



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL



ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS - PPGEM

REVESTIMENTOS SUPERFICIAIS VIA PAPVD E AVALIAÇÃO DO
DESEMPENHO DE BICOS PULVERIZADORES DE SUSPENSÕES CERÂMICAS

REGINALDO TASSI

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

PORTO ALEGRE, 2010

REGINALDO TASSI

REVESTIMENTOS SUPERFICIAIS VIA PAPVD E AVALIAÇÃO DO
DESEMPENHO DE BICOS PULVERIZADORES DE SUSPENSÕES CERÂMICAS

Dissertação submetida ao Curso de Programa de Pós-
Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos
Materiais - PPGEM, sob orientação do Prof. Dr.
Alexandre da Silva Rocha

Área de Concentração: Processo de Fabricação

PORTO ALEGRE, 2010

Essa dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação

Orientador: Prof. Dr. Alexandre da Silva Rocha

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Mario Wolfart Júnior

Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo

Prof. Dr. Jaime Álvares Spim Júnior

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser o criador.

Aos meus pais Natal José Tassi e Maria Ieda Sartor Tassi, pelo presente da vida.

Ao amor, compreensão, apoio e amizade da minha esposa Gislaine Zanette Tassi e da minha maior inspiração: minha filha Laís Zanette Tassi.

Às minhas irmãs e maiores amigas Sandra Tassi Mondardo e Rosangela Tassi Frello.

Ao meu professor e Orientador Dr. Alexandre da Silva Rocha, pela compreensão, colaboração e orientação no desenvolvimento do trabalho.

Ao meu colega de trabalho Dr. Agenor De Noni Junior, pela paciência, colaboração e orientação no desenvolvimento do trabalho.

Aos colaboradores do LdTM e do Lacer, Adão Felipe Oliveira Sknieski, Guilherme Brandes Both e Antônio Takimi pelo auxílio prestado na caracterização de amostras.

Ao colaborador da OERLIKON BALZERS, Giovanni Rocha dos Santos, pelos tratamentos superficiais, caracterização de amostras e orientação.

A todos os colaboradores do Instituto Maximiliano Gaidzinski, pelo companheirismo e

apoio: Celito Heizen Cardoso, Vilmar Menegon Bristot, Sandra Tassi Mondardo,

Tatiana Rocha, Agenor De Noni Junior, Deyse Gonzaga Delavi, Maykon Cargnin,

Cláudio de Oliveira Modesto.

Aos Membros da Banca Avaliadora

“Seja o que for que você faça ou sonho que possa realizar, dê partida a ele. A audácia tem genialidade, força e magia em sua essência”.

Johann Goethe

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - <i>Layout</i> do processo cerâmico – via úmida ¹⁶	5
Figura 2 - Bico pulverizador.....	8
Figura 3 - Pulverização ¹⁵	8
Figura 4 - Grânulos ¹	8
Figura 5 - Processo de atomização industrial ¹⁶	9
Figura 6 - Coroa de bicos pulverizadores ¹⁶	10
Figura 7 - Componentes do bico pulverizador: (1) capa inferior, (2) difusor, (3) pastilha cega, (4) caracol, (5) pastilha furada, (6) capa superior	10
Figura 8 - Representação técnica de pastilha cega	11
Figura 9 - Representação técnica de caracol	11
Figura 10 - Representação técnica de pastilha furada	12
Figura 11 - Representação esquemática da distribuição das pastilhas furadas no atomizador	13
Figura 12 - Processo de desgaste: (a) abrasivo; (b) adesivo, (c) erosivo e (d) cavitação (Fonte: Adaptado de BALL, 1986 apud VICENZI, 2007) ⁷	16
Figura 13 - Representação da erosão de uma suspensão (líquido + sólido) ⁶	17
Figura 14 - Diagrama esquemático da erosão líquida do choque ⁶	18
Figura 15 - Representação esquemática do fluxo de suspensão cerâmica no interior do bico atomizador	18
Figura 16 - (a) Comportamento da taxa de erosão para materiais dúcteis e frágeis ²⁸	20
Figura 17 - Representação esquemática do efeito do ângulo de impacto na taxa de desgaste de materiais dúcteis e frágeis ²⁴ , adaptado de Silva ²⁷	21
Figura 18 - Representação esquemática dos mecanismos de erosão por partículas sólidas: Comportamento dúctil, (a) microcorte e/ou microsulcamento - baixos ângulos de incidência, Comportamento frágil (b) fadiga - altos ângulos e baixa velocidade, (c) deformação plástica - alto ângulo e média velocidade e (d) fratura frágil. ³⁶	22
Figura 19 - Mecanismo de desgaste. (1) fadiga da fase intergranular, (2) microtrincas no contorno de grão, (3) indução de microtrincas no grão, (4) desprendimento do grão, (5) desprendimento de fragmentos de grão ⁷	24

Figura 20 - Formação de uma fratura lateral causada pelo impacto de partículas duras sobre a superfície do material. A fratura lateral se forma pelo alívio de tensões da zona deformada plasticamente após gerar uma fratura radial ³⁷ .	25
Figura 21 - Taxa de erosão em função (a) da dureza e (b) do módulo de elasticidade para diferentes <i>cermets</i> densos erodidos por SiO ₂ ou SiC. ³⁸	26
Figura 22 - Dureza Rockwell A de WC-Co com diferentes conteúdos de Co como função do tamanho de grão de WC. ⁴¹	28
Figura 23 - Micrografia feita em microscópio eletrônico de varredura mostrando um filme fino TiAlN sobre um substrato de carbetto de tungstênio ⁴³	29
Figura 24 - Tratamentos superficiais ⁴⁴	30
Figura 25 - Revestimento superficial ⁴⁴	31
Figura 26 - Fluxograma da metodologia utilizada para realização deste trabalho.	34
Figura 27 - Representação esquemática de amostra revestida, (E) espessura de revestimento, (d ₁) diâmetro externo da cratera, (d ₂) diâmetro interno da cratera e (D) diâmetro da esfera. ²⁷	37
Figura 28 - Padrões comparativos utilizados para verificar a qualidade da adesão de revestimentos (VDI3198) ⁴⁶ .	38
Figura 29 - Esquema representativo de aplicação do método Vickers ⁵³	39
Figura 30 - Desenho esquemático do protótipo de pulverização.	42
Figura 31 - Método de medição.	44
Figura 32 - Micrografias dos ensaios de Dureza Rockwell “A” (60 kgf) das amostras de WC/Co (fornecedor “A”) com depósito de filmes finos de TiAlN.	48
Figura 33 - Micrografias dos ensaios de Dureza Rockwell “A” (60 kgf) das amostras de WC/Co (fornecedor “A”) com depósito de filmes finos de AlCrN_TiSiN.	48
Figura 34 - Micrografias dos ensaios de Dureza Rockwell “A” (60 kgf) das amostras de WC/Co (fornecedor “A”) com depósito de filmes finos de AlCrN.	48
Figura 35 - Micrografias dos ensaios de Dureza Rockwell “A” (60 kgf) das amostras de WC/Co (fornecedor “B”) com depósito de filmes finos de AlCrN.	49
Figura 36 - Micrografias dos ensaios de Microdureza Vickers das amostras de WC/Co com depósito de filmes finos de TiAlN.	51
Figura 37 - Micrografias dos ensaios de Microdureza Vickers das amostras de WC/Co com depósito de filmes finos de AlCrN.	51

Figura 38 - Micrografias dos ensaios de Microdureza Vickers das amostras de WC/Co com deposito de filmes finos de AlCrN_TiSiN.	52
Figura 39 - Difratoogramas de raios X para a amostra “A” de WC(○) e Co(□) sem tratamento.	53
Figura 40 - Difratoogramas de raios X para a amostra “B” de WC(○) e Co(□) sem tratamento.	53
Figura 41 - Difratoogramas de raios X das amostras de WC(○)-Co(□) com diferentes tratamentos superficiais (AlCrN(Δ), AlCrN-TiSiN(Δ-◇) e TiAlN(X))	54
Figura 42 - Microestrutura da secção transversal da superfície de fratura da amostra de WC-Co com revestimento AlCrN e EDS do revestimento.	55
Figura 43 - Microestrutura da secção transversal da superfície de fratura da amostra de WC-Co com revestimento TiAlN e EDS do revestimento.....	55
Figura 44 - Microestrutura da secção transversal da superfície de fratura da amostra de WC-Co com revestimento multicamada AlCrN_TiSiN e EDS do revestimento.....	56
Figura 45 - Microestrutura da superfície e EDS da amostra de WC-Co do fornecedor “A”	56
Figura 46 - Microestrutura da superfície e EDS da amostra de WC-Co do fornecedor “B”	56
Figura 47 - Evolução do desgaste do diâmetro interno do furo da pastilha furada.....	58
Figura 48 - Ensaio do tamanho de partículas da suspensão de feldspato – Cortesia: Torrecid do Brasil.....	59
Figura 49 - Pastilhas furadas sem revestimentos e com revestimentos que foram submetidas a desgastes através do ensaio industrial “A” no <i>spray dryer</i>	60
Figura 50 - Evolução do desgaste do diâmetro interno do furo da pastilha furada (industrial “A”).....	61
Figura 51 - Evolução do desgaste do diâmetro interno do furo da pastilha furada (industrial “B”).....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Atrito e desgaste para o caso de várias combinações de material ¹⁸	14
Tabela 2 - Variação do tipo de dano com o número de Best ²⁹	23
Tabela 3 - Características dos revestimentos superficiais aplicados nas pastilhas ^(44,47) .	33
Tabela 4 - Composição química do feldspato FA-10	41
Tabela 5 - Composições mineralógicas presentes no feldspato FA-10	41
Tabela 6 - Ra e Rz (μm): Rugosidade das amostras com e sem recobrimento.	46
Tabela 7 - Espessura dos revestimentos (cortesia - Oerlikon Balzers).....	47
Tabela 8 - Medidas de microdureza	50
Tabela 9 - Composição química dos filmes e substratos obtidos por EDS	57
Tabela 10 - Erro amostral do ensaio de desgaste industrial “B”.	62
Tabela 11 - Custo benefício em uma unidade atomizadora da indústria de revestimentos cerâmicos Eliane com utilização da pastilha furada de WC-Co com tratamento superficial de AlCrN (industrial “A”)	65

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

μ	coeficiente de atrito (adimensional)
μm	micrometro (10^{-6} m)
AlCrN	revestimento cerâmico - nitreto de cromo e alumínio
B	número de Best ou Metz (adimensional);
Co	cobalto
CVD	deposição química de vapor
d	comprimento da diagonal (m)
D	diâmetro da esfera (m)
HK	dureza Knoop
HR	dureza Rockwell
HV	dureza Vickers
P	carga de impressão (N)
PAPVD	deposição física de vapor assistida por plasma
PVD	deposição física de vapor
Ra	rugosidade média (μm)
Rz	amplitude média de rugosidade (μm)
S	camada do revestimento - espessura (μm)
TiAlN	revestimento cerâmico - nitreto de alumínio e titânio
TiSiN	revestimento cerâmico - nitreto de silício e titânio
V	velocidade de impacto (m/s)
WC	carbeto de tungstênio
ΔE	taxa de desgaste erosivo (g/g)
ρ	massa específica - densidade (kg/m^3)
σ_e	limite de escoamento (Pa)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABELAS	IX
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	X
SUMÁRIO.....	XI
ABSTRACT	XV
1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Definição do problema e motivação (justificativa)	2
1.2 - Objetivos específicos.....	3
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 - Considerações gerais sobre cerâmica	4
2.2 - Processo de fabricação de revestimentos cerâmicos - monoqueima e porcelanato esmaltado	5
2.3 - Operação de secagem da suspensão cerâmica - atomização	7
2.3.1 - Operação de pulverização - bicos pulverizadores.....	9
2.3.2 - Considerações e dimensionamento dos componentes de Metal Duro	10
2.3.3 - Manutenção dos bicos pulverizadores	12
2.4 - Tribologia	13
2.4.1 - Mecanismos de desgaste	14
2.4.2 - Erosão.....	16
2.4.2.1 - Erosão em materiais metálicos	22
2.4.2.2 - Erosão em materiais cerâmicos	23
2.4.2.3 - Erosão em materiais <i>cermets</i> densos	25
2.5 - Metal duro para produção das pastilhas (propriedades do metal duro).....	27
2.5.1 - Características e propriedades do metal duro WC-Co	27
2.6 - Tratamentos superficiais.....	28

2.6.1 - Revestimentos duros produzidos por PAPVD	30
2.6.2 - Descrição e considerações sobre revestimentos produzidos.....	31
2.6.2.1 - Revestimento superficial “AlCrN”	31
2.6.2.2 - Revestimento superficial de “AlCr”	32
2.6.2.3 - Revestimento superficial de “TiAlN”	32
2.6.3 - Influência dos tratamentos superficiais.....	33
3.1 - Planejamento - Produção dos revestimentos (preparação das amostras)	36
3.1.1 - Descrição das técnicas de caracterização das amostras	36
3.1.1.1 - Rugosidade	36
3.1.1.2 - Espessura de camada de revestimento	37
3.1.1.3 - Qualidade da adesão	38
3.1.1.4 - Microdureza	38
3.1.1.5 - Carga de ruptura.....	39
3.1.1.6 - Difração de raios X.....	40
3.1.1.7 - Análise microestrutural.....	40
3.2 - Planejamento - Protótipo (parâmetros operacionais)	40
3.2.1 - Tipo de material erosivo - matérias-primas utilizadas	40
3.2.2 - Protótipo para ensaio de erosão	42
3.2.3 - Protótipo - procedimento de desgaste	43
3.2.4 - Caracterização das amostras - ensaio de desgaste x medição do diâmetro (orifício) das pastilhas	43
3.3 - Planejamento industrial	44
3.3.1 - Industrial - parâmetros operacionais	45
3.3.2 - Industrial - procedimento de desgaste e medição do orifício da pastilha	45
4 - RESULTADOS	46
4.1 - Rugosidade superficial	46
4.2 - Espessura de camada de revestimento.....	47

4.3 - Avaliação dos testes de adesão dos diferentes recobrimentos.....	47
4.4 - Microdureza.....	49
4.5 - Carga de ruptura dos diferentes recobrimentos	50
4.6 - Difração de Raios X (DRX)	52
4.7 - Análise microestrutural	54
4.8 - Avaliação dos resultados laboratoriais e industriais de desgaste da pastilha furada	57
4.8.1 - Avaliação dos resultados laboratoriais.....	57
4.8.1.1 - Resultados da caracterização da massa obtida - material erodente	58
4.8.2 - Resultados dos testes de desgaste na indústria.....	59
4.8.2.1 - Resultados do ensaio industrial “A” de desgaste do diâmetro do orifício da pastilha furada	59
4.8.2.2 - Resultados do ensaio industrial “B” de desgaste do diâmetro do orifício da pastilha furada	61
5 - DISCUSSÃO GERAL	63
5.1 - Análise do comportamento de desgaste / propriedades dos substratos e tratamentos superficiais	63
5.2 - Comparativo dos resultados laboratoriais e industriais do desgaste de pastilhas furadas sem tratamento e com tratamento	64
5.3 - Comparativo e avaliação industrial dos benefícios do uso de pastilhas furadas sem tratamento e com tratamento	65
6 - CONCLUSÃO	66
7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	67
8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

RESUMO

Em um processo de fabricação de revestimentos cerâmicos por via úmida há vários custos relacionados à atomização - processo no qual ocorre à pulverização e secagem da suspensão cerâmica - tais como: combustível, manutenção e perda de produção. O principal custo da manutenção está relacionado com a troca do bico desgastado, em especial o componente interno (pastilha furada) de WC-Co, que tem vida útil de cinco dias, devido ao elevado desgaste erosivo provocado pelas partículas cerâmicas. Neste trabalho foi realizado tratamento superficial, o qual consiste na aplicação de filmes finos (AlCrN, AlCrN_TiSiN e TiAlN) sobre as pastilhas furadas de WC-Co via PAPVD (deposição física de vapor assistida por plasma) para aumentar sua resistência ao desgaste. Indentações Rockwell “A” com carga de 60 kgf foram realizadas para caracterizar a adesão dos filmes nos substratos. Em seguida as pastilhas furadas de WC-Co com tratamento e sem tratamento foram caracterizadas quanto à rugosidade, fases presentes por difração de raios X, microdureza, e carga de ruptura e espessura dos revestimentos. Analisou-se a microestrutura transversal e superficial das amostras tratadas e não tratadas através do microscópio eletrônico de varredura (MEV). Também foi desenvolvido um pulverizador de bancada piloto para testes, no qual pastilhas furadas revestidas e não revestidas foram testadas usando-se uma suspensão cerâmica de feldspato. A pastilha revestida que obteve menor desgaste erosivo no protótipo foi a WC-Co + AlCrN. Este recobrimento apresentou propriedades intermediárias de dureza e boa qualidade de adesão em relação aos demais tratamentos empregados. Em seguida, substratos de dois fornecedores (“A” e “B”) foram revestidos com AlCrN para serem testados em um atomizador industrial. Nesta aplicação, os melhores resultados foram obtidos para os substratos do fornecedor “A”. Observou-se que as amostras do fornecedor “A” apresentaram dureza similar em relação às amostras do fornecedor “B”, porém, somente as amostras do fornecedor “A” foram aprovadas em relação à qualidade de adesão, conforme a norma alemã VDI 3198. Foi possível estimar um aumento de 40% na vida útil da pastilha furada.

Palavras-chave: Desgaste erosivo, revestimento PVD, filmes finos, atomização.

ABSTRACT

In a spray-drying process of a ceramic suspension for production of ceramic tiles there are many costs related to: fuel, maintenance and productions losses. The main cost in maintenance is related to the exchange of the worn spray nozzle, especially the nozzle stuck, an internal component made of WC-Co that has a shelf life of five days due to the high erosive wear caused by ceramics particles. In this work surface treatment to produce thin films (AlCrN, AlCrN_TiSiN e TiAlN) on the nozzle stuck, made of WC-Co, via PAPVD (Plasma Assisted Physical Vapor Deposition) was carried out in order to increase its wear resistance. Rockwell "A" indentation with 60 kgf loading was used in order to characterize the adhesion of films. The films and the substrate were also characterized by x-ray diffraction, roughness, microhardness, rupture load, and coating thickness. The microstructure was analyzed by SEM. A spray pilot bench was constructed for testing the parts with or without treatment using a ceramic suspension of feldspar. The samples who achieved less erosive wear in the prototype was WC-Co+AlCrN. This coating developed higher adhesion and intermediate hardness compared to other treatments. Substrates from two suppliers ("A" and "B") were treated with AlCrN and subsequently tested in an industrial spray-dyer. In this application the best results were obtained for the substrates of supplier "A". It was observed that samples of supplier "A" showed similar hardness for the samples from "B", but adherence was significantly greater for supplier "A". It could be estimate an increasing of 40% in a shelf life of a nozzle stuck.

Key words: erosive wear, PVD Coatings, thin films, *spray drying*

1 - INTRODUÇÃO

Segundo dados da ANFACER¹ o setor de revestimentos cerâmicos (parede: azulejo e pavimento: piso) do Brasil é constituído por 94 empresas, com 117 plantas industriais instaladas em 18 estados brasileiros; essas empresas têm sua maior concentração em São Paulo e Santa Catarina e estão em expansão na região Nordeste do país. A produção em 2009 foi de 713 milhões de metros quadrados. No mercado internacional o Brasil ocupa a segunda posição no ranking mundial de produtores, depois da China. Com relação ao consumo, o Brasil ocupa o segundo maior mercado consumidor, atrás apenas da China, e o quinto lugar nas exportações.

Geralmente os revestimentos e pavimentos cerâmicos são produzidos por pó granulado através de diferentes matérias-primas, tais como: silicatos de diversas formas (argila, feldspato, talco), quartzo, carbonatos, entre outros^{2,3,4}. A produção dos pós para os revestimentos e pavimentos pode ser obtida por dois processos distintos: “Via seca ou Via úmida”. O primeiro processo consiste em misturar e homogeneizar as matérias-primas por moagem a seco e granulação, formando o pó granulado; no segundo, as várias matérias-primas são moídas com água em um moinho de bolas e, então, atomizadas em um *spray-dryer* para formar os grânulos (pó atomizado). Segundo Nasseti e Palmonari⁵, os pós preparados por processo via úmida possuem melhores características tecnológicas tais como: homogeneidade, fluidez e menor tamanho de partícula. Estas características aprimoram as propriedades técnicas dos produtos, ou seja, menor absorção de água e maior resistência mecânica. O processo por via úmida será o objeto de estudo desse trabalho.

As suspensões cerâmicas possuem um caráter erosivo, ocasionando um grande desgaste na pastilha furada de WC-Co (Carbeto de tungstênio + Cobalto) do bico atomizador do *spray-dryer*. Conforme Budinski⁶ apud Vicenzi⁷, a erosão é definida como perda progressiva de material de uma superfície sólida devido à interação mecânica entre a superfície e um fluido com elevada dureza e velocidade. Segundo Labrincha⁸, o controle desse desgaste é de extrema importância para a granulometria do pó, uma vez que quanto maior o diâmetro do furo da pastilha, maior a quantidade de grânulos grossos na distribuição granulométrica. Desta maneira, torna-se necessário tamanhos de grânulos finos, médios e grossos para se obter um bom empacotamento no

processo de prensagem, onde se tem uma influência direta nas características finais do produto.

Tratamentos superficiais são sugeridos para aumentar a dureza de peças e ferramentas empregadas na indústria, com intuito de otimizar as características físicas dos materiais, ao mesmo tempo em que mantém um núcleo relativamente tenaz⁹. Esta combinação de resultados pode melhorar a resistência ao desgaste erosivo das pastilhas furadas quando da ação das suspensões cerâmicas sobre elas. As técnicas avançadas de processos de tratamentos superficiais podem ser divididas principalmente em PVD (Physical Vapour deposition) e CVD (Chemical Vapour Deposition). O PVD opera por deposição física de vapor, enquanto o CVD trata da deposição química de vapor¹⁰. Segundo Kaiser¹¹ apud Vencovsky e Yuhara¹⁰, as camadas aplicadas por PVD são caracterizadas por uma alta dureza, excelente aderência, baixa porosidade, altas estabilidades química e térmica, entre outras características. Conforme Tschiptshin¹², os recobrimentos de TiN, TiCN, TiAlN são aplicados pelo processo PVD principalmente em ferramentas de aço rápido com temperaturas relativamente baixas (150°C e 550°C), e espessuras que variam entre 3 µm e 8 µm. Para o processo CVD, são usados recobrimentos de TiN, TiCN e também outros materiais como o óxido de alumínio a temperaturas mais elevadas (900°C a 1000°C), podendo atingir espessuras de até 180 µm.

O objetivo do presente trabalho é avaliar o desempenho tribológico das pastilhas furadas de bicos pulverizadores de secadores empregados na etapa de preparação de massa para fabricação de revestimentos cerâmicos. Desta maneira, se realizará testes em pastilhas com diferentes revestimentos superficiais aplicados pela técnica de PAPVD (deposição física de vapor assistida por plasma), com o intuito de melhorar as propriedades de resistência à erosão, aumentar a vida útil das pastilhas e otimizar a produção de massa através da diminuição do número de trocas por mês de pastilhas.

1.1 - Definição do problema e motivação (justificativa)

O desempenho do processo de atomização de suspensão cerâmica (barbotina) de porcelanato é medido em função da homogeneidade de granulometria e umidade residual. Um componente de extrema importância neste processo é o bico atomizador. Dentro do bico atomizador é utilizado uma pastilha com um furo central

que sofre erosão contínua das partículas cerâmicas. À medida que a erosão prossegue, o furo central torna-se ovalado e sofre um aumento do seu perímetro; isto tem um impacto direto sobre a qualidade dos grãos em termos de tamanho e distribuição.

Em um *spray-dryer* industrial, podem existir cerca de 18 bicos atomizadores, os quais são trocados à medida que sofrem desgaste. Em somente uma unidade atomizadora, são trocados cerca de 120 pastilhas por mês, sendo que uma empresa de porte médio pode ter até 5 unidades atomizadoras. Isto representa um total de 600 pastilhas trocadas por mês. Conforme levantamentos efetuados em campo, isto representa um tempo total de parada no mês de 5 h, perda de produção de 75 toneladas de massa e consumo de 2500 m³ de combustível (gás natural) em uma unidade atomizadora.

O aumento da vida útil das pastilhas revestidas, quando comparadas com pastilhas não revestidas, poderia representar uma melhoria considerável em termos de diminuição dos tempos de parada de máquina, menor consumo de pastilhas e maior homogeneidade nas características do pó produzido.

1.2 - Objetivos específicos

- Compreender os mecanismos de desgaste das pastilhas furadas dos bicos atomizadores;
- Identificar as matérias-primas da formulação que apresentam o maior poder de desgaste;
- Caracterizar os diferentes recobrimentos obtidos pelo processo de PAPVD em pastilhas de WC - Co;
- Avaliar o desgaste de diferentes recobrimentos em um pulverizador protótipo laboratorial;
- Avaliar o desgaste de diferentes recobrimentos no *spray-dryer* (atomizador);
- Analisar a relação custo/benefício da utilização de diferentes pastilhas como critério para seleção de materiais.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Considerações gerais sobre cerâmica

A palavra cerâmica vem do grego “*keramos*” que significa coisa queimada. Em 5.000 a.c já se produzia artefatos de cerâmica a partir de argilas. Em 3.500 a.C surgiu o torno de oleiro; em 1.000 a.c, a porcelana chinesa^{1,2,3,4,5}. A partir do século 18, os materiais cerâmicos começaram a ser compreendidos e desenvolvidos de forma mais intensa⁴. Partindo da colagem e extrusão, hoje considerados tradicionais, até a automação da produção e o uso de matérias-primas sintéticas com o desenvolvimento de cerâmicas com propriedades elétricas.

Numa definição clássica, os materiais cerâmicos são: “minerais de composição inconstante e pureza duvidosa, expostos a um tratamento térmico não-mensurável, que dura o suficiente para permitir que reações desconhecidas ocorram de modo incompleto, formando produtos heterogêneos e não-estequiométricos”¹³. Na definição moderna, “materiais cerâmicos são compostos sólidos formados pela aplicação de calor, algumas vezes calor e pressão, constituídos por ao menos: um metal e um sólido elementar não-metálico ou um não-metal; dois sólidos elementares não-metálicos; ou um sólido elementar não-metálico e um não-metal”¹⁴.

A cerâmica de pisos e azulejos, de forma geral, são produtos que possuem: textura fina, resistência à abrasão, impermeáveis à penetração de líquidos, quando esmaltados, e que têm também uma superfície dura e permanente¹⁵. Os produtos são obtidos a partir de tipos escolhidos de argila aglutinados mediante quantidades variáveis de fundentes e aquecidos num forno a temperaturas relativamente elevadas (1100 a 1250°C). Devido a quantidades diferentes e das diversas espécies de fundentes, há uma variação grande no grau de vitrificação das cerâmicas brancas¹⁵.

2.2 - Processo de fabricação de revestimentos cerâmicos - monoqueima e porcelanato esmaltado

O processamento de um material cerâmico é efetuado de acordo com as seguintes etapas: extração de matérias-primas, beneficiamento, conformação, tratamento térmico e acabamento⁴. O *layout* de máquinas da Figura 1 mostra as etapas para produção de placas cerâmicas para revestimentos processadas via úmida.

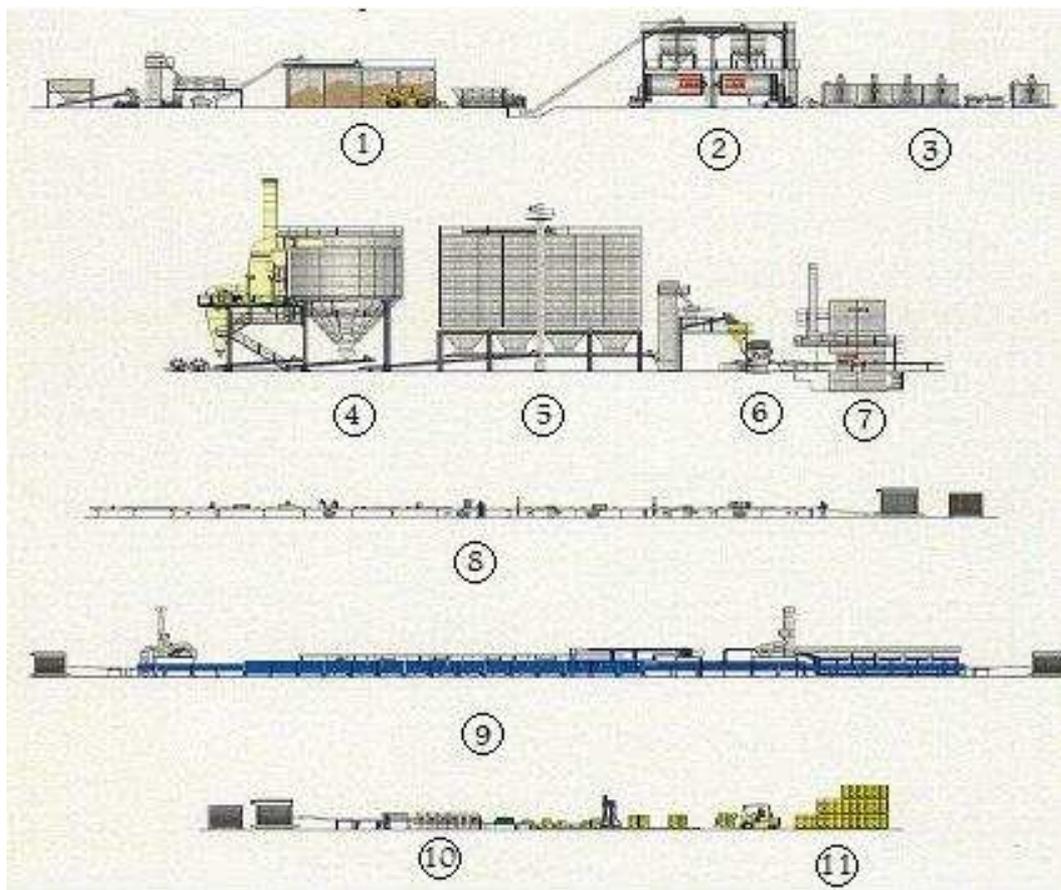


Figura 1 - *Layout* do processo cerâmico – via úmida¹⁶

Legenda:

- | | |
|------------------------------|----------------------------|
| 1 - Matérias-primas | 7 - Secagem |
| 2 - Moagem | 8 - Esmaltação e decoração |
| 3 - Armazenamento e agitação | 9 - Queima |
| 4 - Atomizador | 10 - Classificação |
| 5 - Silos de armazenamento | 11 - Expedição |
| 6 - Prensagem | |

A sequência de funcionamento do processo se inicia com a extração dos materiais que constituirão a massa da placa cerâmica. A seguir, tem-se uma descrição das etapas do processo:

- 1- Setor de armazenamento de matérias-primas - constituído por um conjunto de boxes, em cada box ocorre o armazenamento do resultado de um pré beneficiamento de um tipo de matéria-prima.
- 2- Moagem - ocorre a redução do tamanho das partículas de um material, alteração da distribuição granulométrica, mistura e homogeneização de um amplo espectro de matérias-primas, moendo-as finamente em meio aquoso (35 a 40% de água). Do ponto de vista dos equipamentos, são empregados moinhos de bolas descontínuos ou contínuos, dotados de movimento de rotação e que alojam bolas de alta densidade de diâmetros diferentes no seu interior; desta maneira ocorre a moagem por choque e atrito com o material a moer.
- 3- Tanques de armazenamento e agitação - após a moagem, a suspensão cerâmica é armazenada em tanques que possuem agitadores centrais para manter a suspensão homogênea. Em seguida, transfere-se a suspensão para os tanques de serviço; antes, porém, se faz necessário o peneiramento através de peneiras vibratórias com malha definida para evitar que resíduos mais grossos e partículas metálicas magnéticas causem problemas, como por exemplo, entupimento dos bicos pulverizadores do atomizador. Nesses tanques, a suspensão é mantida sob agitação por aproximadamente 48 h; após é bombeada para os atomizadores.
- 4- Atomizador - realiza a secagem da barbotina pelo processo de pulverização a contra-corrente em câmara de alta temperatura (600°C). Desta forma obtém-se a massa atomizada, ou seja, grãos pequenos, médios e grossos que foram definidos pelos diferentes diâmetros dos furos dos bicos pulverizadores, pela pressão de bombeamento, viscosidade e densidade da suspensão.
- 5- Silos de armazenamento - a massa depois de atomizada deverá ser armazenada durante um certo período (48 h) para descanso; desta forma ocorre o descanso e homogeneização da mesma.
- 6- Prensagem - através de força de compressão ocorre a conformação e compactação da massa atomizada. Na prensagem, os pós com umidade

geralmente entre 4% e 7% são comprimidos entre duas superfícies, uma móvel (punção) e a outra fixa (estampo), com pressões específicas de 200-400 kg/cm², de acordo com os formatos das placas cerâmicas e do tipo de produto. Tal pressão provoca um rearranjo e uma parcial deformação dos grãos, permitindo uma elevada compactação do corpo cerâmico.

- 7- Secagem - a fase de secagem tem a função de reduzir o conteúdo de água que foi necessária à moldagem, para que a queima do material seja realizada em tempos industrialmente aceitáveis, e para aumentar à resistência mecânica do suporte cru (ou verde), de forma a permitir o seu transporte nas linhas de esmaltação.
- 8- Esmaltação e decoração - a esmaltação consiste na aplicação de uma ou várias camadas de vidro com uma determinada espessura, que cobrirá a superfície da peça. A decoração é realizada pela técnica de serigrafia que consiste na sequência de um determinado desenho que se reproduz por aplicação de uma ou várias telas sobrepostas (telas tensionadas de uma luz de malha determinada).
- 9- Queima - por meio de calor, se produzem transformações físicas e químicas.
- 10-11- Classificação e expedição - tem o objetivo de distribuir em classes e/ou grupos, segundo um método de classificação, as placas de revestimentos cerâmicos.

2.3 - Operação de secagem da suspensão cerâmica - atomização

A atomização consiste na transformação de uma suspensão aquosa com partículas sólidas (denominada na cerâmica por “barbotina”) em partículas secas, a partir da pulverização da suspensão no interior de uma câmara aquecida (*spray-dryer*). O produto resultante pode ser constituído por pó, grânulos ou aglomerados de grânulos⁸. A forma destes produtos depende muito das propriedades físicas e químicas da suspensão, das características do atomizador e das condições de operação.

O processo de atomização é uma técnica de obtenção de pós utilizada em muitas indústrias, como as de plásticos, resinas, detergentes, pesticidas, corantes (pigmentos), fertilizantes, produtos alimentícios (leite em pó, café solúvel, extratos de plantas, etc.), produtos farmacêuticos e na indústria de revestimentos cerâmicos (pisos, azulejos e etc). A suspensão cerâmica é bombeada para um sistema dispersor, localizado

no interior de uma câmara de secagem ventilada com ar previamente aquecido a 600°C, e finalmente, dividida em um elevado número de pequenas gotículas.

Essas gotículas são formadas a partir de bicos pulverizadores (Figura 2), que rapidamente adquirem uma forma esférica, por ação da forte pressurização exercida em forma de leque (Figura3), e posteriormente sofrem uma rápida evaporação de água. Os granulados secos de diferentes tamanhos (Figura 4) resultantes são separados do ar quente e úmido, obtendo-se assim uma distribuição granulométrica para posterior utilização.

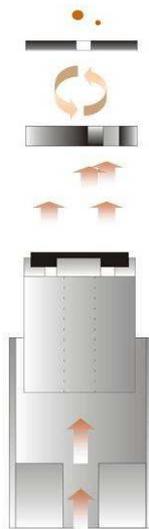


Figura 2 - Bico pulverizador

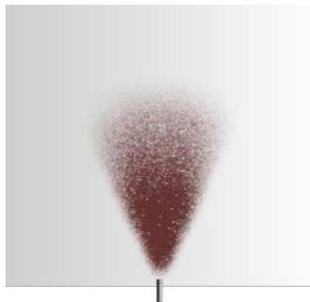


Figura 3 - Pulverização¹⁵



Figura 4 - Grânulos¹

Sumarizando, conforme a Figura 5, a produção de massa através do processo de atomização, consiste em pulverizar a suspensão cerâmica sob pressão de 25 a 30 kgf/cm² através de bicos atomizadores (3). A suspensão cerâmica é formada por 35 a 45 % de água e sólidos: argilo/minerais (partículas com até 2 µm), quartzo e rochas feldspáticas (5 a 80 µm) e outros. A suspensão é seca pela atmosfera do ambiente quente (600°C) e não saturado (4), a água é evaporada até que o pó caia por ação da força gravitacional, sendo retirado pela extremidade inferior do equipamento (5). Se faz necessário a recuperação de pós extremamente finos (resíduo) através de ciclones (6) ou filtro de mangas. A suspensão de uma formulação de massa de porcelanato será utilizada nesse trabalho por deter as matérias-primas de maior dureza.

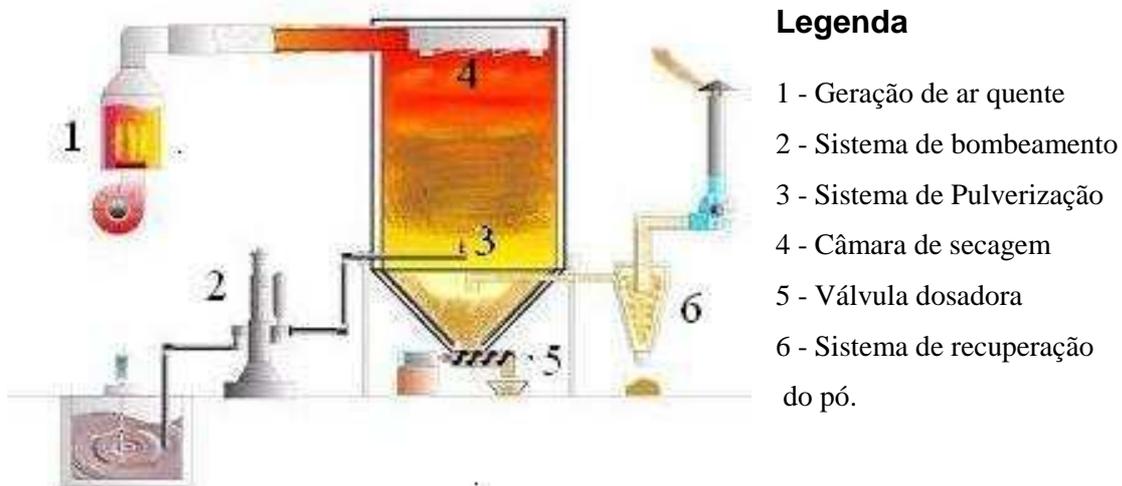


Figura 5 - Processo de atomização industrial¹⁶

2.3.1 - Operação de pulverização - bicos pulverizadores

O *spray dryer* em estudo utiliza uma coroa (Figura 6) que possui em média de 18 a 24 bicos pulverizadores, e esses são responsáveis pela pulverização do fluido dentro da câmara de secagem do *spray dryer*. Conforme a Figura 7, o bico pulverizador é composto pelos seguintes componentes: capa externa inferior (1), nela vai um difusor (2) acoplado a uma pastilha cega (3). A suspensão cerâmica entra pelo difusor passando pela pastilha cega que cria uma espécie de barreira, direcionando a barbotina a um caracol (4), espiralando o fluxo de material até a pastilha furada (5), a qual é responsável pela abertura do leque de pulverização, finalizando o conjunto com uma

capa externa superior (6). Os componentes: pastilha cega, pastilha furada e caracol são de metal duro (uma liga que contém principalmente carbeto de tungstênio e cobalto), material resistente ao desgaste ocasionado pela passagem de barbotina. Segundo Callister¹⁷, “a dureza do material de carbeto de tungstênio é de 2100 Knoop”.

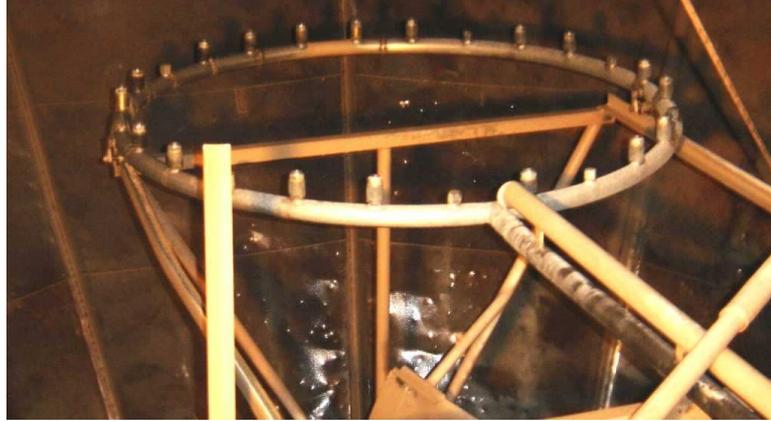


Figura 6 - Coroa de bicos pulverizadores¹⁶

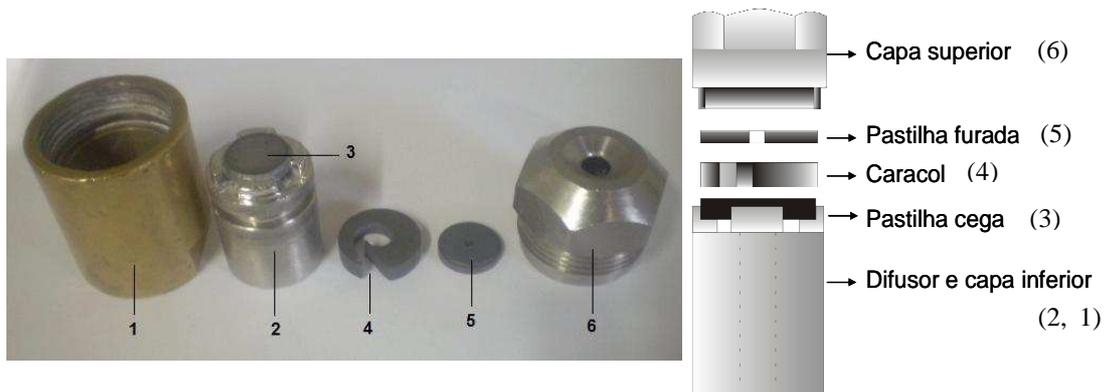


Figura 7 - Componentes do bico pulverizador: (1) capa inferior, (2) difusor, (3) pastilha cega, (4) caracol, (5) pastilha furada, (6) capa superior

2.3.2 - Considerações e dimensionamento dos componentes de Metal Duro

- Pastilha cega

A pastilha cega (Figura 8) indicada com o número 3 na Figura 7 é feita de metal duro e desempenha a função de bloquear a passagem direta do fluido pelo meio do caracol, forçando o acesso do fluido pelos orifícios do difusor e a contornar a parede do bico até chegar à entrada do caracol. Por estar recebendo diretamente fluido em alta pressão, a pastilha cega sofre desgaste fazendo com que o ciclo de duração da mesma seja cerca de um mês.

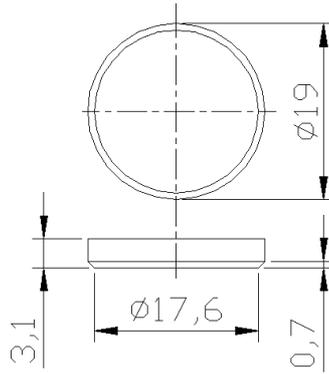


Figura 8 - Representação técnica de pastilha cega

- Caracol

O caracol (Figura 9) indicado com o número 4 na Figura 7 (p. 10) apresenta uma influência direta no controle granulométrico do pó atomizado, que está diretamente relacionada com a sua espessura, sendo que a utilização de caracóis com espessuras menores provoca uma maior abertura no leque de pulverização, formando gotas menos condensadas e conseqüentemente grãos com granulometria menores⁸. O fato de estar em contato direto com o fluido, o torna vulnerável a ataques tribológicos, prejudicando seu desempenho e tendo apenas 45 dias de vida útil.

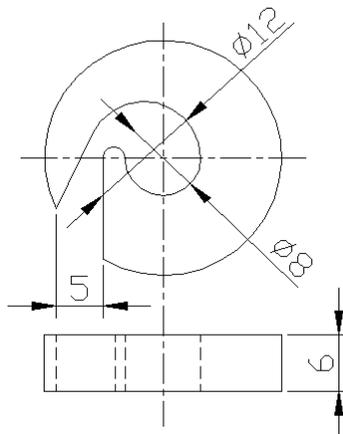


Figura 9 - Representação técnica de caracol

- Pastilha furada

Trata-se de uma das partes mais importantes do bico pulverizador. Esta pastilha é responsável pelo controle granulométrico do pó atomizado, o qual está diretamente relacionado com a abertura do orifício. É o componente que sofre maior desgaste (Figura 10).

O fato de o fluido atravessar o orifício da pastilha furada (número 5 da Figura 7, p. 10) em alta pressão faz com que as partículas sólidas contidas no fluido provoquem um desgaste erosivo no orifício, podendo ocorrer perda de uniformidade na distribuição granulométrica.

Os metais duros utilizados na fabricação das pastilhas furadas segundo norma ISO pertencem à classe “K 01”, ou seja, possuem aproximadamente porcentagem em peso de 93% de WC, 2% de TiC + TaC e 5% de Co. A densidade é de 15 g/cm³ e dureza de 1750 HV.

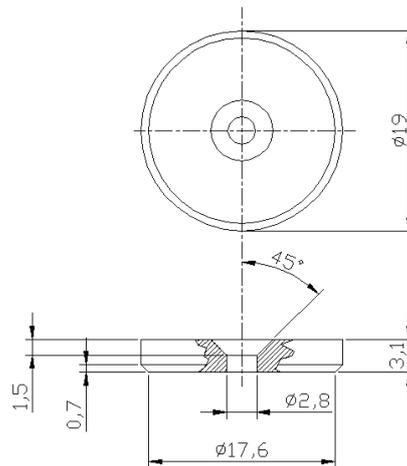


Figura 10 - Representação técnica de pastilha furada

2.3.3 - Manutenção dos bicos pulverizadores

Para controlar a uniformidade na distribuição granulométrica do pó atomizado é feito um rodízio para as trocas de bicos, ou seja, nunca são trocados todos os bicos do atomizador de uma vez só. O rodízio é feito de maneira que haja sempre diversos diâmetros de furos das pastilhas na coroa. Devido ao desgaste provocado pela erosão, pastilhas novas vão se desgastando ao longo do seu uso, então a reposição é sempre feita com pastilhas de diâmetros iniciais (novas com diâmetro 2,8 mm). A cada reposição são colocadas 3 pastilhas novas nos bicos, esta ação é realizada a cada 5 dias.

No final dos 5 dias, as pastilhas possuem diâmetros de 3,2 mm quando então são descartadas. A Figura 11 apresenta uma distribuição de pastilhas com orifícios que variam o seu diâmetro de forma crescente entre 2,8 mm a 3,2 mm.

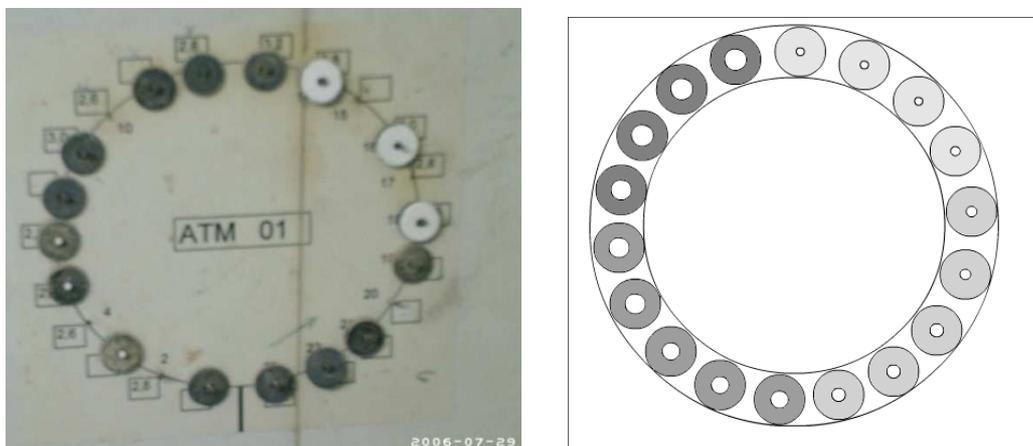


Figura 11 - Representação esquemática da distribuição das pastilhas furadas no atomizador

Fonte: Eliane Revestimentos Cerâmicos (unidade II)

2.4 - Tribologia

Conforme Silva¹⁸, é antiga a palavra “tribologia” que representa o ramo do conhecimento (do grego lógos), a qual estuda o atrito (do grego tribé). Sumarizando, o atrito é a força motriz que provoca o desgaste.

Na década de 1960, verificou-se nos países mais industrializados um aumento notável de avarias em máquinas essencialmente provocadas pelo desgaste, ou outras causas a ele associadas. A utilização simultânea de uma tecnologia mais avançada de processos contínuos veio agravar os efeitos decorrentes de avarias. Este fato foi comprovado pelos especialistas em assuntos de desgaste, atrito e lubrificação e nessa altura foram apresentadas comunicações analisando a situação. Contudo, só em outubro de 1964, em uma conferência organizada pelo Institution of Mechanical Engineers em Londres foi reconhecida a necessidade de melhorar o ensino e coordenar a investigação no âmbito nacional.

Para minimizar o desgaste, dado que ele representa uma perda de eficiência, e de material também, no que diz respeito ao atrito, temos dois caminhos. Em certos casos, procura-se a redução, dado que representa uma perda de energia, mas noutros,

obter o seu valor elevado é o objetivo a atingir. É o caso dos travões e, em uma escala diferente, o de uma simples ligação de porca e parafuso.

Embora, normalmente, um elevado atrito e desgaste ocorram simultaneamente, não é possível estabelecer uma relação simples entre os dois. Como exemplo, seja considerada a Tabela 1, atrito e desgaste para o caso de várias combinações de material. Verifica-se também que a variação do coeficiente de atrito é muito menor do que a do desgaste.

Tabela 1 - Atrito e desgaste para o caso de várias combinações de material¹⁸

Materiais	μ (adimensional)	Desgaste (x 10 ¹² cm ³ / cm)
Aço macio com aço macio	0,62	157 x 10 ³
PTFE com aço de ferramenta	0,18	2 x 10 ³
Aço inoxidável com aço de ferramenta	0,53	3 x 10 ²
Carboneto de tungstênio com Carboneto de tungstênio	0,35	2

Verifica-se na tabela que a variação do coeficiente de atrito é muito menor do que a do desgaste.

Segundo Hoppert¹⁹, desgaste é definido como perda progressiva do material a partir de sua superfície, resultado de causas mecânicas, ou seja, do contato e movimento relativo com outro sólido, líquido ou gás.

Por essa definição, o desgaste ocorre sempre em superfícies contendo no mínimo dois materiais em movimento relativo entre si, sob a ação de uma força. O desgaste resultante é sempre uma propriedade do sistema tribológico e depende da combinação dos materiais envolvidos e suas propriedades físicas e químicas.

2.4.1 - Mecanismos de desgaste

No estudo dos mecanismos de desgaste, Gates e Gore²⁰ definem desgaste como um processo fundamentalmente microscópico, a partir do qual o material é

removido da superfície. Segundo Peterson²¹, os diferentes mecanismos de desgaste envolvem as propriedades dos materiais em contato e as condições de operação.

Segundo a norma DIN 50320²², há quatro mecanismos de desgaste: adesão, abrasão, erosão e reação triboquímica (corrosão-desgaste). Esta norma cita ainda que, além destes mecanismos, existem outros tipos de desgaste, tais como: cavitação e fadiga de contato, que também são causas de deterioração de materiais. Para Ball²³, o desgaste está dividido em três categorias distintas: desgaste abrasivo, adesivo e erosivo. No entanto, é cada vez mais freqüente na literatura a definição de quatro categorias básicas: abrasão, erosão, desgaste adesivo e por cavitação. A Figura 12 ilustra as características de cada uma destas categorias.

O desgaste abrasivo ocorre quando o material é retirado da superfície por ação de partículas duras. 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 elevadíssima (em uma pequena área), que causa não somente a penetração do abrasivo, mas pode causar também a fratura de fases duras presentes na superfície e a própria deformação plástica da matriz.

O desgaste adesivo é iniciado por pontos de contato localizados entre superfícies de materiais em contato e em movimento relativo. A origem deste tipo de desgaste está geralmente baseada no mesmo fenômeno que é responsável pela fricção. Para Zum Gahr²⁴, o desgaste adesivo é um fenômeno que resulta de forças atrativas entre as duas superfícies em contato, podendo ser de natureza iônica, covalente, metálica, por pontes de hidrogênio ou por forças de Van der Waals. Ligações adesivas são favorecidas por deformação plástica e pela ausência de impurezas na superfície.

O desgaste por cavitação é um fenômeno que ocorre em máquinas hidráulicas, tubulações e, de modo geral, em qualquer dispositivo onde exista fluxo/escoamento de fluidos. É definido como crescimento e colapso de microbolhas, devido à variação de pressão durante o escoamento. As micro-bolhas são formadas em regiões de baixa pressão durante o escoamento e sofrem colapso nas regiões de elevada pressão, removendo material da superfície e formando microcavidades²⁵.

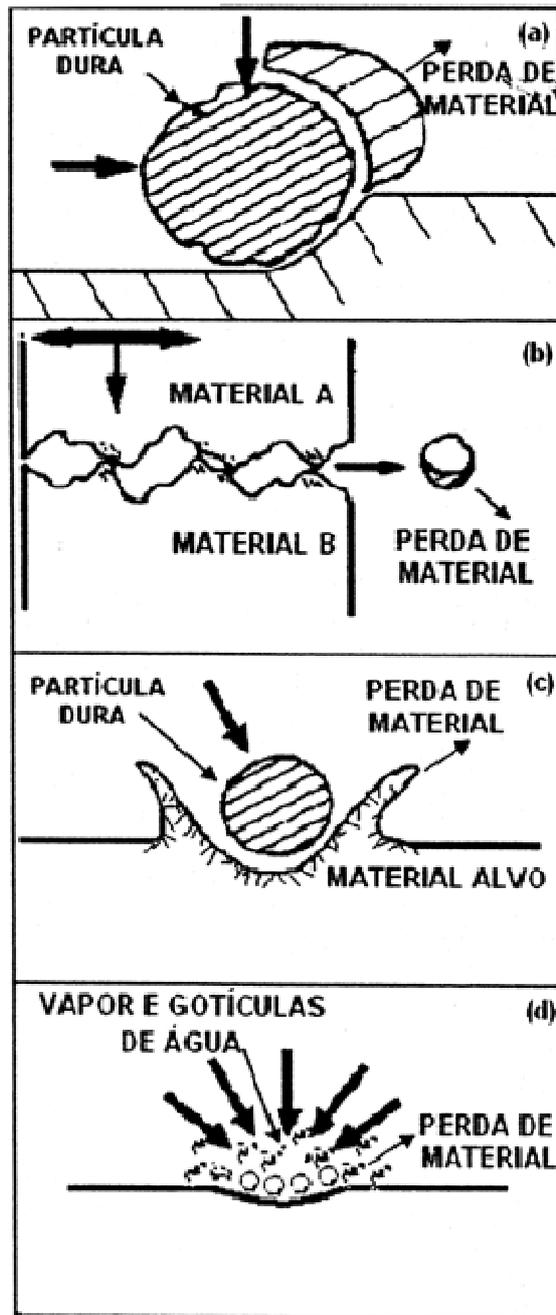


Figura 12 - Processo de desgaste: (a) abrasivo; (b) adesivo, (c) erosivo e (d) cavitação (Fonte: Adaptado de BALL, 1986 apud VICENZI, 2007)⁷.

2.4.2 - Erosão

Segundo K. G. Budinsk⁶, erosão é perda progressiva de material originado de uma superfície sólida, devido à interação mecânica entre aquela superfície e um fluido.

Conforme a Norma ASTM G 40-92²⁶, a erosão é a perda progressiva de material de uma superfície sólida devido à interação mecânica entre a superfície e um fluido, um fluido multicomponente ou partículas líquidas ou sólidas impactantes.

Hoppert¹⁹ sugere que o desgaste erosivo ocorre quando os materiais são conduzidos, não por um fluxo paralelo a superfície, mas quando caem sobre esta devido à gravidade, ou forças centrífugas. Esta queda causa dano à superfície atingida, levando à perda por fratura de material.

Zum Gahr²⁴ destaca 6 diferentes tipos de erosão: (a) erosão por partículas sólidas em meio gasoso; (b) erosão por partículas sólidas em meio líquido; (c) erosão devido a ação de líquidos; (d) erosão-corrosão, (e) erosão por cavitação e (f) erosão térmica.

Para compreender os mecanismos de erosão, deve-se entender como pequenas partículas sólidas duras podem remover material da superfície de uma amostra durante o impacto. Para isso, é preciso conhecer a natureza e/ou a magnitude das forças agindo entre a partícula e a amostra. Estas forças transferem energia da partícula ao material alvo e determinam a extensão e a morfologia da deformação resultante do impacto. Seja qual for o mecanismo de desgaste da amostra, as forças geradas durante o impacto entre a partícula e a amostra são responsáveis por sua remoção.

A Figura 13 mostra um exemplo de erosão através do movimento de uma mistura de partículas sólidas em um meio líquido (suspensão) no interior de uma tubulação⁶.

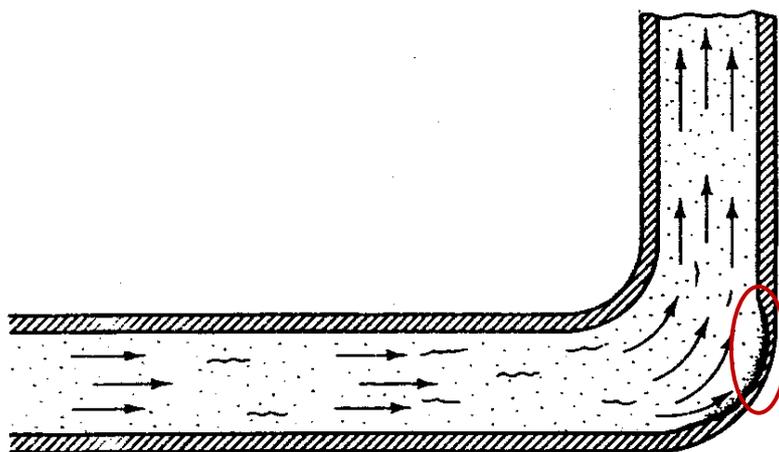


Figura 13 - Representação da erosão de uma suspensão (líquido + sólido)⁶.

A Figura 14 mostra um exemplo do impacto direto do líquido, ou seja, remoção de material de uma superfície sólida pela ação de um líquido. A remoção de material em função do tamanho da gota, velocidade, ângulo e fluência.

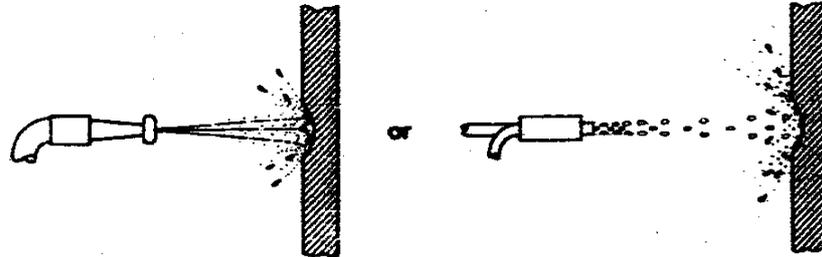


Figura 14 - Diagrama esquemático da erosão líquida do choque⁶.

Nesta revisão será abordada de forma específica, a erosão por partículas sólidas em meio líquido, pois a ação erosiva provocada nas pastilhas furadas de WC-Co provém de uma suspensão cerâmica.

A Figura 15 apresenta o fluxo da suspensão cerâmica na parte interna do bico atomizador. Estima-se que a trajetória das partículas presentes na suspensão sejam direcionadas sobre o orifício da pastilha com um ângulo aproximado de impacto de 45°.

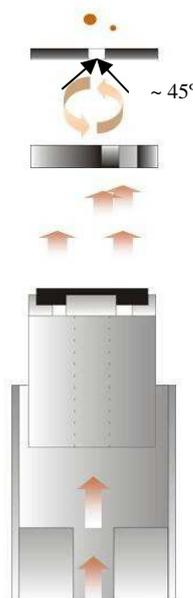


Figura 15 - Representação esquemática do fluxo de suspensão cerâmica no interior do bico atomizador

Variáveis que influenciam a erosão

A resposta de diferentes materiais ao desgaste erosivo depende também das condições em que esta solitação ocorre, pois algumas variáveis afetam a severidade da erosão. Segundo Ball²³, as principais variáveis incluem tamanho, natureza, massa da partícula erodente, tipo e velocidade do fluxo e ângulo de impacto.

Para Silva²⁷, no caso da erosão por partículas líquidas, a velocidade de impacto é a variável mais influente e deve ser suficientemente elevada. Um exemplo clássico é quando aviões passam através de nuvens carregadas.

a) Velocidade de impacto

A velocidade de impacto das partículas erodentes tem um significativo efeito sobre a taxa de erosão (ΔE) de um material, dada pela razão entre a quantidade de material perdido no desgaste e sua quantidade original. A dependência da velocidade é caracterizada por um expoente p e dada pela Equação²⁸.

$$\Delta E \propto V^p \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

ΔE = taxa de desgaste erosivo (g/g);

V = velocidade de impacto (m/s);

p = constante do material.

Para materiais metálicos, muitos experimentos realizados por Hutchings²⁹ mostraram que para ângulos abaixo de 90° , o valor de p é igual a 2,4. Em estudos similares realizados por Shewmon e Sundararajan³⁰, o valor de p encontrado foi de 2,55. Estes valores contrastam com os encontrados para cerâmicos e polímeros que são de 3 a 5, respectivamente³¹.

Goodwin *et al.*³² perceberam que o valor de p decresce com a diminuição do tamanho das partículas erodentes.

Conforme Stack *et al.*³³, a temperatura é um fator que pode afetar o expoente da velocidade. Sundararajan e Roy²⁸ apresentaram dados em que o expoente p varia em um intervalo de 0,9 a 2,8 com o aumento da temperatura e velocidade de ensaio.

b) Ângulo de impacto

Segundo Sundararajan e Roy²⁸, o ângulo de impacto é definido como sendo o ângulo formado pela superfície do material alvo e a linha de trajetória entre as partículas erodentes. A influência do ângulo de impacto nas taxas de erosão se dá em função da natureza do material alvo. Em materiais dúcteis, como os metálicos, a máxima taxa de erosão acontece com ângulos de impacto entre 15 e 30°. No entanto, para materiais frágeis, a taxa máxima de erosão se dá em ângulos próximos a normal – 90° (Figura 16).

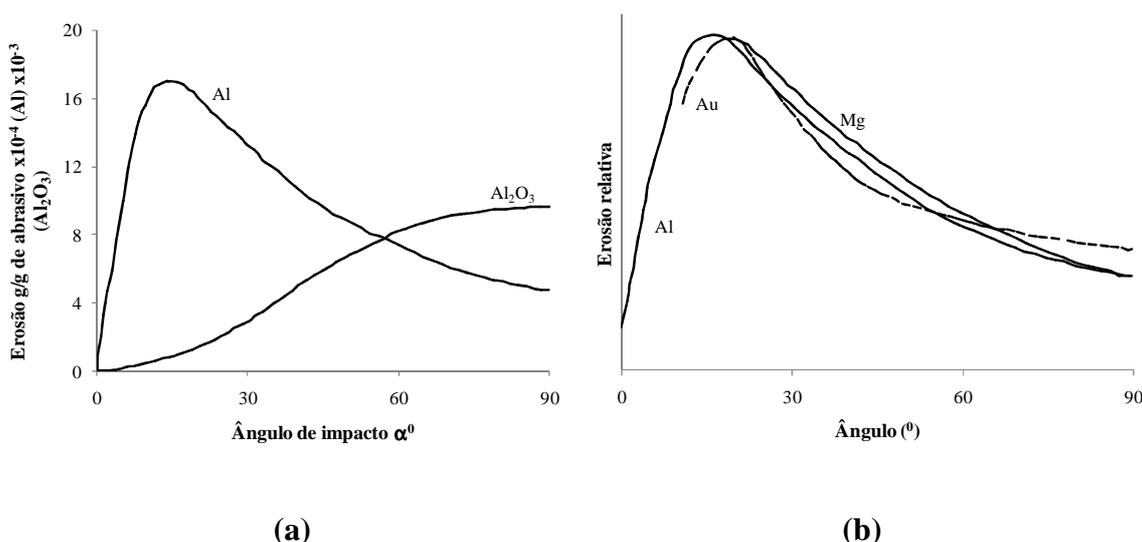


Figura 16 - (a) Comportamento da taxa de erosão para materiais dúcteis e frágeis²⁸.

(b) Erosão relativa do alumínio, do ouro puro e do magnésio erodidos por partículas de SiC de 127 μm³¹, adaptado de Vicenzi,⁷.

Madruga, Silveira e Bergmann³⁴ afirmaram que o fator determinante do desgaste por impacto é o comportamento elástico ou inelástico do material da peça. Para materiais dúcteis, de baixo módulo de elasticidade, os danos maiores ocorrem a baixos ângulos de impacto, enquanto para materiais frágeis, para ângulos de 90°. Com baixos ângulos de impacto (abrasão), a escolha de materiais duros é recomendada. Para ângulos de impactos mais próximos de 90°, a erosão por deformação sucessiva é o principal fator de desgaste.

A Figura 17 o efeito do ângulo de incidência sobre a taxa de erosão em função do mecanismo de remoção de material.

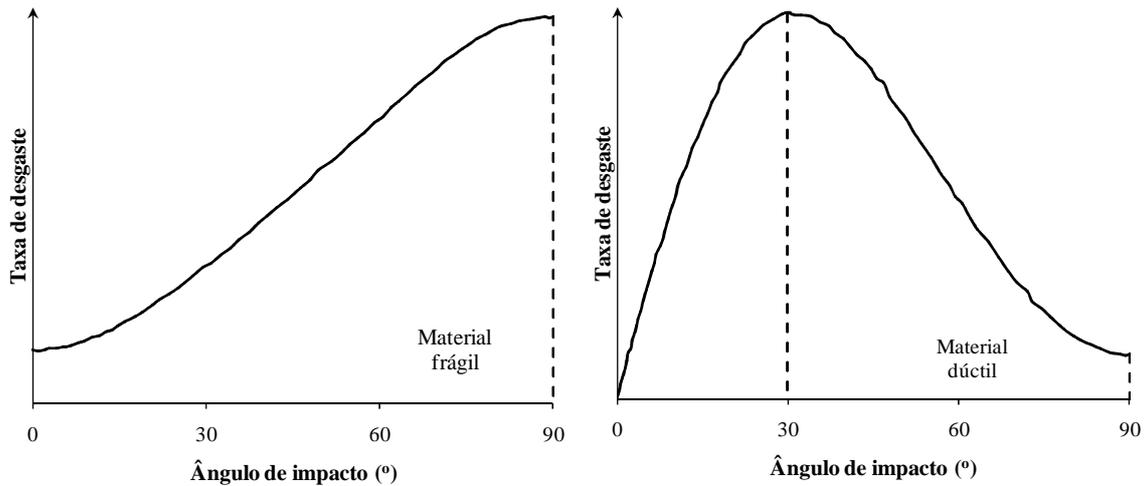


Figura 17 - Representação esquemática do efeito do ângulo de impacto na taxa de desgaste de materiais dúcteis e frágeis²⁴, adaptado de Silva²⁷.

Em sistemas onde prevalecem o corte e o sulcamento, as maiores taxas de desgaste são verificadas para ângulos de incidência baixos, entre 20 e 30°, caindo para metade a um terço em ângulos de incidência normal, caracterizando-se em um comportamento dúctil do material erodido.

Para condições em que a deformação plástica e a fratura frágil atuam, as maiores taxas de remoção de material são obtidas para incidência normal das partículas, resultando um comportamento frágil²⁷. Exemplos de materiais frágeis, tais como vidro ou cerâmica, fraturam com pouca ou nenhuma deformação e a taxa de desgaste máxima acontece a 90° por fragmentação decorrente da deformação e propagação de trincas superficiais no ponto de impacto³⁵.

A Figura 18 representa de forma esquemática os mecanismos básicos da erosão por partículas sólidas.

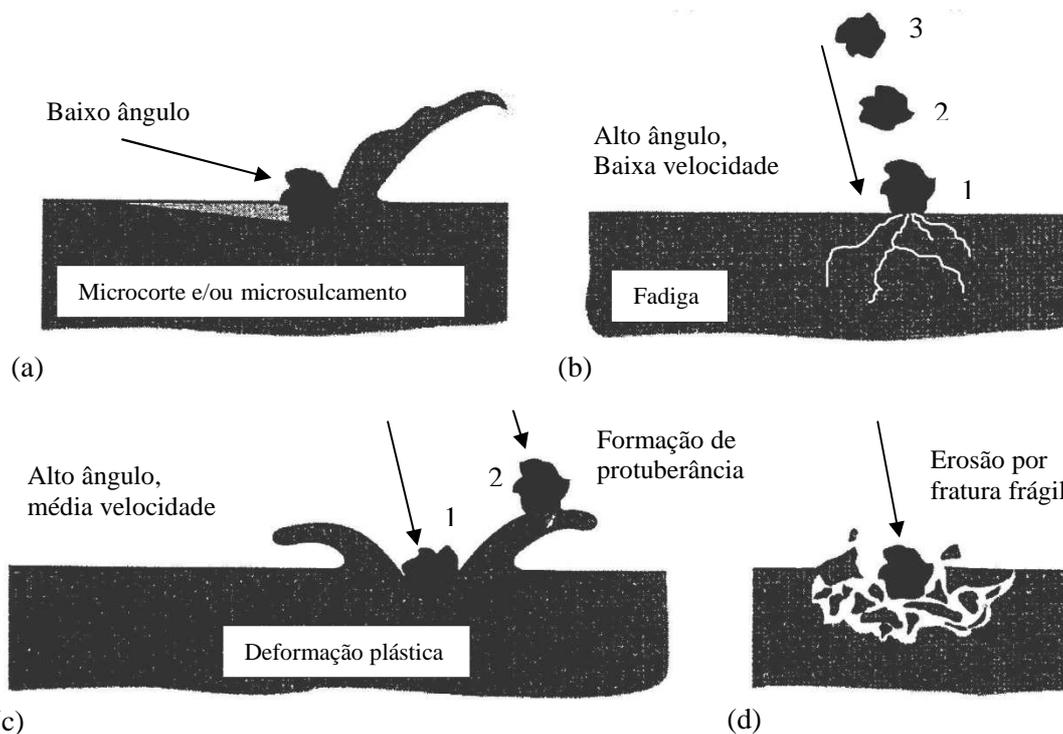


Figura 18 - Representação esquemática dos mecanismos de erosão por partículas sólidas: Comportamento dúctil, (a) microcorte e/ou microsulcamento - baixos ângulos de incidência, Comportamento frágil (b) fadiga - altos ângulos e baixa velocidade, (c) deformação plástica - alto ângulo e média velocidade e (d) fratura frágil.³⁶

2.4.2.1 - Erosão em materiais metálicos

Conforme Callister¹⁷, materiais metálicos são normalmente combinações de elementos metálicos, são bons condutores de eletricidade e calor, possuem superfície metálica polida com aparência lustrosa. Além disso, são muito resistentes e, ainda, deformáveis, o que é responsável pelo seu uso extenso em aplicações estruturais.

Para tanto, torna-se necessário conhecer os mecanismos responsáveis (força, tensão, deformação) pelo desgaste erosivo provocado através do impacto de uma partícula sólida na superfície de um material.

Quando uma partícula atinge a superfície de um metal, a resposta deste pode ser uma deformação elástica ou plástica, isto depende de sua tensão de escoamento. Para Hutchings²⁹ apud Vicenzi⁷, uma forma para conhecer a extensão do dano causado pelo impacto de uma partícula em um material dúctil pode ser estimada através do cálculo do número de Best ou Metz (B), conforme a Equação 2.

$$B = \rho \frac{V^2}{\sigma_Y} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

B = número de Best ou Metz (adimensional);

ρ = densidade do material alvo (kg/m^3);

σ = limite de escoamento do material alvo (MPa).

A Tabela 02 apresenta o tipo de deformação esperada pelo impacto de uma partícula para uma larga faixa do número de Best.

Tabela 2 - Variação do tipo de dano com o número de Best²⁹

Número de Best	Regime do Dano
10^{-5}	Elástico, quase elástico
10^{-3}	Início da deformação plástica
10^1	Deformação plástica extensiva
10^3	Fenômeno da hiper-velocidade

Observando-se os valores obtidos para o número de Best, e avaliando os valores de velocidades encontradas na maioria das aplicações onde se constata o desgaste erosivo, observa-se que o dano causado a um material metálico está, na maioria das vezes, no regime de deformação plástica, ou seja, para número de Best entre 10^{-3} e 10^1 .

2.4.2.2 - Erosão em materiais cerâmicos

Materiais cerâmicos são compostos entre os elementos metálicos e não metálicos; eles são frequentemente óxidos, nitretos e carbetos. Na grande maioria, esses cerâmicos são compostos por minerais argilosos, cimento e vidro. São tipicamente isolantes a passagem de eletricidade e calor, e são mais resistentes a altas temperaturas e

ambientes abrasivos do que os metais e polímeros. Possuem comportamento mecânico muito duro; desta maneira são frágeis, ou seja, quebradiços¹⁷.

Devido às características de dureza e fragilidade, esta classe de materiais é menos suscetível a deformações plásticas do que os metais. Desta maneira, a erosão em materiais cerâmicos ocorre pela propagação e intersecção de trincas produzidas pelo impacto de partículas erodentes. Vicenzi⁷ sugere esquematicamente os tipos de falhas e a degradação que ocorre em um material cerâmico sujeito ao choque de partículas sólidas (Figura 19).

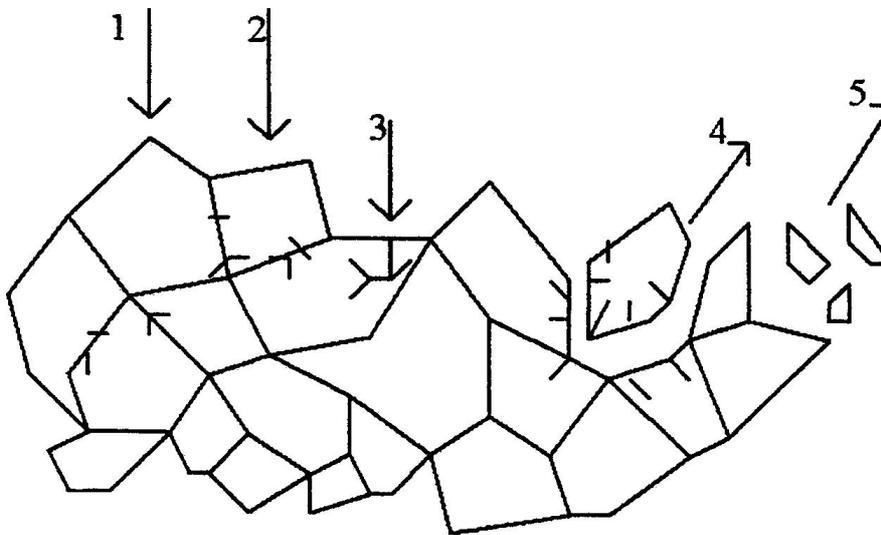


Figura 19 - Mecanismo de desgaste. (1) fadiga da fase intergranular, (2) microtrincas no contorno de grão, (3) indução de microtrincas no grão, (4) desprendimento do grão, (5) desprendimento de fragmentos de grão⁷.

Wensink e Elwenspoek³⁷, no estudo do impacto de partículas sólidas na superfície de um material frágil, observaram que a área de contato entre a partícula e o material alvo é deformada plasticamente devido à alta compressão, além disso, são formadas tensões de cisalhamento e uma trinca radial. Após o impacto, a deformação plástica leva a um aumento nas tensões internas do material, o que resultou na remoção de partículas de sua superfície. A Figura 20 apresenta de forma simplificada como ocorre essa formação pela chamada fratura lateral.

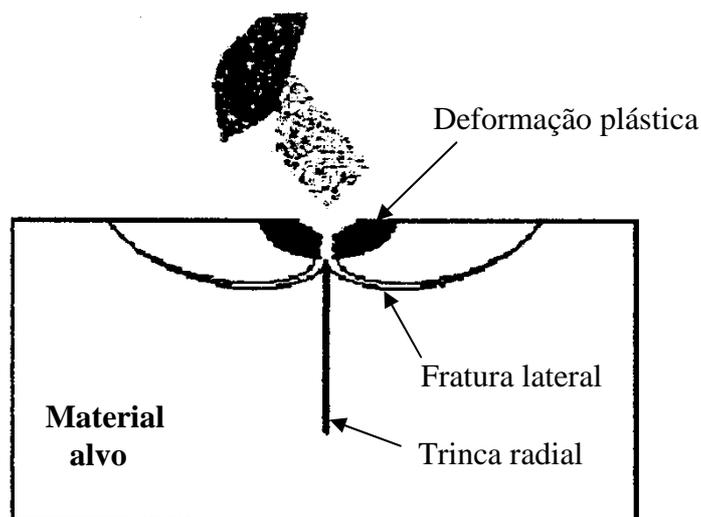


Figura 20 - Formação de uma fratura lateral causada pelo impacto de partículas duras sobre a superfície do material. A fratura lateral se forma pelo alívio de tensões da zona deformada plasticamente após gerar uma fratura radial³⁷.

2.4.2.3 - Erosão em materiais *cermets* densos

O termo Cermets significa material compósito, ou seja, mistura de um material cerâmico com metálico. Foi desenvolvido para se obter melhores propriedades cerâmicas, tais como: resistência mecânica e dureza, e melhores propriedades para o metal, como capacidade de sofrer deformação plástica.

O carbetto de tungstênio é muito utilizado em ferramentas por possuir propriedades elevadas ao desgaste e corrosão. TiCN, TiC, TiN e similares podem ser usados com carboneto de tungstênio se devidamente preparado, porém eles exigem tratamento especial durante a moagem.

Segundo Vicenzi⁷, a teoria clássica da erosão prevê que a resposta de um material frente à erosão depende de sua natureza, dúctil ou frágil, porém, esta teoria não pode ser usada para explicar a erosão de *cermets*. A erosão em *cermets* indica que a natureza desta degradação é muito complexa, devido ao seu caráter não-homogêneo.

Para Hussainova *et. al.*³⁸, a erosão de *cermets* densos de WC-Co e à base de TiC está associada com a combinação de ductilidade e fragilidade na erosão, embora a fragilidade seja dominante.

O estudo da erosão em *cermets*, obtidos por metalurgia do pó, oferece subsídios para avaliar a erosão em revestimentos *cermets*.

Segundo Hussainova *et al.*³⁸, no processo de erosão, a fratura de um material cermet denso inicia, geralmente, na fase ligante (matriz dúctil). Os grãos de carbetos duros perdem sua ligação protetora e a superfície erodida é quase completamente coberta com exposição dos carbetos. Se a dureza do material alvo excede a do erodente, as partículas erodentes dificilmente podem causar uma deformação, prevalecendo à erosão do cermet. O grau de penetração elástica e, portanto, de energia transmitida para a superfície depende do módulo de elasticidade. Se esse for elevado, uma menor penetração elástica ocorre. Desta maneira, o impacto de partículas erodentes pode causar falhas por fadiga de baixo ciclo na matriz e nos grãos de carbetos.

Desta forma, o módulo de elasticidade mostra-se um parâmetro mais importante para a resistência ao desgaste do que a dureza. Porém, se a natureza do material erodente excede a do *cermet*, pode ocorrer processos de penetração do erosivo na superfície do material, micro-cortes ou sulcamento, trincas nos grandes grãos de carbetos, resultando no desprendimento de pequenas lascas. Sob estas condições, não há distinção entre as diferentes classes de cermets investigadas, com teor de matriz metálica crescente de 8 a 60% em carbetos de WC, TiC ou Cr₃C₂ (HUSSAINOVA *et al.*, 2001)³⁸.

Pode-se observar na Figura 21 o resultado da taxa de erosão em função do módulo de elasticidade e da dureza. Para Hussainova *et al.*³⁸, não há uma relação linear entre a dureza e a resistência ao desgaste. De fato, para a resistência ao desgaste erosivo, a avaliação da dureza mostra uma primeira aproximação.

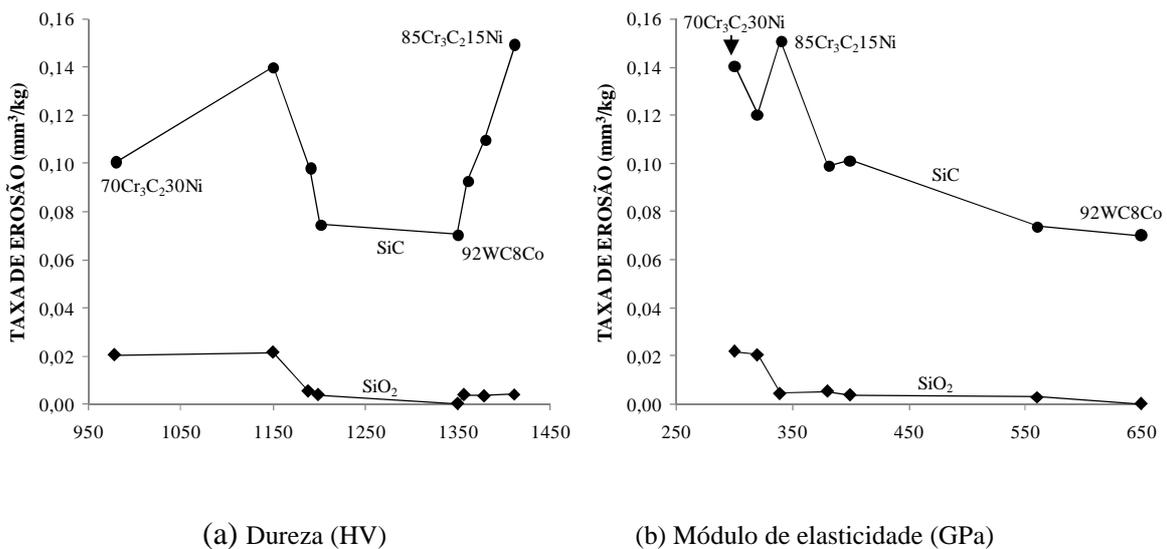


Figura 21 - Taxa de erosão em função (a) da dureza e (b) do módulo de elasticidade para diferentes *cermets* densos erodidos por SiO₂ ou SiC.³⁸

2.5 - Metal duro para produção das pastilhas (propriedades do metal duro)

Os metais duros foram desenvolvidos na Alemanha por volta de 1920 por Karl Schröter, que transferiu sua tecnologia a Fried Krupp para produzi-los comercialmente³⁹. Estes surgiram como resposta à demanda de um material suficiente resistente ao desgaste para matrizes utilizadas na manufatura de arames de tungstênio. Originalmente os metais duros consistiam em carbetos de tungstênio, como fase dura, e o cobalto como fase ligante (WC-Co), com uma estrutura de grãos de carbetos de tungstênio envolvidos em uma matriz de cobalto.

Esses materiais são obtidos por metalurgia do pó através da compactação e sinterização com fase líquida de misturas de partículas ultrafinas de carbetos duros e de um metal ligante. As partículas duras são principalmente carbetos correspondentes aos metais de transição dos grupos IV, V e VI da tabela periódica, sendo o mais importante o carbetos de tungstênio (WC).

Estes carbetos são os responsáveis pela alta dureza a frio e a quente, a resistência ao desgaste e a resistência à oxidação. Como metal ligante, são usados os metais do grupo do ferro, donde encontra-se o cobalto (Co) como o mais importante devido a suas incomparáveis propriedades como ligante⁴⁰. Esta fase ligante confere a tenacidade ao composto e permite a sinterização com fase líquida para produção de metais duros.

Atualmente, o metal duro WC-Co é utilizado como ferramenta de corte de metal, mineração, furação de rochas, furação de circuitos de computadores, matrizes para conformação de metais e aplicações onde a resistência ao desgaste e à corrosão são requeridas. Principalmente são usados em operações de usinagem em cavaco descontínuo ou aqueles que não causam desgaste da ferramenta por formação de cratera.

2.5.1 - Características e propriedades do metal duro WC-Co

As propriedades mais frequentemente consideradas para avaliar os metais duros são a dureza, a tenacidade e a resistência à ruptura transversal. Verifica-se também a influência do teor de carbono e percentual de cobalto nas propriedades citadas.

A dureza é a propriedade mais importante, pois esta é usualmente relacionada com sua resistência ao desgaste, embora as duas propriedades nem sempre são paralelas. As escalas de dureza geralmente utilizadas são: Rockwell A e a Vickers.

As propriedades finais dos metais duros estão diretamente relacionadas com o desenvolvimento da microestrutura final. Esta microestrutura vai ter características diferentes dependendo de vários fatores como o tamanho das partículas de WC e Co utilizadas, composição do metal duro (% de WC e de Co), características da sinterização (atmosfera, tempo e temperatura) e controle do carbono durante o processamento.

A Figura 22 mostra a influência do percentual de cobalto (Co) e do tamanho de partículas do carbeto de tungstênio (WC) em relação à dureza.

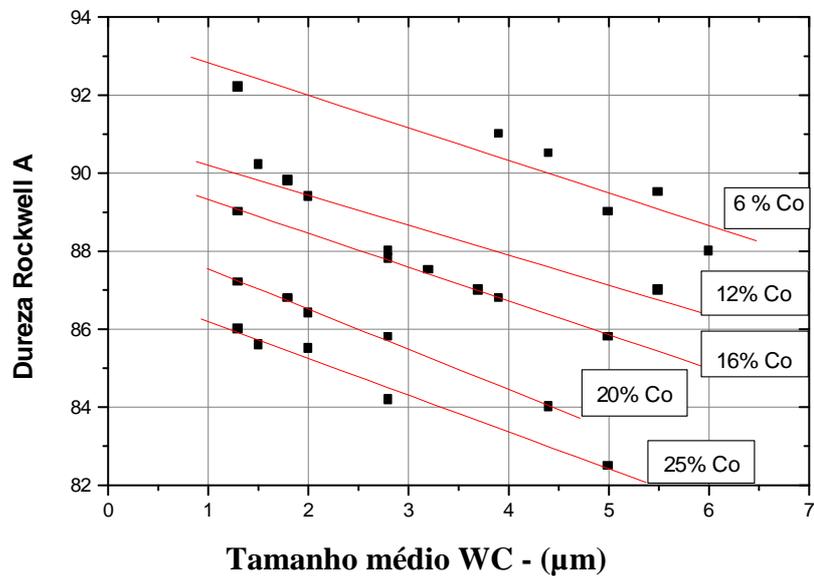


Figura 22 - Dureza Rockwell A de WC-Co com diferentes conteúdos de Co como função do tamanho de grão de WC.⁴¹

2.6 - Tratamentos superficiais

Vários processos são utilizados para aperfeiçoar as superfícies de ferramentas e componentes de precisão, assim como para incrementar o seu comportamento e rendimento.

Novos materiais são continuamente estudados em relação a tratamentos superficiais que tratam diretamente à tecnologia de deposição de filmes finos cerâmicos.

As vantagens do uso de filmes finos para revestir superfícies de materiais residem, basicamente, no fato da parte superficial do material revestido adquirir qualidades especiais, que modificam e otimizam as propriedades da superfície deste como um todo. Propriedades como dureza e adesão de filmes finos são constantemente avaliadas em relação à proteção para um material base sujeito a esforços mecânicos envolvendo desgastes. A espessura desses filmes, normalmente, vai desde poucos Angstroms (10^{-10} m) até alguns micrometros (10^{-6} m)⁴².

A Figura 23, mostra uma micrografia de um filme fino de TiAlN depositado sobre carbeto de tungstênio.

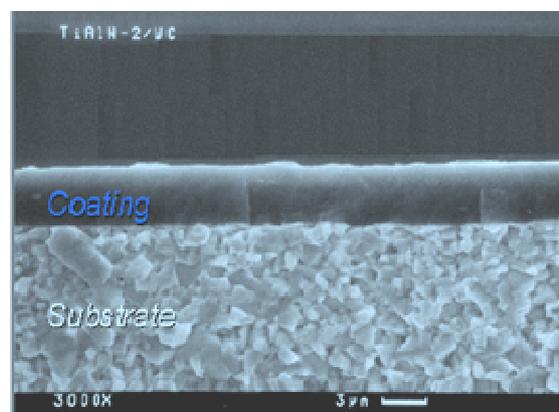


Figura 23 - Micrografia feita em microscópio eletrônico de varredura mostrando um filme fino TiAlN sobre um substrato de carbeto de tungstênio⁴³

Os processos para obtenção de revestimentos superficiais podem ser realizados através da técnica PAPVD (Plasma Assisted Physical Vapor Deposition) e divididos principalmente em PVD (Physical Vapour Deposition) e CVD (Chemical Vapour Deposition). O PVD opera por deposição física de vapor, enquanto o CVD trata da deposição química de vapor¹⁰. Conforme referencia Tschiptschin¹², os recobrimentos PVD são mais finos que os de CVD, com espessuras que variam entre 3 e 8 µm. A Figura 24 mostra um quadro comparativo conforme as técnicas de tratamentos superficiais correlacionando temperatura do revestimento (°C) e espessura (µm).

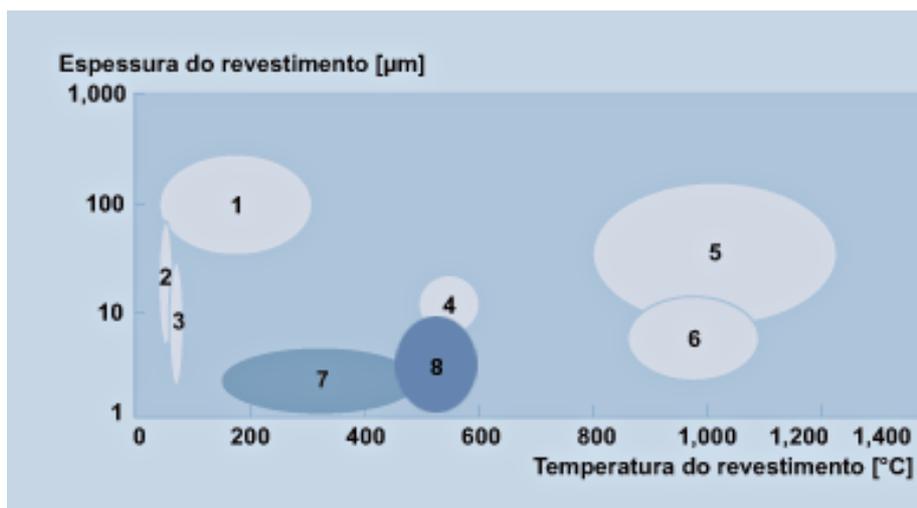


Figura 24 - Tratamentos superficiais⁴⁴

Legenda:

- 1- Pulverização por plasma;
- 2- Deposição eletrolítica e química;
- 3- Fosfatação;
- 4- Nitretação (camada branca);
- 5- Boronização;
- 6- CVD;
- 7- PVD, PACVD

2.6.1 - Revestimentos duros produzidos por PAPVD

Métodos via PVD podem ser assistidos por plasma para melhorar a superfície do substrato para posterior deposição de filmes finos, obtendo-se uma melhora significativa em relação à homogeneidade e aderência do revestimento, configurando o processo conhecido como PAPVD (Deposição Física de Vapores assistida por plasma)⁴⁵.

O processamento PVD (Deposição física em fase de vapor) é feito em uma atmosfera com composição de gases controlada a temperaturas que variam na ordem de 150 e 500°C^{12,46,47}. Este foi o processo de tratamento utilizado no trabalho.

O material de revestimento sólido de alta pureza (metais como titânio, cromo e alumínio) pode ser evaporado pelo calor ou pelo bombardeamento de íons

(pulverização catódica). Ao mesmo tempo, é introduzido um gás reativo (por exemplo, nitrogênio ou um gás que contenha carbono), formando um composto com o vapor metálico que se deposita nas ferramentas ou nos componentes na forma de um revestimento fino e altamente aderente⁴⁴. Para atingir uma espessura de revestimento uniforme, as peças devem girar várias vezes a uma velocidade constante. As propriedades do revestimento como: dureza, estrutura, resistência química, resistência à temperatura e adesão podem ser controladas com rigor⁴⁵.

Os revestimentos superficiais obtidos pelo método de PVD possuem apenas alguns milésimos de milímetro de espessura, mas são mais duros que o aço; estes são revestimentos extremamente resistentes ao desgaste e quimicamente inertes.

As espessuras típicas desses revestimentos, que podem ser reproduzidas em linhas de produção em massa, variam entre 0,5 μm e 4 μm . As arestas afiadas, os acabamentos de superfície texturizados ou acabamentos polidos, bem como as tolerâncias mínimas de produção mantêm-se iguais. Assim, não é necessário nenhum trabalho de acabamento e o revestimento pode ser feito como etapa final da produção (Figura 25)⁴⁴.

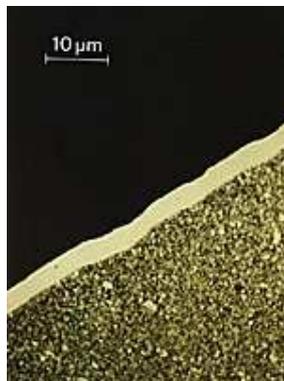


Figura 25 - Revestimento superficial⁴⁴

2.6.2 - Descrição e considerações sobre revestimentos produzidos

2.6.2.1 - Revestimento superficial “AlCrN”

Sua composição consiste de nitreto de cromo e alumínio (AlCrN). Estes revestimentos apresentam geralmente um tipo de estrutura cúbica que resulta em valores máximos de dureza, de resistência ao desgaste, de resistência à oxidação e de tensão de compressão²⁷. Tem sido relatado por trabalhos recentes que a dureza, a resistência à

oxidação e as propriedades tribológicas melhoram com o aumento do teor de Al até 70-75% nos revestimentos de AlCrN, enquanto a estrutura cúbica de face centrada (CFC) é predominante⁴⁸. Para maiores teores de alumínio, a estrutura hcb começa a se formar, desta forma há uma considerável redução da resistência à oxidação. A sua notável resistência termo-química permite o corte a seco e o desempenho aperfeiçoado de componentes sujeitos a esforços elevados. Esse revestimento é aplicado para substratos de aço rápido e metal duro. A alta dureza do revestimento permite uma surpreendente proteção contra o desgaste abrasivo e erosivo⁴⁹.

2.6.2.2 - Revestimento superficial de “AlCr”

Revestimento a base de cromo-alumínio, conhecido comercialmente como hélica, é um revestimento multicamadas. É excelente para níveis de resistência à oxidação e dureza a quente que nunca haviam sido antes atingidos. Estas propriedades conferem a este revestimento uma incomparável resistência ao desgaste, tanto em condições normais como sob esforços mecânicos elevados. Com esse revestimento têm-se maior resistência à abrasão, menor tendência à adesão, grande tenacidade e baixa rugosidade da sua superfície, o que permite também aumentar claramente o rendimento das ferramentas^{44,47}. Esse revestimento pode ser aplicado em substratos de aço rápido e também em metal duro. Possui a capacidade de evitar lascamentos e trincas do conjunto matriz/filme.

2.6.2.3 - Revestimento superficial de “TiAlN”

Segundo Bujak⁵⁰ citado por Tendardini⁴², (TiAl)N é um dos filmes finos mais utilizados atualmente frente a aplicações contra desgaste mecânico, corrosão e oxidação. A principal vantagem do TiAlN é a sua característica de formar um filme protetivo extremamente denso e com alta adesão de Al_2O_3 em sua superfície quando é aquecida, aumentando a resistência à difusão e à oxidação do material do revestimento na peça. Algumas propriedades deste material estão fortemente relacionadas à razão Ti/Al presente no filme fino. Por exemplo, até 55% de alumínio presente no filme fino, o (Ti,Al)N apresenta a estrutura cristalina típica do nitreto de titânio (TiN), a qual é uma estrutura cúbica de face centrada (CFC); acima deste valor, o revestimento muda sua

estrutura cristalina para hexagonal (WURSITE), fase característica do nitreto de alumínio (AlN), modificando significativamente algumas propriedades como dureza, resistência mecânica e à corrosão^{42, 51}.

2.6.3 - Influência dos tratamentos superficiais

Podemos observar que, segundo a Tabela 3, os tratamentos superficiais incrementam aos materiais características que possibilitam uma maior resistência ao desgaste, com o aumento da dureza superficial e a diminuição do coeficiente de atrito.

Tabela 3 - Características dos revestimentos superficiais aplicados nas pastilhas^(44,47)

Material dos revestimentos	Dureza (HV 0,05)	Coeficiente de atrito (no aço seco)
AlCrN	3.200	0,35
AlCr_TiSiN	3.000	0,25
TiAlN	3.400	0,30 – 0,35
WC/ Co	2.100	----

3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A metodologia utilizada para realização desse trabalho seguiu o fluxograma da Figura 26.

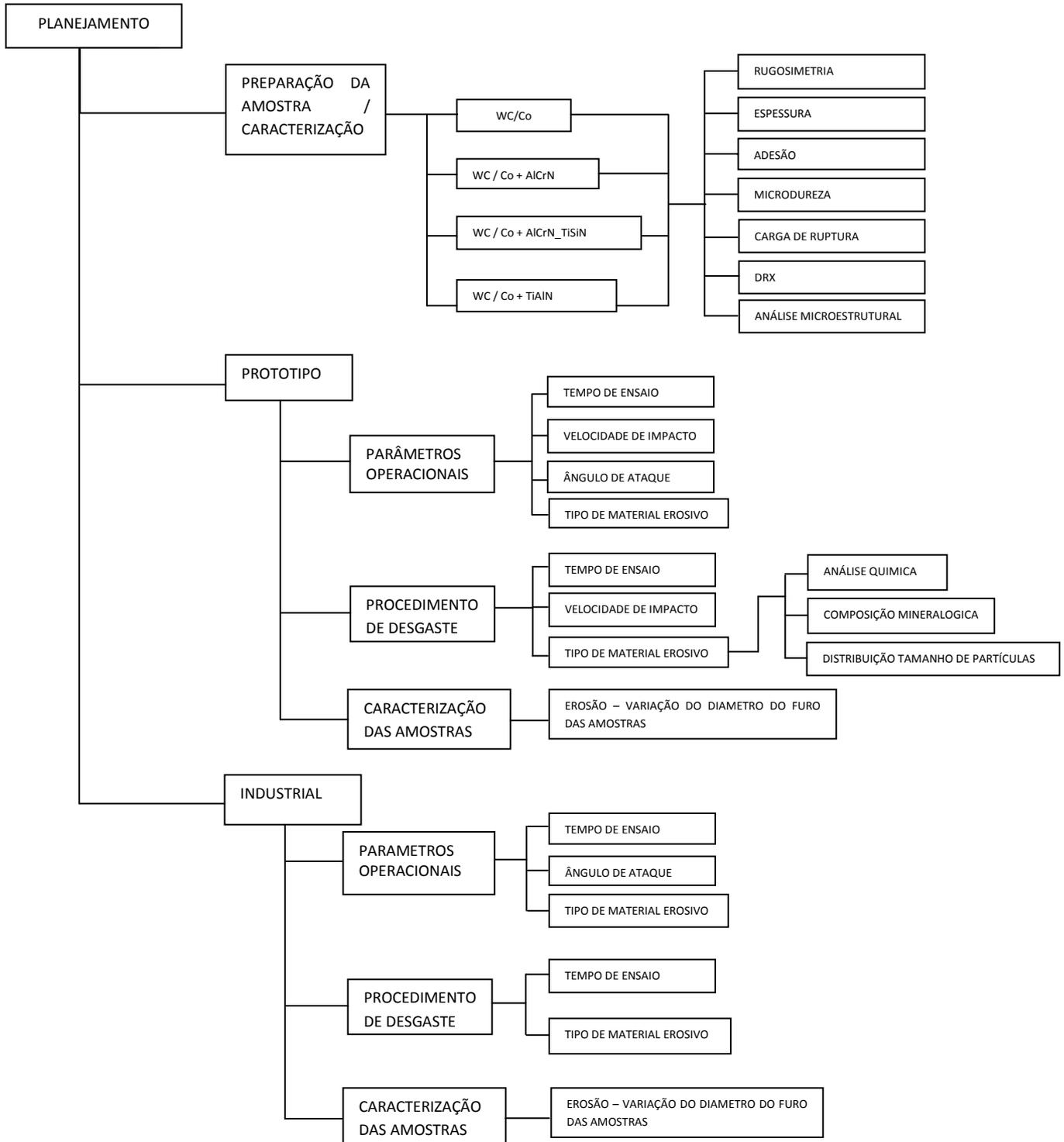


Figura 26 - Fluxograma da metodologia utilizada para realização deste trabalho.

O procedimento experimental foi dividido em três etapas.

A primeira etapa consistiu na preparação das amostras em relação aos tratamentos superficiais e suas respectivas caracterizações. Na seqüência, o procedimento experimental foi realizado em ambiente laboratorial e posteriormente em ambiente industrial.

No experimento laboratorial foi elaborado um protótipo para analisar o comportamento de desgaste dos orifícios das pastilhas sem tratamento e com novos tratamentos. Foram selecionadas quatro pastilhas sem tratamento (WC/Co) do fornecedor “A” e duas pastilhas de cada tratamento diferente produzidos pela empresa OERLIKON BALZERS, sendo: TiAlN, AlCrN e AlCrN_TiSiN.

Para a simulação de pulverização, foi efetuada uma moagem de formulação com 90% de feldspato FA-10 e 10% de caulim, sendo o conteúdo de sólidos de 65%, com um resíduo médio entre 8 e 10%. Para realização do ensaio de resíduo, utilizou-se uma peneira com malha 325. O resíduo estabelecido foi alto para se obter resultados significativos em poucas horas de pulverização.

O bombeamento foi executado com uma bomba pneumática, com pressão de bombeamento média de 0,45 MPa (4,5 kgf/cm²). A vazão do líquido foi de 74 mL/s e tempo de bombeamento foi estipulado em 12 h por ocasionar desgaste significativo, realizando-se medições de diâmetro interno e massa de 4 em 4 h.

O procedimento industrial foi realizado em duas etapas, ou seja, industrial A e B. No industrial “A” foi utilizado o substrato do fornecedor “A”, e no industrial “B” pastilhas do fornecedor “B”.

Para o procedimento industrial A, foram selecionadas seis pastilhas furadas, as quais quatro possuíam tratamentos superficiais (sendo duas AlCrN e duas TiAlN) e duas sem tratamentos superficiais (WC/Co). Todas foram medidas, no início e no término da pulverização, pelo método de análise digital de imagens, que consiste basicamente em digitalizar o objeto e com um programa adequado para medir a quantidade de pixels do orifício da pastilha, obtendo-se uma precisão de centésimos de milímetros.

No industrial B realizou-se o ensaio de desgaste da pastilha furada em função do tempo. Desta maneira foram selecionadas 15 amostras, ou seja, 5 amostras de WC/Co com recobrimento de AlCrN e 10 amostras de WC/Co sem recobrimento.

Essas pastilhas foram colocadas em um spray dryer industrial que processa massa de porcelanato, a qual é a mais erosiva por conter maior percentual de materiais rochosos (30 a 40%). As pastilhas foram submetidas ao desgaste por cinco dias.

3.1 - Planejamento - Produção dos revestimentos (preparação das amostras)

O tratamento superficial aplicado às pastilhas furadas foi realizado na empresa OERLIKON Balzers Coating. Os substratos de WC-Co receberam os seguintes recobrimentos:

- AlCrN
- AlCrN_TiSiN
- TiAlN

Os recobrimentos foram realizados através da técnica de PAPVD conforme procedimento descrito:

- Recebimento e verificação da superfície visualmente para defeitos;
- Limpeza para remoção de resíduos orgânicos;
- Micro jateamento com óxido de alumínio 500 mesh;
- Montagem no carrossel e preparação da carga;
- Revestimento por PAPVD;
- Desmontagem e análise visual do revestimento;
- Aprovação do processo de revestimento por adesão e espessura de camada da carga.

3.1.1 - Descrição das técnicas de caracterização das amostras

3.1.1.1 - Rugosidade

As medições de rugosidade superficial das amostras foram realizadas por meio de um rugosímetro marca Mitutoyo SurfTest – 211. A distância percorrida pelo apalpador foi de 0,25 mm. Foram realizados dois grupos de medidas de cada amostra,

totalizando 6 medidas de cada grupo, obtendo-se rugosidade média (Ra) e amplitude média (Rz), com o objetivo de investigar a alteração da rugosidade superficial das amostras tratadas e sem tratamento.

3.1.1.2 - Espessura de camada de revestimento

Para determinar a espessura de camada do revestimento, utilizou-se o ensaio de calotest, o qual é um método bastante simples e segue a norma VDI 3198 (*Verein Deutscher Ingenieure*). O equipamento possui uma esfera de aço envolvida com uma suspensão abrasiva de diamante (tamanho da suspensão de 0,2 µm) a uma rotação definida. A amostra é colocada em um suporte ficando de forma estática. A mesma recebe desgaste abrasivo através do movimento da esfera no período de 1 min., ou seja, até ocorrer a remoção do filme. O desgaste tem a forma de uma calota conforme a Figura 27.

A espessura é calculada pela relação geométrica (Equação 3) entre as dimensões da cratera e o diâmetro da esfera (Figura 27).

$$E = \sqrt{\left(\frac{D}{2}\right)^2 - \left(\frac{d_2}{2}\right)^2} - \sqrt{\left(\frac{D}{2}\right)^2 - \left(\frac{d_1}{2}\right)^2} \quad \text{Equação 3}$$

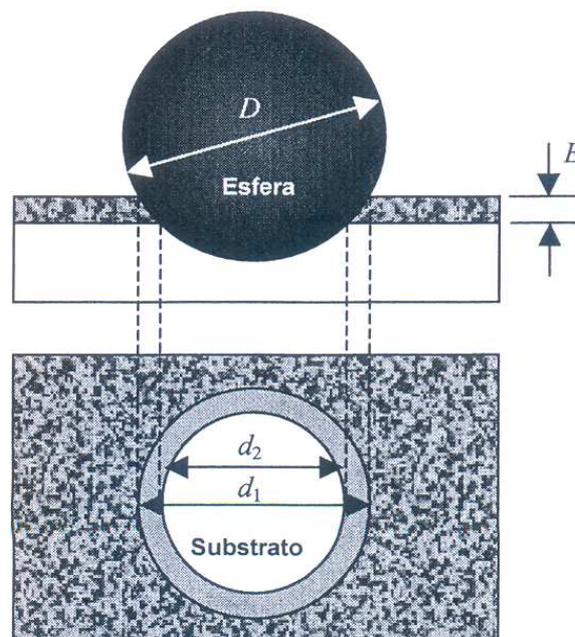


Figura 27 - Representação esquemática de amostra revestida, (E) espessura de revestimento, (d₁) diâmetro externo da cratera, (d₂) diâmetro interno da cratera e (D) diâmetro da esfera.²⁷

3.1.1.3 - Qualidade da adesão

Para verificação da qualidade da adesão do revestimento que está depositado sobre determinada ferramenta, utiliza-se um durômetro convencional e faz-se a medição da dureza Rockwell “A” quando o substrato é em metal duro, ou seja, indentador de diamante com geometria específica e aplicação de uma carga de 60 kgf sobre a superfície da ferramenta revestida⁵².

Realizou-se indentações na superfície das amostras de WC-Co + TiAlN, WC-Co + AlCrN e WC-Co + AlCrN_TiSiN e analisou-se se houve formação de trincas ao redor da indentação com auxílio de um microscópio óptico com aproximação requerida. A qualidade da adesão do revestimento ao substrato é verificada através da escala de classificação da norma alemã VDI 3198 (Figura 28), ou seja, de HF1 até HF4 a qualidade da adesão é considerada aprovada e com boa qualidade, padrões HF5 e HF6 a adesão do filme ao substrato não são de boa qualidade.

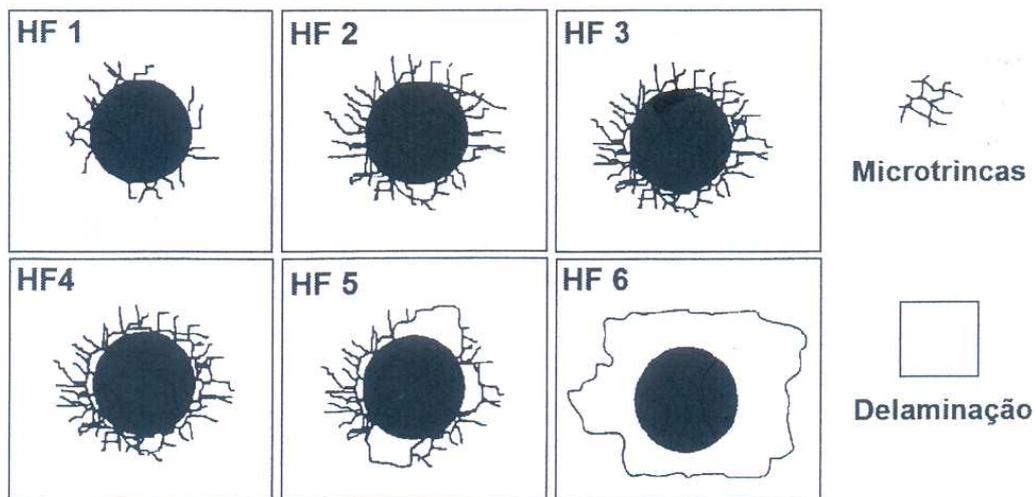


Figura 28 - Padrões comparativos utilizados para verificar a qualidade da adesão de revestimentos (VDI3198)⁴⁶.

3.1.1.4 - Microdureza

Indentações Vickers com cargas de 0,1 kgf (~1 N) com período de 10 s para cada indentação foram realizadas nas superfícies das pastilhas furadas sem recobrimento e com recobrimento através de um durômetro Vickers da marca Future-tech FM-700. Este possui um penetrador padronizado que é uma pirâmide de diamante de base

quadrada com ângulo de 136° entre faces opostas, e a forma da impressão é a de um losango regular (Figura 29). Através de um microscópio com aumento de 1000 X acoplado ao durômetro, foi possível verificar as medidas das duas diagonais (d1 e d2) da indentação. O método de medição de microdureza através do durômetro implicou na média das duas medidas diagonais e, respectivamente, na carga imposta em cada amostra conforme a Equação 4 e a Figura 29⁵³. Realizou-se 6 indentações para cada amostra com o intuito de demonstrar o desvio padrão e média aritmética. Este ensaio é aplicado especialmente para materiais muito duros, ou corpos de provas muito finos.

$$HV = \frac{0,102 \times 2 \times P \times \text{sen}(\theta/2)}{d^2} = 0,189 \times \frac{P}{d^2} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

P = carga (N);

d = comprimento da diagonal da impressão (mm) e $\theta = 136^\circ$

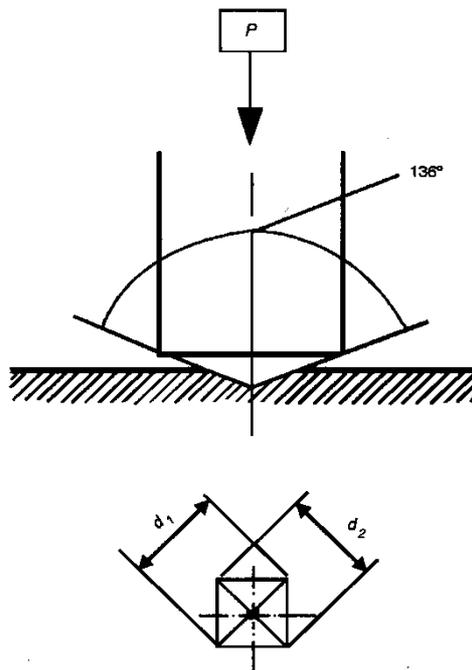


Figura 29 - Esquema representativo de aplicação do método Vickers⁵³

3.1.1.5 - Carga de ruptura

Para determinação da carga de ruptura dos revestimentos foi utilizado o modelo de análise proposto por Nolan⁵⁴ com indentações “Vickers” em várias cargas.

Portanto, realizou-se diversas indentações “Vickers” na superfície plana das amostras tratadas com várias cargas (1, 5, 10, 20, 30 e 40 kgf) para determinação estimativa da carga de ruptura dos filmes em combinação com o substrato⁹. Através do microscópio óptico com aproximação requerida, foi identificada a carga com a qual as amostras iniciavam sua ruptura na superfície, ou seja, o modo de falha / delaminação do filme de cada amostra em relação ao substrato.

3.1.1.6 - Difração de raios X

As amostras foram analisadas no equipamento Philips X-PERT MPD. A radiação usada foi de Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e passo $0,05^\circ$. Os difratogramas foram registrados no intervalo de $5^\circ < 2\theta > 100^\circ$. Foram identificadas as fases presentes na amostras de WC-Co do fornecedor “A” e “B” sem tratamento, e nas amostras de WC-Co com diferentes recobrimentos (AlCrN, AlCrN-TiSiN e TiAlN). Em relação às amostras de WC-Co sem tratamento de diferentes fornecedores, analisou-se também a intensidade relativa entre os picos majoritários das fases formadas de WC.

3.1.1.7 - Análise microestrutural

Para realização da análise microestrutural das amostras, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV), do fabricante PHILIPS modelo XL 30. Analisou-se também de forma qualitativa a composição química dos substratos e filmes por espectros de energia dispersiva (EDS). As amostras tratadas foram cortadas e fraturadas na secção transversal da superfície com o intuito de verificar o substrato e a camada do filme, sendo que para as amostras não tratadas (fornecedor A e B), verificou-se apenas a microestrutura superficial.

3.2 - Planejamento - Protótipo (parâmetros operacionais)

3.2.1 - Tipo de material erosivo - matérias-primas utilizadas

Para determinar o tipo de material erosivo, foi realizada consulta nos atomizadores industriais da Eliane S.A Revestimentos Cerâmicos - Unidade II, e verificou-se que a massa de porcelanato é a que provoca maior erosividade nos bicos

atomizadores. A formulação dessa massa é constituída de argila (argilomineral + quartzo), talco, feldspato, caulim e filito⁴, escolhida para os testes industriais.

Para os testes laboratoriais, foram selecionadas as matérias-primas de maior dureza, pois em principio promovem maior erosão. A seleção foi realizada com o auxílio da escala de mohs, que quantifica o grau de dureza dos minerais⁵⁵. Na sequência, as matérias-primas selecionadas foram: Feldspato Sódico (Albita) que possuem dureza 6, Caulim que possui dureza de 6-6,5 e Filito que possui dureza de 7 mohs. Foram realizadas suspensões cerâmicas para cada matéria-prima selecionada com o intuito de detectar qual provocaria maior desgaste nos bicos atomizadores.

A matéria-prima que provocou o maior desgaste erosivo foi um feldspato comercial “FA-10” da MARC Minerais Industriais. Portanto, esse foi o material erodente utilizado no ensaio laboratorial. A Tabela 4 apresenta a composição química do pó de feldspato, e a Tabela 5, apresenta a composição mineralógica dos minerais presentes no feldspato. Esses dados foram fornecidos pela MARC Minerais Industriais.

Tabela 4 - Composição química do feldspato FA-10

Composição	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P.F.
Quantidade (%)	69,8	13,3	0,1	0,3	3,4	1,6	6,6	1,2	3,7

Tabela 5 - Composições mineralógicas presentes no feldspato FA-10

Mineral	Quantidade	Fórmula química
Albita	59	NaAlSi ₃ O ₈
Quartzo	25	SiO ₂
Ortoclásio	7	KAlSi ₃ O ₈
Dolomita	8	CaMg(CO ₃) ₂
Acessórios	1	Fe ₂ O ₃ ; TiO ₂

3.2.1.1 - Distribuição de tamanho de partículas

Foi utilizado o método de difração a laser através do equipamento “COUTER” (LS Particle Size Analyzer) para determinar a distribuição de tamanho de

partículas do material erosivo. Esse ensaio foi realizado para o pó de feldspato e caulim contidos na suspensão cerâmica, a fim de verificar ao longo do tempo de pulverização (12 h) se houve alteração na distribuição do tamanho dos pós. A suspensão foi coletada a 0 h, e após, 12 h. A secagem foi realizada em um secador laboratorial com temperatura de 110°C até atingir 0 % de umidade. Desta forma os pós foram submetidos ao ensaio de difração a laser.

3.2.2 - Protótipo para ensaio de erosão

Foi desenvolvido um protótipo de pulverização (Figura 30) para reproduzir com precisão o sistema tribológico dos bicos pulverizadores dos atomizadores industriais. A intenção seria obter resultados de desgaste de pastilhas furadas proporcional ao desgaste fabril para maior confiabilidade dos resultados.

O protótipo conta com uma bomba com diafragma pneumático com pressão de saída de 4,5 kgf/cm². A principal diferença entre o sistema fabril e o protótipo é a massa. Enquanto nos atomizadores industriais a massa é processada em pó atomizado (secagem e granulação), no protótipo acontece um ciclo contínuo, onde a suspensão cerâmica após preparada é pressionada a passagem pelo bico pulverizador, onde há a formação de um leque sendo despejada em um tanque sob constante agitação, pois este possui um sistema formado por pás e um motor a fim de homogeneizar a barbotina evitando a sua decantação, e esta fica recirculando no protótipo por um tempo pré-determinado.

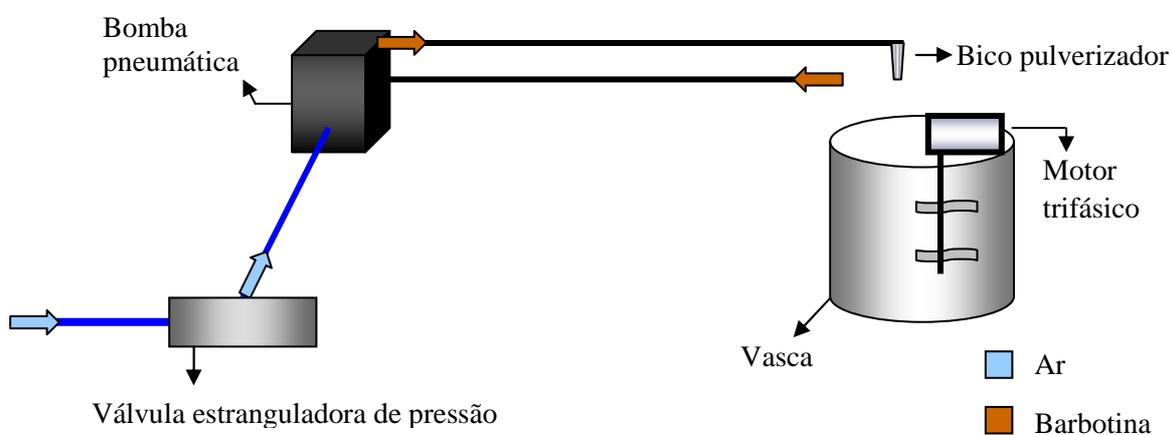


Figura 30 - Desenho esquemático do protótipo de pulverização.

3.2.3 - Protótipo - procedimento de desgaste

Foram realizados testes preliminares de erosão no protótipo com suspensões cerâmicas individuais, ou seja, suspensão cerâmica de feldspato, caulim e filito para verificar e determinar qual suspensão iria provocar maior erosão no bico pulverizador. Selecionou-se 4 pastilhas furadas de WC-Co para os testes de erosão, ou seja, uma pastilha para cada suspensão. A primeira pastilha em uso serviu apenas para calibrar o protótipo. A vazão do líquido foi de 74 mL/s. O tempo de bombeamento foi estipulado em 12 h por ocasionar desgaste significativo, realizando-se medições de diâmetro interno a cada 4 h. Estima-se que o ângulo de impacto da suspensão erodente no orifício da pastilha seja de 45° devido ao desgaste ocasionado ter forma de microcortes e microsulcamentos, conforme apresentado na Figura 18, p. 22. Após, verificou-se qual suspensão provocou maior erosão do orifício da pastilha contida no bico atomizador.

A suspensão de feldspato FA-10 (referência da Eliane S.A Revestimento. Cerâmicos) foi a que provocou maior erosão, portanto, foi utilizada para todos os ensaios no protótipo. Para os ensaios posteriores de pulverização foi efetuada uma moagem de formulação com 90% de feldspato FA-10 e 10% de caulim, com conteúdo de sólidos de 65% e um resíduo médio entre 8 e 10%. O resíduo estabelecido foi alto para se obter resultados significativos em poucas horas de pulverização.

Esta etapa compreendeu na identificação do melhor tratamento superficial. Para isso selecionou-se 4 pastilhas furadas de WC-Co sem tratamento juntamente com 2 pastilhas de WC-Co com revestimento superficial de AlCrN, 2 pastilhas de WC-Co com revestimento superficial de AlCr_TiSiN e 2 pastilhas com tratamento superficial de TiAlN. O tempo de bombeamento foi estipulado em 12 h por ocasionar desgaste significativo, realizando-se medições de diâmetro interno no intervalo de 2 h. Para a confecção dos gráficos foi realizado uma média do desgaste de pastilhas e depois comparados os resultados.

3.2.4 - Caracterização das amostras - ensaio de desgaste x medição do diâmetro (orifício) das pastilhas

Na etapa de análise das pastilhas furadas utilizadas no estudo realizado, partiu-se com a medição do diâmetro do orifício destas, comparando os resultados com o diâmetro inicial. Todas foram medidas, no início e no término da pulverização, pelo

método de análise digital de imagens, que consiste basicamente em digitalizar o objeto e com um programa de análise de imagens para medir a quantidade de pixels do diâmetro da pastilha, obtendo-se uma precisão de centésimos de milímetros. Para isto foi utilizado o software de análise de imagem - IMAGO.

Cada milímetro (mm) a 2400 ppp (resolução padrão utilizada no scanner devido à boa qualidade da imagem digital) equivale a 94,56 pixels. Desse modo, ao medir-se uma abertura, obtêm-se o valor em pixels. Efetuando uma conversão de unidades é possível obter o valor em milímetros.

As pastilhas foram marcadas conforme a Figura 31, para que em todas as digitalizações ela fosse fotografada na mesma posição devido ao desgaste da pastilha não ser uniforme, o que poderia mascarar o resultado do desgaste em alguns pontos da pastilha.

Para a melhor visualização das imagens das pastilhas, foi utilizado o centro do aparelho de scanner sendo que o uso nas periferias do aparelho acarretaria uma visão lateral das pastilhas dificultando a medição.

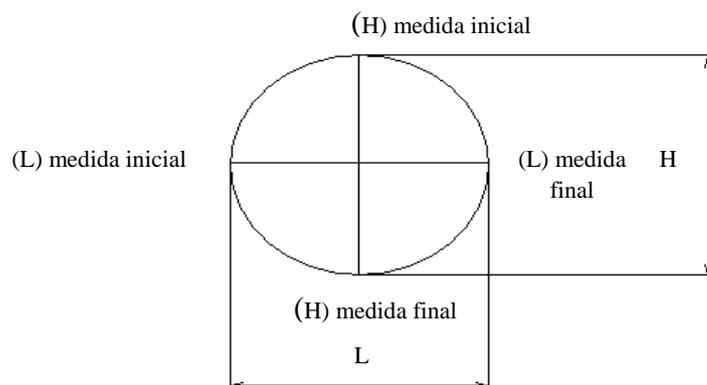


Figura 31 - Método de medição

3.3 - Planejamento industrial

O procedimento industrial foi realizado em duas etapas, ou seja, industrial A e B. No industrial A foi utilizado um substrato com diferentes propriedades em relação ao B.

3.3.1 - Industrial - parâmetros operacionais

O *spray dryer* em estudo é da marca *SACMI*, modelo *ATM 65*, tipo coroa (em média de 18 a 24 bicos pulverizadores). A capacidade de evaporação de água é de 6500 L/h, e, secagem de massa de 14.000 kg/h.

O tempo de ensaio de erosão sobre as pastilhas furadas foi estipulado em um período de 5 dias, ou seja, aproximadamente 120 h. Essas pastilhas foram colocadas em um *spray dryer* industrial que processa massa de porcelanato. A pressão de bombeamento foi de aproximadamente 30 kgf/cm² e a temperatura da suspensão cerâmica de 30°C.

3.3.2 - Industrial - procedimento de desgaste e medição do orifício da pastilha

Para o procedimento industrial “A” foram selecionadas 6 pastilhas furadas, as quais 4 possuíam tratamentos superficiais (sendo 2 AlCrN e 2 TiAlN) e 2 sem tratamentos superficiais (WC-Co). Todas foram medidas, no início e no término da pulverização, pelo método de análise digital de imagens que consiste basicamente em digitalizar o objeto e com um programa adequado para medir a quantidade de pixels do diâmetro da pastilha, obtendo-se uma precisão de centésimos de milímetros.

No industrial “B” realizou-se o ensaio de desgaste da pastilha furada em função do tempo, desta maneira foram selecionadas 15 amostras, ou seja, 5 amostras de WC-Co com recobrimento de AlCrN e 10 amostras de WC/Co sem recobrimento.

4 - RESULTADOS

4.1 - Rugosidade superficial

A Tabela 6 apresenta os resultados de rugosidade das amostras não revestidas (WC-Co) e das amostras com revestimentos (TiAlN, AlCrN_TiSiN e AlCrN). Os resultados demonstram que a média da rugosidade (Ra) das amostras não revestidas é menor em relação às amostras revestidas.

Quando se mede a rugosidade com parâmetro Rz, a média dos valores não possui a mesma característica, ou seja, a amostra revestida com AlCrN possui menor amplitude em relação à amostra não revestida e aos demais recobrimentos.

Porém a média de rugosidade (Ra) entre os revestimentos, aponta na sequência que o filme de AlCrN possui menor rugosidade.

Tabela 6 - Ra e Rz (μm): Rugosidade das amostras com e sem recobrimento.

Amostras	Ra	Rz	Média Ra	Média Rz	Média Ra total	Média Rz total	Desvio-padrão Ra	Desvio-padrão Rz
TiAlN 1	0,27	1,00	0,22	1,33	0,23	1,48	0,04	0,34
	0,22	1,40						
	0,17	1,60						
TiAlN 2	0,21	2,00	0,23	1,63	0,23	1,48	0,04	0,34
	0,21	1,60						
	0,28	1,30						
AlCrN_TiSiN 1	0,23	1,40	0,24	1,37	0,24	1,33	0,03	0,12
	0,23	1,50						
	0,26	1,20						
AlCrN_TiSiN 2	0,26	1,40	0,24	1,30	0,24	1,33	0,03	0,12
	0,27	1,30						
	0,19	1,20						
AlCrN 1	0,16	1,10	0,15	1,17	0,17	1,22	0,03	0,10
	0,15	1,20						
	0,15	1,20						
AlCrN 2	0,22	1,20	0,18	1,27	0,17	1,22	0,03	0,10
	0,16	1,40						
	0,17	1,20						
Não-revestida 1	0,09	1,40	0,09	1,37	0,09	1,37	0,00	0,10
	0,09	1,50						
	0,09	1,20						
Não-revestida 2	0,09	1,40	0,09	1,37	0,09	1,37	0,00	0,10
	0,09	1,40						
	0,09	1,30						

4.2 - Espessura de camada de revestimento

Com auxílio do microscópio e do software de análise de imagem “ANALYSIS docu”, verificou-se a distância da superfície do filme até ao substrato.

A Tabela 7 apresenta as espessuras dos diferentes revestimentos que foram testados no protótipo industrial e laboratorial.

Tabela 7 - Espessura dos revestimentos (cortesia - Oerlikon Balzers)

AMOSTRA	ESPESSURA (μm)
WC-Co (fornecedor A - laboratorial) + AlCrN	3,04
WC-Co (fornecedor A - laboratorial) + AlCrN/TiSiN	3,08
WC-Co (fornecedor A - laboratorial) + TiAlN	12,07
WC-Co (fornecedor A - Industrial A) + AlCrN	2,91
WC-Co (fornecedor A - Industrial A) + TiAlN	3,18
WC-Co (fornecedor B - Industrial B) + AlCrN	4,13

4.3 - Avaliação dos testes de adesão dos diferentes recobrimentos

Os resultados da qualidade de adesão através da técnica de indentação Rockwell-A e modo de avaliação da falha / delaminação conforme norma alemã VDI 3198 entre os substratos e os três recobrimentos empregados são apresentados nas Figuras 32, 33 e 34. Observa-se que o recobrimento TiAlN (Figura 32) não obteve qualidade de adesão, pois apresentou delaminação do filme em relação ao substrato, e pode ser classificado como HF5 conforme comparação com a norma. O recobrimento AlCrN_TiSiN (Figura 33) também não obteve qualidade de adesão, sendo classificado entre HF5 e HF6. No entanto, o recobrimento AlCrN (Figura 34) apresentou boa qualidade de adesão, desta maneira foi classificado como HF2. Essas amostras são para os substratos de WC-Co do fornecedor “A”.

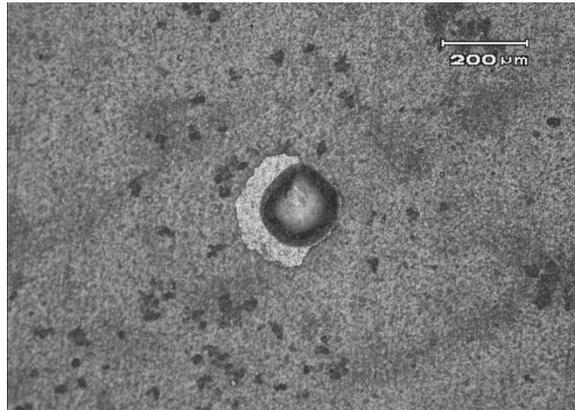


Figura 32 - Micrografias dos ensaios de Dureza Rockwell "A" (60 kgf) das amostras de WC/Co (fornecedor "A") com depósito de filmes finos de TiAlN

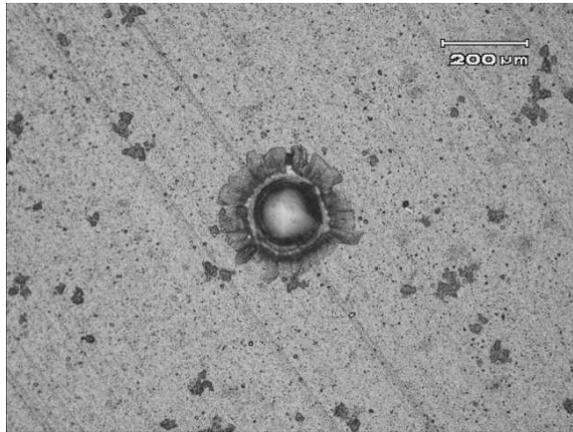


Figura 33 - Micrografias dos ensaios de Dureza Rockwell "A" (60 kgf) das amostras de WC/Co (fornecedor "A") com depósito de filmes finos de AlCrN_TiSiN



Figura 34 - Micrografias dos ensaios de Dureza Rockwell "A" (60 kgf) das amostras de WC/Co (fornecedor "A") com depósito de filmes finos de AlCrN

Adicionalmente foram realizados ensaios segundo a norma alemã VDI 3198 para verificar a qualidade de adesão do filme AlCrN em relação ao substrato de WC-Co do ensaio industrial “B” (fornecedor “B”). Observa-se na Figura 35 que não houve qualidade de adesão entre o filme e substrato. Conforme a norma, esta amostra foi classificada como HF5.

De acordo com as recomendações para se realizar a análise da qualidade da adesão de filmes finos em substratos de metal duro, pode-se afirmar que, para o caso das amostras estudadas, somente o substrato do fornecedor “A” com recobrimento de AlCrN possui boa qualidade de adesão, portanto, considera-se que o revestimento está adequadamente depositado.

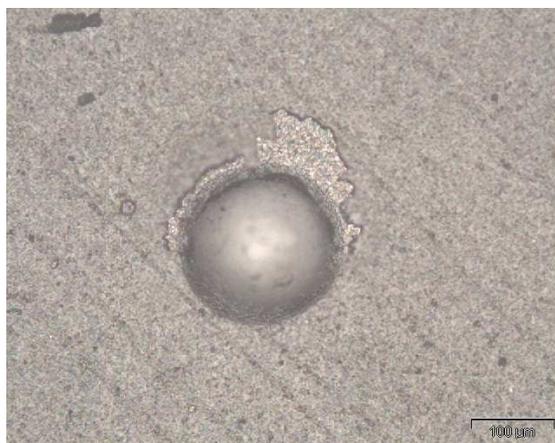


Figura 35 - Micrografias dos ensaios de Dureza Rockwell “A” (60 kgf) das amostras de WC/Co (fornecedor “B”) com depósito de filmes finos de AlCrN

4.4 - Microdureza

A Tabela 8 apresenta os resultados da microdureza obtidos através de indentações Vickers realizadas nas superfícies não tratadas e tratadas das pastilhas furadas de WC-Co com carga de 0,1 kg (~ 1N). As medidas de dureza superficial dos filmes apresentam similaridade em relação aos valores de referência (OERLIKON).

No entanto, estudos baseados em análises de elementos finitos de indentações de filmes finos de várias espessuras concluíram que a dureza verdadeira dos filmes pode ser obtida se a profundidade da indentações não exceder cerca de 30% da profundidade do filme⁵⁶. No caso dos revestimentos, os valores de dureza podem servir apenas como comparação com a referência, pois à profundidade das indentações

ultrapassaram 30% da espessura do filme. Portanto, para efeito de análise dos resultados de desempenho das pastilhas, será tomada como referência de dureza os valores informados pelo fabricante dos recobrimentos. No que se refere às microdurezas do substrato, verificou-se que não houve diferença significativa entre as amostras de WC-Co dos fabricantes “A” e “B”.

Tabela 8 - Medidas de microdureza

Amostra	Microdureza (HV)			
	OERLIKON	Medida (0,1 kgf)	Desvio Padrão	Erro Amostral
WC-Co (f. A)	2100	2015	114,6	120,2
WC-Co/AlCrN (f. A)	3200	3300	198,9	208,0
WC-Co/AlCrN_TiSiN (f. A)	3000	3121	126,9	133,2
WC-Co/TiAlN (f. A)	3400	3413	216,2	226,8
WC-Co (f. B)	2100	1993	130,3	136,7
WC-Co/AlCrN (f. B)	3200	3291	209,0	219,3

(f. A) fornecedor A (f. B) fornecedor B

4.5 - Carga de ruptura dos diferentes recobrimentos

Nas Figuras 36, 37 e 38 são apresentados os resultados das indentações “Vickers” para os três recobrimentos empregados. Observa-se que o recobrimento TiAlN (Figura 36) apresentou ruptura a uma carga de 5 kg ao passo que o revestimento AlCrN (Figura 37) apresentou ruptura a 10 kg, e o AlCrN_TiSiN (Figura 38) a 20 kg. Esses valores demonstraram que, na seqüência, os revestimentos de maior capacidade de sustentação de carga, foram AlCrN_TiSiN > AlCrN > TiAlN.

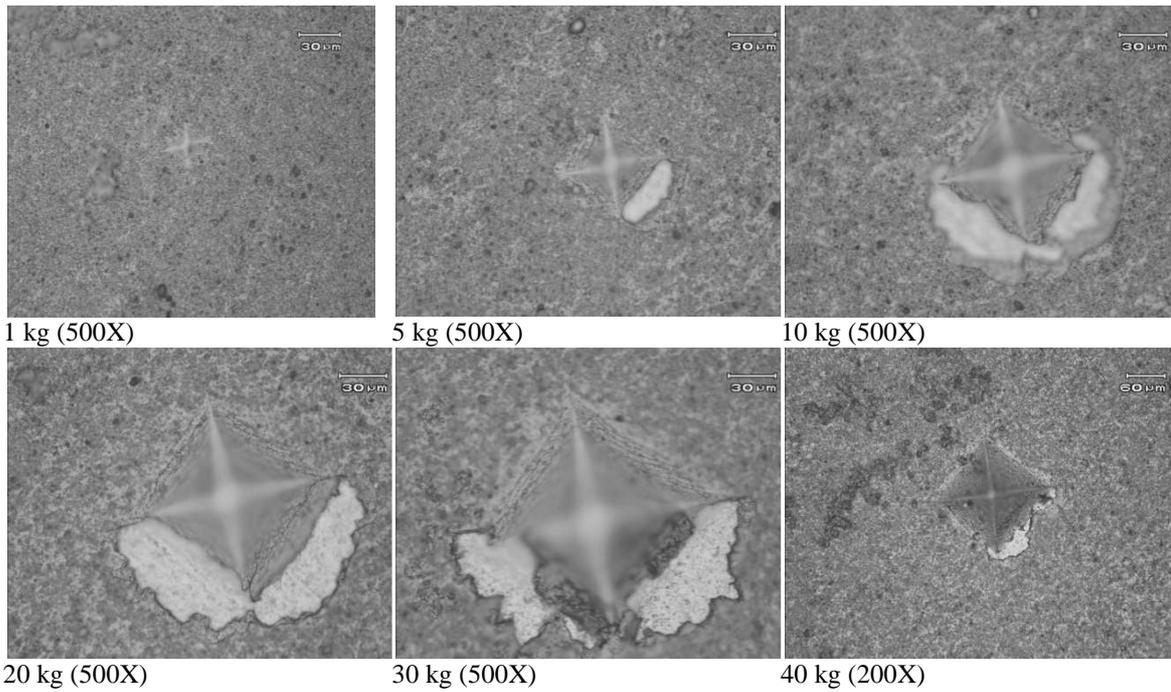


Figura 36 - Micrografias dos ensaios de Microdureza Vickers das amostras de WC/Co com depósito de filmes finos de TiAlN

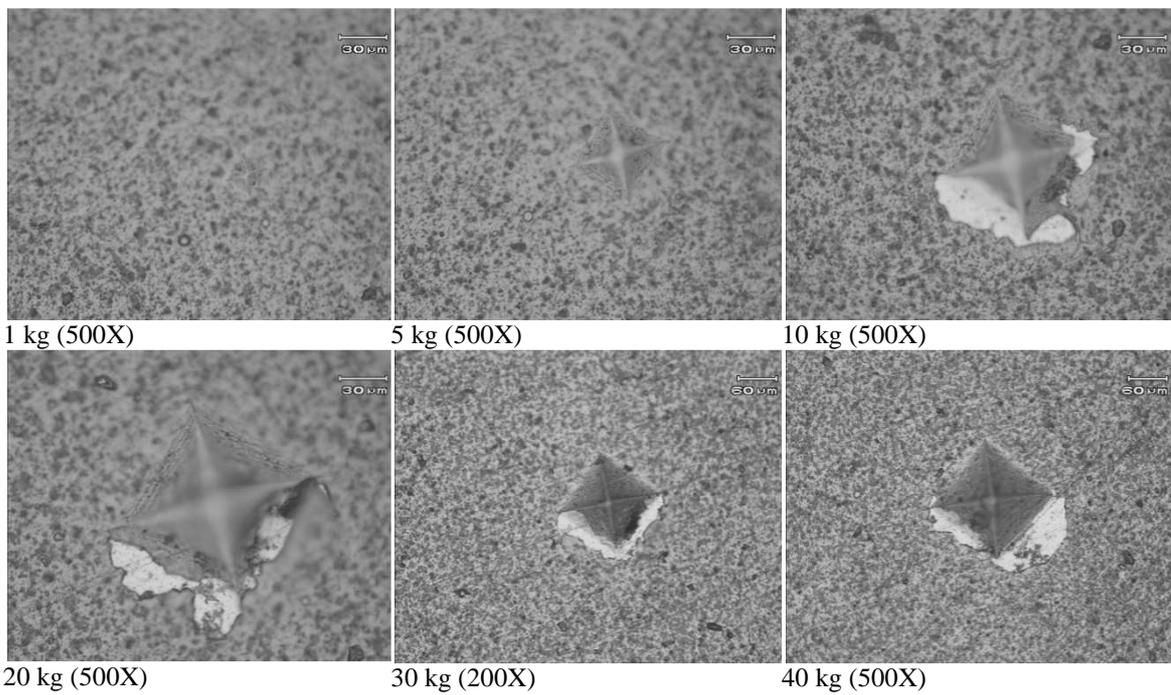


Figura 37 - Micrografias dos ensaios de Microdureza Vickers das amostras de WC/Co com depósito de filmes finos de AlCrN.

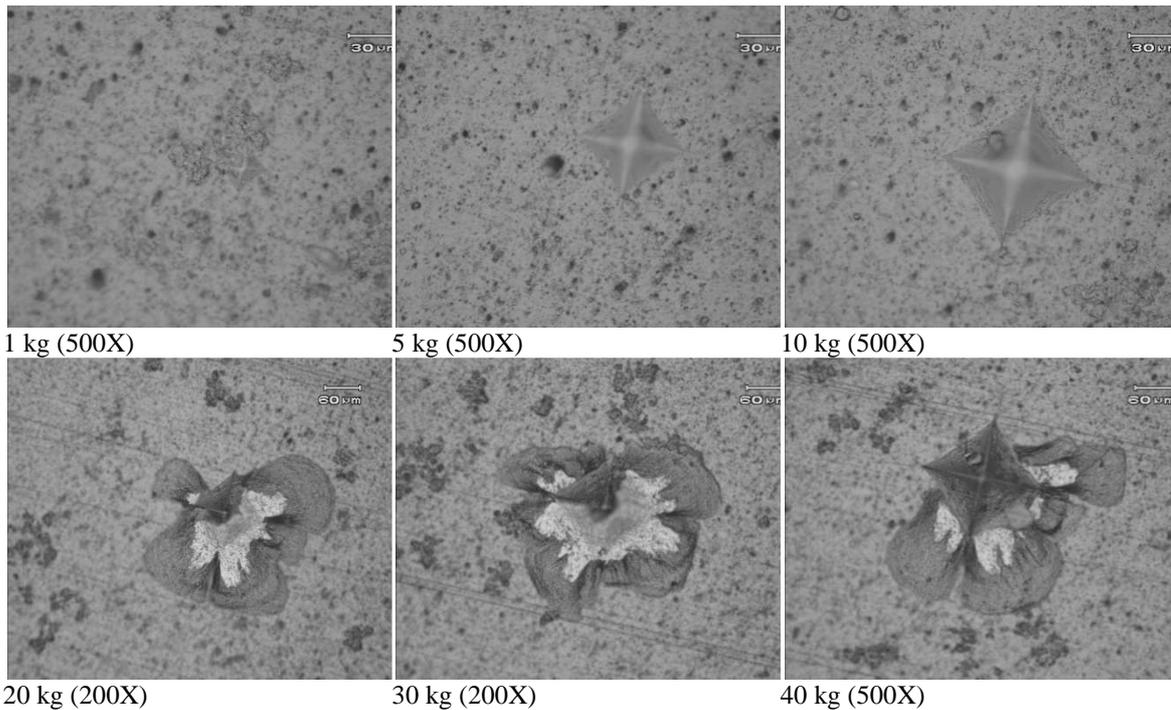


Figura 38 - Micrografias dos ensaios de Microdureza Vickers das amostras de WC/Co com depósito de filmes finos de AlCrN_TiSiN.

4.6 - Difração de Raios X (DRX)

Nas Figuras 39 e 40 estão representados os difratogramas dos dois substratos (A) e (B) utilizados no estudo. Os picos de WC(O) e Co(□) estão devidamente identificados. Comparando-se os dois substratos observa-se que existe uma diferença entre as intensidades dos picos majoritários de 2862 para o WC do substrato A e 2285 para o WC do substrato B, que corresponde à intensidade relativa de 0,79 (IR = 2285/2862).

A relação entre as intensidades dos picos majoritários de WC e Co de cada substrato foi de 92 para o substrato A e de 63 para o substrato B. Estes resultados demonstram que o substrato A possui mais fases duras (WC) em relação ao substrato B.

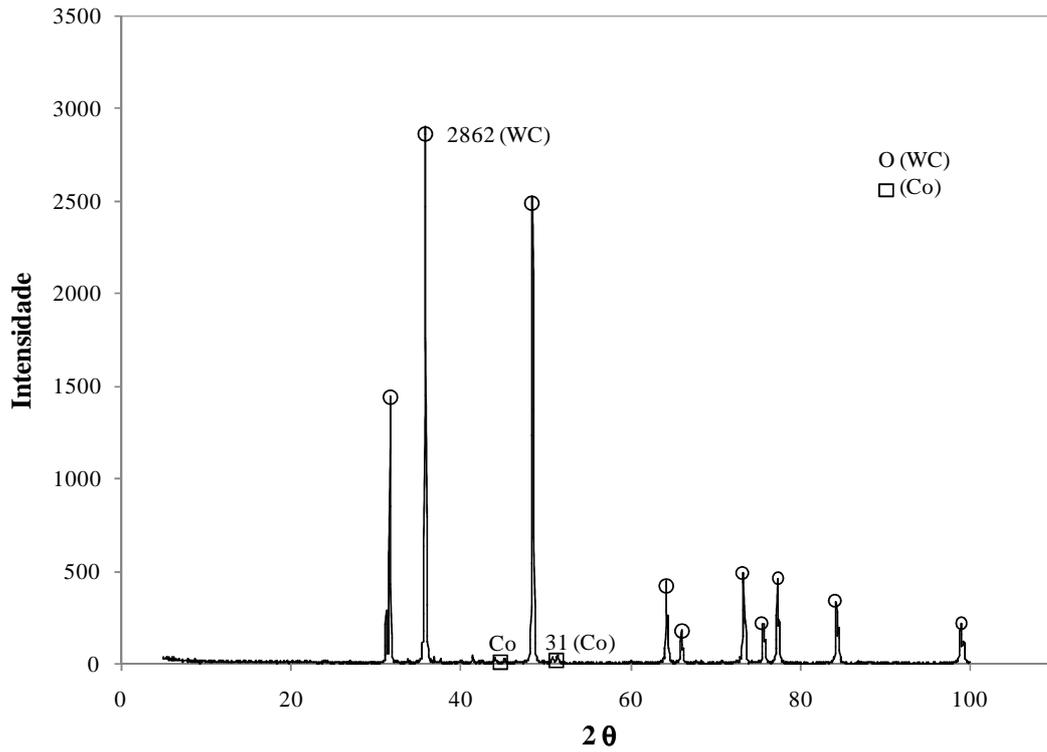


Figura 39 - Difratoogramas de raios X para a amostra "A" de WC(○) e Co(□) sem tratamento.

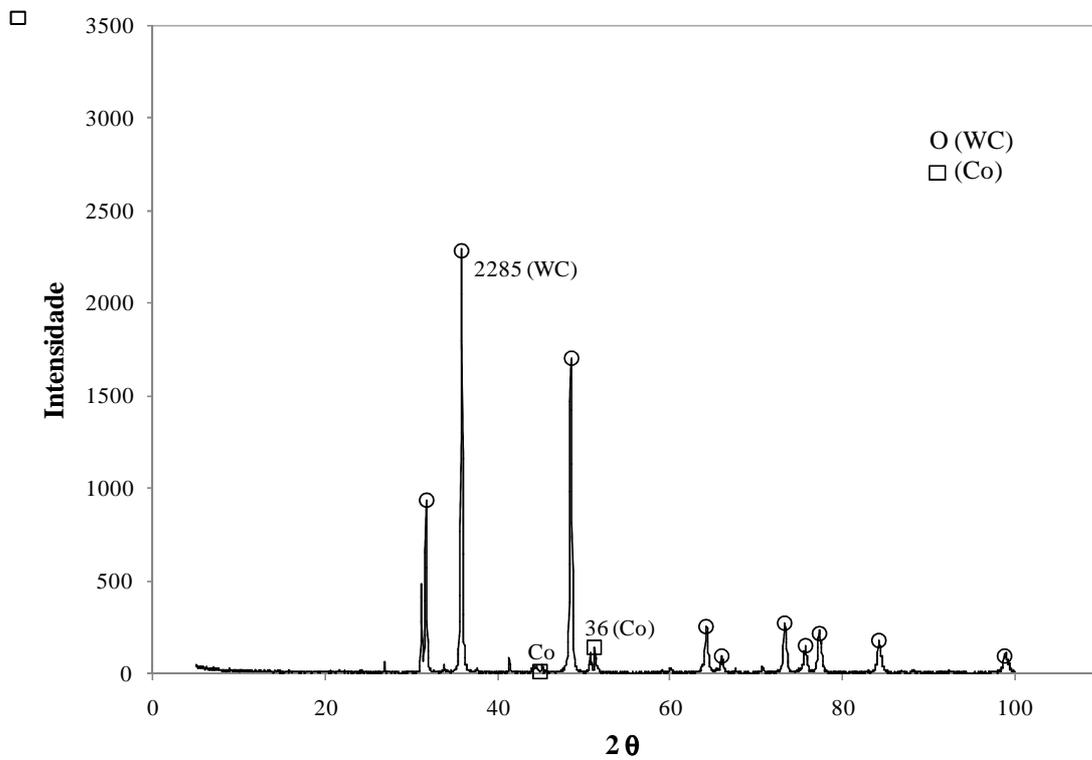


Figura 40 - Difratoogramas de raios X para a amostra "B" de WC(○) e Co(□) sem tratamento.

A Figura 41 representa os difratogramas dos substratos de WC(O) e Co(□) com tratamentos superficiais utilizados no estudo. Observa-se que os picos de WC(O)-Co(□), AlCrN(Δ), AlCrN-TiSiN(Δ - \diamond) e TiAlN(X) estão devidamente identificados.

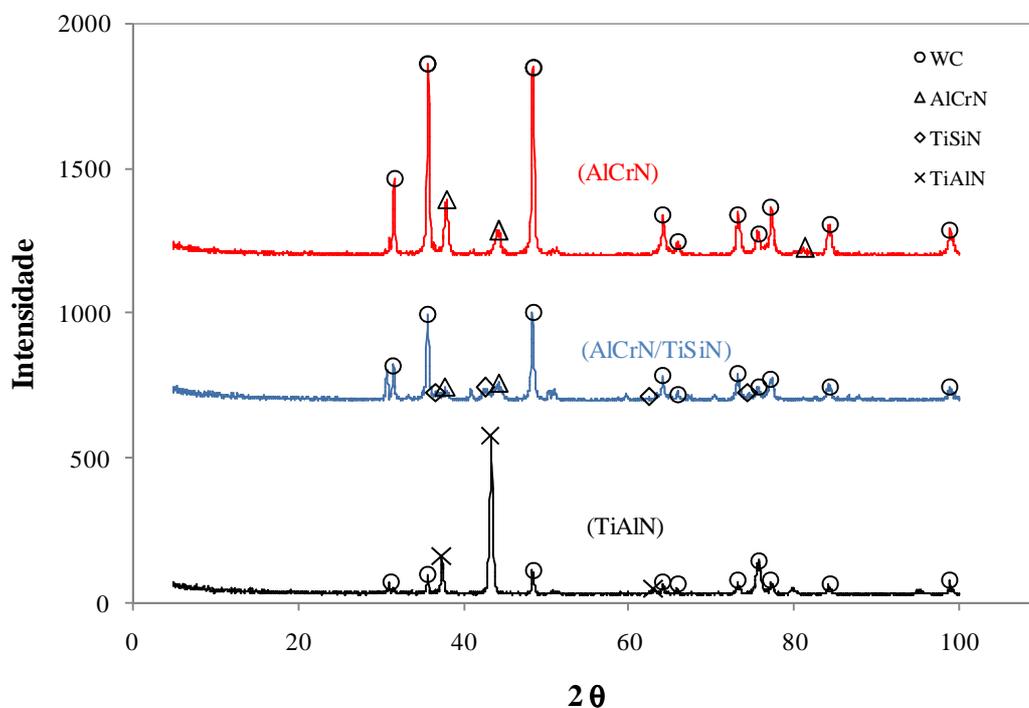


Figura 41 - Difratogramas de raios X das amostras de WC(O)-Co(□) com diferentes tratamentos superficiais (AlCrN(Δ), AlCrN-TiSiN(Δ - \diamond) e TiAlN(X)) .

4.7 - Análise microestrutural

Através do microscópio eletrônico de varredura (MEV), foi possível observar a microestrutura transversal das amostras tratadas e superficial das amostras não tratadas. Analisou-se de forma orientada a composição química dos filmes e dos substratos por espectros de energia dispersiva (EDS).

Em termos de microestrutura, o aspecto da superfície de fratura dos filmes (Figuras 42, 43 e 44) apresentam similaridade com aqueles observados na literatura^{42, 44, 57}.

As espessuras medidas de cada filme através do MEV foram compatíveis com aquelas medidas pelo caloteste (Tabela 7).

A composição dos filmes em termos de fração atômica (Tabela 9), observa-se mesma proporção atômica de alumínio e de cromo para o filme de AlCrN (Figura 42). Para o filme TiAlN (Figura 43), observa-se aproximadamente 2,5 vezes mais átomos de Ti em relação ao Al. Para o filme AlCrN_TiSiN (Figura 44), a proporção de átomos de Al e Cr são equivalentes, e a proporção de Ti apresenta 10 vezes mais átomos de Ti em relação aos átomos de Si.

Comparando o EDS com o DRX dos substratos do fornecedor “A” (Figura 45) e do fornecedor “B”(Figura 46), ambos os resultados demonstraram que a composição para o substrato “B” é mais rica em cobalto (Tabela 9). Analisando a microestrutura da superfície de ambos substratos, observa-se uma diferença significativa na textura. O substrato “A” apresenta características de maior rugosidade em relação ao fornecedor “B”, o que pode ter proporcionado uma melhor adesão do filme de AlCrN.

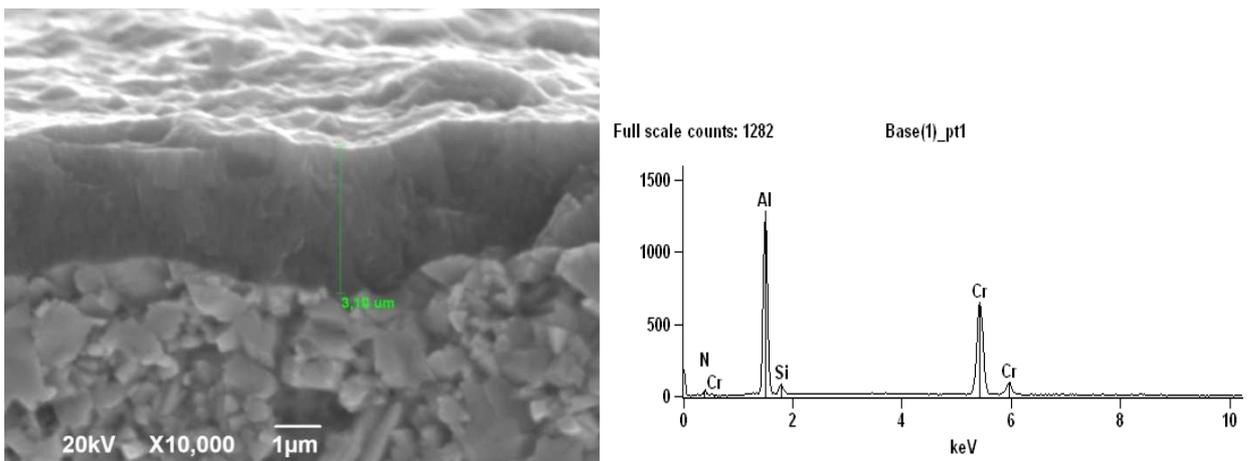


Figura 42 - Microestrutura da secção transversal da superfície de fratura da amostra de WC-Co com revestimento AlCrN e EDS do revestimento.

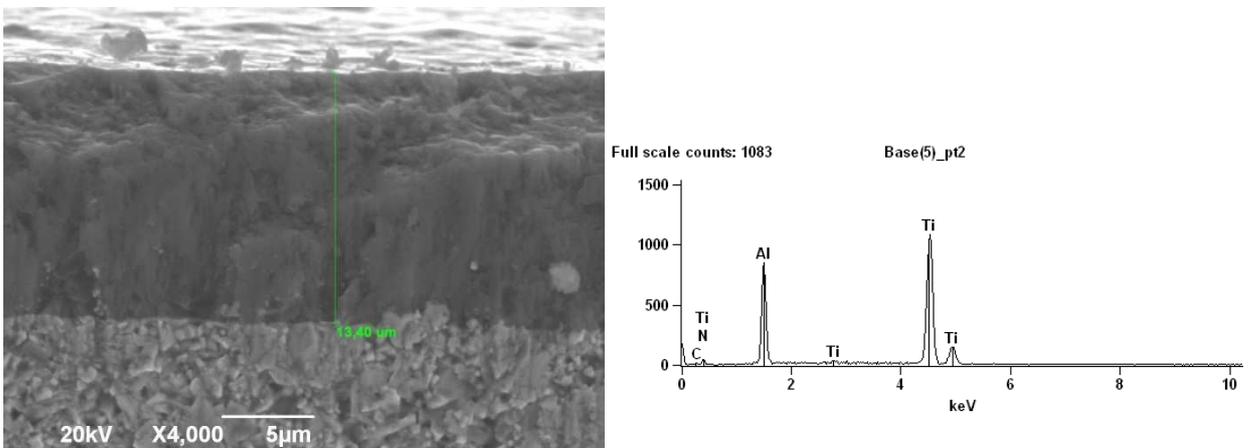


Figura 43 - Microestrutura da secção transversal da superfície de fratura da amostra de WC-Co com revestimento TiAlN e EDS do revestimento

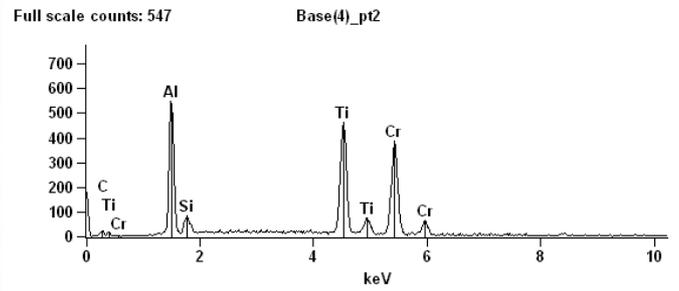
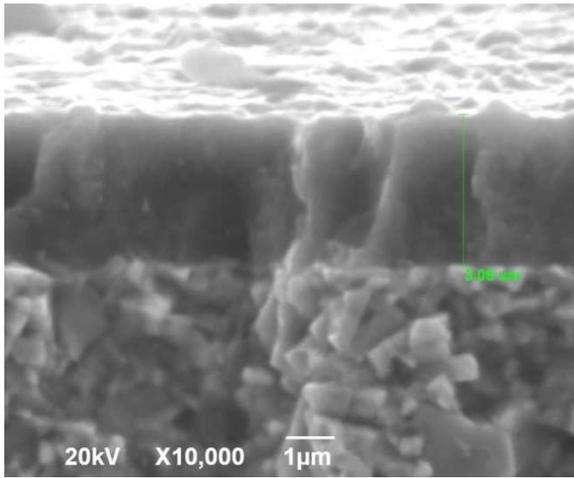


Figura 44 - Microestrutura da secção transversal da superfície de fratura da amostra de WC-Co com revestimento multicamada AlCrN_TiSiN e EDS do revestimento

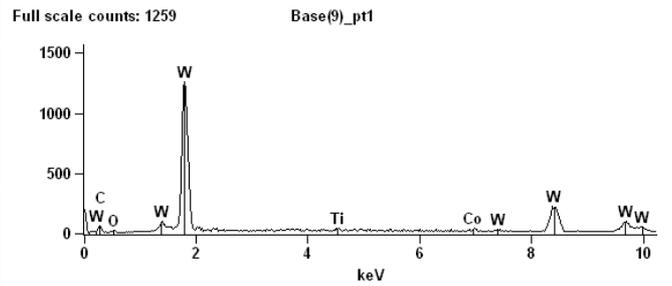
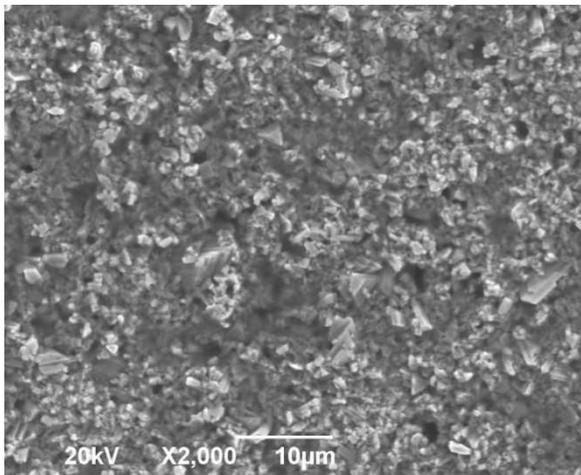


Figura 45 - Microestrutura da superfície e EDS da amostra de WC-Co do fornecedor “A”

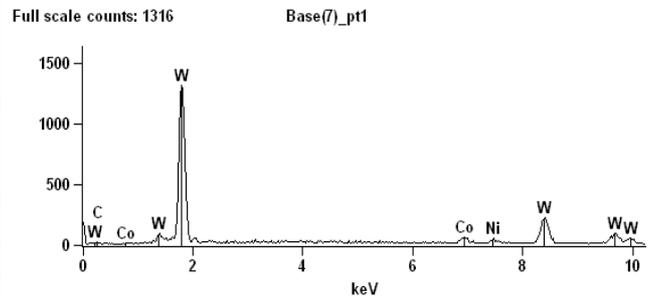
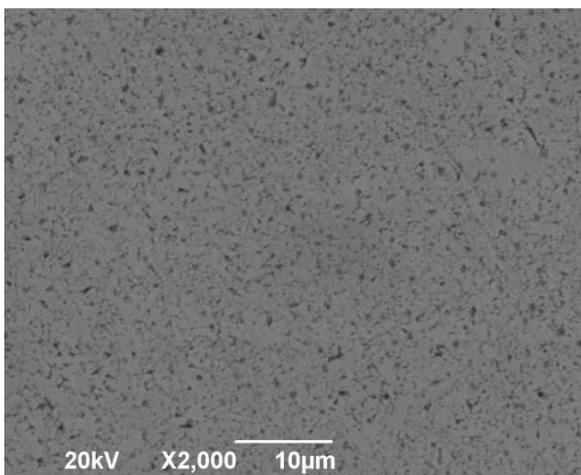


Figura 46 - Microestrutura da superfície e EDS da amostra de WC-Co do fornecedor “B”

Tabela 9 - Composição química dos filmes e substratos obtidos por EDS

Amostras	Composição Atômica (%)									
	C	N	Al	Si	Cr	Co	Ni	Ti	O	W
AlCrN		16,21	41,34		42,45					
TiAlN	13,98	12,95	21,76					51,31		
AlCrN_TiSiN	29,63		18,73	2,60	24,77			24,27		
WC-Co (f.A)	65,00					1,34		0,65	6,00	27,02
WC-Co (f.B)	43,82					6,53	2,95			46,70
Porcentagem em Peso (%)										
WC-Co (f.A)	13,11					1,32		0,52	1,61	83,43
WC-Co (f.B)	5,44					3,98	1,79			88,79

(f. A) fornecedor A (f. B) fornecedor B

4.8 - Avaliação dos resultados laboratoriais e industriais de desgaste da pastilha furada

4.8.1 - Avaliação dos resultados laboratoriais

A Figura 47 mostra o resultado da evolução do desgaste das pastilhas em função do tempo de pulverização. Observa-se que as pastilhas tratadas apresentaram os menores desgastes. Comparando os resultados entre as pastilhas, o menor desgaste foi para a pastilha tratada com o filme de AlCrN.

O tamanho do desgaste, correspondente à espessura do filme, está compreendido entre 6 a 10 μm . Observa-se que com 4 h de pulverização já se obtém desgaste desta magnitude. A partir deste ponto o desgaste medido é aquele correspondente ao do substrato. Para os filmes de AlCrN_TiSiN e TiAlN a taxa de desgaste após as primeiras 4 h de pulverização passa a ser similar àquela do substrato (taxa de desgaste do substrato de 5,8 $\mu\text{m}/\text{h}$). Este mesmo comportamento não foi

observado para o revestimento de AlCrN, que manteve uma taxa de desgaste constante ao longo do período de realização do ensaio.

Comparando a dureza e a adesão dos filmes com o resultado de desgaste observa-se que o revestimento mais duro (TiAlN) foi o que desgastou mais em função da má qualidade de adesão. O filme de menor dureza (AlCrN_TiSiN) e também de má qualidade de adesão apresentou um desempenho similar ao revestimento mais duro. Por sua vez, o revestimento de melhor resultado de erosividade (AlCrN) apresentou característica intermediária de dureza e boa qualidade de adesão .

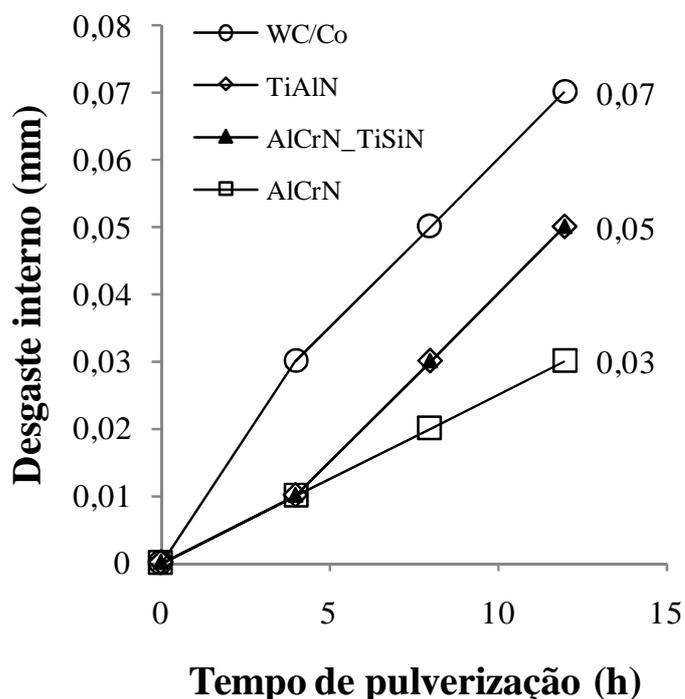


Figura 47 - Evolução do desgaste do diâmetro interno do furo da pastilha furada

4.8.1.1 - Resultados da caracterização da massa obtida - material erodente

Esses dados são referentes ao ensaio de análise do tamanho de partículas realizado no equipamento “COULTER” (LS Particle Size Analyzer). Cortesia – TORRECID DO BRASIL.

A Figura 48 mostra o comportamento por percentual em volume do tamanho de partículas do pó de feldspato e caulim obtidos da suspensão cerâmica utilizada no protótipo. Comparando-se as amostras, percebe-se que não houve alteração significativa do tamanho de partículas do pó entre o início (0 h) e fim da pulverização

(12 h), desta maneira pode-se inferir que a suspensão de feldspato erodiu de forma uniforme o orifício da pastilha ao longo do tempo.

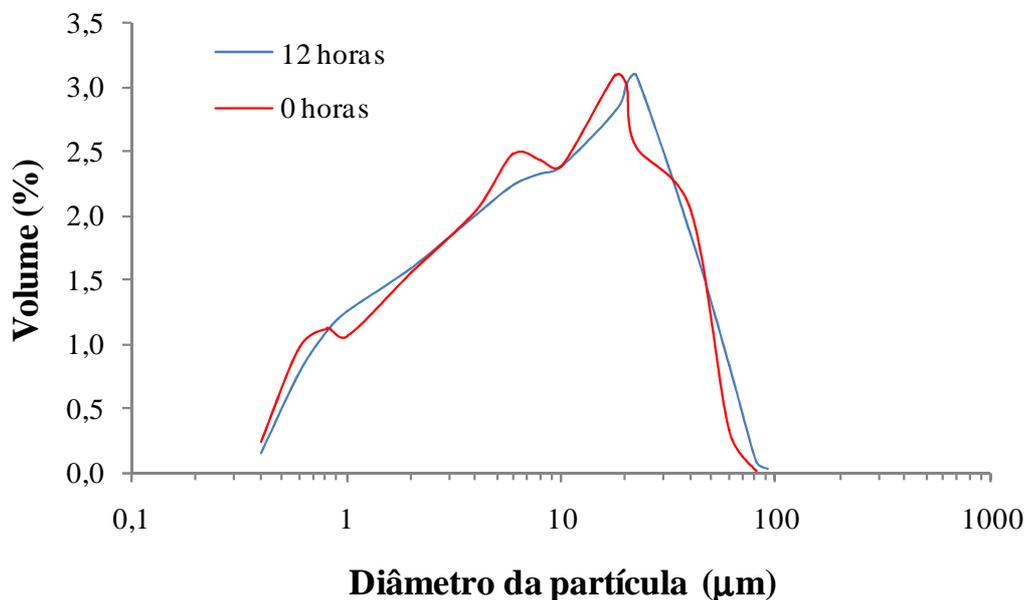


Figura 48 - Ensaio do tamanho de partículas da suspensão de feldspato – Cortesia: Torrecid do Brasil

4.8.2 - Resultados dos testes de desgaste na indústria

4.8.2.1 - Resultados do ensaio industrial “A” de desgaste do diâmetro do orifício da pastilha furada

O desgaste sofrido pelas pastilhas com tratamentos superficiais de TiAlN e AlCrN foram muito menores que a sofrida pela pastilha de WC/Co (sem revestimento superficial), como podemos observar no gráfico da Figura 50.

Isso se deve às características dos tratamentos, que possuem maior resistência à erosão do que as pastilhas de WC-Co sem tratamento. Esses tratamentos conferem às pastilhas uma menor adesão das partículas erosivas, ao mesmo tempo em que aumentam sua dureza, fazendo com que as pastilhas tenham uma maior resistência ao ataque erosivo da suspensão cerâmica no decorrer do processo de atomização.

A Figura 49 representa o orifício de saída do pó (grânulo), onde observa-se o comportamento da evolução do desgaste do mesmo de cada pastilha. As pastilhas sem revestimentos (WC-Co) apresentaram maior irregularidade e aumento do orifício de saída em relação às aquelas com revestimentos, pois a parte anterior das pastilhas sem

revestimento (WC-Co), ou seja, entrada do orifício delaminam com facilidade com o impacto da suspensão cerâmica. Pode-se perceber também que o desgaste após 120 h foi de 0,54 mm (taxa de desgaste de 4,5 $\mu\text{m/h}$) para as pastilhas sem recobrimentos (WC/Co) e de 0,28 mm para os revestimentos de TiAlN e 0,24 mm para AlCrN.



Pastilha de WC/Co com diâmetro inicial de 3,23 mm



Pastilha de WC/Co com filme AlCrN de diâmetro inicial de 3,23 mm



Pastilha de WC/Co com filme TiAlN de diâmetro inicial de 3,23 mm



Pastilha de WC/Co com diâmetro final de 3,77 mm



Pastilha de WC/Co com filme AlCrN de diâmetro final de 3,47 mm



Pastilha de WC/Co com filme TiAlN de diâmetro final de 3,51 mm

Figura 49 - Pastilhas furadas sem revestimentos e com revestimentos que foram submetidas a desgastes através do ensaio industrial "A" no *spray dryer*.

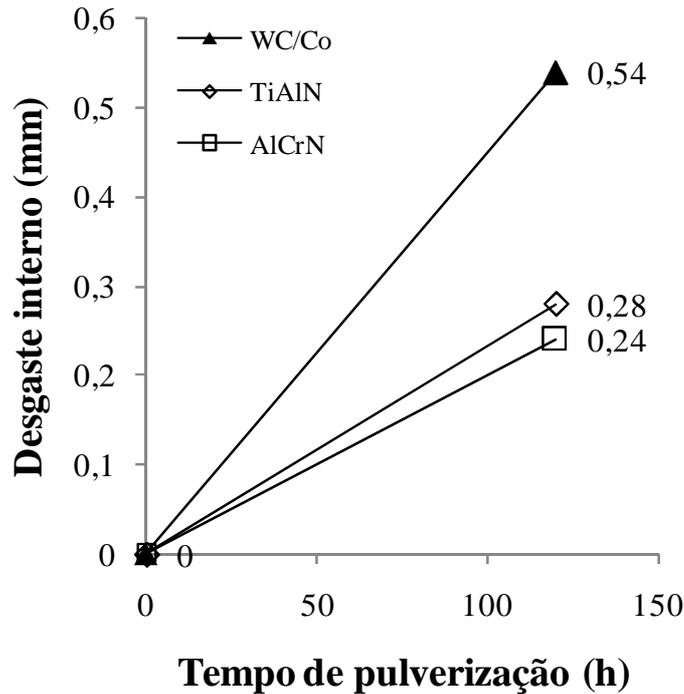


Figura 50 - Evolução do desgaste do diâmetro interno do furo da pastilha furada (industrial “A”)

4.8.2.2 - Resultados do ensaio industrial “B” de desgaste do diâmetro do orifício da pastilha furada

Devido aos resultados satisfatórios obtidos com a amostra WC-Co + AlCrN no ensaio industrial “A”, optou-se em realizar o ensaio industrial “B” para melhor análise. Este compreendeu em verificar os resultados de desgastes em 15 pastilhas furadas de WC-Co e 5 pastilhas furadas de WC-Co + AlCrN.

Essas pastilhas foram colocadas na coroa do atomizador industrial na seguinte ordem: três pastilhas eram colocadas a cada troca conforme sequência da coroa (Figura 11) para manter a distribuição granulométrica do pó até completar o total de 15 pastilhas furadas. Realizaram-se essas trocas da seguinte forma: 1 amostra sem tratamento, 1 amostra com tratamento e 1 amostra sem tratamento. Desta maneira observou-se ao longo do tempo o desgaste do orifício.

Os resultados não se comportaram de forma esperada, pode-se observar na Figura 51 que o desgaste após 120 h foi de 0,57 mm para as pastilhas sem recobrimento (WC-Co) e de 0,53 mm para as pastilhas com recobrimento (WC-Co + AlCrN) .

Com isto justificam-se os resultados analisados, devido à má adesão do filme conforme mostrado na Figura 35, prejudicando os resultados de viabilidade no desgaste e nas características técnicas do processo.

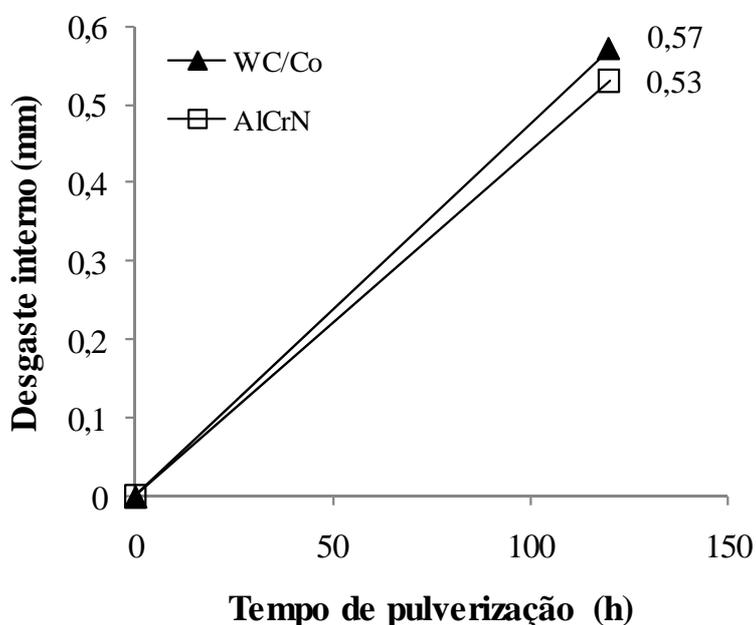


Figura 51 - Evolução do desgaste do diâmetro interno do furo da pastilha furada (industrial “B”)

Tabela 10 - Erro amostral do ensaio de desgaste industrial “B”.

Amostra	Desgaste	Desvio Padrão	Erro Amostral
WC-Co	0,57	0,05	0,04
WC-Co / AlCrN	0,53	0,06	0,07

Através do erro amostral (Tabela 10), percebe-se que não houve diferença significativa de desgaste erosivo entre as pastilhas furadas de WC-Co e WC-Co + AlCrN testadas no ensaio industrial B.

5 - DISCUSSÃO GERAL

5.1 - Análise do comportamento de desgaste / propriedades dos substratos e tratamentos superficiais

Para o comportamento de desgaste erosivo entre as amostras de WC-Co não tratadas e as amostras de WC-Co tratadas (AlCrN, TiAlN, AlCrN_TiSiN) via PAPVD, foi possível analisar as propriedades de rugosidade, adesão, capacidade de sustentação de carga (dureza do revestimento + substrato) e também as diferentes intensidades de WC-Co identificadas por raios X existentes nos substratos.

Observou-se que o desgaste erosivo foi menor para o recobrimento AlCrN em relação aos demais no experimento laboratorial e industrial “A”.

A rugosidade média (Ra) entre os revestimentos, aponta na sequência que o filme de AlCrN possui menor rugosidade. No entanto, pôde-se observar um acréscimo da rugosidade média (Ra) de 88% (0,08 μm) para a amostra revestida de AlCrN, 155% (0,14 μm) para o revestimento TiAlN e 165% (0,15 μm) para o revestimento de AlCrN_TiSiN em relação à amostra não revestida, que apresentou rugosidade média de 0,09 μm . Conforme Santos⁵², revestimentos depositados por técnicas como, por exemplo, arco catódico, a qual pode, dependendo da rugosidade inicial do substrato, aumentar em até 100% a rugosidade após a aplicação do revestimento. Conforme Jiang⁵⁷, para materiais de alta dureza, como os revestimentos, a deformação plástica é muito limitada e observa-se que o coeficiente de atrito aumenta com o aumento da rugosidade superficial. Portanto, a manutenção de valores baixos de rugosidade é fundamental para que se possa manter um baixo coeficiente de atrito, diminuindo-se desta forma, desgaste erosivo no orifício da pastilha furada. Ensaios de desgaste realizados em trabalhos anteriores afirmam que o revestimento de AlCrN apresentou menores taxas de desgaste e de coeficientes de atrito em relação ao revestimento de TiAlN, que apresentou também comportamento de estilhaço^{58, 59}.

As propriedades de adesão, dureza e carga de ruptura das amostras com tratamento superficial foram analisadas. Através dos resultados obtidos, verificou-se

que os revestimentos TiAlN e AlCrN_TiSiN apresentaram má qualidade da adesão. Neste caso, somente o recobrimento de AlCrN obteve aprovação na qualidade de adesão. Na sequência, os revestimentos de maior dureza foram TiAlN > AlCrN > AlCrN_TiSiN. Ensaio de microdureza realizados por Mo *et al*⁵⁹, apontam ao filme de AlCrN menor dureza e maior rigidez em relação ao filme de TiAlN. O rompimento do filme através da carga de ruptura demonstrou que, na sequência, os revestimentos de maior sustentação de carga, foram AlCrN_TiSiN > AlCrN > TiAlN. Este resultado é coerente com aquele relatado por Mo *et al*⁵⁹.

Desta forma, neste trabalho, pode-se afirmar que as propriedades intermediárias de dureza e sustentação de carga, somadas à qualidade de adesão e menor rugosidade, justificam o melhor ancoramento do revestimento de AlCrN ao substrato de metal duro. Pode-se afirmar também que a relação dessas propriedades aumenta a resistência ao desgaste erosivo da pastilha furada.

Dois substratos (A, B) de WC-Co com diferentes composições de WC e Co foram utilizados como base para os revestimentos de AlCrN. Os filmes de AlCrN depositados no substrato “A” (fornecedor A – industrial A) obtiveram maior resistência ao desgaste erosivo em relação ao substrato “B” (fornecedor B – industrial B). Ensaio de adesão comprovam que o substrato “A” foi classificado como HF 2 e o substrato “B” como HF 5, desta forma a norma alemã VDI 3198 mostra que o substrato “B” não apresentou qualidade de adesão, ou seja, houve delaminação do filme em relação ao substrato. Conforme os resultados da intensidade relativa de 0,79 entre os picos majoritários de WC dos substratos “A” e “B” e a relação entre picos majoritários de WC-Co de cada substrato (A = 92 e B = 63), os difratogramas demonstram que o substrato “A” possui mais fases de WC em relação ao substrato “B”⁴¹.

5.2 - Comparativo dos resultados laboratoriais e industriais do desgaste de pastilhas furadas sem tratamento e com tratamento

Analisando-se as taxas de desgaste obtidas nos ensaios laboratorial e industrial “A”, para a pastilha sem recobrimento, observa-se que a taxa laboratorial foi superior (5,8 µ/h) em relação à taxa industrial (4,6 µ/h). Pode-se dizer são resultados compatíveis e esperados, já que a suspensão utilizada no laboratório possuía caráter

mais erosivo (90% feldspato) do que a suspensão industrial (aproximadamente 60% de partículas de feldspato e quartzo).

Os resultados laboratoriais demonstraram que em 12 h o desgaste da pastilha sem recobrimento é de aproximadamente 2,6% em relação ao diâmetro inicial. Nestas mesmas condições as pastilhas recobertas com TiAlN, AlCrN_TiSiN, AlCrN desgastaram respectivamente: 2,6%, 2,2%, 1,1%. Os resultados industriais de desgaste após 120 h foram de 16,7% para a pastilha sem recobrimentos, 8,6% para o revestimento TiAlN e de 7,5% para o revestimento em AlCrN.

5.3 - Comparativo e avaliação industrial dos benefícios do uso de pastilhas furadas sem tratamento e com tratamento

Com os resultados industriais, realizou-se uma estimativa comparando os custos e benefícios gerados com utilização no processo de atomização com pastilhas furadas de WC-Co (fornecedor “A”) com depósito de filmes de AlCrN, pois foi o recobrimento que apresentou os melhores resultados de resistência ao desgaste erosivo.

Observa-se na Tabela 11, que o uso de pastilhas furadas com este tratamento proporcionaria viabilidade econômica no que se refere à etapa de atomização.

Tabela 11 - Custo benefício em uma unidade atomizadora da indústria de revestimentos cerâmicos Eliane com utilização da pastilha furada de WC-Co com tratamento superficial de AlCrN (industrial “A”)

Pastilha furada	WC-Co	AlCrN	Diferença	Economia (R\$/mês)
Número de paradas por mês	15	10	5	-
Tempo total de paradas (h/mês)	5	3	2	-
Perda de produção (t/mês)	75	45	30	3.600,00
Perda de combustível (m ³ /mês)	2500	1650	850	680,00
Reposição mensal de pastilhas	45	30	15	(-225,00)
Redução do custo de operação	-	-	-	4.055,00

6 - CONCLUSÃO

As pastilhas tratadas via PAPVD obtiveram menores desgastes em relação às pastilhas sem recobrimento;

Verificou-se similaridade no desgaste do orifício entre os ensaios laboratoriais e industriais.

Os resultados indicaram que menores valores de rugosidade média, aprovação da qualidade de adesão e propriedades intermediárias da carga de ruptura e dureza obtidas para o recobrimento de AlCrN proporcionaram maior resistência ao ataque erosivo da suspensão cerâmica em relação aos filmes de TiAlN e AlCrN_TiSiN.

Substratos de dois fornecedores (“A” e “B”), com mesma dureza, foram revestidos com filme de AlCrN e testados industrialmente. Os substratos foram caracterizados quanto à adesão do filme. O melhor comportamento quanto ao desgaste foi do fornecedor “A” que forneceu maior sustentação de carga e melhor adesão ao revestimento, apresentando 40% mais vida útil em relação ao substrato de referência.

Para este caso estima-se que o tratamento com AlCrN via PAPVD pode representar uma redução de parada do atomizador para troca de bicos de 40% e 34% menor consumo de combustível para o reaquecimento do equipamento, possibilitando conseqüentemente economia financeira e maior estabilidade na produção.

7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Identificar mecanismos de adesão dos filmes finos em relação a diferentes substratos de metal duro (WC-Co). Isto poderia gerar subsídios para melhorar o desenvolvimento tanto de filmes quanto de substratos mais aderentes entre si;
- b) Caracterizar a formação dos filmes ao longo da seção transversal do orifício da pastilha furada, o pequeno diâmetro pode causar dificuldades quanto a um recobrimento uniforme;
- c) Realização e caracterização de novos filmes finos através de diferentes técnicas de tratamentos superficiais sobre amostras de WC-Co, tendo em vista o desenvolvimento de filmes mais aderentes e com bom nível de recobrimento da superfície do orifício.
- d) Ampliar a escala do teste industrial de modo a confirmar os benefícios estimados neste trabalho. Avaliar, também, o ganho de estabilidade do processo como um todo, mediante o aumento da estabilidade da etapa de atomização.

8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANFACER. Produção e consumo mundiais. Disponível em:<<http://www.anfacer.com.br>> Acessado em: abril 2010.
2. BARBA, A.BELTRAN, V.FELIU, C. GARCIA, J. GINES, F. SANCHEZ, E. SANZ, V. **Materias primas para la fabricacion de soportes de baldosas ceramicas.** Instituto de Tecnologia Cerâmica, Castellon, 1997.
3. MORELLI, M. **Formulação de materiais cerâmicos.** São Carlos: CCDM/UFSCar, 1999.
4. JUNIOR, A. DE NONI; **Modelagem matemática aplicada ao controle dimensional de placas Cerâmicas de monoqueima processadas por via - úmida.** Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC; Florianópolis - Março de 2005.
5. G.Nassetti, C.Palmonari. **Moagem fina à seco e granulação vs. moagem a úmido e atomização na preparação de massas de base vermelha para monoqueima rápida de pisos vidrados.** Centro Cerâmico Italiano, Bologna, Itália. Cerâmica Industrial, v. 2, n. 5/6(setembro/dezembro), 1997.
6. BUDINSKI, Kenneth G. **Surface engineering for wear resistance.** Dados: Editorial/production supervision: Gretchen K. Chenenko, 1988.
7. VICENZI, J. **Relação entre microestrutura e erosão (a frio e a quente) de revestimentos do sistema NiCr-Cr₃C₂ obtidos por aspersão térmica.** Tese de Doutorado em Engenharia. UFRGS-PPGEM, Porto Alegre, 2007.
8. LABRINCHA, Joao A. *et al.* **A atomização como processo de obtenção de pós para a industria cerâmica.** Instituto Politécnico de Viana do Castelo: Cerâmica Industrial, v. 6, n. 5(setembro/outubro), 2001.

9. SKONIESKI, A. F. O. **Influência da mistura gasosa nos processos de nitretação e nitrocarbonetação a plasma do aço AISI 4140**. Dissertação de mestrado em engenharia. UFRGS-PPGEM, Porto Alegre, 2008.
10. VENCOVSKY, Paulo, YUHARA, Daniel. **Aplicação de revestimento PVD em ferramentas de conformação de chapas**. Brasimet Comércio e Industria S/A, São Paulo - SP, agosto 2000.
11. KAISER, O., “**PVD – Beschichtungen Schutzen Werkzeug und Schmelze**”, Kunststoffe, vol 85, 1995, p.898 - 904.
12. TSCHIPTSCHIN, A. P. **Relação estrutura-propriedades em recobrimentos duros**. Revista Metalurgia e Materiais, São Paulo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, abril 2004.
13. CLAUSSEN, N. **Mechanische eigenschasten keramischer werkstoffe**. Technische Universitat Hamburg-Harmburg, 1995.
14. ABC - **Anuário brasileiro de cerâmica**, jun 1997.
15. SHREVE, R. N.; JR. Joseph A. B. **Indústrias de processos químicos**, 4. ed., Rio de Janeiro-RJ, 1980. Editora: Guanabara Dois S.A. p. 787
16. **SACMI**. Spray Dryer. Disponível em: <<http://www.sacmi.com>>. Acessado em 27 de janeiro de 2009.
17. CALLISTER JR, William D. **Ciência e engenharia de materiais**. Rio de Janeiro: 2002, p. 589
18. SILVA, Fernando A. Pina da. **Tribologia**, volume I, 2.ed: 2000. 179p.
19. HOPPERT, S. **Alumina ceramics** - Superior materials for protection agaisnt wear and corrosion. Siegburg, p. 3 - 11, 1989.

20. GATES, J. D.; GORE, G. J. **Wear of metals: philosophies and practicalities.** Departament of Mining and Metalurgical Engineering, University of Queensland, St. Lucia, Qld, 4072, p. 53 - 89, 1995.
21. PETERSON, M. B. Classification of wear processes. **Wear control handbook,** New york, p. 9 - 15, 1980.
22. **Norma DIN 50320.** Análise sistemática dos processos de desgaste. Classificação dos fenômenos de desgaste. *Metalurgia & materiais*, 53, p. 619 - 622, 1997.
23. BALL, A. **The mechanisms of wear, and the performance of engineering materials.** *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.*, v. 86, n. 1, p. 1 - 13, jan, 1986.
24. ZUM GAHR, K. - H.. **Microstructure and wear of materials.** *Institute of Materials Technology.* Tribology Series, 20, Siegen, Alemanha, p. 554, 1987.
25. HAMMIT, E. N.; MCELROY, W.D.; WH ITELEY, A. H. **On cavity formation in water.** *J. App. Physics*, v.18, n. 2, p. 167 - 172, 1947.
26. NORMA ASTM G40-92. Annual Book of ASTM Standards. V. 3.02, p.160, 1992
27. SILVA, F. J.; **Erosão, corrosão, erosão-corrosão e cavitação do aço ABNT 8550 nitretado a plasma.** Tese de doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, (MG), 2007.
28. SUNDARARAJAN, G.; ROY, M. **Solid particle erosion behaviour of metallic materials at room and elevated temperatures.** *Tribology International*, v. 30, p. 339 - 359, 1997.
29. HUTCHINGS, I. M. **Mechanical and metallurgical aspects of the erosion of metals.** *Wear*, p. 393 - 427, 1979.

30. SHEWMON, P.; SUNDARARAJAN, G. **The erosion of metals.** *Ann. Ver. Mater. Sci.* , v.13, p. 301, 1983.
31. FINNIE, I. **Some reflections on the past and future of erosion.** *Wear*, v. 186 - 187, p. 1 - 10, 1995.
32. GOODWIN, J. E.; SAGE, W.; TILLY, G.P. **Proc. inst. of mech. eng.**, p. 184, 279, 1969 - 1970.
33. STACK, M. M.; STOTT, F. H.; WOOD, G. C. **Review of mechanisms of erosion corrosion of alloys at elevated temperatures.** *Journal of Physique*, v. 3, p. 687, 1993.
34. MADRUGA, T. P.; BERGMANN, C. P.; SILVEIRA, M. M. **Resistência ao desgaste de aluminas**, Anais do 38º Congresso Brasileiro de Cerâmica, v. 1, p. 198 - 203, 1994.
35. WANG, D. F., She, J. H. e Ma, Z. Y., 1995, **“Effect of microstructure on erosive Wear behavior of SiC ceramics”** *Wear*, vol.180, pp. 35-41.
36. STACHOWIAK, G. W., **“Particle angularity and its relationship to abrasive and erosive wear”**, *Wear*, vol. 241, pp. 214-219, 2000.
37. WENSINK, H.; ELWENSPOEK, M. C. **A closer look at the ductile-brittle transition in solid particle erosion.** *Wear*, v. 253, p. 1035 - 1043, 2002.
38. HUSSAINOVA, I.; KUBARSEPP, J.; PIRSO, J. **Mechanical properties and features of erosion of cermets.** *Wear*, v. 250, p. 818 - 825, 2001.
39. LENEL, Fritz. **Powder metallurgy: principles and applications.** MPIF Princeton, New jersey, 1980.

40. CLARK, Bryce. Cobalt and Hard Metal. In: **advances in powder metallurgy & particulate materials**, anais 1996. V. 5, p. 18-3 a 18-7, 1996.
41. GURLAND J., BARDZIL W. **Realation of strength, composition and grain-size of sintered WC-Co alloys**. Transaction AIME. V.203, p. 311-313, 1955.
42. TENTARDINI, E. K.; **Obtenção e caracterização de filmes finos de (Ti,Al)N do tipo multicamadas para aplicação em matrizes**. Tese de Doutorado em Engenharia. UFRGS-PPGEM, Porto Alegre, 2004.
43. ION BOND. Disponível em: <[HTTP://www.multi-arc.com](http://www.multi-arc.com)>. Acesso em: 20.04.2010.
44. BALZERS. **Boosting the performance and reliability of precision components**. Published by Balzers AG, 2004.
45. SANTOS, C. B.: **Caracterização da resistência a corrosão de camadas obtidas por nitretação a plasma e deposição física de vapor sobre aço inoxidável AISI 316 I**. Dissertação de Mestrado em engenharia, UFRGS-PPGEM, Porto Alegre, 2002.
46. HEINKE, W., Leyland, A., Matthews, A., Berg, G., Friedrich, C. e Broszeit, E., 1995, **Evaluation of PVD nitride coating, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests**, Thin SolidFilms, vol. 270, pp. 431 - 438
47. **OERLIKON**. Encontre o revestimento certo, rápida e facilmente. Disponível em:<<http://www.oerlikonbalzerscoating.com>>. Acesso em: 17 de setembro de 2008.
48. ENDRINO, J. L. *et al.* **Oxidation tuning in AlCrN coatings**. Surface and Coatings Technology, v. 201, p. 4505 - 4511, 2007.
49. LIEBERMAN, M. A.; LICHTEMBERG, A. J.; **Principle of plasma discharges and materials processing**. John Wiley, New York, USA, 1994.

50. BUJAK, J. *et al.* **Influence of the nitrogen pressure on the structure and properties of (Ti,Al)N coatings deposited by cathodic vacuum arc PVD process.** Surface and Coatings Technology, v. 180 - 181, p. 156 - 157, 2004.
51. HSIEH, J. *et al.* **Deposition and characterization of TiAlN and multi-layered TiN/TiAlN coatings using unbalanced magnetron sputtering.** Surface and Coatings Technology, v. 108 – 109, p. 132 - 137, 1998.
52. SANTOS, G. R.; **Caracterização de filme DLC e avaliação dos esforços de usinagem em insertos revestidos no torneamento de ligas Al-Si.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Pontifícia Universidade Católica do Paraná - Curitiba, 2006.
53. GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A.; **Ensaio dos materiais.** Editora: LTC S.A. Rio de Janeiro - RJ: 2000, p. 249.
54. NOLAN, D., LESKOVSEK, V., JENKO, M., **Estimation of fracture toughness of nitride compound layers on tool steel by application of the vickers indentation method.** Surface and Coatings Technology, p. 182 - 188, 2006.
55. SOUZA, R. C., **Estudo do comportamento em fadiga do aço,** Tese de Doutorado, Lorena - SP, Brasil, 2002.
56. BHUSHAN, B. *et al.* **Nanomechanical characterization of solid surfaces and thin films.** International Materials Reviews. Vol. 48 (2003), numerous 3.
57. JIANG, J. *et al.* **The effect of substrate surface roughness on the wear of DLC coatings.** Wear 239 (2000).
58. TASSI, R. *et al.* **Avaliação do desempenho de pastilhas furadas de WC-Co de bicos pulverizadores com tratamento superficial via PAPVD na indústria de revestimentos cerâmicos.** **Cerâmica Industrial**, v.15, n. 4, p. 35-41, 2010.

59. J.L.Mo., *et al*, **Comparison of tribological behaviours of AlCrN and TiAlN coatings - deposited by physical vapor deposition.** *Wear*, v. 263, p. 1423 - 1429, 2007.