

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

# ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE EROSÃO-OXIDAÇÃO DE MATERIAIS COMPÓSITOS DE NICr COM WC E Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>

## CLARICE TERUI KUNIOSHI

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais.

Orientador: Dr. Lalgudi Venkataraman Ramanathan

São Paulo 2004

### INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

# ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE EROSÃO-OXIDAÇÃO DE MATERIAIS COMPÓSITOS DE NICr COM WC E Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>

### Clarice Terui Kunioshi



Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais

Orientador: Dr. Lalgudi Venkataraman Ramanathan

Versão revisada pelo autor

São Paulo

Março 2004

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

À minha avó, Miyo Hori (in memorium), À minha mãe, Yoshie Terui (in memorium), Ao meu pai, Julio Terui.

#### AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Lalgudi Venkataraman Ramanathan, pela orientação, apoio, confiança e incentivo durante a execução desta pesquisa.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/SP, ao Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais e ao Laboratório de Corrosão, pela oportunidade de realizar este trabalho e utilizar os seus laboratórios.

À Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP, pelo apoio financeiro concedido durante parte deste trabalho.

À FINEP-RECOPE pelo apoio financeiro concedido para a construção do aparato experimental para realização dos ensaios de erosão-oxidação.

Ao Prof. Dr. Amilton Sinatora, colegas e amigos do Laboratório de Fenômenos de Superfície - LFS, pela valiosa cooperação e sugestões nas análises dos resultados de desgaste dos revestimentos e compósitos caracterizados neste trabalho.

Ao Departamento de Paleontologia e Estratigrafia do Instituto de Geociências da USP, em nome do amigo Isaac Jamil Sayeg, pelas análises por microscopia eletrônica de varredura e EDS, que foram realizadas com equipamentos concedidos pelo projeto multi-usuário Fapesp no 95/5635-4.

Ao Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI, em nome do Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco, pelas análises de microdureza.

Aos funcionários da biblioteca "Terezine Arantes Ferraz" do IPEN/SP, pela constante atenção e eficiência.

Ao técnico e amigo Olandir Vercino Correa, pelo companheirismo, acompanhamento, discussões, sugestões e incentivos durante toda execução deste trabalho.

Ao amigo e colega Rodrigo César Nascimento Liberto, pela amizade, constante disposição em cooperar, incentivo e encorajamento, muito importantes para a desenvolvimento deste trabalho.

À Profa. Dra. Isolda Costa e aos amigos Pedro Henrique Lopes Garcia, Luzinete Pereira Barbosa e Hamilta de Oliveira Santos, pela amizade e incentivo. Às várias empresas, como Brassinter S.A. Comércio e Indústria e Cascadura S/A, pelo processamento da placa porosa em aço inoxidável AISI 310L e a aplicação dos revestimentos via processo HVOF, respectivamente, sem os quais não seria possível o desenvolvimento da parte experimental deste trabalho.

Aos amigos André Leal Terra Silva e Moisés Cipriano Feijão, pela colaboração durante o desenvolvimento de seus projetos de Iniciação Científica nos Laboratórios de Corrosão do IPEN.

Ao meu esposo, Reinaldo, pela perseverança e paciência.

Aos meus filhos, Daniel, Estevão e Filipe, pelas alegrias e compensações, sem as quais eu não teria conseguido concluir este trabalho.

Aos meus pais e familiares, em especial, à minha irmã Márcia Terui e minha tia Mitsuko Hori, pelo constante apoio e incentivo.

À todos que, direta ou indiretamente, colaboraram com este trabalho.

### ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE EROSÃO-OXIDAÇÃO DE MATERIAIS COMPÓSITOS DE NICr COM WC E Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>

#### **Clarice Terui Kunioshi**

#### RESUMO

O desgaste de ligas devido a efeitos combinados de erosão e oxidação é um problema muito sério, observado em muitos processos industriais, como sistemas de quebra catalítica na separação de óleo e gás, sistemas de conversão de carvão, como combustão sob pressão em leito fluidizado, e em lâminas de turbinas de motores à jato, onde o desgaste erosivo pode ser causado pela ingestão de material particulado ou pelo acúmulo de material resultante do processo de oxidação. Nos Laboratórios de Corrosão do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do IPEN, foi construído um aparato para realizar estudos de erosão-oxidação em temperaturas elevadas, onde as condições da erosãooxidação são simuladas por meio de um sistema onde os corpos de prova entram e saem de um leito fluidizado de partículas abrasivas. O gás oxidante cria o leito fluidizado das partículas, e todo o sistema encontra-se dentro de um forno. Este aparato permite realizar estudos de erosão-oxidação até a temperatura de 850°C, com velocidades de impacto das partículas abrasivas variando até 19,5 m/s.

Este projeto de pesquisa permitiu a caracterização de revestimentos da liga Ni20Cr e de compósitos WC 20Cr7Ni e  $Cr_3C_2$  25(Ni20Cr), obtidos via processo HVOF, quanto às suas propriedades de oxidação, erosão e erosão-oxidação, em temperaturas até 850 °C, velocidades de impacto entre 2,5 e 19,5 m.s<sup>-1</sup> e ângulo de impacto de 90°, utilizando partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como abrasivo. Foi realizada, também, a caracterização quanto à oxidação de compósitos de Ni20Cr reforçados com partículas de WC, obtidos via metalurgia do pó.

Através de observação das superfícies desgastadas e medidas rugosidade superficial e de variação de massa por unidade de área foi possível identificar os diversos regimes de erosão-oxidação, para os revestimentos obtidos via processo HVOF.

Com base nos resultados obtidos, foram construídos mapas de erosãooxidação correlacionando desgaste – expresso como rugosidade superficial – como uma função da velocidade de partícula erosiva e da temperatura de ensaio, para os três revestimentos.

### A STUDY OF THE EROSION-OXIDATION BEHAVIOR OF NICr COMPOSITES REINFORCED WITH WC AND Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> PARTICLES.

#### **Clarice Terui Kunioshi**

#### ABSTRACT

Wastage of metallic materials due to the combined effects of particle erosion and oxidation is a serious problem in many process industries and typical examples include catalytic crackers in oil and gas separation, coal conversion systems and gas turbines. The wastage or erosive wear is brought about by entrained particles or oxidation products. An apparatus to conduct high temperature erosion-oxidation tests was constructed in the Corrosion Laboratories of the Materials Science and Technology Center of IPEN. In this apparatus, the erosion-oxidation conditions are simulated by rotating specimens through a fluidized bed of erodent particles. The oxidizing gas is used to form and maintain the fluidized bed and the whole system is inside a furnace. Erosion-oxidation measurements can be carried out at temperatures up to 850 °C and with erodent particle impact velocities of up to 19.5 m.s<sup>-1</sup>.

In this research project the oxidation, the erosion and the erosionoxidation behavior of high velocity oxy-fuel (HVOF) coatings of Ni20Cr alloy and the composites, WC 20Cr7Ni and  $Cr_3C_2$  25(Ni20Cr), were studied at temperatures up to 850 °C and with alumina particle impact velocities of up to 19.5 m.s<sup>-1</sup> at an impact angle of 90°. The oxidation behavior of Ni20Cr+WC composites that were prepared using conventional powder metallurgical processes was also studied. Data obtained from the wastage measurements, surface roughness measurements and surface examinations were used to identify the various

Erosion-oxidation maps correlating wastage – expressed as surface roughness – as a function of erodent velocity and temperature have been constructed for the three coatings.

erosion-oxidation regimes of the coatings obtained by the HVOF process.

### **SUMÁRIO**

AGRADECIMENTOS	
RESUMO	1
ABSTRACT	iti
SUMÁRIO	iv
ÍNDICE DE TABELAS	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
INTRODUÇÃO	1
OBJETIVOS	2
1 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO	3
1.1 EROSÃO DE MATERIAIS METÁLICOS	3
1.1.1 Erosão por Partícula Sólida	3
1.1.2 Parâmetros que Influenciam o Processo de Erosão	5
1.1.3 Mecanismos de Erosão por Partícula Sólida	16
1.2 OXIDAÇÃO DE LIGAS METÁLICAS E COMPÓSITOS	18
1.2.1 Sistema Ni-Cr	20
1.2.2 WC e Compósitos	24
1.3 EROSÃO-OXIDAÇÃO EM METAIS	28
1.3.1 Introdução	28
1.3.2 Mecanismos de Erosão-Oxidação de Metais	29
1.4 PROCESSO HVOF	38
2 MATERIAIS E MÉTODOS	40
2.1 Equipamento	40
2.2 Revestimentos Obtidos via Processo HVOF	45
2.3 Compósitos Obtidos via Metalurgia do Pó	55
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
3.1 Caracterização quanto à Oxidação	59
3.1.1 Revestimentos Obtidos via Processo HVOF	59

página

3.1.2 Compósitos Obtidos via Metalurgia do Pó	66
3.2 Caracterização quanto à Erosão-Oxidação	72
3.2.1 Revestimentos Obtidos via Processo HVOF	72
3.2.1.1 Influência da Temperatura	72
3.2.1.2 Velocidade e Ângulo de Impacto	75
3.2.1.3 Incrustação de Partículas Erosivas	78
3.2.1.4 Rugosidade Superficial	79
4 CONCLUSÕES	138
5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	141
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	142
ANEXO I – Memorial Descritivo do Aparato Experimental para Ensaios de Erosão-Oxidação	

V.

ANEXO II – Desenhos Técnicos do Aparato Experimental para Ensaios de Erosão-Oxidação

### ÍNDICE DE TABELAS

	página
TABELA 1. Dados referentes ao filtro de aço inoxidável AISI 310L.	44
TABELA 2. Separação granulométrica da alumina AL-R grão 80.	46
TABELA 3. Características dos pós utilizados para preparação dos revestimentos via processo HVOF (dados fornecidos pela Tafa).	47
TABELA 4. Dados obtidos das análises de distribuição granulométrica dos pós utilizados para preparação dos revestimentos via processo HVOF.	51
TABELA 5. Medidas de dureza Vickers (carga de 500 g) obtidos para os revestimentos obtidos via processo HVOF (média de 10 medidas).	51
TABELA 6. Dados obtidos das análises de distribuição granulométrica do pó de WC utilizado para a preparação dos compósitos com a liga Ni20Cr.	57
TABELA 7. Medidas de densidade e porcentagem de densificação dos compósitos Ni20Cr+WC.	57
TABELA 8. Medidas de microdureza Vickers (carga de 100 g) obtidos para a liga Ni20Cr e os compósitos de Ni20Cr+WC (média de 10 medidas).	58
TABELA 9. Valores de rugosidade superficial, Ra ( $\mu$ m), que determinam os limites dos modos de desgaste, segundo critério adotado, para os revestimentos obtidos via processo HVOF.	81

### ÍNDICE DE FIGURAS

	página
FIGURA 1: Diagrama esquemático do aparato de erosão por leito fluidizado construído para a realização de ensaios de erosão-oxidação.	2
FIGURA 2. Dependência da perda de massa superficial com a massa de partículas erosivas. (a) sem incrustação – comportamento linear, (b) com incrustação <sup>131</sup> .	5
FIGURA 3. Comportamento de erosão de Al 1100 e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , com partículas de SiC (127 $\mu$ m) a 152 m.s <sup>-1 [11]</sup> .	7
FIGURA 4. Erosão de AI, Au e Mg com partículas de SiC (127 $\mu$ m). A erosão máxima é utilizada para normalizar as curvas. As velocidades foram: AI, 168 m/s, Au, 132 m.s <sup>-1</sup> e Mg, 76 m.s <sup>-1</sup> .	7
FIGURA 5. Erosão de Al 1100, vidro Pyrex 7740 e aço ferramenta com tratamento térmico de têmpera sem revenimento, com partículas de SiC (9 µm) a 152 m.s <sup>-1</sup> . A erosão máxima foi utilizada para normalizar as curvas	7
FIGURA 6. Variação da taxa de erosão com o tamanho de partícula para um aço, utilizando ângulo de impacto normal e diferentes velocidades de impacto <sup>[7]</sup> .	8
FIGURA 7. Influência do ângulo de impacto sobre a taxa de erosão, utilizando partículas esféricas e angulares <sup>[22]</sup> .	10
FIGURA 8. I Influência do fluxo de partículas erosivas (g.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> ) sobre o logaritmo da taxa de erosão normalizada do aço 1018 <sup>[29]</sup> .	11
FIGURA 9. Resistência à erosão (gramas de abrasivo por mm <sup>3</sup> de material removido) como uma função da dureza Vickers, antes da erosão, com partículas de SiC (60 mesh) com ângulo de impacto de 20°, a velocidade de 76 m s <sup>-1</sup> [ <sup>30]</sup>	12
FIGURA 10. Correlação entre taxa de erosão volumétrica e o produto $C_{p.\rho_t.}(T_m-T)^{[34]}$ .	12
FIGURA 11. Variação da taxa de erosão com a temperatura para vários aços e ligas metálicas <sup>[35]</sup> .	14
FIGURA 12. Efeito da temperatura sobre a taxa de erosão para vários metais puros e ligas metálicas, sob ângulos de impacto de 20 e 90° [35].	15
FIGURA 13. Representação esquemática da formação da camada de Cr <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ł

em uma liga Ni15Cr a 1.000 °C.	23
FIGURA 14. Energia livre de Gibbs (∆G) para as reações de oxidação do WC <sup>[69]</sup> .	25
FIGURA 15. Resultados de ganho de massa para o compósito WC16Ni, oxidado à temperaturas entre 500 e 800 °C <sup>[69]</sup> .	26
FIGURA 16. Diagrama esquemático dos vários regimes de erosão- corrosão, sugeridos por Hogmark et al. <sup>[81]</sup>	30
FIGURA 17. Classificação do processo de erosão-oxidação, segundo Kang et al. <sup>[82]</sup> .	31
FIGURA 18. Classificação do processo de erosão-corrosão, segundo Rishel et al. <sup>[61]</sup> .	32
FIGURA 19. Mapa de erosão-corrosão desenvolvido por Sundararajan <sup>[63]</sup> mostrando as transições entre os regimes como uma função de ambas as variáveis de erosão e corrosão.	33
FIGURA 20. Transições entre os regimes de erosão-corrosão como uma função da temperatura <sup>[64]</sup> .	34
FIGURA 21. Diagramas esquemáticos das transições dos regimes de erosão-corrosão, de acordo com Stack et al. <sup>[54,66]</sup> : (a) efeito da temperatura e (b) efeito da velocidade.	35
FIGURA 22. Mapa de erosão-corrosão, mostrando a região denominada 'segura' <sup>[67]</sup> .	36
FIGURA 23. Esquema do aparato experimental projetado e construído para a realização de ensaios de erosão-oxidação, onde 1 é o compressor, 2 é o forno de pré-aquecimento, 3 é o forno de ensaios de erosão-oxidação, 4 é sistema de resfriamento e retenção e partículas, 5 é o painel de controle do motor e das zonas de aquecimento dos fornos e 6 é o motor que gira as amostras dentro do forno de ensaios.	41
FIGURA 24. Vista geral do aparato experimental para ensaios de erosão- oxidação montado nos Laboratórios de Corrosão do IPEN/CNEN-SP, onde 1 são os compressores, 2 é o forno de pré-aquecimento, 3 é o forno de ensaios de erosão-oxidação e 4 é o painel de controle do motor e das zonas de aquecimento dos fornos.	42
FIGURA 25. Simulador da retorta do forno de ensaios de erosão-oxidação construído para simular o leito fluidizado de partículas e estabelecer parâmetros de pressão e fluxo de ar comprimido durante ensaio real.	43
FIGURA 26. Vista da parte posterior do aparato mostrando o motor e sistema para movimentar haste-suporte de amostras no interior do forno de	

viii

ensaios de erosão-oxidação. Os diversos diâmetros das roldanas fornecem diferentes velocidades de rotação ao eixo.	43
FIGURA 27. Morfologia do pó de aço AISI 310L (85x).	44
FIGURA 28 Filtro sinterizado de aço AISI 310L (150x).	44
FIGURA 29. Velocidades de rotação das amostras ao longo do comprimento das chapas de aço AISI 310 com os revestimentos.	45
FIGURA 30. Morfologia da alumina AL-R 80 (85x).	46
FIGURA 31. Morfologia do pó de Ni20Cr (312x).	47
FIGURA 32. Morfologia superficial do revestimento de Ni20Cr.	48
FIGURA 33. Seção transversal do revestimento de Ni20Cr.	48
FIGURA 34. Morfologia do pó de WC 20Cr7Ni (400x).	48
FIGURA 35. Morfologia superficial do revestimento de WC 20Cr7Ni.	48
FIGURA 36. Seção transversal do revestimento de WC 20Cr7Ni.	48
FIGURA 37. Morfologia do pó de Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> 25(Ni20Cr) (400x).	49
FIGURA 38. Morfologia superficial do revestimento de $Cr_3C_2$ 25(Ni20Cr).	49
FIGURA 39. Seção transversal do revestimento de Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> 25(Ni20Cr).	49
FIGURA 40. Distribuição granulométrica do pó de Ni20Cr.	50
FIGURA 41. Distribuição granulométrica do pó de WC 20Cr7Ni.	50
FIGURA 42. Distribuição granulométrica do pó de Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> 25(Ni20Cr).	51
FIGURA 43. Difratogramas de raios X do pó e do revestimento de Ni20Cr.	53
FIGURA 44. Difratogramas do pó e do revestimento de WC 20Cr7Ni.	53
FIGURA 45. Difratogramas do pó e do revestimento de $Cr_3C_2$ 25(Ni20Cr).	54
FIGURA 46 Morfologia do pó de WC.	56
FIGURA 47. Liga Ni20Cr (seção transversal).	56
FIGURA 48. Compósito Ni20Cr+5%WC (seção transversal).	56
FIGURA 49. Compósito Ni20Cr+10%WC (seção transversal).	56

FIGURA 50. Compósito Ni20Cr+20%WC (seção transversal).	56
FIGURA 51. Compósito Ni20Cr+35%WC (seção transversal).	56
FIGURA 52. Distribuição granulométrica do pó de WC.	57
FIGURA 53. Valores de microdureza Vickers (HV <sub>100</sub> ) obtidos para os compósitos de Ni20Cr com vários teores de WC.	58
FIGURA 54. Resultados de ganho de massa por unidade de área com o tempo de oxidação para o aço AISI 310L utilizado como substrato para os revestimentos obtidos via processo HVOF.	60
FIGURA 55. Resultados de ganho de massa por unidade de área com o tempo de oxidação para o revestimento de Ni20Cr obtido via processo HVOF.	60
FIGURA 56. Resultados de ganho de massa por unidade de área com o tempo de oxidação para o revestimento de WC 20Cr7Ni obtido via processo HVOF.	61
FIGURA 57. Resultados de ganho de massa por unidade de área com o tempo de oxidação para o revestimento de Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> 25(Ni20Cr) obtido via processo HVOF.	62
FIGURA 58. Resultados de ganho de massa por unidade de área com a temperatura em ensaios de oxidação dos revestimentos obtidos via processo HVOF.	62
FIGURA 59. Revestimento de Ni20Cr (HVOF) oxidado à 700 °C (3.500x e 15.000x).	63
FIGURA 60. Revestimento de Ni20Cr (HVOF) oxidado à 800 °C (3.500x e 15.000x).	63
FIGURA 61. Revestimento de Ni20Cr (HVOF) oxidado à 900 °C (3.500x e 15.000x).	63
FIGURA 62. Revestimento de WC 20Cr7Ni (HVOF) oxidado à 700 °C (3.500x e 15.000x).	64
FIGURA 63. Revestimento de WC 20Cr7Ni (HVOF) oxidado à 800 °C (3.500x e 15.000x).	64
FIGURA 64. Revestimento de WC 20Cr7Ni (HVOF) oxidado à 900 °C (3.500x e 15.000x).	64
FIGURA 65. Revestimento de $Cr_3C_2$ 25(Ni20Cr) (HVOF) oxidado à 700 °C (3.500x e 15.000x).	65

FIGURA 66. Revestimento de $Cr_3C_2$ 25(Ni20Cr) (HVOF) oxidado à 800 °C (3.500x e 15.000x).	65
FIGURA 67. Revestimento de $Cr_3C_2$ 25(Ni20Cr) (HVOF) oxidado à 900 °C (3.500x e 15.000x).	65
FIGURA 68. Ni20Cr+5%WC oxidado à 700 °C por 5 horas (3.500x).	67
FIGURA 69. Ni20Cr+5%WC oxidado à 750 °C por 5 horas (3.500x).	67
FIGURA 70. Ni20Cr+5%WC oxidado à 800 °C por 5 horas (3.500x).	67
FIGURA 71. Ni20Cr+5%WC oxidado à 850 °C por 5 horas (3.500x).	67
FIGURA 72. Ni20Cr+5%WC oxidado à 900 °C por 5 horas (3.500x).	67
FIGURA 73. Ni20Cr+5%WC oxidado à 950 °C por 5 horas (3.500x).	67
FIGURA 74. Resultados de ganho de massa por unidade de área com o tempo de oxidação para liga Ni20Cr obtida via metalurgia do pó.	68
FIGURA 75. Resultados de ganho de massa por unidade de área com o tempo de oxidação para o compósito Ni20Cr+5%WC obtido via metalurgia do pó.	68
FIGURA 76. Resultados de ganho de massa por unidade de área com o tempo de oxidação para o compósito Ni20Cr+10%WC obtido via metalurgia do pó.	69
FIGURA 77. Resultados de ganho de massa por unidade de área com o tempo de oxidação para o compósito Ni20Cr+20%WC obtido via metalurgia do pó.	69
FIGURA 78. Resultados de ganho de massa por unidade de área com o tempo de oxidação para o compósito Ni20Cr+35%WC obtido via metalurgia do pó.	70
FIGURA 79. Resultados de ganho de massa por unidade de área com a temperatura em ensaios de oxidação dos compósitos Ni20Cr+WC.	71
FIGURA 80. Resultados de desgaste por erosão-oxidação dos revestimentos Ni20Cr, Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> 25(Ni20Cr) e WC 20Cr7Ni obtidos via processo HVOF, para a velocidade de rotação do eixo do porta-amostras de 837 rpm.	73
FIGURA 81. Resultados de desgaste por erosão-oxidação dos revestimentos Ni20Cr, $Cr_3C_2$ 25(Ni20Cr) e WC 20Cr7Ni obtidos via processo HVOF, para a velocidade de rotação do eixo do porta-amostras de 837 e 3576 rpm.	76

xi

76

FIGURA 82. Morfologia superficial dos revestimentos iniciais, antes dos ensaios de erosão-oxidação: (a) Ni20Cr, (b) WC 20Cr7Ni e (c) Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> 25(Ni20Cr). Aumentos: 500x, 2.000x e 5.000x.	83
FIGURA 83. Revestimento Ni20Cr após ensaio de erosão-oxidação à 100 °C e velocidades de impacto de (a) 2,5, (b) 3,5 e (c) 4,5 m.s <sup>-1</sup> . Aumentos: 500x e 5.000x (superfície) e 1.000x (seção transversal). As setas indicam as partículas de $Al_2O_3$ incrustadas.	84
FIGURA 84. Revestimento Ni20Cr após ensaio de erosão-oxidação à 100 °C e velocidades de impacto de (a) 11,0, (b) 14,8 e (c) 19,5 m.s <sup>-1</sup> . Aumentos: 500x e 5.000x (superfície) e 1.000x (seção transversal). As setas indicam as partículas de $Al_2O_3$ incrustadas.	85
FIGURA 85. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de Ni20Cr submetidas a ensaios de erosão-oxidação à 100 °C, sob diferentes velocidades de impacto de partículas abrasivas.	86
FIGURA 86. Revestimento Ni20Cr após ensaio de erosão-oxidação à 700 °C e velocidades de impacto de (a) 2,5, (b) 3,5 e (c) 4,5 m.s <sup>-1</sup> . Aumentos: 500x e 5.000x (superfície) e 1.000x (seção transversal). As partículas erosivas interagem principalmente com as maiores asperezas do revestimento.	87
FIGURA 87. Revestimento Ni20Cr após ensaio de erosão-oxidação à 700 °C e velocidades de impacto de (a) 11,0, (b) 14,8 e (c) 19,5 m.s <sup>-1</sup> . Aumentos: 500x e 5.000x (superfície) e 1.000x (seção transversal). As setas indicam regiões onde o ângulo de interação entre a partícula erosiva e o revestimento foi diferente de 90°.	88
FIGURA 88. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de Ni20Cr submetidas a ensaios de erosão-oxidação à 700 °C, sob diferentes velocidades de impacto de partículas abrasivas.	89
FIGURA 89. Revestimento Ni20Cr após ensaio de erosão-oxidação à 750 °C e velocidades de impacto de (a) 2,5, (b) 3,5 e (c) 4,5 m.s <sup>-1</sup> . Aumentos: 500x e 5.000x (superfície) e 1.000x (seção transversal). As setas indicam regiões onde o ângulo de interação entre a partícula erosiva e a revestimento foi diferente de 90°.	90
FIGURA 90. Revestimento Ni20Cr após ensaio de erosão-oxidação à 750°C e velocidades de impacto de (a) 11,0, (b) 14,8 e (c) 19,5 m.s <sup>-1</sup> . Aumentos: 500x e 5.000x (superfície) e 1.000x (seção transversal).	91
FIGURA 91. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de Ni20Cr submetidas a ensaios de erosão-oxidação à 750 °C, sob diferentes velocidades de impacto de partículas abrasivas.	92
FIGURA 92. Revestimento Ni20Cr após ensaio de erosão-oxidação à 800 °C e velocidades de impacto de (a) 2,5, (b) 3,5 e (c) 4,5 m.s <sup>-1</sup> . Aumentos:	

500x e 5.000x (superfície) e 1.000x (seção transversal). As partículas erosivas interagem com as maiores asperezas do revestimento e as setas indicam regiões onde o ângulo de interação entre as partículas e o revestimento foi diferente de 90°.	93
FIGURA 93. Revestimento Ni20Cr após ensaio de erosão-oxidação à 800 °C e velocidades de impacto de (a) 11,0, (b) 14,8 e (c) 19,5 m.s <sup>-1</sup> . Aumentos: 500x e 5.000x (superfície) e 1.000x (seção transversal).	94
FIGURA 94. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de Ni20Cr submetidas a ensaios de erosão-oxidação à 800 °C, sob diferentes velocidades de impacto de partículas abrasivas.	95
FIGURA 95. Revestimento Ni20Cr após ensaio de erosão-oxidação à 850 °C e velocidades de impacto de (a) 2,5, (b) 3,5 e (c) 4,5 m.s <sup>-1</sup> . Aumentos: 500x e 5.000x (superfície) e 1.000x (seção transversal). As setas indicam as partículas de $Al_2O_3$ incrustadas.	96
FIGURA 96. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de Ni20Cr submetidas a ensaios de erosão-oxidação à 850 °C, sob diferentes velocidades de impacto de partículas abrasivas.	97
FIGURA 97. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de Ni20Cr submetidas a ensaios de erosão-oxidação em diversas temperaturas, sob velocidade de impacto de partículas abrasivas de 2,5 m.s <sup>-1</sup> .	98
FIGURA 98. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de Ni20Cr submetidas a ensaios de erosão-oxidação em diversas temperaturas, sob velocidade de impacto de partículas abrasivas de 3,5 m.s <sup>-1</sup> .	98
FIGURA 99. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de Ni20Cr submetidas a ensaios de erosão-oxidação em diversas temperaturas, sob velocidade de impacto de partículas abrasivas de 4,5 m.s <sup>-1</sup> .	99
FIGURA 100. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de Ni20Cr submetidas a ensaios de erosão-oxidação em diversas temperaturas, sob velocidade de impacto de partículas abrasivas de 11,0 m.s <sup>-1</sup> .	99
FIGURA 101. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de Ni20Cr submetidas a ensaios de erosão-oxidação em diversas temperaturas, sob velocidade de impacto de partículas abrasivas de 14,8 m.s <sup>-1</sup> .	100
FIGURA 102. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de Ni20Cr submetidas a ensaios de erosão-oxidação em diversas	

temperaturas, sob velocidade de impacto de partículas abrasivas de 19,5

m.s<sup>-1</sup>. 100 FIGURA 103. Valores de rugoridade média, Ra (µm), com a temperatura para as diversas velocidades de ensaio de erosão-oxidação, para os 101 revestimentos de Ni20Cr obtidos via processo HVOF. FIGURA 104. Mapa de erosão-oxidação mostrando os diversos níveis de desgaste, baseado no critério de valores de rugosidade, Ra (µm), com a temperatura e as diversas velocidades de ensaio, para os revestimentos de 101 Ni20Cr. FIGURA 105. Aumentos: 500x e 5.000x (superfície) e 1.000x (seção transversal). As partículas erosivas interagem com as maiores asperezas do revestimento e as setas indicam regiões onde o ângulo de interação entre as partículas e o revestimento foi diferente de 90°. 102 FIGURA 106. Revestimento WC 20Cr7Ni após ensaio de erosão-oxidação à 100 °C e velocidades de impacto de (a) 11,0, (b) 14,8 e (c) 19,5 m.s<sup>-1</sup>. Aumentos: 500x e 5.000x (superfície) e 1.000x (seção transversal). As setas indicam regiões onde o ângulo de interação entre as partículas e o revestimento foi diferente de 90°. 103 FIGURA 107. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de WC 20 Cr7Ni submetidas a ensaios de erosão-oxidação à 100 °C, sob diferentes velocidades de impacto de partículas abrasivas. 104 FIGURA 108. Revestimento WC 20Cr7Ni após ensaio de erosão-oxidação à 700 °C e velocidades de impacto de (a) 2,5, (b) 3,5 e (c) 4,5 m.s<sup>-1</sup>. Aumentos: 500x e 5.000x (superfície) e 1.000x (seção transversal). 105 FIGURA 109. Revestimento WC 20Cr7Ni após ensaio de erosão-oxidação à 700 °C e velocidades de impacto de (a) 11,0, (b) 14,8 e (c) 19,5 m.s<sup>-1</sup>. Aumentos: 500x e 5.000x (superfície) e 1.000x (seção transversal). As setas indicam as partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> incrustadas. 106 FIGURA 110. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de WC 20 Cr7Ni submetidas a ensaios de erosão-oxidação à 700 °C, sob diferentes velocidades de impacto de partículas abrasivas. 107 FIGURA 111. Revestimento WC 20Cr7Ni após ensaio de erosão-oxidação à 750 °C e velocidades de impacto de (a) 2,5, (b) 3,5 e (c) 4,5 m.s<sup>-1</sup>. Aumentos: 500x e 5.000x (superfície) e 1.000x (seção transversal). 108 FIGURA 112. Revestimento WC 20Cr7Ni após ensaio de erosão-oxidação à 750 °C e velocidades de impacto de (a) 11,0, (b) 14,8 e (c) 19,5 m.s<sup>-1</sup>. Aumentos: 500x e 5.000x (superfície) e 1.000x (seção transversal). 109 FIGURA 113. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de WC 20 Cr7Ni submetidas a ensaios de erosão-oxidação à 750 °C, sob

XIV

110

diferentes velocidades de impacto de partículas abrasivas.

FIGURA 114. Revestimento WC 20Cr7Ni após ensaio de erosão-oxidação à 800 °C e velocidades de impacto de (a) 2,5, (b) 3,5 e (c) 4,5 m.s <sup>-1</sup> . Aumentos: 500x e 5.000x (superfície) e 1.000x (seção transversal). As partículas erosivas interagem com as maiores asperezas do revestimento e as setas indicam regiões onde o ângulo de interação entre as partículas e o revestimento foi diferente de 90°.	111
FIGURA 115. Revestimento WC 20Cr7Ni após ensaio de erosão-oxidação à 800 °C e velocidades de impacto de (a) 11,0, (b) 14,8 e (c) 19,5 m.s <sup>-1</sup> . Aumentos: 500x e 5.000x (superfície) e 1.000x (seção transversal). As setas indicam as partículas de $Al_2O_3$ incrustadas.	112
FIGURA 116. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de WC 20 Cr7Ni submetidas a ensaios de erosão-oxidação à 800°C sob diferentes velocidades de impacto de partículas abrasivas.	113
FIGURA 117. Revestimento WC 20Cr7Ni após ensaio de erosão-oxidação à 850 °C e velocidades de impacto de (a) 2,5, (b) 3,5 e (c) 4,5 m.s <sup>-1</sup> . Aumentos: 500x e 5.000x (superfície) e 1.000x (seção transversal). As partículas erosivas interagem principalmente com as maiores asperezas do revestimento.	114
FIGURA 118. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de WC 20Cr7Ni submetidas a ensaios de erosão-oxidação à 850 °C, sob diferentes velocidades de impacto de partículas abrasivas.	115
FIGURA 119. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de WC 20 Cr7Ni submetidas a ensaios de erosão-oxidação em diversas temperaturas, sob velocidade de impacto de partículas abrasivas de 2,5 m.s <sup>-1</sup> .	116
FIGURA 120. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de WC 20 Cr7Ni submetidas a ensaios de erosão-oxidação em diversas temperaturas, sob velocidade de impacto de partículas abrasivas de 3,5 m.s <sup>-1</sup> .	116
FIGURA 121. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de WC 20 Cr7Ni submetidas a ensaios de erosão-oxidação em diversas temperaturas, sob velocidade de impacto de partículas abrasivas de 4,5 m.s <sup>-1</sup> .	117
FIGURA 122. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de WC 20 Cr7Ni submetidas a ensaios de erosão-oxidação em diversas temperaturas, sob velocidade de impacto de partículas abrasivas de 11,0 m.s <sup>-1</sup> .	117
FIGURA 123. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de WC 20 Cr7Ni submetidas a ensaios de erosão-oxidação em diversas temperaturas, sob velocidade de impacto de partículas abrasivas de 14,8 m.s <sup>-1</sup> .	118

83

FIGURA 124. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de WC 20 Cr7Ni submetidas a ensaios de erosão-oxidação em diversas temperaturas, sob velocidade de impacto de partículas abrasivas de 19,5 m.s<sup>-1</sup>. 118 FIGURA 125. Valores de rugoridade média, Ra (µm), com a temperatura para as diversas velocidades de ensaio de erosão-oxidação, para os revestimentos de WC 20Cr7Ni obtidos via processo HVOF. 119 FIGURA 126. Mapa de erosão-oxidação mostrando os diversos níveis de desgaste, baseado no critério de valores de rugosidade, Ra (um), com a temperatura e as diversas velocidades de ensaio, para os revestimentos de 119 WC 20Cr7Ni. FIGURA 127. Revestimento Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr) após ensaio de erosãooxidação à 100 °C e velocidades de impacto de (a) 2,5, (b) 3,5 e (c) 4,5 m.s<sup>-</sup> . Aumentos: 500x e 5.000x (superfície) e 1.000x (seção transversal). As partículas interagem com as maiores asperezas do revestimento e as setas indicam regiões onde o ângulo de interação entre as partículas e o revestimento foi diferente de 90°. 120 FIGURA 128. Revestimento Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr) após ensaio de erosãooxidação à 100 °C e velocidades de impacto de (a) 11,0, (b) 14,5 e (c) 19,5 m.s<sup>-1</sup>. Aumentos: 500x e 5.000x (superfície) e 1.000x (seção transversal). As setas indicam as partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> incrustadas. 121 FIGURA 129. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr) submetidas a ensaios de erosão-oxidação à 100 °C, sob diferentes velocidades de impacto de partículas abrasivas. 122 FIGURA 130. Revestimento Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr) após ensaio de erosãooxidação à 700°C e velocidades de impacto de (a)2,5, (b) 3,5 e (c) 4,5 m.s <sup>1</sup>. Aumentos: 500x e 5.000x (superfície) e 1.000x (seção transversal). As partículas interagem com as maiores asperezas do revestimento e as setas indicam regiões onde o ângulo de interação entre as partículas e o revestimento foi diferente de 90°. 123 FIGURA 131. Revestimento Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr) após ensaio de erosãooxidação à 700 °C e velocidades de impacto de (a) 11,0, (b) 14,8 e (c) 19,5 m.s<sup>-1</sup>. Aumentos: 500x e 5.000x (superfície) e 1.000x (seção transversal). 124 FIGURA 132. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de  $Cr_3C_2$  25(Ni20Cr) submetidas a ensaios de erosão-oxidação à 700 °C, sob diferentes velocidades de impacto de partículas abrasivas. 125 FIGURA 133. Revestimento Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr) após ensaio de erosãooxidação à 750 °C e velocidades de impacto de (a) 2,5, (b) 3,5 e (c) 4,5 m.s<sup>-</sup> <sup>1</sup>. Aumentos: 500x e 5.000x (superfície) e 1.000x (seção transversal). As partículas interagem com as maiores asperezas do revestimento e as setas indicam regiões onde o ângulo de interação entre as partículas e o

revestimento foi diferente de 90°.	126
FIGURA 134. Revestimento $Cr_3C_2 25$ (Ni20Cr) após ensaio de erosão- oxidação à 750 °C e velocidades de impacto de (a) 11,0, (b) 14,8 e (c) 19,5 m.s <sup>-1</sup> . Aumentos: 500x e 5.000x (superfície) e 1.000x (seção transversal).	127
FIGURA 135. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> 25(Ni20Cr) submetidas a ensaios de erosão-oxidação à 750 °C, sob diferentes velocidades de impacto de partículas abrasivas.	128
FIGURA 136. Revestimento $Cr_3C_2 25$ (Ni20Cr) após ensaio de erosão- oxidação à 800 °C e velocidades de impacto de (a) 2,5, (b) 3,5 e (c) 4,5 m.s <sup>-1</sup> . Aumentos: 500x e 5.000x (superfície) e 1.000x (seção transversal). As partículas interagem com as maiores asperezas do revestimento e as setas indicam regiões onde o ângulo de interação entre as partículas e o revestimento foi diferente de 90°.	129
FIGURA 137. Revestimento $Cr_3C_2 25$ (Ni20Cr) após ensaio de erosão- oxidação à 800 °C e velocidades de impacto de (a) 11,0, (b) 14,8 e (c) 19,5 m.s <sup>-1</sup> . Aumentos: 500x e 5.000x (superfície) e 1.000x (seção transversal). As setas indicam as partículas de $Al_2O_3$ incrustadas.	130
FIGURA 138. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> 25(Ni20Cr) submetidas a ensaios de erosão-oxidação à 800 °C, sob diferentes velocidades de impacto de partículas abrasivas.	131
FIGURA 139. Revestimento $Cr_3C_2 25$ (Ni20Cr) após ensaio de erosão- oxidação à 850 °C e velocidades de impacto de (a) 2,5, (b) 3,5 e (c) 4,5 m.s <sup>-1</sup> . Aumentos: 500x e 5.000x (superfície) e 1.000x (seção transversal). As partículas interagem com as maiores asperezas do revestimento e as setas indicam regiões onde o ângulo de interação entre as partículas e o revestimento foi diferente de 90°.	132
FIGURA 140. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> 25(Ni20Cr) submetidas a ensaios de erosão-oxidação à 850 °C, sob diferentes velocidades de impacto de partículas abrasivas.	133
FIGURA 141. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de $Cr_3C_2$ 25(Ni20Cr) submetidas a ensaios de erosão-oxidação em diversas temperaturas, sob velocidade de impacto de partículas abrasivas de 2,5 m.s <sup>-1</sup> .	134
FIGURA 142. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> 25(Ni20Cr) submetidas a ensaios de erosão-oxidação em diversas temperaturas, sob velocidade de impacto de partículas abrasivas de 3,5 m.s <sup>-1</sup> .	134
FIGURA 143. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de	

 $Cr_3C_2$  25(Ni20Cr) submetidas a ensaios de erosão-oxidação em diversas temperaturas, sob velocidade de impacto de partículas abrasivas de 4,5

m.s <sup>−1</sup> .	135
FIGURA 144. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> 25(Ni20Cr) submetidas a ensaios de erosão-oxidação em diversas temperaturas, sob velocidade de impacto de partículas abrasivas de 11,0 m.s <sup>-1</sup> .	135
FIGURA 145. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> 25(Ni20Cr) submetidas a ensaios de erosão-oxidação em diversas temperaturas, sob velocidade de impacto de partículas abrasivas de 14,8 m.s <sup>-1</sup> .	136
FIGURA 146. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> 25(Ni20Cr) submetidas a ensaios de erosão-oxidação em diversas temperaturas, sob velocidade de impacto de partículas abrasivas de 19,5 m.s <sup>-1</sup> .	136
FIGURA 147. Valores de rugoridade média, Ra ( $\mu$ m), com a temperatura para as diversas velocidades de ensaio de erosão-oxidação, para os revestimentos de Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> 25(Ni20Cr) obtidos via processo HVOF.	137
FIGURA 148. Mapa de erosão-oxidação mostrando os diversos níveis de desgaste, baseado no critério de valores de rugosidade, Ra ( $\mu$ m), com a temperatura e as diversas velocidades de ensaio, para os revestimentos de Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> 25(Ni20Cr).	137

xviil

#### INTRODUÇÃO

Em diversas indústrias ocorrem problemas relacionados com a degradação de materiais devido a efeitos combinados de erosão e oxidação, principalmente em temperaturas elevadas. Uma das formas utilizadas para evitar e/ou minimizar este efeito, é a aplicação de revestimentos resistentes à erosão-oxidação. Neste contexto, este estudo é importante, uma vez que pretende-se: (a) por meio da caracterização de revestimentos NiCr com e sem partículas cerâmicas (WC e  $Cr_3C_2$ ), esclarecer alguns pontos sobre as diversas interações envolvidas no processo de desgaste por erosão-oxidação e (b) construir mapas de erosão-oxidação para esses compósitos, para ajudar a definir as condições sob as quais este material pode ser utilizado na indústria.

Com estes objetivos, foi construído um aparato, nos Laboratórios de Corrosão do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do IPEN, para realizar estudos de erosão-oxidação em temperaturas elevadas. As condições da erosão-oxidação são simuladas por meio de um sistema onde os corpos de prova (material a ser testado) entram e saem de um leito fluidizado de partículas abrasivas (FIG. 1). O gás oxidante (ar ou oxigênio) ajudará a criar o leito fluidizado das partículas. Todo o sistema encontra-se dentro de um forno e a variação da velocidade de impacto das partículas é obtida através da variação da velocidade notacional do eixo que controla a passagem dos corpos de prova pelo leito fluidizado. Neste aparato é possível realizar estudos de erosão-oxidação em temperaturas até 850 °C, com velocidade de impacto das partículas abrasivas variando até 19,5 m.s<sup>-1</sup>. Outros parâmetros que podem ser controlados neste aparato são: composição, tamanho e forma e ângulo de impacto das partículas, bem como a composição do gás oxidante.



FIGURA 1: Diagrama esquemático do aparato de erosão por leito fluidizado construído para a realização de ensaios de erosão-oxidação.

#### **OBJETIVOS**

Dessa forma, os objetivos principais desta pesquisa foram:

- Construir um aparato experimental para realizar ensaios de erosão-oxidação em temperaturas elevadas.
- 2. Avaliar o comportamento de erosão-oxidação de compósitos de NiCr reforçados com partículas de cerâmicas (WC e Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>), em temperaturas até 850 °C. Mais especificamente, determinar o nível de dano desses compósitos em função de parâmetros de erosão-oxidação.
- Identificar os diferentes regimes de erosão-oxidação em função da composição do material alvo, velocidade das partículas de alumina como abrasivo e temperatura. Comparar os resultados obtidos com os dados disponíveis na literatura.
- 4. Baseado nos resultados obtidos, construir mapas de erosão-oxidação em temperaturas elevadas que relacionem velocidade das partículas erosivas, temperatura e propriedades do material exposto. Esses mapas podem ser usados para a seleção de materiais.

### **1 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO**

#### 1.1 Erosão de Materiais Metálicos

#### 1.1.1 Erosão por Partícula Sólida

A erosão por partícula sólida é um processo de desgaste definido como a remoção de material pelo impacto de material particulado, que se move a velocidades maiores que 1,0 m.s<sup>-1</sup>, constituindo um importante mecanismo de desgaste observado em uma grande variedade de condições industriais.

Apesar do fenômeno de erosão de materiais e, em particular, de metais ser constatado há muito tempo em muitos sistemas tecnológicos e de engenharia, somente nas últimas poucas décadas tem se tornado alvo de intensas pesquisas na área de materiais de engenharia. Este interesse pelo fenômeno de erosão foi impulsionado pelo surgimento e evolução de muitas técnicas de observação do comportamento de materiais, entre elas a microscopia eletrônica de varredura, que permite examinar as superfícies após o processo de erosão. Dessa forma, uma melhor análise da estrutura das superfícies dos materiais sujeitos à erosão, tem permitido a proposta de muitos modelos e mecanismos de perda de material no processo de erosão, tentando relacionar a taxa de erosão com as propriedades físicas e mecânicas dos metais <sup>[1]</sup>.

É importante ressaltar que a erosão por partícula sólida é diferente de outras formas de erosão, como erosão por impacto de líquidos, erosão em lama, erosão por cavitação e outras. O desgaste promovido pela erosão por partícula sólida é consequência de uma série de eventos de impacto essencialmente similares e independentes. Dessa forma, o contato entre as partículas duras e a superfície do material é muito rápido e, desse ponto de vista, também, a erosão é completamente diferente de outros processos de desgaste, como abrasão, desgaste por deslizamento e usinagem, onde o contato entre o abrasivo e o material é contínuo <sup>[2]</sup>.

Para caracterizar o processo de erosão por partícula sólida, é preciso observar as condições do processo, como velocidade e ângulo de impacto, tamanho, forma e dureza da partícula, propriedades mecânicas e físicas do alvo e temperatura. Os estudos dos mecanismos de erosão por partícula sólida foram inicialmente desenvolvidos, e são mais amplamente discutidos, em temperatura ambiente, sendo que em temperaturas elevadas, as pesquisas são bem mais recentes.

Necessariamente, a análise do processo de erosão por partícula sólida envolve partículas muito mais duras que o alvo (metal), que, por sua vez, sofre deformação plástica com o impacto dessas partículas a velocidades que variam de dezenas a centenas de metros por segundo. Este trabalho de deformação promove o endurecimento da superfície metálica, até um nível crítico, onde iniciam-se a formação e a fratura de fragmentos. Dessa forma, observa-se que existe um 'período de incubação' durante o processo de erosão, antes da perda de material, e este período é tanto menor quanto maior a velocidade de impacto e menor a dutilidade do metal <sup>[1]</sup>. O que tem sido verificado, é a incrustação dessas partículas na superfície, gerando a formação de uma camada de compósito metal-partícula, cuja influência nos mecanismos de erosão tem sido alvo de muitas pesquisas.

Considerando a definição de taxa de erosão (E) como sendo a razão:

e observando as curvas típicas obtidas em experimentos de erosão (FIG. 2), é possível observar esse fenômeno. A curva *a*, muito comum em casos de erosão de metais dúteis sob baixas velocidades de impacto, mostra um período inicial de incrustação de partículas, sem mudança de massa, seguido de um período em estado de equilíbrio, onde a perda de massa varia linearmente com a massa de partículas erosivas e, portanto, a taxa de erosão, E, é a inclinação da curva nesse período. A curva *b*, também é frequentemente observada, especialmente em ensaios de erosão de metais dúteis sob elevado ângulo de impacto com partículas abrasivas friáveis. Nesse caso, existe um ganho de peso inicial, antes que seja atingido o estado de equilíbrio, devido à incrustação de fragmentos de partículas na superfície do alvo.



FIGURA 2. Dependência da perda de massa superficial com a massa de partículas erosivas. (a) sem incrustação – comportamento linear, (b) com incrustação <sup>[3]</sup>.

#### 1.1.2 Parâmetros que Influenciam o Processo de Erosão

Enquanto todos concordam que é necessário um considerável cisalhamento plástico antes do início da remoção de material, existe uma apreciável discussão a respeito de quais propriedades, ou quais critérios são críticos para especificar a resistência à erosão do material <sup>[1]</sup>. Segundo Sundararajan <sup>[4]</sup>, qualquer proposição de modelo ou mecanismo de erosão, em estado de equilíbrio, deve considerar os seguintes parâmetros:

(a) Velocidade de impacto: Essa variável é considerada a mais importante, devido ao seu drástico efeito sobre a taxa de erosão, E, que pode ser expressa em termos da velocidade de impacto, V, como:

$$\mathsf{E} = \mathsf{k}.\mathsf{V}^{\mathsf{n}} \tag{2}$$

onde *n* está na faixa de 2,2 a 3,0. Hutchings <sup>[5]</sup> encontrou um valor de expoente em torno de 2,4 para condições de impacto oblíquo em metais e ligas, enquanto Sundararajan e Shewmon <sup>[6]</sup> indicaram um valor médio de *n* de 2,55 para impacto normal. Por isso, não é possível afirmar que a taxa de erosão seja diretamente proporcional à energia cinética da partícula.

Tem sido observado, também, que o expoente da velocidade é função de outros parâmetros, como ângulo de impacto, tamanho de partícula, etc. Goodwin et al. <sup>[7]</sup> constataram que o valor de *n* decresce com a diminuição do tamanho de partícula, tendendo a um valor de 2,0. Ives e Ruff <sup>[8]</sup> observaram que o valor médio de *n* apresenta uma tendência a aumentar com o aumento do ângulo de impacto. Ives <sup>[9]</sup> verificou que, no caso de aço inoxidável sob impacto de partículas de SiC à 90° de incidência, o valor de *n* diminui com o aumento da temperatura. Outros pesquisadores têm verificado, também, que o expoente da velocidade é uma função da forma da partícula erosiva <sup>[10]</sup>.

(b) Ângulo de impacto: Outro fator que deve ser considerado nas análises do processo de erosão de metais é o ângulo de impacto ou de incidência das partículas. Esse ângulo é definido como o ângulo entre a trajetória da partícula, antes do impacto, e a superfície original do alvo. É muito bem conhecida a grande diferença entre o comportamento de erosão de materiais dúteis e frágeis <sup>[11]</sup> (FIG. 3), onde a taxa de perda de material dútil é praticamente nula para ângulos de impacto muito pequenos, aumenta até atingir um valor máximo, para ângulos entre 15-30° com a superfície, e diminui de um fator de 2 ou 3, a medida que se aproxima do ângulo normal. Materiais frágeis, como cerâmicas e vidros, exibem máxima taxa de erosão sob ângulo de impacto normal. Conforme ilustra a FIG. 4, é interessante observar que o comportamento peculiar de materiais dúteis é similar para metais com propriedades térmicas e físicas completamente diferentes <sup>[12]</sup>. Esse comportamento dútil também é verificado em materiais considerados nominalmente frágeis, quando sob condições de erosão com partículas suficientemente pequenas (FIG. 5).





FIGURA 3. Comportamento de erosão de Al 1100 e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com partículas de SiC (127 μm) a 152 m.s<sup>-1 [11]</sup>.

FIGURA 4. Erosão de Al, Au e Mg com partículas de SiC (127 μm). A erosão máxima é utilizada para normalizar as curvas. As velocidades foram: Al, 168 m/s, Au, 132 m.s<sup>-1</sup> e Mg, 76 m.s<sup>-1</sup> <sup>[12]</sup>.



FIGURA 5. Erosão de Al 1100, vidro Pyrex 7740 e aço ferramenta com tratamento térmico de têmpera sem revenimento, com partículas de SiC (9  $\mu$ m) a 152 m.s<sup>-1</sup>. A erosão máxima foi utilizada para normalizar as curvas <sup>[12]</sup>.

Segundo Finnie <sup>[12]</sup>, a similaridade entre as curvas de perda de massa para materiais com propriedades extremamente diferentes sugere, não apenas que o mecanismo de erosão é o mesmo em todos os casos, como também envolvem, basicamente, uma simples propriedade física: a deformação plástica. Até o presente momento não existem resultados suficientes com relação aos efeitos da velocidade de impacto, tamanho, friabilidade e dureza da partícula erosiva sobre a variação da taxa de erosão com o ângulo de impacto <sup>[2]</sup>.

(c) Tamanho da partícula: A dependência da taxa de erosão com o tamanho da partícula tem sido estudada por vários pesquisadores. A FIG. 6 mostra a variação da taxa de erosão obtida por Goodwin et al. <sup>[7]</sup> utilizando partículas de quartzo em aço. De acordo com esses resultados, a erosão aumenta com o aumento do tamanho de partícula até um valor limite, entre 50-100 μm, a partir do qual a taxa de erosão independe do tamanho de partícula. Resultados similares têm sido observados em outros metais e outras condições experimentais <sup>[13-16]</sup>, porém Bahadur e Badruddin <sup>[17]</sup>, apesar de ter observado o mesmo comportamento em um aço maraging 18Ni (250) sob impacto de partículas de SiC e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, verificou o oposto quando foram utilizadas partículas de SiO<sub>2</sub> como abrasivo.



FIGURA 6. Variação da taxa de erosão com o tamanho de partícula para um aço, utilizando ângulo de impacto normal e diferentes velocidades de impacto <sup>[7]</sup>.

Estudos realizados por Goedel et al. <sup>[18]</sup> mostraram que metais podem sofrer um significativo desgaste por erosão, mesmo quando são utilizadas partículas menores que 2 μm. Não são claras, entretanto, as razões pelas quais

partículas tão pequenas podem ser tão efetivas no processo de erosão em metais.

(d) Dureza da partícula: Em qualquer processo de erosão, a partícula abrasiva deve apresentar dureza pelo menos 50% maior que a do material alvo para que o desgaste seja efetivo. Essa conclusão é resultado de estudos realizados por Wellinger e Uetz <sup>[19]</sup> que utilizaram um aço C60H e observaram que quando a dureza das partículas é até 1,5 vezes maior que a do alvo, a taxa de erosão resultante independe da dureza da partícula.

(e) Forma da partícula: Outra característica das partículas que influencia o comportamento à erosão é a forma. Resultados obtidos por Kleis <sup>[20]</sup> mostram que o ângulo de impacto correspondente à máxima taxa de erosão passa de 90° para 30° quando esferas de vidro são substituídas por vidro moído. Reddy e Sundararajan <sup>[21]</sup> observaram um máximo na taxa de erosão em impacto normal, para materiais dúteis como aço carbono, cobre e suas ligas, utilizando partícula esférica de aço. Posteriormente, Roy et al. <sup>[22]</sup> analisaram o comportamento dessas mesmas ligas de Cu e constataram uma mudança do comportamento frágil para dútil quando partículas angulares de SiC foram utilizadas (FIG. 7).

Dessa forma, pode-se afirmar que, em geral, partículas angulares são mais eficientes que partículas esféricas e, também, quanto maior a angularidade da partícula, menor é o ângulo de impacto no qual a máxima taxa de erosão ocorre <sup>[23,24]</sup>. Uma das explicações para esse fato é que partículas angulares formam fragmentos com maior facilidade que partículas esféricas e, assim, o comportamento taxa de erosão/ângulo de impacto tende a assumir uma resposta dútil <sup>[2]</sup>.

*(f) Densidade da partícula:* Em geral, quanto maior a densidade da partícula, maior a taxa de erosão <sup>[5]</sup>.

(g) Friabilidade da partícula: Resultados apresentados por alguns pesquisadores <sup>[25,26]</sup> mostram que partículas friáveis geram maiores taxas de erosão. O modelo de erosão secundária, proposto por Tilly <sup>[25]</sup>, explica este efeito.



FIGURA 7. Influência do ângulo de impacto sobre a taxa de erosão, utilizando partículas esféricas e angulares <sup>[22]</sup>.

(*h*) Concentração de partículas (fluxo): Uma vez que se considera cada evento de impacto de partícula abrasiva como sendo independente e igualmente eficiente, parece óbvio que a taxa de erosão independe da concentração de partícula. Porém, vários pesquisadores <sup>[27-29]</sup> têm observado que em elevadas concentrações de partículas, a taxa de erosão pode diminuir devido à interferência de outras partículas, fragmentos e também partículas defletidas pela superfície do material alvo <sup>[29]</sup> (FIG. 8).

(*i*) Dureza do material alvo: A resistência à erosão de metais dúteis tem sido exaustivamente correlacionada com a sua dureza estática. A FIG. 9 mostra os resultados obtidos por Finnie et al. <sup>[30]</sup>, utilizando partículas de SiC (250  $\mu$ m), ângulo de impacto de 20° e velocidade de 76 m.s<sup>-1</sup>. São apresentadas medidas da remoção volumétrica de material como uma função da dureza Vickers, onde pode ser visto que metais com estrutura CFC recozidos e um número de outros metais recozidos apresentam uma taxa de erosão volumétrica inversamente proporcional à medida de dureza, antes da erosão. Nesse caso, a dureza Vickers, que é a medida da tensão de escoamento em baixa deformação, deverá ser aproximadamente proporcional à tensão de escoamento em deformações elevadas, características dos processos de corte e erosão. Por outro lado, os

aços, que apresentam menor taxa de encruamento que metais recozidos, mostram uma taxa de erosão muito maior que aquela esperada para a sua dureza. Outro aspecto importante que deve ser mencionado, é que o aumento de dureza dos aços, por tratamento térmico, não tem, efetivamente, nenhum efeito sobre a resistência à erosão. Isto se deve, em parte, ao decréscimo do encruamento com o aumento da resistência ao escoamento, e assim, o metal passa a exibir, eventualmente, um comportamento frágil.



FIGURA 8. Influência do fluxo de partículas erosivas (g.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) sobre o logaritmo da taxa de erosão normalizada do aço 1018 <sup>[29]</sup>.

Sundararajan <sup>[31]</sup> compila e descreve os resultados de taxas de erosão de vários materiais metálicos, quando submetidos a tratamentos de endurecimento. Torna-se claro que nenhum dos parâmetros, baseados em resistência ou dutilidade, podem ser relacionados com a taxa de erosão de forma consistente. Uma das explicações para este comportamento é o fato de que, uma vez que o processo de erosão envolve deformação e propriedades de fratura do material alvo sob condições adiabáticas e de elevadas taxas de deformação <sup>[32]</sup>, as propriedades do material devem ser necessariamente determinadas para essas condições, antes que qualquer correlação entre a resistência à erosão e as propriedades do material seja proposta.



FIGURA 9. Resistência à erosão (gramas de abrasivo por mm<sup>3</sup> de material removido) como uma função da dureza Vickers, antes da erosão, com partículas de SiC (60 mesh) com ângulo de impacto de 20°, a velocidade de 76 m.s<sup>-1</sup> <sup>[30]</sup>.

(j) Microestrutura do material alvo: Uma importante característica microestrutural do alvo que pode influenciar o taxa de erosão é o tamanho de grão <sup>[4]</sup>. Quando o tamanho da partícula é consideravelmente menor único grão. Por outro lado, quando o tamanho de partícula é comparável ou maior que o tamanho de grão, o material alvo pode ser considerado policristalino e os contornos de grão poderão promover maior endurecimento durante o processo de erosão.

McCabe et al. <sup>[33]</sup> estudaram o comportamento de erosão de aços carbono com diferentes teores de C e uma variedade de microestruturas. O aço com microestrutura esferoidizada apresentou máxima resistência à erosão, enquanto o aço com microestrutura martensítica, a mínima. Os aços com estrutura perlítica e de martensita revenida tiveram resistência à erosão intermediária e, ambas, um comportamento dútil. Somente o aço com estrutura martensítica apresentou um comportamento frágil, principalmente sob elevadas velocidades de impacto das partículas abrasivas.

(I) Propriedades termofísicas do material alvo: Um dos poucos trabalhos que apresenta um estudo correlacionando propriedades termofísicas com a taxa de erosão é proposto por Hutchings <sup>[34]</sup>, cujos resultados são mostrados na FIG. 10, onde  $C_p$ ,  $\rho_t \in T_m$  são o calor específico, a densidade e a temperatura de fusão do alvo, respectivamente, e T é a temperatura ambiente.



FIGURA 10. Correlação entre taxa de erosão volumétrica e o produto  $C_{p}.\rho_t.(T_m-T)$ <sup>[34]</sup>.

(*m*) *Temperatura:* As FIG. 11 e 12 apresentam o comportamento da taxa de erosão com a temperatura, para uma série de metais e ligas <sup>[35]</sup>, observado, em sua maioria, sob elevadas velocidades de impacto e partículas angulares. Baseado em resultados como estes, pode-se classificar a dependência da taxa de erosão com a temperatura em três grupos. No primeiro, a taxa de erosão inicialmente diminui com o aumento da temperatura, atinge um mínimo e então começa a aumentar com o aumento da temperatura (5Cr-0,5Mo, aços inoxidáveis 17-4PH e AISI 410, Ti-6AI-4V e W). O segundo grupo exibe uma independência da taxa de erosão com a temperatura até uma temperatura crítica, a partir da qual a taxa de erosão aumenta com o aumento da temperatura (Ta, Pb, aços inoxidáveis AISI 310 e AISI 304 sob impacto oblíquo, aço SAE 1018 e AI 1100 sob impacto normal). E o terceiro grupo abrange os materiais como aço carbono, aço 2,25Cr-1MO, Pb e AI 2024, mostram sempre um aumento da taxa de erosão com o aumento da temperatura.


FIGURA 11. Variação da taxa de erosão com a temperatura para vários aços e ligas metálicas [35].

Um objetivo essencial e constante, em qualquer área da ciência e engenharia, é o desenvolvimento de relações matemáticas que possam descrever o desempenho de um sistema em função de suas variáveis e seus parâmetros. Em sistemas tribológicos, sem fugir à regra, existem vários modelos matemáticos que tentam prever as taxas de desgaste, porém, infelizmente, poucos são confiáveis e podem ser utilizados para prever a vida útil de um produto.

Meng et al. <sup>[36]</sup> apresentam definições interessantes de modelo e equação: 'um modelo de desgaste é uma listagem, descrição e discussão das variáveis que influenciam o processo de desgaste. Em alguns casos, o modelo é apresentado na forma descritiva, enquanto que em outros, as variáveis são reunidas e relacionadas em uma forma matemática (equação)'. Segundo Barber <sup>[37]</sup>, o modelamento em engenharia parte da premissa que mesmo um sistema muito complexo, pode ser considerado como um conjunto de componentes relativamente simples, cujo estado, em um determinado instante, é descrito em termos de um número finito de parâmetros (variáveis de estado), e seu subsequente comportamento certamente será resultado de sua interação com o meio, descrita por leis físicas matematicamente confiáveis.



FIGURA 12. Efeito da temperatura sobre a taxa de erosão para vários metais puros e ligas metálicas, sob ângulos de impacto de 20 e 90° <sup>[35]</sup>.

Em particular, os mecanismos de desgaste envolvem interações químicas e físicas com componentes mecânicas, e os modelamentos matemáticos se tornam um pouco mais complexos.

Baseados em alguns critérios minuciosos e, digamos, peculiares do ponto de vista científico, Meng et al.<sup>[36]</sup> apresentam 16 modelos de erosão para materiais metálicos, considerados dúteis, cujos parâmetros variaram conforme as considerações de cada pesquisador. O número médio de parâmetros por

equação é cinco, e nenhuma equação simples apresenta todas as variáveis. Convém ressaltar, também, que cada modelamento é resultado da análise de um sistema individual e específico.

Infelizmente, não é possível uniformizar as equações que modelam o processo de erosão. A maioria dos pesquisadores parece escolher de forma arbitrária as propriedades dos materiais, muitas vezes sem qualquer relação aparente com os modos reais de perda de material. Além disso, as propriedades mecânicas consideradas, em geral, não são propriedades intrínsecas do material, como por exemplo, a dureza, muito utilizada na maioria dos modelos, módulo de elasticidade e tenacidade à fratura.

## 1.1.3 Mecanismos de Erosão por Partícula Sólida

A proposição dos vários modelos matemáticos, durante a evolução das pesquisas e técnicas de análise, para diferentes condições de ensaio e material metálico, permitiram o desenvolvimento de mecanismos para o processo de erosão por partícula sólida. Com base nos principais modelos matemáticos apresentados por Meng et al. <sup>[36]</sup>, os mecanismos de erosão podem ser denominados e descritos como:

(a) Mecanismo de erosão por corte: Esse mecanismo foi desenvolvido por Bitter <sup>[38,39]</sup> e Finnie <sup>[40]</sup>, assumindo uma analogia entre o impacto da partícula com a ação de corte, em um processo de usinagem ou esmerilhamento. Análises por microscopia eletrônica de varredura das superfícies submetidas à erosão e experimentos de impacto de partícula simples, mostram que essa analogia não é válida, mesmo no caso de partículas angulares. Os modelos prevêem, também, que não há perda de material com elevados ângulos de impacto, enquanto que resultados experimentais mostram que a taxa de erosão cai de apenas um fator de 3 ou 4 do seu valor máximo.

(b) Mecanismo de erosão por fadiga: Esse mecanismo foi proposto utilizando teorias de fadiga de baixo ciclo. Para ângulo de impacto normal, Hutchings <sup>[41]</sup> desenvolveu modelos assumindo que um elemento de volume é perdido somente se ele acumular uma deformação crítica. O modelo prevê uma

dependência da taxa de erosão com a velocidade de impacto elevada a um expoente 3, e com o inverso do produto da resistência ao escoamento do material alvo e sua deformação crítica. Uma vez que esse produto é relativamente insensível ao endurecimento por tratamento térmico, esse modelo consegue justificar o comportamento observado para aços temperados, mostrado na FIG. 9.

(c) Mecanismo de erosão por 'localização': Sundararajan e Shewmon <sup>[6]</sup> propuseram um mecanismo que considera a formação e a fratura de fragmentos induzidas pelo cisalhamento localizado. Todos os parâmetros de ensaio e propriedades dos materiais considerados podem ser medidos em experimentos independentes, e a deformação crítica para a formação de fragmento é calculada a partir de uma relação constitutiva e as equações de instabilidade de cisalhamento. Este modelo considera, também, a variação de deformação com a profundidade abaixo do ponto de impacto.

(d) Mecanismo de erosão por descamação induzida por cisalhamento adiabático: Esse mecanismo envolve a formação de bandas de cisalhamento adiabático que se interceptam no volume deformado abaixo da cratera formada durante o impacto, e a resultante remoção de grandes quantidades de material do alvo <sup>[6,42]</sup>. A formação de bandas de cisalhamento adiabático requer uma deformação crítica sob compressão, e são formadas muito mais facilmente em ligas de alta resistência ou baixo encruamento, sob ângulos de impacto aproximadamente normal. Assim, se este mecanismo torna-se importante, o ângulo de máxima perda de massa irá ocorrer em ângulos maiores que os observados para metais onde o cisalhamento é mais homogêneo.

# 1.2 OXIDAÇÃO DE LIGAS METÁLICAS E COMPÓSITOS

Ligas metálicas utilizadas em altas temperaturas devem apresentar, além de adequadas propriedades mecânicas, como resistências à fluência e à fratura, boas propriedades físicas e químicas quando em contato com o meio. Não é difícil deduzir que nem sempre todos esses requisitos são encontrados em um mesmo material. Muitas dessas ligas são à base de Fe, Ni ou Co, uma vez que possuem temperaturas de fusão relativamente elevadas. Infelizmente, os óxidos desses metais não são suficientemente protetores em meios oxidantes e em temperaturas acima de 550 °C. Dessa forma, a maioria das ligas comerciais de alta temperatura contém outros elementos de liga, em quantidade suficiente, que permitam a formação de camadas de óxido mais protetores, como  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  ou SiO<sub>2</sub> <sup>[43,44]</sup>.

Por outro lado, a formação desses óxidos depende da interação dos átomos de oxigênio com a superfície do metal ou liga. Sabe-se que os átomos de oxigênio na superfície metálica pode estar presente em duas formas: adsorvido quimicamente ou na forma de óxido <sup>[45,46]</sup>. A proporção entre esses dois estados dos átomos de oxigênio depende da temperatura, da quantidade de oxigênio em contato com a superfície e do material do substrato (metal). Por exemplo, na superfície do níquel, o oxigênio encontra-se na forma de óxido em temperaturas acima de 500 K, independente da quantidade de oxigênio [47]. Resultados de microscopia eletrônica <sup>[48]</sup> e técnica de difração de elétrons de alta energia reflexiva <sup>[48,49]</sup> mostram que a formação de óxido na superfície do níquel ocorre pela nucleação e crescimento de 'ilhas' de óxido com o aumento da concentração de oxigênio na superfície. Conclusões similares foram obtidas com relação ao cromo <sup>[50,51]</sup> e tungstênio <sup>[52]</sup>. Segundo Gusev et al. <sup>[53]</sup>, tais peculiaridades do processo de oxidação dos metais, como os mecanismos de nucleação e crescimento do óxido com o aumento da temperatura e a coexistência dos dois estados dos átomos de oxigênio, óxido e quimicamente adsorvido, durante o crescimento dos núcleos de óxido, dão a idéia de que se trata de uma transição de fase.

Assim, considerando tanto os fatores termodinâmicos e cinéticos de formação desse óxido protetor na superfície do metal, de forma ideal, para aplicações em altas temperaturas, este deve apresentar as seguintes características <sup>[54]</sup>:

 (a) ser adequadamente estequiométrico, de modo que o transporte dos íons metálicos ou de oxigênio através do reticulado cristalino do óxido seja lento;

(b) ser livre de poros, trincas ou defeitos, impedindo, dessa forma, o transporte de reagentes, oxigênio e outros, através do óxido;

(c) ser livre de tensões na temperatura de trabalho;

(d) ser resistente à descamação na temperatura de trabalho ou durante ciclagem térmica;

(e) não reagir com o meio e formar produtos voláteis.

Tais camadas de óxido são praticamente impossíveis de serem obtidas e muitas ligas de alta temperatura são susceptíveis à falhas como fratura e descamação. Em alguns casos, após a falha, o óxido é novamente formado, e a proteção é mantida. Entretanto, se a liga se torna empobrecida do elemento formador do óxido protetor, óxidos menos protetores são formados, levando à uma rápida degradação do material pelo processo de oxidação <sup>[55]</sup>.

Ligas de alta temperatura à base de níquel geralmente possuem teores suficientes de cromo que permitam a formação de uma camada externa de  $Cr_2O_3$ , que é razoavelmente protetora em meios de  $O_2$  ou ar, em temperaturas em torno de 900 °C. Em temperaturas mais elevadas, esse óxido reage com  $O_2$ , formando  $CrO_3$ , que é um produto volátil <sup>[56]</sup>. Para aplicações nessas temperaturas, essas ligas contêm adições de alumínio ou silício, em quantidade suficiente para promover a formação de uma camada de  $Al_2O_3$  ou  $SiO_2$  na base do óxido.

As taxas de oxidação, em situações onde o crescimento da camada de óxido é controlado pelo transporte de elementos na estrutura do material, podem ser analisadas pela teoria da difusão. A superposição de dados de difusão sobre as isotermas do diagrama de fases podem identificar os possíveis produtos de corrosão, incluindo sequência de fases na camada de óxido, oxidação interna e formação de interfaces irregulares liga/óxido <sup>[57]</sup>. Uma análise mais simples pode ser realizada através do mapeamento do óxido, onde as variações de composição, durante o seu desenvolvimento, são obtidas experimentalmente.

Esses mapas podem ser construídos para qualquer liga ternária, ou mesmo multicomponente, para várias temperaturas.

Sabe-se, também, que em estágios iniciais, a maioria dos elementos de liga são oxidados antes da formação de uma camada de óxido em estado de equilíbrio. Esta etapa, conhecida como oxidação transiente, pode influenciar as características do óxido final. Na prática, para a produção dessas ligas de alta temperatura, deve-se fazer uma análise custo-benefício, uma vez que os elementos de liga adicionados para aumentar a resistência à oxidação podem, além de elevar os custos, diminuir as propriedades mecânicas da liga. Dessa forma, para se projetar qualquer liga para utilização em altas temperaturas, é necessário analisar o seu comportamento durante as etapas de oxidação transiente e em estado de equilíbrio <sup>[58]</sup>.

## 1.2.1 Sistema Ni-Cr

Uma vez que os óxidos NiO e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são estáveis em pressões de 1 atm de O<sub>2</sub>, vários fatores, especialmente termodinâmicos e cinéticos, podem influenciar a formação da camada de óxido superficial. O Cr tem maior afinidade com o oxigênio que o níquel, e forma óxidos mais estáveis, enquanto que o NiO é menos estequiométrico que o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e apresenta uma maior velocidade de crescimento. Dessa forma, embora as energias livres relativas de formação dos óxidos possam prever qual o óxido que é termodinamicamente favorecido, elas não determinam completamente a natureza dos óxidos transiente e em estado de equilíbrio. O principal fator que determina se o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> irá se desenvolver como uma camada externa ou como um precipitado interno, é o teor de Cr na liga. Concentrações de Cr em torno de 10% em peso são, geralmente, insuficientes para a formação de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como uma camada externa ou como precipitados internos <sup>[59,60]</sup>. Com o aumento do teor de Cr, aumentam as chances de formação de uma camada externa de óxido, que por sua vez é favorecida por elevados coeficientes de interdifusão da liga, que garante uma rápida reposição de Cr na camada externa de óxido, e por menores solubilidade e difusividade de oxigênio na liga, o que permite que o Cr se difunda para a superfície sem que seja oxidado e forme precipitados internos.

# COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

A FIG. 13 <sup>[54]</sup> apresenta, esquemáticamente, a formação da camada de  $Cr_2O_3$  sobre Ni15Cr, à 1000 °C. Nos estágios iniciais, ocorre a nucleação de todas as fases estáveis de óxido, NiO,  $Cr_2O_3$  e Ni $Cr_2O_4$ , sobre a superfície. A fase que cresce mais rapidamente, NiO, se sobrepõe às demais, formando uma camada predominante. Por outro lado, o NiO é menos estável que o  $Cr_2O_3$ , e, em sua pressão de dissociação, supre oxigênio que reage com o Cr, quando em condições favoráveis de potencial e pressão. Esse  $Cr_2O_3$  forma-se, geralmente, na interface metal/óxido superficial, ou próximo a ela e, eventualmente, passando a formar uma camada completamente contínua. Assim, o óxido final, em estado de equilíbrio, consiste de uma camada dupla de NiO, formada por uma região externa mais compacta e uma região interna mais porosa, que incorpora precipitados de Ni $Cr_2O_4$ , e uma outra camada mais interna de  $Cr_2O_3$ .

Após a formação inicial da camada superficial de NiO, o teor de Cr na liga é insuficiente para permitir o desenvolvimento de uma camada de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, uma vez que o volume crítico de partículas de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não foi atingido. Entretanto, após algum tempo, uma camada contínua é formada na interface óxido/liga. Como já foi mencionado anteriormente, esse processo depende de vários fatores, entre eles o tamanho de grão da liga. Alguns pesquisadores [61,62] têm demonstrado que esta camada contínua de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inicia seu desenvolvimento na intersecção dos contornos de grão da liga com a superfície, devido à maior velocidade de transporte de Cr através dos contornos. Posteriormente ocorre a penetração da camada através dos grãos, em forma de degraus, seguindo a difusão lateral do Cr (FIG. 13). À medida que parte do Cr da liga é retido como óxido interno, outra quantidade se difunde pelo contorno de grão, permitindo um contínuo crescimento e coalescimento dos precipitados de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Em outras regiões da superfície, a fração volumétrica de partículas permanece abaixo do valor crítico. A deficiência de Cr nas regiões próximas aos precipitados favorece a dífusão lateral de Cr, a partir dos contornos de grão em direção ao interior dos grãos. Isto proporciona um crescimento lateral da camada de Cr2O3, paralelamente à superfície, pelo processo de crescimento e coalescimento de partículas internas de óxido. A velocidade de crescimento dessa camada de Cr2O3 é determinada pelo fluxo de oxigênio na liga, pelos coeficientes de interdifusão dos elementos reativos na liga e pelo gradiente de concentração de Cr, que por sua vez depende do teor de Cr na liga. O crescimento lateral da camada incorpora a zona de oxidação interna que avança e, assim, observa-se a formação de um degrau. Ocorre, então, um processo competitivo entre o crescimento e coalescimento de partículas internas de  $Cr_2O_3$  e o crescimento lateral da camada de  $Cr_2O_3$  a partir dos contornos de grão. O resultado é a formação de vários degraus e patamares de camadas de  $Cr_2O_3$ , que formam, finalmente, uma camada contínua paralela à superfície.

O tempo para a formação dessa camada contínua e completa de  $Cr_2O_3$ diminui com o aumento do teor de Cr na liga, variando de aproximadamente 100 horas para a liga Ni10Cr para apenas alguns minutos para a liga Ni20Cr à 1.000 °C <sup>[61,62]</sup>.

A partir deste estágio, a taxa de oxidação subsequente é determinada pela eficiência com que a camada contínua de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impede a difusão de espécies reativas e suas propriedades químicas, físicas e mecânicas em serviço. Embora o processo de difusão através da camada de óxido não seja muito bem conhecida, a taxa de crescimento de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é relativamente elevada, o que o classifica como um óxido protetor. Alguns estudos <sup>[63]</sup> mostram consideráveis diferenças nas cinéticas de oxidação de ligas de Cr atribuídas à uma forte dependência entre a morfologia do óxido (tamanho e orientação dos grãos) e o pré-tratamento da superfície. Por exemplo, em algumas direções da superfície de Cr polido eletroliticamente, ocorre a formação, de forma relativamente rápida, de camadas de óxido espessas e policristalinas, com elevadas tensões de compressão, enquanto que em outras direções, são formadas, de forma lenta, camadas finas e monocristalinas, aparentemente livres de tensões. Também, em algumas situações, uma camada plana de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é formada na interface óxido/liga, ao contrário de outras, que formam óxidos irregulares que descamam, resultado, provavelmente, da formação de novos óxidos nos contornos de grão quando da difusão de oxigênio e íons de Cr na direção grão/contorno de grão. Isto promove a geração de tensões de compressão e deformação plástica da camada de óxido, dando origem a uma morfologia irregular.



FIGURA 13. Representação esquemática da formação da camada de  $Cr_2O_3$  em uma liga Ni15Cr a 1.000 °C<sup>[54]</sup>.

Uma importante desvantagem de óxidos protetores, como  $Cr_2O_3$ , é a sua susceptibilidade à descamação, especialmente sob ciclagem térmica. Esta baixa adesão do óxido à liga se deve à elevadas tensões desenvolvidas durante o processo de oxidação e às tensões devido às diferenças de coeficientes de expansão térmica entre o óxido e o substrato metálico, durante o resfriamento. Durante o crescimento do óxido, as tensões podem aumentar, também, devido a outros fatores, como (a) variações volumétricas durante a transformação metal-óxido, (b) efeitos de solubilidade de oxigênio na estrutura cristalina da liga, (c)

formação de óxidos internos dentro dos grãos da liga, e (d) mudanças de composição química, tanto na liga como na camada de óxido <sup>[64]</sup>. E as possíveis formas de alívio dessas tensões de crescimento incluem deformações do óxido ou do substrato (liga) e a fratura e descamação da camada de óxido.

## 1.2.2 WC e Compósitos

Compósitos à base de WC, como WC-Co, encontram ampla aplicação como ferramentas de corte, devido às suas elevadas propriedades mecânicas. Em algumas aplicações, os compósitos de WC contendo Ni têm sido utilizados, em substituição aos compósitos WC-Co, por apresentarem melhores resistências à corrosão e oxidação <sup>[65,66]</sup>. Entretanto, estudos de oxidação de WC, nas formas de pó e sinterizado <sup>[67,68]</sup>, mostram que o WC começa a oxidar à partir de 500 °C. Neste estágio inicial, o processo de oxidação do WC segue a lei parabólica, passando ao comportamento linear <sup>[65]</sup>, em temperaturas acima de 700 °C. O óxido formado à 600 °C é poroso e, em temperaturas acima de 800 °C, observase a fratura e descamação da camada de óxido, composta basicamente de WO<sub>3</sub> <sup>[69]</sup>. Acima de 1.000 °C, o WC e seus compósitos são oxidados de forma intensa, devido à evaporação do WO<sub>3</sub>.

Experimentos de oxidação isotérmica, na faixa de temperatura de 500 a 800 °C por um tempo de 5 horas, realizados por Voitovich et al. <sup>[69]</sup>, com vários compósitos à base de WC, mostram que a presença do metal ligante diminui a taxa de oxidação, em comparação com o WC puro. A cinética de oxidação, nestes casos, segue um comportamento complexo devido à formação de produtos de oxidação sólidos e gasosos. De acordo com cálculos termodinâmicos <sup>[69]</sup>, as reações fundamentais de oxidação do WC são:

 $1 - WC + \frac{1}{4}O_{2} = \frac{1}{2}W_{2}C + \frac{1}{2}CO$   $2 - WC + \frac{1}{2}O_{2} = W + CO$   $3 - WC + \frac{1}{2}O_{2} = \frac{1}{2}W_{2}C + \frac{1}{2}CO_{2}$   $4 - WC + O_{2} = W + CO_{2}$   $5 - WC + O_{2} = WO_{2} + C$   $6 - WC + \frac{3}{2}O_{2} = WO_{2} + CO$ 

 $7 - WC + \frac{3}{2}O_2 = WO_3 + C$   $8 - WC + 2O_2 = WO_3 + CO$   $9 - WC + 2O_2 = WO_2 + CO_2$  $10 - WC + \frac{5}{2}O_2 = WO_3 + CO_2$ 

A FIG. 14 mostra a variação de energia livre de Gibbs para essas reações de oxidação do WC. As reações 1 a 4 ocorrem sob menores pressões parciais de oxigênio, em comparação com as demais. A FIG. 15 apresenta os resultados de oxidação em balança termogravimétrica, para a liga WC16Ni <sup>[69]</sup>, À 500 °C observa-se uma perda de massa e à 600 °C, um ganho de massa, que passa depois a decrescer com o tempo. Aparentemente, o Ni na liga não promove uma diminuição na interação do oxigênio com as partículas de WC, favorecendo as reações 7,8 e 10. Essas reações promovem a formação de óxidos de W, carbono e óxidos de carbono, que justificam o ganho de massa observado.



FIGURA 14. Energia livre de Gibbs (△G) para as reações de oxidação do WC<sup>[69]</sup>.



FIGURA 15. Resultados de ganho de massa para o compósito WC16Ni, oxidado à temperaturas entre 500 e 800 °C<sup>[69]</sup>.

O subsequente decréscimo no ganho de massa com o tempo à 600 °C é determinado pela descamação do óxido, seguido da oxidação do carbono em CO/CO<sub>2</sub>. Os óxidos formados nessa faixa de temperatura (500-600 °C) apresentam cores diversas, passando de azul brilhante (500 °C) à esverdeado (600 °C), típicas de óxidos de W de diversas composições <sup>[70]</sup>. À 650 °C observase um ganho de massa menos acentuado até 2 horas de ensaio, a partir do qual a taxa de oxidação aumenta, formando um óxido fino de cor marrom brilhante, composto basicamente de WO<sub>3</sub>. Essa camada de óxido não é protetora, uma vez

que é solta e não densa <sup>[69]</sup>. De acordo com análises de difração de raios X, em temperaturas entre 700 e 800 °C, ocorre a formação de NiO e NiWO<sub>4</sub>, em pequena escala, e a quantidade de WO<sub>3</sub> aumenta. À partir de 750 °C, a taxa de oxidação aumenta razoavelmente, observando-se o aparecimento de trincas, poros, defeitos e a expansão da camada de óxido. As cores dos óxidos de elevado teor de WO<sub>3</sub> varia de verde amarelado até marrom claro.

# 1.3 EROSÃO-OXIDAÇÃO EM METAIS

## 1.3.1 Introdução

Segundo Roy et al. <sup>[71]</sup>, a erosão por partícula sólida em metais e ligas sob temperaturas elevadas é resultado de diferentes mecanismos de interação entre erosão e oxidação, dependendo da natureza, espessura, adesão e morfologia do óxido formado. De acordo com outros pesquisadores <sup>[72]</sup>, os mecanismos de erosão-oxidação, como todo processo de desgaste de materiais, dependem de muitos parâmetros como as propriedades das partículas erosivas (tamanho, dureza, forma, velocidade, ângulo de impacto), do alvo (dureza, dutilidade, resistência à corrosão/oxidação) e do ambiente (temperatura, pressão parcial dos gases presentes).

O desgaste de ligas devido a efeitos combinados de erosão e oxidação é um problema muito sério, observado em muitos processos industriais, como sistemas de quebra catalítica na separação de óleo e gás, sistemas de conversão de carvão, como combustão sob pressão em leito fluidizado, e em lâminas de turbinas de motores à jato, onde o desgaste erosivo pode ser causado pela ingestão de material particulado, ou pelo acúmulo de material resultante do processo de corrosão/oxidação <sup>[73]</sup>.

Até 0 momento. estão disponíveis muitos dados sobre corrosão/oxidação de metais e ligas em temperaturas elevadas. Da mesma forma, muita pesquisa tem sido feita, e existe uma boa compreensão sobre o comportamento de erosão em temperatura ambiente <sup>(1)</sup>. Entretanto, existem poucos estudos sobre processos combinados de erosão-oxidação, sendo que em alguns deles <sup>[9,74-77]</sup> os resultados mostram que, quando processos de erosão e oxidação ocorrem juntos, existe uma grande interação, ou seja, uma sinergia é observada entre erosão e oxidação. Isto significa que a degradação causada pela erosão-oxidação pode ser maior que quando os dois processos operam separadamente. Tem sido citado também que, em alguns casos, a formação de produtos de oxidação pode inibir a erosão [72], isto é, a velocidade de erosãooxidação pode ser menor que a velocidade de erosão na ausência da oxidação. Estas observações contraditórias significam que os modelos desenvolvidos para erosão por partículas sólidas e a oxidação na ausência de erosão não descrevem adequadamente muitos processos de erosão-oxidação. Por estas razões, em anos recentes, existe crescente interesse sobre os mecanismos de interação entre os processos de erosão e oxidação, sob atmosferas oxidantes.

#### 1.3.2 Mecanismos de Erosão-Oxidação de Metais

Tem sido estudada, de forma bastante extensa, a erosão de sistemas metálicos e materiais cerâmicos à temperatura ambiente <sup>[1,22,38,39,78,79]</sup>. Apesar disso, ainda existem muitas dúvidas a respeito da correlação entre propriedades de erosão e parâmetros físicos de materiais, como já foi mencionado anteriormente. No momento, estão disponíveis, também, muitas informações sobre oxidação de metais e ligas metálicas em temperaturas elevadas <sup>[72]</sup>. Quanto à oxidação de materiais cerâmicos, existem informações, mas em bem menor número <sup>[80,81]</sup>. Por outro lado, muita pesquisa tem sido realizada, e existe uma boa compreensão sobre erosão em temperaturas ambientes, porém poucos dados estão disponíveis sobre processos combinados de erosão-oxidação.

As interações que ocorrem durante erosão-oxidação foram descritos, primeiramente, em termos de diversos regimes por Hogmark et al. <sup>[82]</sup> em 1983 (FIG. 16). Eles indicaram a possível existência de seis subdivisões ou regimes. As justificativas para estes regimes foram especulativas e baseadas somente em resultados de microscopia. Os regimes foram:

- 1. Oxidação.
- 2. Oxidação afetada pela erosão.
- 3. Erosão dos produtos de oxidação sem escamação.
- Escamação dos produtos de oxidação em pontos individuais devido ao impacto de partículas sólidas.
- 5. Erosão simultânea dos produtos de oxidação e do metal.
- 6. Erosão.



FIGURA 16. Diagrama esquemático dos vários regimes de erosão-corrosão, sugeridos por Hogmark et al. [82]

Kang et al. <sup>[83]</sup> argumentaram que existem quatro regimes baseados em estudos de erosão-oxidação de metais puros (FIG. 17). Estes regimes foram chamados:

- 1. Erosão do metal.
- 2. Erosão afetada pela oxidação.
- 3. Oxidação aumentada pela erosão.
- Erosão do óxido.

Uma equação relacionando crescimento do óxido superficial pela oxidação e remoção do óxido superficial pela erosão foi usado para definir as transições através dos regimes:

$$\frac{\delta\xi}{\delta t} = \frac{k_{(c,e)}}{\xi} - k' \tag{3}$$

onde  $\xi$  é a espessura instantânea do óxido, t o tempo,  $k_{(c,e)}$  a constante parabólica da erosão (a constante parabólica  $K_c$  é modificada na presença de erosão) e k' a constante da erosão.

Um desenvolvimento posterior, realizado por Rishel et al.<sup>[84]</sup>, subdividiu o 'regime de oxidação acelerado pela erosão' em três categorias: Tipo I, Tipo II e Tipo III (FIG. 18). Esta subdivisão foi proposta baseada em resultados de análise por microscopia nas superfícies submetidas à erosão em vários ambientes corrosivos.



FIGURA 17. Classificação do processo de erosão-oxidação, segundo Kang et al.<sup>[83]</sup>.

Stephenson e Nicholls <sup>[85]</sup> definiram somente três regimes de interação:

- 1. Dominado pelo substrato.
- 2. Modificado pelo óxido.
- 3. Dominado pelo óxido.

O critério para as transições entre os regimes foi considerado em termos do raio de contato entre a partícula e a superfície e a espessura do óxido formado durante a corrosão. Assim, se a é <u>a</u> é o raio de contato e <u>z</u> é a espessura do óxido, os regimes são definidos como:

z/a < 0,1 - Comportamento dominado pelo substrato.

0,1 < z/a < 1 – Comportamento modificado pelo óxido.

Z/a > 1 - Comportamento dominado pelo óxido



FIGURA 18. Classificação do processo de erosão-corrosão, segundo Rishel et al. <sup>[84]</sup>.

Sundararajan <sup>[86]</sup> usou um abordagem similar (FIG. 19) e definiu os seguintes regimes de erosão-corrosão:

- 1. Erosão do metal.
- 2. Erosão afetada pela oxidação.
- 3. Erosão do óxido
  - (a) erosão controlada pela oxidação ('descamação') quando o óxido é aderente e maleável.
  - (b) erosão controlada pela oxidação (contínuo) quando o óxido é aderente e frágil.

Se:  $Z_{ss}$  = espessura do óxido em estado de equilíbrio,  $L_m$  = profundidade da zona plástica no metal e  $L_o$  = profundidade da zona plástica no óxido, as condições para os vários regimes são:

 $Z_{ss}/L_m < 0,1$  - Erosão do metal.

0,1  $L_m < Z_{ss} < 2 L_o$  - Erosão afetada pela oxidação.

Z<sub>ss</sub> >2 L<sub>o</sub> - Erosão controlada pela oxidação.

Se:  $Z_b$  = espessura de óxido entre os impactos,  $Z_c$  = espessura crítica de óxido necessária para causar 'descamação', então:

 $Z_b < Z_c < Z_{ss}$  - Erosão controlada pela oxidação ('descamação').

Z<sub>ss</sub> < Z<sub>b</sub> e Z<sub>ss</sub> < Z<sub>c</sub> - Erosão controlada pela oxidação (contínuo).



Temperatura

# FIGURA 19. Mapa de erosão-corrosão desenvolvido por Sundararajan <sup>[86]</sup> mostrando as transições entre os regimes como uma função de ambas as variáveis de erosão e corrosão.

A análise acima mostra que os critérios utilizados para a transição para os regimes dominados pela oxidação diferem daqueles considerados por Stephenson e Nicholls <sup>[85]</sup>, embora a transição para o segundo regime, 'erosão afetada pela oxidação', é idêntica à do regime 'modificado pelo óxido'.

Outra classificação dos regimes de erosão-corrosão foi proposta por Sethi e Wright <sup>[87]</sup> (FIG. 20) e modificada posteriormente por Stack et al. <sup>[73]</sup>, Foram definidos, essencialmente, três regimes:

- 1. Dominado pela erosão (erosão do metal).
- 2. Dominado pela erosão-corrosão (descamação do óxido).
- 3. Dominado pela corrosão (erosão do óxido).



Temperatura

FIGURA 20. Transições entre os regimes de erosão-corrosão como uma função da temperatura <sup>[87]</sup>.

Esses regimes foram definidos com base em resultados cinéticos do processo afetados pela temperatura. A transição para o comportamento dominado pela corrosão foi atribuída à formação de uma espessura crítica de óxido. Acima da temperatura em que esta situação ocorre, o óxido formado em um determinado intervalo de tempo não é removido para a interface óxido-metal pela erosão. Abaixo desta temperatura, o óxido formado, dentro do mesmo número de eventos, é removido durante o impacto. Esta classificação foi modificada <sup>[88,89]</sup> com base em uma análise da dependência dos vários regimes com a velocidade. Uma vez que os expoentes da velocidade, dentro do regime dominado pela corrosão, variavam de valores relativamente elevados para baixos valores, sugeriu-se que o regime poderia ser subdividido em:

- 1. comportamento dominado pela corrosão 1.
- 2. comportamento dominado pela corrosão 2 (FIG. 21).

Em experimentos onde a variação de massa foi utilizada para determinar o desgaste, essa sub-transição foi definida como sendo a temperatura em que a variação de massa é nula. Essa subdivisão também possibilitou observar uma região de mínimo desgaste entre esses dois sub-regimes <sup>[90]</sup> (FIG. 22).



FIGURA 21. Diagramas esquemáticos das transições dos regimes de erosãocorrosão, de acordo com Stack et al.<sup>[73,89]</sup>: (a) efeito da temperatura e (b) efeito da velocidade.



FIGURA 22. Mapa de erosão-corrosão, mostrando a região denominada 'segura' <sup>[90]</sup>.

Procedimentos para combater degradação induzida pelos processos de erosão-corrosão não estão disponíveis. Em baixas temperaturas onde corrosão não é um problema, podem ser utilizados revestimentos duros. Em temperaturas elevadas estes revestimentos geralmente não têm resistência à corrosão adeguada. Revestimentos cerâmicos podem ser uma alternativa para obter ambos, resistência à corrosão e à erosão. Até o momento não foram desenvolvidos revestimentos cerâmicos densos e aderentes aos substratos. A falta de adesão é devido, principalmente, à grande diferença entre os coeficientes de expansão térmica do substrato metálico e do revestimento cerâmico. Revestimentos de materiais com gradiente de função (MGF) oferecem potencial como revestimentos em meios agressivos nos guais erosão por partículas sólidas ocorre em condições altamente corrosivas ou atmosferas oxidantes. Variação da fração volumétrica do reforço (partículas de materiais duros como certos tipos de cerâmicas ou intermetálicos) através do revestimento tipo MGF fornece um gradiente de determinadas propriedades e reduz problemas, tais como incompatibilidade dos coeficientes de expansão térmica.

Poucos trabalhos têm sido feitos sobre desgaste erosivo de compósitos com matriz metálica ou MGF em temperaturas elevadas, ao passo que estão disponíveis muitos dados sobre desgaste abrasivo destes materiais à temperatura ambiente. Estes dados mostram um comportamento muito distinto de resistência ao desgaste com a variação da fração volumétrica do reforço no compósito. Em compósitos de Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a velocidade de desgaste por partículas abrasivas de SiC atinge um valor mínimo para valores intermediários da fração volumétrica do reforço <sup>[91]</sup>. Resultados contraditórios foram notados a partir de dados encontrados na literatura, que sugerem que a resistência à erosão depende de condições ambientais. A resistência ao desgaste dos materiais com diversos frações volumétricas variou significativamente, isto foi atribuído ao mecanismo de dano puramente 'dútil', dominado por processos plásticos, ou 'frágil', dominado por processos de fratura <sup>[92]</sup>.

A resistência ao desgaste da liga Ni13%Cr contendo partículas de WC foi estudada em temperaturas de até 650 °C <sup>[93-95]</sup>. Resultados obtidos por estes pesquisadores mostraram um comportamento muito complicado de desgaste em função da temperatura e este fato foi atribuído ao aumento da plasticidade do material.

No momento, mesmo para ligas metálicas, as interações entre velocidade de impacto de partículas erosivas, temperatura e resistência à corrosão não estão bem entendidas. Em particular, não tem sido caracterizada a dependência da velocidade de degradação de materiais com a velocidade das partículas erosivas nos diversos regimes de erosão-corrosão.

## Conclusões

- A transição do regime 'dominado pela erosão' para o regime onde a oxidação começa a modificar o comportamento de desgaste é similar para todos os mecanismos propostos.
- A transição para um regime em que o desgaste é devido à erosão do óxido depende dos critérios definidos e utilizados, o que justifica, também, o número de regimes propostos.
- O conhecimento dos mecanismos e regimes do processo de erosão-corrosão em temperaturas elevadas é útil para identificar as regiões de alto e baixo desgaste, requisitos básicos para a elaboração de mapas de erosão-oxidação.

# **1.4 PROCESSO HVOF**

Recentemente, o processo hipersônico 'high velocity oxygen fuel' (HVOF) tem despertado considerável interesse comercial devido à sua capacidade de produzir revestimentos de excelente qualidade com relação à porosidade, dureza, resistência, densidade, rugosidade e aderência ao substrato. Em particular, a principal aplicação tem sido revestimentos compósitos de matriz metálica (Ni, Cr, Co ou ligas desses elementos) contendo partículas de carbonetos (WC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>), que conferem melhor resistência ao desgaste, especialmente erosão em temperaturas elevadas. Comparativamente ao processo de aspersão por plasma, o processo HVOF mantém a integridade das partículas de carboneto. Durante a aplicação e subsequente resfriamento desses revestimentos, podem ocorrer complexas transformações químicas, como a decomposição térmica do WC ou Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, e reações desses carbonetos com a matriz metálica <sup>[96-99]</sup>. A descarbonetação do WC, seguida da formação de carbonetos indesejáveis como o W<sub>2</sub>C, pode ocorrer devido à elevada temperatura de chama e à atmosfera oxidante. O processo HVOF promove menor porcentagem de transformação de fase e revestimentos mais densos com menor porosidade, devido à menor temperatura de chama (3.000 °C) e maior velocidade de partícula (~1.700 m.s<sup>-1</sup>).

Apesar da obtenção de muitos resultados satisfatórios com sistemas de revestimentos compósitos, existe ainda uma grande discussão em relação à melhor proporção fase dura/matriz que promova uma melhor resistência à erosão e erosão-oxidação. Muitos pesquisadores têm investigado esses revestimentos com este objetivo, e Levy <sup>[100]</sup> chegou à conclusão que é necessário um teor mínimo de 80% de fase dura, como WC e  $Cr_3C_2$ , para promover máxima resistência à erosão. Da mesma forma, Walsh e Tabakoff <sup>[101]</sup> mostraram que um revestimento contendo 80% em peso de  $Cr_3C_2$  é mais resistente que outro contendo apenas 65%. Lewis et al. <sup>[102]</sup> concluíram, também, que quanto maior o

teor de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> no pó antes da aplicação, maior a resistência à erosão do revestimento obtido.

Por outro lado, vários estudos com revestimentos contendo WC têm apresentado resultados contrários. Tu et al. <sup>[103]</sup> encontraram uma máxima resistência à erosão para um pó contendo 35% de WC, e Wang et al. <sup>[104]</sup> verificaram um aumento da taxa de erosão quando o teor de WC passa de 7% para 16%.

Stein et al. <sup>[105]</sup> desenvolveram uma extensa pesquisa para avaliar a resistência à erosão em temperaturas elevadas de revestimentos contendo uma ampla faixa de porcentagem em volume de  $Cr_3C_2$  (0 a 100%) no pó em matriz de NiCr e FeCrAIY. A aplicação desses pós pelo processo HVOF mostrou que a retenção da matriz é melhor que das partículas de  $Cr_3C_2$ . Uma das explicações para esse baixo rendimento é que as condições de aplicação de revestimento pelo processo HVOF, como a temperatura de chama, em torno de 3.000 °C, possibilitam o rechaçamento das partículas, ainda no estado sólido, na superfície do substrato, não sendo, portanto, retidas no revestimento. Além disso, a atmosfera reativa da chama pode permitir a ocorrência das seguintes reações do carboneto <sup>[106]</sup>:

# $Cr_3C_2 \rightarrow Cr_7C_3 \rightarrow Cr_{24}C_6$

Esse mesmo estudo mostrou, com ajuda de análises de difração de raios X, que ocorre uma quebra parcial e subsequente oxidação dos carbonetos durante a aplicação do revestimento. A porcentagem da fase dura, somando os teores de carbonetos e óxidos, nesses revestimentos atingiu uma boa correlação com os teores de carbonetos no pó antes da aplicação. Análises de erosão nesses revestimentos, utilizando ângulo de impacto de 90°, mostraram um aumento da taxa de erosão com o aumento dos teores de óxido ou carboneto de cromo, alcançando melhor resistência em teores abaixo de 40%.

#### 2 Materiais e Métodos

### 2.1 Equipamento

A caracterização de propriedades de erosão-oxidação de materiais seria possível somente com um aparato experimental que simulasse as condições de erosão e oxidação, simultaneamente, em meio gasoso. Não existindo nenhum aparato deste tipo na América Latina, um dos objetivos deste trabalho foi a construção de um equipamento adequado. Assim, em uma primeira etapa do trabalho, foi elaborado e executado o projeto do aparato experimental (FIG. 23), baseado em um existente no Departamento de Corrosão da Universidade de Manchester, na Inglaterra, onde as condições da erosãooxidação são simuladas por meio de um sistema onde os corpos de prova entram e saem de um leito fluidizado de partículas abrasivas. Em uma segunda etapa, foi possível montar os sistemas pneumático e hidráulico (refrigeração) do aparato e fazer a instalação elétrica do painel de controle dos fornos de pré-aquecimento e de ensaios de erosão-oxidação e do sistema de agitação de amostras, este último conforme o esquema apresentado na FIG. 1, sendo a rotação do portaamostras proporcionado por um motor de 1/2 HP. A seguir, foi montado um sistema de resfriamento do ar, ao final do processo, ligando uma serpentina de tubo de cobre, passando por um reservatório de água, onde seria feita a troca de calor e, ao mesmo tempo, a retenção das partículas que possivelmente poderiam ser arrastadas durante o processo.

O ANEXO 1 apresenta o memorial descritivo elaborado para a construção e montagem deste aparato experimental e o ANEXO 2, os desenhos técnicos dos componentes do projeto. Esse aparato envolve, basicamente, componentes que possibilitam a simulação de um ambiente, no qual partículas cerâmicas ficam suspensas, formando um leito fluidizado, e os corpos de prova entram em contato com as mesmas, em diferentes condições de impacto, variando-se parâmetros como velocidade e ângulo de impacto de partículas, e temperatura. Dessa forma, para simplificar, podemos desmembrar esse aparato

em quatro partes. A primeira é responsável pelo fornecimento de ar atmosférico, ou gás, sob diferentes condições de pressão e fluxo. A segunda consiste de um forno de pré-aquecimento, que eleva a temperatura desse ar, ou gás, a, aproximadamente, 600 °C. A terceira, e mais importante, é composta do forno, no qual são realizados os ensaios de erosão-oxidação, propriamente ditos. E a quarta parte, consiste de acessórios para tratar o ar, ou gás, que será eliminado do sistema.



FIGURA 23. Esquema do aparato experimental projetado e construído para a realização de ensaios de erosão-oxidação, onde 1 é o compressor, 2 é o forno de pré-aquecimento, 3 é o forno de ensaios de erosão-oxidação, 4 é sistema de resfriamento e retenção e partículas, 5 é o painel de controle do motor e das zonas de aquecimento dos fornos e 6 é o motor que gira as amostras dentro do forno de ensaios.

As FIG. 24 a 26 apresentam algumas vistas do aparato experimental montado, mostrando, respectivamente, o aspecto geral do equipamento, o simulador da retorta do forno de ensaios de erosão-oxidação construído para simular e permitir visualização do nível do leito fluidizado de partículas e estabelecer parâmetros experimentais de fluxo e pressão de ar comprimido durante os ensaios reais, e uma vista da parte posterior do aparato mostrando o motor e sistema para movimentar a haste-suporte de amostras no interior do forno de ensaios de erosão-oxidação, onde os diversos diâmetros das roldanas permitem variar as velocidades de rotação ao eixo.

Foi confeccionada, também, uma placa porosa para ser utilizada na formação do leito fluidizado de partículas de alumina, constituída de um filtro de aço inoxidável AISI 310L, compactado e sinterizado, e que apresenta elevada resistência à oxidação em altas temperaturas. Com o pó desse aço, com faixa granulométrica 150-75 μm, pressão de compactação de 200 MPa, e com uma matriz de φ 13°, foi possível compactar uma placa de aproximadamente 6,0 mm de espessura. Esta compactação foi realizada na empresa Brassinter S.A. Comércio e Indústria. A sinterização da mesma foi feita em um forno a vácuo do Laboratório de Metalurgia do Pó, do IPEN, à temperatura de 1.240 °C por 30 minutos. As FIG. 27 e 28 mostram os resultados de análises por microscopia eletrônica de varredura. Medidas de teor de carbono dos filtros e do pó de aço, e de porosidade dos filtros e outras características são apresentados na TAB. 1.



FIGURA 24. Vista geral do aparato experimental para ensaios de erosão-oxidação montado nos Laboratórios de Corrosão do IPEN/CNEN-SP, onde 1 são os compressores, 2 é o forno de pré-aquecimento, 3 é o forno de ensaios de erosãooxidação e 4 é o painel de controle do motor e das zonas de aquecimento dos fornos.



FIGURA 25. Simulador da retorta do forno de ensaios de erosão-oxidação construído para simular o leito fluidizado de partículas e estabelecer parâmetros de pressão e fluxo de ar comprimido durante ensaio real.



FIGURA 26. Vista da parte posterior do aparato mostrando o motor e sistema para movimentar haste-suporte de amostras no interior do forno de ensaios de erosãooxidação. Os diversos diâmetros das roldanas fornecem diferentes velocidades de rotação ao eixo.





FIGURA 27. Morfologia do pó de aço AISI 310L (85x).

FIGURA 28 Filtro sinterizado de aço AISI 310L (150x).

Característica	Valor	
 Faixa granulométrica (μm)	150-75	
Pressão de compactação (MPa)	200	
Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )	5,012	
Porosidade total	0,370	
Porosidade interconectada	0,218	
F <sub>i</sub> (fração de poros interconectados)	0,589	
Análise de Carbono (% em peso)	0,012	
Análise de Enxofre (% em peso)	0,004	

TABELA 1. Dados referentes ao filtro de aço inoxidável AISI 310L.

Na realidade, foram utilizadas duas velocidades de rotação do eixo do porta-amostras, que puderam ser obtidas pela transmissão de rotação do eixo do motor, através de uma correia e roldanas com diâmetros diferentes. Conforme mostra o esquema da FIG. 1, ao final do eixo, no interior do forno de ensaios de erosão-oxidação, foram fixadas duas hastes cruzadas, com comprimento de 135 mm, sendo presas ao meio. Os corpos de prova a serem ensaiados foram fixadas a estas hastes através de parafusos de aço AISI 310, à 10 mm das extremidades dessas hastes. As chapas de aço AISI 310 com os revestimentos obtidos via processo HVOF, com comprimento total de 50 mm e largura de 20 mm, foram posicionadas no sentido do seu comprimento. Esse procedimento permitiu a variação da velocidade ao longo da chapa de acordo com o gráfico apresentado na FIG. 29, considerando-se as rotações do eixo do porta-amostras de 837 e

3.576 rpm. Dessa forma, análises realizadas próximo ao ponto de fixação, no meio e na extremidade das amostras permitiram obter velocidades de 2,5, 3,5 e 4,5 m.s<sup>-1</sup>, para a rotação mais baixa, e 11,0, 14,8 e 19,5 m.s<sup>-1</sup>, para a rotação mais alta. Considerando-se que as partículas erosivas no leito fluidizado encontram-se com velocidade nula na direção horizontal, que é a direção de impacto com a superfície das placas, essas velocidades de rotação correspondem às velocidades de impacto das partículas. Os valores de desgaste por erosão-oxidação, dados em mg.mm<sup>-2</sup>, referem-se à perda de massa por unidade de área, considerando-se que houve apenas o desgaste do revestimento. Esta hipótese pode ser assumida, uma vez que as partículas entram em contato somente com a face revestida, e o ganho de massa devido à oxidação do aço AISI 310 do substrato é considerado nulo (FIG. 53) nas temperaturas de ensaio utilizadas.



FIGURA 29. Velocidades de rotação das amostras ao longo do comprimento das chapas de aço AISI 310 com os revestimentos.

Simultaneamente, foram feitas considerações sobre as partículas que seriam utilizadas nos ensaios de erosão-oxidação dos corpos de prova, optandose por partículas de alumina eletrofundida. A alumina é um material quimicamente inerte, estável abaixo de sua temperatura de fusão (2.050 °C) e possui elevadas propriedades mecânicas, como dureza (1.710 HV), módulo de elasticidade (400 GN.m<sup>-2</sup>), tenacidade à fratura (3,44-7,40 MPa), e resistência à compressão (2.758 MPa). Foi obtida uma amostra cedida pela empresa Elfusa Geral de Eletrofusão Ltda.: alumina AL-R grão 80. Após separação granulométrica (TAB. 2), definiu-se a faixa granulométrica a ser utilizada nos ensaios de erosão-oxidação: 212-150 µm. Para a caracterização do material, foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura (FIG. 30).

Alumina AL-R grão 80					
Designação Abertura		Massa	Porcentagem		
ABNT nominal (µm)		(g)	(%)		
70	70 212		7,16		
100	150	168,35	85,92		
140 106		13,01	6,64		
<140		0,54	0,28		

TABELA 2. Separação granulométrica da alumina AL-R grão 80.



FIGURA 30. Morfologia da alumina AL-R 80 (85x).

Convém ressaltar que este é o único equipamento existente na América Latina, com capacidade de realizar ensaios de erosão-oxidação em temperaturas elevadas, e com a possibilidade de estudar o comportamento dos materiais com a variação de diversos parâmetros do processo. Como mencionado anteriormente, entre as técnicas de aplicação de revestimentos via 'spray forming', optou-se por utilizar o processo HVOF ('high velocity oxyfuel'), por ser utilizado com sucesso na aplicação de revestimentos resistentes ao desgaste, com maior densidade, melhor aderência ao substrato e maior resistência. Foi possível utilizar o equipamento existente na empresa Cascadura S/A (Sorocaba), e os três pós adquiridos (TAFA – TAB. 3), com as composições: Ni20Cr, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr), WC 20Cr7Ni, foram aplicados sobre chapas de aço AISI 310L (somente uma das faces). Caracterização via microscopia eletrônica de varredura (MEV), tanto dos pós como dos revestimentos obtidos, é apresentada nas FIG. 31 a 39.

Pó Composição nominal	Método de obtenção	Tamanho de partícula	Aplicações e propriedades
Ni20Cr	Atomizado a	-53μm + 20μm	- resistente à oxidação e corrosão.
	gás	(-270# + 20 μm)	- restauração dimensional.
WC 20Cr7Ni	Sinterizado e	-45μm + 15μm	- resistente ao desgaste e corrosão.
	'spray dried'	(-325# + 15 μm)	- duro e denso.
Cr3C2 25(Ni20Cr)	Sinterizado e 'spray dried'	-53μm +15μm (-270# +15 μm)	<ul> <li>resistente à erosão e oxidação até 900 °C.</li> <li>resistente à cavitação, abrasão e corrosão.</li> </ul>

TABELA 3. Características dos pós utilizados para preparação dos revestimentos via processo HVOF (dados fornecidos pela TAFA).



FIGURA 31. Morfologia do pó de Ni20Cr (312x).



FIGURA 32. Morfologia superficial do revestimento de Ni20Cr.

FIGURA 33. Seção transversal do revestimento de Ni20Cr.



FIGURA 34. Morfologia do pó de WC 20Cr7Ni (400x).



FIGURA 35. Morfologia superficial do revestimento de WC 20Cr7Ni.



FIGURA 36. Seção transversal do revestimento de WC 20Cr7Ni.



FIGURA 37. Morfologia do pó de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr) (400x).



FIGURA 38. Morfologia superficial do revestimento de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr).

FIGURA 39. Seção transversal do revestimento de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr).

Esses pós foram também submetidos à análise granulométrica a Laser em equipamento Malvern, do Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas da EPUSP. As FIG. 40 a 42 mostram as os resultados dessas análises, indicando que as frações volumétricas predominantes, até 83%, encontram-se dentro dos limites de diâmetros de partícula indicados na TAB. 3, que são especificações do fornecedor. A TAB. 4 apresenta os valores de diâmetro médio, faixas de tamanho de partículas em maior quantidade e área superficial específica.

Medidas de microdureza Vickers realizadas em um microdurômetro Shimadzu série HMV-2 do Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI (UniFEI) são apresentadas na TAB. 5 abaixo, para os três revestimentos analisados, utilizando uma carga de 500 g. Tomando como base a dureza da alumina (partícula abrasiva) como sendo 1.710 HV, observou-se que a razão dureza da partícula/dureza do material ensaiado é igual ou superior à 1,5, que, de
acordo com Wellinger e Uetz <sup>[19]</sup>, permite afirmar que a taxa de erosão resultante independe da dureza da partícula. Convém lembrar que este critério é válido para o processo de erosão em baixas temperaturas. Quando ocorre a formação de camadas de óxidos superficiais, com durezas elevadas, esse fator dureza da partícula/dureza do material pode ser menor que 1,5, uma vez que o desgaste erosivo é influenciado por outras propriedades, como, por exemplo, espessura, homogeneidade, aderência, tenacidade à fratura e estabilidade química da camada de óxido



FIGURA 40. Distribuição granulométrica do pó de Ni20Cr.



FIGURA 41. Distribuição granulométrica do pó de WC 20Cr7Ni.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN



FIGURA 42. Distribuição granulométrica do pó de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr).

TABELA 4. Dados obtidos das análises de distribuição granulométrica do	s pós
utilizados para preparação dos revestimentos obtidos via processo HV	OF.

Pó Composição nominal	Diâmetro médio de partícula (μm)	Faixa de maior concentração (μm)	Intervalo (%)	Área superficial específica (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
Ni20Cr	43,44	22,5 – 48,3	88,70	0,0551
WC 20Cr7Ni	39,40	16,6 – 41,4	83,60	0,0623
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> 25(Ni20Cr)	26,76	16,6 - 41,4	84,56	0,1075

TABELA 5. Medidas de microdureza Vickers (carga de 500 g) obtidos para os revestimentos obtidos via processo HVOF (média de 10 medidas).

Revestimento	Microdureza Vickers HV <sub>500</sub>	Razão dureza do abrasivo/dureza do revestimento
Ni20Cr	356,8 ± 24,3	4,79
WC 20Cr7Ni	1139,4 ± 45,2	1,50
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> 25(Ni20Cr)	974,7 ± 55,2	1,75

Para complementar a caracterização dos pós e dos revestimentos, foram realizadas análises de difração de raios X, utilizando um difratômetro Rigaku com tubo de Cu, do Departamento de Física da USP. As FIG. 43 a 45 mostram os difratogramas obtidos e uma comparação entre os resultados entre o pó e o respectivo revestimento obtido mostra que ocorreu uma 'amorfização', ou diminuição do tamanho de grão e formação de uma estrutura nanocristalina, do material após aplicação via processo HVOF, indicado pelo alargamento e diminuição das intensidades dos picos referentes às fases presentes nos materiais. Observou-se a presença de pequena quantidade de NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> no pó de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr), que diminui no revestimento, fato contrário ao verificado por Toma et. al <sup>[108]</sup>. Esse óxido pode ter sido formado durante o processo de fabricação, e o esperado aumento durante o processo HVOF não foi constatado, o mesmo sendo observado nos demais revestimentos. A fase Cr<sub>3</sub>C<sub>7</sub> também foi identificada no pó e revestimento de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr). Para o pó e revestimento de WC 20Cr7Ni não foi possível identificar com certeza a presença de carbonetos de W, na forma de W<sub>2</sub>C, resultante da decomposição térmica de WC durante o processo de aplicação HVOF. Os picos mais importantes da fase  $\alpha$ -W<sub>2</sub>C coincidem com picos do Ni. O mesmo ocorreu com o composto W<sub>3</sub>O.

Para a caracterização quanto à oxidação, as placas recobertas com esses revestimentos foram cortadas em uma cortadeira metalográfica Isomet de baixa velocidade, em amostras de aproximadamente 5x5 mm, limpas e desengorduradas ultrassonicamente em acetona. Os ensaios de oxidação foram realizados em balanças termogravimétricas Shimadzu 50 e 50H, em temperaturas entre 700 e 900 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C.min<sup>-1</sup>, 5 horas de patamar na temperatura e atmosfera de ar sintético (vazão de 15 mL.min<sup>-1</sup>). Os resultados são apresentados na forma de curvas de variação de massa por unidade de área versus tempo de ensaio (patamar de temperatura). Foram levantadas curvas base (branco), somente com o cadinho e haste-suporte de platina para todas as condições de ensaio utilizadas. Esses resultados foram subtraídos dos valores obtidos nos ensaios de oxidação dos revestimentos.

Para os ensaios de erosão-oxidação as placas recobertas com os revestimentos, com dimensões de 50 mm de comprimento por 20 mm de largura, foram limpas e desengraxadas com acetona em ultra-som e diretamente fixadas nas hastes suporte (FIG. 1), através de parafusos confeccionados em aço AISI 310. Os ensaios foram conduzidos no aparato experimental construído, utilizando-se os seguintes parâmetros: temperatura (500-850 °C), velocidade de impacto de partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2,5 a 19,5 m.s<sup>-1</sup>) e ângulo de impacto (90°).



FIGURA 43. Difratogramas de raios X do pó e do revestimento de Ni20Cr.



FIGURA 44. Difratogramas do pó e do revestimento de WC 20Cr7Ni.

Foram conduzidos também ensaios de erosão à temperatura ambiente com o objetivo de analisar o comportamento de erosão na ausência de oxidação. Os valores de desgaste foram determinados por medidas de perda de massa por unidade de área exposta ao impacto de partículas. As massas foram medidas em balança eletrônica Shimadzu, com precisão de 10<sup>-5</sup> g, e as dimensões dos corpos de prova foram medidas com micrômetro digital Mitutoyo, com precisão de 1 μm.



FIGURA 45. Difratogramas do pó e do revestimento de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr).

Para caracterizar os revestimentos ensaiados foram utilizadas as seguintes técnicas:

- a. Microscopia eletrônica de varredura (MEV Leo 440, do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento de Paleontologia e Estratigrafia do Instituto de Geociências da USP, e MEV Philips XL-30, do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP e do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do IPEN) para análises da morfologia superficial e da seção transversal.
- b. Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (detectores de EDS Oxford e EDAX acoplados aos MEV mencionados acima) para análise semi-quantitativa de composição química.
- c. Medidas de rugosidade superficial, utilizando um Rugosímetro Kosakalab Surfcorder SE1700, do Laboratório de Fenômenos de Superfície do Departamento de Engenharia Mecânica da EPUSP.

#### 2.3 Compósitos Obtidos via Metalurgia do Pó

Os compósitos de Ni20Cr+WC foram obtidos a partir de pós da liga Ni20Cr (FIG. 31), atomizado a gás, e de WC (FIG. 46), com tamanho médio de partícula de 8 µm. Os corpos de prova foram compactados e sinterizados em uma prensa a quente, utilizando uma matriz de grafita, nas seguintes condições: taxa de aquecimento de 10.°C.min<sup>-1</sup>, temperatura de 1.000 °C, tempo no patamar de temperatura de 30 minutos, atmosfera de argônio e pressão de 20 MPa. Foram preparados a liga Ni20Cr e os compósitos de Ni20Cr com concentrações de WC de 5, 10, 20 e 35% em volume (FIG. 47 a 51). Essas figuras mostram a seção transversal das amostras lixadas e polidas até diamante 1 µm e caracterizadas em MEV, sendo que as FIG. 48 a 51 apresentam a mesma área dos compósitos observadas por detetor de elétrons retro-espalhados (esquerda), que permitem visualizar melhor a distribuição de partículas de WC na matriz de Ni20Cr, e detetor de elétrons secundários (direita), que mostram melhor a porosidade do material. A FIG. 52 mostra os resultados da análise granulométrica a Laser, e a TAB. 6 apresenta os dados referentes do pó de WC.

A TAB. 7 apresenta os resultados de densificação dos compósitos obtidos, tomando como base as densidades do WC (15,60 g.cm<sup>-3</sup>) e da liga Ni20Cr (8,30 g.cm<sup>-3</sup>).

Para a caracterização quanto à oxidação, os compósitos foram cortados em uma cortadeira metalográfica Isomet de baixa velocidade, em corpos de prova menores, com dimensões aproximadas de 2x2x2 mm. As superfícies das amostras foram preparadas até lixa #600, limpas e desengraxadas com acetona em ultra-som, secas em estufa e suas áreas superficiais medidas com micrômetro digital Mitutoyo (precisão de  $\pm 1 \mu$ m). Foram realizados ensaios de oxidação em balanças termogravimétricas Shimadzu 50 e 50H, utilizando atmosfera de ar sintético (vazão de 15 mL.min<sup>-1</sup>), taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, temperaturas de 700 a 1.000 °C, com tempo de patamar de temperatura de 5 horas. Os resultados são apresentados na forma de curvas de variação de massa por unidade de área versus tempo de ensaio (patamar de temperatura). Foram levantadas curvas base (branco), somente com o cadinho e haste-suporte

de platina para todas as condições de ensaio utilizadas. Esses resultados foram subtraídos dos valores obtidos nos ensaios de oxidação da liga e dos compósitos preparados via metalurgia do pó.



FIGURA 46 Morfologia do pó de WC.

FIGURA 47. Liga Ni20Cr (seção transversal).



FIGURA 48. Compósito Ni20Cr+5%WC (seção transversal).



FIGURA 49. Compósito Ni20Cr+10%WC (seção transversal).



FIGURA 50. Compósito Ni20Cr+20%WC (seção transversal).



FIGURA 51. Compósito Ni20Cr+35%WC (seção transversal).



FIGURA 52. Distribuição granulométrica do pó de WC.

TABELA 6. Dados obtidos das análises de distribuição granulométrica do pó de WC utilizado para a preparação dos compósitos com a liga Ni20Cr.

Pó Composição	Diâmetro médio de partícula	Faixa de maior concentração	Intervalo	Área superficial específica
nominal	(µm)	(μm)	(%)	(m².g <sup>1</sup> )
wc	13,58	6,63 – 16,57	51,70	0,3031

compositos NizuGr+WC.			
Densidade (teórica) (g.cm <sup>-3</sup> )	Densidade (g.cm⁻³)	Densificação (%)	
8,30	7,54	90,89	
8,67	7,59	87,61	
9,03	7,51	83,13	
9,76	7,25	74,26	
10,86	7,41	68,25	
	Compositos N   Densidade (teórica) (g.cm <sup>-3</sup> )   8,30   8,67   9,03   9,76   10,86	Compositos NI20Cr+WC.   Densidade (teórica) (g.cm <sup>-3</sup> ) Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )   8,30 7,54   8,67 7,59   9,03 7,51   9,76 7,25   10,86 7,41	

TABELA 7. Medidas de densidade e porcentagem de densificação dos compósitos Ni20Cr+WC.

Também foram realizadas medidas de microdureza Vickers utilizando um microdurômetro Shimadzu série HMV-2 do Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI (UniFEI). Os resultados são apresentadas na TAB. 8 abaixo, para os compósitos analisados, utilizando uma carga de 100 g. A FIG. 53 mostra a representação dos dados da TAB. 8. Comparando esses valores de dureza com os apresentados na TAB. 5, para os revestimentos obtidos via processo HVOF, observamos que não houve uma variação expressiva nos níveis de dureza, permanecendo em um patamar de aproximadamente 150 HV, praticamente metade da dureza do revestimento de Ni20Cr.

TABELA 8. Medidas de microdureza Vickers (carga de 100 g) obtidos para a ligaNi20Cr e os compósitos de Ni20Cr+WC (média de 10 medidas).

Microdureza Vickers (HV <sub>100</sub> )				
Ni20Cr	Ni20Cr+5%WC	Ni20Cr+10%WC	Ni20Cr+20%WC	Ni20Cr+35%WC
147,2 ± 20,0	147,0 ± 10,7	171,8 ± 13,4	144,0 ± 14,6	157,2 ± 16,4



FIGURA 53. Valores de microdureza Vickers (HV<sub>100</sub>) obtidos para os compósitos de Ni20Cr com vários teores de WC.

Com base nesses resultados e no comportamento de oxidação desses materiais, decidiu-se pela não caraterização de suas propriedades de erosãooxidação. Seria recomendável a obtenção de compósitos com maiores níveis de densificação, através de otimização dos parâmetros do processo de prensagem a quente, para minimizar os efeitos negativos de defeitos e pososidades.

## **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### 3.1 Caracterização quanto à Oxidação

#### 3.1.1 Revestimentos Obtidos via Processo HVOF

Como os revestimentos foram aplicados sobre chapas de aço inoxidável AISI 310L, mesmo sendo considerada uma liga de elevada resistência à oxidação em temperaturas elevadas, considerou-se importante conhecer o seu comportamento à oxidação nas condições de temperatura e tempo de ensaio dos materiais neste estudo. A FIG. 54 mostra as curvas de variação de massa por unidade de área versus tempo de patamar (5 horas) na temperatura, onde se verifica as baixas taxas de oxidação e uma cinética parabólica de crescimento do óxido de cromo. Os resultados dos ensaios de oxidação, para os três revestimentos estudados, são apresentados nas FIG. 55 a 57, desconsiderados os valores de oxidação do substrato (aço AISI 310L). Com exceção dos comportamentos observados à 950 °C para o revestimento de Ni20Cr, e à 900 °C para o revestimento de WC 20Cr7Ni, que apresentaram cinética parabólica passando à linear, e cinética linear de crescimento do óxido, respectivamente, todas as demais condições de temperatura e revestimento mostraram uma cinética parabólica de crescimento do óxido, sendo muito próximos dos observados para o aço AISI 310L, comprovando que a presença da liga NiCr é responsável pela resistência à oxidação desses revestimentos em temperaturas elevadas.

O gráfico comparativo entre os comportamentos de oxidação dos revestimentos, após 5 horas de ensaios nas diversas temperaturas, é apresentado na FIG. 58. Observa-se claramente a maior resistência à oxidação dos revestimentos de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr) e Ni20Cr em relação ao de WC 20Cr7Ni, principalmente em temperaturas acima de 800 °C. Isto se deve à oxidação acelerada de WC no revestimento WC 20Cr7Ni nessas temperaturas.



FIGURA 54. Resultados de ganho de massa por unidade de área com o tempo de oxidação para o aço AISI 310L utilizado como substrato para os revestimentos obtidos via processo HVOF.



FIGURA 55. Resultados de ganho de massa por unidade de área com o tempo de oxidação para o revestimento de Ni20Cr obtido via processo HVOF.

Conforme mencionado anteriormente, em temperaturas entre 700 e 800 °C, ocorre a formação de NiO e NiWO<sub>4</sub>, em pequena escala, e a quantidade de WO<sub>3</sub> aumenta <sup>[69]</sup>. De acordo com esses mesmos pesquisadores <sup>[69]</sup>, análises de difração de raios X mostram que à partir de 750 °C, a taxa de oxidação aumenta razoavelmente, observando-se o aparecimento de defeitos devido à expansão da camada de óxido. Em nossos experimentos foi verificada a formação de óxidos com cores variando de verde amarelado a marrom claro nas amostras ensaiadas à 800 e 900 °C, indicando um elevado teor de WO<sub>3</sub>.



FIGURA 56. Resultados de ganho de massa por unidade de área com o tempo de oxidação para o revestimento de WC 20Cr7Ni obtido via processo HVOF.

Os aspectos morfológicos dos revestimentos oxidados nas diversas temperaturas são apresentados nas FIG. 59 a 67 em dois aumentos: 3.500 e 15.000X. Comparativamente, é nítido o crescimento dos cristais de óxidos de cromo com o aumento da temperatura. Em nenhum dos revestimentos oxidados houve descamação visível de óxidos. Entretanto, no revestimento de WC 20Cr7Ni observou-se o início de mudança estrutural do revestimento, devido à presença de WO<sub>3</sub> na superfície (FIG. 62 e 63). Comparativamente aos compósitos obtidos via metalurgia do pó, cujos resultados de oxidação serão apresentados posteriormente, esse revestimento contendo WC não perdeu totalmente a sua integridade física, provavelmente devido à baixa porosidade da camada de compósito, proporcionada pelo processo ultrassônico de aplicação (HVOF), e à presença da liga NiCr, com consequente formação de óxido de Cr e Ni (FIG. 64). Todos esses fatores parecem ter contribuído para dificultar a difusão de oxigênio em direção ao interior da camada.







FIGURA 58. Resultados de ganho de massa por unidade de área com a temperatura em ensaios de oxidação dos revestimentos obtidos via processo HVOF.

Todos os ensaios de oxidação foram repetidos nas duas balanças termogravimétricas, para todos os revestimentos, comprovando a reprodutibilidade do comportamento de oxidação em todas as temperaturas.



FIGURA 59. Revestimento de Ni20Cr (HVOF) oxidado à 700 °C (3.500x e 15.000x).



FIGURA 60. Revestimento de Ni20Cr (HVOF) oxidado à 800 °C (3.500x e 15.000x).



FIGURA 61. Revestimento de Ni20Cr (HVOF) oxidado à 900 °C (3.500x e 15.000x).



FIGURA 62. Revestimento de WC 20Cr7Ni (HVOF) oxidado à 700 °C (3.500x e 15.000x).



FIGURA 63. Revestimento de WC 20Cr7Ni (HVOF) oxidado à 800 °C (3.500x e 15.000x).



FIGURA 64. Revestimento de WC 20Cr7Ni (HVOF) oxidado à 900 °C (3.500x e 15.000x).



FIGURA 65. Revestimento de  $Cr_3C_2$  25(Ni20Cr) (HVOF) oxidado à 700 °C (3.500x e 15.000x).



FIGURA 66. Revestimento de  $Cr_3C_2$  25(Ni20Cr) (HVOF) oxidado à 800 °C (3.500x e 15.000x).



FIGURA 67. Revestimento de  $Cr_3C_2$  25(Ni20Cr) (HVOF) oxidado à 900 °C (3.500x e 15.000x).

### 3.1.2 Compósitos Obtidos via Metalurgia do Pó

As FIG. 68 a 73 mostram a morfologia do óxido superficial do compósito Ni20Cr+5%WC oxidado nas diversas temperaturas, onde verifica-se uma camada de  $Cr_2O_3$  <sup>[107]</sup> que sofre fratura, e até destacamento, ao emergir o óxido de tungstênio formado sobre as partículas de WC, que se encontram aglomeradas entre as partículas de Ni20Cr.

Com o aumento da temperatura ocorre, também, um aumento de tamanho de grão e espessura de camada de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Observa-se que o processo de oxidação dos compósitos é resultado de uma competição entre os processos de crescimento de camadas de óxidos sobre a liga Ni20Cr e de óxido de W sobre as partículas de WC. Análises de EDS sobre as diversas regiões da superfície dos compósitos oxidados confirmaram esse comportamento de oxidação.

Resultados de variação de massa por unidade de área com o tempo de oxidação, comprovaram cinética de oxidação parabólica, como mostram as FIG. 74 a 78, para os compósitos obtidos com diferentes teores de partículas de WC, oxidados nas diversas temperaturas.

Com o aumento do teor de WC, o grau de densificação diminuiu (TAB. 7), aumentando, consequentemente, as descontinuidades superficiais, como espaços entre partículas de Ni20Cr e aglomerados de partículas de WC. Esses sítios são locais preferenciais para o crescimento de  $Cr_2O_3$  e WO<sub>3</sub>, devido ao fácil acesso do oxigênio. Isto justifica o aumento de ganho de massa por unidade de área com a diminuição da densificação (aumento no teor de WC).

O comportamento de oxidação são muito próximos, nas diversas temperaturas de oxidação, mostrando, como já foi mencionado, a mesma cinética parabólica de crescimento da camada de óxido, característico de um processo de oxidação controlado pela difusão das espécies reativas. Em temperaturas acima de 950 °C, o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reage com o O<sub>2</sub>, formando CrO<sub>3</sub>, que é um produto volátil <sup>[54]</sup>. Isto explica o comportamento de oxidação dos compósitos porque, além de provocar o consumo acelerado de Cr da liga, promove a formação de óxidos menos protetores.





FIGURA 68. Ni20Cr+5%WC oxidado à 700 °C por 5 horas (3.500x).

FIGURA 69. Ni20Cr+5%WC oxidado à 750 °C por 5 horas (3.500x).



FIGURA 70. Ni20Cr+5%WC oxidado à 800 °C por 5 horas (3.500x).



FIGURA 71. Ni20Cr+5%WC oxidado à 850 °C por 5 horas (3.500x).



FIGURA 72. Ni20Cr+5%WC oxidado à 900 °C por 5 horas (3.500x).



FIGURA 73. Ni20Cr+5%WC oxidado à 950 °C por 5 horas (3.500x).



FIGURA 74. Resultados de ganho de massa por unidade de área com o tempo de oxidação para liga Ni20Cr obtida via metalurgia do pó.



FIGURA 75. Resultados de ganho de massa por unidade de área com o tempo de oxidação para o compósito Ni20Cr+5%WC obtido via metalurgia do pó.

68







FIGURA 77. Resultados de ganho de massa por unidade de área com o tempo de oxidação para o compósito Ni20Cr+20%WC obtido via metalurgia do pó.



FIGURA 78. Resultados de ganho de massa por unidade de área com o tempo de oxidação para o compósito Ni20Cr+35%WC obtido via metalurgia do pó.

A FIG. 79 mostra os resultados de ganho de massa por unidade de área com a temperatura, após 5 horas de ensaio, para a liga Ni20Cr e os compósitos de Ni20Cr contendo 5, 10 e 20% de WC. A liga Ni20Cr apresenta um comportamento uniforme com o aumento da temperatura, atingindo um máximo em 950 °C. Com o aumento no teor de WC, o ganho de massa por unidade de área aumenta, e valores máximos são observados em temperaturas cada vez menores, atingindo a temperatura de 700 °C para o compósito Ni20Cr+20%WC.

Para o compósito com 5% de WC, observa-se um menor ganho de massa por unidade de área à 950 °C devido à volatilização de CrO<sub>3</sub>. Porém a 1.000 °C, ocorre um aumento de ganho de massa provavelmente devido à maior taxa de oxidação do WC, formando WO<sub>3</sub> nos poros do compósito, e sendo um produto expandido, pode obstruir e dificultar a passagem de oxigênio para promover a oxidação das partículas de Ni20Cr. O mesmo não é verificado para o compósito com 10% de WC, devido à menor grau de densificação, permitindo um maior acesso de oxigênio e uma saída mais fácil dos produtos voláteis resultante do processo de oxidação a partir de 950 °C.

Como o compósito com 20% de WC apresenta uma densificação ainda menor (TAB. 7), a oxidação das partículas de Ni20Cr e WC acontecem de forma mais acentuada, sendo que em algumas temperaturas o corpo de prova perde sua integridade, devido à formação acentuada de WO<sub>3</sub>.

Todos os ensaios de oxidação foram repetidos nas duas balanças termogravimétricas, para todos os materiais, comprovando comportamentos similares em todas as temperaturas. Foram verificadas apenas pequenas variações devido à heterogeneidades dos compósitos, que tornam-se críticas devido aos valores máximos de massa permitidos pelo equipamento: limite de 200 mg, incluindo cadinho e haste-suporte.



FIGURA 79. Resultados de ganho de massa por unidade de área com a temperatura em ensaios de oxidação dos compósitos Ni20Cr+WC.

### 3.2 Caracterização quanto à Erosão-Oxidação

### 3.2.1 Revestimentos Obtidos via Processo HVOF

Conforme mencionado anteriormente, foi possível realizar os ensaios de erosão-oxidação utilizando-se os seguintes parâmetros de processo: velocidade de impacto das partículas (2,5 a 19,5 m.s<sup>-1</sup>), temperatura (100 e 500 a 850 °C), alumina como partícula erosiva, ângulo de impacto de partícula de 90° e atmosfera de ar comprimido.

### 3.2.1.1 Influência da Temperatura

Para a menor velocidade de rotação – 837 rpm (FIG. 29), foram realizadas medidas de perda de massa por unidade de área exposta ao impacto de partículas abrasivas, e os resultados são apresentados na FIG. 80, que mostra o comportamento de erosão-oxidação, como perda de massa (mg.mm<sup>-2</sup>), em função da temperatura, para os três revestimentos obtidos via processo HVOF. Estes valores representam, portanto, o comportamento de erosão-oxidação dos revestimentos em uma velocidade de impacto média de 3,5 m.s<sup>-1</sup>.

Como pode ser observado, todos os revestimentos não apresentaram mudança de comportamento em baixas temperaturas (500 a 600 °C) quando comparado à temperatura de 100 °C. Entretanto, em temperaturas maiores ocorre um aumento nos valores de desgaste até um máximo à 700 °C, observando-se uma queda na temperatura de 800 °C. Acima dessa temperatura, os valores de desgaste novamente voltam a aumentar.



FIGURA 80. Resultados de desgaste por erosão-oxidação dos revestimentos Ni20Cr, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr) e WC 20Cr7Ni obtidos via processo HVOF, para a velocidade de rotação do eixo do porta-amostras de 837 rpm.

Esse comportamento se deve à formação de uma camada de óxidos mistos de Ni e Cr, tipo espinélio NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> <sup>[108]</sup>, que ocorre em temperaturas acima de 400 °C, que promove um aumento da dutilidade da matriz (NiCr) e, consequentemente, da resistência à erosão-oxidação. Em temperaturas até 600 °C e nessas velocidades (2,5, 3,5 e 4,5 m.s<sup>-1</sup>), o desgaste dos revestimentos não apresenta diferença significativa com o comportamento de erosão em baixas temperaturas, mostrando um mecanismo de erosão-oxidação bastante similar, onde a presença do óxido superficial muito fino não afeta o comportamento de desgaste do material. Este mecanismo de erosão-oxidação seria correspondente ao regime designado por Stephenson e Nicholls [85] como 'dominado pelo substrato'. No nosso caso, mesmo que ocorra a quebra do óxido superficial formado e a subsequente incorporação dos fragmentos com o substrato, dando origem a um compósito no caso da liga Ni20Cr, e compósitos mistos nos demais revestimentos, os resultados obtidos não diferem dos comportamentos dos mesmos em regime de erosão pura. Entre 600 e 700 °C observa-se um desgaste maior, devido à erosão do óxido, que corresponderia ao regime de erosãooxidação 'modificado pelo óxido' [85] ou ' erosão afetada pela oxidação' [86].

Nessas temperaturas, a velocidade de oxidação é maior, comparativamente à temperaturas até 600 °C, consequentemente a espessura do óxido formado também é maior, porém as tensões internas da camada de óxido aumentam e ajudam na sua remoção da superfície dos revestimentos com o impacto das partículas erosivas. A partir de 700 °C, observa-se um aumento da resistência à erosão-oxidação, onde a velocidade de oxidação é maior que a remoção do óxido pelo processo de erosão. Os ensaios de oxidação nesses revestimentos (seção 3.1.1) mostram que as taxas de oxidação são crescentes a partir da temperatura de 700 °C e apresentam comportamentos similares de oxidação até 800 °C. Este fato significa que a camada de óxido superficial tem a sua cinética de crescimento acelerada com o aumento da temperatura, tornando-se mais espessa. Este comportamento seria correspondente ao que Sundararajan [86] classificou como [85] 'erosão controlada pela oxidação', ou que Stephenson e Nicholls denominaram como 'comportamento dominado pelo óxido'. Entretanto, acima de 800 °C, verifica-se um aumento nas taxas de desgaste. Este fenômeno, ainda dentro do regime de erosão controlada pela oxidação, não foi mencionado nos primeiros estudos de erosão em temperaturas elevadas. Uma possível explicação para este comportamento seria que a velocidade de crescimento do óxido sendo maior, atingiria uma condição crítica, onde as tensões internas são grandes o suficiente para promover a quebra e destacamento da camada superficial com o impacto das partículas erosivas. Além desse fator, inicia-se, também, em temperaturas acima de 850 °C, a formação de produtos voláteis que contribuem para a perda de massa dos revestimentos.

Uma análise comparativa entre os comportamentos dos três revestimentos indica uma melhor resistência à erosão-oxidação do revestimento de  $Cr_3C_2$  25(Ni20Cr). Resultados de difração de raios X obtidos por Toma et al. [<sup>102]</sup> no revestimento 75Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25NiCr, mostraram a presença de óxido NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> formado durante o processo de aplicação (HVOF), e sugerem, também, a diminuição do tamanho de grão e a formação de uma estrutura nanocristalina. Todos esses fatores parecem favorecer o comportamento de erosão-oxidação desse revestimento, ou seja, ocorre um aumento da resistência à erosão-oxidação oxidação do revestimento de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr).

Especificamente com relação ao revestimento contendo WC, o desgaste acentuado observado a partir de 650 °C se deve, também, à formação

de NiO e NiWO<sub>4</sub>. Entretanto, a reação de oxidação do WC com a formação de  $WO_3$ , que deveria ter lugar a partir dessa temperatura, parece ser afetada pelo processo de erosão. Esse fato é confirmado pela ausência de descamação do revestimento, fenômeno que foi, em pequena escala, verificado nos ensaios de oxidação, onde houve a formação de camadas superficiais de WO<sub>3</sub>. Entre 700 e 800 °C, observa-se um aumento da resistência à erosão-oxidação, devido à maior velocidade de oxidação relativamente à remoção dos óxidos superficiais pelo processo de erosão. Acima de 800 °C inicia-se, novamente, um acentuado desgaste do revestimento, fato que se deve à um regime de erosão do óxido que, por ter a sua cinética de crescimento acelerada pelo aumento da temperatura, torna frágil e não protetora qualquer camada de óxido de cromo ou NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que possa ser formada a partir da liga NiCr existente no revestimento. Além disso, ocorre, também, um aumento na velocidade de oxidação do WC e formação de WO<sub>3</sub>, que pode promover a formação de trincas e subsequente destacamento da camada de óxido de cromo.

Em todas as condições de ensaio de erosão-oxidação não foram verificadas fraturas nos revestimentos, ou perda de parte dos mesmos pelo surgimento de falhas na interface revestimento-substrato (revestimento-aço AISI 310L). Ou seja, o substrato de aço AISI 310L não ficou exposto após os ensaios de desgaste a quente.

#### 3.2.1.2 Velocidade e Ângulo de Impacto

Ensaios realizados com a velocidade de rotação do eixo de 3576 rpm (FIG. 29) indicam um aumento significativo do desgaste por erosão-oxidação nesses revestimentos, como mostra a FIG. 81, onde são plotados, também, os resultados obtidos com velocidade menor (FIG. 80), para fins de comparação.

Com essas velocidades de impacto maiores, ou seja, maiores energias cinéticas das partículas erosivas, os níveis de desgaste aumentam, verificando-se uma mudança nos regimes de desgaste. Para o revestimento de Ni20Cr, ocorre um aumento contínuo no nível de desgaste, não sendo observado o regime de 'erosão controlada pela oxidação', indicando que a camada de óxido formada em qualquer temperatura não é suficiente para diminuir o desgaste a quente nessas condições. O revestimento contendo WC mostra uma melhor resistência à erosão-oxidação à 750 °C comparativamente à 700 °C, indicando que a camada de óxido formada nessa temperatura ainda representa uma barreira ao desgaste. Entretanto, o nível de desgaste médio, representado pela perda de massa, é elevado. Para o revestimento de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr), os níveis de desgaste nas temperaturas entre 700 e 800 °C são próximos, sendo que à 800 °C a resistência a erosão-oxidação é um pouco melhor, indicando que a camada de óxido, tendo a sua velocidade de crescimento acelerada, dificulta a sua remoção pelo impacto das partículas erosivas.



FIGURA 81. Resultados de desgaste por erosão-oxidação dos revestimentos Ni20Cr, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr) e WC 20Cr7Ni obtidos via processo HVOF, para a velocidade de rotação do eixo do porta-amostras de 837 (linhas cheias) e 3576 rpm (linhas tracejadas).

Para uma melhor caracterização desses revestimentos em cada condição descrita nas FIG. 80 e 81, particularmente desmembrada em cada velocidade determinada anteriormente (2,5; 3,5; 4,5; 11,0; 14,8 e 19,5 m.s<sup>-1</sup>), foram realizadas observações da morfologia superficial e da seção transversal dos revestimentos em MEV, e medidas de rugosidade. A FIG. 82 mostra as superfícies dos revestimentos na condição inicial, antes dos ensaios de erosão-oxidação. As FIG. 83 a 103 apresentam os resultados obtidos para o

revestimento de Ni20Cr, e as FIG. 105 a 125 e as FIG. 127 a 147, mostram as correspondentes análises para os revestimentos de WC 20Cr7Ni e Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr), respectivamente. Em especial, as FIG. 103, 125 e 147 são os gráficos de valores de rugoridade média, Ra (µm), com a temperatura de ensaio para as diversas velocidades de erosão-oxidação, para os revestimentos obtidos via processo HVOF. Ao contrário de procedimentos adotados por outros pesquisadores, onde as superfícies a serem desgastadas foram primeiramente lixadas e/ou polidas, as amostras analisadas neste estudo não sofreram nenhum acabamento superficial antes dos ensaios de erosão a quente. As dificuldades que poderiam surgir a partir dessa preparação superficial dos revestimentos seria a obtenção de uma superfície homogênea em uma grande área (50x20 mm), e a exposição do substrato durante a preparação, principalmente no caso do revestimento de WC 20Cr7Ni, que apresentou regiões com espessura de camada de 100 µm. Além desses fatores, esses revestimentos obtidos via processo HVOF são utilizados 'como aplicados', sendo interessante o estudo do comportamento à erosão e erosão-oxidação a partir dessa condição inicial.

1

A observação dos aspectos morfológicos superficiais dos revestimentos permite confirmar a melhor resistência à erosão (100 °C) e erosãooxidação em temperaturas onde a camada de óxido superficial formada promove a melhor resistência do material ao ataque das partículas de  $Al_2O_3$ , e em baixas velocidades de impacto (FIG. 80). Em especial, é possível evidenciar o fenômeno de desgaste das asperezas maiores dos revestimentos nas FIG. 86 (700 °C) e 92 (800 °C) para o revestimento de Ni20Cr, FIG. 105 (100 °C), 114 (800 °C) e 117 (850 °C) para o revestimento de WC 20Cr7Ni, e FIG. 127 (100 °C), 133 (750°C), 136 (800 °C) e 139 (850 °C) para o revestimento de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr).

Apesar de se considerar o ângulo de impacto das partículas erosivas como sendo 90°, foi observado que, em todas as condições de ensaio e revestimentos, ocorreu desgaste por arrancamento de material por partículas que entram em contato com a superfície com ângulos de impacto diferentes de 90° (mecanismo de corte <sup>[40]</sup>), devido à interação das partículas entre si no leito fluidizado, e também com as partículas que já interagiram com a superfície do material. Esse fenômeno de desgaste, utilizado para explicar o desgaste erosivo de materiais dúteis, foi verificado, neste estudo, em todas as condições de

77

ensaio, mesmo para temperaturas elevadas (800 e 850 °C), como mostram as setas nas FIG. 86 (700 °C), 89 (750 °C) e 92 (800 °C) para o revestimento de Ni20Cr, FIG. 105 (100 °C), 106 (100 °C) e 114 (800 °C) para o revestimento de WC 20Cr7Ni, e FIG. 133 (750 °C) e 136 (800 °C) para o revestimento de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr).

#### 3.2.1.3 Incrustação de Partículas Erosivas

Outro fator importante na interpretação dos resultados e proposição de mecanismos de desgaste por erosão-oxidação é a incrustação de partículas abrasivas no revestimento durante os ensaios. Em todos os materiais ensaiados foram detectadas, através de análises de EDS, a presença de partículas de alumina bem menores (< 5 µm) nos revestimentos, provavelmente resultantes da quebra das partículas originais (212-150 µm), ou de suas arestas. Análises morfológicas das partículas erosivas, após vários tempos de ensaio de erosãooxidação, não permitiram nenhuma constatação neste sentido. Esse fato, no entanto, pode explicar o comportamento do revestimento de Ni20Cr à temperatura de 100 °C, onde aparentemente o desgaste foi maior na velocidade de 4,5 m.s<sup>-1</sup> (FIG. 83c) do que à 11,0 m.s<sup>-1</sup> (FIG. 84a), evidenciado nos valores de rugosidade mostrados na FIG. 125. Como a energia cinética das partículas é maior em velocidades maiores, pode ter ocorrido uma maior taxa de incrustação de partículas, e consequente formação de compósitos de Ni20Cr+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com maiores teores de material cerâmico, que promovem uma maior resistência da superfície. Em velocidades superiores existe energia suficiente para promover o arrancamento dessa camada de compósito superficial, e o desgaste ocorre por erosão do revestimento, ou seja, da liga Ni20Cr. À 700 °C, a oxidação do revestimento, formando óxidos de Ni e Cr, confere ao material maior resistência em baixas velocidades de impacto. Em velocidades maiores, essa camada é retirada, e o comportamento é similar ao observado à temperatura de 100 °C. Em temperaturas maiores, 750 e 800 °C, a competição entre os processos de oxidação do revestimento e de desgaste erosivo são responsáveis pelo comportamento observado. O desgaste é maior devido à formação de camadas de óxido sem a resistência necessária, ou muito frágeis. Entretanto à 800 °C, as

energias das partículas em velocidades menores não conseguem fraturar e retirar a camada de óxido superficial, que tem a sua cinética de crescimento acelerada, o contrário sendo verificado em velocidades maiores.

Esse fenômeno de incrustação de partículas erosivas são indicadas através de setas nas FIG. 83 (100 °C), 84 (100 °C) e 95 (850 °C) para o revestimento de Ni20Cr, FIG. 109 (700 °C) e 115 (800 °C) para o revestimento de WC 20Cr7Ni, e FIG. 128 (100 °C) e 137 (800 °C) para o revestimento de  $Cr_3C_2$  25(Ni20Cr).

Um método utilizado por Hidalgo et al. <sup>[109]</sup> para estimar a quantidade de partículas de cinzas incrustadas durante o processo de erosão-oxidação, foi usar um tempo de 15 minutos de ensaio, retirar as amostras e pesar em balança de precisão. Foi verificado, para temperaturas de 500 e 800 °C e ângulo de impacto de 90°, que ocorreu aumento na grau de incrustação com a temperatura, mesmo com a redução da velocidade de impacto, que passou de 14 para 4 m.s<sup>-1</sup> para as temperaturas de 500 e 800 °C, respectivamente. Ficaria a sugestão de se estimar os níveis de incrustação de partículas abrasivas em estudos futuros de erosão-oxidação, utilizando e testando esse método.

### 3.2.1.4 Rugosidade Superficial

Medidas de espessura de camada de todos os revestimentos submetidos a ensaios de erosão-oxidação foram realizadas com o intuito de relacionar, também, o desgaste com a temperatura, e confirmar os resultados médios fornecidos pelos valores de perda de massa (FIG. 81). Entretanto, essas medidas não apresentaram coerência, uma vez que não foi possível determinar a espessura das camadas de cada amostra antes dos ensaios. A utilização de uma espessura média de camada não permitiria a obtenção de resultados confiáveis, uma vez que foi constatada uma variação muito grande nas espessuras de camadas iniciais, sendo que algumas medidas de diminuição de espessura dos revestimentos submetidos a ensaios de erosão-oxidação ficaram abaixo dos valores de desvio-padrão das medidas de espessuras iniciais.

A FIG 103 resume os comportamentos observados nas FIG. 97 a 102 para o revestimento de Ni20Cr, e permite uma melhor visualização para comparação quantitativa. Da mesma forma, a FIG. 125 resume os comportamentos mostrados nas FIG. 119 a 124 para o revestimento de WC 20Cr7Ni, e a FIG. 147 resume as FIG. 141 a 146 para o revestimento de  $Cr_3C_2$  25(Ni20Cr).

Baseado em uma observação criteriosa dos resultados de desgaste (FIG. 81), das análises de rugosidade média, Ra (FIG. 103, 125 e 147), e morfologia superficial realizadas em todas as condições de ensaio, temperatura e velocidade de impacto, para todos os revestimentos, foi possível, não apenas determinar os mecanismos de desgaste a quente, mas também visualizar, talvez de forma simplificada, os comportamentos nas condições experimentais utilizadas neste estudo. A confirmação da hipótese de que quanto maior a rugosidade da superfície, menor o desgaste devido à maior resistência do óxido superficial formado, é verificado na maioria das condições de ensaio e dos revestimentos analisados neste estudo, em especial o revestimento de WC 20Cr7Ni, onde o comportamento observado na FIG. 81 é inverso do observado na FIG. 125, em todas as velocidades de impacto. Ou seja, em condições onde houve menor desgaste (perda de massa por área do revestimento) verificou-se maiores valores de rugosidade, Ra (μm), e vice-versa, mostrando que a maior resistência da superfície do revestimento tende a preservar a rugosidade superficial do mesmo.

Considerando Rai o valor de rugosidade média inicial do revestimento, Ra a rugosidade média do revestimento ensaiado, e adotando, como um critério específico, nas condições de ensaio e revestimentos utilizados, os seguintes parâmetros:

- 1. Valores de Ra<sub>i</sub> > Ra > 0,65 Ra<sub>i</sub> : baixo desgaste;
- 2. Valores de 0,65 Ra<sub>i</sub> >Ra > 0,3 Ra<sub>i</sub> : desgaste moderado e;
- 3. Valores de 0,3 Rai >Ra: desgaste severo,

foram construídos mapas preliminares de erosão-oxidação para os revestimentos analisados neste projeto (FIG. 104, 126 e 148). Os valores limites de Ra (μm) para os revestimentos estão apresentados na TAB. 9 abaixo, baseados no critério adotado. Estes parâmetros significam, basicamente, que se o desgaste é suficiente para retirar material da superfície a ponto de remover as rugosidades do revestimento, seja essa superfície com ou sem camada de óxido, a resistência à erosão-oxidação pode ser considerada baixa.

# CORRESSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN

Revestimento		Desgaste	
	baixo	moderado	severo
Ni20Cr	5,0 >Ra> 2,2	2,2 > Ra > 1,5	1,5 > Ra
WC 20Cr7Ni	3,1 > Ra > 2,0	2,0 > Ra > 0,9	0,9 > Ra
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> 25(Ni20Cr)	2,1 > Ra > 1,3	1,3 > Ra > 0,6	0,6 > Ra

TABELA 9. Valores de rugosidade superficial, Ra (μm), que determinam os limites dos modos de desgaste, segundo critério adotado, para os revestimentos obtidos via processo HVOF.

Para o revestimento de Ni20Cr (FIG. 104), o mapa de erosão-oxidação permite vizualizar regiões de baixo desgaste em temperaturas abaixo de 100 °C, à 700 °C e à 800 °C, com velocidades de impacto até 4,5 m.s<sup>-1</sup>. À 750 °C, partículas com velocidades acima de 2,5 m.s<sup>-1</sup> já promovem um desgaste moderado, e à 3,5 m.s<sup>-1</sup> inicia-se um processo severo de desgaste do revestimento.

Para o revestimento de WC 20Cr7Ni, as regiões de baixo desgaste são observadas em baixas temperaturas e acima de 750 °C, para velocidades de impacto abaixo de 4,5 m.s<sup>-1</sup>. À 700 °C prevê-se um desgaste severo para velocidades de impacto de partícula erosiva acima de 3,0 m.s<sup>-1</sup>.

O revestimento de  $Cr_3C_2$  25(Ni20Cr) apresenta as regiões de baixo desgaste em todas as temperaturas e baixas velocidades de impacto (abaixo de 4,5 m.s<sup>-1</sup>.

Comparativamente, o revestimento de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr) apresenta um melhor comportamento, nas condições de ensaio utilizadas, que os revestimentos de Ni20Cr e WC 20Cr7Ni. As regiões onde o revestimento sofre baixo desgaste é maior, provavelmente devido à maior resistência do óxido de cromo formado sobre a sua superfície. É interessante ressaltar que o revestimento de WC 20Cr7Ni apresenta um região de baixo desgaste em temperaturas entre 750 e 850 °C e velocidades de impacto até 4,5 m.s<sup>-1</sup>, comportamento surpreendente, tendo em vista os resultados dos ensaios de oxidação realizados neste revestimento. Este fato se deve à remoção de qualquer óxido de W que possa estar se formando na superfície, diminuindo e até mesmo impedindo que ocorra a oxidação de WC mais internos no revestimento, e a sua subsequente expansão. Com isso, não se observa a desintegração do revestimento nessas temperaturas.

Esses mapas de desgaste indicam qualitativamente as condições em que esses materiais podem ser utilizados com relativa segurança. O estudo do

comportamento desses revestimentos sob outras condições de ensaio ajudariam a complementar e ampliar o campo de aplicação desses mapas de erosãooxidação. Neste sentido, o aparato experimental construído neste projeto permite dar continuidade à caracterização desses revestimentos e de outros materiais, variando-se parâmetros como velocidade e ângulo de impacto, partícula abrasiva e temperatura.



FIGURA 82. Morfologia superficial dos revestimentos iniciais, antes dos ensaios de erosão-oxidação: (a) Ni20Cr, (b) WC 20Cr7Ni e (c)  $Cr_3C_2$  25(Ni20Cr). Aumentos: 500x, 2.000x e 5.000x.






. . 1

FIGURA 85. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de Ni20Cr submetidas a ensaios de erosão-oxidação à 100 °C, sob diferentes velocidades de impacto de partículas abrasivas.



FIGURA 86. Revestimento Ni20Cr após ensaio de erosão-oxidação à 700 °C e velocidades de impacto de (a) 2,5, (b) 3,5 e (c) 4,5 m.s<sup>-1</sup>. Aumentos: 500x e 5.000x (superfície) e 1.000x (seção transversal). As partículas erosivas interagem principalmente com as maiores





m.s<sup>-1</sup>. Aumentos: 500x e 5.000x (superfície) e 1.000x (seção transversal). As setas indicam regiões onde o ângulo de interação entre a FIGURA 87. Revestimento Ni20Cr após ensaio de erosão-oxidação à 700 °C e velocidades de impacto de (a) 11,0, (b) 14,8 e (c) 19,5









COMPLETE IN ACCOMAL DE ENERGIA NUCLEARYSP-1921

















o



FIGURA 94. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de Ni20Cr submetidas a ensaios de erosão-oxidação à 800 °C, sob diferentes velocidades de impacto de partículas abrasivas.





FIGURA 96. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de Ni20Cr submetidas a ensaios de erosão-oxidação à 850 °C, sob diferentes velocidades de impacto de partículas abrasivas.



FIGURA 97. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de Ni20Cr submetidas a ensaios de erosão-oxidação em diversas temperaturas, sob velocidade de impacto de partículas abrasivas de 2,5 m.s<sup>-1</sup>.



FIGURA 98. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de Ni20Cr submetidas a ensaios de erosão-oxidação em diversas temperaturas, sob velocidade de impacto de partículas abrasivas de 3,5 m.s<sup>-1</sup>.



FIGURA 99. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de Ni20Cr submetidas a ensaios de erosão-oxidação em diversas temperaturas, sob velocidade de impacto de partículas abrasivas de 4,5 m.s<sup>-1</sup>.



FIGURA 100. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de Ni20Cr submetidas a ensaios de erosão-oxidação em diversas temperaturas, sob velocidade de impacto de partículas abrasivas de 11,0 m.s<sup>-1</sup>.



FIGURA 101. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de Ni20Cr submetidas a ensaios de erosão-oxidação em diversas temperaturas, sob velocidade de impacto de partículas abrasivas de 14,8 m.s<sup>-1</sup>.



FIGURA 102. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de Ni20Cr submetidas a ensaios de erosão-oxidação em diversas temperaturas, sob velocidade de impacto de partículas abrasivas de 19,5 m.s<sup>-1</sup>.



FIGURA 103. Valores de rugoridade média, Ra (μm), com a temperatura para as diversas velocidades de ensaio de erosão-oxidação, para os revestimentos de Ni20Cr obtidos via processo HVOF.



FIGURA 104. Mapa de erosão-oxidação mostrando os diversos níveis de desgaste, baseado no critério de valores de rugosidade, Ra, com a temperatura e as diversas velocidades de ensaio, para os revestimentos de Ni20Cr.







h





m.s<sup>-1</sup>. Aumentos: 500x e 5.000x (superficie) e 1.000x (seção transversal).





ŝ

ł

.

:





m.s<sup>-1</sup>. Aumentos: 500x e 5.000x (superfície) e 1.000x (seção transversal).

ø





FIGURA 113. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de WC 20 Cr7Ni submetidas a ensaios de erosão-oxidação à 750 °C, sob diferentes velocidades de impacto de partículas abrasivas.

COMPSSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP-IPEN



m.s<sup>-1</sup>. Aumentos: 500x e 5.000x (superfície) e 1.000x (seção transversal). As partículas erosivas interagem com as maiores asperezas do revestimento e as setas indicam regiões onde o ângulo de interação entre as partículas e o revestimento foi diferente de 90°.





----

.....





FIGURA 117. Revestimento WC 20Cr7Ni após ensaio de erosão-oxidação à 850 °C e velocidades de impacto de (a) 2,5, (b) 3,5 e (c) 4,5 m.s<sup>-1</sup>. Aumentos: 500x e 5.000x (superfície) e 1.000x (seção transversal). As partículas erosivas interagem principalmente com as





FiGURA 118. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de WC 20Cr7Ni submetidas a ensaios de erosão-oxidação à 850 °C, sob diferentes velocidades de impacto de partículas abrasivas.



ŧ,

•

1.

į

FIGURA 119. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de WC 20 Cr7Ni submetidas a ensaios de erosão-oxidação em diversas temperaturas, sob velocidade de impacto de partículas abrasivas de 2,5 m.s<sup>-1</sup>.



FIGURA 120. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de WC 20 Cr7Ni submetidas a ensaios de erosão-oxidação em diversas temperaturas, sob velocidade de impacto de partículas abrasivas de 3,5 m.s<sup>-1</sup>.



÷

÷

:

-----

FIGURA 121. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de WC 20 Cr7Ni submetidas a ensaios de erosão-oxidação em diversas temperaturas, sob velocidade de impacto de partículas abrasivas de 4,5 m.s<sup>-1</sup>.



FIGURA 122. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de WC 20 Cr7Ni submetidas a ensaios de erosão-oxidação em diversas temperaturas, sob velocidade de impacto de partículas abrasivas de 11,0 m.s<sup>-1</sup>.



FIGURA 123. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de WC 20 Cr7Ni submetidas a ensaios de erosão-oxidação em diversas temperaturas, sob velocidade de impacto de partículas abrasivas de 14,8 m.s<sup>-1</sup>.

:

1

ł



FIGURA 124. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de WC 20 Cr7Ni submetidas a ensaios de erosão-oxidação em diversas temperaturas, sob velocidade de impacto de partículas abrasivas de 19,5 m.s<sup>-1</sup>.



FIGURA 125. Valores de rugoridade média, Ra ( $\mu$ m), com a temperatura para as diversas velocidades de ensaio de erosão-oxidação, para os revestimentos de WC 20Cr7Ni obtidos via processo HVOF.



FIGURA 126. Mapa de erosão-oxidação mostrando os diversos níveis de desgaste, baseado no critério de valores de rugosidade, Ra (μm), com a temperatura e as diversas velocidades de ensaio, para os revestimentos de WC 20Cr7Ni.



COMISSING HAY IONAL DE BHERGIA NUCLEAR/SP-PPEN

-20




FIGURA 129. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de Cr₃C₂ 25(Ni20Cr) submetidas a ensaios de erosão-oxidação à 100 °C, sob diferentes velocidades de impacto de partículas abrasivas.

. .....

















(c) 19,5 m.s<sup>-1</sup>. Aumentos: 500x e 5.000x (superfície) e 1.000x (seção transversal).

.....



ì

.

1

-

ŀ,







COMISSÃO AVICIONAL DE ENERGIA RUCLEARISP IPERO









----

ŕ

£

.





FIGURA 141. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr) submetidas a ensaios de erosão-oxidação em diversas temperaturas, sob velocidade de impacto de partículas abrasivas de 2,5 m.s<sup>-1</sup>.



FIGURA 142. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr) submetidas a ensaios de erosão-oxidação em diversas temperaturas, sob velocidade de impacto de partículas abrasivas de 3,5 m.s<sup>-1</sup>.



FIGURA 143. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr) submetidas a ensaios de erosão-oxidação em diversas temperaturas, sob velocidade de impacto de partículas abrasivas de 4,5 m.s<sup>-1</sup>.



FIGURA 144. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr) submetidas a ensaios de erosão-oxidação em diversas temperaturas, sob velocidade de impacto de partículas abrasivas de 11,0 m.s<sup>-1</sup>.



FIGURA 145. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr) submetidas a ensaios de erosão-oxidação em diversas temperaturas, sob velocidade de impacto de partículas abrasivas de 14,8 m.s<sup>-1</sup>.



FIGURA 146. Perfis de rugosidade das superfícies dos revestimentos de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr) submetidas a ensaios de erosão-oxidação em diversas temperaturas, sob velocidade de impacto de partículas abrasivas de 19,5 m.s<sup>-1</sup>.



FIGURA 147. Valores de rugoridade média, Ra ( $\mu$ m), com a temperatura para as diversas velocidades de ensaio de erosão-oxidação, para os revestimentos de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr) obtidos via processo HVOF.



FIGURA 148. Mapa de erosão-oxidação mostrando os diversos níveis de desgaste, baseado no critério de valores de rugosidade, Ra (μm), com a temperatura e as diversas velocidades de ensaio, para os revestimentos de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr).

## 4 CONCLUSÕES

- Ensaios de oxidação, em balanças termogravimétricas, da liga Ni20Cr e compósitos de Ni20Cr+WC obtidos via metalurgia do pó, em temperaturas entre 700 e 1000 °C, indicaram uma cinética de oxidação parabólica. Verificou-se a formação de uma camada de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que sofre fratura, e até destacamento, ao emergir o óxido de tungstênio formado sobre as partículas de WC, que se encontram aglomeradas entre as partículas de Ni20Cr nos compósitos.
- 2. Resultados de ganho de massa por unidade de área com a temperatura, após 5 horas de ensaio, para a liga Ni20Cr e os compósitos de Ni20Cr contendo 5, 10 e 20% de WC obtidos via metalurgia do pó, mostram que com o aumento no teor de WC, o ganho de massa por unidade de área aumenta, e um máximo é observado em temperaturas cada vez menores, atingindo a temperaturas de 700 °C para o compósito com 20%WC. Esse comportamento se deve à diminuição no grau de densificação com o aumento do teor de WC nesses compósitos.
- 3. Comparações entre os comportamentos de oxidação dos revestimentos obtidos via processo HVOF, em temperaturas entre 700 e 1000 °C, mostram claramente a maior resistência à oxidação dos revestimentos de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr) e Ni20Cr em relação ao de WC 20Cr7Ni, principalmente em temperaturas acima de 800 °C. Isto se deve à oxidação acelerada de WC no revestimento WC 20Cr7Ni nessas temperaturas.
- 4. A construção de um aparato experimental para a realização de ensaios de erosão-oxidação em temperaturas até 850 °C, permitiu a caracterização de alguns revestimentos obtidos via HVOF. Foi possível uma análise comparativa, indicando um melhor comportamento do revestimento de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr), em relação aos revestimentos de WC 20Cr7Ni e Ni20Cr, nas

condições de ensaio utilizadas. As regiões onde esse revestimento sofre baixo desgaste é maior, provavelmente devido à maior resistência do óxido de cromo formado sobre a sua superfície.

- 5. Resultados de erosão-oxidação realizados neste aparato, com revestimentos obtidos via HVOF, possibilitaram análise comparativa, indicando um melhor comportamento do revestimento de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 25(Ni20Cr), em relação aos revestimentos de WC 20Cr7Ni e Ni20Cr, nas condições de ensaio utilizadas. As regiões onde esse revestimento sofre baixo desgaste é maior, provavelmente devido à maior resistência do óxido de cromo formado sobre a sua superfície.
- 6. O revestimento de WC 20Cr7Ni apresentou uma melhor resistência à erosão-oxidação, em temperaturas entre 750 e 850 °C e velocidades de impacto até 4,5 m.s<sup>-1</sup>, quando comparada à sua resistência a oxidação, indicando que o mecanismo de erosão-oxidação nesse revestimento é afetado pelo processo de erosão. Provavelmente a remoção de qualquer óxido de W que possa estar se formando na superfície, pelo impacto das partículas erosivas, diminui e até mesmo impede a oxidação de WC mais internos no revestimento, e a sua subsequente expansão.
- 7. Foi possível identificar os regimes de erosão-oxidação dos revestimentos obtidos via processo HVOF, utilizando velocidades de impacto de 2,5; 3,5 e 4,5 m.s<sup>-1</sup>, ângulo de impacto de 90° e temperaturas entre 100 a 850 °C. Em temperaturas até 600 °C, observa-se o regime de desgaste 'dominado pelo substrato'. Entre 600 e 700 °C observa-se um desgaste que corresponderia ao regime de erosão-oxidação 'modificado pelo óxido' ou ' erosão afetada pela oxidação'. A partir de 700 °C, observa-se um comportamento que seria correspondente a 'erosão controlada pela oxidação' ou 'comportamento dominado pelo óxido'.
- 8. Ensaios de erosão-oxidação realizados com a velocidade maiores, 11, 14,8 e 19,5 m.s<sup>-1</sup>, mostram um aumento significativo nos níveis de desgaste por erosão-oxidação nesses revestimentos obtidos via processo HVOF, indicando

que as camadas de óxidos formadas em qualquer temperatura não são suficientes para impedir o desgaste à quente.

9. Utilizando rugosidade superficial, Ra, como um critério para comparar o comportamento de erosão a quente, foram construídos mapas de erosão-oxidação para os revestimentos obtidos via processo HVOF, para as condições de ensaio utilizadas neste estudo. Baseado neste critério, foram definidas regiões com condições de baixo desgaste, desgaste moderado e desgaste severo. Esses mapas de desgaste indicam qualitativamente as condições em que esses materiais podem ser utilizados com relativa segurança.

## **5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

São propostos os seguintes trabalhos para dar continuidade a esta pesquisa e à caracterização de materiais:

- Estudos de erosão-oxidação com ângulos de impacto de 30° e 60°, e velocidades intermediárias às utilizadas neste estudo, nos revestimentos obtidos via processo HVOF, e complementar os mapas de erosãooxidação construídos a partir deste estudo.
- 2. Estudos de erosão-oxidação dos compósitos obtidos via metalurgia do pó, nas temperaturas de 650-850 °C, usando as velocidades e ângulo de impacto de 90°, tentando comparar os resultados e verificar se ocorre, também, uma melhoria das propriedades de erosão-oxidação, como o observado com o revestimento WC 20Cr7Ni obtido via processo HVOF.
- 3. Caracterizações de outros materiais e compósitos quanto à resistência à erosão-oxidação no aparato experimental construído, e com a variação de parâmetros como temperatura, partícula abrasiva, velocidade e ângulo de impacto, construir mapas de erosão-oxidação, para ajudar a definir as condições sob as quais estes materiais podem ser utilizados em serviço.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 1. SHEWMON, P.; SUNDARARAJAN, G. The erosion of metals, Ann. Rev. Mater. Sci., 13 (1983), 301.
- 2. SUNDARARAJAN, G.; ROY M. Solid particle erosion behavior of metallic materials at room and elevated temperatures, Tribol. Int., 30 (1997), 339.
- 3. HUTCHINGS, I.M. Tribology: friction and wear of engineering materials, Edward Arnold (ed.), St. Edmundsbury Press Ltd., London (1992), 174.
- 4. SUNDARARAJAN, G. The solid particle erosion of metals and alloys, Trans. Indian Inst. Met., 36-6 (1983), 474.
- 5. HUTCHINGS, I.M. Proc. Conf. On Corrosion/Erosion of Coal Conversion System Materials (Ed. Levy A.V.) NACE, Houston (1979), 393.
- 6. SUNDARARAJAN, G.; SHEWMON, P.G. A new model for the erosion of metals at normal incidence, Wear, 84 (1983), 237.
- 7. GOODWIN, J.E.; SAGE, W.; TILLY, G.P. Study of erosion by solid particles, Proc. Inst. Mech. Eng., 184 (15), Part 1 (1969-1970), 279.
- 8. IVES, L.K.; RUFF, A.W., Proc. ASTM Symp. Eros. Prevent. Useful Appl., ASTM STP 664 (1978).
- 9. IVES, L.K. Erosion of 310 stainless steel at 975 degrees C in combustion gas atmospheres, J. Eng. Mater. Tech., Trans. ASME, 99 (1977), 126.
- COUSENS, A.K.; HUTCHINGS, I.M. A critical-study of the erosion of an aluminum-alloy by solid spherical-particles at normal impingement, Wear, 88 (3), (1983), 335.
- 11.RITTER, J.E. (ED.) Erosion of ceramic materials, Trans. Tech. Publications, Zurich, Switzerland (1992).
- 12. FINNIE, I. Some reflections on the past and future of erosion, Wear, 186-187 (1995), 1.

13. SHELDON, G.L.; FINNIE, I. On ductile behavior of nominally brittle materials during erosive cutting, J. Eng. Ind., Trans. ASME, 88 (1966), 387.

837

- 14.ZHOU, J.R.; BAHADUR, S. Effect of blending of silicon-carbide particles in varying sizes on the erosion of TI-6AL-4V, Wear, 132 (1989), 235.
- 15.YERRAMAREDDY, S.; BAHADUR, S. Effect of operational variables, microstructure and mechanical-properties on the erosion of TI-6AL-4V, Wear, 142 (1991), 253
- LEVY, A.V.; WANG, B.Q.; GENG, G.Q. Erosion corrosion of carbon-steel by particles in circulating fluidized-bed combustors, Mater. Sci. Eng., A121 (1989), 603.
- 17. BAHADUR, S.; BADRUDDIN, R. Erodent particles characterization and effect of particle size and shape on erosion, Wear, 138 (1990), 189.
- 18. GOEBEL, J.A.; PETTIT, F.S. Pratt and Whitney Rep. n° 75-200-7107-3 e 4, (1976).
- 19. WELLINGER, K.; UETZ, H. Gleit-, Spül- und strahlverschleiss-prüfung, Wear, 1 (1957-1958), 225.
- 20.KLEIS, I. Problems in assay of radiation attrition in metals, Wear, 13 (1969), 199.
- 21. REDDY, A.V.; SUNDARARAJAN, G. Erosion behavior of ductile materials with non-friable erodent, Wear, 111 (1986), 313.
- 22.ROY, M.; TIRUPATAIAH, Y.; SUNDARARAJAN, G. Effect of particle-shape on erosion of Cu and its alloys, Mater. Sci. Eng. A Struct., 165 (1993), 51.
- 23. FINNIE, I. Erosion of surfaces by solid particles, Wear, 3 (1960), 87.
- 24. RAASK, E. Tube erosion by ash impaction, Wear, 13 (1969), 301.
- 25. TILLY, G.P. A two-stage mechanism of ductile erosion, Wear, 23 (1973), 87.
- 26. SHELDON, G.L. Effects of surface hardness and other material properties on erosive wear of metals by solid particles, J. Eng. Mater. T ASME 99(2) (1977), 133.
- 27.MILLS, D.; MASON, J.S. Particle concentration effects in bed erosion, Power Technol., 17 (1977), 37.

- 28.YOUNG, J.P.; RUFF, A.W. Particle erosion measurements on metals, J. Eng. Mater. T ASME 99(2) (1977), 121.
- 29. ANAND, K.; HOVIS, S.K.; CONRAD, H.; SCATTERGOOD, R.O. Flux effects in solid particle erosion, Wear, 118 (1987), 243.
- 30. FINNIE, I.; WOLAK, J.; KABIL, Y. Erosion of metals by solid particles, ASTM J. Mater., 2 (1967), 682.
- 31.SUNDARARAJAN, G. The solid particle erosion of metallic materials: the rationalization of the influence of material variables, Wear, 186-187 (1995), 129.
- 32. SUNDARARAJAN, G. The differential effect of the hardness of metallic materials on their erosion and abrasion resistance, Wear, 162 (1993), 773.
- 33.McCABE, L.P.; SARGENT, G.A.; CONRAD, H. Effect of microstructure on the erosion of steel by solid particles, Wear, 105 (1985), 257.
- 34. HUTCHINGS, I.M. Prediction of resistance of metals to erosion by solid particles, Wear, 35 (1975), 371.
- 35.LEVY, A.V.; YAN, J.; PATTERSON, J. Proc. Int. Conf. On Wear of Materials, (Ed. Ludema K.), ASME, New York (1985), 708.
- 36.MENG, H.C.; LUDEMA, K.C. Wear models and predictive equations: their form and content, Wear, 181-193 (1995), 443.
- 37.BARBER, J.R. Is modeling in tribology a useful activity?, ASTM STP, 1105 (1991), 165.
- 38. BITTER, J.G.A. A study of erosion phenomena, Part I, Wear, 6 (1963), 5.
- 39. BITTER, J.G.A. A study of erosion phenomena, Part II, Wear, 6 (1963), 169.
- 40. FINNIE, I. Some observations on the erosion of ductile metals, Wear, 21 (1972), 81.
- 41. HUTCHINGS, I.M. A model for the erosion of metals by spherical particles at normal incidence, Wear, 70 (1981), 269.
- 42. SUNDARARAJAN, G. An analysis of the localization of deformation and weight loss during single-particle impact, Wear, 84 (1983), 217.
- 43. WOOD, G.C., Oxid. Met., 2 (1970), 11.

44. WALLWORK, G.R. Oxidation of alloys, Rep. Prog. Phys., 39 (1976), 401.

- 45.WANDELT, K. Photoemission studies of absorbed oxygen and oxide layers, Surf. Sci. Rep., 2 (1985), 1.
- 46. HOLLOWAY, P.H. Chemisorption and oxide formation on metals nickel reaction, J. Vac. Sci. Technol., 18 (1981), 653.
- 47. ALLEN, G.C.; TUCKER, P.M.; WILD, R.K. Surface oxidation of nickel metal as studied by X-ray photoelectron-spectroscopy, Oxid. Met., 13 (1979), 223.
- 48.KENNETT, H.M.; LEE, A.E. Initial oxidation of molybdenum. 1. LEED and RHEED observations on (110) molybdenum, Surf. Sci., 48 (1975), 591.
- 49. MITCHELL, D.F.; SEWELL, P.B.; COHEN, M. Kinetic study of initial oxidation of Ni(110 surface by RHEED and X-ray-emission, Surf. Sci., 69 (1977), 310.
- 50. PALACIO, C.; MATHIEU, H.J.; LANDOLF, D. AES, XPS and EELS study of the initial oxidation of polycrystalline chromium, Surf. Sci., 182 (1987), 41.
- 51.BACA, A.G., KLEBANOFF, L.E., SCHULZ, M.A. E PAPARAZZO, E. The initial oxidation of Cr(100), Surf. Sci., 171 (1986), 255.
- 52. ALNOT, P.; AUERBACH, D.J.; BEHM, J.; BRUNDLE, C.R.; VIESCAS, A. A surface core-level shift photoemission-study of the interaction of oxygen with W(100), Surf. Sci., 213 (1989), 1.
- 53.GUSEV, E.P.; POPOV, A.P. Initial oxidation of metals Thermodynamic aspects, Surf. Sci., 248 (1991), 241.
- 54. STOTT, F.H. Influence of alloy additions on oxidation, Mater. Sci. Tech. Ser., 5(8) (1989), 734.
- 55. HODGKIESS, T.; WOOD, G.C.; WHITTLE, D.P.; BASTOW, B.D. The oxidation of Ni-70 wt-percent-Cr in oxygen between 1073-degrees-K and 1473degrees-K, Corros. Sci., 14 (3) (1980), 263.
- 56. MOULIN, P.; ARMANET, F.; BERANGER, G.; LACOMBE, P. Relationship between structure of Ni-Cr 80-20 alloys and their behavior in oxidation at elevated-temperatures, Mem. Etud. Sci. Rev. Met. 74 (3) (1977), 143.

- 57.BASTOW, B.D., WOOD, G.C.; WHITTLE, D.P. The segregation of alloy components in scales and subscales formed by binary alloys of Mn, Fe, Co and Ni, Corros. Sci., 25 (1985), 253.
- 58. CHATTOPADHYAY, B.; WOOD, G.C. Transient oxidation of Fe-Cr and Ni-Cr alloys, J. Electrochem. Soc., 117 (9) (1970), 1163.
- SAPP, R.A. Kinetics microstructures and mechanism of internal oxidation its effect and prevention in high temperature alloy oxidation, Corrosion, 21 (1965), 382.
- 60.STOTT, F.H.; WOOD, G.C. Internal oxidation, Mater. Sci. Tech. Ser., 4(12) (1988), 1072.
- 61.STOTT, F.H.; BARTLETT, P.K.N.; WOOD, G.C. The influence of laser surface treatment on the high-temperature oxidation of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – forming alloys, J. Mater. Sci. Eng., 88 (1987), 163.
- 62. STOTT, F.H.; BARTLETT, P.K.N.; WOOD, G.C. Laser surface-treatment and its influence on the development of healing Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales on nickel chromiumalloys, Oxid. Met., 27 (1987), 37.
- 63. CAPLAN, D.; SPROULE, G.I. Effect of oxide grain structure on high-temperature oxidation of Cr, Oxid. Met., 9 (1975), 459.
- 64. STOTT, F.H. The protective action of oxide scales in gaseous environments at high-temperature, Rep. Prog. Phys., 50 (1987), 861.
- 65. EKEMAR, S.; LINDHOLM, I.; HARTZEL, T., Int. J. Refr. Metals & Hard Mater., 1 (1982), 37.
- 66. SUZUKI, H.; HAYASHI, K.; TERADA, O. Room-temperature transverse rupture strength of WC-10 percent Ni cemented carbide, J. Jap. Inst. Metals, 41 (1977), 559.
- 67. WEBB, W.W.; NORTON, J.T.; WAGNER, C. Oxidation studies in metal-carbon systems, J. Electrochem. Soc., 103 (1956), 112.
- 68. NEWKIRK, A.E. The oxidation of tungsten carbide, J. Amer. Chem. Soc., 77 (1955), 4521-2.

- 69. VOITOVICH, V.B.; SVERDEL, V.V.; VOITOVICH, R.F.; GOLOVKO, E.I. Oxidation of WC-Co, WC-Ni and WC-Co-Ni hard metals in the temperature range 500-800 degrees C, Int. J. Refract. Met. *H.*, 14(4) (1996), 289.
- 70. GULBRANSEN, E.A.; ANDREW, F.K. Kinetics of the oxidation of pure tungsten from 500-degrees-C to 1300-degrees-C, J. Electrochem. Soc., 107 (1960), 619.
- 71.ROY, M.; RAY, K.K.; SUNDARARAJAN, G. An analysis of the transition from metal erosion to oxide erosion, Wear, 217 (1998), 312.
- 72. STACK, M.M.; LEKATOS, S.; STOTT, F.H. Erosion-corrosion regimes: number, nomenclature and justification?, Tribol. Int., 28 (1995), 445.
- 73.STACK, M.M.; STOTT, F.H.; WOOD, G.C., Review of mechanisms of erosion corrosion of alloys at elevated temperatures, Wear, 162-164 (1993), 706.
- 74. BHATTACHARYA, S.; HALES, C.; HILL, V., Tech. Report 'Corrosion-Erosion Behavior of Materials', K. Natesan, ed., Oct. 1978, Conf. Proc. Fall Meeting, St. Louis, MO, 244.
- 75.WRIGHT, I.G.; NAGARAJAN, V.; HERCHENROEDER, R.B. Some factors affecting solid particle erosion/corrosion of metals and alloys, Tech. Report 'Corrosion-Erosion Behavior of Materials', K. Natesan, ed., Oct.1978, Conf Proc. Fall Meeting, St. Louis, MO.
- 76.LEVY, A.V.; ZAMBELLI, G. Particulate erosion of NiO scales, Wear, 68 (1981), 305.
- 77. TABAKOFF, W. Experimental-study on the effects of specimen sizes on erosion, Wear, 86 (1983), 65.
- 78. HUTCHINGS, I.M.; WINTER, R.E. Particle erosion of ductile metals mechanism of material removal, Wear, 27 (1974), 121.
- 79. WINTER, R.E.; HUTCHINGS, I.M. Solid particle erosion studies using single angular particles, Wear, 29 (1974), 181.
- 80. COOPER, A.R., Ceram. Eng. Sci. Proc., 2 (1981), 1963.
- 81. CUBICCIOTTI, D.; LAU, K.H. Kinetics of oxidation of hot-pressed silicon-nitride containing magnesia, J. Am. Ceram. Soc., 61 (1978), 512.

- 82. HOGMARK, S.; HAMMARSTEN, A.; SÖDERBERG, S., Proc. 6<sup>th</sup> Int. Conf. Erosion by Solid and Liquid Impact, Univ. Cambridge, UK. Paper 37 (1983).
- 83.KANG, C.T.; PETTIT, F.S.; BIRKS, N. Mechanisms in the simultaneous erosion-oxidation attack of nickel and cobalt at high temperature, Met. Trans., 18A (1987), 1785.
- 84. RISHEL, D.M.; PETTIT, F.S.; BIRKS, N., Proc. Conf. Corrosion-Erosion Wear of Materials at Elevated Temperatures, NACE, Houston, USA, paper 16, 1990. Some principal mechanisms in the simultaneous erosion and corrosion attack of metals at high temperatures, Mat. Sci. Eng. A – Struct. (Materials Science and Engineering A – Structural Materials Properties, Microstructure and Processing) 143 (1-2), sep. 15 (1991), 197.
- 85.STEPHENSON, D.J.; NICHOLLS, J.R. Modeling erosive wear, Corros. Sci., 35 (1993), 1015.
- 86. SUNDARARAJAN, G., Proc. Conf. Corrosion-Erosion-Wear of Materials at Elevated Temperatures, NACE, Houston, paper 11 (1990), 1.
- 87.SETHI, V.K.; WRIGHT, I.G., Proc. Symposium Corrosion and Particle Erosion at High Temperatures, Mineral Metals and Materials Society (1989), 245.
- 88.STACK, M.M.; STOTT, F.H.; WOOD, G.C. The significance of velocity exponents in identifying erosion-corrosion mechanisms, J. Phys. IV, C9 (1993), 687.
- 89. STACK, M.M.; CHACON-NAVA, J.G.; STOTT, F.H. Relationship between the effects of velocity and alloy corrosion resistance in erosion-corrosion environments at elevated temperatures, Wear, 180 (1995), 91.
- 90. STACK, M.M., Proc. First International Symposium on Process Industry Piping, 37, NACE (1993), 1.
- 91. HUTCHINGS, I.M.; WANG, A. Wear of aluminum-alumina metal-matrix composites by abrasion and erosion, 'New Materials and their Applications', Inst. Phys. Conf. Ser., 111 (1990), 91.
- 92. STACK, M.M.; CHACON-NAVA, J.G.; JORDAN, M.P. Elevated temperature erosion of range of composite layers of Ni-Cr based functionally graded material, Mater. Sci. Tech., 12 (1996), 171.

- 93.STACK, M.M.; PEÑA, D. Solid particle erosion of Ni-Cr/WC metal matrix composites at elevated temperatures: construction of erosion mechanism and process control maps, Wear, 203 (1997), 489.
- 94. STACK, M.M.; CHACON-NAVA, J.G.; STOTT, F.H. Synergism between effects of velocity, temperature, and alloy corrosion resistance in laboratory simulated fluidized bed environments, Mater. Sci. Tech., 11 (1995), 1180.
- 95.STACK, M.M.; SONG-ROEHRLE, Q.; STOTT, F.H.; WOOD, G.C. Computer simulation of erosion-corrosion interactions at elevated temperatures, Wear, 181-183 (1995), 516.
- 96. RAMNATH, V.; JAYARAMAN, N. Characterization and wear performance of plasma sprayed WC-Co coatings, Mater. Sci. Tech., 5 ((1989), 382
- 97. KARIMI, A.; VERDON, C. ; BARBEZAT, G. Microstructure and hydro abrasive wear behaviour of high velocity oxy-fuel thermally sprayed WC-Co(Cr) coatings, 57 (1993), 81.
- 98.MOHANTY, M.; SMITH, R.W.; De BONDE, M.; CELIS, J.P.; LUGSCHEIDER, E. Sliding wear behavior of thermally sprayed 75/25 Cr3C2/NiCr wear resistant coatings, Wear 198 (1996), 251.
- 99. VERDON, C.; KARIMI, A.; MARTIN, J.-L. A study of high velocity oxy-fuel thermally sprayed tungsten carbide based coatings. Part 1: Microstructures, Mater. Sci. Eng. A246 (1998), 11.
- 100. LEVY, A.V. The erosion-corrosion behavior of protective coatings, Surf. Coat. Tech. 36 (1988), 387.
- 101. WALSH, P.N.; TABAKOFF, W. Comparative erosion resistance of coatings intended for steam turbine components, Power 10 (1990), 1.
- 102. LEWIS, T.; SOKOL, L.; HANNA, E. Optimization of Gator-Gard applied chrome carbide-MCrAIY composite overlays for maximum solid particle erosion resistance, ASM National Thermal Spray Conference Proceedings, Orlando, FL. (1989), 149.
- 103. TU, J.P.; LIU, M.S.; MAO, Z.Y. Erosion resistance of Ni-WC self-fluxing alloy coating at high temperature, Wear 209 (1997), 43.

- 104. WANG, B.Q.; GENG, G.Q.; LEVY, A.V. Erosion-corrosion of thermal spray coatings, Surf. Coat. Tech. 43 (1990), 859.
- 105. STEIN, K.J.; SCHORR, B.S.; MARDER, A.R. Erosion of thermal spray MCr-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> cermet coatings, Wear 224 (1999), 153.
- 106. WALSH, P.N. Erosion resistance of coatings at steam turbine temperatures, Steam Turbine –Generator Developments for the Power Generation Industry (ASME) (1992), 123.
- 107. ROY, M.; RAY, K.K.; SUNDARARAJAN, G. The influence of erosioninduced roughness on the oxidation kinetics of Ni and Ni-20Cr alloys, Oxid. Met., 51 (3/2) (1999), 251.
- 108. TOMA, D.; BRANDL, W.; MARGINEAN, G. Wear and corrosion behaviour of thermally sprayed cermet coatings, Surf. Coat. Tech. 138 (2001), 149.
- 109. HIDALGO, V.H.; VARELA, J.B.; MENÉNDEZ, A.C.; MARTÍNEZ, S.P. High temperature erosion wear of flame and plasma-sprayed nickel-chromium coatings under simulated coal-fired boiler atmospheres, Wear, 247 (2001), 214.

## ANEXO I

# **MEMORIAL DESCRITIVO**

## PROJETO FINEP-RECOPE

# APARATO EXPERIMENTAL PARA ENSAIOS DE EROSÃO-OXIDAÇÃO

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/SP

÷

Departamento de Engenharia de Materiais

# Responsável: Dr. Lalgudi V. Ramanathan

Laboratório de Corrosão

#### 1 Descrição:

Os ensaios de erosão-oxidação permitem avaliar a resistência e o comportamento de diferentes materiais quando expostos ao impacto contínuo de partículas cerâmicas, de diversas formas e tamanhos, sob diferentes atmosferas e temperaturas. O aparato experimental para esses ensaios envolve, basicamente, componentes que possibilitam a simulação de um ambiente, no qual partículas cerâmicas ficam suspensas, formando um leito fluidizado, e os corpos de prova entram em contato com as mesmas, em diferentes condições de impacto, variando-se parâmetros como velocidade e temperatura. Dessa forma, para simplificar, podemos desmembrar esse aparato em quatro partes. A primeira é responsável pelo fornecimento de ar atmosférico, ou gás, sob diferentes condições de pressão e fluxo. A segunda consiste de um forno de préaquecimento, que eleva a temperatura desse ar, ou gás, a, aproximadamente, 650°C. A terceira, e mais importante, é composta do forno, no qual serão realizados os ensaios de erosão-oxidação, propriamente ditos. E a quarta parte, consiste de acessórios para tratar o ar, ou gás, que será eliminado do sistema.

Este aparato será montado em um painel em chapa de aço carbono, pintada e fixada ao chão e à parede, conforme projeto em anexo. As instalações hidráulica e elétrica, para alimentar esse aparato experimental, já estão prontas.

A presente licitação abrangerá a construção, montagem e instalação do painel de aço carbono, do forno de pré-aquecimento (segunda parte) e do forno de ensaios de erosão-oxidação (terceira parte).

Os componentes para a primeira e quarta partes do aparato experimental serão adquiridos, montados e instalados pelo IPEN/SP.

A empresa licitante deverá se responsabilizar e garantir o correto funcionamento dos fornos, relativamente aos controladores, resistências, sistema de isolamento e troca de elementos resistivos, sistemas de refrigeração das flanges do forno e sistema de injeção de ar comprimido para limpeza do visor do forno, e do motor e sistema de transmissão de rotação, que permitirão movimento das amostras no interior do forno de ensaios de erosão-oxidação.

A seguir, serão apresentados, com maiores detalhes, as especificações técnicas dos equipamentos solicitados, em complementação aos projetos em anexo.

2 Componentes:

#### 2.1 Painel para suporte do sistema:

Projeto: Desenho nº 105-00/A1: Painel de Teste

O painel de teste consiste de uma chapa de aço carbono SAE 1020 (3/16"x1700x2680 mm) com as bordas protegidas por cantoneiras, também de aço carbono SAE 1020, nas dimensões de 3/16"x2"x 2" e nos comprimentos das laterais do painel. Deverá apresentar dois recortes, para a fixação dos fornos de pré-aquecimento e ensaios de erosão-oxidação, nas dimensões de 510x820 mm e 750x615 mm (largura e altura), respectivamente. As bordas desses recortes também serão protegidas com cantoneiras, similares às descritas acima.

Todo este conjunto deverá ser fixado, verticalmente, a uma distância de 850 mm da parede e 500 mm do piso. Atrás deste painel, complementando o sistema de movimentação das amostras no forno de ensaios de erosão-oxidação, será montado um suporte para o motor (detalhado no item 2.4), que deverá ser fixado à parede e ao painel.

O painel e seus componentes terão as suas superfícies, expostas à atmosfera, protegidas com tinta anti-corrosiva e tinta esmalte verde metálico.

#### 2.2 Forno de pré-aquecimento e componentes:

Projeto: Desenho nº 105-01/A2: Pré-aquecimento e componentes (1000°C – Projeto)

O forno de pré-aquecimento será composto de um conjunto de resistências, um sistema de isolamento (manta de fibra de amianto e tijolos refratários) e um sistema de contenção (corpo externo). Nas dimensões externas de 468x468x 800 mm, com secção interna de 120x120 mm, terá suas resistências inseridas em placas de cerâmica refratária, controladas em duas zonas (superior e inferior) e projetadas para manter uma temperatura de

aproximadamente 600°C. Nesta secção interna, será introduzida uma serpentina, em tubo de aço inoxidável AISI 316 com  $\emptyset$  1/2", nas dimensões de 100x800 mm (diâmetro e comprimento) com distância entre anéis de aproximadamente 5 mm. Para que não ocorra a movimentação desta serpentina, e possível contato com as placas de resistências, deverão ser projetados e confeccionados dois tampões para a entrada e saída do forno, em tijolo refratário, sob medida, de forma a conter aberturas para a entrada e saída do tubo da serpentina.

O corpo externo será confeccionado em chapas de aço carbono SAE 1020, com cantoneiras de fixação interna, superiores e inferiores, e também para fixação no painel de teste (conforme indicado em projeto).

Faz parte deste sistema, um componente de interligação entre este e o forno de ensaios de erosão-oxidação, que é composto de um tubo de aço inoxidável AISI 316 com  $\emptyset$  1/2", envolto em um sistema de isolamento. O comprimento deste tubo será de aproximadamente 860 mm, e o cilindro de isolamento será confeccionado em chapa de aço carbono SAE 1020, nas dimensões de 24x314x 590 mm e  $\emptyset$  100 mm, contendo uma manta de fibra de amianto, como elemento isolante. A conexão desta interligação com o tubo da serpentina e o tubo de entrada do forno de ensaios de erosão-oxidação, será feita com conexões de aço inoxidável AISI 316.

A estrutura externa do forno deverá ser pintada com tinta para alta temperatura, à base de alumínio.

## 2.3 Forno de ensaios de erosão-oxidação:

Projeto: Desenho nº 105-02/A2: Forno bi-partido (duas zonas de controle) Projeto: Desenho nº 105-03/A2: Retorta Projeto: Desenho nº 105-04/A2: Acionamento

O forno, para os ensaios de erosão-oxidação, é, na verdade, composto de três partes: a retorta, o sistema de isolamento, com as resistências e a estrutura externa, e o sistema de acionamento, para movimentar as amostras no interior do forno.

A retorta, confeccionada em aços inoxidáveis refratários, AISI 316 e 310, terá as dimensões e detalhes descritos em projeto, com o corpo central (200x270 mm) e quatro acessos, que deverão ser muito bem confeccionados, para que não ocorram vazamentos de ar e suportem a elevada temperatura (~900°C). A entrada inferior permitirá o acesso do ar aquecido no forno de préaquecimento, sob pressão, e deverá possuir um sistema de fixação de uma placa metálica porosa de diâmetro de 5" (nominal) e espessura de 5 mm, sem que haja folga entre a placa e as paredes do forno. Este sistema deverá, também, permitir a eventual troca das placas porosas. A entrada superior permitirá a saída do ar aquecido do interior do forno, e deverá ter, soldadas às paredes do tubo ( $\emptyset$  4"), três anteparos, em chapas de aço AISI 310 com espessura de 1/8", para minimizar a saída de partículas cerâmicas que ficarão em suspensão na parte inferior do forno. A entrada frontal, que servirá para monitorar os ensaios em andamento, terá um visor, com vidro temperado e nas dimensões de Ø 100 mm e 10 mm de espessura, com um sistema de resfriamento da flange, com circulação de água, e um sistema de limpeza interna do visor, com jato de ar. A entrada posterior permitirá a sustentação de um eixo, que, em rotação, proporcionará a movimentação das amostras no interior do forno. A flange que estará em contato com o eixo, deverá ter, também, um sistema de refrigeração, com circulação de água.

O sistema de isolamento, composto de tijolos refratários e manta de fibra de amianto, semelhante ao do forno de pré-aquecimento, e a estrutura externa, em chapas de aço carbono SAE 1020, deverá formar um conjunto bipartido, para permitir a troca de resistências. Estas, por sua vez, estarão inseridas em placas de cerâmica refratária, projetadas para manter a temperatura, no interior do forno, em torno de 900°C, e terão duas zonas de aquecimento, com controladores programáveis e interdependentes, ligados a termopares.

A estrutura externa deverá prever a posição e as alças, ou cantoneiras, para fixação no painel de teste. Essa fixação deverá ser o mais rígida possível, devido a vibrações que podem advir do sistema de movimentação das amostras.

Esse sistema de acionamento, para a movimentação das amostras, será melhor descrito no item 2.4.

A estrutura externa do forno deverá, também, ser pintada com tinta para alta temperatura, à base de alumínio.

#### Observações e modificações:

- O sistema de fixação da placa porosa, na entrada inferior do forno, não se encontra detalhado em projeto.

- Os tubos de entrada e saída da retorta (peça nº 14) terão Ø 1/2".

#### 2.4 Motor e sistema para movimentar haste-suporte de amostras:

Projeto: Desenho nº 105-04/A2: Acionamento

O motor que será utilizado para promover a rotação do eixo, em cuja extremidade será fixada a haste-suporte de amostras, deverá ser de 1 Hp, trifásico, 220 V e com o seu acionamento no painel de controle dos fornos, ou em um ponto de fácil acesso, na parte frontal do painel de teste. O sistema de transmissão de rotação para o eixo deverá prever a possibilidade de troca de polia, para três canais, para permitir a variação da velocidade de rotação. Conforme descrito anteriormente, o motor será fixado em um suporte (chapa de aço SAE 1020), soldado na parte posterior do painel de teste e parafusado com bucha à parede.

As descrições do eixo, do mancal e do retentor, estão detalhadas em projeto. A flange, colocada antes do mancal, terá, também, um sistema de refrigeração, que ajudará a impedir a transferência de calor do forno de ensaios de erosão-oxidação, através do eixo, para o retentor e o mancal. O eixo, de  $\emptyset$  1" em aço AISI 310, deverá ter, na extremidade em que será fixada a haste-suporte, no rebaixo  $\emptyset$  1/2", um furo com rosca para parafusar e fixar a haste. A outra extremidade deverá apresentar as adaptações para fixar as polias para transmissão de rotações do motor.

#### Observações e modificações:

- As hastes-suporte, que também não estão descritas em projeto, deverão ser confeccionadas em aço inoxidável AISI 310, nas dimensões de 3/16"x135x15 mm, com rebaixo central e furo, para permitir a fixação no eixo. As extremidades

das hastes deverão ter adaptações para a fixação dos corpos-de-prova. Deverão ser entregues quatro hastes, prevendo a possibilidade da utilização de duas delas, simultaneamente. Os parafusos serão, também, de aço inoxidável AISI 310, com comprimento suficiente para fixação de uma e duas hastes.




#### ANEXO II

# **DESENHOS TÉCNICOS**

## PROJETO FINEP-RECOPE

### APARATO EXPERIMENTAL PARA ENSAIOS DE EROSÃO-OXIDAÇÃO

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/SP Departamento de Engenharia de Materiais

# Responsável: Dr. Lalgudi V. Ramanathan

Laboratório de Corrosão



