quanto à sua interpretação. Entre estas, destacam-se:

- Os revestimentos foram obtidos através de aspersão térmica *HVOF*, utilizando-se os parâmetros de aspersão que proporcionaram a maior densificação de cada revestimento. A utilização de outros parâmetros de aspersão, bem como outras técnicas de obtenção dos revestimentos pode acarretar em modificações na densificação e formação da microestrutura dos mesmos;

- O equipamento que simula a erosão dos corpos cerâmicos foi desenvolvido visando-se controlar os parâmetros velocidade, fluxo de erodente e ângulo de ataque. A interpretação dos resultados obtidos de taxas de erosão com o uso deste equipamento devem considerar seu princípio de funcionamento. Além disso, deve-se considerar o tipo, morfologia e granulometria das partículas erodentes, e o fluido utilizado.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica está dividida em quatro seções. A seção 4.1 aborda a moagem de alta energia (MAE), método de síntese utilizado para a produção do carbeto de tungstênio-cobalto-cromo (WCCoCr) nanoestruturado. A seção 4.2 aborda os princípios da técnica de aspersão térmica, dando ênfase para a aspersão térmica por *High Velocity Oxygen Fuel (HVOF)*, método empregado para a deposição dos revestimentos. A seção 4.3 apresenta os tipos de desgaste sofridos pelos materiais. A seção 4.4 aborda as características do bombeio mecânico com hastes, setor onde serão aplicados os revestimentos obtidos neste trabalho.

4.1. MOAGEM DE ALTA ENERGIA

A moagem de alta energia (MAE) é uma técnica de síntese de materiais no estado sólido que envolve repetidos ciclos de deformação, soldagem a frio e fratura das partículas dos pós em moinhos de alta energia (SURYANARAYANA, 2001). O método possui vantagens únicas, como por exemplo, é muito fácil obter nanoestruturas, uma grande fração volumétrica de fase de reforço pode ser introduzida no compósito, e a consolidação do pó moído é relativamente fácil.

O processo foi desenvolvido por John Benjamin e seus colegas no *Paul D. America Research Laboratory* da *International Nickel Company* (INCO). A técnica foi resultado de uma longa pesquisa para a produção de uma superliga de níquel resistente a altas temperaturas, para aplicação em turbinas de gás. A resistência à corrosão e oxidação requerida também foram incluídas na liga com a adição adequada de elementos de liga. A técnica desenvolvida por Benjamin foi denominada *milling/mixing*, mas a INCO patenteou com o nome de *Mechanical Alloying*(MA), e este é o termo comumente empregado na literatura(SURYANARAYANA, 2001).

Mechanical alloying é o termo genérico usado para denominar o processamento de pós metálicos em moinhos de alta energia. Entretanto, dependendo do estado inicial da mistura de pós e das etapas de processamento envolvidas, diferentes termos têm sido utilizados na literatura. Dois termos são mais comumente empregados: *Mechanical Alloying* (MA) e *Mechanical Milling* (MM). O processo é denominado MA quando misturas de pós (de diferentes metais ou

ligas/compostos) são moídos juntos. Portanto, se pós de metal puro A e B são moídos juntos para sintetizar uma liga, o processo é designado como MA. Transferência de material é envolvida neste processo para obter uma liga homogênea. Por outro lado, quando pós com composição uniforme (muitas vezes estequiométrica), como, por exemplo, metais puros, intermetálicos, ou ligas, são processados em um moinho de alta energia, e não ocorre transferência de material na homogeneização, o processo é denominado *Mechanical Milling* (MM). A vantagem da MM em relação a MA está no curto tempo de processamento, uma vez que os pós encontram-se ligados e apenas uma redução no tamanho de partícula e/ou outras transformações necessárias são induzidas mecanicamente. Uma vantagem adicional da MM em relação a MA é que a MM reduz a oxidação dos constituintes dos pós, devido ao tempo de processamento reduzido (SURYANARAYANA, 2001).

Devido aos seus atributos a *Mechanical Alloying* tem sido empregada para produzir uma variedade de materiais comercialmente úteis e cientificamente interessantes. Podemos destacar os seguintes atributos:

- Produção de partículas de segunda fase (usualmente óxidos) finamente dispersas;
- Extensão do limite de solubilidade sólida;
- Refinamento do tamanho de grão até a escala nanométrica;
- Síntese de novas fases cristalinas e quasi-cristalinas;
- Desenvolvimento de fases amorfas (vítreas);
- Desordenamento de intermetálicos ordenados;
- Possibilidade de formação de ligas de elementos de difícil miscibilidade;
- Indução de reações químicas a baixas temperaturas (SURYANARAYANA, 2001).

4.1.1. Matérias primas

As matérias primas utilizadas para MA são pós puros disponíveis comercialmente que possuem tamanho de partículas na faixa de 1 ± 200 mm. Os materiais são normalmente metais puros, ligas metálicas, pós pré-ligados, carbetos, nitretos e óxidos. Inicialmente, a carga de pó consistia em pelo menos 15% de volume de uma fase dúctil para agir como ligante. Entretanto, nos últimos anos, misturas de materiais frágeis têm sido processadas resultando na formação de ligas

(KOCH, 1991). Assim, é possível processar misturas de pós dúctil-dúctil, dúctil-frágil e frágil-frágil para produzir novas ligas através da moagem de alta energia.

4.1.2. Variáveis de processo

A transferência de energia dos corpos moedores para os pós a serem sintetizados é afetada por diversos parâmetros, que influenciam diretamente nas características finais dos pós processados. Segundo Suryanarayana (2001), os parâmetros mais importantes são os seguintes:

- Tipo de moinho;
- Recipiente de moagem;
- Velocidade de moagem;
- Tempo de moagem;
- Tipo, tamanho e distribuição de tamanho dos corpos moedores;
- Razão entre a massa de corpos moedores e a massa de pó (*ball-to-powder weight ratio* – BPR);
- Preenchimento do recipiente de moagem;
- Atmosfera de moagem;
- Agente de controle do processo;
- Temperatura de moagem.

4.1.2.1. Tipos de moinhos

Diferentes tipos de equipamentos de moagem de alta energia são utilizados para produzir pós através de MA. Eles se diferenciam pela capacidade, eficiência de moagem, energia de impacto dos corpos moedores e possibilidade de controle da temperatura de moagem. Moinho vibratório, atritor e planetário são os mais populares para a realização de experimentos com MA.

Os moinhos vibratórios (Figura 4.1) são muito utilizados em laboratórios para cominuição e síntese de materiais por MAE. Eles podem moer uma pequena quantidade de material (entre 10 e 20g) de cada vez. O ciclo combina movimentos

laterais e movimentos para frente e para trás, descrevendo o formato de um oito. A cada ciclo, as bolas se chocam entre si e com as paredes do jarro, o que acarreta não só moagem, mas também mistura do material. Por causa da amplitude (aproximadamente 50 mm) e da velocidade (1200 rpm), a velocidade dos corpos moedores é alta (na ordem de 5 m/s) e a força de impacto é elevada.

Existe uma grande variedade de materiais para os jarros deste tipo de moinho, incluindo aço inox, carbeto de tungstênio, alumina, zircônia, ágata e alguns polímeros (SURYANARAYANA, 2004). A Figura 4.2 mostra exemplos de jarros e esferas empregados no moinho vibratório.



Figura 4.1:Moinho vibratório (SPEX SAMPLEPREP, 2014).



Figura 4.2: Jarros e esferas empregados em moinho vibratório (RETSCH, 2014).

O moinho planetário (Figura 4.3) recebe esse nome devido ao movimento de rotação e translação do recipiente de moagem, similar ao movimento dos planetas. Ocorre a movimentação do disco do suporte e a rotação do jarro no próprio eixo (veja a Figura 4.4). A força centrífuga produzida pelo movimento combinado rotação/translação faz com que ocorra interação dos corpos moedores entre si e com as paredes do jarro. O choque dos corpos moedores entre si intensifica o efeito do impacto consideravelmente. Apesar da velocidade linear dos corpos moedores neste tipo de moinho ser tão alta quanto nos moinhos vibratórios, a frequência de impacto é muito menor. Por isso, os moinhos planetários são considerados moinhos de baixa energia de moagem quando comparados com os moinhos vibratórios.



Figura 4.3:Moinho planetário (FRITSCH, 2014).

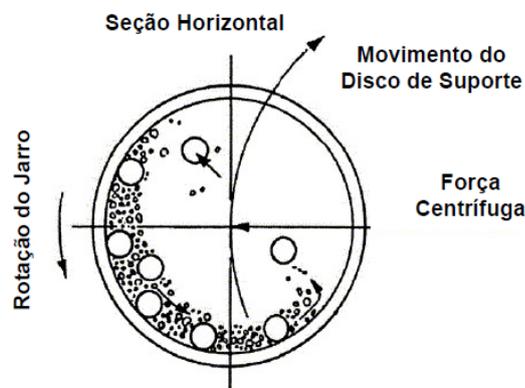


Figura 4.4: Movimentação do recipiente de moagem e dos corpos moedores em um moinho planetário (adaptado de SURYANARAYANA, 2001).

Os recipientes e os corpos de moagem (Figura 4.5) podem ser fabricados em ágata, Si_3N_4 , Al_2O_3 , ZrO_2 , aço 52100, WC e poliamida.



Figura 4.5: Recipientes e corpos de moagem de diferentes materiais (FRITSCH, 2014).

O moinho atritor (Figura 4.6) é composto por um cilindro vertical com eixo central que possui hastas horizontais distribuídas ao longo do comprimento do eixo central (Figura 4.7). Este moinho pode moer grandes quantidades de material de cada vez (de 0,5 a 40 kg). A velocidade do meio de moagem é muito menor (em torno de 0,5m/s) do que nos moinhos planetários e vibratórios, conseqüentemente a energia de moagem é baixa. Os tanques de moagem são feitos de aço inoxidável ou aço inoxidável revestido no interior com alumina, carbeto de silício, zircônia, borracha e poliuretano. Uma variedade de corpos moedores também é disponível - vidro, mulita, carbeto de silício, alumina, silicato de zircônia, zircônia, aço inoxidável e carbeto de tungstênio.



Figura 4.6: Moinho atritor (UNION PROCESS, 2014).



Figura 4.7: Principais componentes do moinho atritor (adaptado de SURYANARAYANA, 2001).

4.1.2.2. Recipiente de moagem

O material do recipiente pode se desprender e se incorporar no pó devido ao impacto dos corpos de moagem nas paredes do recipiente. Se o material do container for diferente do pó, o pó pode ser contaminado com o material do container. Por outro lado, se os materiais forem iguais, a composição química do pó pode ser alterada (SURYANARAYANA, 2004).

Os materiais comumente utilizados nos jarros de moagem são aço inoxidável, aço temperado, aço ferramenta e WCCo. Materiais como alumina, ágata, ytria estabilizada com zircônia, titânio e porcelana são utilizados em casos específicos.

4.1.2.3. Velocidade de moagem

A velocidade de moagem influencia a energia dos corpos moedores. Quanto mais rápida a rotação do moinho, maior será a energia transferida para o material a ser moído. Entretanto, existem limitações na velocidade máxima que pode ser empregada. Em velocidades superiores à velocidade crítica, os meios de moagem aderem às paredes do container e não exercem força de impacto no material. Assim, a velocidade máxima deve ser muito próxima à velocidade crítica para que os corpos moedores caiam da maior altura possível e produzam a máxima energia de impacto.

4.1.2.4. Tempo de moagem

O tempo de moagem é uma das variáveis de processo mais importantes. O tempo é determinado de acordo com o tipo de moinho usado, a intensidade de moagem, a BPR, a temperatura de moagem e o sistema a ser moído. Deve-se observar que o nível de contaminação aumenta e a formação de fases indesejáveis pode ocorrer para tempos longos de moagem.

4.1.2.5. Meios de moagem

A densidade dos corpos moedores deve ser alta para que as bolas criem força de impacto suficiente no pó. Os materiais mais utilizados são aço inoxidável, aço temperado e WCCo. Sempre que possível é desejável que o jarro de moagem e os corpos moedores sejam do mesmo material, para evitar a contaminação cruzada do material moído.

O tamanho dos meios de moagem também influencia na eficiência da moagem. Quanto maior for o tamanho das bolas, maior será a transferência de energia de impacto para as partículas do pó. A maioria dos pesquisadores utiliza um único tamanho de meios de moagem. Porém, estudos mostraram que energias de colisão maiores são obtidas com tamanhos diferentes (ATZMON, 1990 e GAVRILOV *et al.*, 1995).

4.1.2.6. Razão entre a massa de corpos moedores e a massa de pó (*ball-to-powder weight ratio* – BPR)

A razão entre a massa de corpos moedores e a massa de pó (*ball-to-powder weight ratio* – BPR) possui efeito significativo no tempo necessário para obter uma determinada fase no material moído. Quanto maior for a BPR, menor será o tempo requerido. Com o aumento da proporção de bolas, o número de colisões por unidade de tempo aumenta e conseqüentemente mais energia é transferida para as partículas do pó, tornando o processo de formação da liga mais rápido.

4.1.2.7. Porcentagem de preenchimento do recipiente de moagem

Uma vez que a moagem das partículas ocorre devido à força de impacto exercida sobre elas, é necessário que haja espaço suficiente para as bolas e o pó moverem-se livremente no recipiente de moagem. Se a quantidade de bolas e pó for muito pequena, a taxa de produção será muito baixa. Por outro lado, se a quantidade for grande, não haverá espaço suficiente e a energia de colisão será menor. Geralmente utiliza-se menos de 50% da capacidade do container.

4.1.2.8. Atmosfera de moagem

O efeito mais significativo da atmosfera de moagem está na contaminação dos pós. Portanto, os materiais são moídos em jarros sob vácuo ou preenchidos com gases inertes como argônio ou hélio. Argônio com elevada pureza é a atmosfera mais utilizada para prevenir oxidação e/ou contaminação dos pós. Diferentes atmosferas têm sido empregadas durante a moagem para propostas específicas. Nitrogênio ou amônia tem sido utilizados para produzir nitretos. A presença de ar no recipiente de moagem leva à produção de óxidos e nitretos nos pós, especialmente se o material é reativo por natureza.

4.1.2.9. Agente de controle do processo (ACP)

Agentes de controle de processo (também denominados lubrificantes ou surfactantes) são adicionados aos pós durante a moagem para reduzir os efeitos de soldagem a frio. Os ACPs podem ser sólidos, líquidos ou gases. Comumente são compostos orgânicos que adsorvem na superfície das partículas e minimizam a soldagem a frio. Os ACPs mais importantes são o ácido esteárico, o hexano, o metanol e o etanol.

A escolha do agente de controle de processo de moagem depende da natureza do pó a ser moído e da pureza do produto final desejada. A natureza e a quantidade de ACP utilizada durante a moagem determinam o tamanho de partícula final e o rendimento do pó. O uso de maiores quantidades de ACP normalmente reduz o tamanho de partícula de 2 a 3 ordens de magnitude (SURYANARAYANA, 2001).

4.1.2.10. Temperatura de moagem

A temperatura de moagem é outro parâmetro importante que influencia a constituição do material moído. Uma vez que processos de difusão estão envolvidos na formação de fases cristalinas, fases amorfas, soluções sólidas, intermetálicos e materiais nanoestruturados, espera-se que a temperatura tenha efeito significativo nesses processos. Se a temperatura gerada for alta, a alta difusividade associada levará a processos que resultarão em recuperação e recristalização. Neste caso, uma fase estável se formará, como por exemplo, um intermetálico. Por outro lado, se a temperatura for baixa, a recuperação será menor e uma fase amorfa (ou nanocristalina) será formada.

4.1.3. Mecanismo de moagem de alta energia

Durante o processo de moagem de alta energia, as partículas do pó são repetidamente achatadas, soldadas a frio, fraturadas e soldadas a frio novamente. A colisão entre dois corpos moedores aprisiona uma quantidade pequena de pó entre eles (Figura 4.8). Tipicamente, em torno de 1000 partículas com peso de 0,2 mg são aprisionadas durante cada colisão. A força de impacto deforma plasticamente as partículas do pó, ocasionando encruamento e fratura. As novas superfícies criadas permitem que as partículas soldem-se, levando a um aumento no tamanho de partícula. Como as partículas possuem baixa dureza nos primeiros estágios de moagem, a tendência delas se soldarem e formarem partículas grandes é alta. As partículas neste estágio têm uma estrutura lamelar característica, que consiste em várias combinações dos constituintes iniciais. Com a continuação da deformação, as partículas encruam e fraturam por um mecanismo de fadiga. Os fragmentos gerados por esse mecanismo podem continuar a reduzir seu tamanho na ausência de forças fortes de aglomeração. Nesse estágio, a tendência à fratura predomina sobre a soldagem a frio. Devido à continuação do impacto dos corpos moedores, a estrutura das partículas é constantemente refinada, mas o tamanho das partículas continua o mesmo. Consequentemente, as distâncias interlamelares diminuem e o número de lamelas aumenta em cada partícula (SURYANARAYANA e AQEELI, 2013).

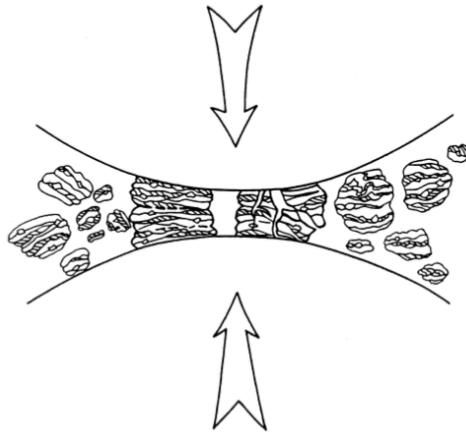


Figura 4.8: Colisão entre os corpos moedores e o material durante a moagem (SURYANARAYANA, 2001).

Após determinado tempo de moagem, um estado de equilíbrio estacionário é atingido quando ocorre um balanço entre a taxa de soldagem, que tende a aumentar o tamanho médio das partículas, e a taxa de fratura, que tende a diminuir o tamanho médio das partículas do compósito. Partículas menores são capazes de suportar deformação sem fraturar e tendem a soldar-se em partes maiores, com tendência a formar partículas de tamanho intermediário. A distribuição de tamanho de partícula neste estágio é estreita, porque ao mesmo tempo que partículas grandes tendem a reduzir seu tamanho, os fragmentos pequenos tendem a crescer por aglomeração (Figura 4.9).

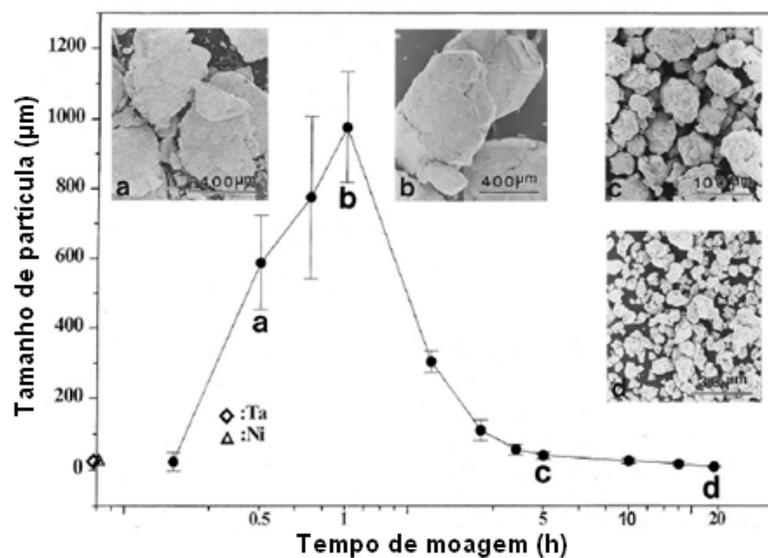


Figura 4.9: Distribuição do tamanho de partículas em função do tempo de moagem (adaptado de SURYANARAYANA, 2001).

O tempo específico requerido para desenvolver uma determinada estrutura em um sistema será função do tamanho de partícula inicial e das características dos ingredientes, assim como do equipamento utilizado e dos parâmetros de operação do equipamento. Porém, em muitos casos, a taxa de refinamento da estrutura interna (tamanho de partícula, tamanho de cristalito, espaçamento interlamelar, etc.) é uma função aproximadamente logarítmica com o tempo de processamento, sendo que o tamanho inicial das partículas é relativamente importante. Na Figura 4.10 observa-se que, entre poucos minutos e uma hora, o espaçamento interlamelar torna-se pequeno e o tamanho de cristalito (ou grão) é refinado a dimensões nanométricas. A facilidade com que materiais nanoestruturados podem ser sintetizados é uma das razões para a MAE ser extensivamente empregada para produzir materiais nanocristalinos.

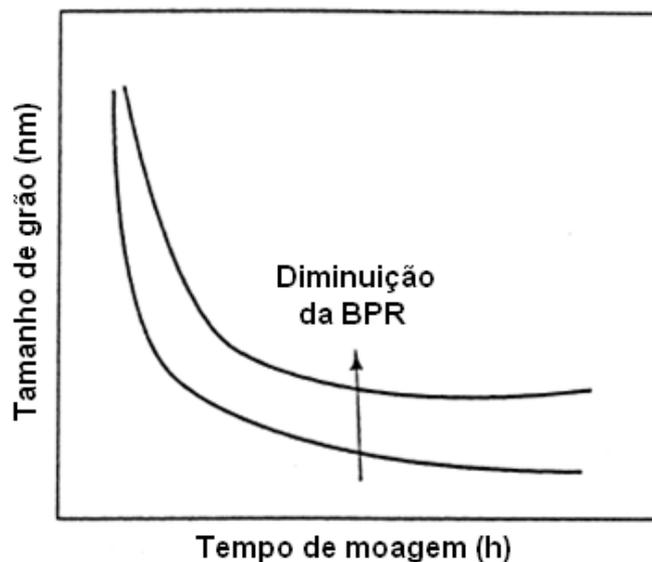


Figura 4.10: Refinamento do tamanho de grão com o tempo de moagem (adaptado de SURYANARAYANA, 2001).

4.2. ASPERSÃO TÉRMICA

A aspensão térmica pode ser definida como um grupo de processos de fabricação por meio dos quais se deposita camadas de partículas fundidas, semi-fundidas ou sólidas sobre um substrato. A deposição ocorre através da injeção do material na forma de pó, arame ou vareta na fonte de calor (combustão de gases, arco elétrico ou plasma). As partículas são aceleradas pela expansão dos gases e

projetadas com alta velocidade no substrato, causando uma alta energia de impacto e resfriando rapidamente, produzindo um revestimento com várias camadas de finas partículas sobrepostas (Figura 4.11) (BERGMANN e VICENZI, 2011).

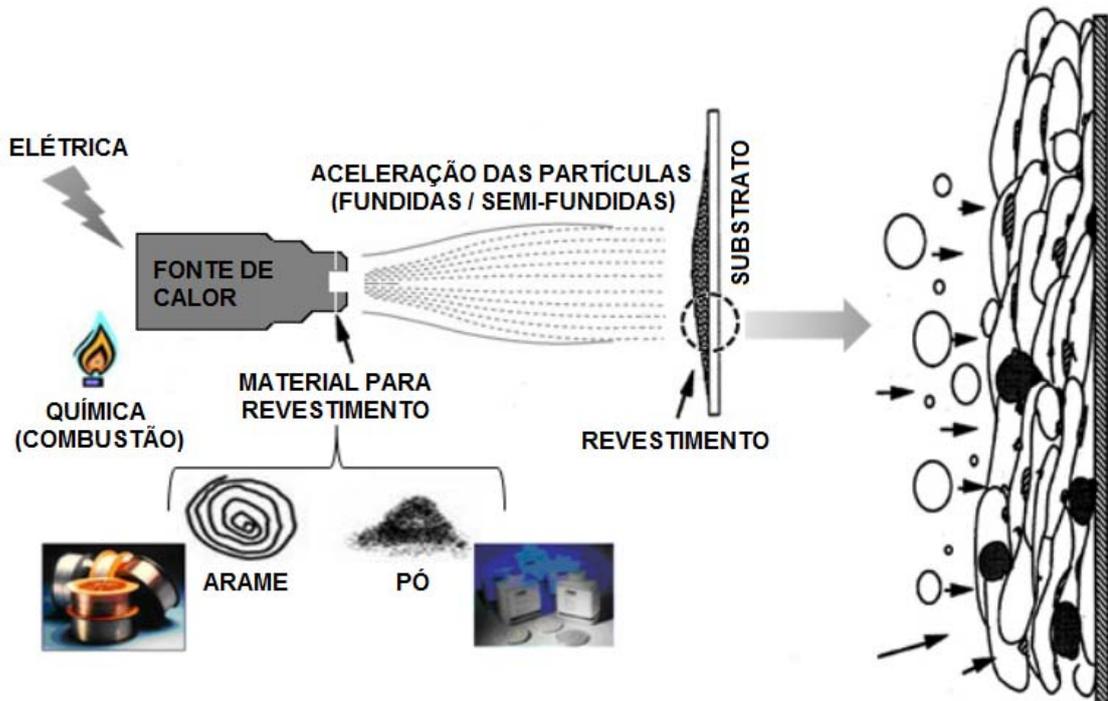


Figura 4.11: Diagrama esquemático da formação de lamelas do revestimento sobre o substrato (adaptado de BERGMANN e VICENZI, 2011).

A Figura 4.12 mostra a classificação dos processos de aspersão térmica de acordo com a fonte de energia, que pode ser química ou elétrica. Os métodos de deposição mais frequentemente utilizados são *plasma spray* e *HVOF*. Neste trabalho, será abordado o método de *HVOF*.

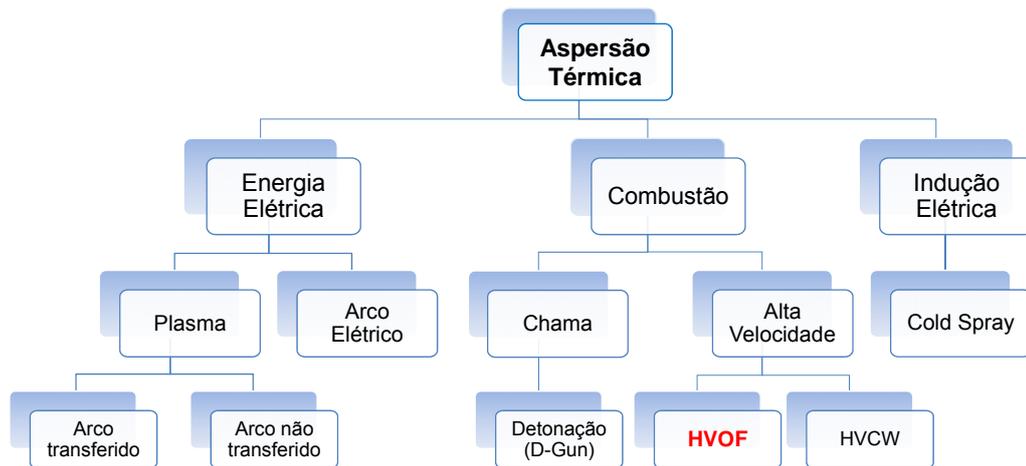


Figura 4.12: Classificação dos processos de aspersão térmica (adaptado de PAREDES, 2009).

4.2.1. Microestrutura de revestimentos aspergidos

A microestrutura típica de revestimentos aspergidos termicamente é apresentada na Figura 4.13. Ao colidirem contra o substrato, as partículas aspergidas tornam-se aplainadas e aderem às irregularidades da superfície que encontram, formando uma estrutura lamelar com poros, partículas não fundidas e inclusões de óxidos (LIMA e TREVISAN, 2002).

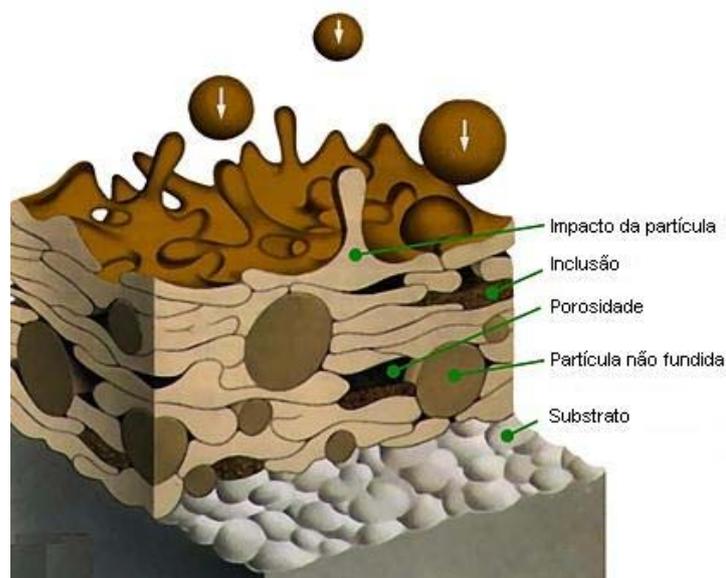


Figura 4.13: Microestrutura típica de revestimentos aspergidos termicamente (adaptado de FLAME SPRAY TECHNOLOGIES, 2015).

A quantidade de poros nos revestimentos aspergidos termicamente depende do processo de aspersão, da velocidade e distribuição de tamanho das partículas, e

da distância entre a pistola e o substrato. A porosidade dos revestimentos obtidos por aspersão térmica é tipicamente menor do que 5% por volume (DAVIS, 2004). A porosidade afeta diretamente a condutividade elétrica e térmica, diminui a coesão das camadas e sua aderência ao substrato.

4.2.2. High velocity oxygen fuel (*HVOF*)

No processo de *HVOF* uma mistura de combustível (querosene, propano, propileno, hidrogênio ou acetileno) e oxigênio queima na câmara de combustão. Devido à elevada pressão dentro da câmara, os gases se expandem e as partículas injetadas atingem velocidades hipersônicas (acima de 2000m/s). A Figura 4.14 ilustra de forma esquemática o processo de aspersão térmica por *HVOF* e a Figura 4.15 mostra o equipamento em funcionamento.

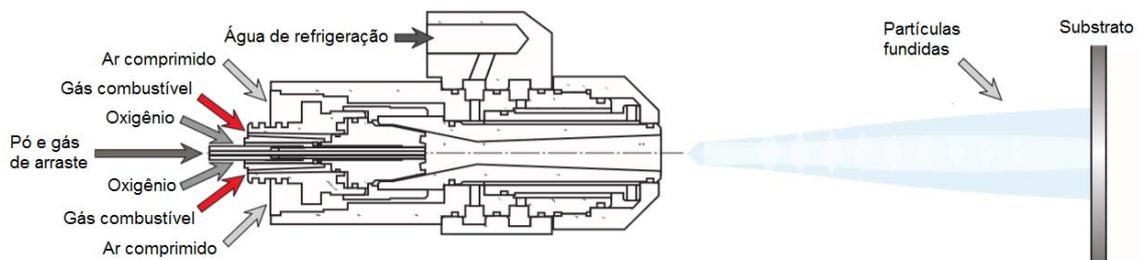


Figura 4.14: Representação esquemática do processo de aspersão térmica por *HVOF* (adaptado de OERLIKON METCO).

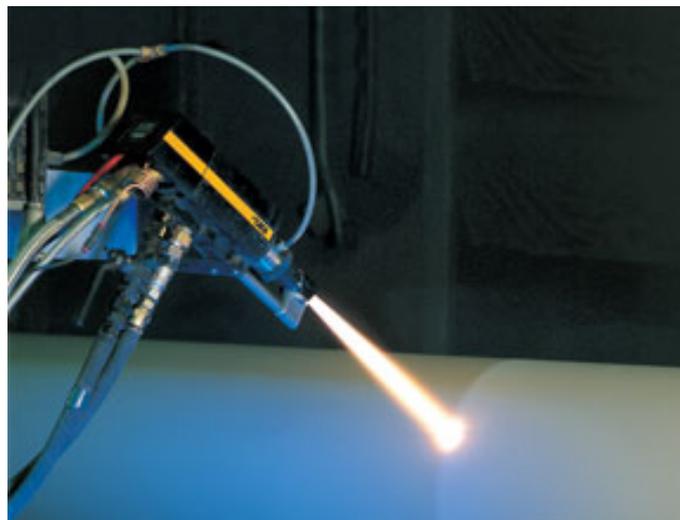


Figura 4.15: Equipamento de aspersão térmica similar ao empregado neste trabalho em funcionamento (ADVANCED COATING, 2015).

A grande vantagem do *HVOF* em relação aos demais processos de aspersão térmica, como por exemplo, o plasma, é a alta velocidade alcançada pelas partículas e as baixas temperaturas envolvidas, o que minimiza os danos ao revestimento e ao substrato. Os revestimentos encontram-se fortemente aderidos ao substrato e apresentam elevada densidade, baixa porosidade e reduzida decomposição química, especialmente os revestimentos com base WC (MAGDY *et al.*, 2013).

As propriedades dos revestimentos depositados por *HVOF* dependem dos seguintes parâmetros: preparação e temperatura do substrato; composição, morfologia e distribuição de tamanho dos pós; controle do fluxo dos gases, movimentação relativa da pistola e do substrato, ângulo de deposição (DAVIS, 2004).

Os revestimentos aspergidos por *HVOF* são comumente utilizados para aplicações em resistência ao desgaste e a corrosão. Geralmente, este método é empregado para depositar cermets de WCCo ou $\text{Cr}_2\text{C}_3\text{-NiCr}$.

4.3. DESGASTE

Segundo a ASTM G40-13 desgaste pode ser definido como alteração de uma superfície sólida pela perda progressiva ou deslocamento progressivo de material devido à movimentação relativa entre essa superfície e a substância em contato. Em muitos casos, o desgaste é iniciado por um mecanismo e pode ser continuado por outros mecanismos de desgaste. Ball (1986) divide o desgaste de acordo com o seu mecanismo em três categorias básicas: abrasão, adesão e erosão.

O desgaste abrasivo ocorre quando material é retirado da superfície por ação de partículas duras (Figura 4.16). A taxa de desgaste depende do grau de penetração do abrasivo na superfície do material que está sofrendo abrasão. O desgaste será maior quanto mais duro for o abrasivo em relação à superfície que está sofrendo desgaste. A superfície desgastada está sujeita a uma carga muito elevada concentrada em uma área pequena, que causa não somente a penetração do abrasivo, mas também pode causar a fratura de fases duras presentes na superfície e a própria deformação da matriz (VICENZI, 2007).

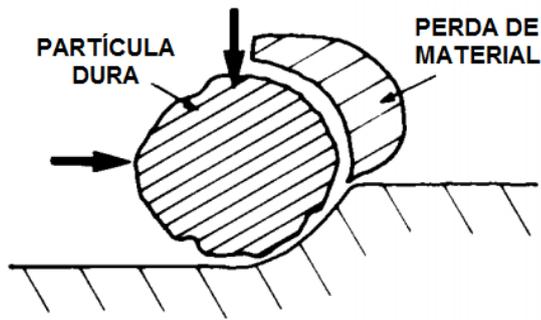


Figura 4.16: Mecanismo de desgaste por abrasão (adaptado de BALL, 1986).

A abrasão é tipicamente dividida de acordo com o tipo de contato como desgaste abrasivo de dois corpos e de três corpos. Na abrasão com dois corpos (Figura 4.17a), um material duro desliza ao longo de uma superfície macia. Na abrasão com três corpos (Figura 4.17b), partículas de desgaste encontram-se entre as duas superfícies e causam abrasão em um ou em ambos os materiais.

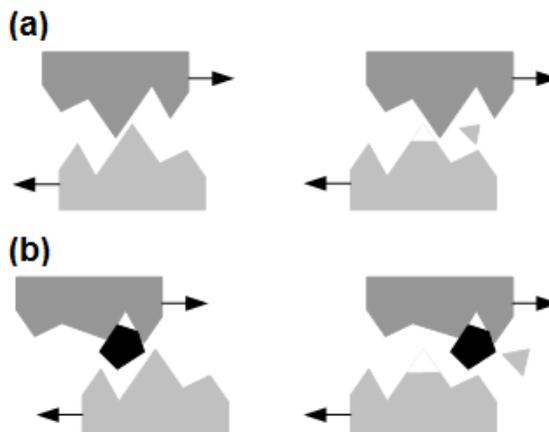


Figura 4.17: (a) Desgaste abrasivo entre dois corpos. (b) Desgaste abrasivo entre três corpos (adaptado de SUBSTECH, 2015).

O desgaste adesivo é iniciado por pontos de contato localizados entre a superfície de materiais em contato e em movimento relativo (Figura 4.18). Forças de ligação do tipo van der Waals agem nas duas superfícies e formam-se junções na real área de contato. Quando as superfícies se movimentam as junções aderidas são rompidas. O resultado desta ligação é que o material macio é transferido para a

superfície mais dura. O material macio pode aderir à superfície dura, ou um posterior deslizamento pode produzir partículas de desgaste.

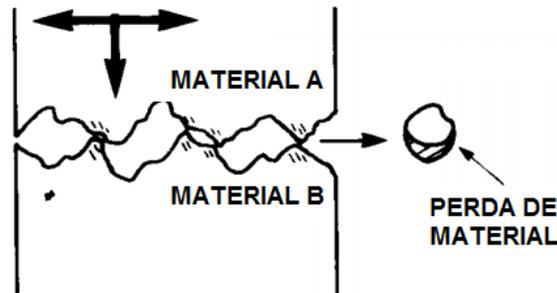


Figura 4.18: Mecanismo de desgaste por adesão (adaptado de BALL, 1986).

A ASTM G76-13 define erosão como a perda progressiva de material original de uma superfície sólida devido à interação mecânica entre esta superfície e um fluido, um fluido multicomponente, ou partículas líquidas ou sólidas impactantes (Figura 4.19).

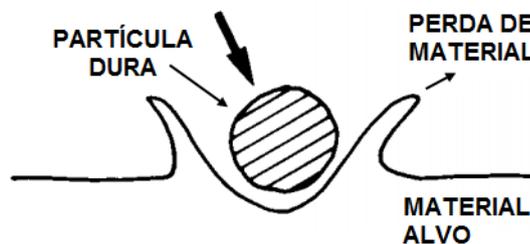


Figura 4.19: Mecanismo de desgaste por erosão (adaptado de BALL, 1986).

A velocidade das partículas, o ângulo de impacto, e o tamanho das partículas abrasivas fornecem uma proporção da energia cinética da colisão das partículas. Partículas de desgaste são formadas na erosão como resultado de sucessivos impactos. Assim como no desgaste abrasivo, o desgaste erosivo ocorre pela deformação plástica e/ou fratura frágil, dependendo do material a ser erodido e das condições de operação. A relação entre a taxa de desgaste e o ângulo de impacto é diferente para materiais dúcteis e frágeis (Figura 4.20). Para materiais dúcteis a erosão máxima ocorre aproximadamente no ângulo de 30°. Materiais dúcteis sofrem

desgaste por um processo de deformação plástica, no qual o material é removido pelo deslocamento ou ação de corte da partícula erodente. Em materiais frágeis, o material é removido pela formação e intersecção de trincas que divergem do ponto de impacto da partícula erodente. A forma das partículas abrasivas também afeta a taxa de desgaste. Partículas achatadas levam a uma deformação mais localizada e por isso terão taxas de desgaste maiores do que partículas arredondadas (MENEZES *et al.*, 2013).

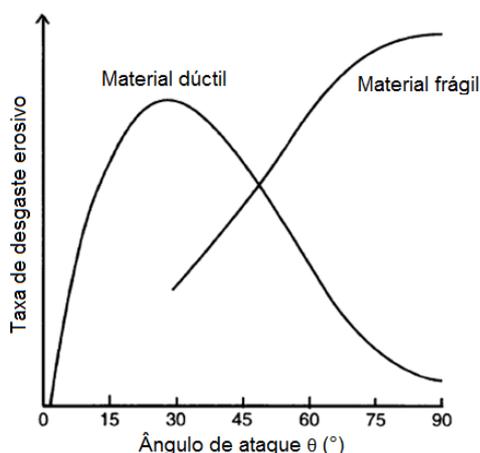


Figura 4.20: Taxa de desgaste erosivo em função do ângulo de ataque (colisão) das partículas para materiais dúcteis e frágeis (adaptado de MENEZES *et al.*, 2013).

4.4. DESGASTE EROSIVO NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

Areia é comumente produzida juntamente com a produção de fluídos (óleo e gás), e este é um problema importante para a indústria de petróleo. A produção de areia é preocupante, uma vez que pode gerar uma variedade de problemas. Dentre eles, destacam-se: queda de pressão, obstrução de tubulações e erosão. O último é um processo complexo no qual material é removido da tubulação devido ao repetido impacto das partículas de areia. Como resultado, o oleoduto pode ser erodido. Oleodutos erodidos podem causar falhas nas tubulações, resultando em perdas financeiras e problemas ambientais (PARSI *et al.*, 2014).

As partículas de areia colidem nas paredes internas das tubulações, redutores, válvulas e outras instalações e causam extensivos danos por erosão. A erosão de equipamentos e tubulações é muito complexa e muitos fatores podem determinar a severidade do dano por erosão, como taxas de fluxo de produção, regime de fluxo multifásico, propriedades dos fluidos, taxa de produção de areia,

propriedades da areia, formato da areia, distribuição de tamanho da areia, materiais das paredes de equipamentos e tubulações, e geometria do equipamento (ZHANG *et al.*, 2007).

A lama formada por óleo e areia produzida nos poços, combinada com a presença de água, dióxido de carbono e sais contendo íons de Cl^- , HCO_3^- e SO_4^- cria um ambiente excepcionalmente corrosivo para a tubulação e os equipamentos utilizados no transporte de fluídos. A degradação por corrosão é acelerada pelo mecanismo de erosão atribuído à colisão da areia presente na lama, resultando em um efeito sinérgico conhecido como “erosão-corrosão” (HU *et al.*, 2011).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

As Figuras 5.1 e 5.2 apresentam o procedimento experimental adotado na primeira e segunda etapa deste trabalho.

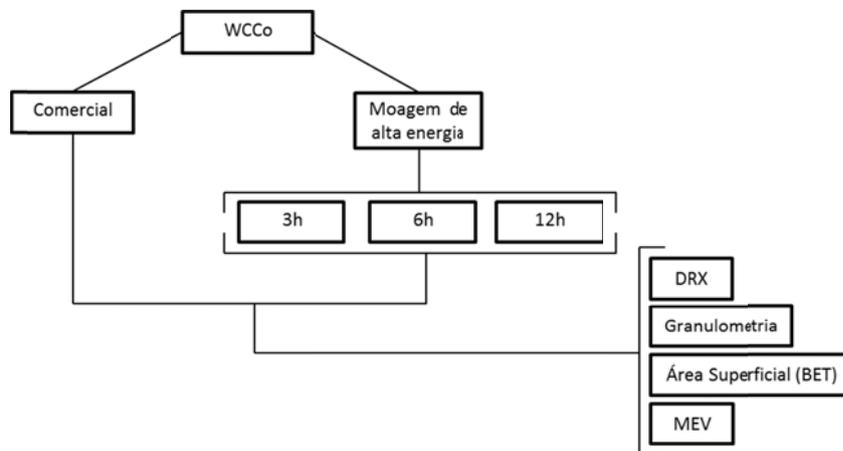


Figura 5.1: Fluxograma do procedimento experimental adotado na primeira etapa deste trabalho.

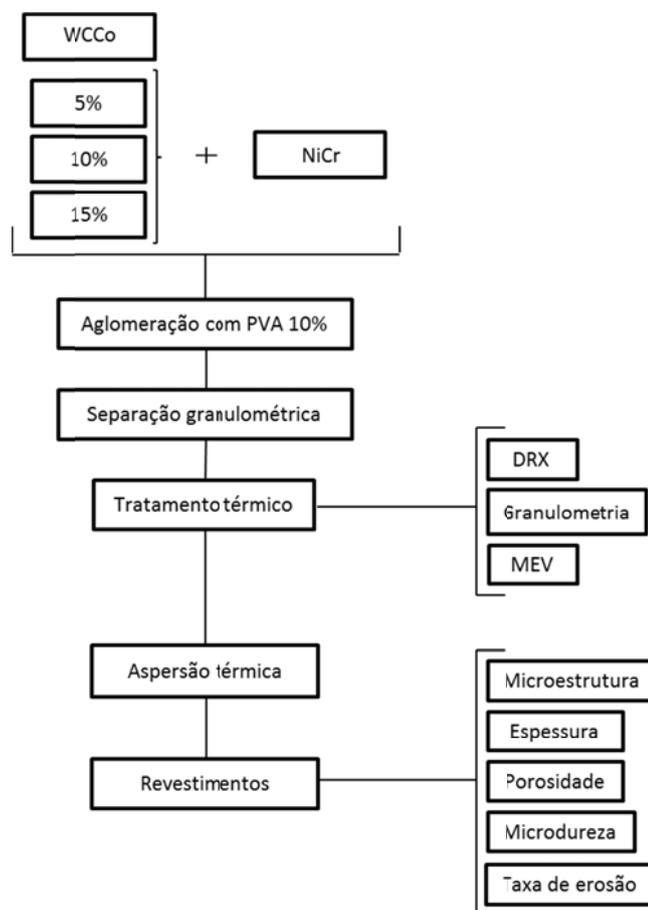


Figura 5.2: Fluxograma do procedimento experimental adotado na segunda etapa deste trabalho.

5.1. MATERIAIS

O carbeto de tungstênio-cobalto-cromo (WCCoCr) e o níquel-cromo (NiCr) utilizados neste trabalho foram fornecidos pela Sulzer Metco, com códigos Woka 3652 e Diamalloy 2001. As Tabelas 5.1 e 5.2 apresentam a composição química das matérias-primas empregadas.

Tabela 5.1: Composição química do WCCoCr comercial (Woka 3652).

Elemento	W	Co	Cr	C (total)	Fe (max)
Composição (%)	Balanço	8,5 – 11,5	3,4 – 4,6	4,8 – 5,6	0,2

Tabela 5.2: Composição química do NiCr (Diamalloy 2001).

Elemento	Ni	Cr	B	Si	C	Fe
Composição (%)	Balanço	17	3,5	4	1	4

A Figura 5.3a e 5.4b mostra a morfologia do WCCoCr e do NiCr, respectivamente. Nota-se uma morfologia predominantemente esférica de ambos os materiais, característica do processo de fabricação utilizado. O WCCoCr foi aglomerado e sinterizado, enquanto que o NiCr foi produzido por atomização a gás (SULZER, 2013).

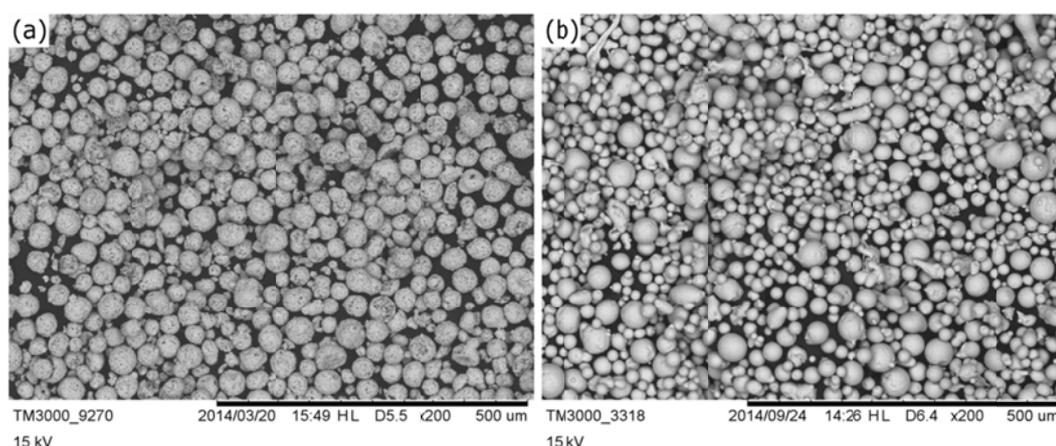


Figura 5.3: (a) Morfologia das partículas do WCCoCr comercial (Woka 3652). (b) Morfologia das partículas do NiCr comercial (Diamalloy 2001).

A distribuição do tamanho de partículas do WCCoCr e do NiCr pode ser observada nas Figuras 5.5 e 5.6, respectivamente. O WCCoCr possui um diâmetro médio de 39,45 μm enquanto que o NiCr possui um diâmetro médio de 40,77 μm .

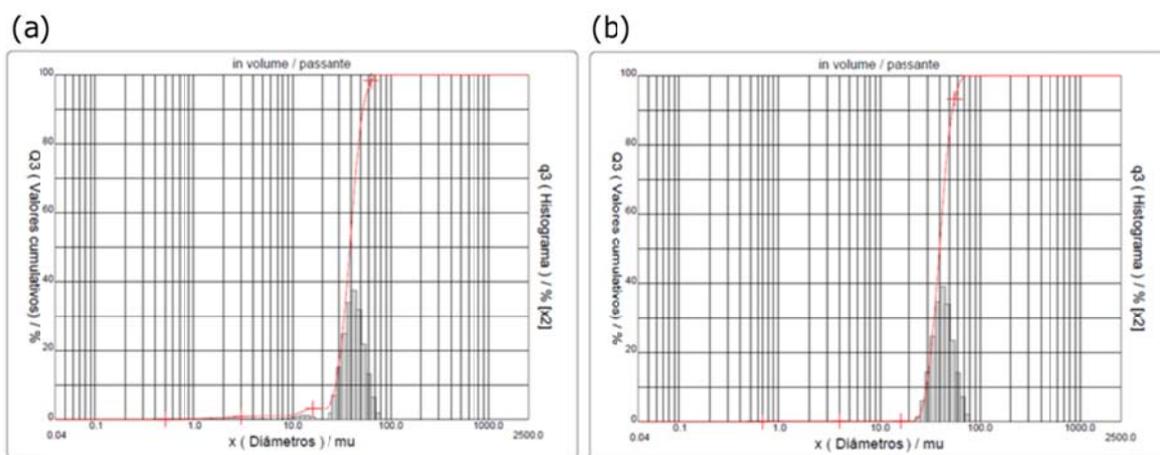


Figura 5.4: (a) Distribuição do tamanho de partículas do WCCoCr comercial. (b) Distribuição do tamanho de partículas do NiCr comercial.

5.2. MÉTODOS

5.2.1. Moagem de alta energia

A moagem de alta energia do WCCoCr foi realizada em um moinho planetário modelo Pulverisette 6 (marca Fritsch) com jarro de moagem de aço temperado e corpos moedores esféricos de aço AISI 52100 com 10 mm de diâmetro. Utilizou-se razão 1:1 entre matéria prima e esferas, velocidade de moagem de 450 rpm e álcool anidro etílico como meio de moagem (adicionado até cobrir as esferas e o pó). O material foi moído em três tempos: 3, 6 e 12 horas. Após a moagem, os corpos moedores foram retirados e colocou-se o material beneficiado para secar em uma estufa (marca De Leo) na temperatura de 50°C. Os pós secos foram desaglomerados manualmente, peneirados através da malha *mesh*325 (abertura de 44 μm) e caracterizados.

5.2.2. Preparação das ligas

O WCCoCr e o NiCr foram misturados em três proporções (5, 10 e 15%), aglomerados com PVA 10%, peneirados (*mesh* 24), tratados termicamente (taxa de aquecimento: 100°C/min; patamar 1: 3h a 350°C; patamar 2: 6h a 850°C) e caracterizados.

5.2.3. Caracterização

Os pós obtidos por moagem de alta energia e as ligas formadas pela adição do WCCoCr ao NiCr foram caracterizados através das seguintes técnicas: difração de Raios X (DRX), análise granulométrica, área superficial (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

5.2.3.1. Fases cristalográficas e tamanho de cristalito

As fases cristalográficas e os tamanhos de cristalitos dos pós obtidos na síntese foram determinados por DRX. As análises foram realizadas utilizando um difratômetro de raios X PHILIPS (modelo X'Pert MPD), equipado com um monocromador de grafite, radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406$) e ânodo fixo operado a 40 kV e 40 mA. A Tabela 5.3 apresenta os parâmetros selecionados para as análises de fases e tamanho de cristalito. O tamanho de cristalito foi calculado através da equação de Scherrer (Equação 1):

$$\beta = \frac{0,9 \cdot \lambda}{D \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

onde D é o tamanho de cristalito, β é o alargamento do pico de difração medido na metade da intensidade máxima, λ é o comprimento de onda da radiação de raio-X utilizada e θ é o ângulo de Bragg (CULLITY, 1956).

Tabela 5.3: Parâmetros das análises de DRX.

Parâmetro	Análise de fases	Tamanho de cristalito
$\Delta 2\theta$	25° - 105°	34° - 38°
Passo	0,05	0,04
Tempo por passo (s)	1	4
Fendas	1/2	1/4

5.2.3.2. Distribuição do tamanho de partículas

A distribuição do tamanho de partícula das amostras foi obtida com um granulômetro por difração a *laser* da marca CILAS (modelo 1180). A faixa de detecção do equipamento situa-se entre 0,04 a 2500 μm . As amostras analisadas foram dispersas em água e submetidas à agitação por ultrassom durante 60 segundos para desaglomeração.

5.2.3.3. Área superficial

A área superficial dos pós obtidos foi determinada pelo modelo proposto por Branauer, Emmett e Teller (1938) a partir de isotermas de adsorção, utilizando o equipamento Autosorb Quantachrome (modelo NOVA 1000). As isotermas de adsorção são calculadas a partir de informações referentes à adsorção do gás nitrogênio (N_2) na superfície do material analisado. O equipamento calcula a área superficial total da amostra através do volume de nitrogênio adsorvido em função da pressão relativa (P/P_0). Para obter a área superficial específica, a área superficial medida é dividida pelo peso total da amostra analisada (WEBB e ORR, 1997).

5.2.3.4. Morfologia

Para analisar a morfologia, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da Hitachi (modelo TM 3000) com microsonda EDS acoplada da Oxford Instruments (modelo Swift ED3000).

5.2.4. Deposição dos revestimentos

A deposição dos revestimentos foi realizada através da técnica de aspersão térmica *HVOF* empregando um equipamento TAJAJP5000, produzido pela PRAXAIRSURFACE TECHNOLOGIES Inc. A Figura 5.7 apresenta esquematicamente o equipamento utilizado. Os parâmetros de deposição estão descritos na Tabela 5.4. Utilizaram-se substratos de aço inoxidável AISI 310 com formato cilíndrico (30 mm de diâmetro e 6 mm de altura).

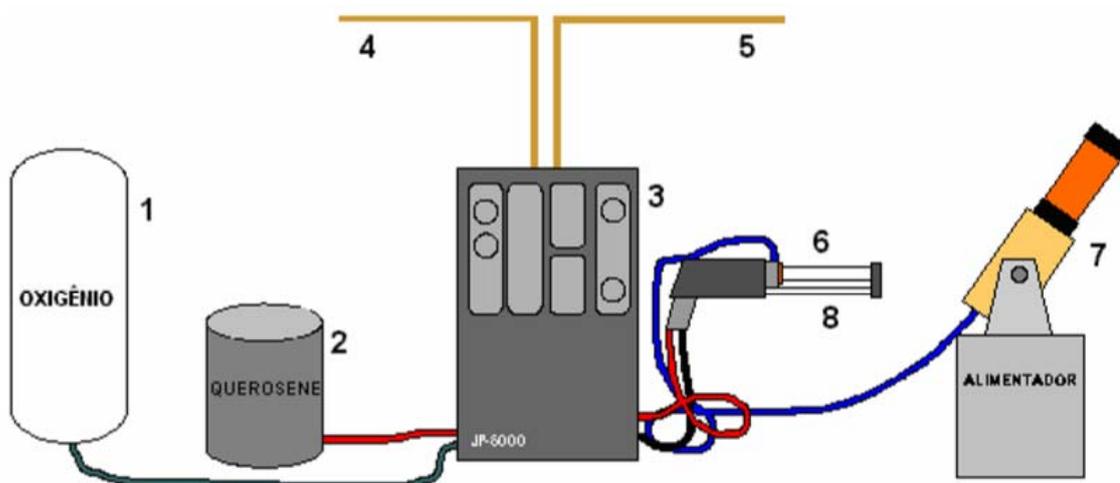


Figura 5.5:Esquema do equipamento de *HVOF* utilizado para obtenção dos revestimentos. (1) Tanque de oxigênio (gás comburente); (2) tanque de querosene (combustível); (3) painel de operação; (4 e 5) entrada e saída de água de refrigeração; (6) pistola de aspersão; (7) alimentador; (8) camisa refrigeradora no bico da pistola (VICENZI, 2007).

Tabela 5.4:Parâmetros de deposição do equipamento de *HVOF*.

Parâmetros	Valores
Vazão de querosene (l/min)	0,385
Fluxo de oxigênio (m ³ /h)	58,2
Taxa de alimentação (m ³ /h)	0,3
Distância de deposição (mm)	300

5.2.5. Caracterização dos revestimentos

5.2.5.1. Microdureza

A microdureza Vickers dos revestimentos foi medida com um microdurômetro Buehler Micromet 2000, empregando carga de 3 N. As indentações foram feitas na região da matriz e na região com carbetos.

5.2.5.2. Microestrutura

A microestrutura do revestimento foi avaliada através de um microscópio Olympus BXS1M, com uma câmera acoplada Infinity1.

5.2.5.3. Porosidade

A porosidade dos revestimentos foi determinada através de análise por imagem. O programa *Image J* foi utilizado para determinar a proporção de áreas escuras (poros + óxidos) e área clara (revestimento) nas micrografias. Foram feitas três análises do revestimento e a partir destas determinou-se a média da porosidade total conforme a norma ASTM E2109-01.

5.2.5.4. Espessura

Realizou-se a medida da espessura dos revestimentos com a utilização de um microscópio Olympus BXS1M e uma câmera acoplada Infinity1. A partir das micrografias de seções transversais, utilizou-se o programa *Image J* para determinar a espessura de cada revestimento.

5.2.5.5. Desgaste erosivo

O equipamento utilizado para os ensaios de desgaste erosivo (Figura 5.8) é composto por um forno de pré-aquecimento de ar (1), um sistema de alimentação de partículas erodentes (2), um sistema venturi-acelerador de partículas (3) e um forno de ensaios (4) (MARQUES, 2006 e VICENZI, 2007). Este aparato experimental está baseado na ASTM G76-13. A Tabela 5.5 relaciona as partes principais do equipamento e suas funções.

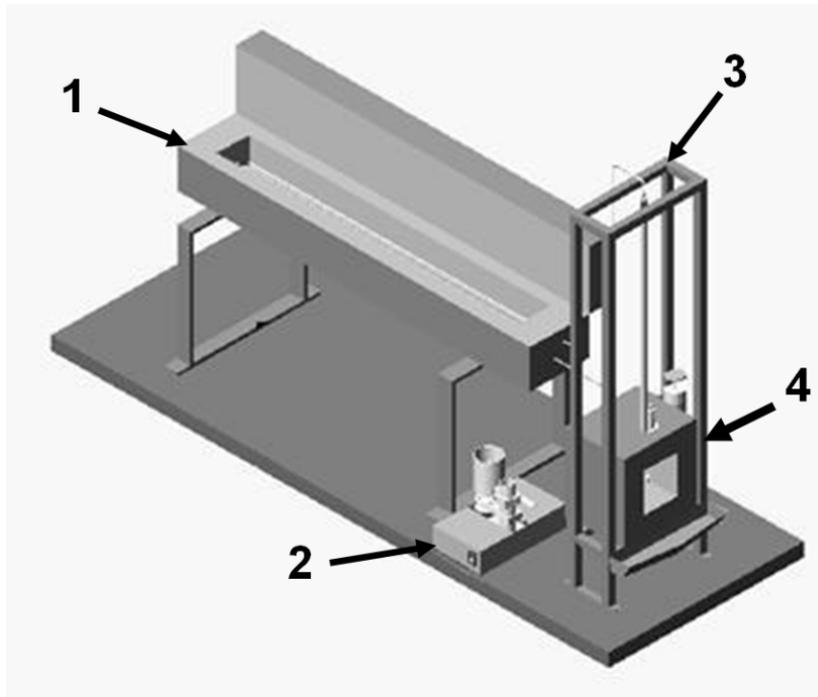


Figura 5.6: Equipamento utilizado para os ensaios de desgaste erosivo indicando as partes principais: (1) sistema de pré-aquecimento do ar, (2) sistema de alimentação de partículas erodentes, (3) sistema venturi-acelerador de partículas e (4) forno de ensaios (MARQUES, 2006 e VICENZI 2007).

Tabela 5.5: Principais partes do equipamento de desgaste erosivo e suas funções.

Parte do equipamento	Função
Sistema de pré-aquecimento do ar	Proporcionar a secagem e o aquecimento do ar comprimido.
Sistema de alimentação de partículas	Proporcionar a alimentação constante do sistema de aceleração de partículas.
Sistema de aceleração de partículas	Misturar o ar aquecido com as partículas e acelerá-las até o material alvo, proporcionando o fenômeno da erosão.
Forno de ensaios	Local onde ocorre o ensaio de desgaste erosivo.

O ensaio foi realizado em temperatura ambiente, com 600 gramas de massa de erodente (alumina eletrofundida) e fluxo de 30 m/s. Os ângulos de incidência avaliados foram de 30° e 90°. Esses ângulos foram escolhidos por serem os mais empregados nesses tipos de ensaios, uma vez que materiais metálicos possuem maior desgaste em ângulos de 30° e materiais cerâmicos em 90° devido ao mecanismo de remoção do material que age de forma diferente para esses materiais (HUTCHINGS, 1981 e FINNIE, 1995).

Os corpos-de-prova foram limpos sendo mergulhados em água deionizada e colocados em um ultrassom por 10 minutos. Em seguida, a superfície foi limpa com álcool e o corpo-de-prova foi colocado em estufa por 20 minutos. Após a retirada da estufa, a peça foi resfriada à temperatura ambiente, pesada em balança analítica (imediatamente antes do ensaio) e colocada no porta-amostras.

O fluxo de erodente foi aberto e iniciou-se o ensaio. O ensaio foi finalizado após a utilização de toda a massa de erodente (600 g). Retirou-se a amostra do forno e a mesma sequência de limpeza e pesagem da peça foi realizada. A taxa de erosão foi determinada pela diferença entre a massa final e a massa inicial das peças.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. WCCoCr PROCESSADO POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA

6.1.1. Fases cristalográficas e tamanho de cristalito

A Figura 6.1 apresenta os difratogramas de raios X do material comercial e dos pós obtidos por moagem de alta energia. As fases WC (JCPDS 00-051-0939) e Co (JCPDS 00-015-0806) podem ser identificadas.

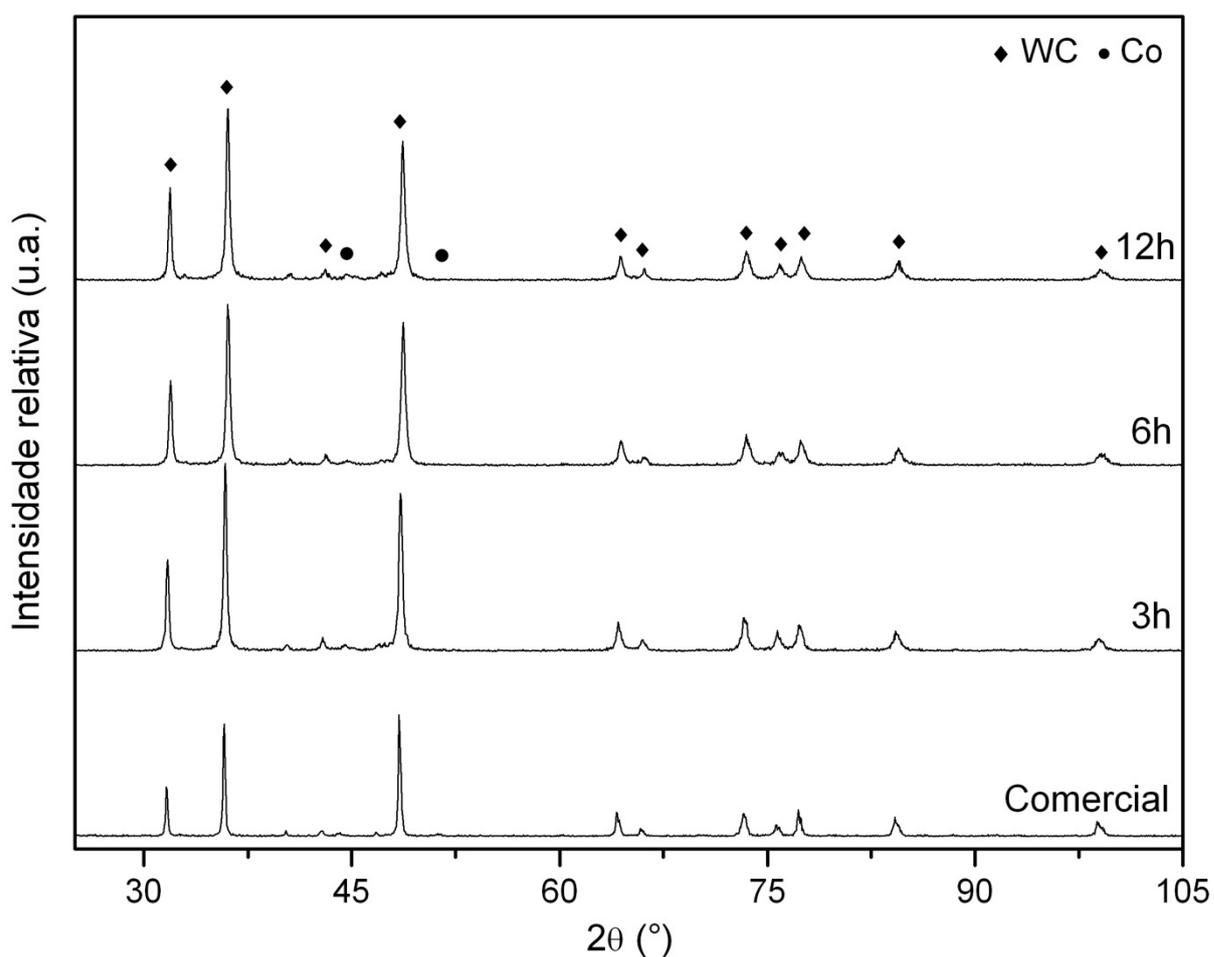


Figura 6.1: Difratogramas de raios X do WCCoCr comercial e após diferentes tempos de moagem.

A Figura 6.2 apresenta uma ampliação dos dois primeiros picos dos difratogramas mostrados na Figura 6.1, sendo que o segundo pico possui maior intensidade do que os demais. Pode-se observar que o aumento do tempo de

moagem resultou no alargamento dos picos de difração, possivelmente devido à redução do tamanho de cristalito e à mudança na estrutura do pó (SURYANARAYANA, 2001 e HE *et al.*, 2002). Esse comportamento foi observado por Raihanuzzaman *et al.* (2014), para curtos tempos de moagem, e por Xueming e Gang (1996), Zhang *et al.* (2003), Sun *et al.* (2003), e Enayati *et al.* (2009), para longos tempos de moagem.

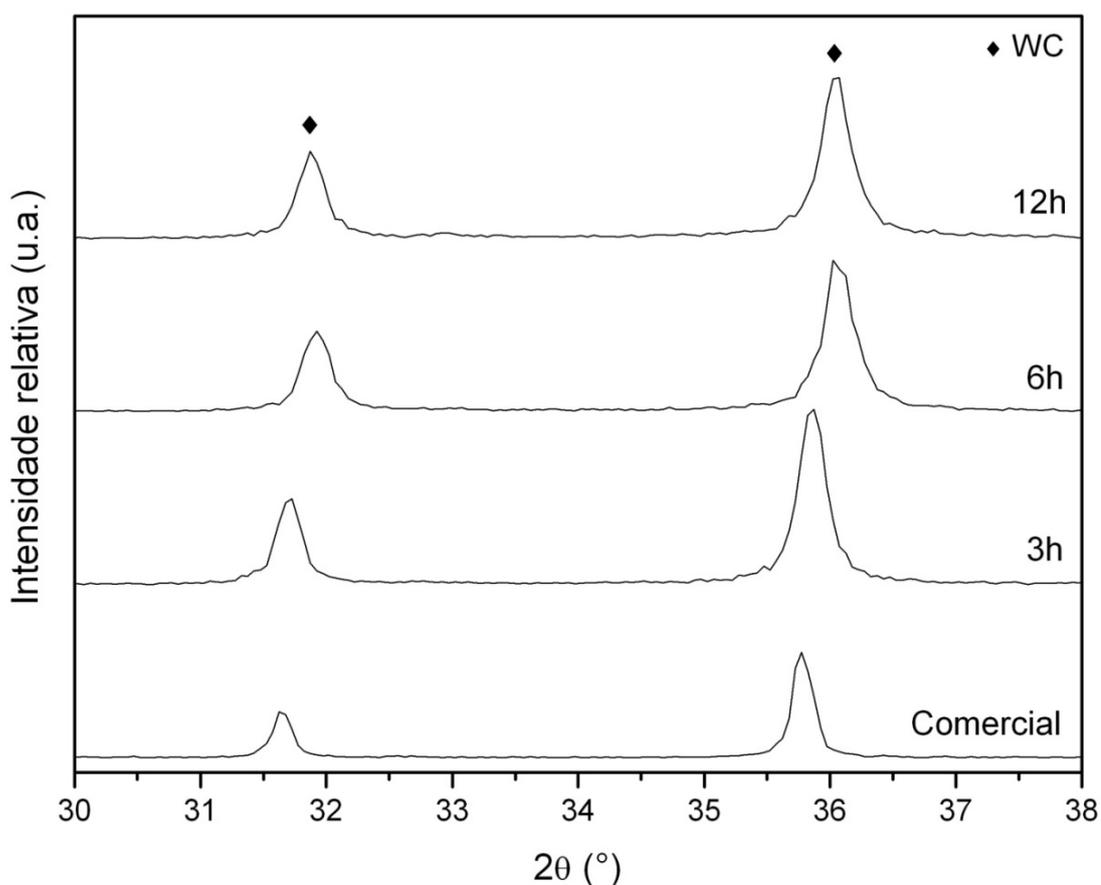


Figura 6.2: Difratogramas de raios-X detalhados dos primeiros picos do WCCoCr comercial e após diferentes tempos de moagem.

A evolução do tamanho de cristalito em função do tempo de moagem é mostrada na Figura 6.3. Observa-se uma redução significativa para as primeiras horas de moagem. Com o aumento no tempo de moagem, o tamanho de cristalito decresce e se aproxima de um valor relativamente constante. Essa pequena variação possivelmente ocorre por que o material está chegando ao ponto de saturação de deformação da rede cristalina em nível atômico.

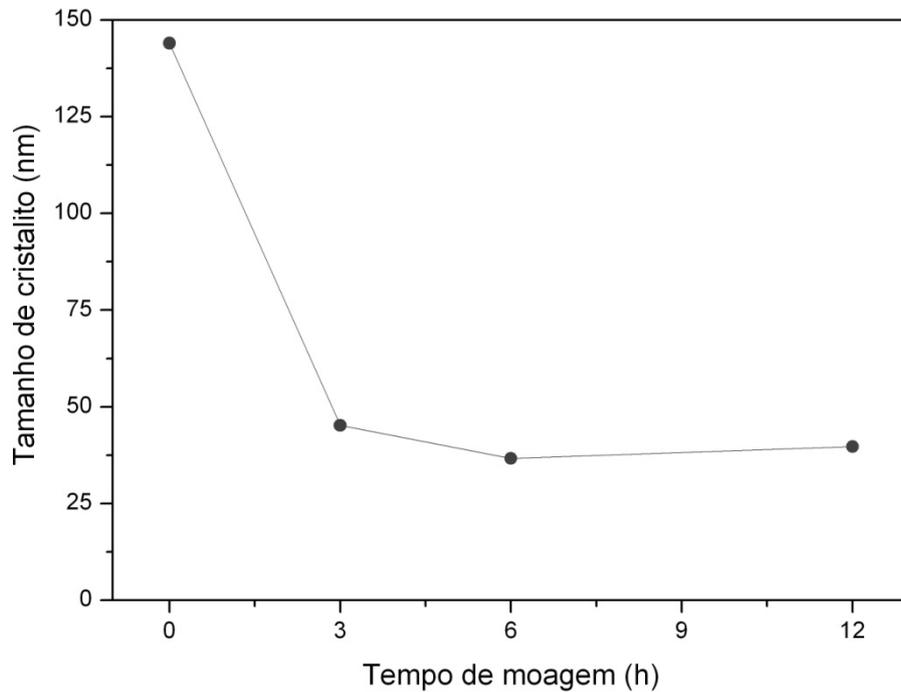


Figura 6.3: Tamanho de cristalito do WCCoCr em função do tempo de moagem.

Os valores de tamanho de cristalito situam-se abaixo dos 30 nm. Enayati *et al.* (2009) e Xueming *et al.* (1996) obtiveram em seus estudos valores de aproximadamente 10 nm. Esta diferença pode ser justificada pelos maiores BPR's (10:1 e 30:1, respectivamente) utilizados por esses autores. Por outro lado, Mandel *et al.* (2014) obtiveram tamanho de cristalito maior (45nm) do que o encontrado neste trabalho. Utilizaram tempo de moagem de 25 horas, porém a velocidade de rotação do moinho foi muito menor, 130 rpm.

6.1.2. Distribuição do tamanho de partículas

A Figura 6.4 mostra a variação dos valores de D10, D50 e D90 em função do tempo de moagem. Observa-se uma redução significativa da distribuição do tamanho de partícula após 3 e 6 horas de moagem devido à fratura da parte grossa. Para o tempo de 12 horas ocorreu um crescimento significativo da fração mais grosseira (D90) provavelmente ocasionado pela soldagem a frio das partículas e/ou fragmentos finos (SURYANARAYANA, 2001).

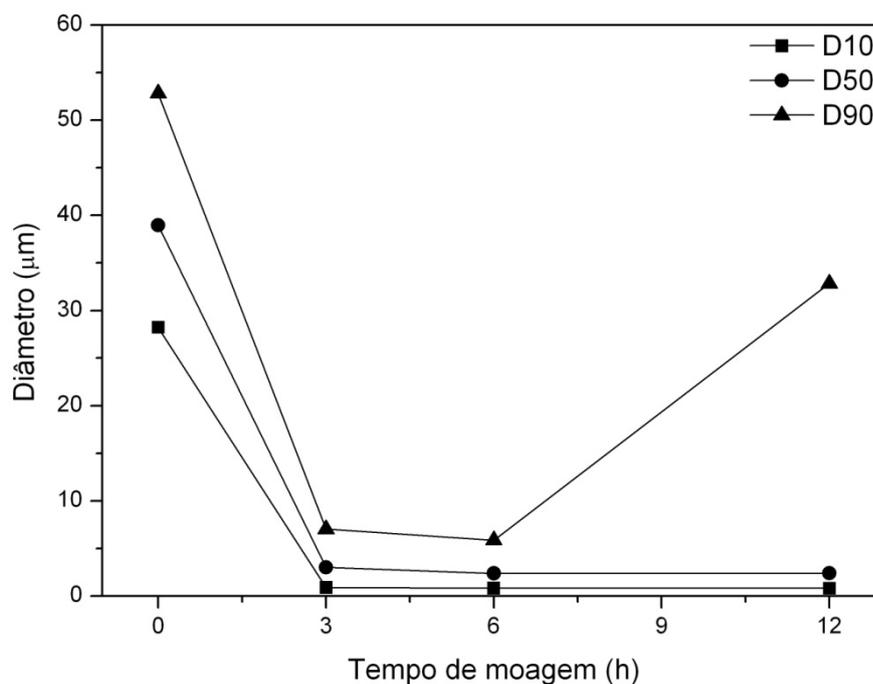


Figura 6.4: Variação dos valores de D_{10} , D_{50} e D_{90} em função do tempo de moagem.

6.1.3. Área superficial

A área superficial do WCCoCr processado por moagem de alta energia em função do tempo de moagem é apresentada na Figura 6.5. O maior valor de área superficial foi observado para a amostra com 6 horas de moagem. No geral, as amostras tiveram uma pequena variação na área superficial em relação ao material sem moagem (com $AS=5,451\text{m}^2/\text{g}$). O mesmo comportamento foi observado por Mandel *et al.* (2014) ao preparar uma liga de WC–12Co através da mistura de WC e Co em um moinho planetário. A área superficial do material obtido pelos pesquisadores aumentou com o tempo de moagem, para um tempo de moagem de 25 horas a área superficial apresentou o valor de $4,687\text{m}^2/\text{g}$.

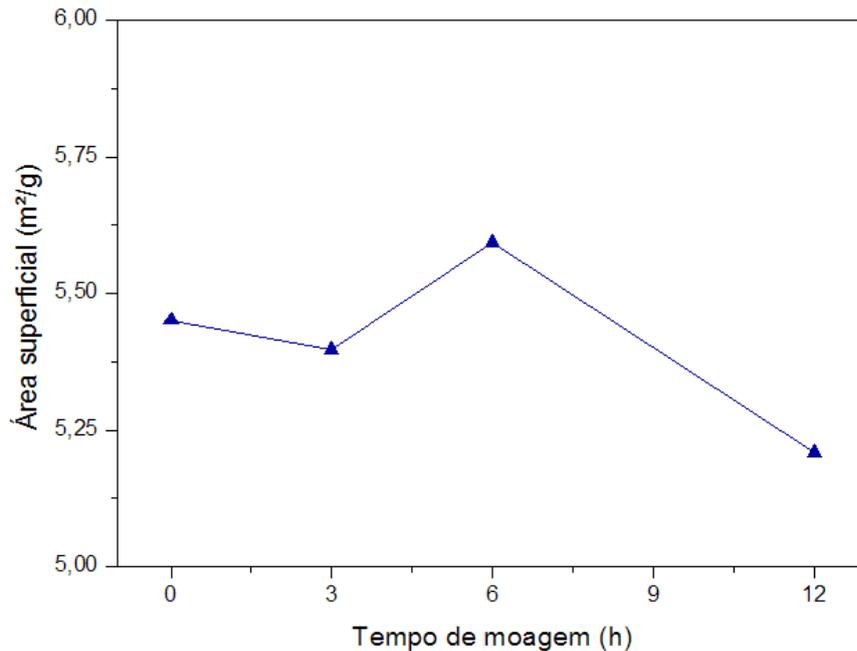


Figura 6.5: Área superficial do WCCoCr processado por MAE em função do tempo de moagem.

6.1.4. Morfologia

A amostra comercial (Figura 6.6) apresenta um formato esférico, típico do processo utilizado na sua fabricação (aglomeração e sinterização). As Figuras 6.7 a 6.9 mostram o material após 3, 6 e 12 horas de moagem. Após a moagem de alta energia as partículas fragmentaram-se em um pó fino. Observa-se que as partículas de WCCoCr perderam sua morfologia inicial e tiveram seu tamanho significativamente reduzido nas primeiras horas de moagem. Alterações significativas na morfologia dos pós também foram observadas por outros autores (ZHANG *et al.*, 2008; ENAYATI *et al.*, 2009; DVORNIK e ZAYTSEV, 2013).

O WCCoCr beneficiado por 6 horas (Figura 6.8) apresenta partículas um pouco menores que a amostra moída por 12 horas (Figura 6.9), o que está de acordo com o resultado obtido para a distribuição granulométrica das partículas.

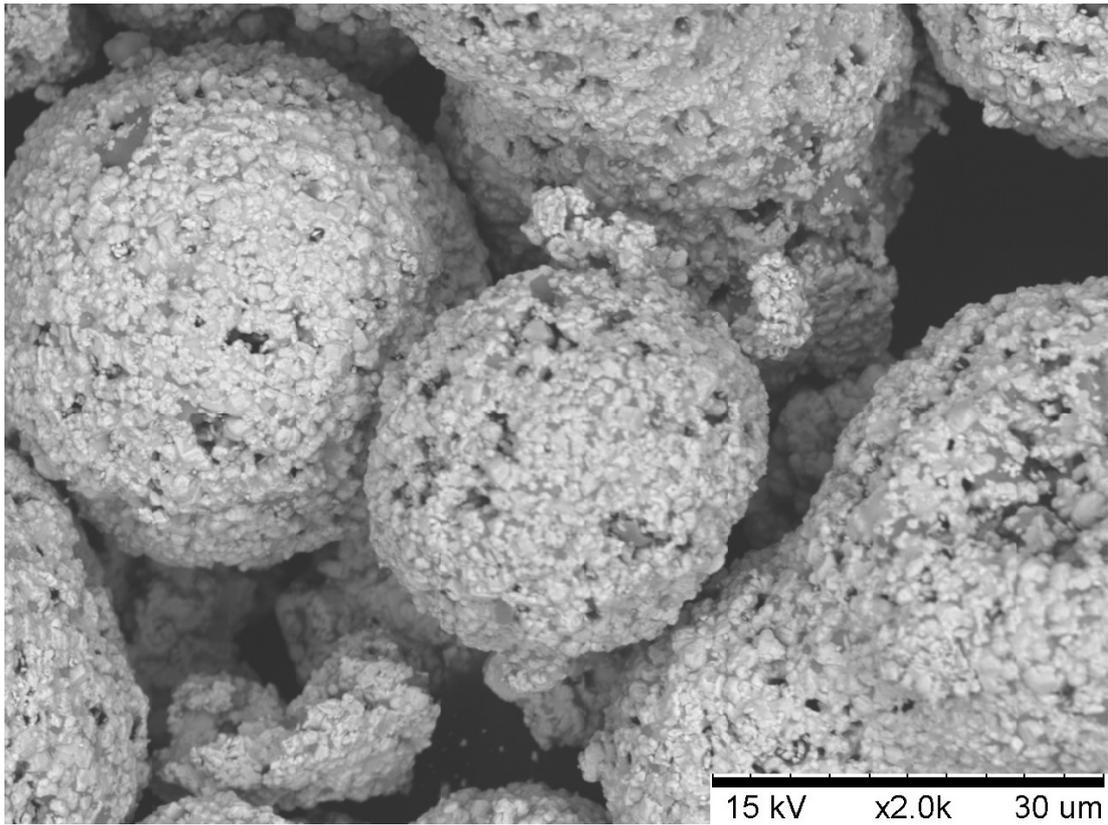


Figura 6.6: Imagem por MEV para o WCCoCr comercial.

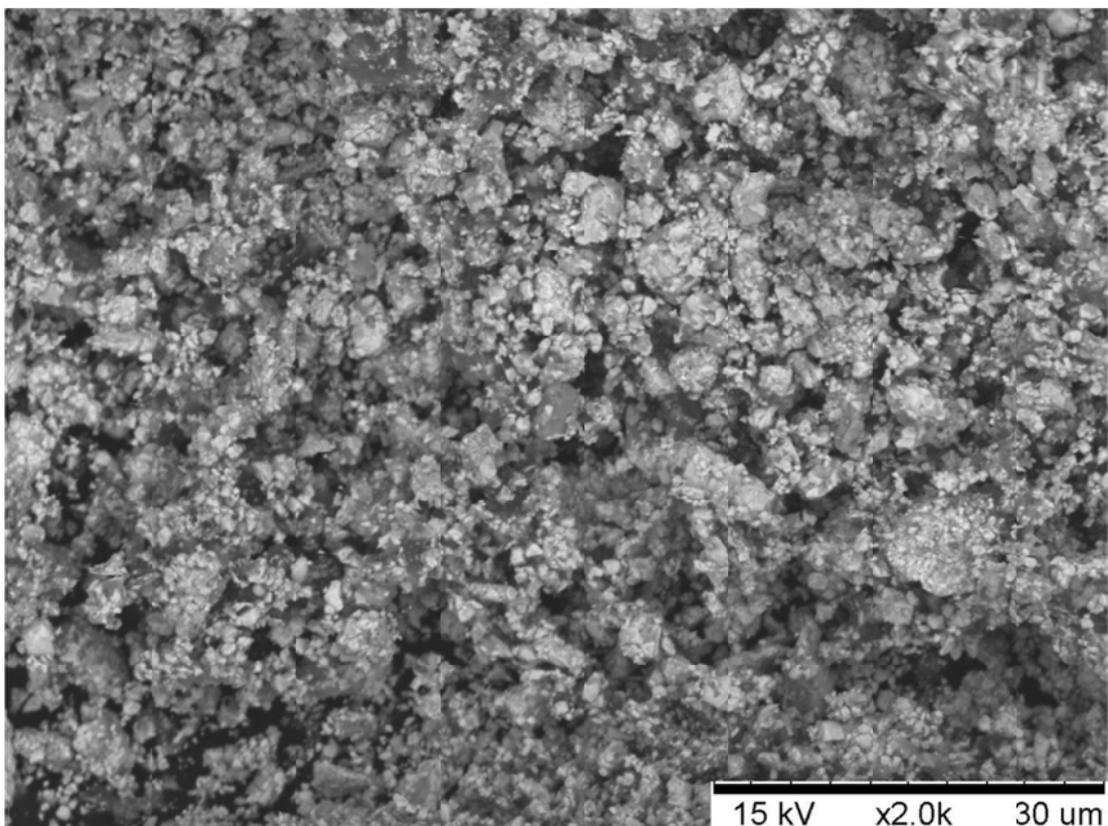


Figura 6.7: Imagem por MEV para o WCCoCr após 3 horas de moagem.

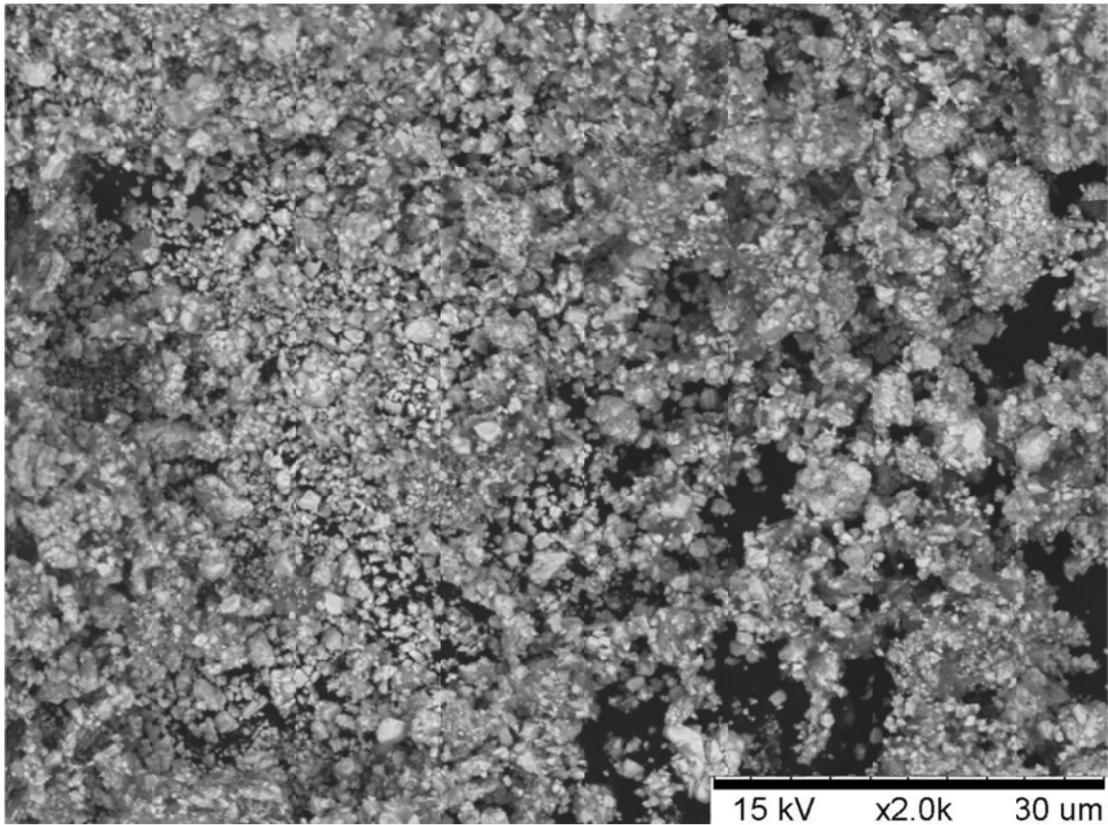


Figura 6.8: Imagem por MEV para o WCCoCr após 6 horas de moagem.

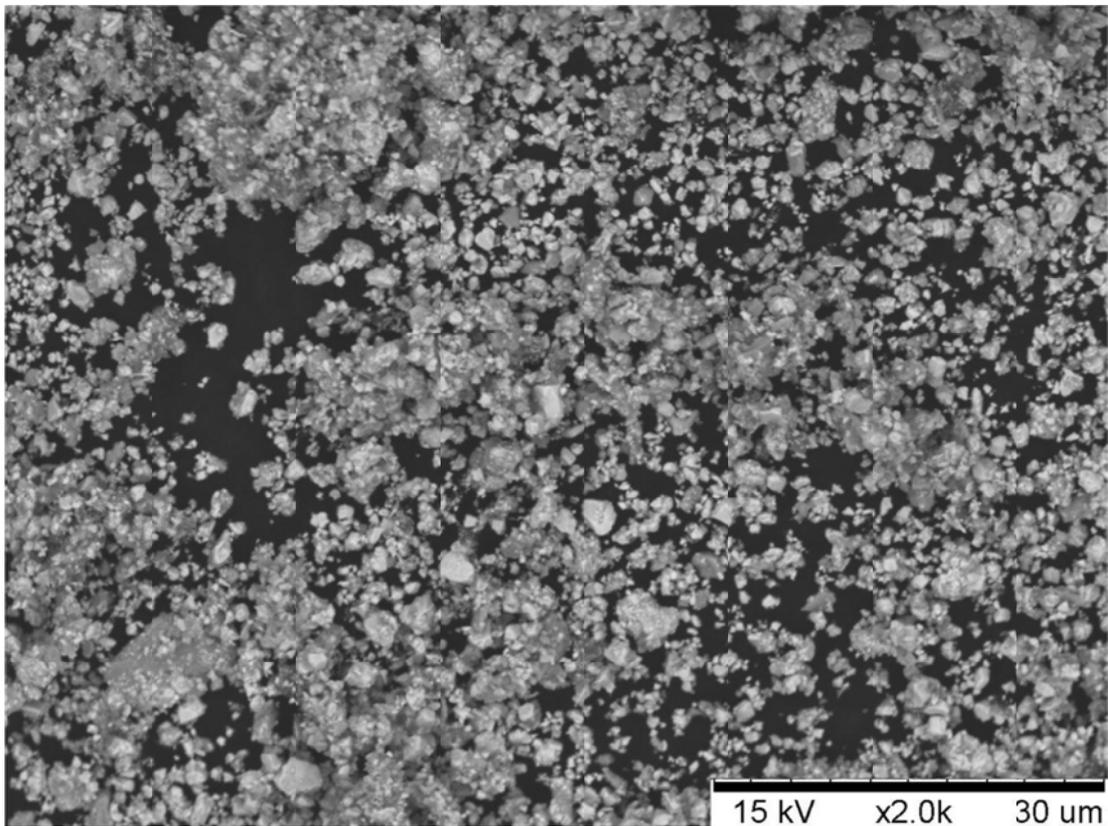


Figura 6.9: Imagem por MEV para o WCCoCr após 12 horas de moagem.

6.2. LIGAS WCCoCr-NiCr

6.2.1. Fases cristalográficas

A Figura 6.10 apresenta os difratogramas de raios X das ligas formadas. As amostras apresentaram padrão de difração contendo as fases de carbeto de tungstênio (WC) e níquel-cromo (Cr_{1.12}Ni_{2.88}). Observa-se picos da fase WC mais intensos para as amostras com adição de 10 e 15% de WCCoCr ao NiCr, e a diminuição da intensidade do pico de NiCr em $2\theta=45^\circ$.

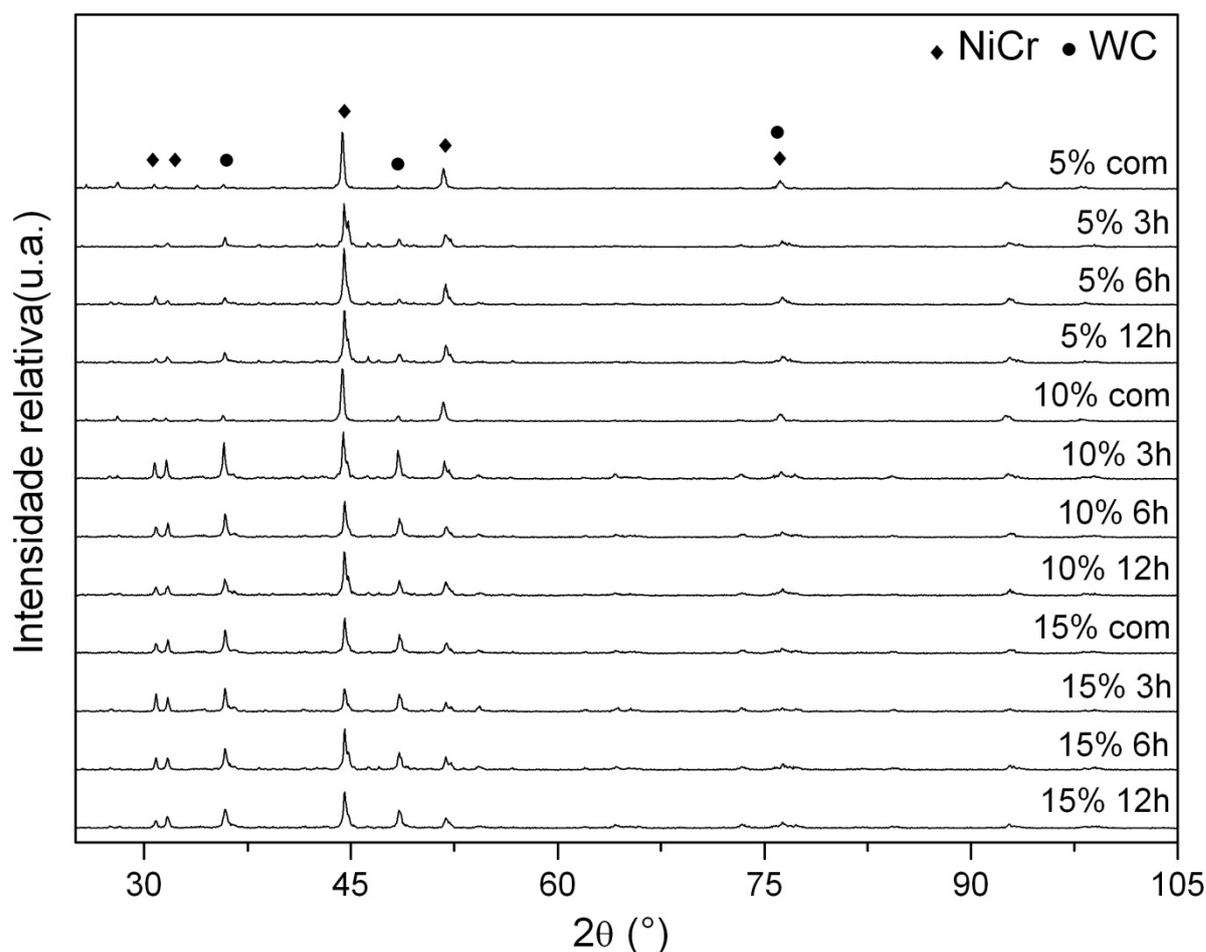


Figura 6.10: Difratogramas de raios X das ligas formadas pela adição do WCCoCr ao NiCr.

6.2.2. Distribuição do tamanho de partículas

A Figura 6.11 mostra a distribuição granulométrica das ligas formadas pela adição do WCCoCr ao NiCr. As amostras comerciais apresentaram maior diâmetro médio de partícula do que as amostras formadas por WCCoCr nanoestruturado e NiCr. A menor distribuição de tamanho de partícula (20,49 μm) foi observada para a

liga formada pela adição de 15% de WCCoCr moído por 6 horas. Todas as amostras apresentaram distribuição granulométrica adequada para utilização em equipamentos de aspersão térmica por *HVOF*.

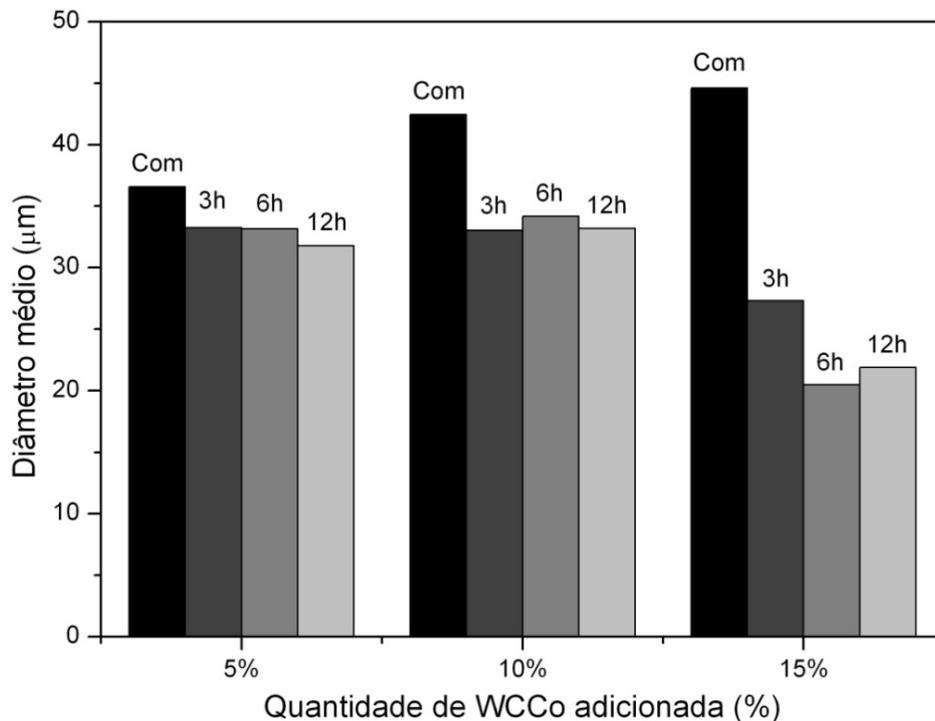


Figura 6.11: Distribuição granulométrica das ligas formadas pela adição do WCCoCr ao NiCr.

6.2.3. Morfologia

A Figura 6.12 mostra as imagens obtidas por microscópio eletrônico de varredura (MEV) de acordo com as quantidades de WCCoCr adicionadas (5%, 10% e 15%) e o tempo de moagem. Observa-se em todas as formulações a presença de partículas maiores e esféricas de NiCr, e partículas menores de WCCoCr. Para a amostra com adição de 15% de WCCoCr comercial observa-se partículas esféricas mais claras de WCCoCr (apontadas por setas amarelas). As formulações com WCCoCr processado por moagem de alta energia apresentam partículas menores que as comerciais, o que é coerente com o resultado obtido pela distribuição granulométrica.

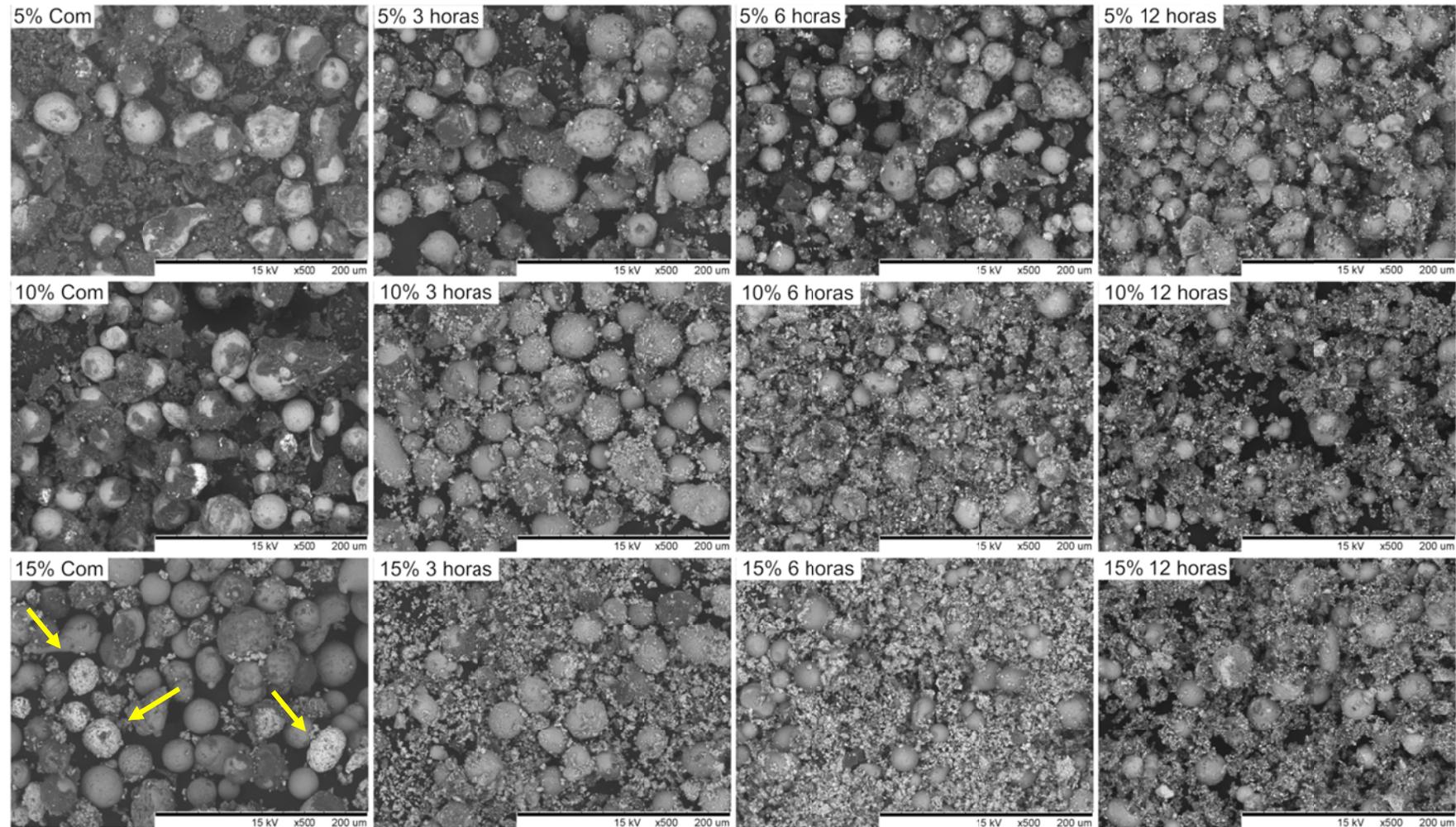


Figura 6.12:Imagens por MEV das ligas formadas pela adição de WCoCr ao NiCr. Linha 1: 5% WCoCr. Linha 2: 10% WCoCr. Linha 3: 15% WCoCr.

Coluna 1: Comercial. Coluna 2: 3 horas de moagem. Coluna 3: 6 horas de moagem. Coluna 4: 12 horas de moagem.

6.3. REVESTIMENTOS

6.3.1. Microestrutura

As Figuras 6.13 a 6.16 mostram as microestruturas dos revestimentos obtidos por aspersão térmica das ligas de WCCoCr-NiCr compostas por 5% de WCCoCr comercial e processado por 3, 6 e 12 horas. As microestruturas apresentam baixa quantidade de óxidos. No revestimento obtido com WCCoCr comercial (Figura 6.13) não é possível distinguir lamelas. As microestruturas das Figuras 6.15 e 6.16 apresentam um caráter lamelar mais acentuado.

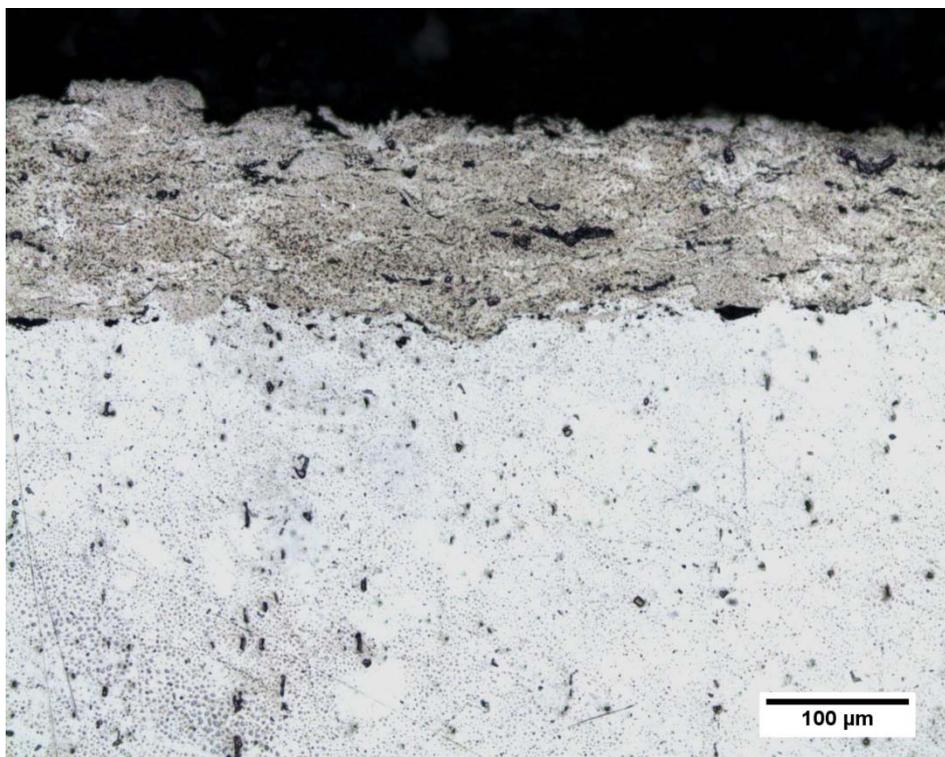


Figura 6.13: Microestrutura do revestimento da liga WCCoCr-NiCr com 5% de WCCoCr comercial.

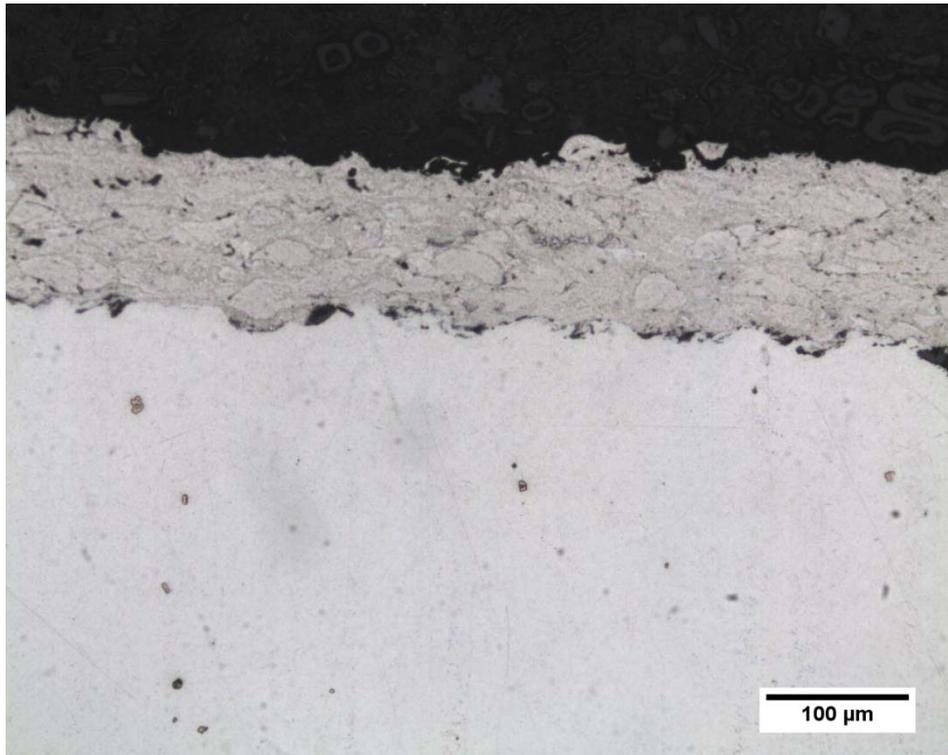


Figura 6.14:Microestrutura do revestimento da liga WCCoCr-NiCr com 5% de WCCoCr processado por 3 horas.

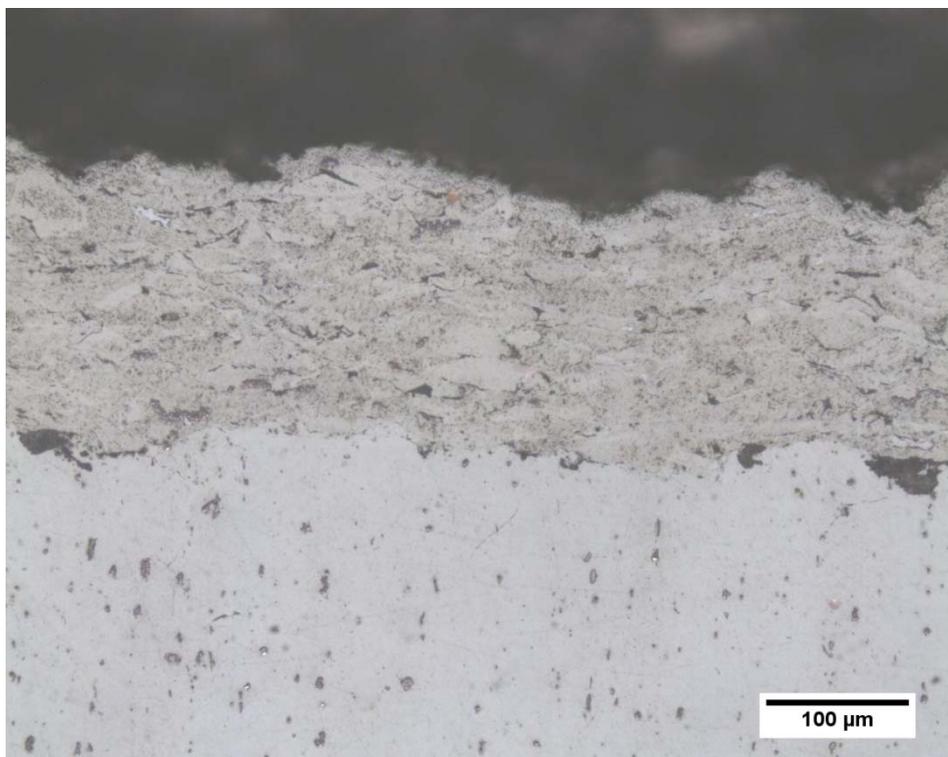


Figura 6.15:Microestrutura do revestimento da liga WCCoCr-NiCr com 5% de WCCoCr processado por 6 horas.

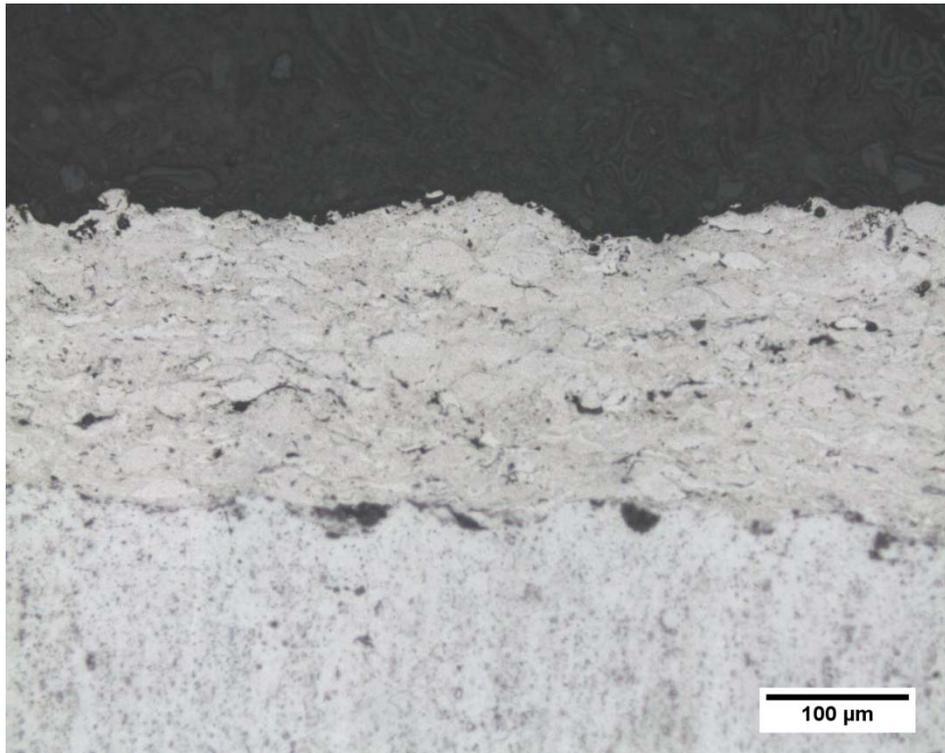


Figura 6.16: Microestrutura do revestimento da liga WCCoCr-NiCr com 5% de WCCoCr processado por 12 horas.

6.3.2. Espessura

A Tabela 6.1 apresenta as espessuras médias para os revestimentos obtidos com 5% de WCCoCr adicionado ao NiCr.

Tabela 6.1: Espessura média dos revestimentos.

Revestimento	Espessura média (μm)	Desvio padrão
5% WCCoCr comercial	129,8	11,8
5% WCCoCr 3 horas	133,9	8,1
5% WCCoCr 6 horas	205,9	6,6
5% WCCoCr 12 horas	193,9	9,4

6.3.3. Porosidade

A Figura 6.17 evidencia o contraste de cores claras (revestimento) e escuras (poros) obtido pelo software ImageJ. Após a análise de 3 amostras de cada revestimento, a porosidade média foi quantificada entre 0,5 e 1%, de acordo com a norma ASTM E2109-01. Berger *et al.* (2008) obtiveram porosidade entre 0,7 e 1,8% para um revestimento de WC-NiCr. Thakure *et al.* (2011) compararam dois revestimentos de WC-Co-Cr: um com tamanho de carbeto entre 200 e 500 nm e outro de aproximadamente 100nm. As porosidades obtidas foram de 0,75% e 0,57%, respectivamente.

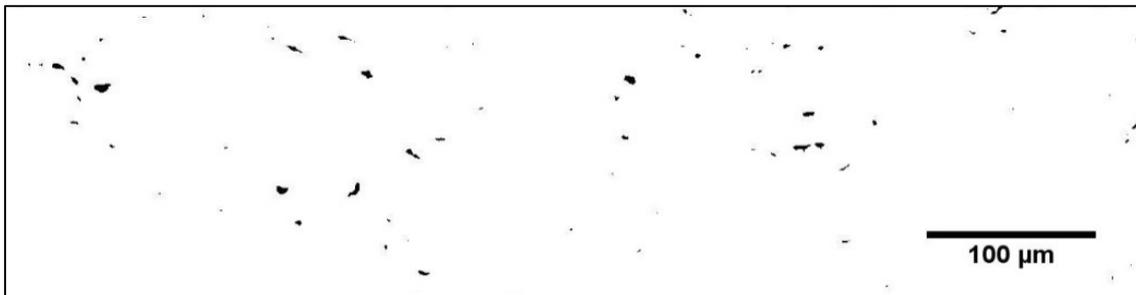


Figura 6.17: Imagem por microscópio óptico do revestimento obtido com 5% WCCoCr moído por 12 horas. Tratamento de imagem para contrastar claros e escuros para realização da quantificação dos poros.

6.3.4. Microdureza

As medidas de microdureza foram realizadas na região da matriz dos revestimentos e em regiões com provável presença de carbetos, a Tabela 6.2 apresenta valores encontrados para ambas as regiões. A identificação de regiões com maior dureza, possivelmente contendo carbetos, foi mais clara para os revestimentos 5% WCCoCr comercial e 5% WCCoCr 6 horas. Nos revestimentos 5% WCCoCr 3 horas e 12 horas os carbetos encontram-se mais dispersos na matriz de NiCr.

Tabela 6.2: Valores de microdureza dos revestimentos.

Revestimento	Microdureza Matriz (HV)	Microdureza Carbetos (HV)
5% WCCoCr comercial	424	876
5% WCCoCr 3 horas	404	635
5% WCCoCr 6 horas	406	823
5% WCCoCr 12 horas	406	598

A Figura 6.18 mostra a indentação realizada para o revestimento 5% WCCoCr 6 horas. Observa-se na região da indentação a presença de pequenos grãos e o formato bem definido das quatro arestas da indentação. Esse ponto apresentou o maior valor de microdureza (823 HV) para esse revestimento. Murthy e Venkataraman (2004) obtiveram resultado similar (836 ± 30 HV) para um revestimento de WC-CoCr aspergido por *HVOF*. O valor de microdureza encontrado por Berger *et al.* (2008) para um revestimento de WC-NiCr foi superior: 1012 ± 90 HV.

A Figura 6.19 mostra a indentação realizada na região da matriz do revestimento 5% WCCoCr 3 horas. O valor de microdureza medido (404 HV) indica que essa região do revestimento é mais dúctil. A indentação possui as diagonais mais alongadas, o que justifica o menor valor da dureza desse revestimento.

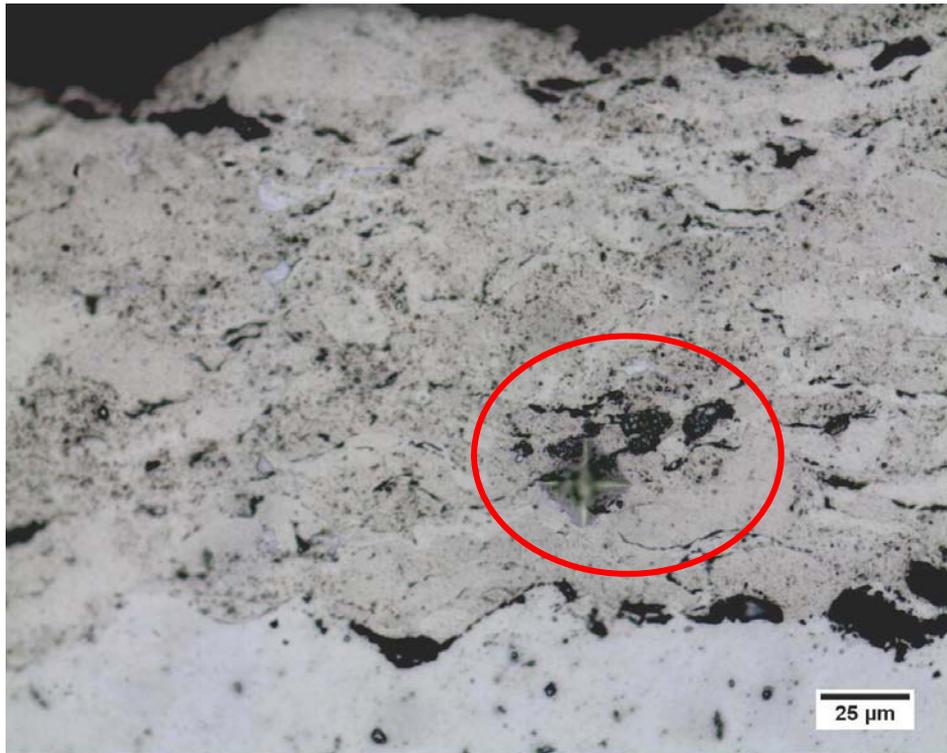


Figura 6.18: Indentação na região dos carbetos para a liga WCCoCr-NiCr com 5% de WCCoCr processado por 6 horas.

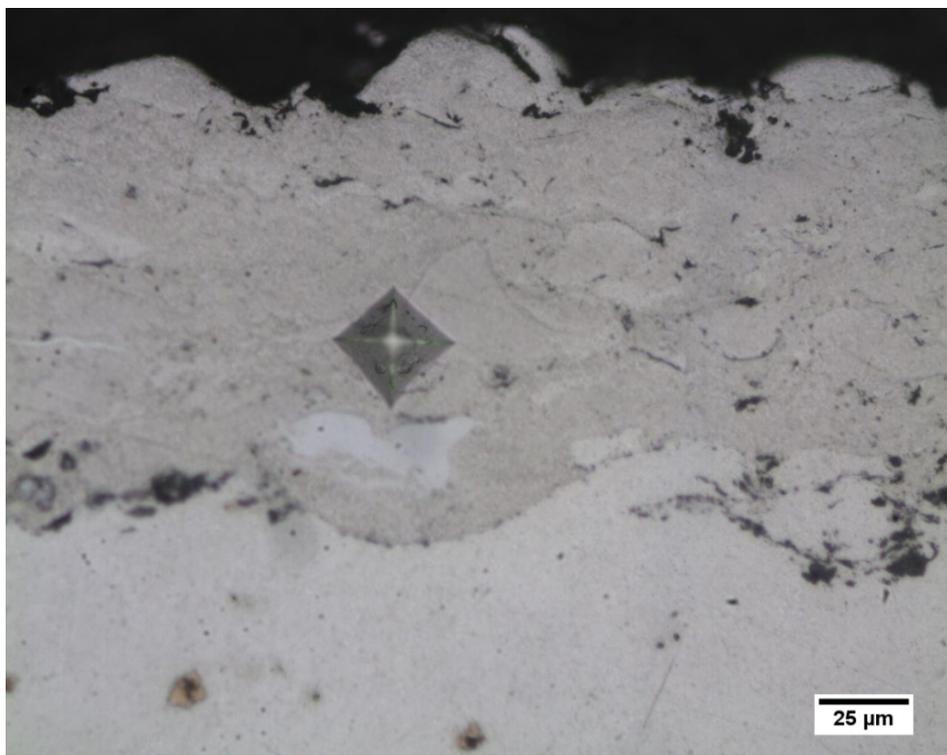


Figura 6.19: Indentação na região da matriz para o revestimento de WCCoCr-NiCr com 5% de WCCoCr processado por 3 horas.

6.3.5. Desgaste erosivo

A Tabela 6.3 apresenta a taxa de erosão, em perda de massa das peças ensaiadas, em função do tempo de moagem do WCCoCr para os revestimentos obtidos com adição de 5% de WCCoCr ao NiCr.

Tabela 6.3: Taxa de erosão para os revestimentos obtidos com adição de 5% de WCCoCr ao NiCr.

Revestimento	Ângulo de Ataque (°)	Taxa de erosão (Δm)	Desvio padrão
5% WCCoCr comercial	30	0,1022	0,0042
	90	0,0677	0,0066
5% WCCoCr 3 horas	30	0,0516	0,0022
	90	0,0651	0,0106
5% WCCoCr 6 horas	30	0,0860	0,0192
	90	0,0788	0,0072
5% WCCoCr 12 horas	30	0,0525	0,0018
	90	0,0915	0,0023

Nos ensaios realizados com ângulo de ataque de 30°, os revestimentos obtidos com WCCoCr nanoestruturado tiveram menor desgaste erosivo do que o revestimento com WCCoCr comercial. Os revestimentos compostos por WCCoCr moído por 3 e 12 horas apresentaram desempenho similar e taxa de erosão 50% menor do que o revestimento comercial.

A taxa de erosão aumentou com o acréscimo no tempo de moagem a partir do tempo de 6 horas, para o ângulo de ataque de 90°. O revestimento obtido com WCCoCr processado por 3 horas apresentou taxa de desgaste ligeiramente inferior ao revestimento com material comercial.

Os revestimentos 5% WCCoCr comercial e 5% WCCoCr 6 horas apresentaram maior desgaste erosivo em 30° do que em 90°, apresentando comportamento de material dúctil. Por outro lado, os revestimentos 5%

WCCoCr 3 e 12 horas apresentaram maior desgaste erosivo em 90° , indicando um comportamento frágil desses revestimentos.

A Figura 6.20 mostra os revestimentos submetidos ao ensaio de erosão para os ângulos de ataque de 30° e de 90° . Observa-se que a região desgastada das peças (destacada em vermelho) ensaiadas com ângulo de 30° apresentam um formato alongado e maior área de desgaste. O desgaste das peças ensaiadas com ângulo de 90° é mais localizado, possui uma área menor e maior profundidade. A região desgastada apresenta menor rugosidade do que o revestimento, para os dois ângulos de ataque.

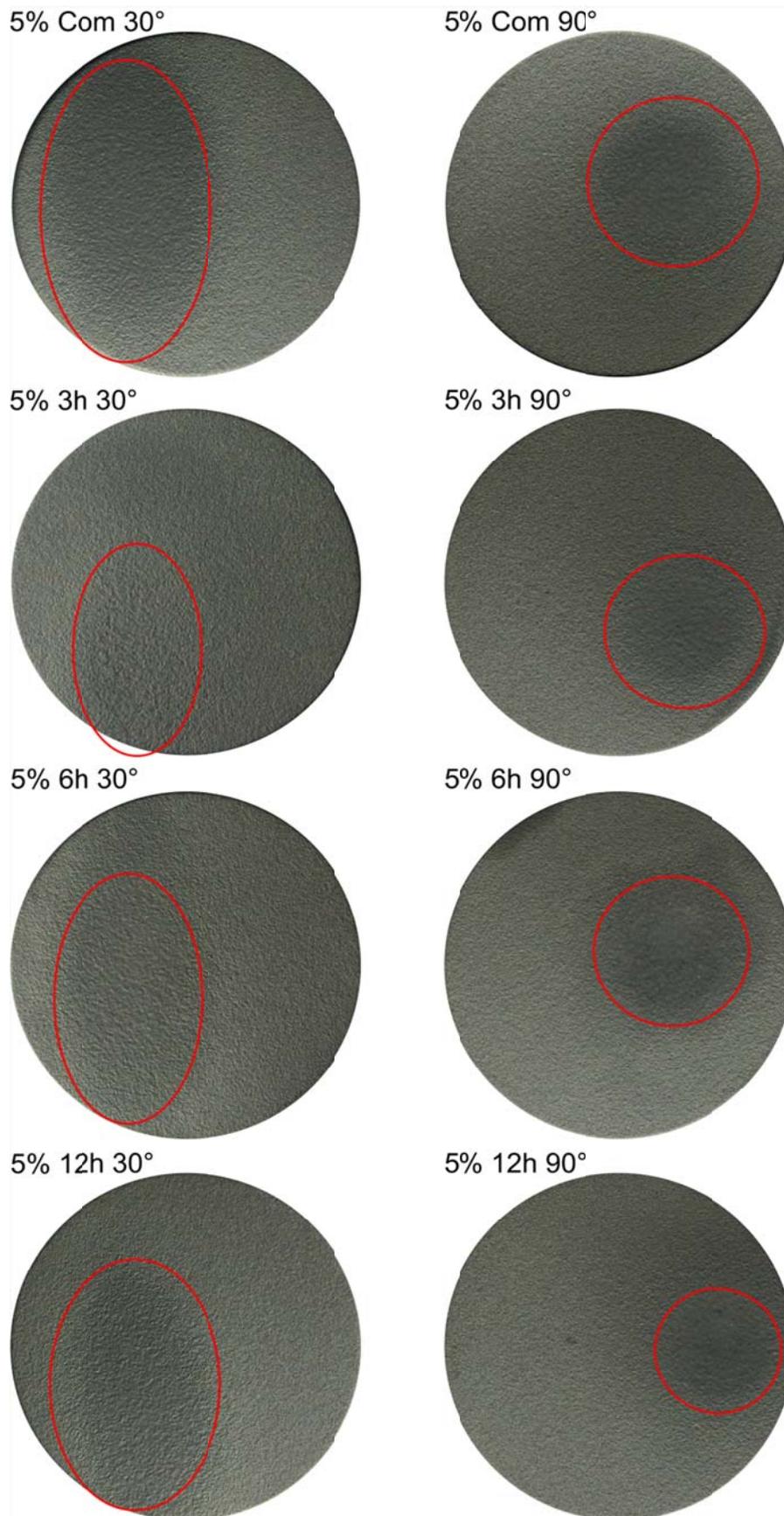


Figura 6.20: Revestimentos submetidos ao ensaio de erosão. Coluna da esquerda: ângulo de ataque de 30°. Coluna da direita: ângulo de ataque 90°.

A Tabela 6.4 apresenta as áreas das regiões desgastadas de acordo com o ângulo de ataque. Nota-se que a área desgastada é maior para o ângulo de ataque de 30°. Os revestimentos compostos por WCCoCr processado por moagem de alta energia apresentaram menor área desgastada para os dois ângulos de ataque estudados.

Tabela 6.4: Área desgastada em função do ângulo de ataque.

Revestimento	Ângulo de Ataque (°)	Área desgastada (mm ²)
5% WCCoCr comercial	30°	318,8
	90°	116,7
5% WCCoCr 3 horas	30°	141,7
	90°	108,8
5% WCCoCr 6 horas	30°	218,2
	90°	112,9
5% WCCoCr 12 horas	30°	250,4
	90°	97,1

7. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos na realização do trabalho experimental, é possível inferir as seguintes conclusões:

- Foi possível obter WCCoCr nanoestruturado através da moagem de energia em moinho planetário. O tamanho de cristalito foi inferior a 30 nm após 3 horas de moagem.
- As partículas de WCCoCr perderam sua morfologia inicial e tiveram seu tamanho significativamente reduzido nas primeiras horas de moagem. Para tempos mais longos de moagem ocorre a soldagem a frio das partículas e/ou fragmentos finos, gerando um aumento no diâmetro médio.
- Após a mistura do WCCoCr ao NiCr e aglomeração dos pós, as amostras apresentaram distribuição granulométrica adequada para utilização no equipamento de aspersão térmica por *HVOF*. Identificou-se nas imagens de MEV a presença de partículas esféricas de NiCr e finos fragmentos de WCCoCr.
- Os revestimentos aspergidos por *HVOF* apresentaram caráter lamelar, com baixa quantidade de óxidos e porosidade extremamente baixa, entre 0,5 e 1%.
- Os revestimentos obtidos com 5% WCCoCr 3 horas e 12 horas apresentaram os carbeto mais dispersos em sua matriz. Por outro lado, nos revestimentos 5% WCCoCr comercial e 6 horas os carbeto foram observados em áreas concentradas.
- O desgaste erosivo para o ângulo de ataque de 30° foi maior para os revestimentos 5% WCCoCr comercial e 6 horas, que apresentaram os carbeto em regiões concentradas. Para esse ângulo de ataque o desgaste é maior para materiais que apresentam comportamento dúctil.
- O revestimento 5% WCCoCr 3 horas apresentou microdureza de 635 HV e taxa de erosão 50% menor do que o revestimento comercial para o ângulo de 30°.

8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Após a realização desse trabalho, é possível fazer as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Realizar a aspersão dos revestimentos com 10 e 15 % de adição de WCCoCr ao NiCr e caracterizá-los;
- Avaliar o desgaste corrosivo dos revestimentos;
- Realizar ensaios de tribologia nos revestimentos;
- Avaliar a erosão dos revestimentos para temperaturas elevadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADVANCED COATING. Disponível em <<http://www.advanced-coating.com/projection-HVOF.htm>>. Acesso em janeiro de 2015.

ATZMON, M. In situ thermal observation of explosive compound-formation reaction during mechanical alloying. *Physical Review Letters*, v. 64, p. 487-491, 1990.

BALL, A. The mechanisms of wear, and the performance of engineering materials. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, v. 86, n. 1, p. 1-13, Jan, 1986.

BERGER, L.M. *et al.* Microstructure and properties of *HVOF*-sprayed chromium alloyed WC–Co and WC–Ni coatings. *Surface & Coatings Technology*, v. 202, p. 4417–4421, 2008.

BERGMANN, C.P.; VICENZI, J. Protection against erosive wear using thermal sprayed cermet. Berlin: Springer, 2011. 82 p.

BRANAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal American Chemical Society*, v. 60, p. 309-319, 1938.

CHIVAVIBUL, P. *et al.* Effects of carbide size and Co content on the microstructure and mechanical properties of *HVOF*-sprayed WC–Co coatings. *Surface & Coatings Technology*, v. 202, p. 509–521, 2007.

CULLITY, B.D. Elements of X-ray Diffraction. Massachusetts: Addison-Wesley, 1956. 664 p.

DAVIS, J.R. Handbook of Thermal Spray Technology. ASM International, 2004. 338 p.

DVORNIK, M.I.; ZAYTSEV, A.V. Research of surfaces and interfaces increasing during planetary ball milling of nanostructured tungsten carbide/cobalt powder. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 36, p. 271–277, 2013.

EDELSTEIN, A.S.; CAMMARATA, R.C. Nanomaterials: synthesis, properties and applications. Londres: Physics Publishing, 1996.

EL RAYES, M.M.; ABDO, H.S.; KHALIL, K.A. Erosion – Corrosion of Cermet Coating. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 8, p. 1117-1137, 2013.

ENAYATI, M.H.; ARYANPOUR, G.R.; EBNONNASIR, A. Production of nanostructured WC–Co powder by ball milling. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 27, p. 159–163, 2009.

FINNIE, I. Some reflections on the past and future of erosion. *Wear*, v. 186–187, p. 1-10, 1995.

FLAME SPRAY TECHNOLOGIES. Disponível em <<http://www.fst.nl/about-thermal-spray-process/>>. Acesso em janeiro de 2015.

FRITSCH. Disponível em <<http://www.fritsch-milling.com/products/milling/planetary-mills/>>. Acesso em novembro de 2014.

FRITSCH. Disponível em <http://www.fritsch-milling.com/uploads/tx_downloads/e_Planetary_Mills_classic_line.pdf>. Acesso em novembro de 2014.

GAVRILOV, D.; VINOGRADOV, O.; SHAW, W.J.D. Simulation of Mechanical Alloying in a Shaker Ball Mill with Variable Size Particle. *International Conference on Composite Materials*, v. 3, p. 299-307, 1995.

HAMMIT, E.N.; McELROY, W.D.; WHITELEY, A.H. On cavity formation in water. *Journal of Applied Physics*, v. 18, n. 2, p. 167-172, 1947.

HE, J.; SCHOENUNG, J.M. Nanostructured coatings. *Materials Science and Engineering A*, v. 336, p. 274–319, 2002.

HU, X. *et al.* Case study on erosion–corrosion degradation of pipework located on an offshore oil and gas facility. *Wear*, v. 271, p. 1295–1301, 2011.

HUTCHINGS, I.M. A model for the erosion of metals by spherical particles at normal incidence. *Wear*, v. 70, n.3, p. 269-281, 1981.

JAFARI, M. *et al.* Comparison between oxidation kinetics of *HVOF* sprayed WC–12Co and WC–10Co–4Cr coatings. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 41, p. 78–84, 2013.

KOCH, C.C. Processing of metals and alloys. *Materials Science and Technology: a comprehensive treatment*, vol. 15, p. 193-245, 1991.

LIMA, C.C.; TREVISAN, R. *Aspersão Térmica: Fundamentos e Aplicações*. São Paulo: Artliber, 2002.

MANDEL, K.; KRÜGER, L.; SCHIMPF, C. Particle properties of submicron-sized WC–12Co processed by planetary ball milling. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 42, p. 200–204, 2014.

MARQUES, C.M. *Relação entre microestrutura e desgaste erosivo a frio e aquecido em materiais cerâmicos à base de alumina*, 2006. Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MENEZES, P.L. *et al.* Tribology for Scientists and Engineers: From Basics to Advanced Concepts. Springer, 2013.1340 p.

MURTHY, J.K.N.; VENKATARAMAN, B. Abrasive wear behaviour of WC–CoCr and Cr₃C₂–20(NiCr) deposited by *HVOF* and detonation spray processes. Surface & Coatings Technology, v. 200, p. 2642–2652, 2006.

NORMA ASTM G76-13. Standard Test Method for Conducting Erosion Tests by Solid Particle Impingement Using Gas Jets, Annual Book of ASTM Standards, 2013.

NORMA ASTM G40-13. Standard Terminology Relating to Wear and Erosion, Annual Book of ASTM Standards, 2013.

OERLIKON METCO. High Velocity Oxy Fuel (*HVOF*) Solutions, Issue 6.

PARSI, M. *et al.* A comprehensive review of solid particle erosion modeling for oil and gas wells and pipelines applications. Journal of Natural Gas Science and Engineering, v. 21, p. 850 – 873, 2014.

PAREDES, R.S.C. Aspersão Térmica. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

RAIHANUZZAMAN, R.M. *et al.* Characterization of short-duration high-energy ball milled WC–Co powders and subsequent consolidations. Journal of Alloys and Compounds, v. 615, p. S564-S568, Dec 2014.

RETSCH. Disponível em <<http://www.retsch.pt/pt/>>. Acesso em dezembro de 2014.

SCHWETZKE, R.; KREYE, H. Microstructure and properties of tungsten carbide coatings sprayed with various High Velocity Oxygen Fuel spray systems. Journal of Thermal Spray Technology, v. 8, n. 3, p. 433-439, 1999.

SPEX SAMPLE PREP. Disponível em <<http://www.spexsampleprep.com/>>. Acesso em dezembro de 2014.

SUBSTECH. Disponível em <http://www.substech.com/mechanisms_of_wear>. Acesso em janeiro de 2015.

SULZER. Disponível em: <<http://www.sulzer.com/en/Products-and-Services/>>. Acesso em 5 dezembro de 2013.

SUN, J.; ZHANG, F.; SHEN, J. Characterizations of ball-milled nanocrystalline WC–Co composite powders and subsequently rapid hot pressing sintered cermets. Materials Letters, v. 57, p. 3140–3148, 2003.

SURYANARAYANA, C. Mechanical Alloying and Milling. Progress in Materials Science. v. 46, p.1-184, 2001.

SURYANARAYANA, C. Mechanical Alloying and Milling. Boca Raton: CRC Press, 2004. 488 p.

SURYANARAYANA, C.; AL-AQEELI, N. Mechanically alloyed nanocomposites. *Progress in Materials Science*, v. 58, p. 383–502, 2013.

THAKUR, L. *et al.* An investigation on erosion behavior of *HVOF* sprayed WC–CoCr coatings. *Applied Surface Science*, v. 258, p. 1225–1234, 2011.

THOMAS, J.E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004. 271 p.

UNION PROCESS. Disponível em <http://www.unionprocess.com/news2009-11.html>. Acesso em dezembro de 2014.

VICENZI, J. Relação entre microestrutura e erosão (a frio e a quente) de revestimentos do sistema NiCr-Cr₃C₂ obtidos por aspensão térmica, 2007. Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

WEBB, P.A.; ORR, C. Analytical methods in fine particle technology. Norcross: Micromeritics Instrument Corporation, 1997. 301 p.

XIE, M.; ZHANG, S.; LI, M. Comparative investigation on *HVOF* sprayed carbide-based coatings. *Applied Surface Science*, v. 273, p. 799–805, 2013.

XUEMING, M.A.; GANG, J.I. Nanostructured WC-Co alloy prepared by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 245, p.30–32, 1996.

ZHANG, F.L.; WANG, C.Y.; ZHU, M. Nanostructured WC/Co composite powder prepared by high energy ball milling. *Scripta Materialia*, v. 49, p. 1123–1128, 2003.

ZHANG, F.L.; ZHU, M.; WANG, C.Y. Parameters optimization in the planetary ball milling of nanostructured tungsten carbide/cobalt powder. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, v. 26, p. 329–333, 2008.

ZHANG, Y *et al.* Comparison of computed and measured particle velocities and erosion in water and air flows. *Wear*, v. 263, p. 330–338, 2007.