

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS  
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS**



**Tese de Doutorado**

**SUPERLIGA DE NÍQUEL SINTERIZADA A PARTIR DE PÓS  
ELEMENTARES COM RECOBRIMENTOS CERÂMICOS  
CONTRA A CARBURIZAÇÃO**

**Alex Britto da Silva**

**Pelotas, 2024**

**Alex Britto da Silva**

**SUPERLIGA DE NÍQUEL SINTERIZADA A PARTIR DE PÓS  
ELEMENTARES COM RECOBRIMENTOS CERÂMICOS  
CONTRA A CARBURIZAÇÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador:

Prof. Dr. Sergio da Silva Cava

Coorientador:

Prof. Dr. Luciano Volcanoglo Biehl

Pelotas, 2024

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas  
Catalogação da Publicação

S586s Silva, Alex Britto da

Superliga de níquel sinterizada a partir de pós elementares com recobrimentos cerâmicos contra a carburização [recurso eletrônico] / Alex Britto da Silva ; Sérgio da Silva Cava, orientador ; Luciano Volcanoglo Bihel, coorientador. — Pelotas, 2024.

145 f. : il.

Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2024.

1. Metalurgia do pó. 2. Sinterização. 3. Pós elementares. 4. Porosidade. 5. Sol-gel. I. Cava, Sérgio da Silva, orient. II. Bihel, Luciano Volcanoglo, coorient. III. Título.

CDD 620.11063

Alex Britto da Silva

SUPERLIGA DE NÍQUEL SINTERIZADA A PARTIR DE PÓS ELEMENTARES COM RECOBRIMENTOS CERÂMICOS CONTRA A CARBURIZAÇÃO

Tese aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico da Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 01/03/2024

Banca examinadora:

Prof. Dr. Sergio da Silva Cava (Orientador), Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Brasil.

Prof. Dr. Luciano Volcanoglo Biehl (Coorientador), Doutor em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Brasil.

Prof. Dr. Pedro Lovato Gomes Jardim, Doutor em Física pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Brasil.

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cátia Liane Ücker, Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Pelotas, UFPel, Brasil.

Prof. Dr. Luciano Timm Gularte (Suplente), Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Pelotas, UFPel, Brasil.

Prof. Dr. Jorge Luis Braz Medeiros, Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Brasil.

Prof. Dr. Vinícius Martins, Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Brasil.

Prof. Dr. Mateus Meneghetti Ferrer (Suplente), Doutor em Ciências pela Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, Brasil.

## **Agradecimentos**

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Sérgio da Silva Cava pela oportunidade, disponibilidade e confiança depositada, bem como agradeço ao meu coorientador Prof. Dr. Luciano Volcanoglo Biehl.

Agradeço à Universidade Federal de Pelotas – UFPel, ao Centro de Desenvolvimento Tecnológico – CDTec, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e a CAPES pela oportunidade e incentivo para a realização deste trabalho.

Agradeço também ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PPMec/FURG e à Oficina Tecnológica da Universidade FEEVALE, pela utilização de suas instalações e equipamentos, nomeadamente aos professores Jorge Luis Braz Medeiros, Fernando Dal Pont Morisso e Josimar Souza Rosa, assim como aos técnicos de laboratório Jorge Airton Badin de Oliveira, Jorge Rogerio Orba e Gabriel da Silva Quadros.

Agradeço ainda à empresa ARM Sinter e ao Eng. Fábio da Silveira Rodrigues, assim como a empresa Brutt Brasil e ao Eng. Wilson Correa Rodrigues, pelas sinterizações dos corpos de prova.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica do Sul CEME-SUL/FURG e ao Laboratório de Nanotecnologia Novonano – CDTec/UFPel pelas análises realizadas. Um obrigado especial aos técnicos do CEME-SUL Caroline Pires Ruas e Rudmar da Rosa Krumreich.

Ao Grupo de Pesquisa de Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica – CCAF ao qual faço parte, à todos os professores e colegas, em especial aos amigos do MFdoN Fábio, Cátia, Vitor, Gian e Vinicius pela parceria, apoio, incentivo e discussões técnicas. Obrigado também aos colegas do campus Capão do Leão Ramon, Inaiara e Cristian, pelo apoio na obtenção dos óxidos cerâmicos.

Um muito obrigado à minha namorada Carolina Antuarte Islabão, que nesse meio tempo se tornou minha esposa e mãe da nossa filha Ada Antuarte Silva, pelo companheirismo, dicas de escrita e discussões sobre análises estatísticas.

Gostaria ainda de agradecer a colaboração de todos que de alguma forma despenderam seu tempo e conhecimento durante a elaboração deste trabalho.

## Resumo

DA SILVA, Alex Britto. **Superliga de níquel sinterizada a partir de pós elementares com recobrimentos cerâmicos contra a carburização**. Orientador: Sérgio da Silva Cava. 2024. 144f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2024.

Superligas de níquel fundidas por centrifugação possuem aplicação em serviços de alta temperatura, em atmosferas altamente carburizantes, como em fornos de pirólise de hidrocarbonetos. Essa demanda por materiais resistentes à carburização destaca a importância de investigações inovadoras e aprofundadas nesta área, visando alternativas de igual ou melhor desempenho por meio de processos de fabricação economicamente mais atrativos. O objetivo principal desta pesquisa foi o desenvolvimento de uma superliga de níquel sinterizada a partir de pós elementares e a avaliação de recobrimentos de óxidos cerâmicos produzidos pela rota sol-gel e aplicados por *spin-coating* estático como barreira ao processo de carburização. A metodologia adotada envolveu a determinação de parâmetros de fabricação da superliga de níquel HP X por metalurgia do pó convencional, avaliando sua porosidade e dureza de acordo com a pressão de compactação, além da aplicação e avaliação de filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SnO}_2$ , e  $\text{ZnO}$  antes e após ensaios de carburização. Para tanto, foram empregadas técnicas de MO, MEV/EDS, DRX, FRX/EDX, ensaios de dureza e microdureza, além de análises de regressão e análises de variância para avaliação estatística dos dados obtidos. Os resultados demonstraram que 800 MPa de pressão de compactação resultam em propriedades satisfatórias do sinterizado, bem como foi comprovado estatisticamente que a porosidade diminui com o aumento da pressão de compactação, entre 200 e 1200 MPa. Após comparados os desempenhos contra a carburização dos óxidos cerâmicos estudados, destaca-se que o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  obteve o melhor desempenho contra carburização. Estatisticamente as amostras recobertas com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentam perfil de microdureza semelhante ao de amostras não carburizadas, indicando que no teste em questão apenas esse recobrimento pode ser considerado estatisticamente efetivo como barreira ao fenômeno de carburização. As conclusões alcançadas não apenas validam as hipóteses iniciais, mas também abrem novas perspectivas para futuras investigações. Este trabalho oferece uma base sólida para avanços significativos na compreensão da obtenção de superligas de níquel por metalurgia do pó convencional, bem como sua proteção ao fenômeno de carburização por meio de recobrimentos de óxidos cerâmicos.

**Palavras-chave:** superliga de níquel; recobrimento cerâmico; carburização; metalurgia do pó; sinterização, pós elementares; porosidade; sol-gel; *spin-coating*

## Abstract

DA SILVA, Alex Britto. **Sintered nickel-based superalloy from elementary powders with ceramic coatings against carburization**. Advisor: Sérgio da Silva Cava. 2024. 144f. Thesis (Doctorate in Science and Materials Engineering) – Technological Development Center, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2024.

Nickel-based superalloys fabricated by centrifugal casting find application in high-temperature services, particularly in highly carburizing atmospheres such as hydrocarbon pyrolysis furnaces. The demand for materials resistant to carburization underscores the importance of innovative and in-depth investigations in this area, aiming at alternatives with equal or superior performance through economically more attractive manufacturing processes. The primary objective of this research was the development of a sintered nickel-based superalloy from dissociated powders and the evaluation of ceramic oxide coatings produced by the sol-gel route and applied by static spin-coating as a barrier to the carburization process. The adopted methodology involved determining manufacturing parameters for the HP X superalloy through conventional powder metallurgy, evaluating its porosity and hardness according to the compaction pressure, and applying and assessing films of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SnO}_2$ , and  $\text{ZnO}$  before and after carburization tests. Techniques such as optical microscopy, SEM/EDS, XRD, XRF/EDX, hardness and microhardness tests were employed, along with regression analyses and variance analyses for statistical assessment of the obtained data. The results demonstrated that a compaction pressure of 800 MPa results in satisfactory properties for the sintered material, and statistically proved that porosity decreases with increasing compaction pressure, between 200 and 1200 MPa. Upon comparing the performances against carburization of the studied ceramic oxides,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  stands out for its superior resistance. Statistically, samples coated with  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  exhibit a microhardness profile similar to that of non-carburized samples, indicating that, in the tested conditions, only this coating can be considered statistically effective as a barrier to carburization. The conclusions not only validate the initial hypotheses but also open new perspectives for future investigations. This work provides a solid foundation for significant advances in understanding the production of nickel-based superalloys by conventional powder metallurgy, as well as their protection against carburization through ceramic oxide coatings.

**Key-words:** nickel-based superalloy; ceramic coating; carburization; powder metallurgy; sintering, elementary powders; porosity; sol-gel; spin-coating

## Lista de Figuras

Figura 1 – Representação de uma serpentina de pirólise de hidrocarbonetos. ....	20
Figura 2 – Atmosfera circundante de tubos de fornos de pirólise de etileno. ....	24
Figura 3 – Diagrama de fase ternário do sistema Fe-Cr-Ni à 800 °C. ....	31
Figura 4 – Nomenclatura das ligas da família H segundo o teor de Ni e Cr. ....	34
Figura 5 – Principais mecanismos de sinterização. ....	40
Figura 6 – Etapas do processo de recobrimento por rotação. ....	43
Figura 7 – Metodologia experimental. ....	50
Figura 8 – Pós elementares de Cr, Ni e Fe. ....	51
Figura 9 – Misturador tipo “Y”. ....	52
Figura 10 – Prensa hidráulica. ....	52
Figura 11 – Forno de sinterização contínuo. ....	53
Figura 12 – Durômetro digital. ....	56
Figura 13 – <i>Spin-coater</i> . ....	59
Figura 14 – Forno Pyro Pextroterm Ultra. ....	61
Figura 15 – Amostras para cementação. ....	62
Figura 16 – Microdurômetro. ....	63
Figura 17 – MEV dos pós elementares de Cr, Ni e Fe. ....	65
Figura 18 – MEV do pó de Cr: (a) antes e (b) após peneiramento. ....	66
Figura 19 – EDS do sinterizado compactado com 200 MPa. ....	66
Figura 20 – Mapa de EDS do sinterizado compactado com 200 MPa. ....	67
Figura 21 – MO da superliga de níquel HP fundida. ....	69
Figura 22 – Difractogramas dos sinterizados e do material fundido. ....	70
Figura 23 – Difractograma do sinterizado compactado com 200 MPa. ....	71
Figura 24 – Curva de compressibilidade. ....	73
Figura 25 – Regressão linear simples. ....	74
Figura 26 – Regressão não-linear simples. ....	75
Figura 27 – Porosidade geométrica aparente. ....	77
Figura 28 – Microscopia óptica para determinação da porosidade. ....	80
Figura 29 – Porosidade via processamento de imagens. ....	81
Figura 30 – Porosidade por adsorção de nitrogênio. ....	85
Figura 31 – Comparação dos métodos de determinação de porosidade. ....	85
Figura 32 – Dureza mecânica dos sinterizados. ....	87

Figura 33 – MO em 200x do Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : (a) 2 camadas, (b) 4 camadas; e (c) 6 camadas. .....	89
Figura 34 – MEV em 200x do Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : (a) SEI – 2 camadas, (b) SEI – 4 camadas; (c) SEI – 6 camadas; (d) BEC – 2 camadas; (e) BEC – 4 camadas; e (f) BEC – 6 camadas. .....	90
Figura 35 – Mapa EDS em 200x do Al: (a) 2 camadas, (b) 4 camadas; e (c) 6 camadas. .....	91
Figura 36 – EDS em 500x do Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : (a) 2 camadas, (b) 4 camadas; e (c) 6 camadas. .....	91
Figura 37 – MO em 100x do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : (a) 2 camadas, (b) 4 camadas; e (c) 6 camadas. .....	92
Figura 38 – MEV em 200x do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : (a) SEI – 2 camadas, (b) SEI – 4 camadas; (c) SEI – 6 camadas; (d) BEC – 2 camadas; (e) BEC – 4 camadas; e (f) BEC – 6 camadas. .....	93
Figura 39 – Mapa EDS em 200x do Nb: (a) 2 camadas, (b) 4 camadas; e (c) 6 camadas. .....	94
Figura 40 – EDS em 500x do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : (a) 2 camadas, (b) 4 camadas; e (c) 6 camadas. .....	94
Figura 41 – MO em 100x do SnO <sub>2</sub> : (a) 2 camadas, (b) 4 camadas; e (c) 6 camadas. .....	95
Figura 42 – MEV em 200x do SnO <sub>2</sub> : (a) SEI – 2 camadas, (b) SEI – 4 camadas; (c) SEI – 6 camadas; (d) BEC – 2 camadas; (e) BEC – 4 camadas; e (f) BEC – 6 camadas. .....	96
Figura 43 – Mapa EDS em 200x do Sn: (a) 2 camadas, (b) 4 camadas; e (c) 6 camadas. .....	96
Figura 44 – EDS em 500x do SnO <sub>2</sub> : (a) 2 camadas, (b) 4 camadas; e (c) 6 camadas. .....	97
Figura 45 – MO em 200x do ZnO: (a) 2 camadas, (b) 4 camadas; e (c) 6 camadas.	98
Figura 46 – MEV em 200x do ZnO: (a) SEI – 2 camadas, (b) SEI – 4 camadas; (c) SEI – 6 camadas; (d) BEC – 2 camadas; (e) BEC – 4 camadas; e (f) BEC – 6 camadas. .....	99
Figura 47 – Mapa EDS em 200x do Zn: (a) 2 camadas, (b) 4 camadas; e (c) 6 camadas. .....	99

Figura 48 – EDS em 500x do ZnO: (a) 2 camadas, (b) 4 camadas; e (c) 6 camadas. .....	100
Figura 49 – Mapa EDS em 1000x das amostras carburizadas: (a) sem recobrimento 1; (b) sem recobrimento 2; e (c) sem recobrimento 3; (d) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 camadas; (e) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4 camadas; e (f) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6 camadas; (g) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 2 camadas; (h) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 4 camadas; e (i) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 6 camadas; (j) SnO <sub>2</sub> 2 camadas; (k) SnO <sub>2</sub> 4 camadas; e (l) SnO <sub>2</sub> 6 camadas; (m) ZnO 2 camadas; (n) ZnO 4 camadas; e (o) ZnO 6 camadas. ....	101
Figura 50 – EDS em 1000x das amostras carburizadas: (a) sem recobrimento 1; (b) sem recobrimento 2; e (c) sem recobrimento 3; (d) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 camadas; (e) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4 camadas; e (f) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6 camadas; (g) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 2 camadas; (h) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 4 camadas; e (i) Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 6 camadas; (j) SnO <sub>2</sub> 2 camadas; (k) SnO <sub>2</sub> 4 camadas; e (l) SnO <sub>2</sub> 6 camadas; (m) ZnO 2 camadas; (n) ZnO 4 camadas; e (o) ZnO 6 camadas. ....	103
Figura 51 – Perfis de microdureza das amostras carburizadas e não-carburizadas. .....	106
Figura 52 – Microdureza das amostras carburizadas e não-carburizadas. ....	108
Figura 53 – Microdureza das amostras recobertas com Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	110
Figura 54 – Microdureza das amostras recobertas com Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ....	112
Figura 55 – Microdureza das amostras recobertas com SnO <sub>2</sub> . ....	114
Figura 56 – Microdureza das amostras recobertas com ZnO. ....	116
Figura 57 – Comparação da microdureza das amostras selecionadas. ....	118

## Lista de Tabelas

Tabela 1 – Propriedades dos pós elementares de Cr, Ni e Fe.....	51
Tabela 2 – Parâmetros de secagem e tratamento térmico.....	60
Tabela 3 – Composição química das amostras sinterizadas.....	67
Tabela 4 – Composição química do material fundido.....	68
Tabela 5 – Densidade teórica da mistura.....	72
Tabela 6 – Densidade geométrica e relativa dos corpos de prova.....	72
Tabela 7 – Cálculo da porosidade geométrica aparente.....	77
Tabela 8 – ANOVA da porosidade geométrica aparente.....	78
Tabela 9 – Teste de Tukey para porosidade geométrica aparente.....	79
Tabela 10 – Determinação da porosidade via processamento de imagens.....	81
Tabela 11 – ANOVA da porosidade via processamento de imagens.....	82
Tabela 12 – Teste de Tukey para porosidade via processamento de imagens.....	83
Tabela 13 – Determinação da porosidade por adsorção de nitrogênio.....	84
Tabela 14 – Medições de dureza mecânica dos sinterizados.....	86
Tabela 15 – ANOVA da dureza mecânica.....	88
Tabela 16 – Teste de Tukey para dureza mecânica.....	88
Tabela 17 – Composição percentual em peso via EDS das amostras de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	92
Tabela 18 – Composição percentual em peso via EDS das amostras de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	95
Tabela 19 – Composição percentual em peso via EDS das amostras de SnO <sub>2</sub> .....	97
Tabela 20 – Composição percentual em peso via EDS das amostras de ZnO.....	100
Tabela 21 – Percentual em peso de C-K via EDS das amostras carburizadas.....	104
Tabela 22 – Dados de microdureza das amostras carburizadas e não-carburizadas.....	106
Tabela 23 – Dados de microdureza das amostras recobertas com Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	109
Tabela 24 – Teste de Tukey para microdureza das amostras recobertas com Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	110
Tabela 25 – Dados de microdureza das amostras recobertas com Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	111
Tabela 26 – Teste de Tukey para microdureza das amostras recobertas com Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	113
Tabela 27 – Dados de microdureza das amostras recobertas com SnO <sub>2</sub> .....	114
Tabela 28 – Teste de Tukey para microdureza das amostras recobertas com SnO <sub>2</sub> .....	115

Tabela 29 – Dados de microdureza das amostras recobertas com ZnO. ....	116
Tabela 30 – Teste de Tukey para microdureza das amostras recobertas com ZnO. .....	117
Tabela 31 – Teste de Tukey para microdureza das amostras selecionadas.....	119

## Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. JUSTIFICATIVA.....	16
3. OBJETIVOS.....	18
3.1. Objetivos gerais.....	18
3.2. Objetivos específicos.....	18
4. REVISÃO DA LITERATURA.....	19
4.1. Fornos de pirólise de hidrocarbonetos .....	19
4.1.1. Reações no interior das serpentinas.....	21
4.1.2. A operação de decoque .....	21
4.1.3. Carburização .....	24
4.1.4. Erosão metálica .....	27
4.2. Ligas metálicas aplicadas em elevadas temperaturas .....	29
4.2.1. Classificação básica.....	30
4.3. Superligas a base de níquel .....	31
4.3.1. Superligas de níquel da família HP .....	33
4.3.2. Processos de fabricação .....	35
4.4. Metalurgia do Pó .....	37
4.4.1. Mistura dos pós.....	38
4.4.2. Compactação .....	38
4.4.3. Sinterização .....	39
4.5. Recobrimentos cerâmicos .....	41
4.5.1. Rota Sol-Gel.....	41
4.5.2. Revestimento por rotação .....	42
4.5.3. Tratamento térmico .....	45
4.5.4. Óxidos cerâmicos.....	46
5. METODOLOGIA.....	49
5.1. Fabricação do substrato .....	51
5.1.1. Caracterizações e análises .....	54
5.2. Recobrimento cerâmico.....	57
5.2.1. Caracterizações e análises .....	60
5.3. Ensaio de carburização .....	61
5.3.1. Caracterizações e análises .....	62
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	65
6.1. MEV dos pós elementares .....	65
6.2. MEV das amostras sinterizadas .....	66

6.3. DRX das amostras sinterizadas .....	69
6.4. Cálculos de densidades .....	71
6.5. Curva de compressibilidade .....	73
6.5.1. Análise de regressão.....	74
6.6. Determinação da porosidade.....	76
6.6.1. Porosidade geométrica aparente .....	76
6.6.1.1. ANOVA da porosidade geométrica aparente.....	78
6.6.2. Porosidade via processamento de imagens.....	79
6.6.2.1. ANOVA da porosidade via processamento de imagens .....	82
6.6.3. Porosidade por adsorção de nitrogênio.....	83
6.6.4. Comparação dos métodos de determinação da porosidade .....	85
6.7. Dureza mecânica.....	86
6.7.1. ANOVA da dureza mecânica .....	87
6.8. MO e MEV/EDS dos recobrimentos cerâmicos .....	89
6.8.1. Óxido de alumínio .....	89
6.8.2. Pentóxido de nióbio.....	92
6.8.3. Dióxido de estanho.....	95
6.8.4. Óxido de zinco .....	98
6.9. MEV/EDS do ensaio de carburização .....	100
6.10. Perfil de microdureza Vickers.....	105
6.10.1. Carburizadas sem recobrimento e não-carburizadas .....	105
6.10.2. Óxido de alumínio.....	108
6.10.3. Pentóxido de nióbio .....	111
6.10.4. Dióxido de estanho .....	113
6.10.5. Óxido de zinco .....	115
6.10.6. Comparação da microdureza.....	117
7. CONCLUSÕES.....	120
REFERÊNCIAS .....	122
Apêndices.....	127
Anexos .....	139

## 1. INTRODUÇÃO

Apesar dos avanços significativos na pesquisa de materiais para aplicações em condições severas de serviço, como serpentinas de fornos de pirólise de hidrocarbonetos em indústrias petroquímicas, há uma lacuna substancial no conhecimento científico sobre métodos de revestimento eficazes para proteger os componentes desses fornos da carburização.

A formação de coque e a subsequente carburização reduzem drasticamente a vida útil dos materiais, impactando diretamente na eficiência operacional e na segurança desses equipamentos. Portanto, este estudo se propõe a preencher essa lacuna ao investigar o potencial da rota sol-gel para recobrimentos cerâmicos em superligas de níquel sinterizadas a partir de pós elementares, uma área ainda pouco explorada pela comunidade acadêmico-científica. Ao combinar a fabricação de corpos de prova por metalurgia do pó convencional com o método de deposição de filmes finos de óxidos cerâmicos, este trabalho representa uma abordagem inovadora para melhorar a resistência à carburização em componentes de fornos de pirólise de hidrocarbonetos.

As condições de trabalho em serpentinas de fornos de pirólise em indústrias petroquímicas são severas, constituídas de elevadas temperaturas, pressões moderadas e atmosferas ricas em carbono, exigindo propriedades específicas nas ligas metálicas que compõe esses equipamentos, destacando-se resistência à fluência e à carburização. Por sua alta resistência à fluência em elevadas temperaturas, as superligas de níquel são as mais empregadas nesse tipo de aplicação, porém, seu alto percentual de níquel, que lhe confere tal propriedade, vem sendo apontado como facilitador da deposição de coque na superfície desses materiais (YAN *et al.*, 2013; TAWANCY, 2009).

A formação e o crescimento de filamentos de coque necessitam de elementos catalisadores, como Fe, Ni e Co, porém, caso a superfície interna das serpentinas esteja completamente coberta por uma camada protetora, a formação do coque seria inibida pela falta de elementos catalíticos (WU *et al.*, 1998).

A espessa camada de coque que se deposita causa redução na eficiência térmica e demanda um aumento da temperatura na parede interna da serpentina, quando a temperatura alcança aproximadamente 1050 °C, a camada protetora de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reage com o carbono e é danificada, promovendo a carburização, que nada mais é que o ingresso do carbono por difusão no interior da matriz do material. A carburização causa

a expansão do volume do material, tornando-o mais susceptível a falha por fluência e reduzindo drasticamente sua vida útil remanescente (UL-HAMID *et al.*, 2006; LI; YANG, 2004; GRABKE; JAKOBI, 2002).

Essas necessidades vêm levando ao desenvolvimento de diversas ligas e revestimentos para serviços em altas temperaturas, dentre essas ligas, pode-se destacar as superligas a base de níquel. As ligas que se mostraram mais adequadas são as compostas por Fe e Ni ou Co, protegidas por camadas de SiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo o limite de temperatura para a aplicação dessas ligas de até 1200 °C (WALLWORK; HED, 1971).

Os aços tipicamente indicados para tais aplicações possuem percentuais em pesos de Cr e Ni maiores que 20 % cada. Eles são normalmente produzidos por fundição centrífuga, no caso de tubos, ou fundição estática no caso de suportes e outros componentes de fornos (WHITTAKER; WILSHIRE; BREAR, 2013).

Um importante fator microestrutural dos materiais fundidos por centrifugação é a presença de uma alta densidade de poros na superfície interna dos componentes, aumentando a superfície exposta a carburização e facilitando a aderência do coque nas paredes das serpentinas (UL-HAMID *et al.*, 2006). Além disso, esses tubos possuem um alto valor de aquisição, assim como se fossem produzidos mediante sinterização por pós pré-ligados, que teria um custo ainda mais elevado, daí o interesse no desenvolvimento de superligas de níquel sinterizadas a partir de pós elementares.

Com o objetivo de melhorar o desempenho desses materiais, os recobrimentos cerâmicos em superligas de níquel são uma das formas de aumentar sua resistência a oxidação e a corrosão em elevadas temperaturas, aumentar a vida útil das serpentinas, o tempo de campanha dos fornos, melhorar a eficiência térmica, reduzir custos de operação e contribuir para a segurança operacional.

A rota sol-gel apresenta algumas vantagens em relação aos métodos convencionais de recobrimentos cerâmicos. Enquanto as demais geram produtos frágeis, não homogêneos, com muitos defeitos e utilizando temperaturas elevadas, o método sol-gel empregando baixa temperatura obtém um produto final com alta pureza e homogeneidade, devido ao tamanho reduzido das partículas e elevada área superficial (BALAMURUGAN; KANNAN; RAJESWARI, 2002).

O objetivo deste estudo é avaliar, estatisticamente, semiquantitativamente e qualitativamente de forma exploratória, o fenômeno da carburização em corpos de prova fabricados via metalurgia do pó convencional, mediante processo de sinterização a partir

pós elementares e recobertos por filmes finos de óxidos cerâmicos depositados pela rota sol-gel por meio do método de *spin-coating* estático, observando a possibilidade do emprego de um processo de fabricação alternativo para componentes de fornos de pirólise de hidrocarbonetos.

Para isso, foram fabricados corpos de prova com a composição da superliga de níquel HP X, que apresenta 45 % de níquel, 35 % de cromo e o restante de ferro, do percentual em peso, recobertos com óxidos cerâmicos, produzidos pela rota sol-gel e aplicados por *spin-coating* estático, escolhidos de acordo com compatibilidade química, ponto de fusão, coeficiente de transmissão de calor e de expansão térmica preferencialmente próximo ao do substrato.

Então foram realizados ensaios de carburização, para avaliação da proteção de acordo com cada recobrimento aplicado, mediante técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) do substrato e do filme cerâmico, avaliação da porosidade via *software* de processamento de imagens, mapa da difusão dos elementos do substrato e do carbono após a carburização por meio de EDS e micro-indentação Vickers para observação da elevação da dureza superficial com o ingresso de carbono na matriz.

## 2. JUSTIFICATIVA

Materiais resistentes ao calor e materiais para serviços em temperaturas elevadas são utilizados na fabricação de componentes, dispositivos e sistemas que operam em altas temperaturas, sob cargas térmicas severas. Essas ligas metálicas são essenciais em muitas indústrias, principalmente nas indústrias metalúrgicas, petroquímicas e de geração de energia, além das indústrias de processamento de matérias-primas, metal-mecânicas, entre outras.

Para a maioria dessas indústrias o preço do combustível é o maior componente do seu custo operacional, pois necessitam de uma elevada energia térmica para seu funcionamento e melhor rendimento dos sistemas produtivos, sendo de suma importância o emprego de materiais que resistam e mantenham suas propriedades em elevadas temperaturas por períodos de tempo satisfatórios, para que não ocorram interrupções inesperadas nos processos produtivos (MASUYAMA, 2001; MEETHAM, 1991).

Tubos de serpentinas de fornos de pirólise de hidrocarbonetos são um exemplo onde determinadas propriedades são requeridas para que se obtenha funcionamento contínuo do equipamento sem interrupções inesperadas, que além de prejuízos financeiros poderiam ocasionar graves acidentes operacionais. Consagradamente, para essas aplicações, são empregados tubos de superligas de níquel fundidos por centrifugação.

A pirólise de hidrocarbonetos em alta temperatura é praticada há mais de meio século, e os produtores de etileno em todo o mundo consomem anualmente cerca de 600 milhões de dólares em produtos tubulares de ligas de cromo, níquel e ferro. O mercado é tipicamente composto por 80 % de manutenção ou substituição de tubos existentes e 20 % de novas instalações (CHAUHAN *et al.*, 2006).

As superligas de níquel, com alto teor de cromo e níquel, são classificadas como aços resistentes ao calor, possuindo boa resistência em elevadas temperaturas, além da formação de uma camada protetora de óxido de cromo na superfície. No entanto, os tubos fundidos por centrifugação apresentam poros na superfície interna, ocasionados pelo seu processo de fabricação, facilitando a carburização desses tubos, o que justifica o estudo e o desenvolvimento de processos de fabricação alternativos e o seu comportamento quanto ao fenômeno de carburização.

A escolha por produzir uma superliga de níquel sinterizada a partir de pós elementares, recoberta por filmes cerâmicos produzidos pela rota sol-gel e aplicados por *spin-coating* estático, deve-se a capacidade desses processos de produzir materiais com bom acabamento superficial, melhor aproveitamento de material, além de serem economicamente mais atrativos que os processos convencionais.

Diante da necessidade de encontrar soluções eficazes para proteger os componentes expostos a ambientes severos de trabalho em altas temperaturas, surge a motivação para explorar abordagens alternativas e inovadoras. A proposta deste estudo, que combina a fabricação de superligas de níquel sinterizadas a partir de pós elementares com a aplicação de filmes cerâmicos por meio da rota sol-gel, representa um avanço significativo no campo da metalurgia e da engenharia de materiais. Ao oferecer uma alternativa promissora aos métodos convencionais de fabricação e revestimento, este trabalho abre novas perspectivas para o desenvolvimento de materiais, com potencial para impactar positivamente diversas indústrias, principalmente a petroquímica.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivos gerais**

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de uma superliga de níquel sinterizada a partir de pós elementares recoberta por filmes de óxidos cerâmicos produzidos pela rota sol-gel e aplicados por *spin-coating* estático. A fim de obter, de forma alternativa e mais econômica, um material resistente ao fenômeno de carburização, que ocorre em elevadas temperaturas e atmosferas ricas em hidrocarbonetos, como em fornos de pirólise de petróleo, prolongando a vida útil dos componentes e os períodos de campanha dos fornos.

#### **3.2. Objetivos específicos**

- ✓ Estudar e compreender o fenômeno de carburização, suas principais causas e métodos de contenção;
- ✓ Fabricar, via metalurgia do pó convencional, por intermédio de pós elementares, corpos de prova com a composição da superliga de níquel HP X;
- ✓ Analisar a influência da pressão de compactação na porosidade final do sinterizado;
- ✓ Investigar e selecionar óxidos cerâmicos com as propriedades requeridas para proteção contra a carburização;
- ✓ Produzir, pela rota sol-gel, filmes dos óxidos cerâmicos selecionados e recobrir os corpos de prova pelo método *spin-coating* estático;
- ✓ Realizar ensaios acelerados de carburização, simulando a atmosfera rica em carbono mediante procedimento de cementação em caixa;
- ✓ Caracterizar substrato e filmes depositados, além de analisar os corpos de prova após o ensaio de carburização;
- ✓ Avaliar estatisticamente, sempre que aplicável, e discutir os resultados obtidos de acordo com a literatura e as hipóteses levantadas.

## 4. REVISÃO DA LITERATURA

Nas seções deste capítulo foram abordados os temas necessários para o entendimento e contextualização do emprego de superligas de níquel em fornos de pirólise de hidrocarbonetos, bem como seus mecanismos de degradação, em especial o fenômeno de carburização. Assim como o processo de fabricação por metalurgia do pó convencional e métodos de proteção por meio de revestimentos cerâmicos.

### 4.1. Fornos de pirólise de hidrocarbonetos

As condições de operação em serpentinas de fornos de pirólise nas indústrias petroquímicas são extremas, caracterizadas por temperaturas elevadas, pressões moderadas e atmosferas com teor elevado de carbono. Essas condições exigem propriedades específicas nas ligas metálicas que compõem esses tubos, destacando-se a resistência à fluência e à carburização. Devido à sua notável resistência à fluência em temperaturas elevadas, as superligas de níquel são amplamente utilizadas nesse tipo de aplicação. No entanto, o alto teor de níquel nessas ligas, que confere essa propriedade, tem sido apontado como um fator que facilita a deposição de coque na superfície interna das serpentinas (YAN *et al.*, 2013; TAWANCY, 2009).

O coque depositado na superfície interna acarreta na redução da eficiência térmica do processo e diminui o diâmetro útil dos tubos, reduzindo assim as reações de quebra dos hidrocarbonetos, o que ocasiona perda de rendimento e aumento dos custos de produção. Somado a isso, o coque aderido na superfície interna das serpentinas leva ao fenômeno de carburização, que deteriora as propriedades mecânicas da liga metálica (MA *et al.*, 2013; GRABKE; JAKOBI, 2002).

Em fornos de radiação são empregadas diferentes ligas metálicas, cada uma em uma parte específica. Usualmente, materiais de alto teor de carbono contendo elementos de liga são usados no interior da fornalha, e materiais de baixo teor de carbono e elementos de liga são empregados fora da fornalha. Os materiais de alto Ni e Cr contendo elementos de liga são aplicados nas partes onde ocorrem as maiores temperaturas (JAKOBI; GOMMANS, 2003).

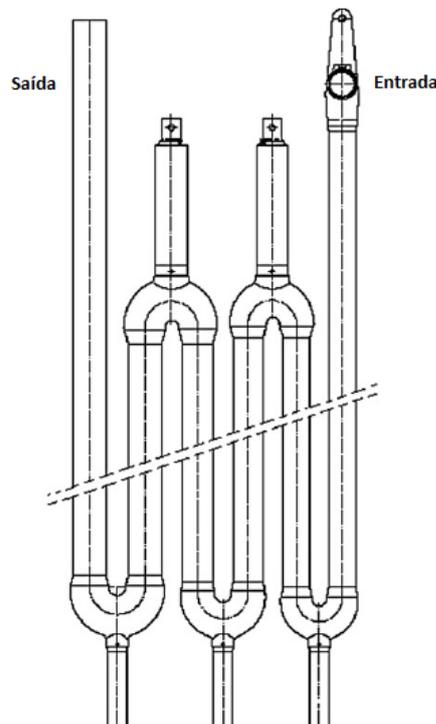
A produção de etileno ocorre em plantas petroquímicas por meio do craqueamento do etano em fornos de pirólise, o fluxo do processo consiste em uma mistura de vapor e gases de hidrocarbonetos, na proporção de 1:3, que passa pelos

tubos da serpentina dos fornos, aquecidos externamente por uma elevada fonte de calor. O objetivo desse processo, caracterizado por uma pressão relativamente baixa, é elevar a temperatura da carga o tão rápido quanto possível para atravessar a serpentina em alta velocidade resultando em um curto tempo de residência (UL-HAMID *et al.*, 2006).

O craqueamento térmico de hidrocarbonetos, do etano ao gasóleo, é a principal fonte da produção de olefinas e aromáticos, principais matérias-primas das indústrias petroquímicas. O craqueamento térmico é sempre acompanhado da geração de coque como subproduto. O coque depositado nas paredes dos tubos das serpentinas afeta a operação dos fornos de pirólise, causando queda de pressão, redução da transferência de calor, pontos quentes e corrosão por carburização (NIAEI *et al.*, 2004).

Os tubos das serpentinas da zona de radiação dos fornos de pirólise são reconhecidos como os componentes mais solicitados termomecanicamente. Qualquer falha nesses tubos pode levar a uma parada geral do sistema, incêndios, explosões e/ou outras consequências catastróficas. Na Figura 1 está representada uma vista esquemática de uma serpentina de pirólise de hidrocarbonetos (KHODAMORAD *et al.*, 2012).

Figura 1 – Representação de uma serpentina de pirólise de hidrocarbonetos.



Fonte: adaptado de KHODAMORAD *et al.*, 2012.

#### 4.1.1. Reações no interior das serpentinas

Normalmente existem três tipos de reações de craqueamento diferentes, em diferentes gases de alimentação e temperatura ou tempo de craqueamento. No primeiro tipo, poucas ligações C-C são quebradas e ocorrem algumas reações de desidrogenação, quebra de ligações C-H, produzindo piche. No segundo, ocorrem poucas reações de desidrogenação, a maioria das ligações C-C são quebradas resultando em hidrocarbonetos leves e radicais livres, como por exemplo etileno, etano, metil e etil. Já no terceiro tipo, o restante das ligações C-C e C-H são quebradas, depositando grandes quantidades de carbono a partir do vapor (LI; YANG, 2004).

A formação e o crescimento de filamentos de coque necessitam de elementos catalisadores, como Fe, Ni e Co, sendo assim a camada externa de coque contém algumas partículas metálicas, porém, caso a superfície interna dos tubos esteja completamente coberta pela camada protetora de óxido de cromo, a formação do coque seria inibida pela falta de elementos catalíticos. No entanto, durante o serviço, os tubos são submetidos periodicamente a fadiga e a vibração térmicas, resultando no surgimento de micro trincas e micro vazios na camada de óxido, onde filamentos de coque nucleiam e crescem facilmente. O crescimento destes filamentos de coque rompe a camada de óxido e a torna suscetível a quebra, quando a camada de óxido é quebrada o substrato da liga metálica, rica em elementos catalisadores, é exposta e como resultado cada vez mais coque é depositado na superfície interna dos tubos (WU *et al.*, 1998).

A espessa camada de grafite depositada causa redução na eficiência térmica e demanda um aumento da temperatura na parede interna do tubo, quando a temperatura alcança aproximadamente 1050 °C, a camada protetora de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reage com o carbono e é danificada, promovendo a carburização. A carburização causa a expansão do volume do tubo, tornando-o mais susceptível a falha por fluência e reduzindo drasticamente sua vida útil remanescente (UL-HAMID *et al.*, 2006; LI; YANG, 2004; GRABKE; JAKOBI, 2002).

#### 4.1.2. A operação de decoque

Em intervalos que podem variar de poucos dias até várias semanas, a camada aderida de coque é removida com a interrupção da alimentação de matéria-prima e a passagem de uma mistura de ar e vapor pelas serpentinas, parte do coque é queimado

e parte é quebrado e arrastado pela corrente de ar e vapor, essa operação é conhecida como decoque. Durante esse procedimento os tubos são expostos a severos choques térmicos, durante os quais a temperatura alcança valores acima dos normais, levando a deformações que resultam na fluência dos tubos. Na prática a necessidade de realização do decoque é dada pelos parâmetros do processo, particularmente pela temperatura da carga, vazão e taxa de produção. Ciclos muito curtos de decoque aceleram a falha termomecânica dos tubos, em contra partida, ciclos muito longos aumentam a taxa de carburização dos tubos, além de diminuir a produção da unidade (WANG *et al.*, 2020; UL-HAMID *et al.*, 2006).

Sem dúvida, a degradação da estrutura do material causada pela formação do coque e a carburização interna, possuem grande influência nas propriedades mecânicas das serpentinas. A diferença de estruturas na direção da espessura da parede dos tubos causa propriedades heterogêneas no interior do material, tornando-o suscetível a falhas por fadiga e vibrações térmicas. Além disso, após longos períodos de serviço, existem um grande número de micro trincas e micro vazios nucleados e propagados entre as interfaces da matriz metálica e dos carbetos (HAIDEMENOPOULOS *et al.*, 2022; WU *et al.*, 1998).

Fraturas intergranulares ocorrem exclusivamente devido a deformação por fluência, contudo, esse fenômeno é acelerado pela carburização que enfraquece o material, ou seja, a taxa de fluência é acelerada quando o nascimento da trinca intergranular é dada pela carburização. Evidências apontam para que a causa da falha seja a exposição do tubo à temperaturas excessivamente altas durante as operações de decoque, essa exposição a elevados picos de temperatura podem ter dois efeitos deletérios. Primeiro, o aumento da taxa de fluência gera vazios nos contornos de grão, reduzindo a resistência remanescente. Em segundo, pode ocasionar a quebra da camada protetora de óxido, acelerando o ataque carburizante (HAIDEMENOPOULOS *et al.*, 2022; UL-HAMID *et al.*, 2006).

Os principais mecanismos de falha em componentes de serpentinas de fornos de pirólise se dão por meio de fraturas dúcteis, causadas pela carburização e pela fadiga térmica, e/ou fraturas frágeis, ocasionadas por choques térmicos durante procedimentos de parada/partida e operações de decoque. As fraturas dúcteis podem ser reconhecidas por apresentarem uma protuberância no tubo, com uma pequena trinca longitudinal no topo, além disso, em sua microestrutura podem ser observados vazios entre a matriz e os carbetos. Já as fraturas frágeis são reconhecidas por longas trincas longitudinais

ramificadas nas extremidades, algumas vezes a falha também pode apresentar ruptura circunferencial ou “janelas” que se destacam dos tubos. Em sua microestrutura pode-se observar a quebra dos carbeto (JAKOBI; GOMMANS, 2003).

A falha dúctil por fluência é um mecanismo complexo ativado pela fadiga em condições cíclicas de operação, operações de decoque e partidas/paradas do forno. Durante a operação normal o coque se deposita no interior dos tubos, formando no final de cada campanha uma camada espessa e resistente, levando à necessidade de realizar operações de decoque que causam quedas drásticas de temperatura. Pelo fato do coeficiente de expansão térmica do aço ser muito maior que do coque, o tubo se contrai sobre o “tubo de coque” formado no seu interior, devido à alta resistência compressiva do coque o metal não é capaz de quebrar o coque e acaba gerando altos níveis de tensão no tubo de metal. Durante o decoque a temperatura pode cair entre 100 e 200 °C, causando deformações de 0,15 a 0,30 % que correspondem a altos níveis de tensão, porém, no próximo decoque essa tensão terá desaparecido devido à fluência ocorrida durante a operação. Ou seja, o mecanismo de falha se dá pela compressão e relaxamento cíclico causado pela operação de decoque, sendo que a cada ciclo o tubo sofre um acréscimo de deformação por fluência até que no final da sua vida o mesmo rompe de forma dúctil (JAKOBI; GOMMANS, 2003).

Conforme descrito anteriormente, durante a operação de decoque, o tubo de metal comprime o “tubo de coque” formado em seu interior. Quedas de temperatura mais drásticas podem ocorrer durante a campanha do forno, seja por interrupções no abastecimento da carga ou por paradas de emergência, chegando a variações de 500 a 1000 °C que acarretam deformações de 0,75 a 1,50 % gerando elevadas tensões. Tendo em vista que o material dos tubos pode estar fragilizado pela carburização e pela nitretação, os mesmos acabam apresentando fraturas frágeis que podem se estender por vários metros, tais fraturas devem-se a quebra dos carbeto/nitretos e conseqüentemente dos tubos como um todo. Normalmente esse tipo de fratura ocorre quando a camada de coque apresenta uma espessura elevada, os tubos já não estão no início de sua vida útil e o forno está na segunda metade de sua campanha (JAKOBI; GOMMANS, 2003).

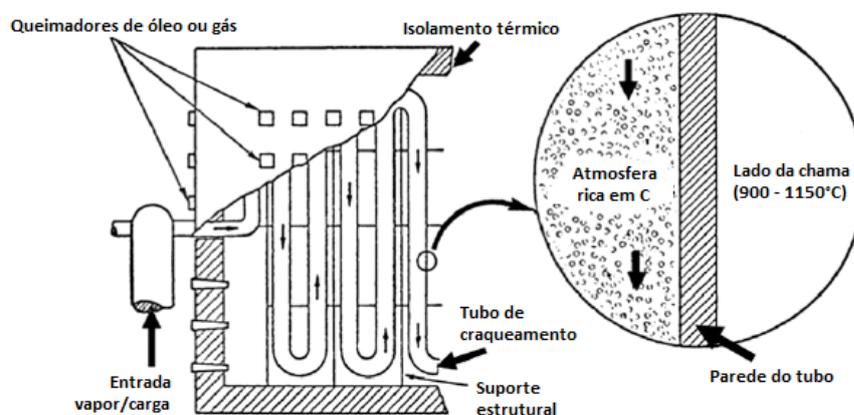
Além da carburização e da erosão metálica, existem outros mecanismos de falha que contribuem de forma minoritária para a falha dos componentes em serviço, dentre eles pode-se destacar o alongamento, o superaquecimento localizado, a nitretação e a evaporação do cromo (JAKOBI; GOMMANS, 2003).

### 4.1.3. Carburização

A carburização é um enriquecimento interno de carbono e formação de carbeto, que ocorre frequentemente em processos industriais onde ligas metálicas de Fe-Cr-Ni são aplicadas em elevadas temperaturas, acima de 800 °C, em atmosferas ricas em carbono. A taxa de carburização está relacionada com a atividade do carbono contido no gás, ocorrendo quando essa atividade é menor que uma unidade, e exponencialmente proporcional ao aumento da temperatura (WANG *et al.*, 2020; JAKOBI; GOMMANS, 2003).

Atmosferas severamente carburizantes, encontradas na indústria petroquímica, são normalmente do tipo redutoras, caracterizadas por um baixo potencial de oxigênio e uma alta atividade de carbono. O carbono livre gerado pelo craqueamento do etileno, representado esquematicamente na Figura 2, por exemplo, difunde para o interior do material do tubo em uma taxa que depende da temperatura de operação, levando a precipitação massiva de vários tipos de carbeto ricos em cromo. Isto pode ocasionar três efeitos prejudiciais: (i) uma camada relativamente fina de carbeto aderidos na superfície do tubo, atuando como isolante térmico e requerendo uma maior temperatura de pele do tubo para manter a mesma temperatura da carga, diminuindo a vida útil do tubo; (ii) fragilização intergranular pela precipitação de redes de carbeto nos contornos de grão; e (iii) incapacidade da liga metálica de desenvolver e manter uma camada protetora de óxido, devido ao empobrecimento de Cr na superfície (TAWANCY, 2009).

Figura 2 – Atmosfera circundante de tubos de fornos de pirólise de etileno.



Fonte: adaptado de TAWANCY, 2009.

O carbono precipitado aumenta o volume do material resultando em tensões internas, progredindo a partir da superfície interior do tubo, causando tensões compressivas na parede interna (superfície atacada pela carburização) e tensões trativas na externa (superfície não carburizada). Devido a esse mecanismo, fraturas intergranulares surgem no interior da parede do tubo (JAKOBI; GOMMANS, 2003).

Durante a carburização, o carbono proveniente da carga do forno é transferido para o interior do material por difusão e causa a precipitação de carbeto  $M_{23}C_6$  e  $M_7C_3$ , onde M pode ser Cr, Fe e/ou Ni, primeiramente uma zona com  $M_{23}C_6$  é formada, a qual avança para o interior do material e com o aumento da atividade do carbono é convertida em  $M_7C_3$  (HAIDEMENOPOULOS *et al.*, 2022; UL-HAMID *et al.*, 2006; GRABKE; JAKOBI, 2002; GRABKE, 2002).

O fenômeno de carburização possui um comportamento não linear, podendo ser agravado em regiões que apresentam micro trincas e micro vazios em sua microestrutura, facilitando a difusão do carbono. O superaquecimento das serpentinas acelera a difusão do carbono no interior dos tubos, causando a formação de redes de carbeto nos contornos de grão, o que fragiliza o material do tubo e promove a propagação de micro trincas (KHODAMORAD *et al.*, 2012; UL-HAMID *et al.*, 2006).

A degradação dessas ligas é um problema, especialmente para tubos de craqueamento na produção de etileno por meio da pirólise de hidrocarbonetos em temperaturas de 900 à 1150 °C e atividade de carbono menor que uma unidade (GRABKE, 2002).

A carburização poderia ser negligenciada em temperaturas abaixo de 1000 °C para materiais com 25 % ou mais de cromo em peso na sua composição, devido a formação de uma camada protetora de óxido de cromo,  $Cr_2O_3$ , a qual é praticamente impermeável contra a difusão do carbono (JAKOBI; GOMMANS, 2003). Porém, essa camada não é completamente capaz de prevenir hidrocarbonetos leves de cadeias curtas e radicais livres de difundir para o interior do material e alcançar os metais de transição, como Fe e Ni, devido à falhas inevitáveis, como poros e fissuras, iniciando assim a formação catalítica do coque (LI; YANG, 2004).

Existem alguns mecanismos que levam a falha dessa barreira protetora de óxido, são eles: (i) o processo periódico de formação e quebra da camada de óxido que resulta em um empobrecimento de Cr na sub superfície do material; (ii) a conversão de óxidos de Cr em carbeto não protetores em temperaturas acima de 1050 °C e atividade do

carbono maior que uma unidade; e (iii) defeitos estruturais na camada de óxido, como poros e trincas formados por ciclagem térmica (JAKOBI; GOMMANS, 2003).

O coque catalítico é o principal mecanismo de formação do coque em processos de craqueamento de hidrocarbonetos. Trata-se de um mecanismo complexo de simulação e modelagem difíceis. Contudo, algumas condições devem ser observadas: (i) a condição necessária para a formação do coque catalítico é a presença de elementos que podem reagir com o carbono e formar carbetos instáveis na temperatura de craqueamento; (ii) a principal característica morfológica do coque catalítico é a sua formação filamentar; (iii) o aumento da concentração do gás de reação pode promover a condição termodinâmica para a formação de filamentos de coque e o aumento da temperatura de craqueamento pode acelerar o crescimento destes filamentos (LI; YANG, 2004).

O fenômeno de carburização é dependente da combinação entre atividade do carbono e pressão parcial de oxigênio na atmosfera de trabalho, podendo-se destacar três principais cenários: (i) atividade do carbono menor que 1 e pressão parcial de oxigênio relativamente alta – considerada a condição ideal para a formação da película protetora de óxido, evitando a difusão do carbono, exceto na presença de trincas ou poros dessa camada; (ii) atividade do carbono menor que 1 e pressão parcial de oxigênio relativamente baixa - condição mais próxima do real e desfavorável a formação da camada protetora de óxido, a taxa de carburização dependerá da difusão e solubilidade do carbono; e (iii) a atividade do carbono é maior que 1 – esse caso favorece o acontecimento do fenômeno de erosão metálica, desintegrando a superfície da liga em pequenas partículas (BIEHL, 2002).

As evidências apontam que uma das causas de falhas em tubos é a atmosfera altamente redutora no interior do tubo, o baixo potencial de oxigênio e a alta atividade do carbono, devido a essa atmosfera a camada de óxido é transformada em carbetos, os quais continuam crescendo pela difusão do carbono para o interior do material. Isto acarreta na formação de uma zona empobrecida de cromo próxima a superfície, diminuindo a resistência a corrosão e permitindo maior difusão do carbono. Do mesmo modo, zonas empobrecidas de cromo são formadas ao longo dos contornos de grão, eventualmente levando a fraturas intergranulares (TAWANCY, 2009).

O carbono possui alta solubilidade e difusibilidade em ligas Fe-Cr-Ni, além disso o carbono difunde mais rapidamente para o interior da liga do que outros elementos metálicos difundem para fora. Quando a quantidade de carbono na liga alcança o limite

de solubilidade, o excesso de carbono precipita, sendo assim, a concentração crítica de carbono necessária para que ocorra a precipitação de carbetos na liga aumenta com a concentração de elementos metálicos formadores de carbetos (WU *et al.*, 1998). Além disso, a precipitação de carbetos desacelera o progresso da carburização por capturar uma parte do carbono em difusão, mas os elementos formadores de carbetos também são removidos da solução, resultando em um aumento na solubilidade do carbono (SHEN; GONG; LIU, 2014).

Deste modo, torna-se difícil manter os níveis de concentração de carbono requeridos para conservar os carbetos estáveis, como resultado, os carbetos tendem a se dissolver e uma zona livre de carbetos se desenvolve gradualmente. A dissolução dos carbetos aumenta a concentração de carbono em torno da matriz e aumenta o gradiente de concentração de carbono da sub superfície para o interior da parede do tubo. Simultaneamente, a atividade do carbono resultante do craqueamento do gás ou da combustão incompleta do coque durante operações de decoque podem favorecer os mecanismos de difusão do carbono, então os átomos de carbono com alta difusibilidade vão avançar para o interior da parede do tubo onde a concentração de cromo é alta o suficiente para promover a formação e precipitação de novos carbetos (WU *et al.*, 1998).

A formação interna de carbetos também reflete em perda de resistência a oxidação, desde que o cromo tenha sido capturado para a formação desses carbetos. Os carbetos internos são oxidados em  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e o material se desintegra, esse fenômeno é chamado de desintegração verde, do inglês *green rot*, devido a coloração do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  formado (GRABKE, 2002).

#### **4.1.4. Erosão metálica**

Já o fenômeno de corrosão chamado de erosão metálica, ou em inglês *metal dusting*, também ocorre em fornos da indústria petroquímica, principalmente em atmosferas de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  produzidas pela conversão do metano para síntese de metanol, amônia e outros, e pela redução direta do minério de ferro. A erosão metálica ocorre após o carbono penetrar na liga metálica e supersaturar a solução, em atmosferas com atividade de carbono maior que uma unidade, devido a tendência de formação de grafite (GRABKE, 2002).

A erosão metálica, nada mais é que a desintegração de ligas metálicas em pequenas partículas de grafite mediante um severo fenômeno de corrosão que ocorre

em temperaturas intermediárias, de 400 a 800 °C, em atmosferas extremamente carburizantes com alta atividade do carbono,  $a_c > 1$ , e baixas pressões de oxigênio. Ligas metálicas a base de Fe e Ni são suscetíveis a esse ataque, ao se desintegrar essas partículas metálicas podem conter também óxidos e carbeto, caso o material tenha sofrido oxidação ou carburização anteriormente. Atmosferas com vazão de gases podem remover facilmente os produtos da corrosão não aderidos ao substrato, ocasionando a formação de *pits* na superfície do material. De acordo com considerações termodinâmicas, a erosão metálica poderia ser suprimida pela adição de elementos de liga, como o Ni e o Cr, porém, em ligas com alto teor de Ni pode ocorrer a desintegração da solução sólida supersaturada, já no caso do Cr, as ligas se tornam suscetíveis ao ataque após o empobrecimento do Cr na camada sub superficial devido a sua formação de carbeto e oxidação seletivas. Desta maneira, pode-se dizer que nenhuma liga metálica é resistente a erosão metálica se não for formada uma camada de óxido protetora, resistente e aderida ao substrato (TOH; MUNROE; YOUNG, 2002; GRABKE; KRAJAK; PAZ, 1993).

O mecanismo de erosão metálica, em aços baixa liga, envolve a formação intermediária de cementita instável, seguindo os seguintes passos: (i) transferência e supersaturação de carbono na matriz metálica; (ii) formação de cementita na superfície e nos contornos de grão, agindo como barreira para a difusão do carbono e aumentando a sua atividade; (iii) nucleação do grafite na superfície, diminuindo e aproximando de 1 a atividade do carbono, a cementita então se torna instável e começa a se decompor pelo aumento da camada de grafite; (iv) na decomposição, os átomos de carbono agregam-se aos planos de grafite que crescem quase verticais na cementita, os átomos de metais migram através do grafite e se aglomeram sob a forma de finas partículas; (v) as quais catalisam a deposição de carbono a partir do gás, frequentemente na forma de filamentos a partir das partículas metálicas (TOH; MUNROE; YOUNG, 2002; GRABKE; KRAJAK; PAZ, 1993).

Em aços alta liga e em ligas a base de níquel com composição de cromo suficiente, geralmente forma-se uma camada de óxido e a erosão metálica começa localmente onde existam defeitos na camada de óxido como poros, lascas e/ou trincas. Nesses materiais a formação interna de carbeto ocorre primeiro, inicialmente os carbeto de cromo precipitam e depois outros formadores estáveis de carbeto como Ti, Nb, W, Mo, etc. Este processo causa algum retardo na supersaturação e no início da

erosão metálica, mas não chega a ser considerável levando-se em conta o tempo de vida requerido (TOH; MUNROE; YOUNG, 2002; GRABKE; KRAJAK; PAZ, 1993).

#### **4.2. Ligas metálicas aplicadas em elevadas temperaturas**

A aplicação de ligas metálicas em serviços de alta temperatura está ligada a uma série de propriedades mecânicas e propriedades dos materiais, como a resistência à fluência em longo prazo, fadiga térmica e termomecânica, fragilidade, ductilidade, plasticidade, limite de elasticidade, resistência à tração, condutividade térmica, coeficiente de dilatação térmica, difusão atômica e estabilidade química. É desejável ainda, que materiais empregados em serviços de altas temperaturas possuam um elevado ponto de fusão, por meio de uma combinação adequada de composição química e fatores estruturais, sendo empregadas em temperaturas que alcançam uma faixa entre oitenta e noventa por cento do seu ponto de fusão (BŁACHNIO, 2009).

Para materiais resistentes ao calor empregados em serviços de elevadas temperaturas são desejadas boas propriedades mecânicas, resistência a corrosão e principalmente resistência a fluência, sendo geralmente os materiais com maior custo os que possuem melhores propriedades em temperaturas elevadas (MASUYAMA, 2001).

Valores de resistência à oxidação inerentes das ligas aplicadas em serviços de alta temperatura são uma característica essencial desses materiais, porém muitas aplicações envolvem situações com processos corrosivos, significativamente mais complexos do que uma simples oxidação, com o agravante de que a taxa de corrosão normalmente cresce com o aumento da temperatura de trabalho. Em certos casos, de atmosferas gasosas ricas em carbono, as partículas podem apresentar tamanhos tão reduzidos que as ligas dependentes da camada de óxido de cromo para sua proteção podem não apresentar uma performance satisfatória. A oxidação é modificada, também, por contaminantes em combustíveis, além disso, a erosão também é um processo relevante na deterioração de ligas metálicas em serviços de altas temperaturas com atmosferas ricas em carbono fluidizado (MEETHAM, 1991).

Em geral, essa questão é amenizada com o aumento de cromo na composição destes materiais, onde, com teores de cromo acima de 20 % a resistência a corrosão aumenta consideravelmente. No entanto, a camada protetora formada pelo cromo possui coeficiente de dilatação diferente do material da tubulação e durante os procedimentos

de partida e parada dos sistemas as variações de temperatura podem danificar essa camada, expondo o material ao ambiente e reduzindo sua vida útil (MASUYAMA, 2001).

#### **4.2.1. Classificação básica**

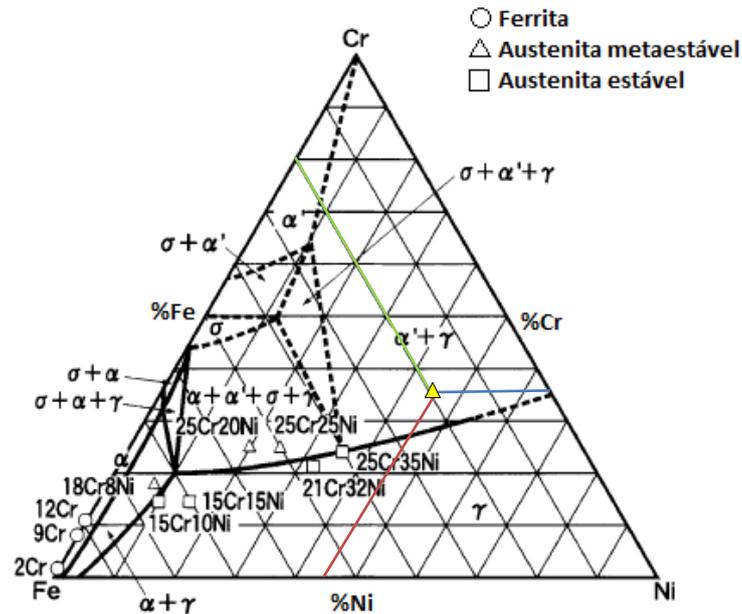
Existem dois tipos básicos de ligas metálicas aplicadas em serviços de altas temperaturas, divididos de acordo com suas principais características e aplicações, geralmente classificados em ferríticos/martensíticos e austeníticos, contendo algumas subdivisões (MASUYAMA, 2001; MEETHAM, 1991).

Ligas metálicas de baixa liga endurecidas por solução sólida têm sido muito utilizadas em tubos de superaquecedores de caldeiras e turbinas a vapor, a crescente demanda pelo aumento da vida útil destes componentes acarretou no desenvolvimento de ligas martensíticas de alta resistência. Já as ligas ferríticas, foram desenvolvidas especificamente para aplicações de oxidação em temperaturas elevadas e são largamente utilizadas em elementos de fornos de processo de cerâmicos, vidros e metais, possuindo baixa resistência mecânica em altas temperaturas (BSAT; HUANG, 2016; MEETHAM, 1991).

A adição de níquel estabiliza a estrutura austenítica cúbica de face centrada, aumentando a resistência mecânica, pela precipitação de carbonetos complexos, e pouco afetando a resistência a oxidação. Ligas com alto percentual em peso de cromo e níquel são mais recomendadas para serviços em temperaturas elevadas devido a sua superioridade em resistência mecânica, oxidação e corrosão. Embora o níquel tenha um pequeno efeito na resistência a oxidação, ele contribui significativamente para o aumento da resistência a corrosão, particularmente em aplicações com baixo potencial de oxidação e onde necessita-se de resistência a carburização, como por exemplo em fornos de pirólise de petróleo (BSAT; HUANG, 2016; MEETHAM, 1991).

Essas necessidades vêm levando ao desenvolvimento de diversas ligas e revestimentos para serviços em altas temperaturas, dentre essas ligas, pode-se destacar as superligas a base de níquel. A Figura 3 representa o diagrama de fase ternário do sistema Fe-Cr-Ni com as composições típicas dos aços empregados em serviços de altas temperaturas sob a ação de tensões termomecânicas (MASUYAMA, 2001).

Figura 3 - Diagrama de fase ternário do sistema Fe-Cr-Ni à 800 °C.



Fonte: adaptado de MASUYAMA, 2001.

O diagrama de fase ternário é dado para uma determinada temperatura constante, variando apenas as composições dos constituintes da liga. A composição de cada elemento identificado nos vértices do triângulo equilátero, é dada pelas linhas paralelas a aresta oposta ao elemento analisado, aumentando à medida que se aproxima do vértice. Em destaque na Figura 3 encontra-se a composição da superliga de níquel HP X (45% de Ni, 35 % de Cr e 20 % de Fe), determinada pela intersecção das linhas de composição correspondentes, estando situada na região de austenita metaestável.

Do ponto de vista das propriedades mecânicas em elevadas temperaturas, as superligas de níquel se destacaram pelo fato da presença de uma microestrutura composta por uma solução sólida de níquel reforçada por pequenos intermetálicos precipitados (EPISHIN; LINK, 2004). Como a composição química das superligas foi enriquecida com a adição de novos elementos, surgiram vários precipitados na sua estrutura, principalmente nos contornos de grão. Esses precipitados são essenciais como fatores determinantes nas propriedades de ductilidade, tanto sob condições de fluência como em temperatura ambiente (BŁACHNIO, 2009).

#### 4.3. Superligas a base de níquel

Existem muitas situações que requerem aços resistentes ao calor com boa resistência à deformação, além de resistência à oxidação e carburização em

temperaturas que ultrapassam os 1000 °C. Os aços tipicamente indicados para tais aplicações possuem percentuais em pesos de Cr e Ni maiores que 20 % cada. Eles são normalmente produzidos por fundição centrífuga, no caso de tubos, ou fundição estática no caso de suportes e outros componentes de fornos (WHITTAKER; WILSHIRE; BREAR, 2013).

Um controle ótimo da composição química da liga fundida é importante para alcançar as propriedades mecânicas necessárias dos tubos, pois uma pequena variação na composição química pode alterar a microestrutura, promovendo uma deterioração em suas propriedades mecânicas, podendo levar a falhas inesperadas durante a operação. Diferenças pontuais nos teores de Cr e Ni podem ocasionar a ausência da microestrutura eutética interdendrítica, facilitando a propagação de trincas (PEREZ-BADILLO *et al.*, 2020).

Conhecidos como superligas ou aços superausteníticos, essas ligas se baseiam nos elementos do grupo VIIIA da tabela periódica, desenvolvidas para serviços em elevadas temperaturas, onde relativamente altas tensões mecânicas são encontradas e necessita-se de uma alta estabilidade superficial, essa definição inclui ligas a base de Fe, Co e Ni. Porém, aços martensíticos possuem propriedades pobres em altas temperaturas, por isso as superligas baseadas em Fe são substituídas por superligas de Ni em aplicações severas, já as superligas de Co não possuem um bom endurecimento por precipitação, sendo aplicadas somente em serviços de baixa solicitação. Devido a essas restrições de aplicações em superligas baseadas em Fe e Co, normalmente o termo superliga se refere somente às ligas baseadas em Ni (MEETHAM, 1984).

Com a adição de alguns elementos de liga como Al, Cr, Ti, W, Ta, entre outros, as superligas de níquel são capazes de combinar alta resistência à deformação em elevadas temperaturas e excelente resistência à oxidação e à corrosão. Sua alta performance mecânica em elevadas temperaturas deve-se, na maior parte das superligas de níquel, à presença de uma elevada fração de precipitados do tipo  $Ni_3(Al,Ti)$ , formando a fase chamada de  $\gamma'$ . Já as ligas contendo Nb ou Mo podem apresentar uma fase chamada  $\gamma''$ , que também contribui para a resistência do material, porém, trata-se de uma fase metaestável que em elevadas temperaturas se converte na fase ortorrômbica  $\delta$ , que precipita nos contornos de grão e fragiliza o material (BLAVETTE; CADEL; DECONIHOUT, 2000).

A maior preocupação no desenvolvimento de novas ligas e na definição de limites para a faixa de elementos de liga específicos, é evitar a formação de fases

topologicamente compactadas, essas fases são tipicamente ricas em elementos de liga refratários e possuem uma estrutura cristalina complexa, caracterizada por camadas de átomos de empacotamento fechado com número de coordenação atômico maior que 12. Esse tipo de fase é prejudicial ao material, por causar um empobrecimento de elementos responsáveis pelo ganho de resistência da liga e/ou por servir como berço de trincas durante carregamentos cíclicos (POLLOCK; TIN, 2006).

#### **4.3.1. Superligas de níquel da família HP**

A otimização das propriedades mecânicas das superligas é de suma importância para diversas aplicações em engenharia, sendo dependente de um alto nível de controle e entendimento dos processos de fabricação dos componentes, pois as propriedades mecânicas estão fortemente relacionadas com a microestrutura do material. Superligas de níquel possuem relativamente alto limite de escoamento e de resistência a tração, o limite de escoamento na faixa entre 900 e 1300 MPa e a resistência a tração entre 1200 e 1600 MPa, em temperatura ambiente. A resistência mecânica das superligas resulta de múltiplas origens microestruturais, incluindo solução sólida, tamanho de grão e a interação de discordâncias com precipitados (POLLOCK; TIN, 2006).

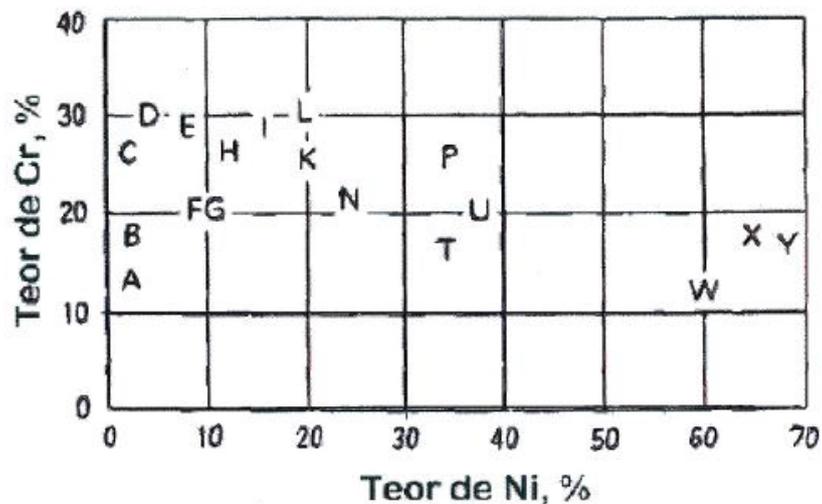
Devido a sua aplicação em longos períodos sob tensão em elevadas temperaturas, as superligas de níquel devem possuir uma alta resistência a deformação por fluência. Assim como todas as outras propriedades relacionadas com deformação plástica, a fluência também é sensível a microestrutura, além disso, elementos de liga também interferem nessa propriedade pelos seus diferentes coeficientes de difusão na liga. Uma combinação do aumento da composição de elementos de liga refratários e avanços nos processos de fabricação, resultaram em um aumento na temperatura de trabalho dessas ligas nas últimas décadas, alcançando de 85 a 90 % do seu ponto de fusão (POLLOCK; TIN, 2006).

Componentes fabricados a partir dessas superligas são empregados em condições com significativas flutuações de tensões e temperaturas, esses ciclos podem ocasionar pequenas e localizadas deformações plásticas, sendo assim, os fenômenos de fadiga de baixo ciclo e baixa frequência são de interesse para o projeto desses componentes. As propriedades de fadiga são sensíveis a baixos níveis de tensões, principalmente em temperaturas elevadas, em superligas fundidas as trincas podem iniciar em poros, carbeto ou eutéticos. Portanto, fadiga e propagação de trincas são

propriedades limitantes da vida em serviço em um componente mecânico, sendo de extremo interesse o estudo e a otimização dessas propriedades (POLLOCK; TIN, 2006).

Materiais que requerem alta resistência em elevadas temperaturas, aplicados em tubos de fornos de pirólise, por exemplo, fazem parte desse pequeno grupo de ligas com alto teor de Ni e Cr, reforçados por carbeto precipitados e podendo conter alguns elementos de liga com essa mesma finalidade, além de outros elementos formadores da camada protetora de óxido, normalmente as ligas das famílias HK e HP (UL-HAMID *et al.*, 2006). As ligas da família HP, possuem essa nomenclatura, primeiramente por serem ligas da classe H, ligas quentes ou resistentes ao calor (*hot* ou *heat-resistance*), sendo a segunda letra a indicação do percentual em peso de Cr e Ni da liga, especificada de acordo com a Figura 4 (SOUZA FILHO, 2012).

Figura 4 – Nomenclatura das ligas da família H segundo o teor de Ni e Cr.



Fonte: SOUZA FILHO, 2012.

Os principais exemplos são as ligas HK 40 (25 % Cr - 20 % Ni - 0,4 % C) e HP 40 (25 % Cr - 35 % Ni), as quais se enquadram na classificação ASTM A297. Posteriormente, ligas HP modificadas ao Nb e ao W, além da liga HP X (35 % Cr - 45 % Ni), ganharam espaço no mercado por suas otimizações em certas propriedades. No seu estado inicial, como fundidos, essas ligas são totalmente austeníticas e apresentam microestrutura condizente com seu processo de fabricação por fundição centrífuga, no mínimo 75 % da parede do tubo consiste de grãos colunares, na direção radial, uma zona dendrítica e a superfície interna apresenta grãos equiaxiais, devido ao gradiente de resfriamento (WHITTAKER; WILSHIRE; BREAR, 2013).

A estrutura dendrítica, com dendritos austeníticos orientados radialmente da parede interna para a parede externa dos tubos fundidos por centrifugação, orienta as fronteiras dos grãos perpendicularmente ao estresse circunferencial, uma situação que degrada a resistência à ruptura por fluência. A fissuração por fluência inicia-se na parede interna e propaga-se por intermédio da ligação de cavidades ao longo da rede de carbonetos interdendrítica, separando os grãos dendríticos colunares uns dos outros (HAIDEMENOPOULOS *et al.*, 2022).

Aços austeníticos fundidos e resistentes ao calor, como as ligas da família HP, consistem em uma matriz austenítica, cúbica de face centrada em solução sólida de Fe-Cr-Ni e carbetos precipitados, caracterizados por boa resistência a deformação, advinda da distribuição uniforme de carbetos precipitados na matriz. Para promover boa resistência a deformação os carbetos devem estar finamente dispersos na matriz, o que pode ser conseguido em temperaturas relativamente baixas, porém, quando a temperatura é aumentada os carbetos tornam-se grosseiros e perdem sua função inicial. O resfriamento rápido desde temperaturas próximas ao ponto de fusão mantém uma alta concentração de C em supersaturação. Em contra partida, o resfriamento lento desde altas temperaturas promove a precipitação de redes de carbetos nos contornos de grão, fragilizando a liga e promovendo fraturas intergranulares após subseqüentes exposições a elevadas temperaturas (UL-HAMID *et al.*, 2006).

O aumento da resistência por precipitação de carbetos requer uma quantidade de C em peso de 0,3 à 0,5 % da liga metálica. Essas ligas não possuem ductilidade suficiente para serem fabricadas por forjamento, por isso, normalmente, esses tubos são fundidos por centrifugação. Um importante fator microestrutural dos materiais fundidos por centrifugação é a presença de uma alta densidade de poros na superfície interna dos tubos, essa porosidade superficial é um defeito inerente do processo de fabricação e pode se estender por até 5mm de profundidade para o interior do material. O problema é que essa porosidade aumenta a superfície exposta a carburização e facilita a aderência do coque na parede do tubo (UL-HAMID *et al.*, 2006).

#### **4.3.2. Processos de fabricação**

O processamento das superligas comerciais começa com a fabricação de grandes lingotes, que posteriormente são usados em um dos três principais processos a seguir: (i) refusão e subseqüente fundição de precisão; (ii) refusão seguida de forjamento; ou

(iii) refusão para formação de pó da superliga, que posteriormente é consolidado e sujeito a operações de forjamento. Os lingotes são fabricados por meio de fusão por indução a vácuo (*Vacuum Induction Melting*, VIM) em um cadinho refratário para unir os elementos e/ou fundir sucatas para formar a base da liga. Embora algumas ligas possam ser fundidas em fornos de arco elétrico ao ar em atmosferas geradoras de escória, a fundição a vácuo é mais indicada pela capacidade de remover traços de elementos contaminantes com baixo ponto de fusão (POLLOCK; TIN, 2006).

Como mencionado anteriormente, ligas forjadas são fabricadas por refusão dos lingotes fundidos por indução a vácuo, visando a formação de um segundo lingote ou pó da superliga para subsequente conformação. A segunda fusão é necessária devido às propriedades estruturais em elevadas temperaturas das superligas de níquel serem extremamente sensíveis às variações microestruturais, heterogeneidades químicas e inclusões. O forjamento à quente é um processo comum pelo qual os lingotes primários das superligas são convertidos em componentes finais, devido a sua alta resistência, intrínseca das superligas de níquel, esse processo ocorre em temperaturas próximas a 1000 °C, o trabalho à quente é processado com o objetivo de refinar a microestrutura para obter propriedades isotrópicas e atingir uma forma próxima a final do componente (POLLOCK; TIN, 2006).

Processos utilizando pós vem sendo desenvolvidos para superar as dificuldades associadas com defeitos relacionados à fusão em superligas, sendo viáveis para a produção de avançados componentes policristalinos de elevada resistência. O início do processo se dá pela atomização à gás ou à vácuo do lingote primário, em seguida os pós são coletados em uma matriz de aço, logo após as matrizes são compactadas isostaticamente para consolidação dos pós, então após algumas horas de sinterização e difusão obtêm-se um tarugo de superliga totalmente denso. O forjamento de tarugos de pós de superligas possui uma grande vantagem sobre as superligas fundidas, a microestrutura inicial. O processo de fabricação desses tarugos tende a produzir uma microestrutura fina e equiaxial, ideal para a fabricação de componentes com a forma próxima a final, porém, os processos de forjamento convencionais não são indicados para esse tipo de material devido a ductilidade associada ao alto nível de elementos de liga refratários, sendo indicado o processo de forjamento isotérmico (POLLOCK; TIN, 2006).

#### 4.4. Metalurgia do Pó

O processo de fabricação via metalurgia do pó convencional oferece vantagens em relação aos processos convencionais de fundição e usinagem, como o baixo custo da peça acabada, relativa baixa temperatura do processo, alto percentual de utilização de material e a capacidade de controlar a microestrutura obtida. Os aços sinterizados são normalmente consolidados mediante processos de sinterização por fase sólida, em temperaturas relativamente baixas e pressões moderadas de compactação (KURGAN, 2013).

As etapas realizadas na produção de componentes por metalurgia do pó convencional são divididas em três processos principais, sendo eles a mistura dos pós elementares, a compactação e a sinterização, além de eventuais operações secundárias. Cada uma dessas etapas possui uma influência na porosidade do material e, por consequência, nas propriedades da peça acabada (MURPHY, 2002).

Desde que os aços baixa liga sinterizados foram inseridos no mercado de peças estruturais pode-se acompanhar a evolução de um material que apresentava, inicialmente, propriedades mecânicas pobres e baixa repetibilidade estrutural, até um estado atual de elevada confiabilidade e performance (TORRALBA; DE ORO; CAMPOS, 2011).

A necessidade de aumentar a competitividade dos materiais fabricados por metalurgia do pó convencional levou ao desenvolvimento de duas linhas de pesquisa, a primeira considerando a adição de altos níveis de elementos de liga, como Fe-Cu-Ni-Mo-C, e a segunda desenvolvendo novas maneiras de obter elevada densidade trabalhando nas etapas de compactação e sinterização. As melhorias em densidade foram alcançadas graças ao desenvolvimento de pós altamente compressíveis, o desenvolvimento de lubrificantes e o uso de elevadas pressões de compactação, entre 600 e 1000 MPa. Elevadas densidades, contudo, podem ser obtidas não somente por intermédio da compactação, mas também pelo aumento da temperatura de sinterização, quanto maior a temperatura de sinterização maior é a difusibilidade dos elementos da mistura (TORRALBA; DE ORO; CAMPOS, 2011).

#### 4.4.1. Mistura dos pós

Misturas de pós metálicos de diferentes tamanhos podem aumentar a densidade do compactado em certos casos. A densidade de empacotamento em regiões com predominância de partículas pequenas, por exemplo, pode ser aumentada pela adição de partículas grandes que substituem regiões de aglomerados de poros formadas pelas pequenas partículas. Já em regiões em que predominam partículas consideradas grandes, pode-se obter um aumento de densidade pela adição de partículas menores caso as mesmas preencham os interstícios formados pelas partículas da matriz (GERMAN, 1992).

Outro aspecto importante que influencia no empacotamento das partículas é a homogeneidade da mistura, dependendo da forma das partículas e do procedimento de mistura a densidade obtida pode ser menor que a ideal. Essa análise não leva em conta as possíveis reações químicas entre partículas de diferentes elementos, contudo, a interação mecânica entre partículas grandes e pequenas durante a sinterização afeta a densificação da mistura de acordo com o seu nível de homogeneidade. Além disso o crescimento de grão, a interação entre os poros e o crescimento dos mesmos, prejudicam a densificação (GERMAN, 1992).

#### 4.4.2. Compactação

Na etapa de compactação, as partículas dos pós metálicos tem seu contato forçado pela pressão aplicada na matriz. Ocorre então, primeiramente, um rearranjo das partículas seguido da deformação das mesmas, resultando no aumento da densidade da mistura. A intensidade do contato entre as partículas é dado pela intensidade da pressão aplicada e, pelas características das partículas, tais como dureza, tamanho e forma (MURPHY, 2002).

Compactados de pós metálicos estão termodinamicamente fora de equilíbrio e possuem um elevado nível de energia livre, o que os permite e facilita o processo de sinterização. Dentre as causas desse excesso de energia livre pode-se destacar fatores como a presença de redes de macro defeitos, contato imperfeito entre partículas, poros, extensos contornos de grão, redes cristalinas com micro distorções, concentração de heterogeneidades, entre outras. Essa diversidade de macro e micro defeitos no compactado verde é a responsável pelos diversos mecanismos de sinterização, sendo

os mais significantes as reações químicas nas interfaces e fronteiras, difusão de superfície e volume, e processos de deslocamentos ativados termicamente (FEDORCHENKO; SKOROKHOD, 1967).

#### 4.4.3. Sinterização

Durante a sinterização, as partículas em contato são ligadas metalurgicamente pela difusão dos elementos, conferindo propriedades físicas e mecânicas ao compactado coerente. De forma geral, a ligação entre as partículas ocorre por meios de transporte de matéria, transporte de massa nas áreas em contato e por transporte de vapor através das bordas dos poros (MURPHY, 2002).

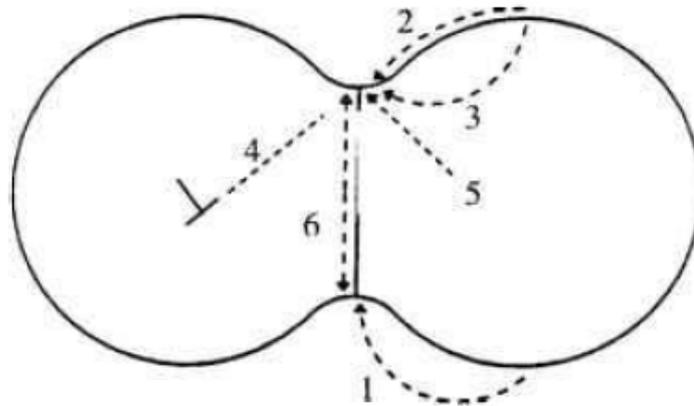
Alguns mecanismos presentes no processo de sinterização contribuem significativamente para o aumento da densidade, outros nem tanto. Portanto, se uma peça altamente densa deve ser produzida, a mesma deve ser sinterizada em condições tais que os mecanismos de difusão por meio dos contornos de grão, por exemplo, sejam favorecidos, já caso seja necessário produzir um componente de estrutura porosa, deve-se favorecer os processos de difusão pela superfície (JERNOT *et al.*, 1982).

Quando partículas de pós metálicos são colocadas em contato, surgem forças interatômicas que levam ao aparecimento de regiões de intersecção, os chamados pescoços, podendo causar também um rearranjo dessas partículas. Pode-se dividir o processo de sinterização em quatro estágios, no primeiro estágio ocorre instantaneamente uma adesão espontânea das partículas dando início a formação dos pescoços, no segundo estágio ocorre o crescimento dos pescoços por difusão, porém as partículas ainda são distinguíveis entre si, no estágio seguinte ocorre uma espécie de transição, os pescoços já estão com dimensões maiores e os poros começam a se aproximar da forma cilíndrica, já no último estágio os poros se tornam mais isolados e tendendo a formatos esféricos, indicando o final do processo (SWINKELS; ASHBY, 1981).

Durante a formação dos pescoços entre as partículas, até mesmo em casos mais simples, com pós de um só elemento químico, existem no mínimo seis mecanismos diferentes, que contribuem para a formação de pescoços e a densificação do material, sendo eles: (1) transporte de vapor por evaporação de condensado, (2) difusão de superfície, (3) difusão de superfície via volume, (4) deformação plástica via

deslocamentos de discordâncias, (5) difusão em volume e (6) difusão em volume via contorno de grão, conforme a Figura 5 (ASHBY, 1974).

Figura 5 – Principais mecanismos de sinterização.



Fonte: adaptado de SWINKELS e ASHBY, 1981.

Todos os mecanismos possuem em comum a redução da área superficial como força motriz, reduzindo assim os níveis de energia livre do sistema, sendo diferenciados pelo caminho de difusão utilizado por cada mecanismo. Certos sistemas de componentes, como os aços liga, possuem seu processo de sinterização mais complexo devido aos diferentes coeficientes de difusão dos elementos que implicam em diferentes taxas de difusão, outros como as cerâmicas, possuem coeficientes de difusão muito variáveis, seja por desvios estequiométricos ou por traços de impurezas. A aplicação de tensão ou pressão ainda pode complicar mais ainda a sinterização, criando novos mecanismos de formação de pescoços e/ou alterando os existentes (ASHBY, 1974).

A etapa de sinterização é considerada a mais importante do processo de metalurgia do pó convencional, devido ao elevado efeito da atmosfera de sinterização nas propriedades do material obtido. A sinterização nunca é realizada em ar ou em atmosferas ricas em oxigênio, pois a principal função da atmosfera de sinterização é proteger o material compactado do contato com o ar, evitando problemas como a oxidação do material. As principais atmosferas de sinterização empregadas são o vácuo, o argônio e o nitrogênio, sendo que propriedades diferentes são obtidas em cada uma dessas atmosferas (KURGAN, 2013).

#### 4.5. Recobrimentos cerâmicos

Recobrimentos cerâmicos em superligas de níquel são uma forma de aumentar sua resistência à oxidação e à corrosão em elevadas temperaturas, aumentar a vida útil das serpentinas, o tempo de campanha dos fornos, melhorar a eficiência térmica, reduzir custos de operação e contribuir para a segurança operacional. Porém, o recobrimento de superligas de níquel sinterizadas a partir de pós elementares, especificamente mediante a rota sol-gel, consiste em uma área de estudo ainda pouco explorada pela comunidade acadêmico-científica.

A indústria de revestimentos cerâmicos possui um considerável leque de diferentes técnicas para a proteção de superfícies, como por exemplo, deposição química e física de vapor (CVD e PVD), plasma *spray*, *ion sputtering*, biomimético, sol-gel, etc (CHEN; AI; HUANG, 2000; GUGLIELMI, 1997).

Os revestimentos depositados pela rota sol-gel estão sendo cada vez mais empregados, por se tratarem de uma alternativa mais econômica frente à outras técnicas e também por uma questão ambiental, já que essa técnica gera como subprodutos água e álcool. Os recobrimentos via sol-gel devem ser inertes e impermeáveis às substâncias corrosivas, além de preencher os defeitos da superfície retardando o nascimento de fraturas (BRINKER; SCHERER, 1990).

##### 4.5.1. Rota Sol-Gel

A aplicação de revestimentos é um dos mais importantes empregos da rota sol-gel, tal fato deve-se à possibilidade de aplicar revestimentos de óxidos de variadas composições químicas a baixa temperatura, em substratos de diversos tipos e formas, por meio de soluções líquidas (MACKENZIE; BESCHER, 2000).

Sobre a rota sol-gel, pode-se dizer que trata-se de um processo químico para a produção de material cerâmico ou compósito, com elevada pureza e homogeneidade. Uma vez que essa rota é realizada à baixa temperatura, é possível o controle da morfologia do material, sobretudo, sua porosidade. Este controle pode ser obtido por variações em parâmetros de processo, como o tipo e concentração do precursor, pH do meio reacional, tipo e concentração do catalisador (ácido ou base), tempo empregado na gelação e na secagem, entre outros. Devido a essas e outras vantagens, a rota sol-gel tem sido bastante utilizada na área de recobrimento. (RODRIGUEZ, 2002).

Essa técnica apresenta algumas vantagens em relação aos métodos convencionais de recobrimentos cerâmicos. Enquanto as demais geram produtos frágeis, não homogêneos, com muitos defeitos e utilizando temperaturas elevadas, o método sol-gel empregando baixa temperatura obtém um produto final com alta pureza e homogeneidade, devido ao tamanho reduzido das partículas e elevada área superficial (BALAMURUGAN; KANNAN; RAJESWARI, 2002).

Resumidamente, o processo sol-gel trata-se de uma rota química que se baseia na transformação de um sol em um material poroso que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios, o chamado gel. A rota sol-gel fundamenta-se nas reações de hidrólise e condensação, alcóolica e aquosa (HUANG *et al.*, 2001; BRINKER; SCHERER, 1990).

O termo “sol” se refere a um sistema constituído por partículas sólidas coloidais, com dimensões entre 1 e 100 nm, dispersas num fluido. Por possuírem uma pequena massa pode-se desprezar as forças gravitacionais sobre as mesmas, predominando as atrações eletrostáticas e do tipo Van der Waals. Quanto ao termo “gel”, denomina os sistemas formados por estruturas rígidas de partículas coloidais em uma fase líquida, onde a junção de monômeros do coloide formam macromoléculas, preenchendo toda a solução e promovendo a gelação ou transição sol-gel (BRINKER; SCHERER, 1990).

O destaque do processo sol-gel em relação aos processos convencionais de recobrimento cerâmico dá-se pela sua facilidade de controle da microestrutura do filme depositado, do volume do recobrimento, da sua porosidade e também, por promover a formação de uma interface que intensifica a adesão do recobrimento cerâmico no substrato metálico. Uma outra característica relevante é que o sol, obtido no início do processo, apresenta condições ideais para a preparação de filmes por processos convencionais como, por exemplo, imersão (*dip-coating*), rotação (*spin-coating*) ou *spray* (MACKENZIE; BESCHER, 2000; BRINKER; SCHERER, 1990).

#### **4.5.2. Revestimento por rotação**

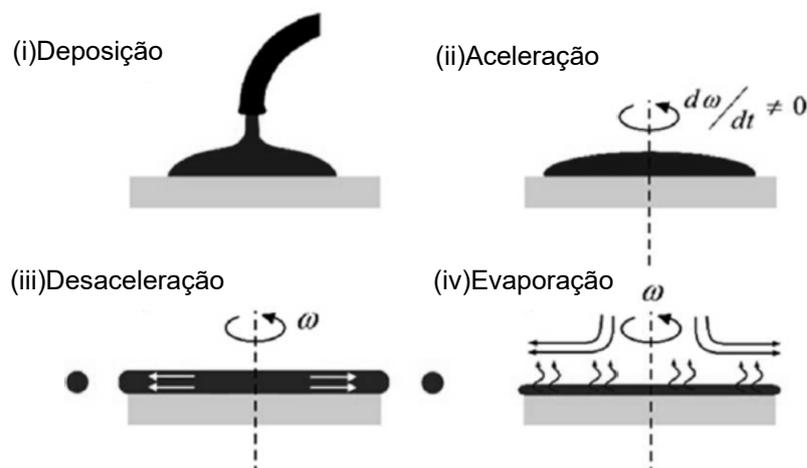
O *spin-coating* (revestimento por rotação) é um método amplamente utilizado e eficiente para depositar filmes finos em substratos, destacando-se pela sua rapidez e uniformidade. No processo de *spin-coating*, uma pequena gota de material de revestimento é colocada no centro do substrato antes de este ser girado a uma determinada velocidade. A força centrífuga e a tensão superficial do líquido colaboram para formar uma cobertura uniforme. Após a evaporação do solvente remanescente, o

processo resulta em um filme fino, cuja espessura varia de alguns nanômetros a alguns micrômetros (BUTT, 2022; CHAUDHARI; AHIRRAO; BAGUL, 2021; MUSTAFA; JAMEEL, 2021; JOHARI *et al.*; 2019).

O processo de *spin-coating* é utilizado para revestir pequenos substratos, variando de alguns milímetros quadrados a um metro ou mais de diâmetro. A praticidade e a relativa facilidade de configuração desse processo, aliadas à espessura e homogeneidade dos filmes resultantes, são os principais benefícios dessa abordagem. Contudo, o tamanho do substrato representa uma das principais limitações do *spin-coating*, tornando-se mais desafiador girar a altas velocidades à medida que se aumentam as dimensões. Além disso, observa-se uma eficiência de material bastante restrita no revestimento por rotação. Em geral, ao longo do processo, 95 % – 98 % do material é disperso e descartado, enquanto apenas 2 % – 5 % do material é depositado no substrato (BUTT, 2022).

As características do revestimento (viscosidade, taxa de secagem, percentual de sólidos, tensão superficial, etc.) e as condições do processo, incluindo a velocidade de rotação, influenciarão a espessura final do filme e outras propriedades (BUTT, 2022). De maneira geral, a dinâmica do *spin-coating* pode ser eficientemente ilustrada ao subdividir o processo completo em quatro estágios: (i) deposição; (ii) aceleração; (iii) desaceleração; e (iv) evaporação de solventes. As etapas do processo de *spin-coating* são mostradas a seguir na Figura 6.

Figura 6 – Etapas do processo de recobrimento por rotação.



Fonte: adaptado de CHAUDHARI, AHIRRAO e BAGUL, 2021.

Na etapa inicial, a solução é depositada no substrato, geralmente usando uma pipeta. Com o substrato girando (*spin-coating* dinâmico) ou girando somente após a deposição (*spin-coating* estático), o movimento centrífugo espalhará a solução. O substrato então atinge a velocidade de rotação desejada, imediatamente ou após uma etapa de propagação a baixa velocidade. Nesta fase, a maior parte da solução é expelida do substrato. Inicialmente, pode haver diferenças de velocidade entre o fluido e o substrato, mas estas se equilibram, resultando em um perfil nivelado. O fluido então começa a afinar, dominado por forças viscosas. Finalmente, o fluxo de fluido para e o afinamento é dominado pela evaporação do solvente. A taxa de evaporação do solvente dependerá da volatilidade do solvente, da pressão de vapor e das condições ambientais (CHAUDHARI; AHIRRAO; BAGUL, 2021; MUSTAFA; JAMEEL, 2021).

Os três primeiros passos geralmente ocorrem consecutivamente, enquanto o quarto passo ocorre continuamente durante todo o processo de preparação. Tanto o terceiro passo (controlado pelo fluxo) quanto o quarto passo (controlado pela evaporação) são de grande importância, pois exercem os maiores efeitos na espessura final do revestimento. A espessura diminui significativamente com o aumento das rotações por minuto (rpm) e a extensão do tempo de rotação (MUSTAFA; JAMEEL, 2021).

A velocidade de rotação (rpm) do substrato impacta a força radial (centrífuga) aplicada à solução, assim como as características e velocidade do ar diretamente acima dela. Em particular, a espessura final do filme é predominantemente determinada pela etapa de alta rotação. Nesse estágio, diferenças relativamente pequenas de  $\pm 50$  rpm podem resultar em uma variação de cerca de 10 % na espessura final (MUSTAFA; JAMEEL, 2021).

O tempo é outro fator significativo que influencia o processo de *spin-coating* e as propriedades do filme final. A taxa de secagem da solução é influenciada pela natureza do líquido em si, incluindo a volatilidade dos solventes utilizados, e pelas condições ambientais ao redor da amostra durante o processo. Além disso, outros elementos como temperatura e umidade também exercem um impacto considerável nas características do filme fino produzido (MUSTAFA; JAMEEL, 2021).

Em ambientes industriais e laboratórios de pesquisa, métodos como *spin-coating*, *dip-coating* e *spray-coating* são particularmente populares para depositar filmes finos. O *spin-coating* destaca-se na escala laboratorial devido à sua alta repetibilidade e adaptabilidade a uma ampla gama de viscosidades. Contudo, devido ao elevado

consumo de material e à limitação de dimensões, não é adequado para aplicações em escala industrial (BUTT, 2022).

#### 4.5.3. Tratamento térmico

Para que ocorra uma boa aderência do filme ao substrato é imprescindível que ocorra uma ligação química entre os mesmos, essa ligação é favorecida com o fornecimento de energia pelo aquecimento durante o tratamento térmico. Este processo ocorre em duas etapas, com tempos e temperaturas distintos, primeiramente ocorre a secagem à baixa temperatura, eliminando solventes e água. Em uma segunda etapa, em temperatura mais elevada, ocorrem as ligações cerâmicas e a eliminação de materiais orgânicos, podendo ocorrer a densificação e a cristalização do recobrimento (INNOCENZI *et al.*, 1992).

No decorrer do tratamento térmico, a densificação e a cristalização podem ocorrer simultaneamente ou não, com prevalência de um dos dois fenômenos. Isto deve-se pois os fenômenos de densificação e cristalização possuem origens diferentes e ocorrerem em variados estágios do tratamento térmico. Por exemplo, com um aquecimento suficientemente rápido e um pequeno tempo de exposição que favoreça a cristalização seria obtida uma alta densificação, porém, não é possível prever as velocidades de densificação e cristalização devido à possíveis condensações incompletas dos precursores, alterando a viscosidade e o comportamento do filme (INNOCENZI *et al.*, 1992).

Conforme visto anteriormente, os recobrimentos sol-gel são depositados à temperatura ambiente, então após a transição de sol à gel e a secagem, os recobrimentos devem ser tratados termicamente. Alguns estudos apontam uma temperatura mínima de 300 °C para a obtenção de propriedades físicas razoáveis, elevando essa temperatura para mais de 400 °C em se tratando de recobrimentos óxidos para proteção de substratos (MACKENZIE; BESCHER, 2000).

Considerando uma temperatura de tratamento térmico em torno de 500 °C, deve-se observar que durante a secagem o filme sofre uma contração, originando uma tensão no recobrimento quando existe uma boa aderência ao substrato. Já durante o resfriamento, se a temperatura foi suficiente para aliviar as tensões do filme, o estado final de tensões dependerá dos coeficientes de expansão térmica do substrato e do filme,

podendo gerar fraturas que inviabilizam a aplicação do filme como proteção do substrato (INNOCENZI *et al.*, 1992).

Em termos de porosidade do recobrimento após o tratamento térmico, pesquisas apontam uma maior influência do catalisador empregado no processo de gelação do que do tempo e temperatura do tratamento térmico. Comparando um recobrimento de sílica que recebe um tratamento térmico a 600 °C por 18 horas, pode-se observar uma porosidade de 1,9 % quando o catalisador utilizado é ácido acético enquanto com a utilização de amônia como catalisador a porosidade chega a 68 % (MACKENZIE; BESCHER, 2000).

#### 4.5.4. Óxidos cerâmicos

Recobrimentos em superligas de níquel são uma forma de aumentar sua resistência à oxidação e à corrosão em elevadas temperaturas. A condição ótima de resistência à carburização, dá-se quando é formada uma camada protetora, compacta e aderida, de óxido na superfície do metal. A taxa de oxidação é governada pela camada de óxido, que por sua vez é alterada por difusão no estado sólido de cátions ou ânions. Portanto, o desenvolvimento da resistência à carburização em ligas metálicas, está intimamente ligado ao estudo das propriedades dos diferentes óxidos aplicados ou formados por essas ligas (KOCHMAŃSKA; KUBICKI, 2009; WALLWORK; HED, 1971).

A maioria dos óxidos formados pelos metais de base considerados como possíveis de serem aplicados em condições de altas temperaturas, possuem propriedades insatisfatórias por várias razões, como por exemplo alta volatilidade ( $WO_3$  e  $MO_3$ ), alta difusão aniônica ( $ZrO_2$  e  $TiO_2$ ), alta difusão catiônica ( $FeO$ ,  $NiO$  e  $CoO$ ), baixa temperatura de fusão e baixa energia livre de formação em relação a outros produtos da oxidação dessas ligas. Outros óxidos, como  $CaO$  e  $MgO$ , podem ser excluídos devido sua alta sensibilidade a contaminantes como água e  $CO_2$  (WALLWORK; HED, 1971).

Os óxidos formados por terras raras são impraticáveis por formarem eutéticos de baixo ponto de fusão com os metais de base Fe, Ni e Co, sendo impossível acrescentá-los em proporções suficientes para obter sua oxidação preferencial. Restando então os óxidos  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  e  $Cr_2O_3$ , os dois primeiros conhecidos por suas aplicações em ligas metálicas como camadas passivadoras, enquanto o óxido de cromo é responsável por

resistência a oxidação em ligas metálicas sem revestimento utilizadas em altas temperaturas (KOCHMAŃSKA; KUBICKI, 2009; WALLWORK; HED, 1971).

O  $\text{SiO}_2$  pode ser utilizado como óxido protetor, porém em altas temperaturas sua volatilidade é alterada e pode ocorrer a reação com outros íons metálicos formando óxidos fundidos complexos. O maior problema das camadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , é a falta de aderência em condições cíclicas de temperatura, o que pode ser reduzido com pequenas adições de ítrio. Já o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  fornece resistência à carburização apenas a temperaturas abaixo de  $1050\text{ }^\circ\text{C}$ , acima dessa temperatura, o óxido de cromo é convertido em carburetos não protetores ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ), além de ser suscetível a trincas e descamação durante fluência e choques térmicos. (DAROLIA, 2019; KOCHMAŃSKA; KUBICKI, 2009; WALLWORK; HED, 1971)

Revestimentos do tipo MCrAlY, onde o elemento de base, M, pode ser Ni, Co ou Fe, foram desenvolvidos com essa finalidade. O Cr e o Al, promovem a passivação e o Y (ítrio) ou o Hf (háfnio) são responsáveis por aumentar a aderência dessa camada de óxido. Sendo a composição dependente da proteção requerida, por exemplo, uma cobertura de CoCrAlY com alto nível de Cr e baixo Al, forma  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  na superfície do material e é mais resistente à corrosão em elevadas temperaturas, já uma cobertura de CoNiCrAlY com alto percentual em peso de Al e baixo Cr, forma  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sendo mais efetiva contra a oxidação (DAROLIA, 2019; MEETHAM, 1991).

Existem outros revestimentos aplicados com a finalidade de constituírem uma barreira térmica, esses geralmente possuem um revestimento metálico intermediário usado para reduzir o gradiente de expansão térmica entre o substrato e o revestimento superior. O revestimento superior pode ser um revestimento cerâmico depositado usando a técnica de pulverização térmica por plasma ou a deposição física de vapor por feixe de elétrons (EBPVD, do inglês *electron beam physical vapor deposition*) (THAKARE *et al.*, 2021).

Os materiais geralmente utilizados para desenvolver um revestimento de barreira térmica incluem o NiCoCrAlY, NiCrAlY, NiAl, etc., como material de revestimento intermediário, e YSZ (do inglês, *yttria-stabilized zircônia*), alumina e outras cerâmicas avançadas como material de revestimento superior. Cerâmicos pulverizados termicamente são populares devido à sua alta resistência térmica, resistência elétrica e resistência à oxidação. Os cerâmicos geralmente têm um ponto de fusão muito alto, sendo mais adequados para serem pulverizados por técnicas de pulverização a plasma (THAKARE *et al.*, 2021).

Contudo, o recobrimento com óxidos cerâmicos por intermédio da rota sol-gel em de superligas de níquel sinterizadas a partir de pós elementares, consiste em uma área de estudo ainda pouco explorada pela comunidade acadêmico-científica, representando um uma das formas de aumentar sua resistência a oxidação e a corrosão em elevadas temperaturas, sobretudo à carburização.

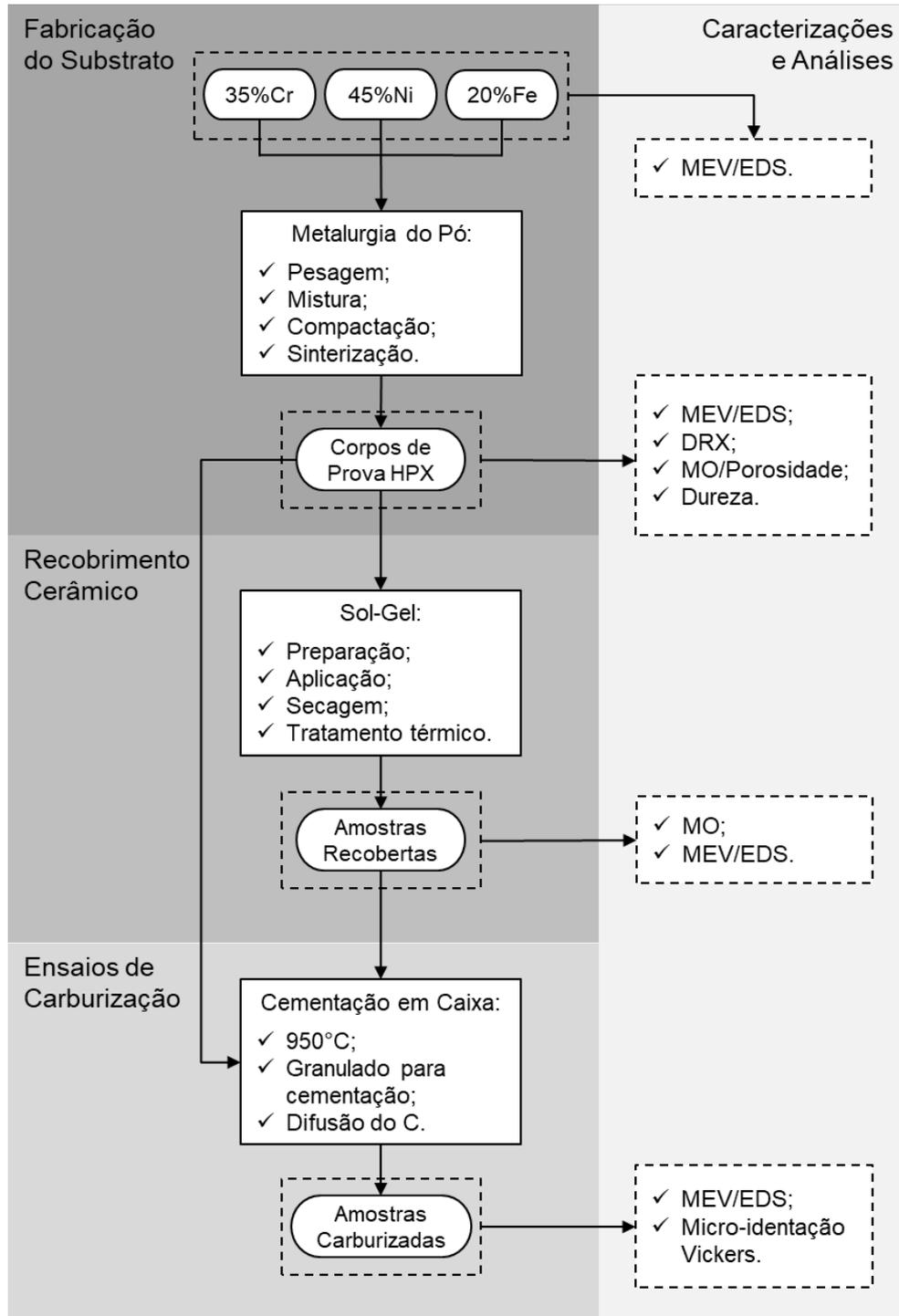
## 5. METODOLOGIA

Aqui foram tratados os métodos experimentais empregados na produção e na análise dos corpos de prova. Para um melhor entendimento, a metodologia foi dividida em quatro etapas, conforme segue:

- ✓ **Fabricação do substrato:** trata-se da produção dos corpos de prova com a composição da superliga HP X por meio de metalurgia do pó convencional, pelo processo de sinterização de pós elementares, utilizando pós de cromo, níquel e ferro, misturados, compactados e posteriormente sinterizados em atmosfera inerte;
- ✓ **Recobrimento cerâmico:** nesta etapa os corpos de prova foram recobertos pelos filmes dos óxidos cerâmicos selecionados para estudo, preparados pela rota sol-gel e aplicados no substrato pela técnica de rotação (*spin-coating* estático), com 2, 4 e 6 camadas de aplicação. Passando por processos posteriores de secagem e tratamento térmico para adesão e densificação/cristalização dos filmes;
- ✓ **Ensaio de carburização:** com o intuito de avaliar o desempenho dos filmes de acordo com o número de camadas de recobrimento, os mesmos passaram por um tratamento térmico de cementação em caixa que serviu para simular a atmosfera rica em carbono encontrada no interior das serpentinas de fornos de pirólise de hidrocarbonetos. Para então avaliar a difusão do carbono da superfície para o interior dos corpos de prova;
- ✓ **Caracterizações e análises:** esta etapa ocorreu simultaneamente com as demais. Os pós elementares foram caracterizados quanto a morfologia e composição; os corpos de prova sinterizados foram analisados quanto a sua microestrutura, difusão dos elementos constituintes, porosidade e dureza; os recobrimentos cerâmicos foram caracterizados quanto a sua distribuição, composição química e morfologia; bem como os corpos de prova após os ensaios de carburização foram analisados novamente para comparação dos resultados. As avaliações e comparações de parâmetros foram analisadas estatisticamente, por meio de gráficos, regressões e análises de variância, de acordo com a aplicabilidade.

Para transmitir uma visão global e resumida dos processos e análises relacionados com cada uma das etapas descritas anteriormente, foi desenvolvida a Figura 7, que traz um esquema da metodologia experimental.

Figura 7 – Metodologia experimental.



Fonte: próprio autor.

### 5.1. Fabricação do substrato

Foram produzidos corpos de prova via metalurgia do pó convencional com a composição da superliga de níquel HP X, que possui 35 % de Cr, 45 % de Ni e 20 % de Fe, em percentual de peso, com adição de 1,5 % em peso de estearato de zinco como lubrificante. Para tanto, foram empregados pós elementares, Figura 8, devido ao seu menor custo comparado aos pós pré-ligados.

Figura 8 – Pós elementares de Cr, Ni e Fe.



Fonte: próprio autor.

Os pós de Ni e Fe foram obtidos por meio de doação do fabricante e o pó de Cr cedido pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PPMec, da Universidade Federal do Rio Grande – FURG. Deve-se observar, que devido à grande diferença de granulometria do pó de Cr, o mesmo foi peneirado em malha de 200 *mesh*, visando uma maior densificação do compactado. Na Tabela 1, encontram-se os fabricantes e as propriedades de interesse dos pós utilizados.

Tabela 1 - Propriedades dos pós elementares de Cr, Ni e Fe.

	Cr	Ni	Fe
Fornecedor	CITRA do Brasil Comércio Internacional Ltda.	Multicel Pigmentos Indústria e Comércio Ltda.	Multicel Pigmentos Indústria e Comércio Ltda.
Teor Mínimo	99 %	99,50 %	98,50 %
Granulometria	< 300 $\mu\text{m}$	> 5 $\mu\text{m}$ e < 8 $\mu\text{m}$	< 44 $\mu\text{m}$
Granulometria após Peneiramento	< 75 $\mu\text{m}$	-	-
Densidade Teórica	7,18 g/cm <sup>3</sup>	8,91 g/cm <sup>3</sup>	7,86 g/cm <sup>3</sup>
Densidade Média Aparente	2,5 g/cm <sup>3</sup>	1,9 g/cm <sup>3</sup>	2,1 g/cm <sup>3</sup>

Fonte: próprio autor.

Então, após peneiramento do Cr, os pós foram pesados nas proporções indicadas com a balança analítica marca MARTE, da fabricante SHIMADZU, modelo AY-220 com capacidade máxima de 220 g, mínima de 0,01 g, erro de 0,001 g e desvio padrão de 0,0001 g, do PPMec/FURG. Em seguida, foram misturados por um misturador tipo “Y” conectado a um motor elétrico, por 50 min a 45 rpm para homogeneização da liga, conforme Figura 9.

Figura 9 – Misturador tipo “Y”.



Fonte: próprio autor.

Após homogeneização, a mistura foi pesada em porções de 7 g, adequadas ao tamanho da matriz de compactação. A compactação foi realizada em prensa hidráulica manual de 40 ton com matriz uniaxial de duplo efeito (Figura 10), segundo a norma ASTM B925-15 seção 7. Os corpos de prova possuem formato cilíndrico, com 13,5 mm de diâmetro e alturas em torno de 7 mm de acordo com a pressão de compactação empregada. A etapa de compactação foi realizada na Oficina Tecnológica da Universidade FEEVALE, em Novo Hamburgo/RS.

Figura 10 – Prensa hidráulica.



Fonte: próprio autor.

Inicialmente, foram produzidos corpos de prova em tréplica, compactados desde 200 MPa até 1200 MPa, com incrementos de 200 MPa. Estes seis níveis de pressão foram utilizados para avaliar estatisticamente a influência da pressão de compactação na porosidade resultante da liga metálica, além de permitir a confecção da curva de compressibilidade do material. O limite de 1200 MPa, apesar de próximo do limite de resistência da matriz de compactação e acima do limite de 1000 MPa geralmente encontrado na literatura, foi empregado em função da densificação da superliga de níquel apresentar um retorno elástico, verificado experimentalmente entre 600 e 800 MPa, apresentado uma densificação negativa desde então.

Estes 18 corpos de prova, após compactados conforme descrito no parágrafo anterior, foram sinterizados em forno contínuo nas instalações da empresa Brutt Brasil LTDA, em Cachoeirinha/RS, Figura 11. A sinterização foi realizada a 1140 °C com atmosfera de nitrogênio.

Figura 11 – Forno de sinterização contínuo.



Fonte: próprio autor.

Após definida a pressão compactação padrão, levando em conta a porosidade resultante e o maquinário disponível, foram fabricados outros 32 corpos de prova para seguimento do trabalho, testes de parâmetros e recobrimentos com diferentes óxidos cerâmicos. Essa segunda batelada foi realizada em forno contínuo da empresa ARM Sinter, em Sapucaia do Sul/RS, com temperatura de 1085 °C e atmosfera de nitrogênio.

As temperaturas de sinterização utilizadas foram estipuladas dentro de uma margem recomendada pela literatura e de acordo com os processos rotineiros das

indústrias onde foram realizadas, de forma a atender as necessidades da pesquisa e não impactar na produção das empresas parceiras. Um estudo recente concluiu que uma superliga de níquel de boa qualidade, com microestrutura homogênea grão refinado, pode ser obtida com uma temperatura de sinterização de 1140 °C (LEI *et al.*, 2020). Considerando algumas propriedades como dureza, tenacidade, ductilidade, porosidade e principalmente resistência mecânica, no geral a temperatura de sinterização deve estar entre 60% e 80% da temperatura de fusão. Para soluções sólidas de metais puros a temperatura de sinterização é de 2/3 à 3/4 da temperatura de fusão do elemento principal, o que para o níquel corresponde a faixa entre 970 e 1090 °C (LIU; CHEN, 2014).

### 5.1.1. Caracterizações e análises

De posse dos pós elementares de Cr, Ni e Fe, foram analisadas, inicialmente, a granulação e a morfologia dos pós por intermédio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises de MEV foram realizadas, antes do peneiramento do Cr, por meio do microscópio eletrônico de varredura SSX-550 Superscan – Shimadzu Scientific Instruments do Laboratório de Nanotecnologia Novonano – CDTec/UFPel e, após peneiramento no MEV/EDS JEOL JSM - 6610LV do Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul – CEME SUL/FURG.

Também foi mapeada a distribuição dos elementos constituintes na matriz dos corpos de prova já sinterizados, mediante espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplada a microscopia eletrônica de varredura. Além de análise de DRX, para comparação das fases formadas. As análises de MEV/EDS e DRX foram realizadas por meio do microscópio eletrônico de varredura MEV/EDS JEOL JSM - 6610LV e do difratômetro de raios X Bruker D8 Advance, respectivamente, localizados no Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul – CEME SUL/FURG.

Para comparação da microestrutura do sinterizado, uma amostra do material empregado em fornos de pirólise de hidrocarbonetos foi cedida por uma empresa do Polo Petroquímico de Triunfo/RS. Inicialmente foi investigada a sua composição mediante análise de espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX) por espectroscopia de energia dispersiva (EDX), realizada no Laboratório de Nanotecnologia Novonano – CDTec/UFPel. O equipamento utilizado foi EDX-720 – Shimadzu Scientific Instruments, contendo tubo de ródio e detector refrigerado com nitrogênio líquido. Em

seguida, foram captadas imagens por microscopia óptica, no microscópio óptico de luz refletida Olympus GX 51S do PPMec/FURG.

Realizada a compactação dos pós e a sinterização do compactado verde, a determinação da porosidade foi realizada de três maneiras diferentes: (i) por meio da densidade geométrica aparente devido a simplicidade de forma dos corpos de prova; (ii) via *software* de processamento de imagens, ImageJ, por intermédio de microscopia óptica; e (iii) por Análise de Adsorção de Nitrogênio – BET.

Para determinação da porosidade geométrica, primeiramente foi realizado o cálculo da densidade teórica da mistura, com base nos dados da Tabela 1 e com a aplicação da regra inversa das misturas, exposta na Equação 1.

$$\frac{1}{\rho_t} = \sum_i^N \frac{w_i}{\rho_i} \quad (1)$$

Onde:  $\rho_t$  é a densidade teórica da mistura ( $\text{g/cm}^3$ ); N é o número de elementos na mistura;  $w_i$  é a fração de peso do componente i; e  $\rho_i$  a densidade teórica do elemento i.

Ainda para o cálculo da densidade geométrica, cada corpo de prova foi pesado e medido antes e depois da sinterização. Para pesagem foi utilizada a balança analítica marca Adventurer, da fabricante OHAUS, modelo ARC 120 com capacidade máxima de 3100 g, mínima de 0,5 g, erro de 0,1 g e desvio padrão de 0,01 g e, para as medições de dimensões o micrômetro externo da marca Mitutoyo, com capacidade 0-25 mm, resolução de 0,001 mm e exatidão de  $\pm 0,002$  mm, ambos da Oficina Tecnológica/FEEVALE.

As medições realizadas antes e após a sinterização foram utilizadas para o cálculo da densidade verde e da densidade do sinterizado empregadas, respectivamente, para confeccionar a curva de compressibilidade e calcular a porosidade resultante de acordo com cada pressão de compactação. A porosidade foi obtida por meio da Equação 2.

$$P \% = \left( 1 - \frac{\rho_s}{\rho_t} \right) \times 100 \quad (2)$$

Onde: P% é o percentual de porosidade;  $\rho_s$  é a densidade do sinterizado ( $\text{g/cm}^3$ ); e  $\rho_t$  é a densidade teórica da mistura ( $\text{g/cm}^3$ ).

Para determinação da porosidade superficial via *software* de processamento de imagens, os corpos de prova já sinterizados, após procedimento padrão de preparação metalográfica, tiveram imagens capturadas via microscopia óptica, por meio do microscópio óptico de luz refletida Olympus GX 51S do PPMec/FURG, para observação da micrografia e posterior análise de imagens.

A determinação da porosidade por Análise de Adsorção de Nitrogênio – BET, foi realizada no equipamento Analisador de Área Superficial Gemini VII 2390A – Micromeritics do Centro Integrado de Análises da Universidade Federal do Rio Grande - CIA/FURG. Para isso foi necessário usinar os corpos de prova para adequar as dimensões à célula de análise.

Finalmente, foram realizadas medições de dureza, a fim de caracterizar mecanicamente os corpos de prova e observar a relação entre pressão de compactação e dureza resultante no sinterizado, posteriormente avaliada mediante análise de variância. Para tal, foi empregado o Durômetro Arms Find modelo HBRV – 900L V2 da Oficina Tecnológica/FEEVALE, Figura 12. Devido às características de uma amostra sinterizada, optou-se por realizar o teste de dureza na escala Rockwell B para se obter a dureza média em uma região mais representativa da amostra como um todo, que abrangesse matriz, inclusões, segregações e/ou poros em uma única indentação.

Figura 12 – Durômetro digital.



Fonte: próprio autor.

A avaliação da porosidade de acordo com a pressão de compactação, assim como a dureza, foi realizada por análise de variância de um fator (ANOVA) e, a correlação da pressão de compactação com a densidade relativa por regressão simples. Os métodos de determinação da porosidade foram comparados pelo coeficiente de correlação de Pearson. Para todos os testes foi empregado um nível de significância de 0,05, utilizando os programas estatísticos Statgraphics Centurion 18® (Statgraphics Technologies Inc., The Plains, VA, EUA) e SigmaPlot 12.0® (Systat Software Inc., San Jose, CA, EUA).

## 5.2. Recobrimento cerâmico

Após definidos os parâmetros ótimos de fabricação do substrato e produzidos novos corpos de prova com as propriedades requeridas, iniciaram-se as investigações sobre possíveis candidatos de óxidos cerâmicos a serem produzidos pela rota sol-gel, bem como os testes de parâmetros de aplicação pelo método de *spin-coating* estático.

Os óxidos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  foram selecionados de acordo com sua disponibilidade e aplicabilidade, levando em conta propriedades como estabilidade química e térmica em elevadas temperaturas e coeficientes de expansão e dilatação térmica próximos ao do substrato, visando o objetivo de formar uma barreira protetora contra a difusão de carbono e minimizar avanço do fenômeno de carburização para o interior da liga metálica.

As soluções de cada um dos óxidos estudados foram preparadas por intermédio dos reagentes disponíveis no Laboratório de Síntese e Processamento Térmico (Campus Anglo) e no Laboratório de Síntese Prof. Dr. Elson Longo (Campus Capão do Leão), ambos do grupo de Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica – CCAF da Universidade Federal de Pelotas – UFPel.

A seguir tem-se o resumo das rotas empregadas na obtenção do sol dos óxidos objetos de estudo:

- ✓  **$\text{Al}_2\text{O}_3$  – Alumina:** o processo de síntese foi composto por duas partes, denominas solução 1 e solução 2. A solução 1 consistiu em 1,34 M de tri-sec-butil-alumina em álcool isopropílico e submetidos a agitação magnética por 1 hora. Após, foi acrescentado 1,34 M de etil-aceto-acetato e, novamente, submetido a agitação magnética por mais 3 horas. A solução 2 foi obtida com 5,36 M de água destilada

em álcool isopropílico e, submetida a agitação magnética por 15 minutos. A finalização da síntese ocorreu, quando gotejou-se a solução 2 na solução 1, mantida em constante agitação, então a solução final foi agitada por 1 hora, todo esse processo foi realizado em temperatura ambiente (TADANAGA; KATATA; MINAMI,1997).

- ✓ **MgO – Óxido de magnésio:** a solução foi preparada utilizando 0,05 mol de nitrato de magnésio tetra hidratado ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) como precursor, que foi dissolvido em 100 ml de etanol absoluto ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ), mantendo a razão de 0,5 mol por litro. Adicionou-se ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), como estabilizador, até a solução atingir 5 de pH. A solução foi em seguida para banho ultrassônico a 50 °C por 20 minutos e depois agitada a 80 °C durante 3 horas. Por fim, passou pelo processo de envelhecimento por 24 horas em temperatura ambiente (AOUATI *et al.*,2021).
- ✓ **Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Pentóxido de nióbio:** seguindo a metodologia proposta por ÜCKER (2021), com ajustes nas concentrações para obter uma solução precursora ideal para o presente estudo, inicialmente, 5 g de pentacloreto de nióbio ( $\text{NbCl}_5$ ) foram dissolvidos em 96 ml de etanol e vigorosamente agitados com uma barra magnética por 10 minutos à temperatura ambiente, resultando em uma solução clara de coloração amarelo pálido. Após essa etapa, uma adição de 0,6 ml de água destilada foi introduzida à solução, a qual passou por um processo de agitação por 240 minutos (ÜCKER *et al.*,2021).
- ✓ **SnO<sub>2</sub> – Dióxido de estanho:** o sol foi obtido dissolvendo 10,12 g (0.0067 mol) de cloreto de estanho di hidratado ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) em 100 ml de etanol absoluto. Foi agitado em recipiente fechado a 80 °C por 2 horas e depois resfriado até a temperatura ambiente. Em seguida a solução foi envelhecida em temperatura ambiente por 24 horas (GU *et al.*, 2000).
- ✓ **TiO<sub>2</sub> – Dióxido de titânio:** a rota consistiu em preparar 5 ml de solução de diisopropóxido bis (acetilacetanato) de titânio diluído em álcool isopropílico, em concentração de 0,30 M. Para isso foram misturados em constante agitação 0,732 ml de soluto e 4,268 ml de solvente, assim que homogeneizada a solução foi aplicada (CUCATTI *et al.*, 2023).

- ✓ **ZnO – Óxido de zinco:** a solução foi preparada dissolvendo 1 g de acetato de zinco ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) em 10 ml etanol absoluto. Com a solução em agitação, foi adicionado hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) solubilizando todo o acetato de zinco no etanol até atingir pH 10. Então, a solução foi filtrada para produzir uma solução límpida e homogênea pronta para uso (SMIRNOV; BABAN; RUSU, 2010).

Antes do processo de recobrimento, todos os corpos de prova passaram por preparação metalográfica, sequência de lixas e polimento, a fim de garantir um bom espalhamento da solução durante a aplicação do recobrimento por *spin-coating*.

O procedimento de recobrimento foi realizado por meio do *spin-coater* marca Laurell modelo WS-650MZ-23NPPB, localizado no Laboratório de Filmes Finos e Células Solares do campus Capão do Leão – CCAF/UFPel, que se encontra na Figura 13. Para todos os recobrimentos foram empregados os seguintes parâmetros de deposição pelo método de *spin-coating* estático: (i) volume da solução: 100  $\mu\text{l}$  por camada/aplicação; (ii) rotação: 3000 rpm; e (iii) tempo de aplicação: 30 s.

Figura 13 – *Spin-coater*.



Fonte: próprio autor.

Foram produzidos 3 corpos de prova de cada óxido, variando a quantidade de aplicações em 2, 4 e 6 camadas, com realização de secagem entre aplicações. Permitindo assim, não só a comparação entre os diferentes óxidos, mas também da quantidade de camadas por óxido estudado. Na Tabela 2, encontra-se um resumo dos parâmetros de secagem e de tratamentos térmicos, além da condição de umidade relativa durante o processo de aplicação de cada óxido.

Tabela 2 – Parâmetros de secagem e tratamento térmico.

Óxido Cerâmico	Secagem		Tratamento Térmico			Umidade Relativa
	Tempo	Temperatura	Tempo	Temperatura	Fonte	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20 min	120 °C	10 min	400 °C	TADANAGA; KATATA; MINAMI,1997	46 %
MgO	10 min	120 °C	60 min	500 °C	CALINESCU <i>et al.</i> , 2022	35 %
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10 min	100 °C	120 min	500 °C	LAZAROVA <i>et al.</i> , 2023	39 %
SnO <sub>2</sub>	10 min	100 °C	60 min	180 °C	DALAPATI <i>et al.</i> , 2021	45 %
TiO <sub>2</sub>	10 min	100 °C	30 min	500 °C	CUCATTI <i>et al.</i> , 2023	39 %
ZnO	10 min	100 °C	60 min	500 °C	SMIRNOV; BABAN; RUSU, 2010	38 %

Fonte: próprio autor.

### 5.2.1. Caracterizações e análises

Microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura foram empregadas para observação inicial da superfície dos recobrimentos, avaliando a integridade e homogeneidade dos filmes depositados. Para tal, foram utilizados o microscópio óptico de luz refletida Olympus GX 51S do PPMec/FURG e o microscópio eletrônico de varredura MEV/EDS JEOL JSM - 6610LV do CEME SUL/FURG.

Ainda no microscópio eletrônico de varredura, foram coletadas imagens de elétrons secundários (SEI, do inglês *secondary electron image*) e de elétrons retroespalhados (BEC, do inglês *backscattered electron composition*). As imagens de elétrons secundários, são produzidas quando o feixe de elétrons primário (baixa energia) atinge átomos na superfície da amostra, elas fornecem detalhes da topografia, como morfologia da superfície, microestruturas, rachaduras, limites de grãos e contaminantes superficiais. Já as imagens obtidas por elétrons retroespalhados, elétrons de energia mais alta, fornecem contraste com base no número atômico dos elementos presentes na amostra permitindo destacar diferenças de composição química na amostra.

Seguindo com a caracterização dos recobrimentos, foram realizadas análises de composição química na superfície recoberta das amostras, por intermédio de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), para isso foram feitos mapeamentos das superfícies para observar a continuidade dos recobrimentos cerâmicos aplicados. Além

disso, em pontos específicos das superfícies das amostras, foram realizadas análises por sonda EDS, para verificar a presença dos óxidos estudados mesmo em possíveis descontinuidades e trincas dos recobrimentos.

### 5.3. Ensaio de carburização

Os corpos de prova com e sem recobrimento cerâmico sofreram três ciclos de tratamento térmico de cementação, no forno elétrico resistivo tipo mufla Pyro Pextroterm Ultra, com temperatura máxima de 1200 °C, Figura 14, nas instalações do PPMec/FURG, com o objetivo de simular a atmosfera rica em carbono encontrada no interior das serpentinas de fornos de pirólise de hidrocarbonetos.

Figura 14 – Forno Pyro Pextroterm Ultra.



Fonte: próprio autor.

Para tanto, os corpos de prova foram colocados em uma caixa metálica e cobertos com granulado sólido para cementação em caixa Durferrit do Brasil KG 6.2. Para garantir que a atmosfera carburizante tivesse contato apenas com a superfície recoberta das amostras, porcas de aço tiveram seu interior usinado com o mesmo diâmetro das amostras (Figura 15), promovendo assim a proteção das laterais por contato direto conforme citado no material técnico do fabricante do granulado, que encontra-se no Anexo A.

Figura 15 – Amostras para cementação.



Fonte: próprio autor.

Então a caixa de cementação foi tampada e levada ao forno por 6 horas a 950 °C, este tratamento foi repetido durante 3 dias consecutivos. A temperatura do tratamento foi definida de acordo com o já citado material técnico fornecido pelo fabricante (Anexo A), assim como o tempo total de tratamento, que precisou ser fracionado devido à normas internas do Laboratório de Metalurgia PPMec/FURG.

Este método de ensaio de carburização possui a vantagem de simular as condições encontradas na prática, com a utilização de equipamentos relativamente simples. Por meio do granulado para cementação, fonte rica em carbono, colocado no interior da caixa e a elevada temperatura de ensaio, os corpos de prova sofrem com a difusão do carbono, sendo este teste ideal para a avaliação e classificação dos recobrimentos das amostras quanto ao fenômeno de carburização.

### **5.3.1. Caracterizações e análises**

Ao final do ensaio de carburização, todos os corpos de prova foram seccionados longitudinalmente e passaram por procedimento padrão de preparação metalográfica para avaliação do perfil de difusão do carbono no interior do substrato. Inicialmente, a presença do carbono, a partir da superfície recoberta das amostras, foi investigada por intermédio de sonda e mapeamento EDS no microscópio eletrônico de varredura MEV/EDS JEOL JSM - 6610LV do CEME SUL/FURG.

Medições de dureza pelo método de micro-indentação Vickers, foram utilizadas para comparação das amostras carburizadas, pois o ingresso do carbono causa elevação da dureza em ligas metálicas. As medições foram realizadas em seções transversais dos corpos de prova, visando avaliar o ingresso do carbono desde a superfície recoberta, procurando regiões da matriz do sinterizado afastadas de descontinuidades e de poros. Os procedimentos foram realizados de acordo com a ASTM E384-17 sobre a realização de testes de dureza e a ASTM B933-16 de testes de micro-indentação em componentes produzidos por metalurgia do pó.

Foram executadas 10 medições para a geração de cada perfil de dureza, sendo realizadas três medições de perfil de dureza em cada amostra e calculada a média de acordo com a distância de cada ponto à superfície do recobrimento. As medições foram realizadas com um espaçamento de 25  $\mu\text{m}$  uma da outra (2,5 vezes a medida da diagonal impressa nos testes de carga), por 10 segundos e com uma carga de 0,01 gf, por meio do equipamento Micro Hardness Tester de marca SHIMADZU modelo HMV-2T, localizado no PPMec/FURG, Figura 16.

Figura 16 – Microdurômetro.



Fonte: próprio autor.

Após executadas as análises, os resultados de carburização de acordo com os óxidos estudados foram comparados estatisticamente por análise de variância não paramétrica. Para todos os testes foi empregado um nível de significância de 0,05, utilizando os programas estatísticos Statgraphics Centurion 18® (Statgraphics Technologies Inc., The Plains, VA, EUA) e SigmaPlot 12.0® (Systat Software Inc., San Jose, CA, EUA).

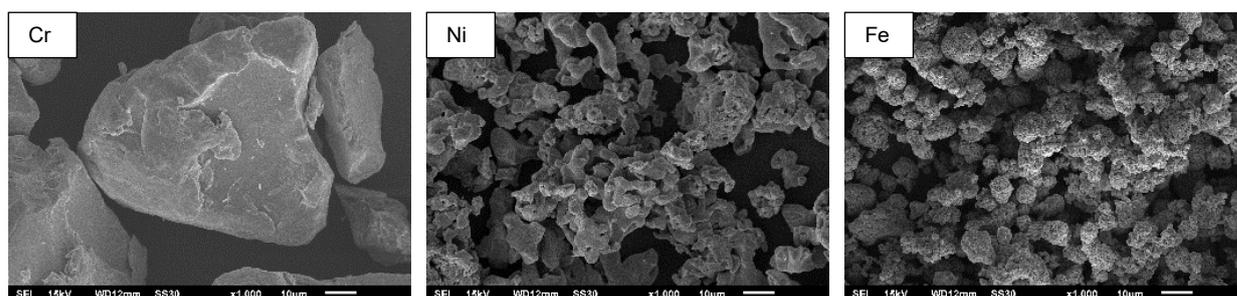
## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir estão apresentados e discutidos os resultados obtidos de acordo com os métodos e as análises descritas no capítulo anterior.

### 6.1. MEV dos pós elementares

A fim de observar a morfologia e verificar a granulometria, conseqüentemente a necessidade de peneiramento do pó de Cr, foram realizadas imagens dos pós por microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 1000 vezes. Na Figura 17, é possível verificar uma morfologia poligonal do pó de Cr, irregular do Ni e esponjosa do Fe. Já quanto à granulometria fica evidente a discrepância de tamanho de grão do Cr se comparado aos demais, conforme já exposto na Tabela 1.

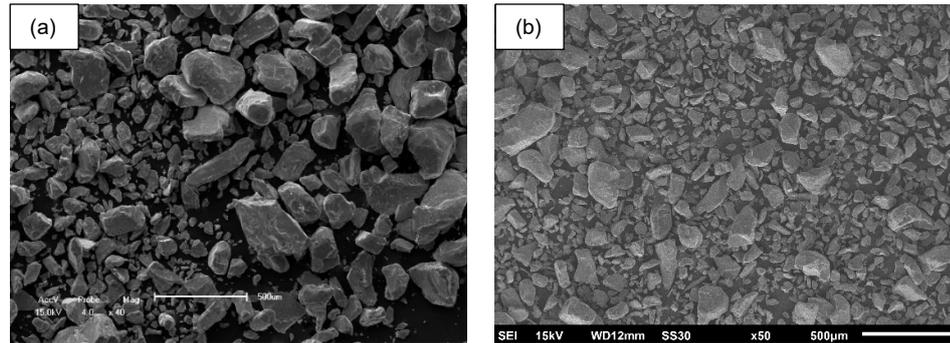
Figura 17 – MEV dos pós elementares de Cr, Ni e Fe.



Fonte: próprio autor.

Apesar de pós de granulometria diferentes poderem causar um aumento da densificação do compactado verde, essa diferença de tamanho não deve ser tão acentuada. Por esse motivo o pó de Cr foi peneirado até 200 *mesh*. Na Figura 18, é possível verificar a redução na granulometria do Cr antes (magnificação 40x e granulometria <300 µm) e após (magnificação 50x e granulometria <75 µm) peneiramento.

Figura 18 – MEV do pó de Cr: (a) antes e (b) após peneiramento.

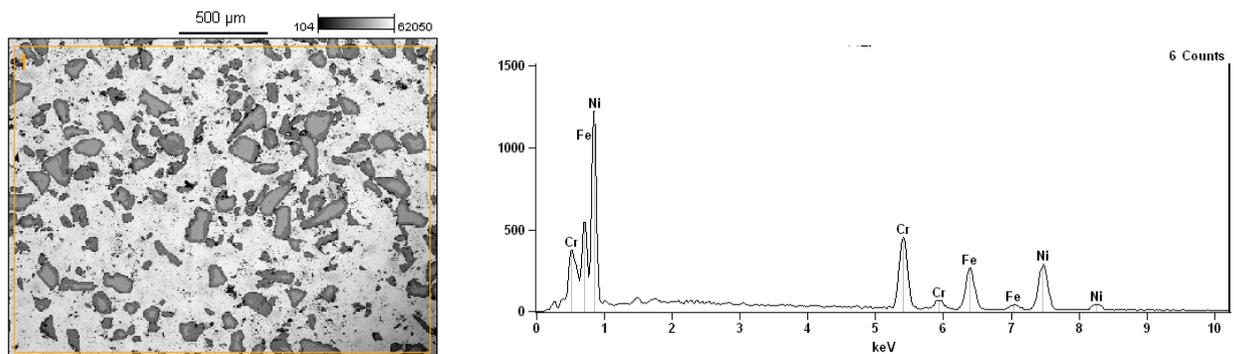


Fonte: próprio autor.

## 6.2. MEV das amostras sinterizadas

Após a sinterização, foram coletadas imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e observadas a composição química e a distribuição dos pós elementares, de acordo com a pressão de compactação, mediante espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Como a morfologia não é alterada significativamente pela pressão de compactação, na Figura 19 têm-se apenas a imagem da amostra compactada a 200 MPa, representativa das demais que encontram-se no Apêndice A.

Figura 19 – EDS do sinterizado compactado com 200 MPa.



Fonte: próprio autor.

Como esperado, a composição química está coerente com a composição da superliga de níquel HP X (35 % de Cr, 45% de Ni e 20 % de Fe), com variações de acordo com a região analisada, que pode conter mais ou menos cromo isolado. Os percentuais de Cr, Ni e Fe de acordo com a pressão de compactação, foram reunidos na Tabela 3.

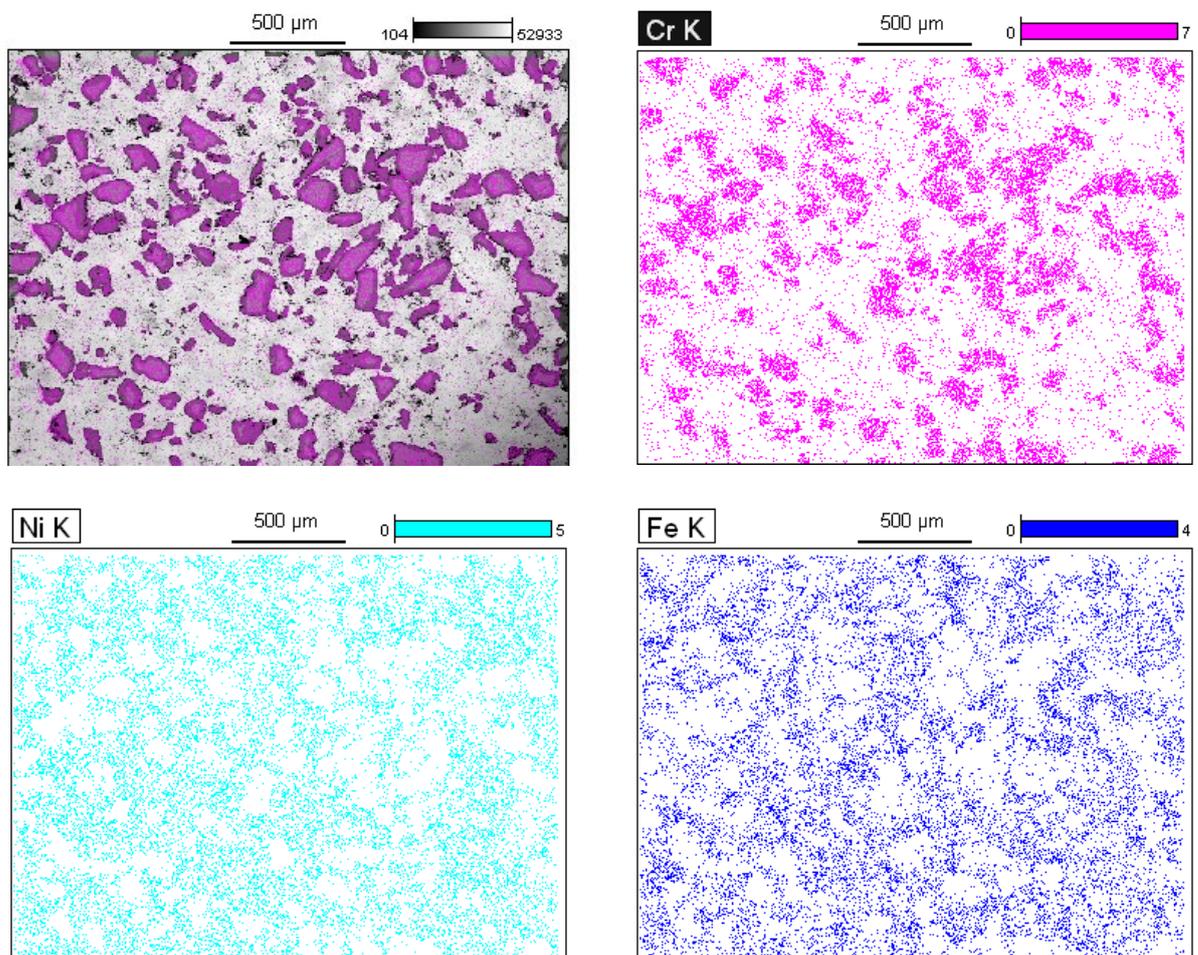
Tabela 3 – Composição química das amostras sinterizadas.

Pressão de Compactação (MPa)	Elemento (%)		
	Cr	Ni	Fe
200	26,95	48,13	24,92
400	40,57	40,56	18,87
600	43,4	39,17	17,43
800	24,64	52,7	21,81
1000	46,05	35,79	18,16
1200	20,00	54,49	25,51
<b>Média</b>	<b>33,60</b>	<b>45,14</b>	<b>21,12</b>

Fonte: próprio autor.

Em seguida foram confeccionados mapas de EDS dos elementos de interesse, para verificar a distribuição desses elementos na matriz. Assim como na Figura 19, apenas o mapa representativo da amostra de 200 MPa será exibido na Figura 20. Os demais mapas encontram-se no Apêndice B.

Figura 20 – Mapa de EDS do sinterizado compactado com 200 MPa.



Fonte: próprio autor.

Nas imagens acima é possível observar a microestrutura padrão das superligas de níquel da classe HP, uma matriz de Ni com Fe bem difundido e a formação de “ilhas” de Cr, devido sua baixa difusibilidade e a formação de aglomerados, protegidos por uma fina camada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ainda durante a etapa de mistura dos pós.

Com o objetivo de verificar a morfologia do material obtido por metalurgia do pó convencional, procurou-se comparar com o material comercial empregado em fornos de pirólise de hidrocarbonetos. A amostra cedida por uma empresa do Polo Petroquímico de Triunfo/RS não possuía identificação, por esse motivo foi realizada uma análise de espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX-EDX), o resultado encontra-se na Tabela 4.

Tabela 4 – Composição química do material fundido.

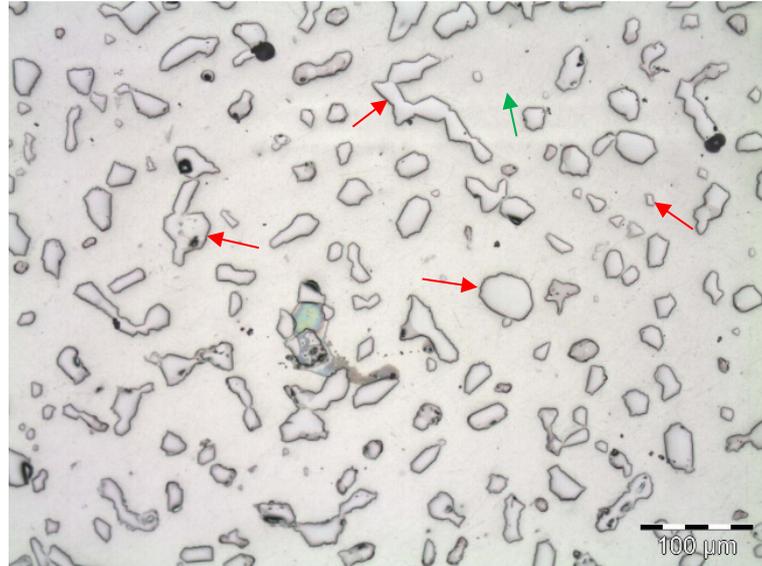
<b>Elemento</b>	<b>Percentual</b>
Ni	43,818
Cr	37,848
Fe	15,004
Si	1,404
Nb	1,068
Outros	0,857

Fonte: próprio autor.

Observando os resultados de FRX-EDX, pode-se afirmar que trata-se de uma superliga de níquel da classe HP X, com uma pequena redução no teor de Fe devido ao acréscimo de elementos de liga, que podem variar de acordo com o fabricante devido à estes materiais não serem regidos por uma norma específica.

Após identificação da composição, a amostra passou pelo procedimento padrão de preparação metalográfica para captação de imagens via microscópio óptico, como pode ser visto na Figura 21.

Figura 21 – MO da superliga de níquel HP fundida.



Fonte: próprio autor.

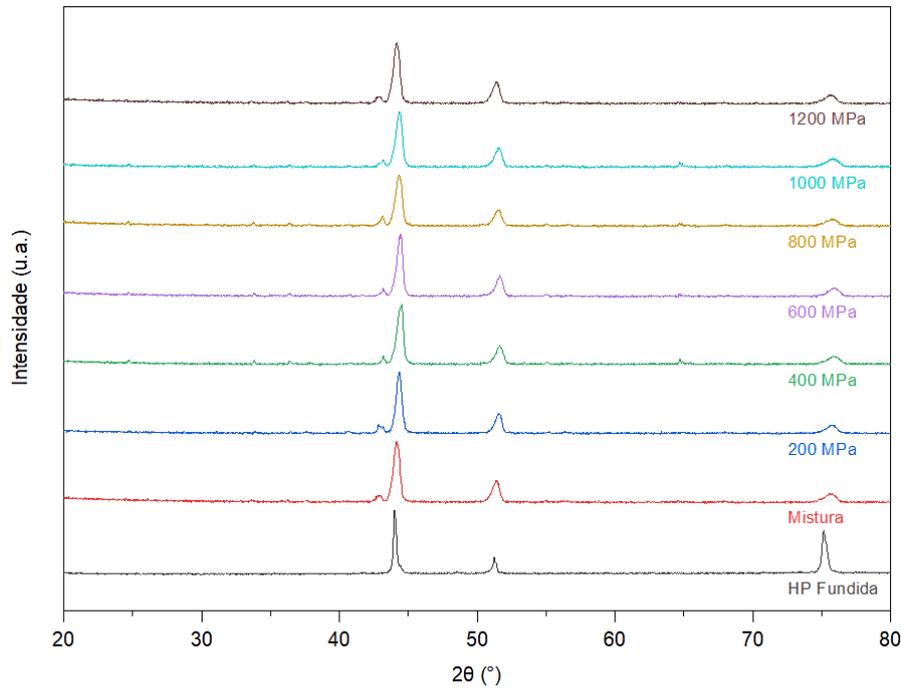
Na figura 21, está indicada a matriz, seta verde, com os elementos Ni, Cr e Fe bem difundidos e, em coloração mais clara as regiões ricas em Cr. Observando essas regiões, conforme destacado pelas setas vermelhas, observa-se uma morfologia irregular quanto ao tamanho e à forma, o que sugere morfologicamente a formação de “ilhas” de Cr, já que os intermetálicos geralmente têm uma distribuição mais regular e podem formar padrões específicos, como placas, partículas ou aglomerados, dependendo dos outros elementos presentes na liga.

Então, se comparadas apenas morfologicamente, a superliga HP sinterizada e a fundida por centrifugação, observa-se apenas que o material comercializado possui distribuição mais regular das regiões ricas em Cr, indicando que os parâmetros de seleção da granulometria e de mistura dos pós ainda podem ser otimizados.

### 6.3. DRX das amostras sinterizadas

Difratogramas da superliga HP fundida, da mistura dos pós e das amostras sinterizadas nas diferentes pressões de estudo, foram comparados por meio da Figura 22 para observação da cristalinidade dessas amostras.

Figura 22 – Difratomogramas dos sinterizados e do material fundido.



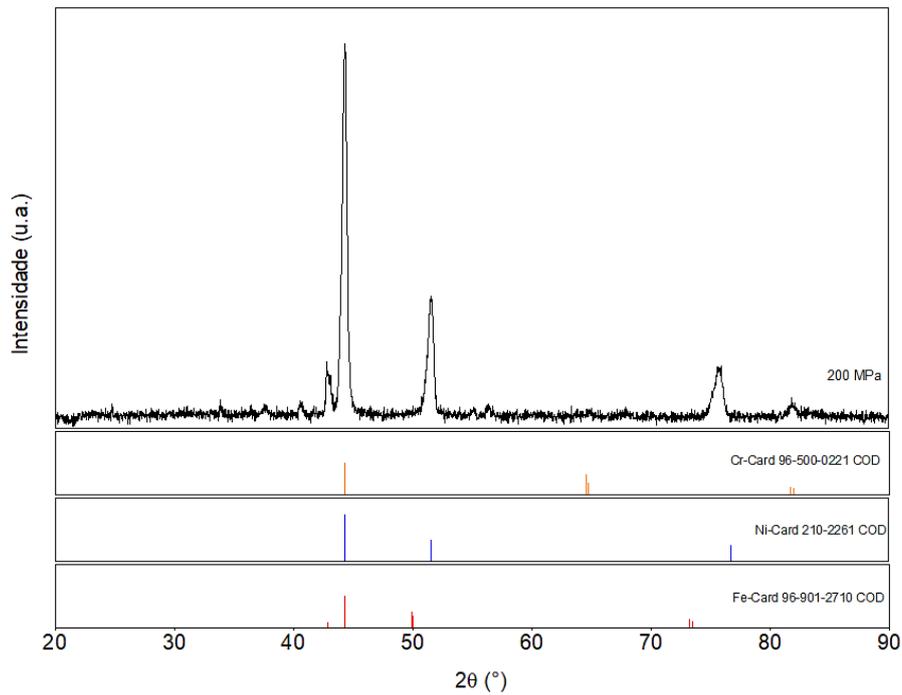
Fonte: próprio autor.

A homogeneidade nos difratogramas de raios X das amostras, apesar das diferentes pressões de compactação aplicadas, sugere uma notável estabilidade cristalina sob as condições experimentais utilizadas. Este resultado implica que as variações nas pressões de compactação não foram suficientes para induzir alterações discerníveis na estrutura cristalina do material. Além disso, pequenas variações podem não ser facilmente identificadas por DRX, o que pode ter contribuído para a uniformidade dos difratogramas.

Seguindo a análise dos dados de DRX, após comparação entre as amostras, buscou-se a identificação das fichas cristalográficas correspondentes aos picos de Bragg.

Na Figura 23, pode-se observar o difratograma da amostra compactada em 200 MPa e as correspondentes fichas cristalográficas de acordo com o banco de dados COD (*Crystallography Open Database*).

Figura 23 – Difratoograma do sinterizado compactado com 200 MPa.



Fonte: próprio autor.

Para melhor visualização, devido à similaridade dos difratogramas, apenas o difratograma da amostra compactada em 200 MPa foi apresentado junto às fichas cristalográficas. Observa-se nas fichas cristalográficas do Cr, Ni e Fe que existe uma sobreposição de picos de intensidade exatamente em  $44,32^\circ$  tornando impraticável a identificação dos percentuais de cada elemento na composição da liga, porém, fica clara a coincidência dos picos das amostras com as fichas cristalográficas selecionadas, indicando a formação da superliga de níquel HP X por meio da técnica de produção por metalurgia do pó convencional.

#### 6.4. Cálculos de densidades

Com base nos dados dos fornecedores dos pós elementares, constantes na Tabela 1, e com a aplicação da Equação 1 (regra inversa das misturas), foi possível calcular a densidade teórica da mistura, conforme Tabela 5.

Tabela 5 – Densidade teórica da mistura.

Elemento	Fração em Peso	Densidade Teórica (g/cm <sup>3</sup> )
Ni	0,45	8,91
Cr	0,35	7,18
Fe	0,20	7,86
<b>Densidade Teórica da Mistura (g/cm<sup>3</sup>)</b>		<b>8,02</b>

Fonte: próprio autor.

De posse da densidade teórica da mistura, juntamente com as medições de massa e dimensões dos corpos de prova, foi possível calcular a densidade geométrica dos corpos de prova fabricados em tréplica. Em seguida foram calculadas as densidades médias para cada nível de pressão de compactação e suas respectivas densidades relativas, que posteriormente foram utilizadas para plotar a curva de compressibilidade da mistura. Os valores obtidos estão expostos na Tabela 6, onde “D.P.” é o desvio padrão e “Sint.” refere-se às amostras sinterizadas.

Tabela 6 – Densidade geométrica e relativa dos corpos de prova.

Pressão de Compactação (MPa)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )				Densidade Relativa			
	Verde	D.P.	Sint.	D.P.	Verde	D.P.	Sint.	D.P.
200	4,64	0,0156	5,34	0,0349	0,58	0,0019	0,67	0,0044
400	5,34	0,0258	5,75	0,0123	0,67	0,0032	0,72	0,0015
600	6,06	0,0286	6,10	0,0512	0,76	0,0036	0,76	0,0064
800	6,32	0,0524	6,29	0,0199	0,79	0,0065	0,78	0,0025
1000	6,56	0,0113	6,48	0,0083	0,82	0,0014	0,81	0,0010
1200	6,70	0,0060	6,59	0,0261	0,84	0,0007	0,82	0,0033

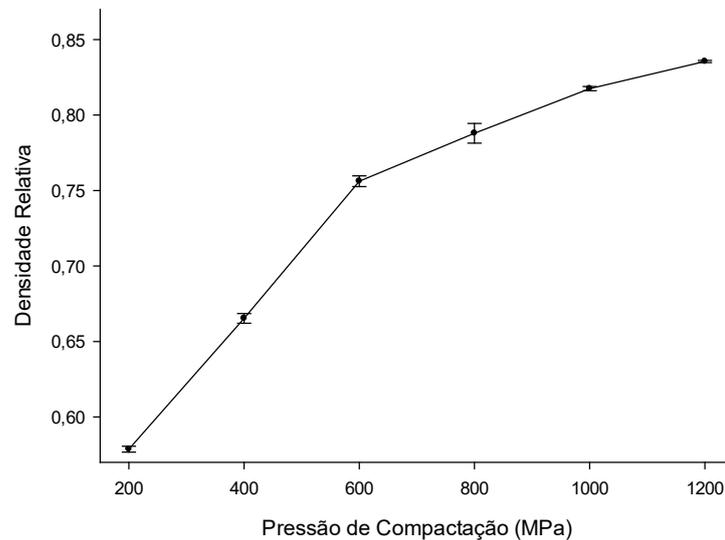
Fonte: próprio autor.

Observando os dados da Tabela 6, é possível verificar que até 800 MPa de pressão de compactação ocorre uma densificação positiva durante a sinterização, porém, mesmo em pressões superiores a densidade relativa segue aumentando. Isso deve-se ao fato de que em pressões de compactação menores a mistura está menos coesa e existem mais espaços entre as partículas dos pós, que com a energia térmica fornecida no forno acabam sendo reduzidos com as ligações químicas promovidas durante a sinterização.

### 6.5. Curva de compressibilidade

A curva de compressibilidade da mistura é uma relação entre a pressão aplicada e a densidade do compactado verde. Para a confecção da curva de compactação foi utilizada a densidade teórica da mistura e a densidade do compactado verde, então foi plotada a curva de pressão de compactação versus densidade relativa, que é o percentual da densidade teórica alcançado com determinada pressão de compactação. A curva encontra-se exposta na Figura 24.

Figura 24 – Curva de compressibilidade.



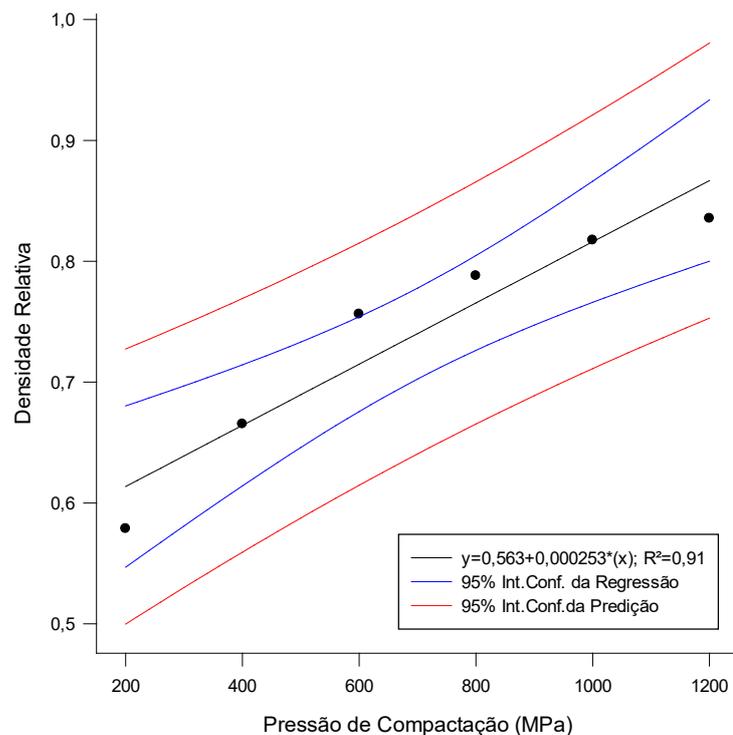
Fonte: próprio autor.

Por intermédio da curva de compressibilidade, assim como visto na Tabela 6, é possível inferir que a pressão de compactação de 800 MPa delimita a região de transição da curva. Ou seja, pressões inferiores formam a região linear da curva, onde os pós são deformados de forma elástica, já pressões superiores encontram-se na região de saturação, na qual os grãos de pó estão totalmente deformados e não há mais espaço para a acomodação. Corroborando com a variação de densificação experimentada durante a sinterização para pressões acima e abaixo de 800 MPa.

### 6.5.1. Análise de regressão

A análise de regressão investiga a relação entre duas ou mais variáveis relacionadas de maneira não-determinística, com isso busca encontrar a melhor relação entre x e y, quantificando a força dessa relação e usando métodos que visam prever os valores da resposta (y) para determinados valores de estímulos (x) (WALPOLE, 2009). Para análise de regressão em questão foi avaliada a relação entre a variável independente “pressão de compactação” com a variável dependente “densidade relativa”. O resultado da regressão linear simples encontra-se na Figura 25.

Figura 25 – Regressão linear simples.



Fonte: próprio autor.

A análise de regressão linear simples, além da equação de regressão, traz outras informações de interesse que descrevem a relação entre as variáveis do modelo. A análise de variância da regressão revela um valor de P igual a 0,003, indicando uma relação estatisticamente significativa entre as variáveis com um nível de confiança de 95,0 %.

O coeficiente de correlação é de 0,954, apontando para uma relação relativamente forte entre as variáveis. O R-quadrado atinge 91,0 %, indicando que o

modelo explica 91,0 % da variabilidade na densidade relativa. O R-quadrado ajustado é de 88,8 %. O Erro Padrão da Estimativa é de 0,033, esse valor não deve ser interpretado isoladamente e sim empregado na comparação de diferentes modelos.

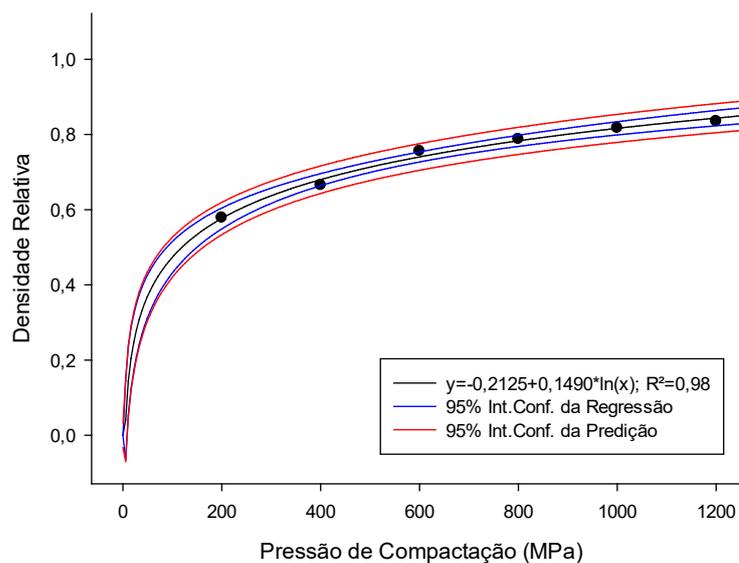
Os pressupostos de linearidade, igualdade de variâncias, independência de resíduos e normalidade dos resíduos foram verificados de forma gráfica e mediante teste de Shapiro-Wilk. O teste de Shapiro – Wilk retornou um valor P de 0,595, dado que esse valor é maior ou igual a 0,05, não pode-se rejeitar a hipótese de que os resíduos possuem uma distribuição normal, com 95 % de confiança.

O teste estatístico de Durbin-Watson apresenta um valor de  $P < 0,05$ , sugerindo uma possível correlação serial com 95,0 % de confiança entre os resíduos do modelo, indicando a necessidade de considerar a ordem dos dados na análise.

Esse resultado aponta para a possibilidade de um modelo não-linear apresentar um ajuste mais apropriado aos dados. Tal inferência é respaldada pelo quadro de comparação de modelos alternativos oferecido pelo Statgraphics, onde o modelo logarítmico de x é indicado como o mais adequado, apresentando um R-quadrado superior.

Dado o exposto, foi realizada uma análise de regressão não-linear simples, aplicando o modelo logarítmico de x, conforme sugerido pela ferramenta do *software* Statgraphics. O modelo está descrito na Figura 26.

Figura 26 – Regressão não-linear simples.



Fonte: próprio autor.

Este modelo apresentou um valor de  $P < 0,0001$  na análise de variância, indicando uma relação estatisticamente significativa entre as variáveis, com um nível de confiança de 95,0 %. O coeficiente de correlação foi de 0,9943, evidenciando uma relação bastante forte entre as variáveis. O R-quadrado atingiu impressionantes 98,86 %, de explicação da variabilidade da densidade relativa. O R-quadrado ajustado foi de 98,58 %, reforçando a robustez do modelo. O Erro Padrão da Estimativa foi de 0,0118.

O teste de normalidade Shapiro-Wilk retornou um valor de  $P$  igual a 0,8985 (maior ou igual a 0,05), ou seja, não se pode rejeitar a hipótese de que os resíduos provêm de uma distribuição normal, com 95 % de confiança. E o teste de Durbin-Watson apresentou um valor de  $P > 0,05$ , sugerindo a ausência de autocorrelação serial nos resíduos, com 95,0 % de confiança.

## **6.6. Determinação da porosidade**

Sabe-se que a maior causa da deterioração dos componentes da superliga de níquel HP X e suas similares, são as imperfeições superficiais presentes nestes materiais devido a presença de uma alta densidade de poros na sua superfície (BIEHL, 2002). Sendo a fabricação via metalurgia do pó convencional capaz de produzir um bom acabamento superficial, procurou-se obter a menor porosidade possível, variando a pressão de compactação, a fim de obter os parâmetros ótimos para fabricação dos corpos de prova a serem recobertos pelos óxidos cerâmicos estudados. A seguir estão apresentados os resultados dos três métodos de determinação da porosidade empregados.

### **6.6.1. Porosidade geométrica aparente**

Devido à simplicidade geométrica dos corpos de prova, optou-se por realizar o cálculo da porosidade por intermédio de sua densidade aparente, antes e após a sinterização, com a aplicação da definição de densidade do sólido e o emprego da equação 2, que retorna o percentual de porosidade de acordo com a densidade do sinterizado e a densidade teórica da mistura, ambas informações já apresentadas nas Tabelas 5 e 6. A seguir tem-se a Tabela 7, que apresenta os valores de porosidade calculados.

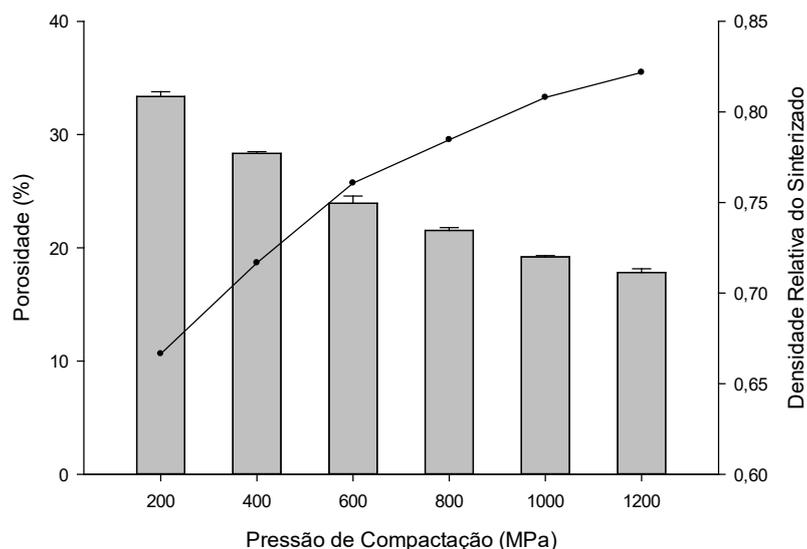
Tabela 7 – Cálculo da porosidade geométrica aparente.

Pressão de Compactação (MPa)	Porosidade (%)	Desvio Padrão
200	33,35	0,4351
400	28,34	0,1530
600	23,93	0,6385
800	21,54	0,2477
1000	19,20	0,1041
1200	17,82	0,3261

Fonte: próprio autor.

Foi confeccionado um gráfico de barras da porosidade juntamente com a curva de densidade do sinterizado, para melhor visualização do comportamento da porosidade de acordo com a pressão de compactação. O gráfico encontra-se exposto na Figura 27, onde pode-se observar, como esperado, a redução da porosidade com o aumento da pressão de compactação. Assim como no caso da densidade, a porosidade apresenta menor variação a partir de 800 MPa de pressão, inferência essa que será investigada estatisticamente logo em seguida.

Figura 27 – Porosidade geométrica aparente.



Fonte: próprio autor.

### 6.6.1.1. ANOVA da porosidade geométrica aparente

Com o objetivo de verificar se há diferença estatisticamente significativa entre as porosidades de acordo com a pressão de compactação, foi realizada uma análise de variância de fator único. Antes disso foram observados os pressupostos de normalidade da distribuição dos dados das variáveis dependentes e a homogeneidade (homoscedasticidade) de variâncias, mediante testes de Shapiro-Wilk e Levene, respectivamente.

O teste de Shapiro-Wilk retornou  $P = 0,596$ , como este valor é maior que 0,05, não se pode rejeitar a hipótese de que a distribuição seja normal, com 95 % de confiança. Por sua vez, o teste de Levene resultou em  $P = 0,613$ , também maior que 0,05, logo, conclui-se que, não há diferença estatisticamente significativa entre os desvios padrão, no nível de confiança de 95,0 %. Portanto, as premissas da ANOVA de normalidade das distribuições e homogeneidade das variâncias não foram violadas.

Após a realização dos testes de premissas, além de considerar a aleatoriedade e independência dos dados, pode-se observar os resultados da ANOVA, Tabela 8, para examinar possíveis diferenças estatísticas existentes. Para isso, levou-se em consideração a hipótese nula de que não há diferença estatística entre as médias de cada grupo.

Tabela 8 – ANOVA da porosidade geométrica aparente.

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Média dos Quadrados	F	P
Entre os Grupos	5	520,766	104,153	782,239	<0,001
Dentro dos Grupos	12	1,598	0,133		
Total	17	522,364			

Fonte: próprio autor.

Observando a Tabela 8, já que o valor-P do teste F referente a propriedade porosidade é menor que 0,05 pode-se concluir que há diferença estatisticamente significativa entre as porosidades médias de acordo com a pressão de compactação, em um nível de significância de 5 %, rejeitando a hipótese nula.

Para determinar quais médias são significativamente diferentes umas das outras, foi aplicado o teste de Tukey, empregado quando se tem mais de dois grupos e deseja-se determinar quais grupos são diferentes entre si por meio de múltiplas comparações

entre todos os pares de grupos. O resultado do teste de Tukey pode ser visto na Tabela 9.

Tabela 9 – Teste de Tukey para porosidade geométrica aparente.

Comparação	Diferença de Médias	Número de Grupos	q	P	P<0,050
200,000 vs. 400,000	5,018	6	23,817	<0,001	Sim
200,000 vs. 600,000	9,422	6	44,725	<0,001	Sim
200,000 vs. 800,000	11,817	6	56,092	<0,001	Sim
200,000 vs. 1000,000	14,152	6	67,174	<0,001	Sim
200,000 vs. 1200,000	15,535	6	73,740	<0,001	Sim
400,000 vs. 600,000	4,405	6	20,908	<0,001	Sim
400,000 vs. 800,000	6,799	6	32,275	<0,001	Sim
400,000 vs. 1000,000	9,134	6	43,357	<0,001	Sim
400,000 vs. 1200,000	10,517	6	49,923	<0,001	Sim
600,000 vs. 800,000	2,395	6	11,367	<0,001	Sim
600,000 vs. 1000,000	4,729	6	22,449	<0,001	Sim
600,000 vs. 1200,000	6,113	6	29,015	<0,001	Sim
800,000 vs. 1000,000	2,335	6	11,082	<0,001	Sim
800,000 vs. 1200,000	3,718	6	17,648	<0,001	Sim
1000,000 vs. 1200,000	1,383	6	6,566	0,006	Sim

Fonte: próprio autor.

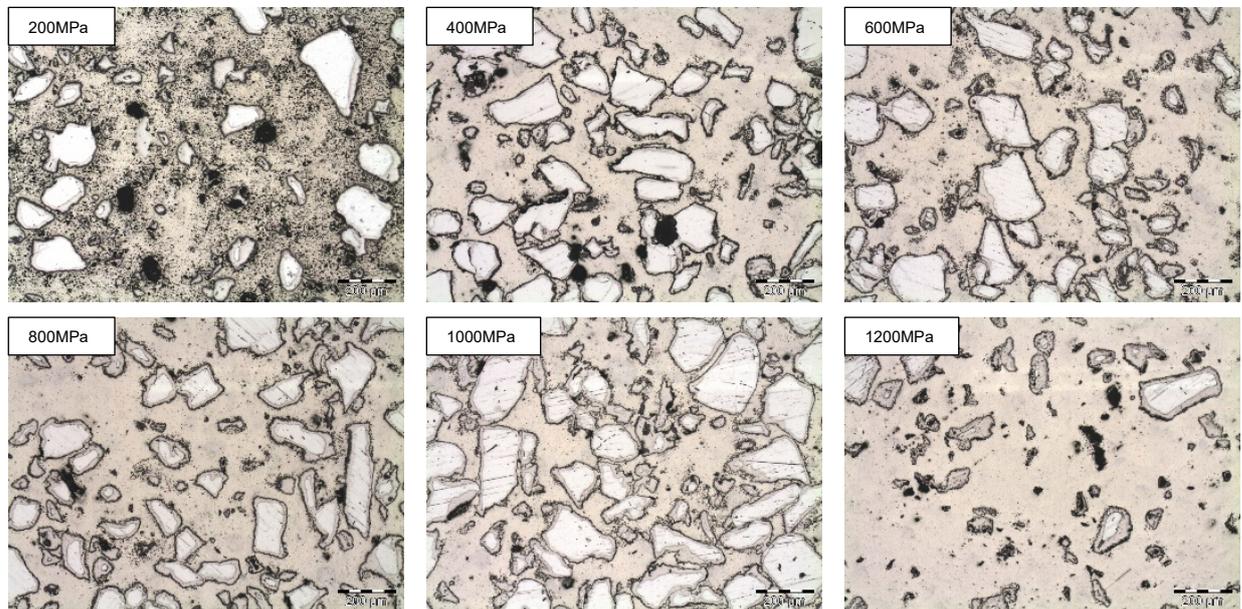
Observando a Tabela 9, verifica-se que há diferença estatística significativa na porosidade entre todos os níveis de pressão de compactação, em um nível de significância de 95 %. Concluindo-se que, quanto mais elevada a pressão de compactação, dentro do intervalo estudado, menor é a porosidade geométrica aparente.

### 6.6.2. Porosidade via processamento de imagens

Para a determinação da porosidade superficial por meio do *software* de análise de imagens ImageJ, primeiramente foi necessário, após preparação metalográfica, capturar imagens por microscopia óptica. As imagens foram captadas com uma magnificação de 100x para posterior tratamento via *software*.

Na Figura 28, encontram-se imagens representativas de cada nível de pressão de compactação. Para a determinação da porosidade foram analisadas três imagens de cada grupo.

Figura 28 – Microscopia óptica para determinação da porosidade.



Fonte: próprio autor.

As imagens foram então processadas no *software* livre de análise de imagens ImageJ, seguindo o roteiro abaixo:

- ✓ Acessar o menu arquivo para abrir a imagem;
- ✓ Na barra de ferramentas, selecionar **line**. Manter pressionada a tecla **shift** e desenhar uma linha reta ao longo do comprimento da barra de escala da imagem;
- ✓ Selecionar **analyze** e, em seguida, **set scale**. Insirir a distância conhecida. Marcar **global** para que esta medição seja aplicada a todas as imagens;
- ✓ Envolver a barra de escala com a ferramenta de seleção retangular e limpar o conteúdo, **edit > clear**;
- ✓ Selecionar **Image > Type > RGB Color** (se não estiver selecionada);
- ✓ Selecionar **Image > Color > Split Channels**. Escolher o melhor canal (para imagens MEV, os canais terão a mesma aparência. No entanto, para MO, os canais terão uma aparência diferente. Escolher o com mais contraste e maior qualidade. Alguns podem parecer granulados ou escuros; evitá-los);
- ✓ Na guia Imagem, selecionar **ajust** e **threshold**. Na primeira caixa com lista suspensa selecionar **minimum**. Selecionar **apply** para converter a imagem em binária;

- ✓ Em **analyze**, selecionar **analyze particles**, na caixa **show** escolher **masks** e deixar apenas a caixa **summarize** selecionada.

Realizado o processamento das imagens de acordo com o roteiro acima, os resultados foram computados e calculados suas médias e desvios padrão, com pode ser observado na Tabela 10.

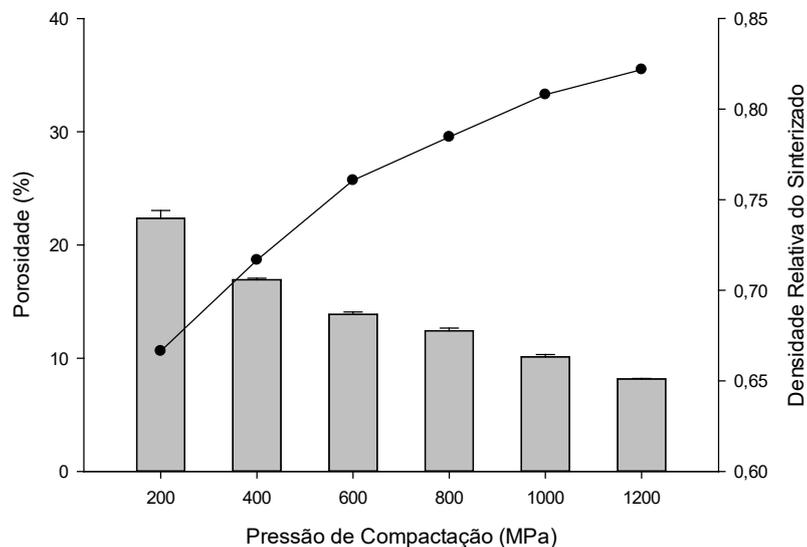
Tabela 10 – Determinação da porosidade via processamento de imagens.

Pressão de Compactação (MPa)	Medição 1 (%)	Medição 2 (%)	Medição 3 (%)	Porosidade Média (%)	Desvio Padrão
200	23,153	22,006	21,912	22,357	0,691
400	17,087	16,812	16,881	16,927	0,143
600	14,115	13,711	13,778	13,868	0,217
800	12,679	12,223	12,370	12,424	0,233
1000	10,353	9,984	10,042	10,126	0,198
1200	8,170	8,117	8,204	8,164	0,044

Fonte: próprio autor.

Em seguida foi construída a Figura 29, que trata-se de um gráfico de barras para visualização da evolução da porosidade de acordo com a pressão de compactação, combinado com a curva de densidade do sinterizado, assim como já feito para o método anterior. Pode-se observar um comportamento bastante semelhante ao encontrado na porosidade geométrica aparente, porém, em uma ordem de grandeza menor.

Figura 29 – Porosidade via processamento de imagens.



Fonte: próprio autor.

### 6.6.2.1. ANOVA da porosidade via processamento de imagens

Para investigar estatisticamente a influência da pressão de compactação na porosidade superficial via análise de imagens, foi realizada uma análise de variância simples.

Seus pressupostos foram verificados mediante testes de Shapiro-Wilk ( $P = 0,053$ ) e Levene ( $P = 0,622$ ), ambos positivos ( $> 0,05$ ), ou seja, a distribuição é normal e as variâncias são homogêneas, em um intervalo de confiança de 95 %.

Verificadas as premissas e considerando a aleatoriedade e independência dos dados, a ANOVA foi executada de acordo com a hipótese nula de que não há diferença estatística entre as médias de cada grupo. Seus resultados podem ser vistos na Tabela 11.

Tabela 11 – ANOVA da porosidade via processamento de imagens.

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Média dos Quadrados	F	P
Entre os Grupos	5	389,913	77,983	730,816	<0,001
Dentro dos Grupos	12	1,280	0,107		
Total	17	391,194			

Fonte: próprio autor.

Pode-se observar, na Tabela 11, que o valor-P do teste F é menor que 0,05, portanto, a hipótese nula foi rejeitada, ou seja, existe diferença estatística significativa das porosidades médias de acordo com a pressão de compactação, em um nível de significância de 5 %.

Em seguida, foi aplicado o teste de Tukey, Tabela 12, para verificar quais médias diferem entre si.

Tabela 12 – Teste de Tukey para porosidade via processamento de imagens.

Comparação	Diferença de Médias	Número de Grupos	q	P	P<0,050
200,000 vs. 400,000	5,430	6	28,793	<0,001	Sim
200,000 vs. 600,000	8,489	6	45,011	<0,001	Sim
200,000 vs. 800,000	9,933	6	52,668	<0,001	Sim
200,000 vs. 1000,000	12,231	6	64,851	<0,001	Sim
200,000 vs. 1200,000	14,193	6	75,258	<0,001	Sim
400,000 vs. 600,000	3,059	6	16,218	<0,001	Sim
400,000 vs. 800,000	4,503	6	23,875	<0,001	Sim
400,000 vs. 1000,000	6,800	6	36,058	<0,001	Sim
400,000 vs. 1200,000	8,763	6	46,464	<0,001	Sim
600,000 vs. 800,000	1,444	6	7,657	0,002	Sim
600,000 vs. 1000,000	3,742	6	19,839	<0,001	Sim
600,000 vs. 1200,000	5,704	6	30,246	<0,001	Sim
800,000 vs. 1000,000	2,298	6	12,183	<0,001	Sim
800,000 vs. 1200,000	4,260	6	22,590	<0,001	Sim
1000,000 vs. 1200,000	1,963	6	10,407	<0,001	Sim

Fonte: próprio autor.

Com base na Tabela 12, observa-se que há diferença estatisticamente significativa na porosidade entre todos os níveis de pressão de compactação, em um nível de significância de 95 %. Portanto, assim como na porosidade geométrica aparente, a porosidade via processamento de imagens diminui com o aumento da pressão de compactação, entre 200 e 1200 MPa.

### 6.6.3. Porosidade por adsorção de nitrogênio

Foi realizada uma tentativa de medição da porosidade por análise de adsorção de nitrogênio pelo modelo Brunauer, Emmett e Teller (BET), para isso as amostras compactadas nas diferentes pressões estudadas precisaram ser usinadas para caber na célula de análise, apresentando um formato final aproximado de  $\frac{1}{4}$  de cilindro.

No entanto, o equipamento Analisador de Área Superficial Gemini VII 2390A – Micromeritics do CIA/FURG, foi desenvolvido para analisar preferencialmente sólidos na forma de pó seco, pela limitação de acesso aos poros fechados em materiais sólidos e a premissa de superfícies planas, devido a influência de curvaturas e rugosidade superficiais nos resultados.

Na Tabela 13 estão expostos os resultados da análise. As colunas “massa da amostra” e “volume específico de poros” foram obtidas por meio da análise de adsorção, o volume total de poros foi dado pela multiplicação das duas colunas anteriores, a densidade média do sinterizado foi calculada anteriormente de acordo com a pressão de compactação e aqui foi empregada na obtenção da porosidade (volume total de poros dividido pelo volume total da amostra, dado pela massa da amostra dividida pela densidade média do sinterizado).

Tabela 13 – Determinação da porosidade por adsorção de nitrogênio.

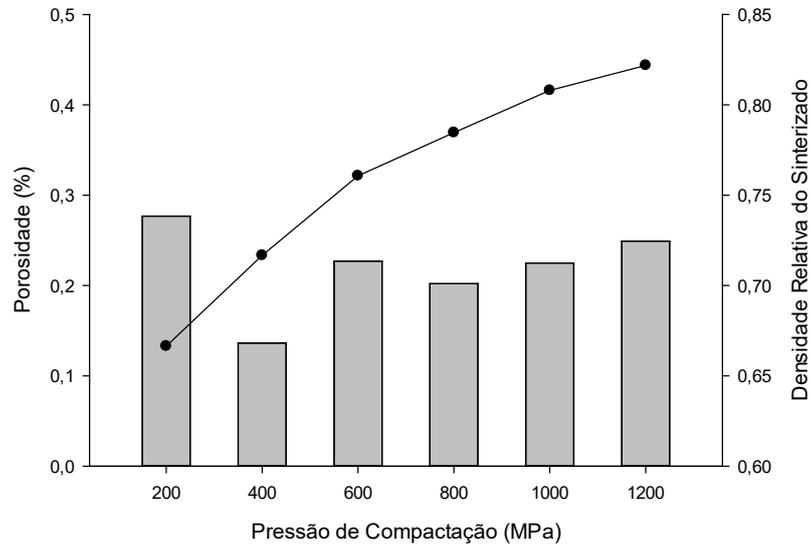
<b>Pressão de Compactação (MPa)</b>	<b>Massa da amostra (g)</b>	<b>Volume específico de poros (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Volume total de poros (cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Densidade média do sinterizado (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Porosidade (%)</b>
200	0,4548	0,000518	0,000236	5,34	0,2769
400	0,5458	0,000237	0,000129	5,75	0,1362
600	0,5563	0,000372	0,000207	6,10	0,2269
800	0,5676	0,000321	0,000182	6,29	0,2020
1000	0,6022	0,000347	0,000209	6,48	0,2248
1200	0,6055	0,000378	0,000229	6,59	0,2491

Fonte: próprio autor.

Observa-se na Tabela 13, que a porosidade máxima obtida seria de 0,27 %, valor muito abaixo dos encontrados pelos outros dois métodos de determinação da porosidade empregados e incoerente com a natureza de um material fabricado por metalurgia do pó convencional.

Além disso, a porosidade apresentou um padrão aleatório de acordo com a pressão de compactação, como pode ser visto na Figura 30, o que também não é esperado nesse tipo de material. Portanto, a aplicação dessa técnica para determinação da porosidade em matérias sinterizados por intermédio do citado equipamento se mostrou inadequada para o objetivo deste estudo, sendo seus resultados desconsiderados daqui em diante.

Figura 30 – Porosidade por adsorção de nitrogênio.

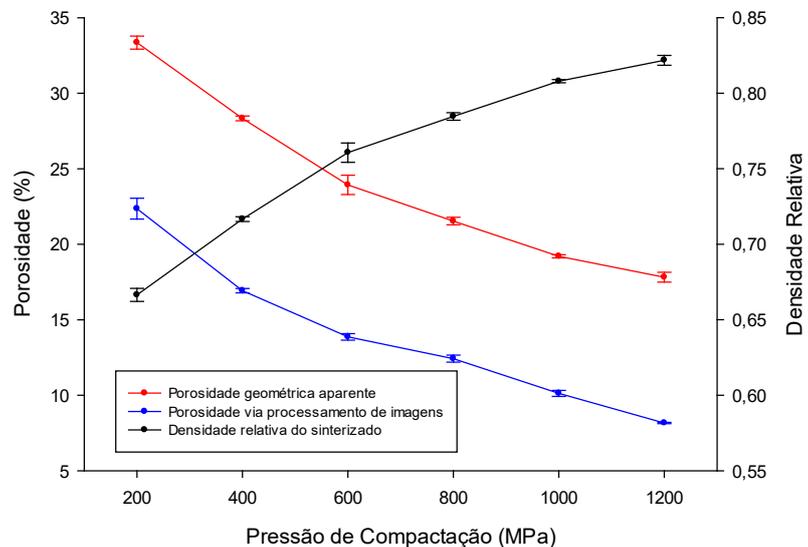


Fonte: próprio autor.

#### 6.6.4. Comparação dos métodos de determinação da porosidade

Foi então confeccionado um gráfico comparativo dos métodos de cálculo por meio da densidade geométrica aparente e de obtenção via *software* de processamento de imagens (Figura 31). Juntamente com a curva de densidade relativa do sinterizado para auxiliar na interpretação da influência da pressão de compactação.

Figura 31 – Comparação dos métodos de determinação de porosidade.



Fonte: próprio autor.

Para comparação estatística dos métodos de determinação de porosidade foi calculado o coeficiente de correlação de Pearson ( $r$ ) entre as curvas de porosidade e entre cada uma delas e a curva de densidade relativa. Entre os métodos de determinação de porosidade  $r = 0,995$ , indicando uma forte correlação positiva. Já entre a densidade relativa e a porosidade pelo método geométrico  $r = -1,000$  e com a porosidade via processamento de imagens  $r = -0,995$ , indicando, conforme esperado, uma forte correlação negativa.

Pode-se observar que as curvas de porosidade de acordo com a pressão de compactação obtidas pelos dois métodos referendados possuem uma forte correlação positiva (99,5%), diferenciando-se apenas pela ordem de grandeza. Visto que trata-se de um estudo comparativo da influência da pressão de compactação na porosidade, conclui-se que ambos os métodos podem ser empregados na seleção dos parâmetros de fabricação dos corpos de prova produzidos por metalurgia do pó convencional.

### 6.7. Dureza mecânica

A caracterização mecânica dos corpos de prova sinterizados foi realizada por ensaio de dureza para observar sua relação com a pressão de compactação. Conforme citado anteriormente, optou-se pelo método de medição de dureza Rockwell com o intuito de avaliar a dureza média da amostra como um todo e não de uma região específica apenas da matriz. Espera-se que quanto mais denso (maior pressão de compactação), mais duro e, portanto, mais resistente mecanicamente seja o material. Os resultados das medições estão apresentados na Tabela 14.

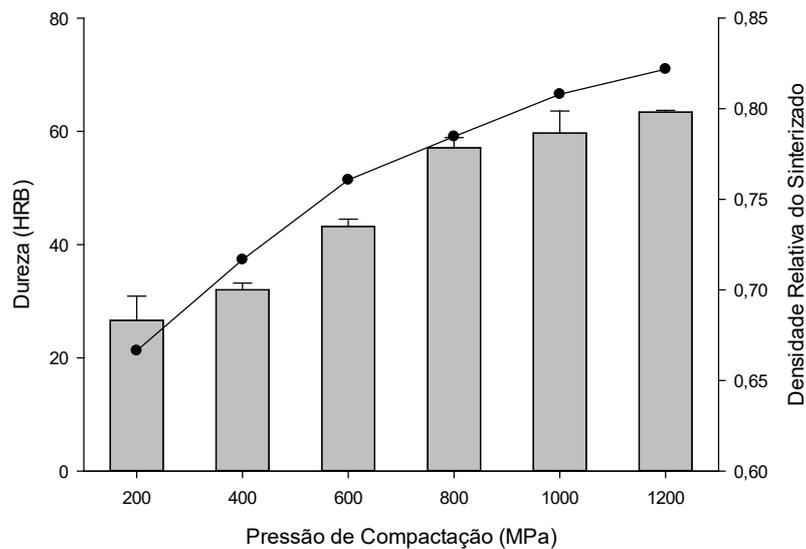
Tabela 14 – Medições de dureza mecânica dos sinterizados.

Pressão de Compactação (MPa)	Medição 1 (HRB)	Medição 2 (HRB)	Medição 3 (HRB)	Média (HRB)	Desvio Padrão
200	22,3	26,7	30,8	26,6	4,3
400	30,8	32,2	33,1	32,0	1,2
600	41,7	43,6	44,2	43,2	1,3
800	56,9	55,4	59,0	57,1	1,8
1000	57,7	57,1	64,2	59,7	3,9
1200	63,7	63,1	63,4	63,4	0,3

Fonte: próprio autor.

As medições de dureza na escala Rockwell B, apresentadas na Tabela 14, possuem um comportamento bastante semelhante ao da evolução da densidade do sinterizado de acordo com a pressão de compactação, como pode ser observado no gráfico de barras da Figura 32.

Figura 32 – Dureza mecânica dos sinterizados.



Fonte: próprio autor.

Medições de dureza também foram realizadas na amostra da superliga HP fundida, retornando uma média de 90,0 HRB. Sendo que a dureza média máxima alcançada no sinterizado foi de 63,4 HRB, o que corresponde a 70,4 % da dureza média da superliga fundida, resultado coerente com os 0,82 de densidade relativa máxima do sinterizado.

### 6.7.1. ANOVA da dureza mecânica

Foi conduzida uma ANOVA para investigar a influência da pressão de compactação na dureza mecânica. A validação dos pressupostos da análise de variância simples foi realizada por meio dos testes de Shapiro-Wilk ( $P = 0,483$ ) e Levene ( $P = 0,314$ ), ambos indicando resultados positivos ( $> 0,05$ ). Isso implica que a distribuição é normal e as variâncias são homogêneas, dentro de um intervalo de confiança de 95 %.

Considerando a aleatoriedade e independência dos dados, a ANOVA foi conduzida, mantendo a hipótese nula de que não existe diferença estatística entre as médias de cada grupo. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – ANOVA da dureza mecânica.

<b>Fonte de Variação</b>	<b>Graus de Liberdade</b>	<b>Soma dos Quadrados</b>	<b>Média dos Quadrados</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
Entre os Grupos	5	3558,809	711,762	106,818	<0,001
Dentro dos Grupos	12	79,960	6,663		
Total	17	3638,769			

Fonte: próprio autor.

Na Tabela 15, nota-se que o valor de p do teste F é inferior a 0,05, indicando a rejeição da hipótese nula. Em outras palavras, há uma diferença estatisticamente significativa nas porosidades médias, com base na pressão de compactação, a um nível de significância de 5 %. Posteriormente, o teste de Tukey, conforme apresentado na Tabela 16, foi empregado para identificar quais médias apresentam diferenças entre si.

Tabela 16 – Teste de Tukey para dureza mecânica.

<b>Comparação</b>	<b>Diferença de Médias</b>	<b>Número de Grupos</b>	<b>q</b>	<b>P</b>	<b>P&lt;0,050</b>
200,000 vs. 400,000	5,433	6	3,646	0,177	Não
200,000 vs. 600,000	16,567	6	11,116	<0,001	Sim
200,000 vs. 800,000	30,5	6	20,465	<0,001	Sim
200,000 vs. 1000,000	33,067	6	22,187	<0,001	Sim
200,000 vs. 1200,000	36,8	6	24,692	<0,001	Sim
400,000 vs. 600,000	11,133	6	7,47	0,002	Sim
400,000 vs. 800,000	25,067	6	16,819	<0,001	Sim
400,000 vs. 1000,000	27,633	6	18,542	<0,001	Sim
400,000 vs. 1200,000	31,367	6	21,047	<0,001	Sim
600,000 vs. 800,000	13,933	6	9,349	<0,001	Sim
600,000 vs. 1000,000	16,5	6	11,071	<0,001	Sim
600,000 vs. 1200,000	20,233	6	13,576	<0,001	Sim
800,000 vs. 1000,000	2,567	6	1,722	0,821	N/A
800,000 vs. 1200,000	6,3	6	4,227	0,092	Não
1000,000 vs. 1200,000	3,733	6	2,505	0,516	N/A

Fonte: próprio autor.

O resultado "N/A" (não se aplica), ocorre para uma comparação quando nenhuma diferença significativa é encontrada entre duas médias que envolvem essa comparação, esse resultado deve ser tratado como se não houvesse diferença significativa entre as

médias. Por tanto, se não há diferença entre as médias de dureza entre 800 e 1200 MPa, o teste não se aplica para as comparações de 800/1000 e 1000/1200 MPa, por exemplo.

Observando a Tabela 16, conclui-se que há diferença estatisticamente significativa na dureza de 400 a 800 MPa de pressão de compactação, em um nível de significância de 95 %. Entre 200 e 400 MPa não diferença estatisticamente significativa, assim como a partir de 800 MPa. Fato esse que juntamente com a pequena variação de densidade e porosidade a partir deste valor de pressão de compactação (800 MPa), levou-o a ser definido como parâmetro para fabricação dos corpos de prova para seguimento do estudo.

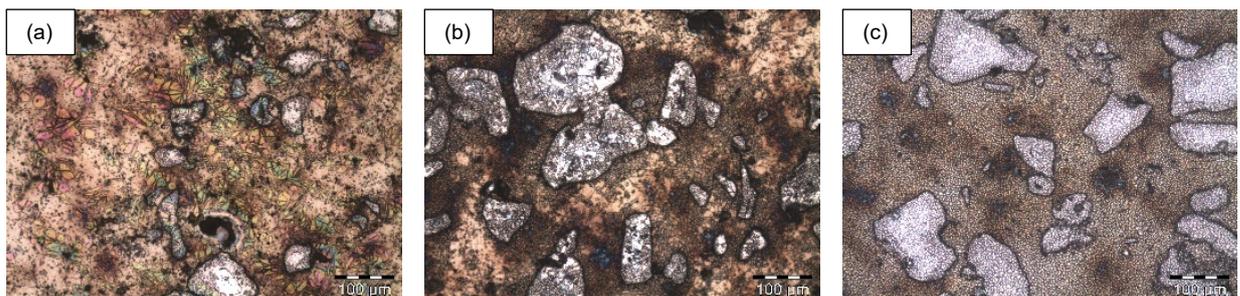
## 6.8. MO e MEV/EDS dos recobrimentos cerâmicos

A seguir estão apresentados e discutidos os resultados de microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS) dos recobrimentos realizados com os óxidos cerâmicos selecionados para estudo, com exceção dos óxidos de magnésio (MgO) e titânio (TiO<sub>2</sub>). Os referidos óxidos foram descartados pois não puderam ser analisados e ensaiados devido à falta de aderência ao substrato.

### 6.8.1. Óxido de alumínio

Inicialmente foram realizadas imagens com magnificação de 200x em microscópio óptico para observar a morfologia, continuidade e extensão do filme sob o substrato, as imagens encontram-se na Figura 33. Aparentemente, verifica-se que com o aumento no número de camadas de recobrimento, o filme apresenta um craqueamento superficial mais fino.

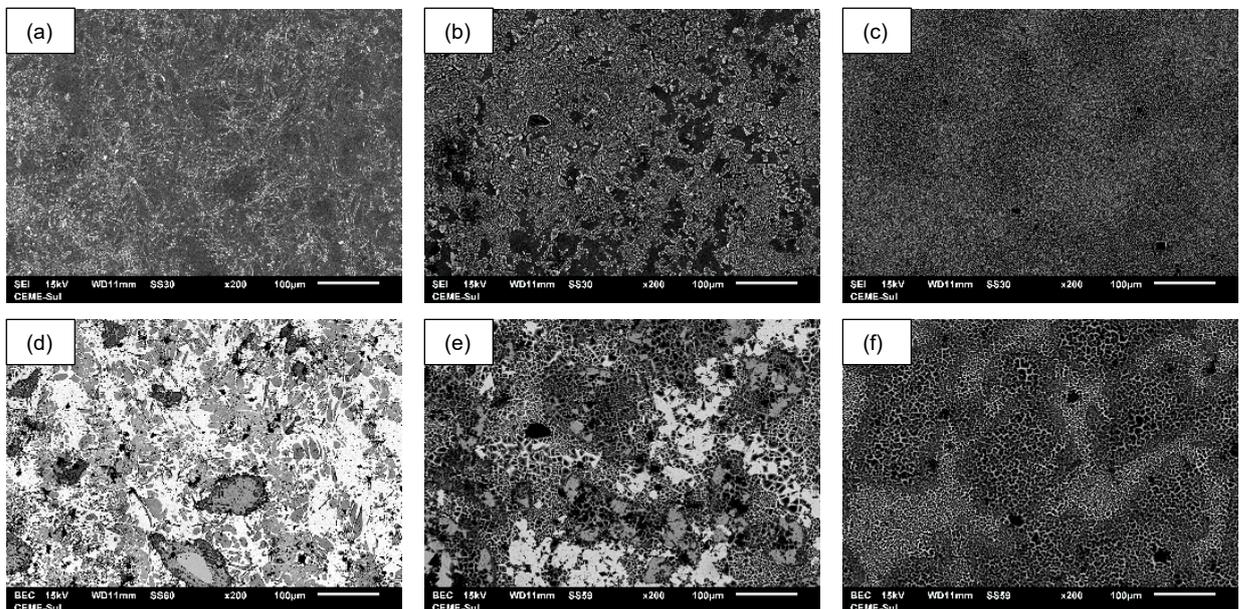
Figura 33 – MO em 200x do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (a) 2 camadas, (b) 4 camadas; e (c) 6 camadas.



Fonte: próprio autor.

Observada, principalmente, a extensão dos recobrimentos por MO, partiu-se para uma avaliação mais específica no MEV. Avaliando a morfologia, por meio de imagens de elétrons secundários (SEI), e a continuidade dos recobrimentos com base em imagens formadas por elétrons retroespalhados (BEC). A Figura 34, apresenta imagens de MEV do tipo SEI e BEC com magnificação de 200x para as amostras recobertas com 2, 4 e 6 camadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Figura 34 – MEV em 200x do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : (a) SEI – 2 camadas, (b) SEI – 4 camadas; (c) SEI – 6 camadas; (d) BEC – 2 camadas; (e) BEC – 4 camadas; e (f) BEC – 6 camadas.

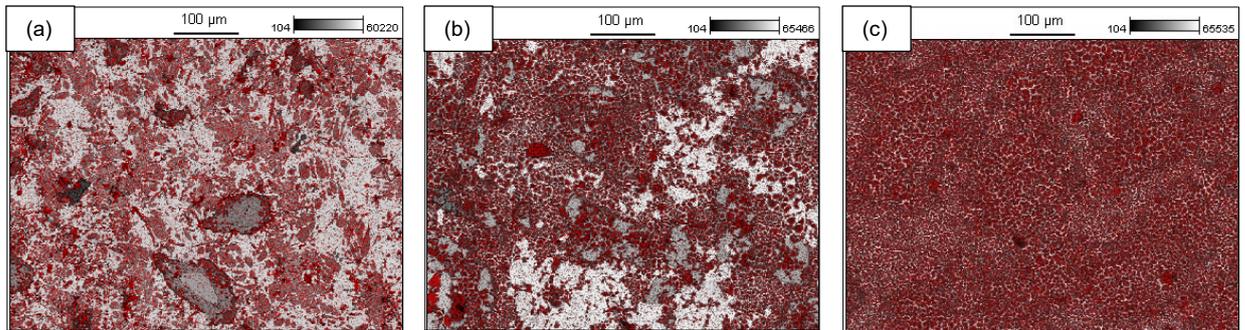


Fonte: próprio autor.

As imagens SEI da Figura 34 corroboram com a observação realizada por MO sobre o refinamento do craqueamento superficial. Além disso, a amostra com 4 camadas aparenta um descolamento de placas do recobrimento, o que também se observa na imagem BEC. Ainda nas imagens BEC, é possível verificar um recobrimento mais uniforme com o aumento do número de camadas, observa-se que com menos camadas ficam mais evidentes os elementos da matriz do substrato.

Em seguida, foram gerados mapas de EDS para visualização da distribuição dos elementos. Na Figura 35, estão as imagens com a sobreposição do alumínio, a análise completa com os demais elementos encontra-se no Apêndice C.

Figura 35 – Mapa EDS em 200x do Al: (a) 2 camadas, (b) 4 camadas; e (c) 6 camadas.

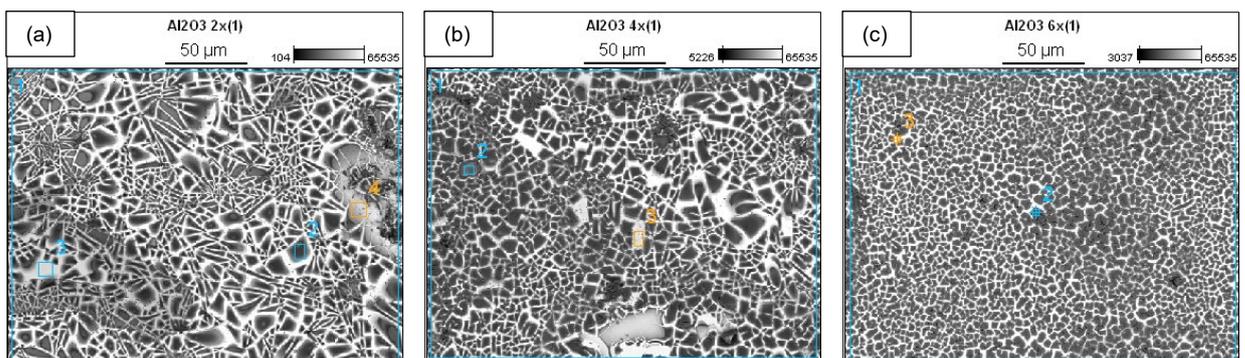


Fonte: próprio autor.

Por intermédio dos mapas EDS do alumínio pôde-se confirmar as observações realizadas nas imagens SEI e BEC, ou seja, com o aumento do número de aplicações tem-se um recobrimento mais uniforme e a amostra com 4 camadas realmente possui falhas no recobrimento por descascamento.

Prosseguindo a investigação, foi realizada uma análise semiquantitativa da composição química via EDS com magnificação de 500x, as regiões analisadas estão expostas na Figura 36.

Figura 36 – EDS em 500x do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : (a) 2 camadas, (b) 4 camadas; e (c) 6 camadas.



Fonte: próprio autor.

Na Tabela 17, observam-se os resultados de percentual em peso de cada um dos elementos buscados nas regiões indicadas na Figura 36.

Tabela 17 – Composição percentual em peso via EDS das amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Amostra	Região	O-K	Al-K	Cr-K	Ni-L	Fe-L
$\text{Al}_2\text{O}_3$ 2 camadas	1	16,28	15,06	9,46	36,17	17,81
	2	31,05	31,85	-	27,23	3,95
	3	10,43	1,16	87,76	-	-
	4	10,77	8,58	2,51	54,98	17,88
$\text{Al}_2\text{O}_3$ 4 camadas	1	24,68	23,22	24,38	14,32	9,38
	2	43,87	45,74	7,58	-	-
	3	14,00	4,34	75,68	0,28	-
$\text{Al}_2\text{O}_3$ 6 camadas	1	33,63	30,40	12,71	11,54	8,40
	2	51,14	46,74	-	-	0,00
	3	4,08	2,99	0,35	36,22	55,70

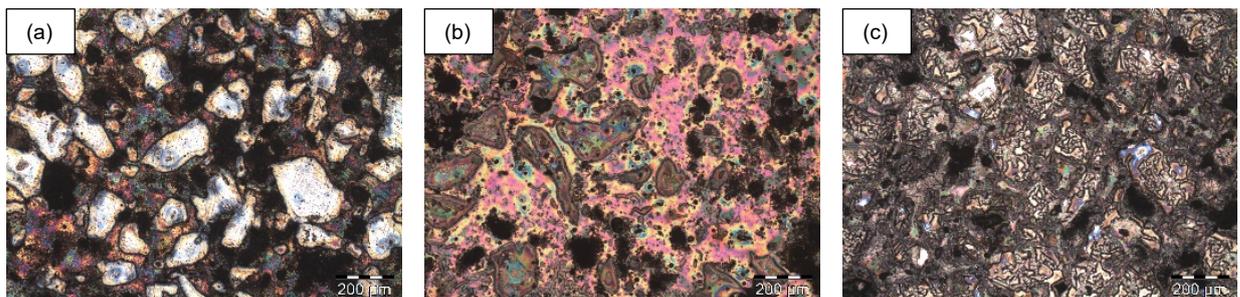
Fonte: próprio autor.

A região 1 de cada amostra reflete o panorama geral da imagem analisada, nessas regiões verifica-se o aumento na quantidade de oxigênio e alumínio com o aumento do número de camadas de recobrimento. Já as regiões 2, 3 e 4 apresentam a análise em locais específicos e descontinuidades dos recobrimentos, mesmo assim, todas as regiões analisadas apontam as presenças de O e Al, sugerindo que mesmo nas descontinuidades existe uma fina camada protetora de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 6.8.2. Pentóxido de nióbio

Para os recobrimentos de pentóxido de nióbio, foram realizadas imagens em microscópio óptico com magnificação de 100x, conforme Figura 37. Foi possível verificar a homogeneidade do recobrimento na extensão de cada uma das amostras. Já quanto a aparência, as amostras com 2, 4 e 6 camadas diferem significativamente entre si, sendo necessária uma observação mais detalhada por meio de microscopia eletrônica.

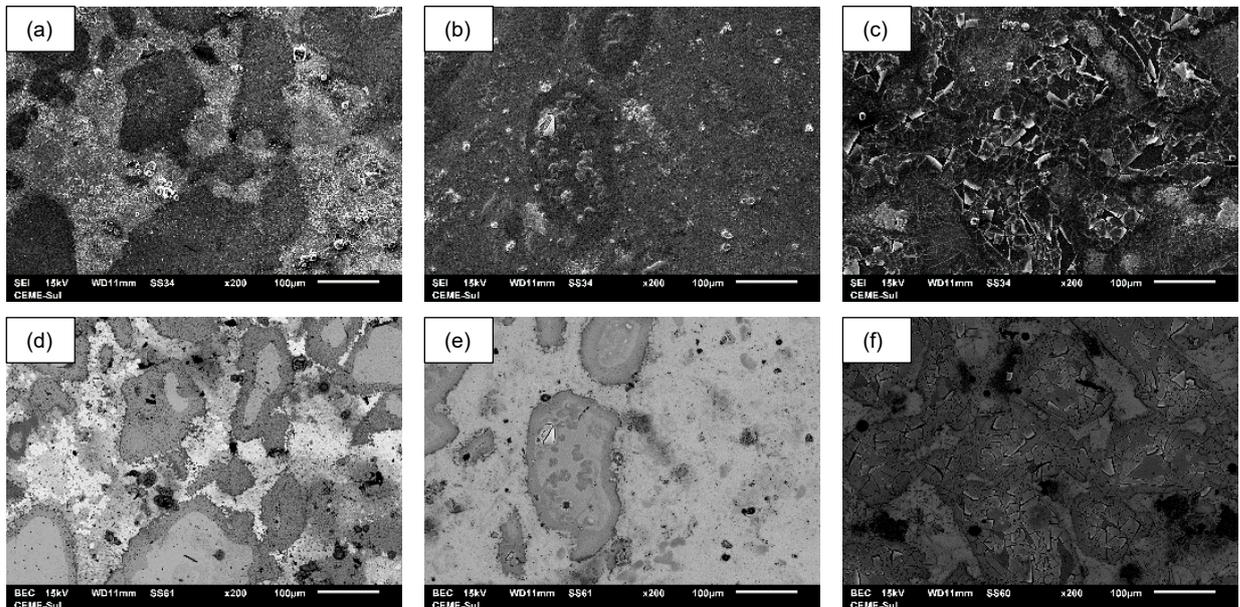
Figura 37 – MO em 100x do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ : (a) 2 camadas, (b) 4 camadas; e (c) 6 camadas.



Fonte: próprio autor.

A Figura 38, apresenta imagens de MEV dos tipos SEI e BEC, com uma ampliação de 200x para as amostras revestidas com 2, 4 e 6 camadas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Por meio das imagens SEI avaliou-se a morfologia dos recobrimentos, destacando-se a amostra com 6 camadas que apresentou significativo descolamento do filme. Nas imagens BEC, como esperado, com o aumento no número de camadas tem-se um aumento na densidade do recobrimento, o que pode ser visto pelo desaparecimento gradual da morfologia da matriz na sequência de imagens.

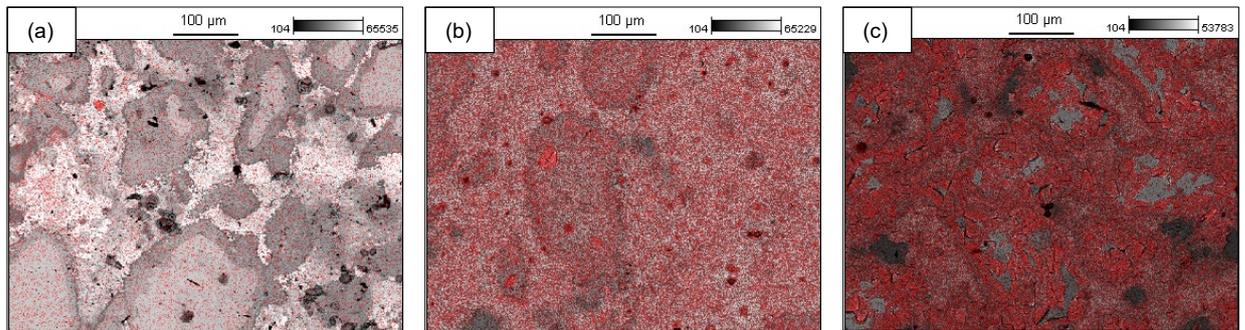
Figura 38 – MEV em 200x do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ : (a) SEI – 2 camadas, (b) SEI – 4 camadas; (c) SEI – 6 camadas; (d) BEC – 2 camadas; (e) BEC – 4 camadas; e (f) BEC – 6 camadas.



Fonte: próprio autor.

Na Figura 39, encontram-se os mapas de EDS com a sobreposição do Nb visando avaliar sua distribuição na superfície da amostra, as imagens com os demais elementos mapeados estão no Apêndice C. Com base nessas imagens, apenas confirmaram-se as observações anteriores de aumento da densidade do recobrimento e descascamento na amostra com 6 camadas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

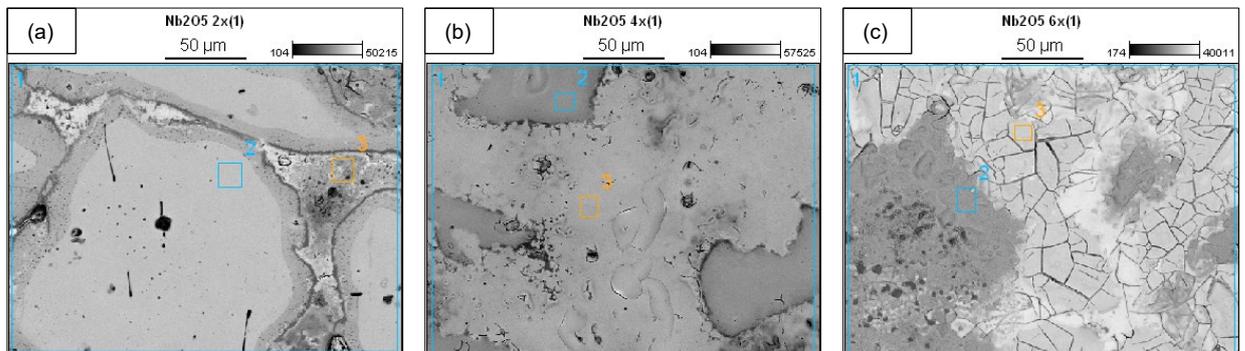
Figura 39 – Mapa EDS em 200x do Nb: (a) 2 camadas, (b) 4 camadas; e (c) 6 camadas.



Fonte: próprio autor.

As regiões que tiveram sua composição semiquantitativa analisada por intermédio de EDS com magnificação de 500x se encontram definidas na Figura 40. As regiões identificadas pelo número 1 representam a análise geral da imagem e as regiões 2 e 3, pontos distintos dos recobrimentos sobre a matriz do sinterizado.

Figura 40 – EDS em 500x do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: (a) 2 camadas, (b) 4 camadas; e (c) 6 camadas.



Fonte: próprio autor.

Os resultados de EDS do percentual em peso dos elementos mapeados nas regiões definidas anteriormente estão apresentados na Tabela 18. Observa-se que na região 1 as quantidades de O e Nb são semelhantes nas amostras com 4 e 6 camadas e superiores a amostra de 2 camadas, porém, a amostra com 6 camadas apresenta descascamento do filme. Conclui-se, portanto, que a amostra de 4 camadas é a principal candidata ao sucesso no ensaio de carburização posterior.

Tabela 18 – Composição percentual em peso via EDS das amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

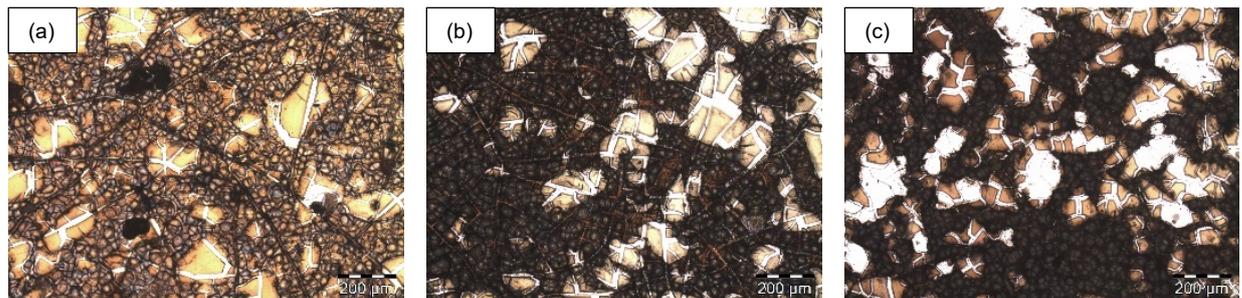
Amostra	Região	O-K	Nb-L	Cr-K	Ni-L	Fe-L
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 2 camadas	1	15,55	13,95	51,91	6,35	6,82
	2	14,63	16,52	64,36	-	-
	3	20,97	10,81	2,59	28,27	30,14
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 4 camadas	1	20,35	30,08	6,17	20,36	17,39
	2	21,44	43,40	26,02	-	-
	3	24,03	28,29	0,53	23,68	19,15
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 6 camadas	1	22,88	27,55	5,48	5,22	32,17
	2	24,83	0,97	1,18	-	71,53
	3	26,54	55,19	7,31	-	0,00

Fonte: próprio autor.

### 6.8.3. Dióxido de estanho

Imagens de microscopia ótica com magnificação de 100x dos recobrimentos de SnO<sub>2</sub>, conforme Figura 41, indicaram o craqueamento do filme nos três níveis de camadas estudados, com aparente intensificação de acordo com o aumento no número de camadas.

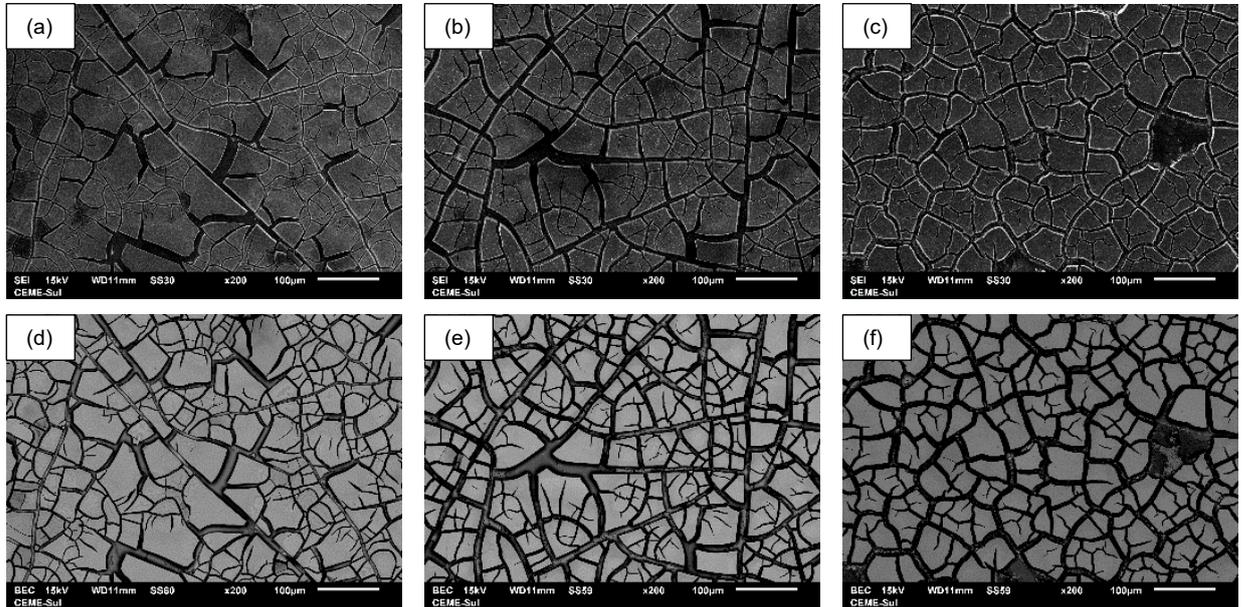
Figura 41 – MO em 100x do SnO<sub>2</sub>: (a) 2 camadas, (b) 4 camadas; e (c) 6 camadas.



Fonte: próprio autor.

Seguindo com a caracterização dos filmes, foram capturadas imagens SEI e BEC por microscopia eletrônica com magnificação de 200x, Figura 42. Onde fica evidente, tanto nas imagens SEI quanto BEC, o craqueamento mais grosseiro com o aumento do número de camadas de recobrimento, bem como o descolamento de placas na amostra com 6 aplicações. Especificamente nas imagens BEC, observa-se que o filme de dióxido de estanho encobriu o sinal dos elementos do substrato em todos os casos.

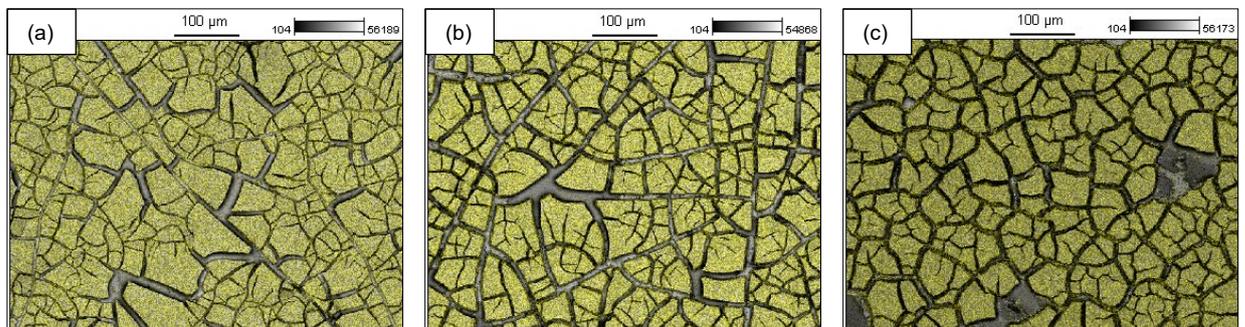
Figura 42 – MEV em 200x do SnO<sub>2</sub>: (a) SEI – 2 camadas, (b) SEI – 4 camadas; (c) SEI – 6 camadas; (d) BEC – 2 camadas; (e) BEC – 4 camadas; e (f) BEC – 6 camadas.



Fonte: próprio autor.

As observações feitas com base nas imagens SEI e BEC da Figura 42, foram confirmadas por meio dos mapas de EDS do estanho que estão na Figura 43. Os mapas dos outros elementos de interesse encontram-se no Apêndice C. Aqui já é possível afirmar que 2 camadas de óxido de estanho são suficientes para o recobrimento completo do substrato.

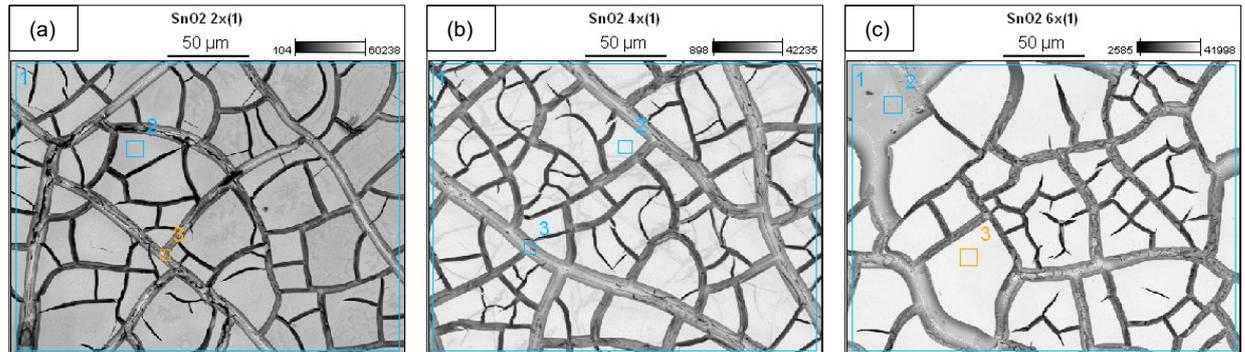
Figura 43 – Mapa EDS em 200x do Sn: (a) 2 camadas, (b) 4 camadas; e (c) 6 camadas.



Fonte: próprio autor.

Porém, existe uma separação entre as placas de SnO<sub>2</sub>, sendo necessário a investigação da presença do recobrimento mesmo nessas regiões. Para isso, lançou-se mão da análise de sonda EDS com magnificação de 500x nessas e em outras regiões, de acordo com a Figura 44.

Figura 44 – EDS em 500x do SnO<sub>2</sub>: (a) 2 camadas, (b) 4 camadas; e (c) 6 camadas.



Fonte: próprio autor.

A análise via EDS mostrou, Tabela 19, que mesmo nas regiões entre as placas, região 3 das amostras com 2 e 4 camadas, existe uma presença considerável de estanho aderido ao substrato. Mostrou também, que na região 2 da amostra com 6 aplicações, onde houve o descolamento de uma placa do recobrimento, o estanho não foi detectado. Essas observações reafirmam que 2 aplicações de SnO<sub>2</sub> devem ser suficientes para a proteção do substrato contra o ingresso do carbono.

Tabela 19 – Composição percentual em peso via EDS das amostras de SnO<sub>2</sub>.

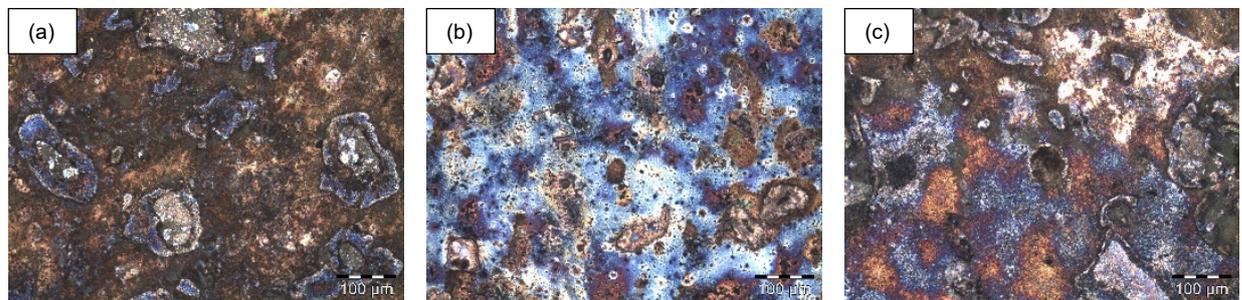
Amostra	Região	O-K	Sn-L	Cr-K	Ni-L	Fe-L
SnO <sub>2</sub> 2 camadas	1	17,97	65,39	0,92	6,12	6,72
	2	18,46	67,76	0,50	4,03	5,19
	3	15,43	68,71	7,27	2,25	1,63
SnO <sub>2</sub> 4 camadas	1	21,31	60,79	-	5,02	7,74
	2	22,48	59,72	-	4,74	7,58
	3	20,40	71,22	-	4,20	2,21
SnO <sub>2</sub> 6 camadas	1	18,12	61,24	8,35	3,69	5,17
	2	10,89	-	87,85	-	-
	3	19,59	67,13	0,91	3,79	4,71

Fonte: próprio autor.

#### 6.8.4. Óxido de zinco

A avaliação inicial do óxido de zinco foi realizada por intermédio de imagens de MO com magnificação de 200x, como pode ser visto na Figura 45. A aparência do recobrimento na extensão de cada amostra é semelhante, porém, assim como nos recobrimentos contendo nióbio, as amostras diferem bastante entre si em aparência de acordo com a quantidade de camadas aplicadas.

Figura 45 – MO em 200x do ZnO: (a) 2 camadas, (b) 4 camadas; e (c) 6 camadas.

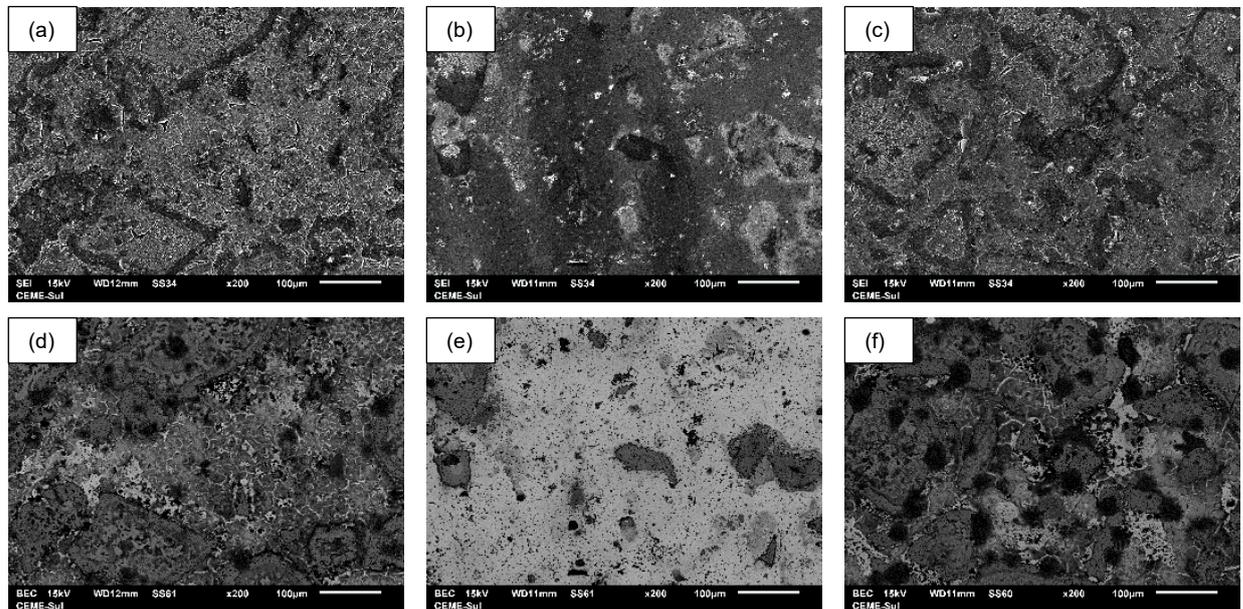


Fonte: próprio autor.

Em seguida imagens de MEV com magnificação de 200x foram empregadas na observação da topografia e da composição, mediante imagens SEI e BEC, respectivamente.

Na Figura 46, que apresenta essas imagens, pode-se verificar uma topografia semelhante nas amostras com 2 e 6 aplicações, com a formação de rachaduras e descolamento do filme de ZnO. Assim como nas imagens de BEC, nas quais apenas na amostra com 4 aplicações é possível observar claramente a morfologia do substrato, indicando que trata-se de uma camada de recobrimento menos espessa que as demais.

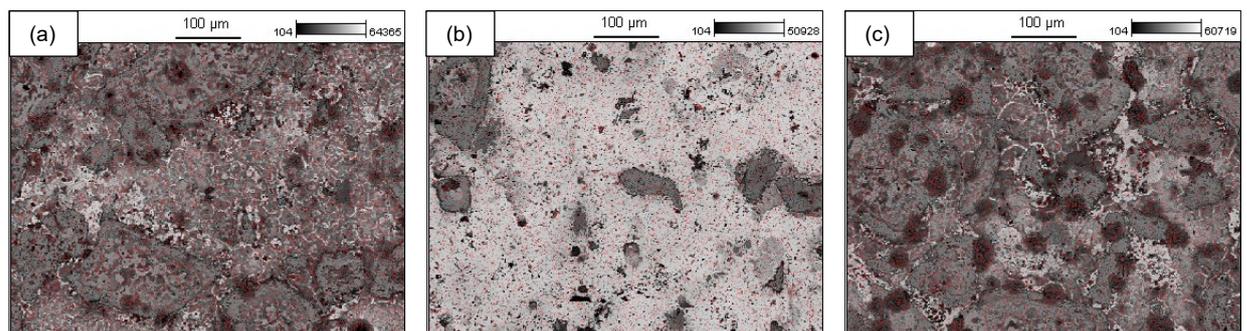
Figura 46 – MEV em 200x do ZnO: (a) SEI – 2 camadas, (b) SEI – 4 camadas; (c) SEI – 6 camadas; (d) BEC – 2 camadas; (e) BEC – 4 camadas; e (f) BEC – 6 camadas.



Fonte: próprio autor.

A fim de verificar a presença do zinco e a continuidade dos recobrimentos, foram confeccionados mapas de EDS com magnificação de 200x. Os mapas com a sobreposição de Zn podem ser vistos na Figura 47, os mapas dos outros elementos estudados podem ser consultados no Apêndice C.

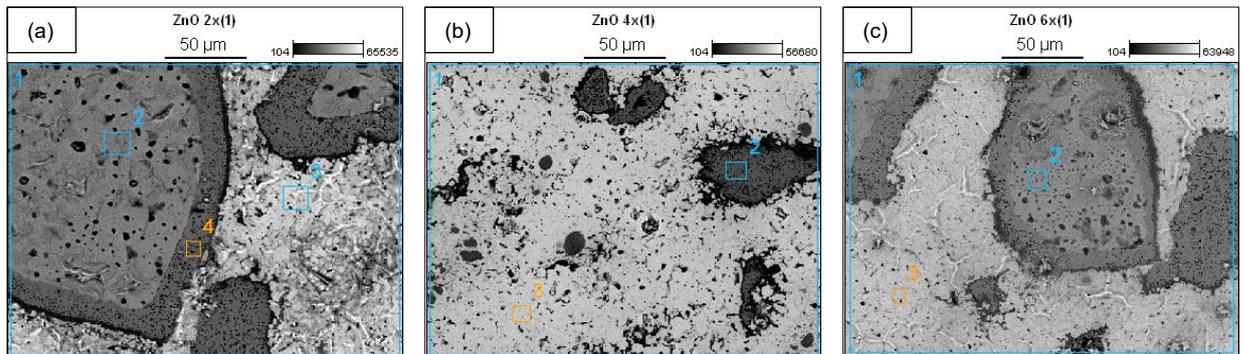
Figura 47 – Mapa EDS em 200x do Zn: (a) 2 camadas, (b) 4 camadas; e (c) 6 camadas.



Fonte: próprio autor.

Os mapas de EDS do zinco, independentemente do número de aplicações, aparentemente apresentam uma baixa quantidade de Zn. Essa observação foi então investigada por meio de sonda EDS de imagens com magnificação de 500x. As regiões analisadas encontram-se identificadas de acordo com a Figura 48.

Figura 48 – EDS em 500x do ZnO: (a) 2 camadas, (b) 4 camadas; e (c) 6 camadas.



Fonte: próprio autor.

Os valores obtidos por EDS das regiões das amostras identificadas na Figura 48 podem ser observadas na Tabela 20, onde verifica-se um percentual em peso de Zn relativamente baixo em todas as amostras, se comparado aos recobrimentos anteriores. Os valores constantes na Tabela 20 podem ser vistos como um indício de pouca aderência ou baixa viscosidade da solução aplicada que gerou filmes demasiadamente finos.

Tabela 20 – Composição percentual em peso via EDS das amostras de ZnO.

Amostra	Região	O-K	Zn-K	Cr-K	Ni-K	Fe-K
ZnO 2 camadas	1	11,26	11,86	48,41	14,53	10,72
	2	9,66	11,56	77,01	-	-
	3	8,53	10,50	0,95	54,74	24,14
	4	10,56	9,30	74,48	0,64	0,68
ZnO 4 camadas	1	-	6,72	10,81	55,48	25,30
	2	8,99	3,84	81,44	0,57	-
	3	5,49	6,84	0,73	70,37	15,16
ZnO 6 camadas	1	-	14,59	39,22	33,48	10,77
	2	-	9,18	87,98	-	-
	3	-	14,16	1,22	67,28	15,24

Fonte: próprio autor.

## 6.9. MEV/EDS do ensaio de carburização

Com o objetivo de avaliar a difusão do carbono após o tratamento térmico de cementação em caixa, as amostras com e sem recobrimento, foram analisadas mediante

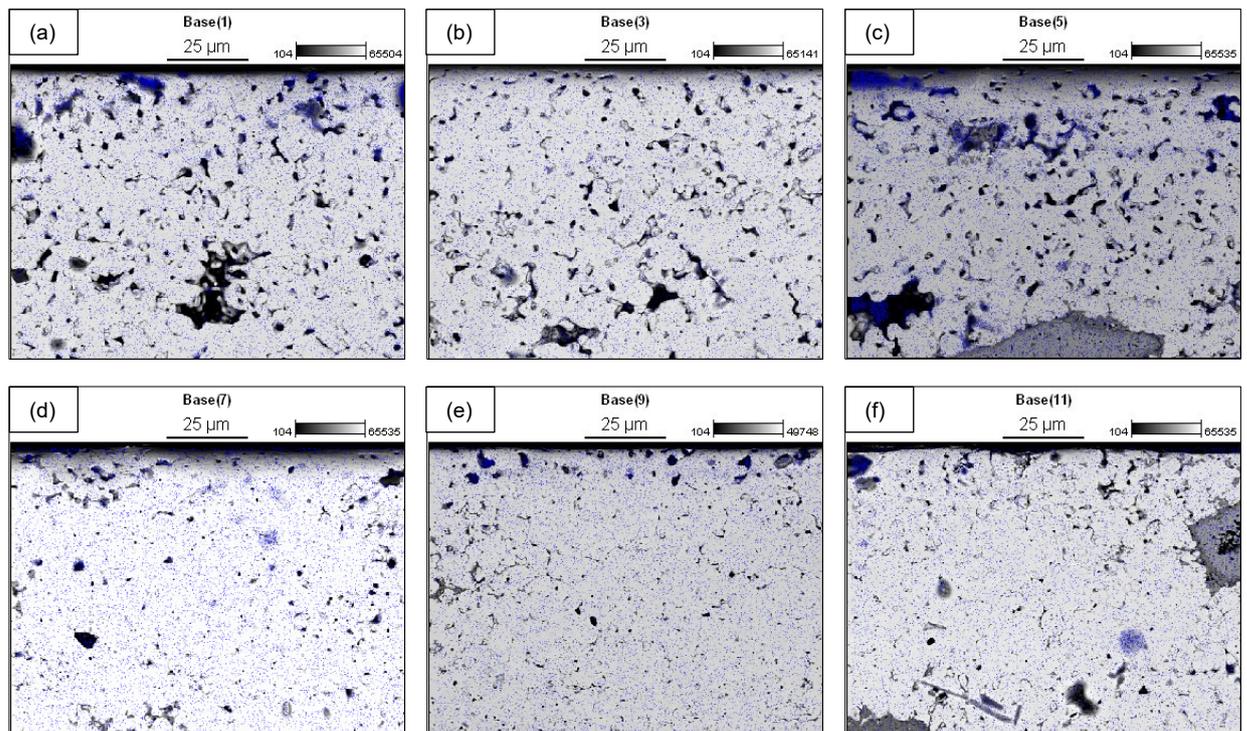
microscopia eletrônica de varredura (MEV) aliada a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para análise qualitativa e semiquantitativa da carburização.

As amostras foram seccionadas diametralmente para observar a carburização desde a superfície, seja com ou sem recobrimento, em direção ao interior das amostras. Em todas as imagens a parte superior corresponde a face exposta ao granulado para cementação.

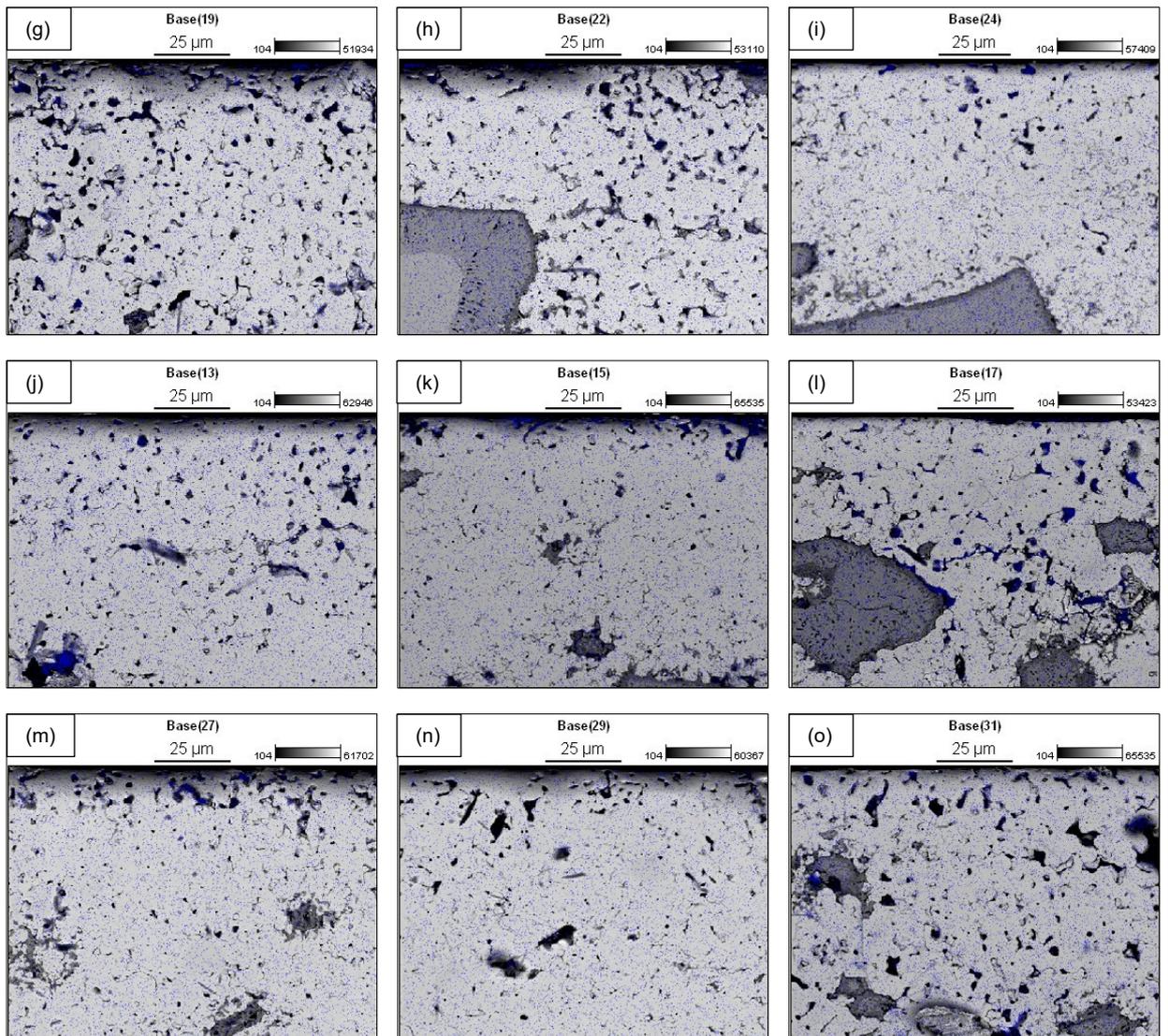
A avaliação qualitativa foi realizada por intermédio de mapas de EDS com magnificação de 1000x, com sobreposição do elemento carbono. O padrão esperado é de maior concentração de C próximo a superfície cementada, com um gradiente de redução à medida que se afasta da superfície. Na Figura 49, encontram-se os mapas de C via EDS para as três amostras sem recobrimento e em seguida para as amostras com filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SnO}_2$  e  $\text{ZnO}$  com 2, 4 e 6 camadas de aplicação.

Figura 49 – Mapa EDS em 1000x das amostras carburizadas: (a) sem recobrimento 1; (b) sem recobrimento 2; e (c) sem recobrimento 3; (d)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2 camadas; (e)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  4 camadas; e (f)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  6 camadas; (g)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  2 camadas; (h)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  4 camadas; e (i)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  6 camadas; (j)  $\text{SnO}_2$  2 camadas; (k)  $\text{SnO}_2$  4 camadas; e (l)  $\text{SnO}_2$  6 camadas; (m)  $\text{ZnO}$  2 camadas; (n)  $\text{ZnO}$  4 camadas; e (o)  $\text{ZnO}$  6 camadas.

(continua)



(continuação)



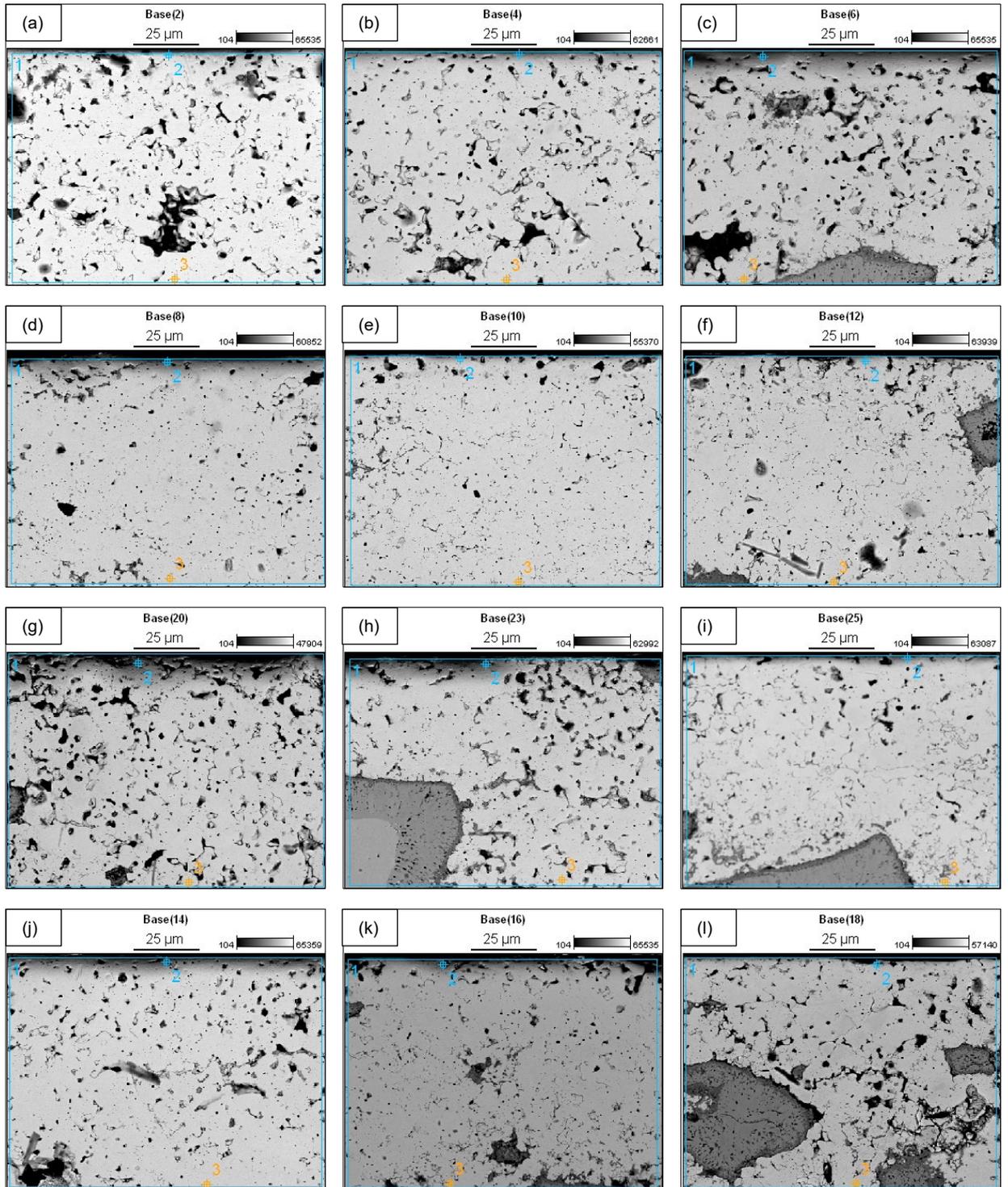
Fonte: próprio autor.

Não fica evidente em nenhuma das imagens anteriores uma camada carburizada bem delimitada, salvo as amostras sem recobrimento 1 e 3 onde pode-se notar uma maior concentração de C próximo a superfície.

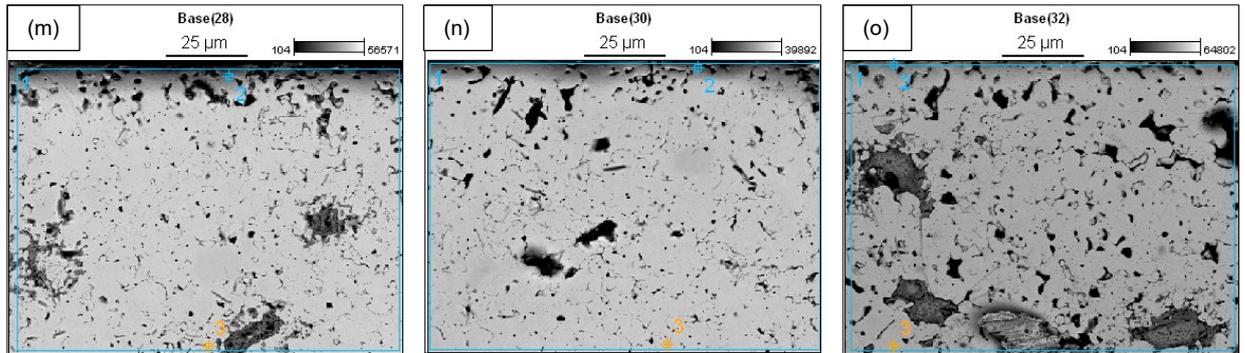
Com isso, foram realizadas análises semiquantitativas do teor de C nas regiões de interesse das amostras, a fim de verificar a existência ou não desse gradiente de difusão do carbono. Em todas as amostras foram analisadas três regiões, geral (1), borda (2) e centro (3), conforme indicado na Figura 50.

Figura 50 – EDS em 1000x das amostras carburizadas: (a) sem recobrimento 1; (b) sem recobrimento 2; e (c) sem recobrimento 3; (d)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2 camadas; (e)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  4 camadas; e (f)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  6 camadas; (g)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  2 camadas; (h)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  4 camadas; e (i)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  6 camadas; (j)  $\text{SnO}_2$  2 camadas; (k)  $\text{SnO}_2$  4 camadas; e (l)  $\text{SnO}_2$  6 camadas; (m)  $\text{ZnO}$  2 camadas; (n)  $\text{ZnO}$  4 camadas; e (o)  $\text{ZnO}$  6 camadas.

(continua)



(continuação)



Fonte: próprio autor.

Os percentuais de C em peso de cada uma das regiões identificadas na Figura 50 estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 – Percentual em peso de C-K via EDS das amostras carburizadas.

		<b>Geral (1)</b>	<b>Borda (2)</b>	<b>Centro (3)</b>
<b>Sem recobrimento</b>	Amostra 1	2,97	1,47	1,12
	Amostra 2	2,34	2,08	1,18
	Amostra 3	4,13	2,24	1,23
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2 camadas	2,33	2,21	1,18
	4 camadas	2,44	1,59	1,16
	6 camadas	2,01	1,15	1,10
<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	2 camadas	2,76	3,59	1,46
	4 camadas	1,90	3,52	1,30
	6 camadas	1,77	1,43	0,97
<b>SnO<sub>2</sub></b>	2 camadas	3,51	2,91	1,75
	4 camadas	3,06	7,87	1,82
	6 camadas	3,35	2,00	1,55
<b>ZnO</b>	2 camadas	1,95	1,88	0,94
	4 camadas	1,79	1,40	1,38
	6 camadas	2,67	3,03	1,03

Fonte: próprio autor.

Para interpretação desses valores deve-se analisar principalmente a diferença entre “borda” e “centro” de cada amostra, pois para comparar o valor absoluto entre as amostras seria preciso levar em consideração o valor da região “geral” das amostras em questão. Deve-se salientar ainda que o valor da região “geral”, assim como nas demais, pode variar de acordo com a área da amostra analisada devido a presença de possíveis descontinuidades do recobrimento e até mesmo do substrato.

Observando-se os valores da Tabela 21 e considerando as restrições inerentes do método de análise discutidas no parágrafo anterior, verifica-se por meio da diferença entre “borda” e “centro” que o ensaio de carburização se mostrou efetivo em todas as amostras. Porém, não sendo indicado o emprego dessa técnica para ranqueamento dos recobrimentos, por se tratar de uma análise pontual, semiquantitativa e dependente das condições da região observada.

### **6.10. Perfil de microdureza Vickers**

Para ranqueamento dos recobrimentos empregados lançou-se mão da realização do ensaio de microdureza Vickers, por intermédio da obtenção dos perfis de microdureza de cada amostra, desde a superfície carburizada em direção ao centro da peça. O ingresso de carbono durante a cementação em caixa tem o objetivo de elevar a dureza do material pela formação de carbeto, fenômeno que pode ser mensurado mediante ensaio de microdureza.

Inicialmente, as amostras foram comparadas em grupos, carburizadas e não-carburizadas, seguidas das amostras recobertas por cada óxido, comparando 2, 4 e 6 camadas de aplicação dentro de cada grupo e com os grupos controle. Ao final, selecionadas aquelas de melhor desempenho dentro de cada grupo, foram ranqueados os óxidos cerâmicos de acordo com sua capacidade de proteção contra o fenômeno de carburização.

#### **6.10.1. Carburizadas sem recobrimento e não-carburizadas**

Com o objetivo de determinar parâmetros de avaliação das amostras recobertas pelos óxidos cerâmicos, primeiramente, foram realizados os perfis de microdureza das amostras carburizadas sem nenhum recobrimento e das amostras não-carburizadas. Dessa forma verificou-se novamente a efetividade do ensaio de carburização e obteve-se um parâmetro de perfil de microdureza anterior ao ingresso do carbono. As médias dos três perfis de microdureza realizados para cada amostra encontram-se na Tabela 22, onde “D.P.” refere-se ao desvio padrão.

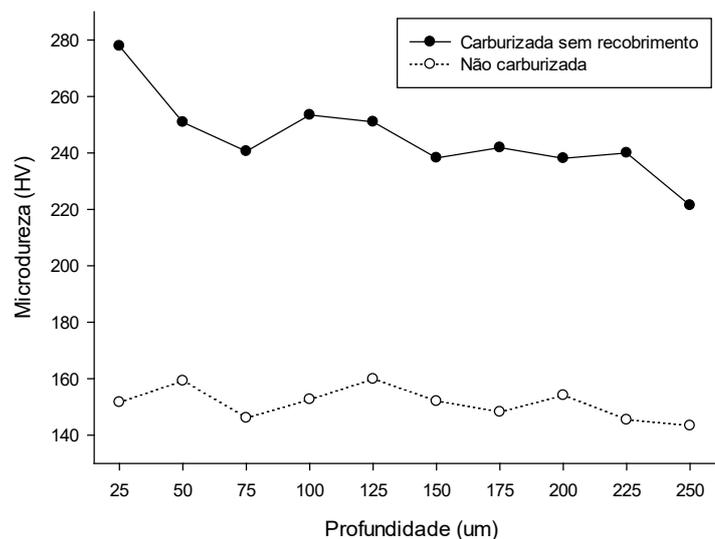
Tabela 22 – Dados de microdureza das amostras carburizadas e não-carburizadas.

Profundidade da medição ( $\mu\text{m}$ )	Carburizada sem recobrimento		Não-carburizada	
	Média	D.P.	Média	D.P.
25	278	7	152	9
50	251	26	159	13
75	241	11	146	8
100	253	10	153	16
125	251	16	160	11
150	238	20	152	13
175	242	16	148	10
200	238	16	154	10
225	240	22	145	17
250	221	7	143	26

Fonte: próprio autor.

A simples observação dos valores expostos na Tabela 22 já seria suficiente para reafirmar a efetividade do ensaio de carburização, ainda sim, para melhor visualização do perfil de microdureza os dados foram plotados em um gráfico de linhas de acordo com a profundidade de medição da microdureza, conforme Figura 51.

Figura 51 – Perfis de microdureza das amostras carburizadas e não-carburizadas.



Fonte: próprio autor.

Na Figura 51, pode-se observar um perfil da amostra não-carburizada em torno de 150 HV independentemente da profundidade de medição em relação à superfície, enquanto para a amostra carburizada sem recobrimento o perfil de microdureza

apresenta uma dada inclinação, partindo de cerca de 280 HV até próximo a 220 HV, o que configura um gradiente de difusão do C.

Para comprovar estatisticamente essa diferença observada visualmente nos perfis de microdureza analisados, partiu-se para a análise de variância, porém, como os dados não passaram no teste de normalidade (Shapiro Wilk,  $P < 0,050$ ) a análise empregada foi o teste de Kruskal-Wallis. Esse teste, é uma técnica estatística não paramétrica, apropriada para dados ordinais, utilizada para comparar as medianas de grupos independentes.

Quando a distribuição dos dados não é normal, não pode-se realizar a ANOVA, pois ela se baseia em apenas uma medida de tendência central e uma de variabilidade, média e desvio padrão, respectivamente. Mas como os dados não seguem a distribuição normal são necessárias uma medida de tendência central e duas de variabilidade, mediana, primeiro e terceiro quartis. Neste caso emprega-se o teste de Kruskal-Wallis.

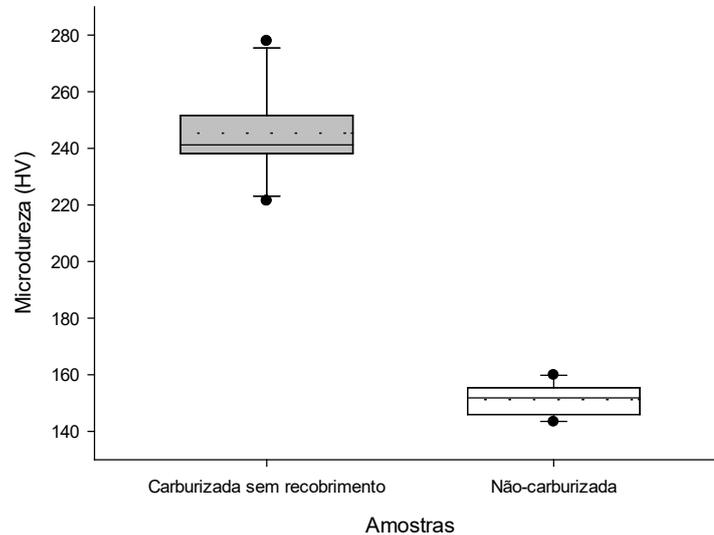
Pela mesma razão, devido ao número de medidas de tendência central e de variância, deve-se usar o gráfico de caixa (*box plot*) ao invés do gráfico de barras na visualização de dados não paramétricos ordinais que violem o pressuposto de normalidade das distribuições.

O teste Kruskal-Wallis testa a hipótese nula de que as medianas de microdureza dentro de cada um dos grupos de amostras são iguais. Para isso, os dados de todos os grupos são combinados e classificados do menor para o maior e a classificação média é então calculada para os dados em cada grupo. Se o valor P for inferior a 0,05, pode-se afirmar que há diferença estatisticamente significativa entre as medianas, em um nível de confiança de 95,0 %.

Para os dados em questão, o teste retornou  $P < 0,001$ , indicando que as diferenças nos valores das medianas entre os grupos de tratamento são maiores do que seria esperado pelo acaso, portanto, há diferença estatística na microdureza das amostras carburizadas sem recobrimento se comparadas as amostras não-carburizadas, em um nível de confiança de 95 %.

Como neste caso são apenas dois grupos, não foi necessária a aplicação do procedimento de comparação múltipla de Tukey. Visualmente, os dados podem ser observados na Figura 52, que traz o gráfico *box plot* para os dois grupos de amostras.

Figura 52 – Microdureza das amostras carburizadas e não-carburizadas.



Fonte: próprio autor.

No gráfico da Figura 52, observa-se a clara diferença entre os dados dos dois grupos de amostras analisados. As extremidades da caixa representam o primeiro e o terceiro quartis, a linha cheia a mediana e a tracejada a média. As extremidades das barras de erro, abaixo e acima da caixa, indicam o 10º e 90º percentis. Os pontos representam dados fora dos percentis indicados.

### 6.10.2. Óxido de alumínio

Após três medições de perfil de microdureza das amostras com 2, 4 e 6 camadas de óxido de alumínio, foram calculadas as médias e os desvios padrão para cada profundidade de medição, como pode ser visto na Tabela 23, onde “D.P.” refere-se ao desvio padrão.

Tabela 23 – Dados de microdureza das amostras recobertas com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

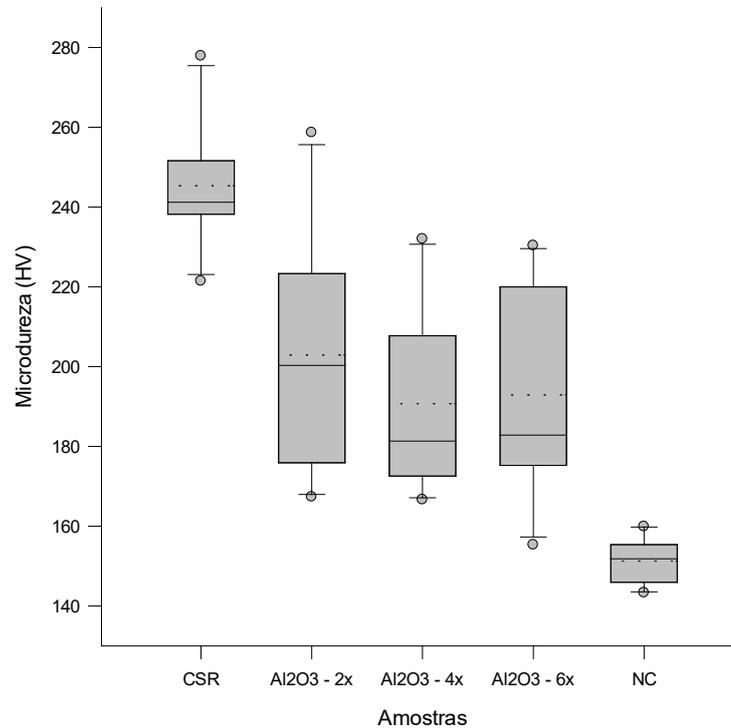
Profundidade da medição ( $\mu\text{m}$ )	$\text{Al}_2\text{O}_3$ – 2 camadas		$\text{Al}_2\text{O}_3$ – 4 camadas		$\text{Al}_2\text{O}_3$ – 6 camadas	
	Média	D.P.	Média	D.P.	Média	D.P.
25	259	13	232	9	230	19
50	228	16	219	41	223	9
75	222	16	204	49	208	34
100	207	11	173	27	219	42
125	216	4	203	18	175	25
150	193	13	177	33	188	36
175	177	20	185	20	178	28
200	186	4	167	41	177	22
225	174	28	175	34	155	16
250	167	18	171	27	175	8

Fonte: próprio autor.

Em princípio, os dados de microdureza parecem bastante próximos independentemente do número de aplicações do recobrimento. Para se afirmar estatisticamente sobre essa semelhança nos perfis de microdureza e comparar às amostras carburizadas sem recobrimento e não-carburizadas, foi realizado o teste de Kruskal-Wallis, pois apesar da distribuição dos dados ser normal (Shapiro-Wilk  $> 0,050$ ,  $P = 0,322$ ), o princípio de homogeneidade de variâncias foi violado (Levene  $< 0,050$ ,  $P = 0,012$ ).

O procedimento de Kruskal-Wallis comparou cinco grupos de amostras, sendo eles: carburizadas sem recobrimento (CSR); óxido de alumínio com 2 camadas ( $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2x$ ); óxido de alumínio com 4 camadas ( $\text{Al}_2\text{O}_3 - 4x$ ); óxido de alumínio com 6 camadas ( $\text{Al}_2\text{O}_3 - 6x$ ); e não-carburizadas (NC).

O gráfico de caixa da distribuição dos dados dos grupos de amostras analisados pode ser observado na Figura 53.

Figura 53 – Microdureza das amostras recobertas com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Fonte: próprio autor.

Como esperado, o teste retornou um  $P < 0,001$ , rejeitando a hipótese nula de que as medianas de microdureza dentro de cada um dos cinco grupos de amostras são iguais. Para determinar quais grupos diferem dos demais, utilizou-se o procedimento de comparação múltipla de Tukey, como pode ser observado na Tabela 24.

Tabela 24 – Teste de Tukey para microdureza das amostras recobertas com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Comparação	Diferença	q	P<0,050
CSR vs Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 2x	155,0	3,362	Não
CSR vs Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 4x	205,5	4,458	Sim
CSR vs Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 6x	185,5	4,024	Sim
CSR vs NC	384,0	8,330	Sim
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 2x vs Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 4x	50,5	1,095	Não
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 2x vs Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 6x	30,5	0,662	Não
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 2x vs NC	229,0	4,968	Sim
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 4x vs Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 6x	20,0	0,434	Não
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 4x vs NC	178,5	3,872	Sim
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 6x vs NC	198,5	4,306	Sim

Fonte: próprio autor.

O procedimento de Tukey testa a hipótese nula de que não há diferença significativa entre as médias dos grupos. Portanto, se  $P < 0,050$  rejeita-se a hipótese nula e conclui-se que há diferença estatística significativa entre o par analisado, do contrário não há diferença. Analisando a Tabela 24, verifica-se que não há diferença entre os grupos CSR e  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2x$ , bem como entre todos os grupos recobertos com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  independentemente do número de camadas. Já o grupo NC difere estatisticamente de todos os outros.

Dessa forma conclui-se estatisticamente que os melhores desempenhos do óxido de alumínio contra a carburização foram obtidos com 4 e 6 camadas de aplicação. Sendo selecionado para sequência do estudo o grupo  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 6x$ , devido à análise qualitativa realizada pelo mapa de EDS da Figura 35c, que apresenta maior uniformidade no recobrimento.

### 6.10.3. Pentóxido de nióbio

Na Tabela 25, encontram-se as médias e os desvios padrão (D.P.) dos perfis de microdureza das amostras recobertas com 2, 4 e 6 aplicações de pentóxido de nióbio.

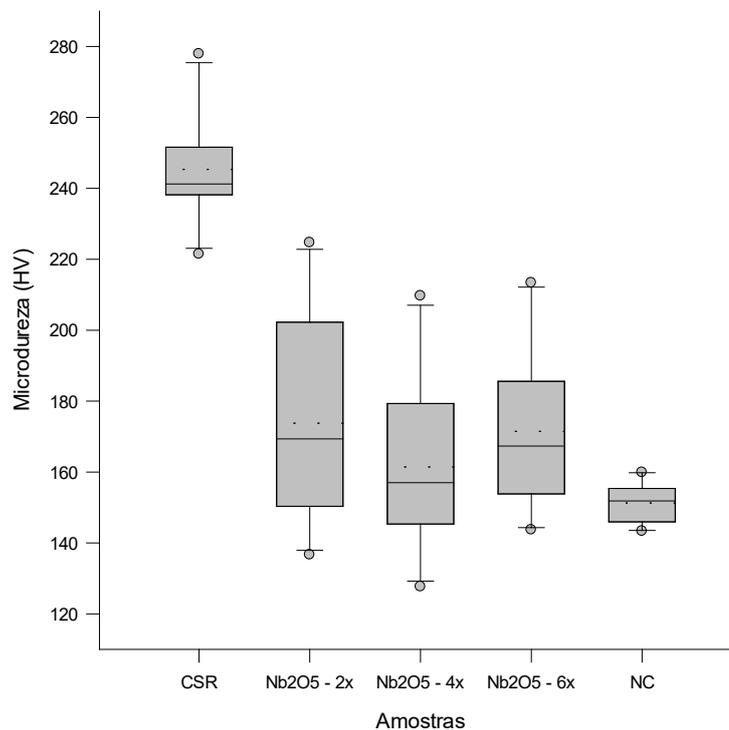
Tabela 25 – Dados de microdureza das amostras recobertas com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Profundidade da medição ( $\mu\text{m}$ )	$\text{Nb}_2\text{O}_5 - 2$ camadas		$\text{Nb}_2\text{O}_5 - 4$ camadas		$\text{Nb}_2\text{O}_5 - 6$ camadas	
	Média	D.P.	Média	D.P.	Média	D.P.
25	225	13	210	4	213	2
50	206	14	183	43	201	13
75	201	17	166	45	180	10
100	166	39	154	25	164	5
125	137	34	143	7	179	7
150	176	29	146	19	171	5
175	151	44	178	13	155	15
200	149	35	160	11	157	11
225	173	10	128	32	150	14
250	155	16	146	19	144	16

Fonte: próprio autor.

Para classificação desses recobrimentos quanto ao fenômeno de carburização, os mesmos foram comparados aos grupos de amostras carburizadas sem recobrimento (CSR) e não-carburizadas (NC), mais uma vez pelo teste de Kruskal-Wallis devido à falha no teste de normalidade (Shapiro-Wilk  $< 0,050$ ,  $P = 0,035$ ). Na Figura 54, pode-se verificar a distribuição dos grupos por intermédio do *box plot*.

Figura 54 – Microdureza das amostras recobertas com  $Nb_2O_5$ .



Fonte: próprio autor.

Observando a Figura 54, nota-se uma proximidade dos dados das amostras de  $Nb_2O_5$  com o grupo NC, o que é um indício de que os recobrimentos foram efetivos contra o ingresso do carbono. Assim como, os três grupos de amostras recobertas estão consideravelmente afastados do grupo CSR.

Por Kruskal-Wallis obteve-se  $P < 0,001$ , indicando que há diferença estatística entre pelo menos um grupo em um nível de significância de 95 %. Para identificar os pares de grupos que diferem entre si, aplicou-se o procedimento de TuKey, o qual está resumido na Tabela 26.

Tabela 26 – Teste de Tukey para microdureza das amostras recobertas com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Comparação	Diferença	q	P<0,050
CSR vs Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 2x	210,5	4,566	Sim
CSR vs Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 4x	263,5	5,716	Sim
CSR vs Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 6x	203,5	4,415	Sim
CSR vs NC	317,5	6,888	Sim
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 2x vs Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 4x	53,0	1,150	Não
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 2x vs Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 6x	7,0	0,152	Não
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 2x vs NC	107,0	2,321	Não
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 4x vs Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 6x	60,0	1,302	Não
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 4x vs NC	54,0	1,171	Não
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 6x vs NC	114,0	2,473	Não

Fonte: próprio autor.

O teste de Tukey para os cinco grupos comparados comprovou o observado na Figura 54, ou seja, não há diferença estatística da amostra não carburizada (NC) para quaisquer dos grupos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, seja com 2, 4 ou 6 camadas de recobrimento. Já o grupo de amostras carburizadas sem recobrimento é estatisticamente diferente dos demais. Isso significa que estatisticamente as amostras recobertas com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentam um perfil de microdureza de amostras não carburizadas.

Para definição de qual grupo de amostras de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> seguirá para próxima etapa de ranqueamento, junto as amostras de melhor desempenho dos outros óxidos cerâmicos, observou-se os mapas de EDS da Figura 39 e o *box plot* da Figura 54. Devido ao descascamento observado na amostra com 6 camadas, foi selecionada a amostra de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 4x.

#### 6.10.4. Dióxido de estanho

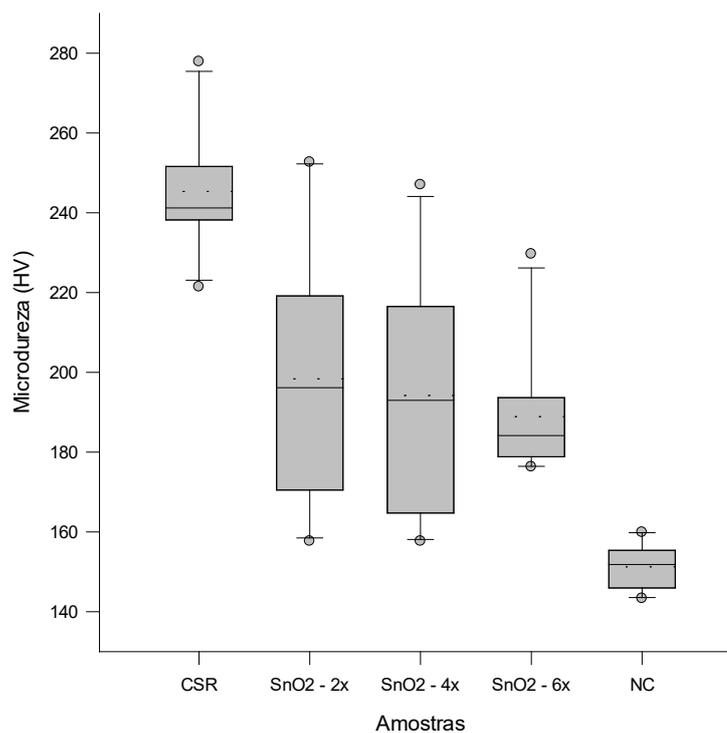
Para o dióxido de estanho, encontram-se na Tabela 27 as médias e os desvios padrão (D.P.) dos perfis de microdureza das amostras recobertas com 2, 4 e 6 aplicações.

Tabela 27 – Dados de microdureza das amostras recobertas com SnO<sub>2</sub>.

Profundidade da medição (µm)	SnO <sub>2</sub> – 2 camadas		SnO <sub>2</sub> – 4 camadas		SnO <sub>2</sub> – 6 camadas	
	Média	D.P.	Média	D.P.	Média	D.P.
25	253	17	247	19	230	32
50	249	26	218	3	185	4
75	209	25	216	31	193	32
100	204	16	212	16	179	34
125	181	25	201	24	183	12
150	201	11	178	4	195	7
175	166	10	185	9	176	18
200	158	15	166	59	180	8
225	191	3	158	7	190	14
250	172	21	162	6	177	5

Fonte: próprio autor.

O gráfico de caixa da distribuição dos dados dos grupos de amostras analisados pode ser observado na Figura 55. Assim como nos anteriores, as amostras recobertas com SnO<sub>2</sub> foram comparadas com os grupos controle (CSR e NC).

Figura 55 – Microdureza das amostras recobertas com SnO<sub>2</sub>.

Fonte: próprio autor.

Na observação visual da Figura 55, verifica-se uma maior concentração dos dados do grupo SnO<sub>2</sub> – 6x. A comparação estatística foi realizada mediante teste de Kruskal-Wallis, já que a distribuição dos dados não pode ser considerada normal (Shapiro-Wilk < 0,050, P = 0,007). O valor de P obtido foi <0,001, ou seja, existe diferença estatística de pelo menos um dos grupos analisados. A identificação de quais grupos apresentam diferenças com quais outros foi executada pelo procedimento de comparação múltipla de Tukey, Tabela 28.

Tabela 28 – Teste de Tukey para microdureza das amostras recobertas com SnO<sub>2</sub>.

Comparação	Diferença	q	P<0,050
CSR vs SnO <sub>2</sub> - 2x	156,5	3,395	Não
CSR vs SnO <sub>2</sub> - 4x	174,5	3,785	Não
CSR vs SnO <sub>2</sub> - 6x	189,0	4,100	Sim
CSR vs NC	375,0	8,135	Sim
SnO <sub>2</sub> - 2x vs SnO <sub>2</sub> - 4x	18,0	0,390	Não
SnO <sub>2</sub> - 2x vs SnO <sub>2</sub> - 6x	32,5	0,705	Não
SnO <sub>2</sub> - 2x vs NC	218,5	4,740	Sim
SnO <sub>2</sub> - 4x vs SnO <sub>2</sub> - 6x	14,5	0,315	Não
SnO <sub>2</sub> - 4x vs NC	200,5	4,349	Sim
SnO <sub>2</sub> - 6x vs NC	186,0	4,035	Sim

Fonte: próprio autor.

Observando os resultados do teste de Tukey, conclui-se que todas as amostras recobertas com SnO<sub>2</sub> não diferem estatisticamente entre si, porém nenhuma é estatisticamente semelhante ao grupo NC, indicando uma baixa proteção à carburização. Verifica-se ainda que os grupos SnO<sub>2</sub> – 2x e SnO<sub>2</sub> – 4x não tem diferença estatística do grupo CSR, ou seja, o grupo estatisticamente selecionado para o decorrer do estudo deve ser o SnO<sub>2</sub> – 6x.

#### 6.10.5. Óxido de zinco

Por fim, na Tabela 29, estão as médias e os desvios padrão (D.P) dos grupos de amostras recobertos com 2, 4 e 6 aplicações de óxido de zinco.

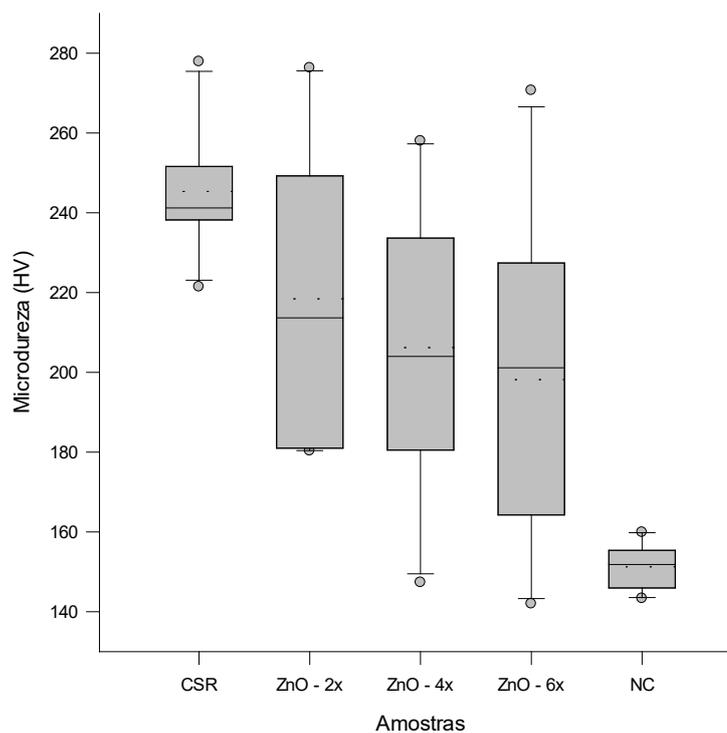
Tabela 29 – Dados de microdureza das amostras recobertas com ZnO.

Profundidade da medição ( $\mu\text{m}$ )	ZnO – 2 camadas		ZnO – 4 camadas		ZnO – 6 camadas	
	Média	D.P.	Média	D.P.	Média	D.P.
25	276	12	258	19	271	13
50	269	9	251	11	230	18
75	243	25	228	26	227	17
100	235	12	227	18	213	19
125	222	8	216	20	200	20
150	205	4	192	16	202	20
175	192	5	189	11	167	7
200	181	33	184	11	175	10
225	180	23	169	10	155	2
250	181	17	147	9	142	9

Fonte: próprio autor.

A seguir, tem-se a Figura 56 que apresenta o gráfico de caixa para os dados das amostras carburizadas sem recobrimento, não-carburizadas e as recobertas com 2, 4 e 6 aplicações de ZnO.

Figura 56 – Microdureza das amostras recobertas com ZnO.



Fonte: próprio autor.

Verifica-se no *box plot* da Figura 56 uma grande variabilidade dos dados de microdureza das amostras de ZnO. Apesar dos dados apresentarem uma distribuição normal (Shapiro-Wilk  $> 0,050$ ,  $P = 0,556$ ), os mesmos falharam no teste de homoscedasticidade de variâncias (Levene  $< 0,050$ ,  $P = 0,000$ ), portanto, foi empregado o teste de Kruskal-Wallis. Novamente, obteve-se um  $P < 0,001$  indicando diferença significativa de pelo menos um dos grupos analisados. A identificação dessas diferenças, ou não, encontra-se na Tabela 30, que apresenta os resultados do teste de comparação múltipla.

Tabela 30 – Teste de Tukey para microdureza das amostras recobertas com ZnO.

Comparação	Diferença	q	P<0,050
CSR vs ZnO - 2x	96,0	2,083	Não
CSR vs ZnO - 4x	137,0	2,972	Não
CSR vs ZnO - 6x	170,0	3,688	Não
CSR vs NC	327,0	7,094	Sim
ZnO - 2x vs ZnO - 4x	41,0	0,889	Não
ZnO - 2x vs ZnO - 6x	74,0	1,605	Não
ZnO - 2x vs NC	231,0	5,011	Sim
ZnO - 4x vs ZnO - 6x	33,0	0,716	Não
ZnO - 4x vs NC	190,0	4,122	Sim
ZnO - 6x vs NC	157,0	3,406	Não

Fonte: próprio autor.

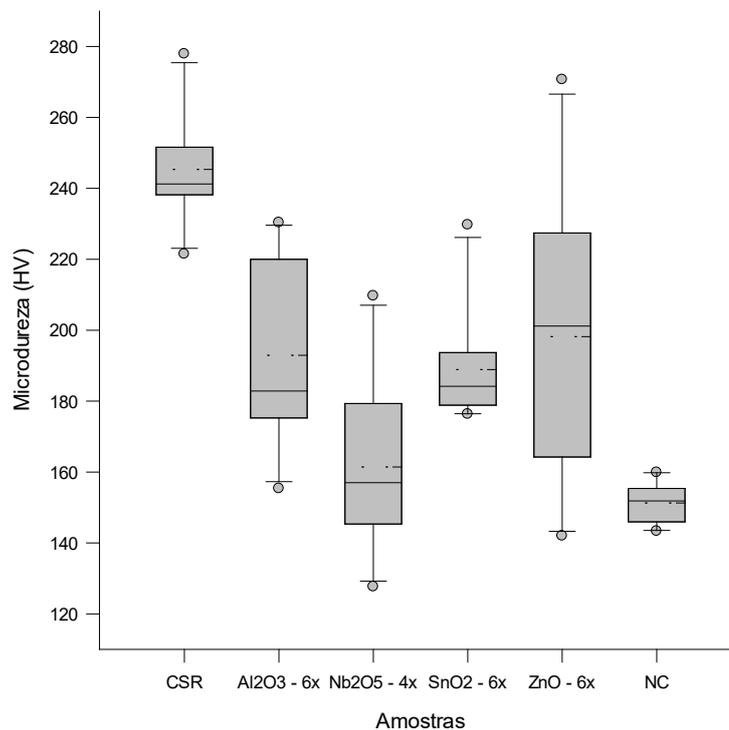
O teste de Tukey indicou que os grupos recobertos com ZnO são estatisticamente homogêneos entre si, contudo, os três também são estatisticamente semelhantes ao grupo CSR. Entretanto, apesar disso, o grupo ZnO – 6x também pode ser considerado sem diferença estatística significativa quando comparado ao grupo NC. Conclui-se então, em termos estatísticos, que o grupo ZnO – 6x possui o melhor desempenho contra a carburização.

#### 6.10.6. Comparação da microdureza

Definidas as amostras representantes de cada óxido cerâmico de acordo com o número de camadas e sua capacidade de proteção contra o fenômeno de carburização, foi realizado mais um procedimento estatístico de comparação, contendo os seguintes

grupos de amostras: carburizadas sem recobrimento (CSR), óxido de alumínio com 6 camadas ( $\text{Al}_2\text{O}_3 - 6x$ ), pentóxido de nióbio com 4 camadas ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 - 4x$ ), dióxido de estanho com 6 camadas ( $\text{SnO}_2 - 6x$ ), óxido de zinco com 6 camadas ( $\text{ZnO} - 6x$ ) e não-carburizadas (NC). A distribuição dos dados de microdureza desses seis grupos encontra-se no *box plot* da Figura 57.

Figura 57 – Comparação da microdureza das amostras selecionadas.



Fonte: próprio autor.

Na Figura 57, destaca-se a distribuição do  $\text{Nb}_2\text{O}_5 - 4x$  com valores próximos aos valores do perfil de microdureza das amostras não-carburizadas. Tal inferência foi investigada estatisticamente pelo teste de Kruskal-Wallis, aplicado em alternativa a análise de variância simples devido ao fato de as variâncias não serem homogêneas (Levene  $< 0,050$ ,  $P = 0,004$ ), apesar dos dados serem provenientes de uma distribuição normal (Shapiro-Wilk  $> 0,050$ ,  $P = 0,065$ ).

Então, o teste de Kruskal-Wallis foi conduzido para avaliar a existência de diferenças estatisticamente significativas nas medianas entre os grupos. O resultado indicou uma diferença altamente significativa ( $P < 0,001$ ), fornecendo evidências robustas de que pelo menos um dos grupos tem uma mediana diferente dos outros.

Para identificar as possíveis diferenças entre os grupos foi aplicado o procedimento de comparação múltipla de Tukey, como pode ser visto na Tabela 31.

Tabela 31 – Teste de Tukey para microdureza das amostras selecionadas.

<b>Comparação</b>	<b>Diferença</b>	<b>q</b>	<b>P&lt;0,050</b>
CSR vs Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 6x	207,5	3,757	Não
CSR vs Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 4x	368,0	6,663	Sim
CSR vs SnO <sub>2</sub> - 6x	203,0	3,676	Não
CSR vs ZnO - 6x	204,0	3,694	Não
CSR vs NC	433,5	7,849	Sim
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 6x vs Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 4x	160,5	2,906	Não
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 6x vs SnO <sub>2</sub> - 6x	4,5	0,082	Não
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 6x vs ZnO - 6x	3,5	0,063	Não
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 6x vs NC	226,0	4,092	Sim
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 4x vs SnO <sub>2</sub> - 6x	165,0	2,988	Não
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 4x vs ZnO - 6x	164,0	2,970	Não
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 4x vs NC	65,5	1,186	Não
SnO <sub>2</sub> - 6x vs ZnO - 6x	1,0	0,018	Não
SnO <sub>2</sub> - 6x vs NC	230,5	4,174	Sim
ZnO - 6x vs NC	229,5	4,156	Sim

Fonte: próprio autor.

Analisando os resultados do teste de Tukey, conclui-se que as amostras recobertas com os óxidos cerâmicos de alumínio, nióbio, estanho e zinco, não possuem diferença estatística se comparadas entre si, assim como não há diferença estatisticamente significativa entre os recobrimentos de alumínio, estanho e zinco se comparados às amostras carburizadas sem recobrimento. Porém, a observação mais importante é que não há diferença estatística significativa entre a amostra de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 4x e o grupo de amostras não-carburizadas, indicando que no teste em questão apenas esse recobrimento pôde ser considerado estatisticamente efetivo como barreira ao fenômeno de carburização.

## 7. CONCLUSÕES

Por meio da extensa pesquisa aqui apresentada, foi possível alcançar conclusões significativas que não apenas abordam às questões de pesquisa propostas, mas também contribuem substancialmente demonstrando claramente a relevância e o impacto das abordagens adotadas para o campo da metalurgia do pó convencional empregada na obtenção de superligas de níquel, bem como seu revestimento por meio de óxidos cerâmicos obtidos pela rota sol-gel e aplicados pelo método de *spin-coating* com o objetivo de servirem como barreira ao processo de carburização.

Os resultados deste estudo destacam-se pela sua natureza inovadora e exploratória, abrindo assim novas perspectivas para futuras investigações nesta área. Neste contexto, nos próximos tópicos, estão elencadas as descobertas provenientes dos experimentos e dos resultados das análises conduzidas ao longo deste trabalho.

- ✓ Corpos de prova com a composição da superliga de níquel HP X foram produzidos satisfatoriamente via metalurgia do pó convencional. Uma melhor difusão do Cr seria possível com a possibilidade de seleção, principalmente da granulometria, dos pós elementares;
- ✓ Alcançou-se uma densidade relativa máxima de 0,82 com uma pressão de compactação de 1200 MPa. A curva de compressibilidade, as análises de porosidade e o ensaio de dureza, indicaram que 800 MPa resultam em propriedades satisfatórias para a aplicação estudada;
- ✓ A análise de regressão mostrou estatisticamente a forte correlação entre pressão de compactação e densidade relativa. O modelo logarítmico de  $x$  apresentou um valor de  $P < 0,0001$  na análise de variância e um R-quadrado ajustado de 98,58 %;
- ✓ A porosidade foi determinada pelo método geométrico e por processamento de imagens, sendo ambos os métodos eficazes na comparação da influência da pressão de compactação na porosidade. Já o método de adsorção de nitrogênio por meio do equipamento utilizado, se mostrou inadequado para a determinação da porosidade em materiais sinterizados;

- ✓ Foi comprovado estatisticamente que a pressão de compactação, dentro do intervalo estudado, interfere significativamente na porosidade dos corpos de prova, em um nível de significância de 95 %. Portanto, a porosidade, seja determinada pelo método geométrico ou via processamento de imagens, diminui com o aumento da pressão de compactação, entre 200 e 1200 MPa;
- ✓ O ensaio de carburização foi realizado por meio do tratamento de cementação em caixa. A efetividade do ensaio foi atestada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) aliada a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para análise qualitativa e semiquantitativa da diferença do teor de C desde a superfície carburizada para o interior dos corpos de prova;
- ✓ O ranqueamento dos recobrimentos foi realizado por intermédio do perfil de microdureza Vickers. Inicialmente foram comparados estatisticamente, pelo teste de Kruskal-Wallis, as amostras carburizadas sem recobrimento (CSR) e as amostras não-carburizadas (NC). O resultado comprovou a efetividade do ensaio de carburização, já que pode-se afirmar que há diferença estatística significativa na microdureza dos grupos analisados, em um nível de confiança de 95 %;
- ✓ O Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obteve o melhor desempenho contra carburização. Estatisticamente, as amostras recobertas com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, independentemente do número de camadas aplicadas, apresentam perfil de microdureza semelhante ao de amostras não carburizadas;

## REFERÊNCIAS

- AOUATI, Redha et al. Structural and optical properties of MgO thin films prepared by dip-coating process: effect of thickness. **Semiconductors**, v. 55, n. 7, p. 583-590, 2021.
- ASHBY, M. F. A first report on sintering diagrams. **Acta Metallurgica**, v. 22, n. 3, p. 275-289, 1974.
- ASTM B925-15, **Standard Practices for Production and Preparation of Powder Metallurgy (PM) Test Specimens**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.
- ASTM B933-16, **Standard Test Method for Microindentation Hardness of Powder Metallurgy (PM) Materials**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.
- ASTM E384-17, **Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.
- BALAMURUGAN, A.; KANNAN, S.; RAJESWARI, S. Bioactive sol-gel hydroxyapatite surface for biomedical applications-in vitro study. **Trends in Biomaterials and Artificial Organs**, v. 16, n. 1, p. 18-20, 2002.
- BIEHL, Luciano Volcanoglo. **Estudo da carburização de tubos de ligas de Fe-Cr-Ni aplicadas em fornos de pirólise**. 2002. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- BLACHNIO, Józef. The effect of high temperature on the degradation of heat-resistant and high-temperature alloys. In: **Solid State Phenomena**. 2009. p. 744-751.
- BLAVETTE, D.; CADEL, E.; DECONIHOUT, B. The role of the atom probe in the study of nickel-based superalloys. **Materials characterization**, v. 44, n. 1, p. 133-157, 2000.
- BRINKER, C. Jeffrey; SCHERER, G. W. Sol-gel sciences. **The Processing and the Chemistry of Sol-Gel Processing**, 1990.
- BSAT, Suzan; HUANG, Xiao. Corrosion Behaviour of Alloy 800H in Low Density Superheated Steam. **ISIJ International**, v. 56, n. 6, p. 1067-1075, 2016.
- BUTT, Muhammad A. Thin-film coating methods: A successful marriage of high-quality and cost-effectiveness—A brief exploration. **Coatings**, v. 12, n. 8, p. 1115, 2022.
- CALINESCU, Valentin et al. Overview on elaboration and characterization of nanostructured oxides for solar cells. In: **2022 14th International Conference on Electronics, Computers and Artificial Intelligence (ECAI)**. IEEE, 2022. p. 1-8.
- CHAUDHARI, Mandakini N.; AHIRRAO, Rajendrakumar B.; BAGUL, Sanabhau D. Thin film deposition methods: A critical review. **International Journal for Research in Applied Science & Engineering**, v. 9, p. 5215-5232, 2021.

CHAUHAN, A. *et al.* Internal carburization and carbide precipitation in Fe-Ni-Cr alloy tubing retired from ethylene pyrolysis service. **Journal of phase equilibria and diffusion**, v. 27, p. 684-690, 2006.

CHEN, Yuanchun; AI, Xing; HUANG, Chuanzhen. Bonding mechanism and performance of ceramic coatings by sol-gel process. **Chinese Science Bulletin**, v. 45, n. 14, p. 1291-1296, 2000.

CUCATTI, Silvia *et al.* KNbO<sub>3</sub> photoelectrode for DSSC: a structural, optical and electrical approach. **Dalton Transactions**, v. 52, n. 18, p. 5976-5982, 2023.

DALAPATI, Goutam Kumar *et al.* Tin oxide for optoelectronic, photovoltaic and energy storage devices: a review. **Journal of materials chemistry A**, v. 9, n. 31, p. 16621-16684, 2021.

DAROLIA, R. Development of strong, oxidation and corrosion resistant nickel-based superalloys: critical review of challenges, progress and prospects. **International materials reviews**, v. 64, n. 6, p. 355-380, 2019.

EPISHIN, Alexander; LINK, Thomas. Mechanisms of high-temperature creep of nickel-based superalloys under low applied stresses. **Philosophical Magazine**, v. 84, n. 19, p. 1979-2000, 2004.

FEDORCHENKO, I. M.; SKOROKHOD, V. V. Theory and practice of sintering. **Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics**, v. 6, n. 10, p. 790-805, 1967.

GERMAN, R. M. Prediction of sintered density for bimodal powder mixtures. **Metallurgical Transactions A**, v. 23, n. 5, p. 1455-1465, 1992.

GRABKE, Hans Jürgen. Carburization, carbide formation, metal dusting, coking. **Materiali in tehnologije**, v. 36, n. 6, p. 297-306, 2002.

GRABKE, H. J.; JAKOBI, D. High temperature corrosion of cracking tubes. **Materials and corrosion**, v. 53, n. 7, p. 494-499, 2002.

GRABKE, H. J.; KRAJAK, R.; PAZ, JC Nava. On the mechanism of catastrophic carburization: 'metal dusting'. **Corrosion Science**, v. 35, n. 5-8, p. 1141-1147-1145-1150, 1993.

GU, Zhengtian *et al.* Characteristics of sol-gel SnO<sub>2</sub> films treated by ammonia. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 18, p. 159-166, 2000.

GUGLIELMI, Massimo. Sol-gel coatings on metals. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 8, n. 1-3, p. 443-449, 1997.

HAIDEMENOPOULOS, Gregory N. *et al.* Creep rupture in HP-Nb refractory steel tubes due to short-term overheating. **European Journal of Materials**, v. 1, n. 1, p. 1-22, 2022.

HUANG, Yuhong *et al.* Advances in sol-gel technology. **Ceramic Industry**, v. 151, n. 13, p. 17-20, 2001.

INNOCENZI, P. C. *et al.* Coating of metals by the sol-gel dip-coating method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 10, n. 6, p. 431-436, 1992.

JAKOBI, D.; GOMMANS, R. Typical failures in pyrolysis coils for ethylene cracking. **Materials and Corrosion**, v. 54, n. 11, p. 881-887, 2003.

JERNOT, J. P. *et al.* Sintering diagrams for cobalt, nickel and iron. **Materials Research Bulletin**, v. 17, n. 6, p. 815-822, 1982.

JOHARI, Nur Dalilah *et al.* Comparison on the TiO<sub>2</sub> crystalline phases deposited via dip and spin coating using green sol-gel route. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 2, p. 2350-2358, 2019.

KHODAMORAD, S. H. *et al.* Analysis of ethylene cracking furnace tubes. **Engineering Failure Analysis**, v. 21, p. 1-8, 2012.

KOCHMAŃSKA, A.; KUBICKI, J. Efficiency of protective coatings on high creep resistant cast steel. **Archives of Foundry Engineering**, v. 9, n. 2, p. 129-132, 2009.

KURGAN, Naci. Effects of sintering atmosphere on microstructure and mechanical property of sintered powder metallurgy 316L stainless steel. **Materials & Design**, v. 52, p. 995-998, 2013.

LAZAROVA, K. *et al.* Optical characterization of sol-gel derived Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films. **Optics & Laser Technology**, v. 58, p. 114-118, 2014.

LEI, Yiwen *et al.* Effect of sintering temperature and heat treatment on microstructure and properties of nickel-based superalloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 818, p. 152882, 2020.

LI, C. S.; YANG, Y. S. A glass based coating for enhancing anti-coking and anti-carburizing abilities of heat-resistant steel HP. **Surface and Coatings Technology**, v. 185, n. 1, p. 68-73, 2004.

LIU, P. S.; CHEN, G. F. Making porous metals. **Porous materials**, p. 21-112, 2014.

MA, Lifeng *et al.* Effect of pre-oxidization on the cyclic coking and carburizing resistance of HP40 alloy: with and without yttrium modification. **Corrosion Science**, v. 75, p. 193-200, 2013.

MACKENZIE, John D.; BESCHER, Eric P. Physical properties of sol-gel coatings. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 19, n. 1-3, p. 23-29, 2000.

MASUYAMA, Fujimitsu. History of power plants and progress in heat resistant steels. **ISIJ international**, v. 41, n. 6, p. 612-625, 2001.

MEETHAM, G. W. High-temperature materials—a general review. **Journal of materials science**, v. 26, n. 4, p. 853-860, 1991.

MEETHAM, G. W. Trace elements in superalloys—An overview. **Metals Technology**, v. 11, n. 1, p. 414-418, 1984.

MURPHY, Thomas F. Measuring degree-of-sinter using metallographic methods. **PM2TEC2002**, Orlando (FL), USA, p. 16-21, 2002.

MUSTAFA, Haveen Ahmed Mustafa; JAMEEL, Dier Adil. Modeling and the main stages of spin coating process: A review. **Journal of Applied Science and Technology Trends**, v. 2, n. 03, p. 91-95, 2021.

NIAEI, A. *et al.* The combined simulation of heat transfer and pyrolysis reactions in industrial cracking furnaces. **Applied Thermal Engineering**, v. 24, n. 14, p. 2251-2265, 2004.

PEREZ-BADILLO, Eduardo *et al.* Failure analysis of HP40 steel tubes utilized in steam reformer units of petroleum refinery plants. **Materials Research**, v. 23, p. e20190698, 2020.

POLLOCK, Tresa M.; TIN, Sammy. Nickel-based superalloys for advanced turbine engines: chemistry, microstructure and properties. **Journal of propulsion and power**, v. 22, n. 2, p. 361-374, 2006.

RODRIGUEZ, R. *et al.* Fractal characterization of silica sol prepared by the sol-gel method: From the sol formation to the flocculation process. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 23, n. 2, p. 99-105, 2002.

SHEN, L. M.; GONG, J. M.; LIU, H. S. Carburisation layer evolution of Fe–Cr–Ni alloy in furnace after long term service: experimental study and numerical prediction. **Materials at High Temperatures**, v. 31, n. 2, p. 148-154, 2014.

SMIRNOV, M.; BABAN, C.; RUSU, G. I. Structural and optical characteristics of spin-coated ZnO thin films. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 8, p. 2405-2408, 2010.

SOUZA FILHO, Celso Donizetti de. **Carburização na liga HP modificada utilizada em fornos de pirólise**. 2012. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

SWINKELS, F. B.; ASHBY, M. F. A second report on sintering diagrams. **Acta Metallurgica**, v. 29, n. 2, p. 259-281, 1981.

TADANAGA, Kiyoharu; KATATA, Noriko; MINAMI, Tsutomu. Formation process of super-water-repellent Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating films with high transparency by the sol–gel method. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 12, p. 3213-3216, 1997.

TAWANCY, H. M. Degradation of mechanical strength of pyrolysis furnace tubes by high-temperature carburization in a petrochemical plant. **Engineering Failure Analysis**, v. 16, n. 7, p. 2171-2178, 2009.

THAKARE, Jayant Gopal *et al.* Thermal barrier coatings—A state of the art review. **Metals and Materials International**, v. 27, p. 1947-1968, 2021.

TOH, C. H.; MUNROE, P. R.; YOUNG, D. J. Metal dusting of Fe–Cr and Fe–Ni–Cr alloys under cyclic conditions. **Oxidation of metals**, v. 58, n. 1-2, p. 1-21, 2002.

TORRALBA, José M.; DE ORO, Raquel; CAMPOS, Mónica. From sintered iron to high performance PM steels. In: **Materials science forum**. Trans Tech Publications, 2011. p. 3-11.

ÜCKER, Cátia L. et al. Multi-Photonic behavior of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and its correlation with synthetic methods. **Journal of Materials Science**, v. 56, p. 7889-7905, 2021.

UL-HAMID, Anwar *et al.* Failure analysis of furnace radiant tubes exposed to excessive temperature. **Engineering Failure Analysis**, v. 13, n. 6, p. 1005-1021, 2006.

WALLWORK, G. R.; HED, A. Z. Some limiting factors in the use of alloys at high temperatures. **Oxidation of Metals**, v. 3, n. 2, p. 171-184, 1971.

WALPOLE, Ronald E. **Probabilidade & Estatística para engenharia e ciências**. Pearson Prentice Hall, 2009.

WANG, Bo *et al.* Investigation on carburization during the repeated coking and decoking process. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 29, p. 13051-13059, 2020.

WHITTAKER, M.; WILSHIRE, B.; BREAR, J. Creep fracture of the centrifugally-cast superaustenitic steels, HK40 and HP40. **Materials Science and Engineering: A**, v. 580, p. 391-396, 2013.

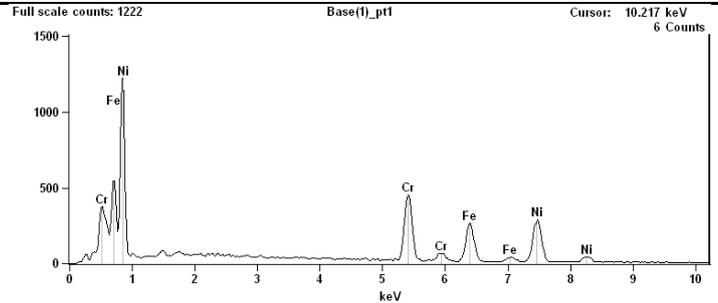
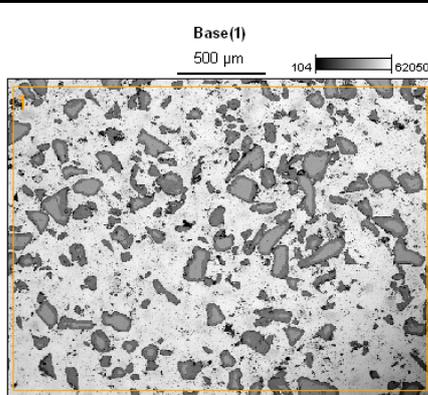
WU, X. Q. *et al.* Structure degradation of 25Cr35Ni heat-resistant tube associated with surface coking and internal carburization. **Journal of materials engineering and performance**, v. 7, n. 5, p. 667-672, 1998.

YAN, Jingbo *et al.* Cyclic carburizing behaviour of Al modified high Si-containing HP40 alloy. **Corrosion Science**, v. 67, p. 161-168, 2013.

## **Apêndices**

# Apêndice A – EDS dos sinterizados de acordo com a pressão de compactação

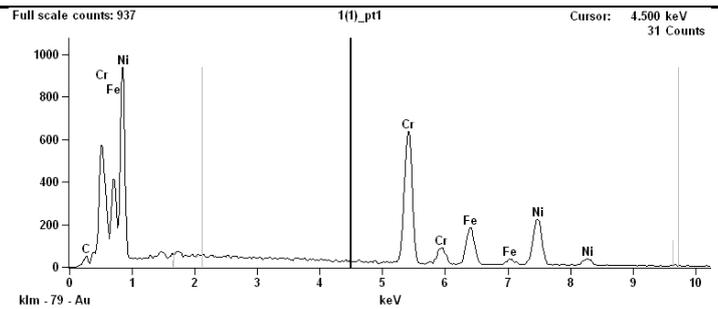
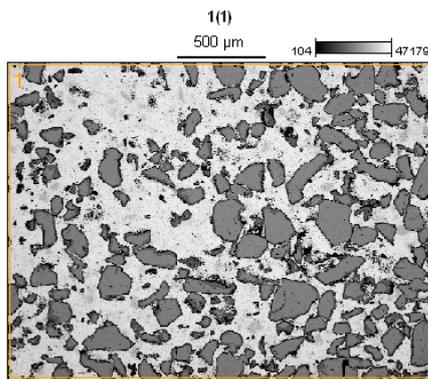
## Compaction Pressure: 200 MPa



Weight %

C-K	Cr-K	Fe-K	Ni-K
	26.95	24.92	48.13

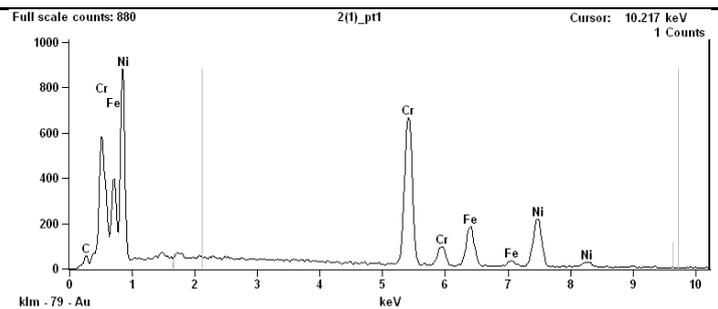
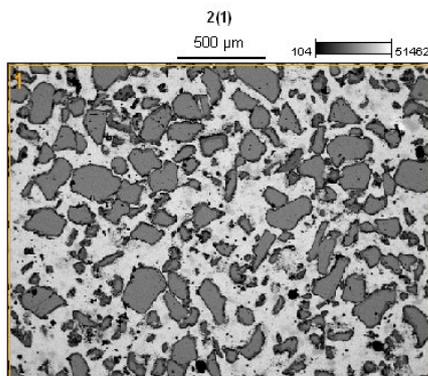
## Compaction Pressure: 400 MPa



Weight %

C-K	Cr-K	Fe-K	Ni-K
1.11	40.57	18.87	39.45

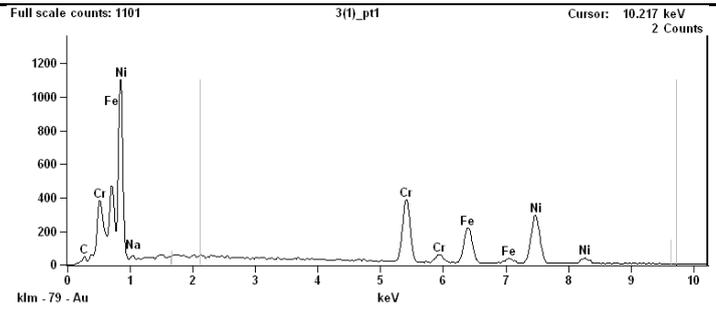
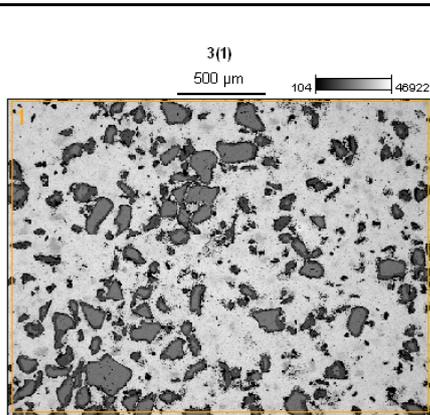
## Compaction Pressure: 600 MPa



Weight %

C-K	Cr-K	Fe-K	Ni-K
1.33	43.40	17.43	37.84

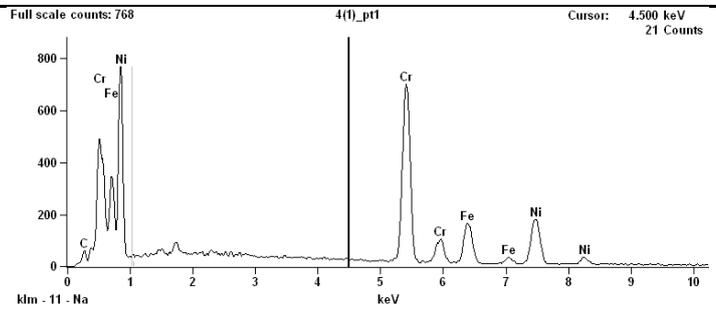
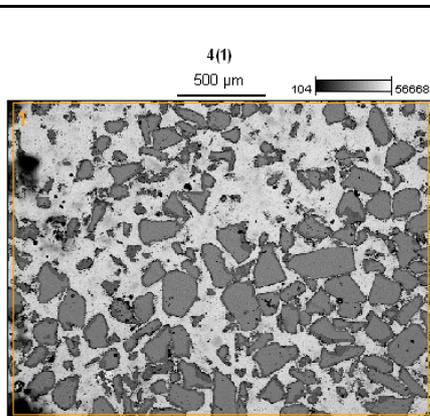
**Compaction Pressure: 800 MPa**



Weight %

C-K	Cr-K	Fe-K	Ni-K
1.13	23.51	21.81	52.70

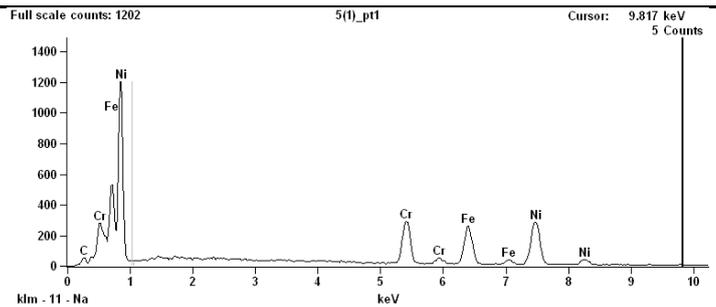
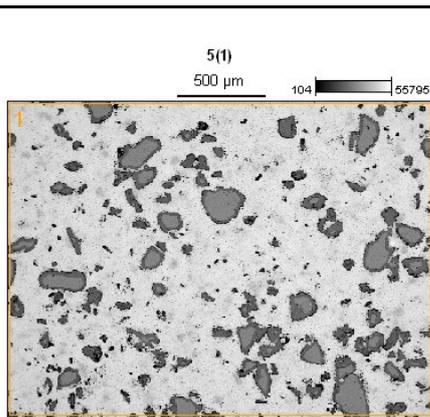
**Compaction Pressure: 1000 MPa**



Weight %

C-K	Cr-K	Fe-K	Ni-K
1.13	46.05	18.16	34.66

**Compaction Pressure: 1200 MPa**

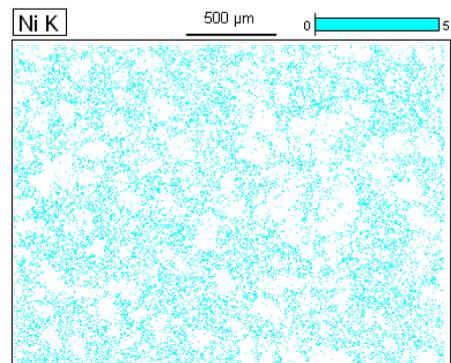
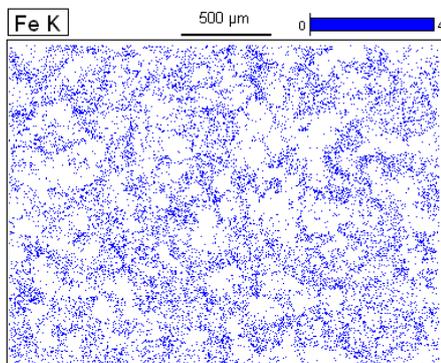
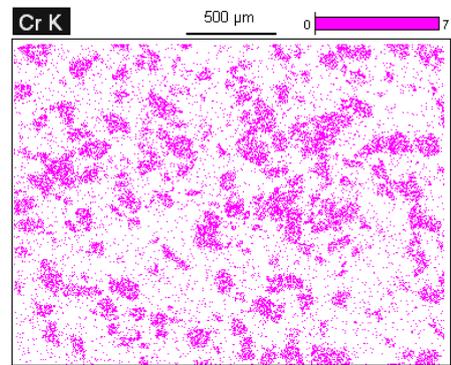
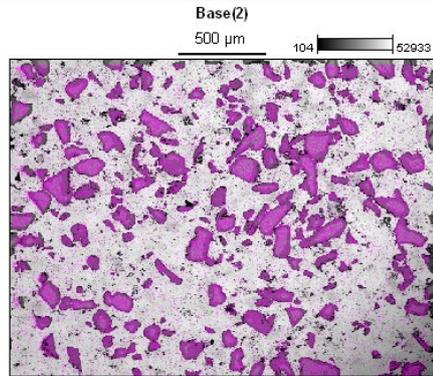


Weight %

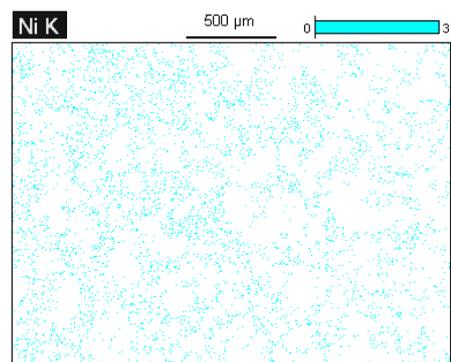
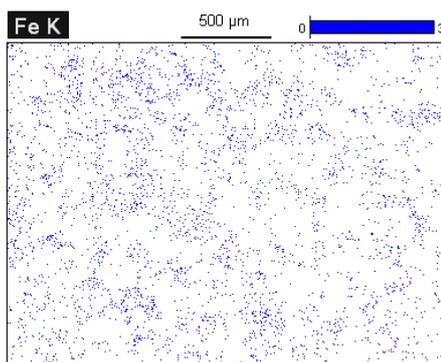
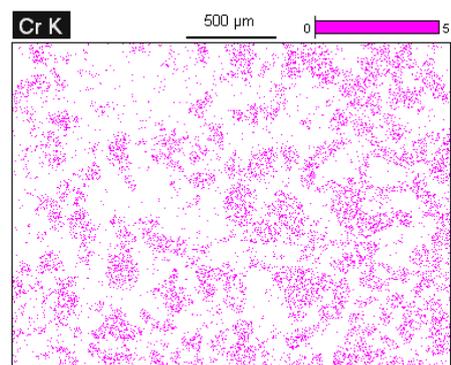
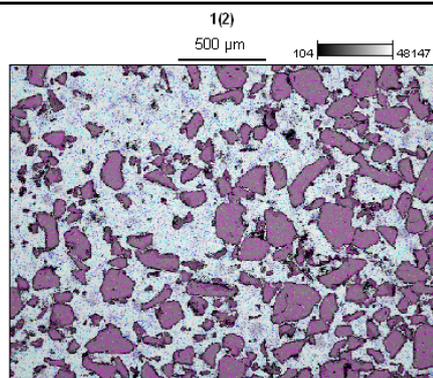
C-K	Cr-K	Fe-K	Ni-K
1.39	18.61	25.51	54.49

## Apêndice B - Mapas de EDS dos sinterizados de acordo com a pressão de compactação

### Compaction Pressure: 200 MPa



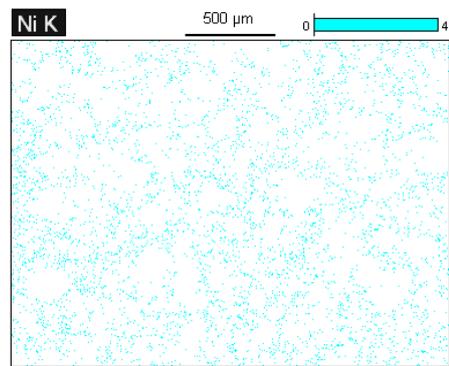
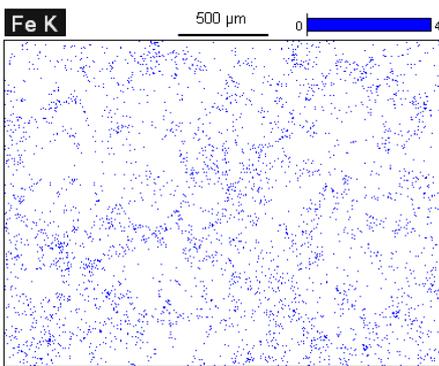
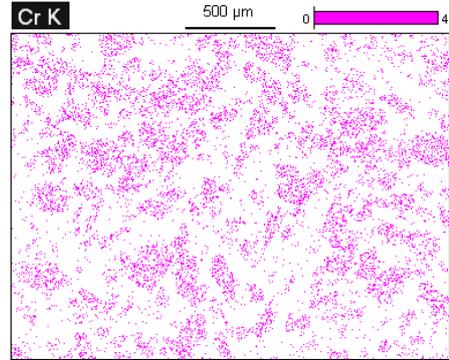
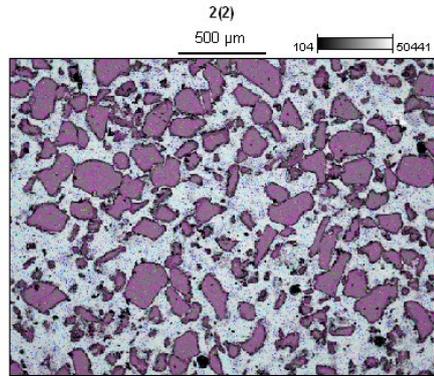
### Compaction Pressure: 400 MPa



---

**Compaction Pressure: 600 MPa**

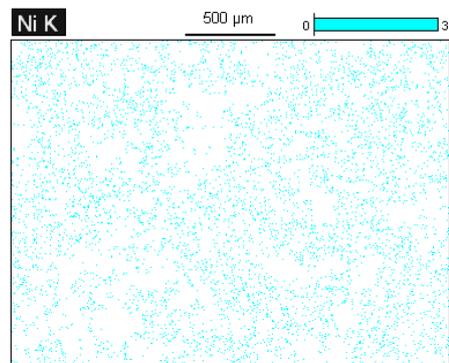
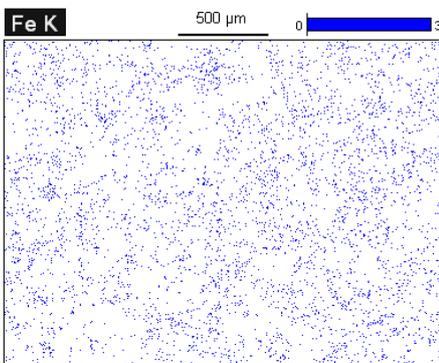
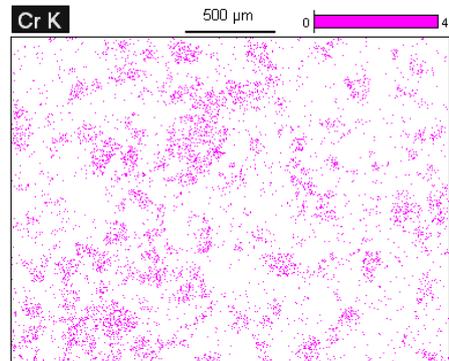
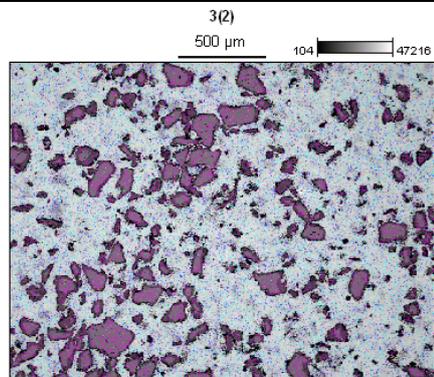
---



---

**Compaction Pressure: 800 Mpa**

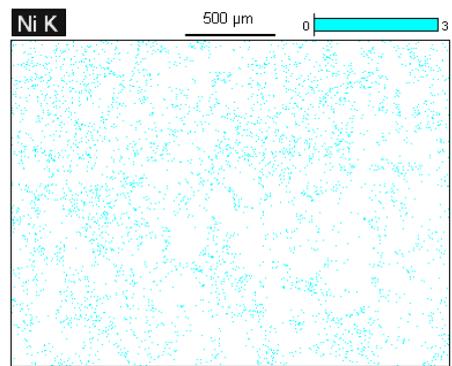
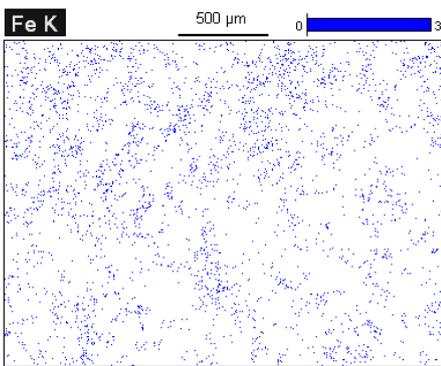
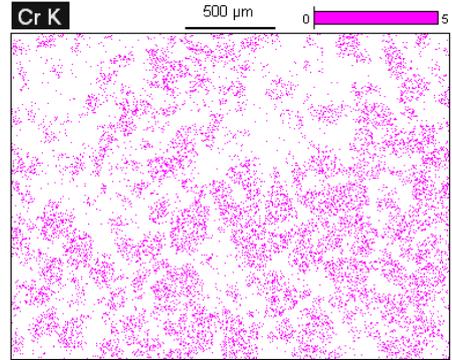
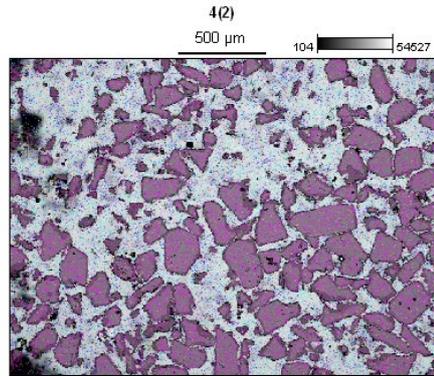
---



---

**Compaction Pressure: 1000 MPa**

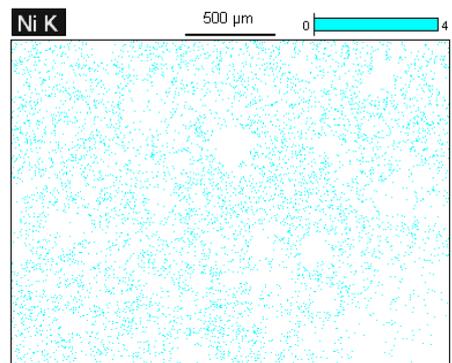
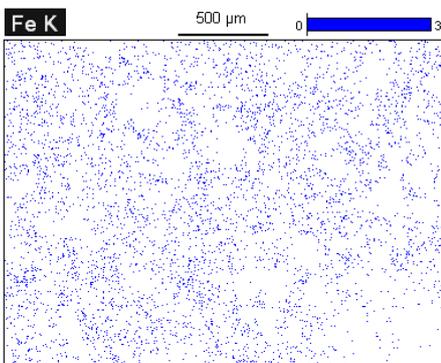
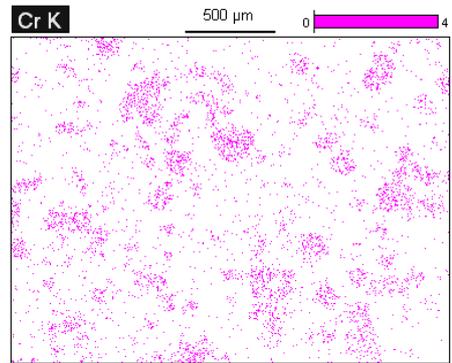
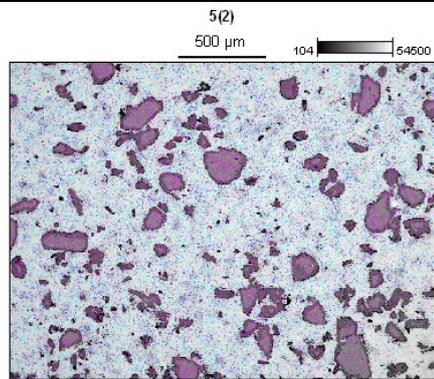
---



---

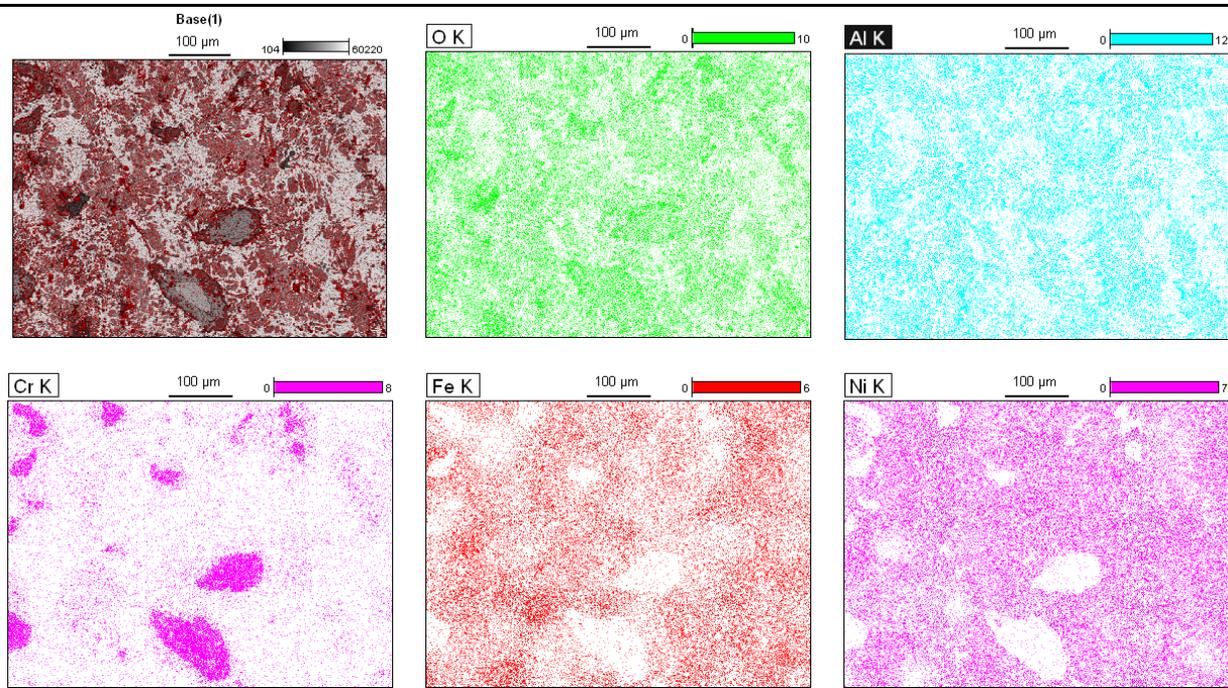
**Compaction Pressure: 1200 MPa**

---

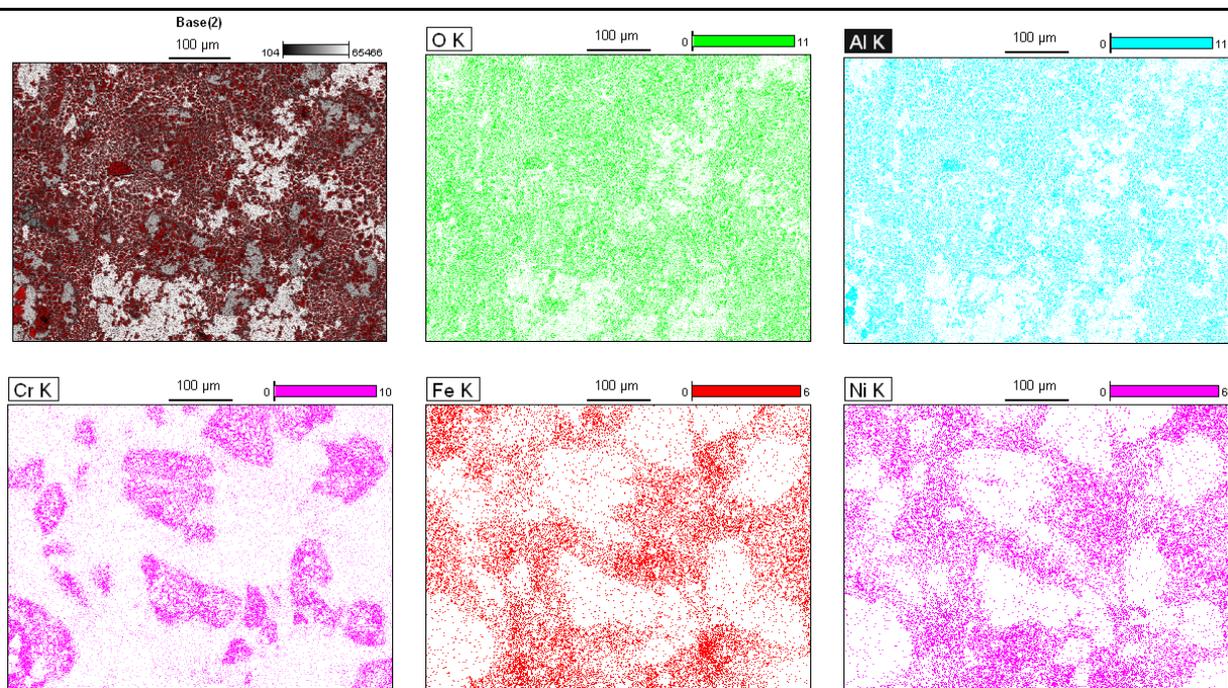


## Apêndice C – Mapas de EDS dos recobrimentos cerâmicos de acordo com o número de camadas

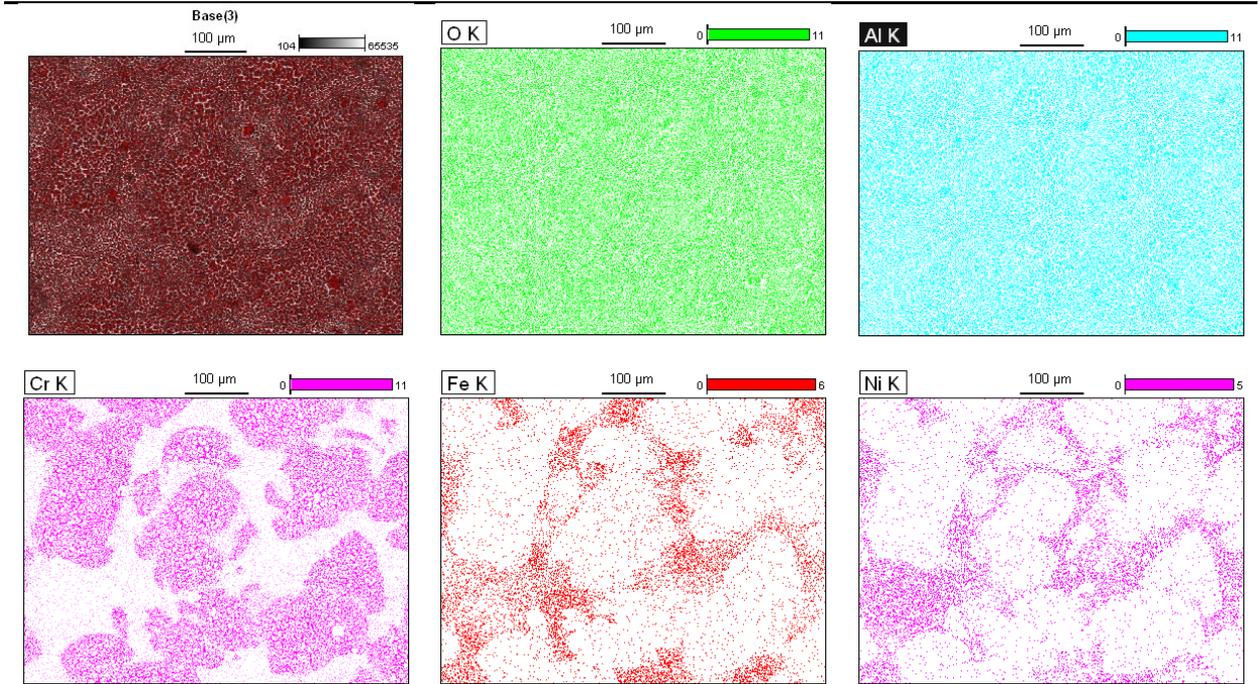
### $\text{Al}_2\text{O}_3$ – 2 camadas



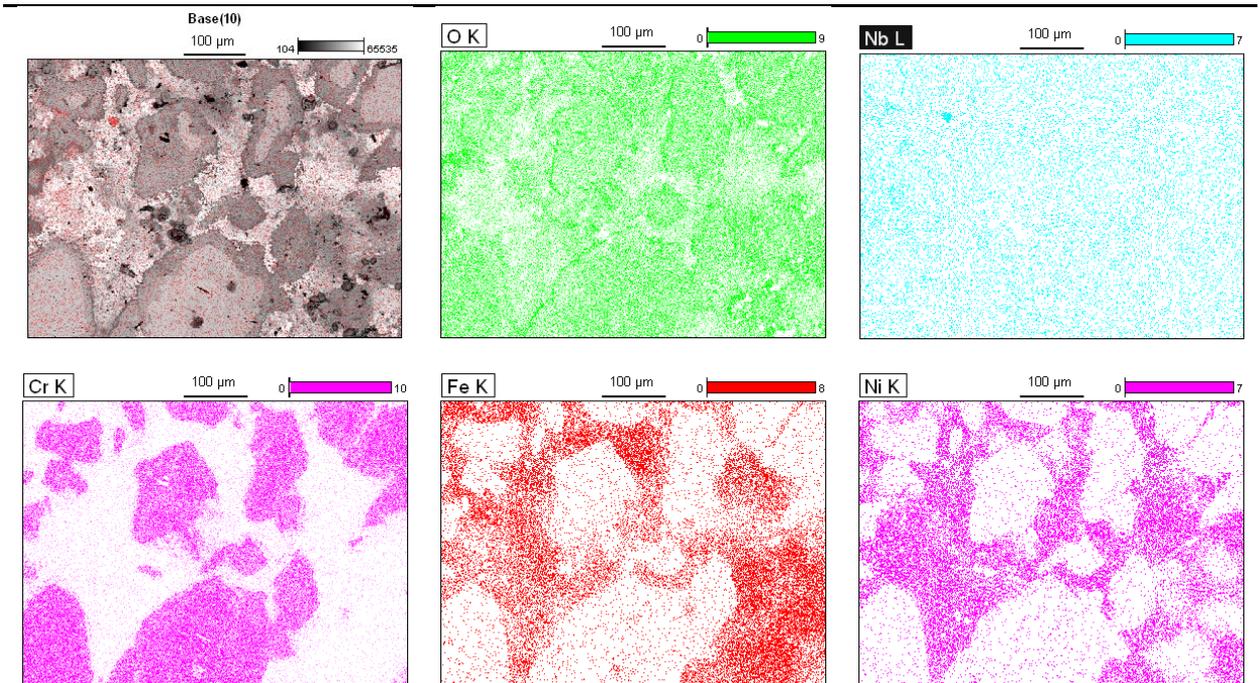
### $\text{Al}_2\text{O}_3$ – 4 camadas



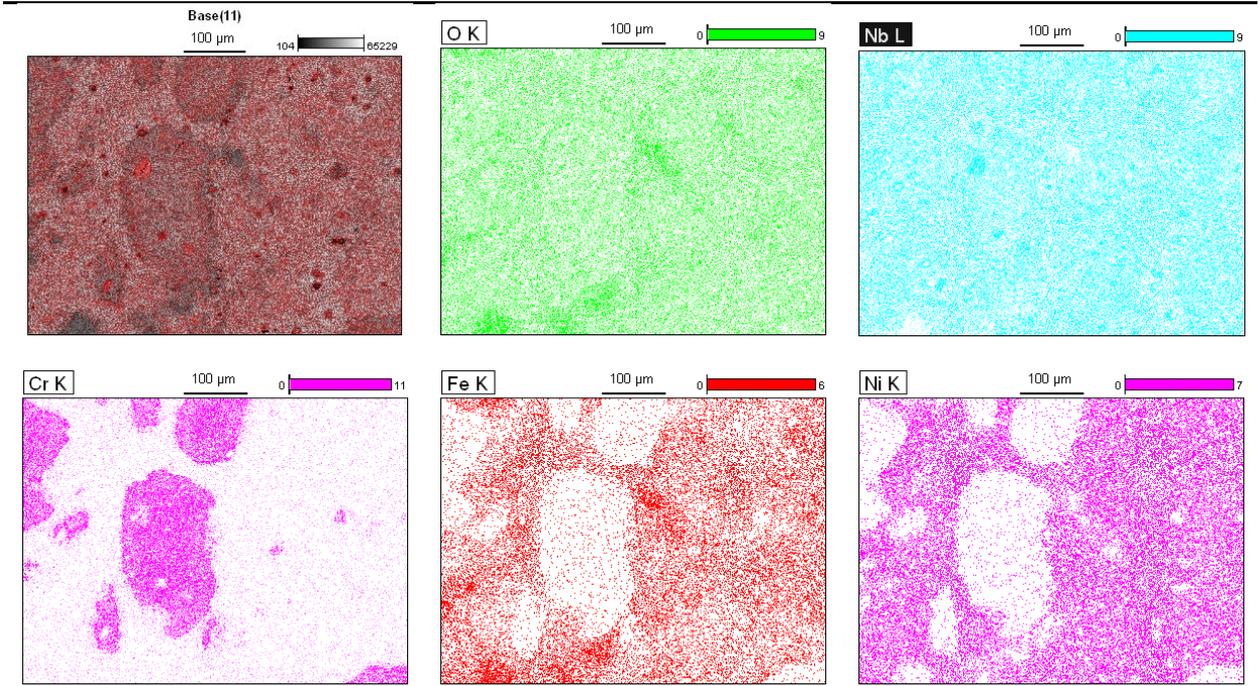
**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 6 camadas**



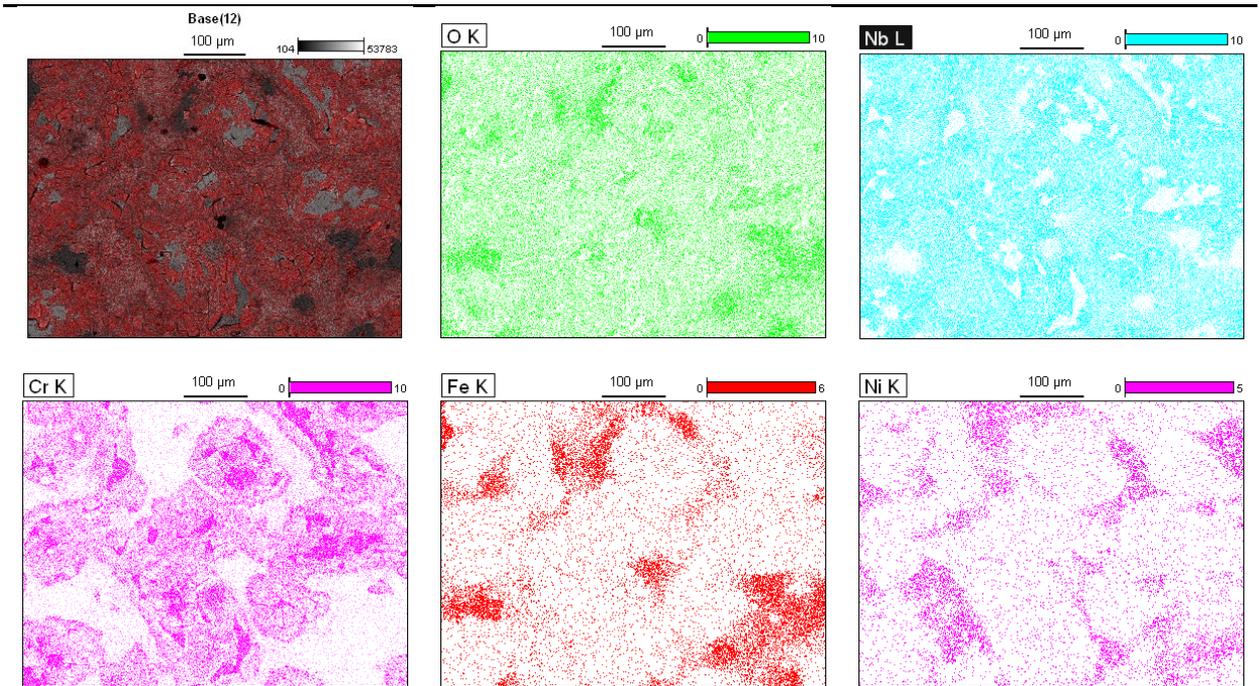
**Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 2 camadas**



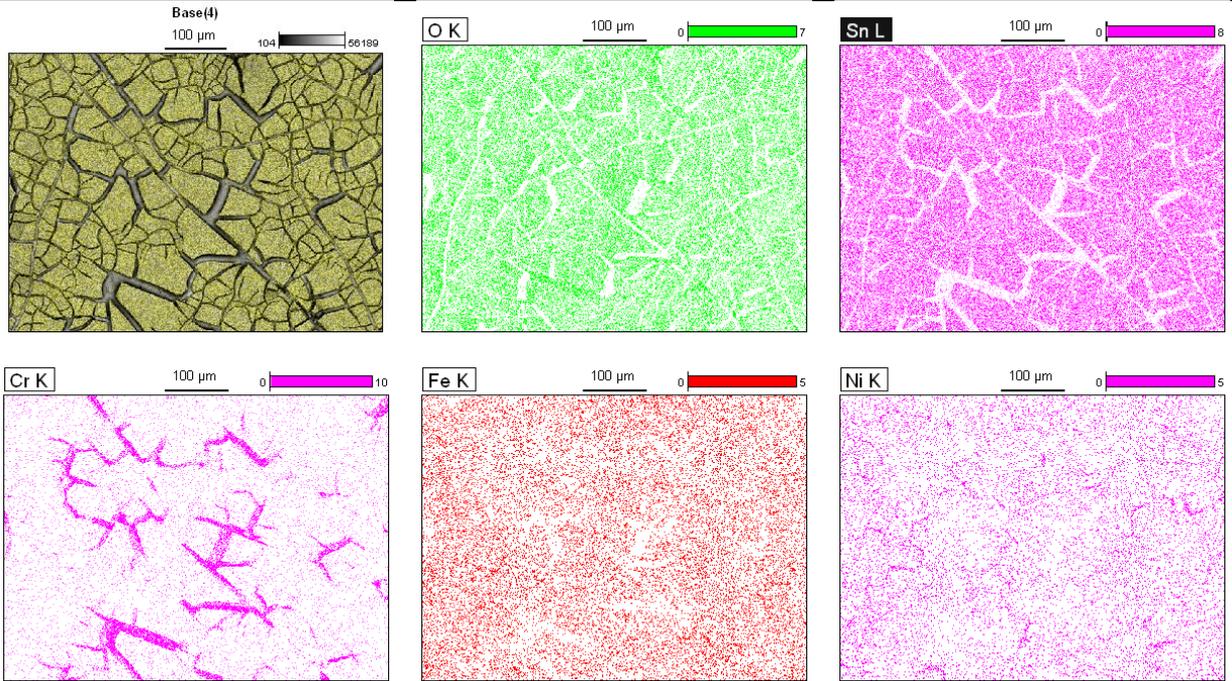
**Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 4 camadas**



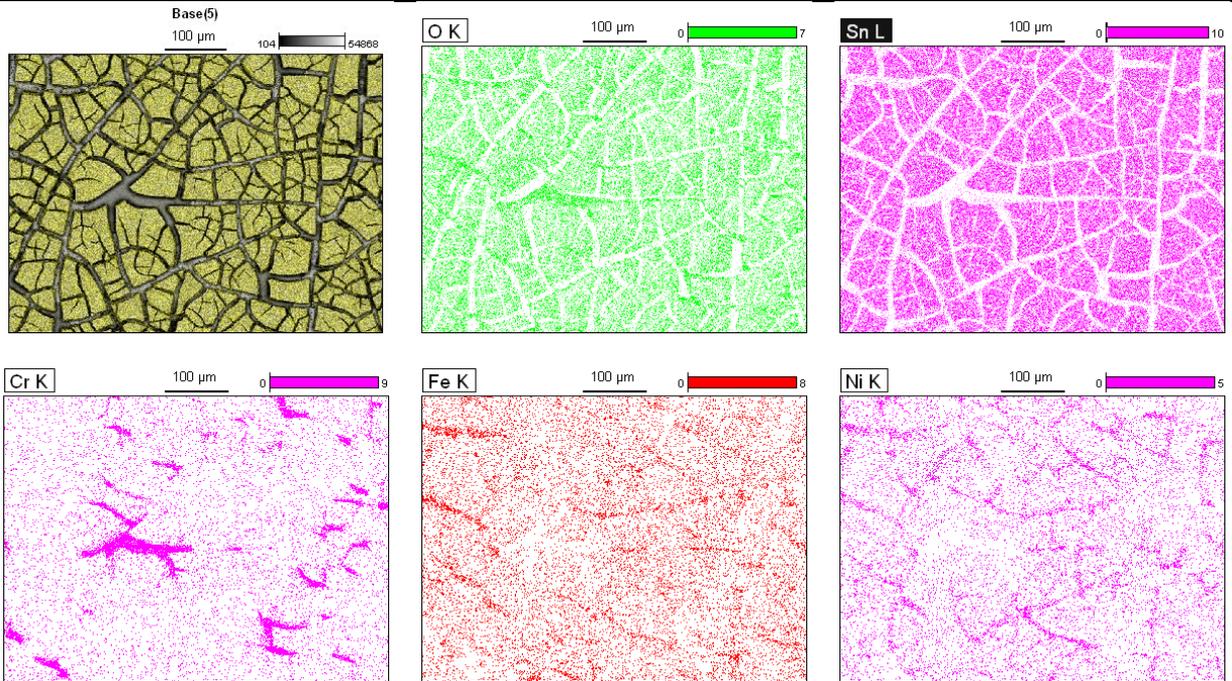
**Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 6 camadas**



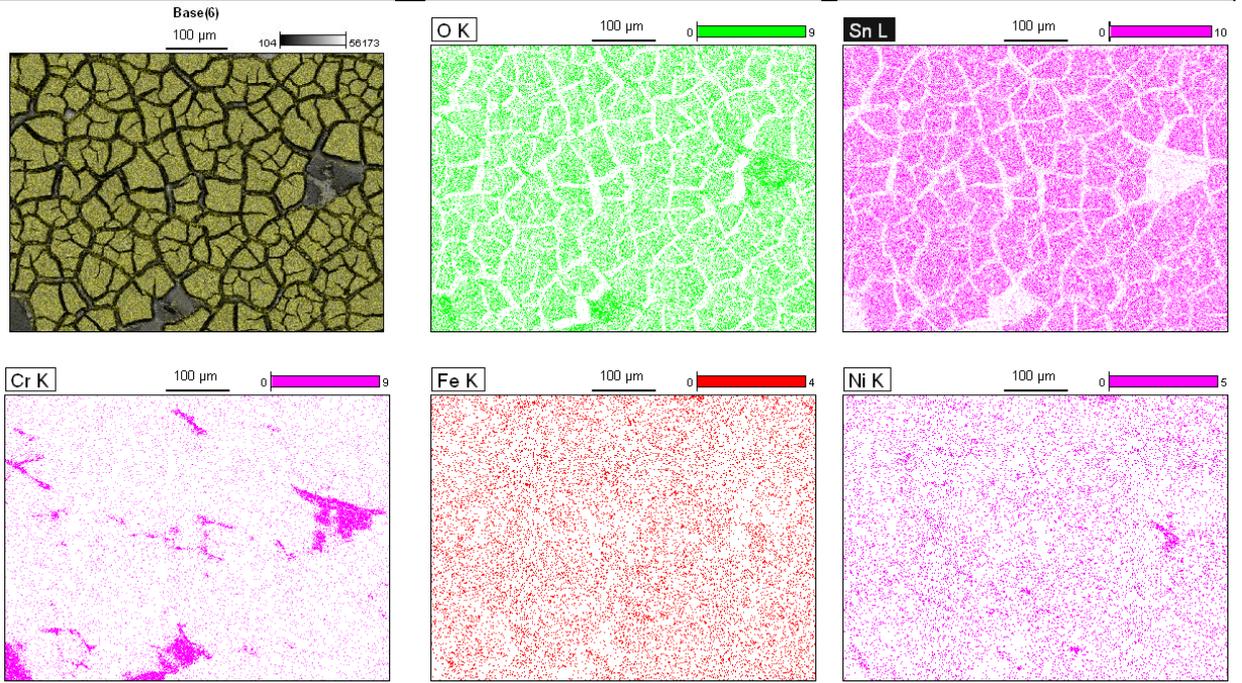
**SnO<sub>2</sub> – 2 camadas**



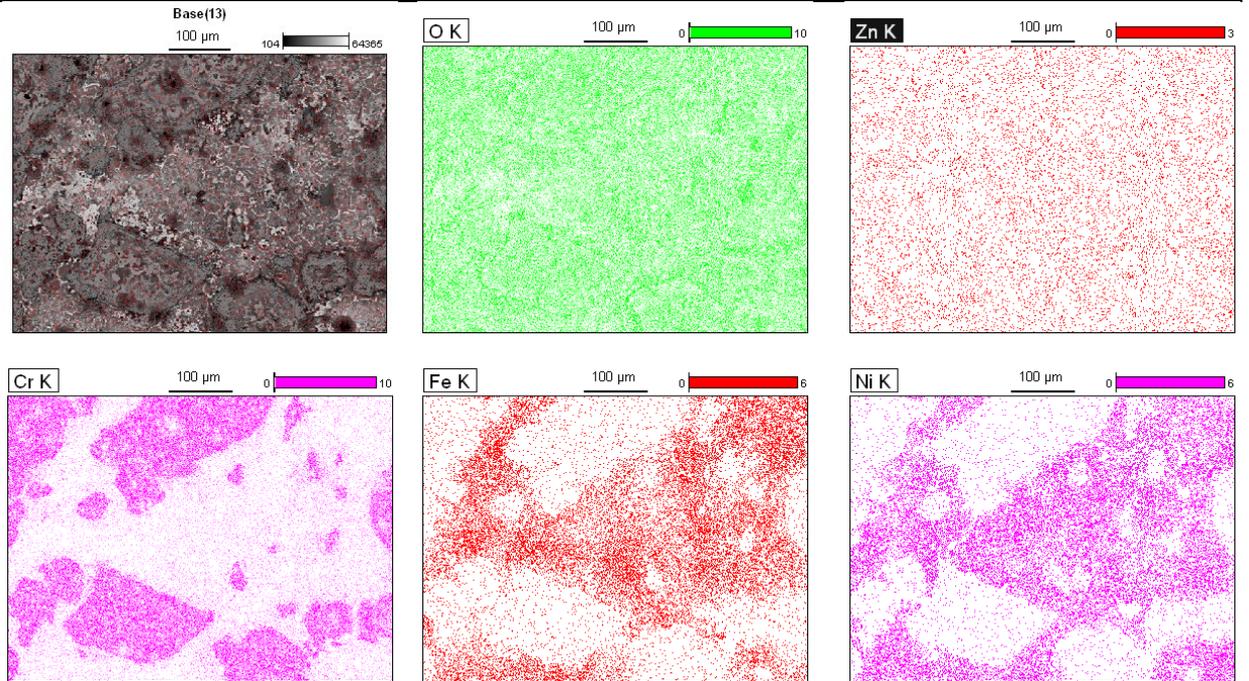
**SnO<sub>2</sub> – 4 camadas**



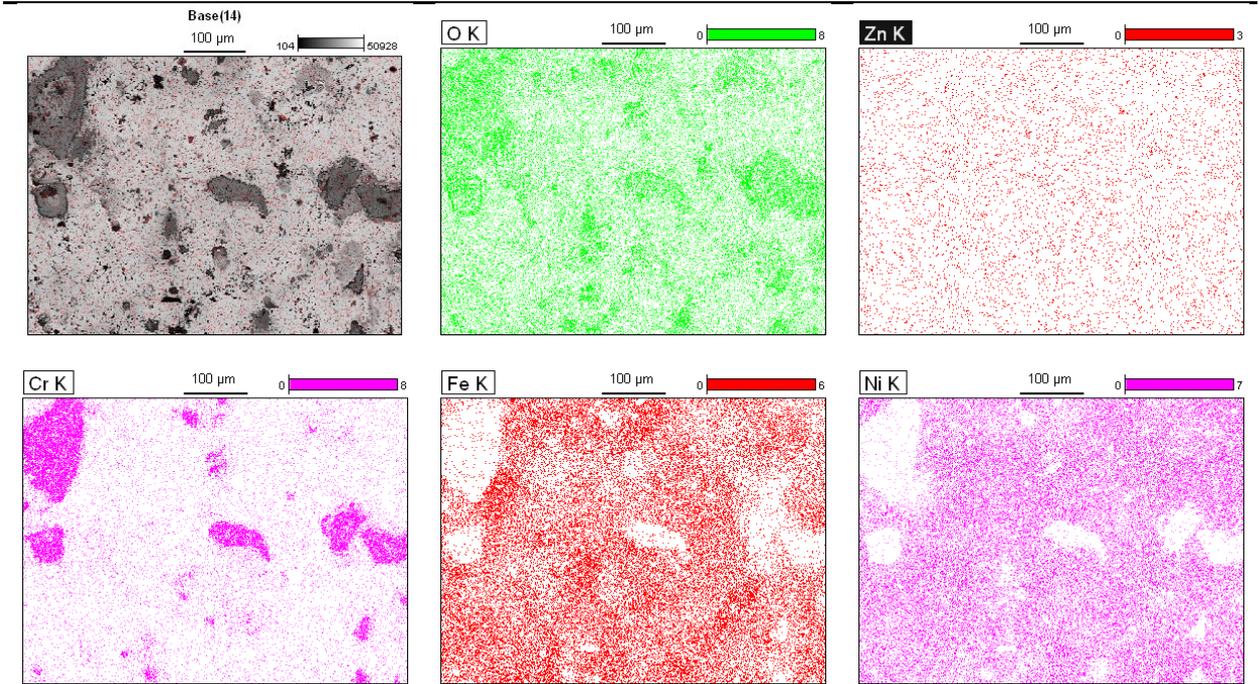
**SnO<sub>2</sub> – 6 camadas**



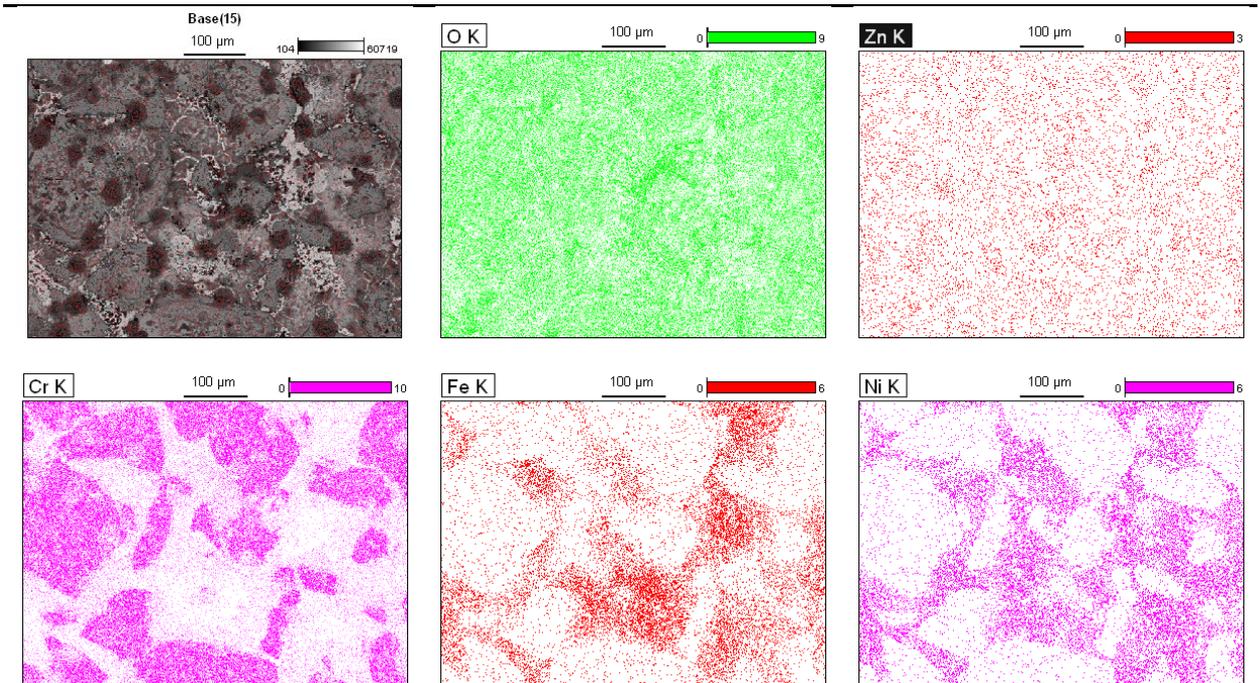
**ZnO – 2 camadas**



ZnO – 4 camadas



ZnO – 6 camadas



## **Anexos**

## Anexo A – Material técnico do granulado para cementação em caixa



### Granulado p/ cementação em caixa KG 6 e KG 30

#### 1. GENERALIDADES SOBRE OS MEIOS CEMENTANTES SÓLIDOS

Mediante um aquecimento acima de 800°C há combinação do carbono oriundo do meio cementante com o oxigênio que ele absorve (parte proveniente do ar que se encontra entre o granulado e parte proveniente do ativador), dando como resultado o monóxido de carbono segundo a reação:



A ação do ativador que aumenta a velocidade desta reação não está muito esclarecida. De acordo com nossas pesquisas, o metal alcalino ou alcalino terroso nele contido tem uma influência preponderante.

O monóxido de carbono assim produzido provê carbono ao aço pela seguinte reação:



O dióxido de carbono é regenerado novamente a monóxido pelo meio cementante,  $CO_2 + C \longrightarrow 2CO$ , e o ciclo recomeça.

Assim, a ação cementante ocorre na fase gasosa, e não por contato direto com o meio cementante. Além disso, deve ser levado em conta que temperaturas acima de 800°C favorecem a formação de monóxido

de carbono e temperaturas inferiores permitem maior produção de dióxido de carbono.

Devido a isto, não é recomendável trabalhar em temperaturas inferiores a 700°C para todos os meios cementantes, sólidos ou gasosos.

Da mesma forma, se após a cementação houver um resfriamento lento na faixa de temperatura entre 800°C e 650°C, poderá ocorrer descarbonetação.

#### 2. INSTRUÇÕES PARA O USO DOS GRANULADOS PARA CEMENTAÇÃO.

##### 2.1. ESCOLHA DO GRANULADO

O tipo de granulado que se deve usar depende da profundidade de cementação desejada, do teor de carbono requerido na superfície e dos elementos de liga de aço. Se levarmos em conta que o teor de carbono na superfície aumenta com o tempo de cementação e que os aços ligados (os ligados ao cromo por segregação de carbonetos, e os ligados ao cromo níquel pela formação de austenita residual) não podem ser cementados sob as mesmas condições que os aços ao carbono, verifica-se a necessidade de 2 tipos de granulados, o que pode ser resumido conforme tabela 1.

TABELA 1

Aço	Aços ao carbono e aços de baixa liga (cromo < 0,6%)				Aços ligados			
	Lisa		Cantos vivos		Lisa		Cantos vivos	
Formato da peça	Lisa		Cantos vivos		Lisa		Cantos vivos	
Profundidade da camada cementada (mm)	<2,0	> 2,0	< 0,6	> 0,6	< 0,6	> 0,6	< 0,6	> 0,6
Tipo de granulado	30	6	30	6	30	6	6	6

DURFERRIT DO BRASIL QUÍMICA LTDA.

Av. Fábio Eduardo Ramos Esquivel, 2.349 - Centro - Diadema - SP.

Tel. (011) 4070-7236

[vendas.brazil@hef.group](mailto: vendas.brazil@hef.group) – [durferrit.brazil@hef.group](mailto: durferrit.brazil@hef.group) - <https://hef-durferrit.com.br/>

Elaborado por: DAL

Catálogo 5B

Data: 25/04/05

Pág. 1/5

Revisão: 00



## 2.2. PROPRIEDADES

O granulado de cementação é um meio tão ativado que, com apenas um kg, abrangemos uma superfície ativa em torno de 5.000 m<sup>2</sup>, o que garante seu uso muitas vezes, sem que haja perda de seu poder de cementação.

Se após cada operação adicionar-se 10% de granulado novo, pode-se usá-lo indefinidamente. Desta forma, se obtém menor giro de materiais na fábrica, menores custos de armazenagem e transporte, silos menores e outras vantagens que pesam no custo de fabricação.

As curvas da figura 1 nos mostram o teor de carbono na zona de penetração para um aço 20MnCr5 (corresponde aproximadamente a um aço SAE 1320) cementado com o granulado KG 6. A cementação foi feita muitas vezes, sempre a 900°C, sem reposição de granulado novo.

Da mesma maneira, outras experiências demonstram que, sob as mesmas condições, a temperaturas similar, aços iguais apresentam curvas de teor de carbono praticamente coincidentes.

## 2.3. TEMPERATURAS DE CEMENTAÇÃO

A temperatura de cementação deve ser acima de 900°C.

O limite superior é dado apenas pelo desgaste dos fornos e caixas de cementação. Temperaturas maiores reduzem o tempo de cementação e a oxidação superficial.

Além disso, é um erro considerar que temperaturas menores resultam em potencial de carbono menor. Ao contrário, a difusão mais lenta do carbono no aço a temperaturas mais baixas, leva a um maior teor de carbono superficial (figura 2).

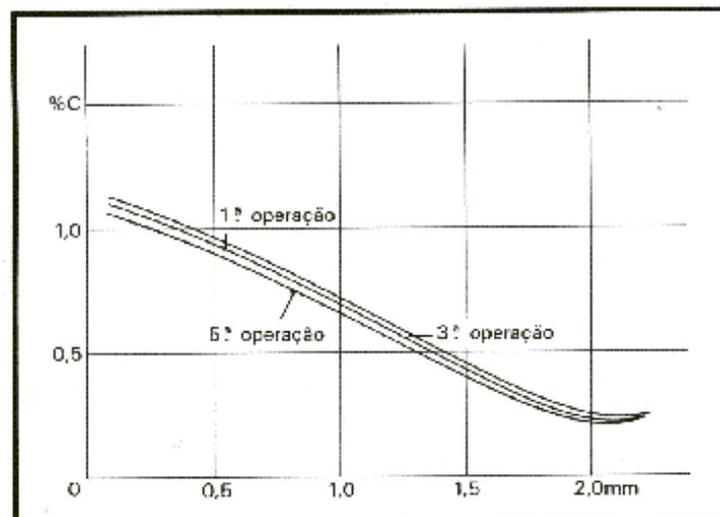


fig. 1

DURFERRIT DO BRASIL QUÍMICA LTDA.

Av. Fábio Eduardo Ramos Esquivel, 2.349 - Centro - Diadema - SP.

Tel. (011) 4070-7236

[vendas.brazil@hef.group](mailto:vendas.brazil@hef.group) - [durferrit.brazil@hef.group](mailto:durferrit.brazil@hef.group) - <https://hef-durferrit.com.br/>

Elaborado por: DAL

Catálogo 5B

Data: 25/04/05

Pág. 2/5

Revisão: 00



#### 2.4. TEMPO DE CEMENTAÇÃO

A duração da cementação para uma profundidade requerida depende fundamentalmente do tipo de rendimento térmico do forno, do tamanho das caixas de cementação e do tipo de aço.

Com o granulado consegue-se maior capacidade de carga e melhor circulação de gás cementante nas caixas. Assim sendo, o tempo de aquecimento é menor e, portanto, também é menor o ciclo de cementação.

A estrutura do aço tem uma influência fundamental sobre a profundidade de cementação. Em aços com composição idêntica podem ocorrer variações da ordem de 1:2, com os mesmos processos independentemente do tipo de agente cementante.

Como dado orientador, a tabela 2 indica as profundidades aproximadas, em mm, que poderão ser obtidas em função do tempo, após alcançada a temperatura de cementação desejada.

Caso haja necessidade de maior precisão na

profundidade da camada, aconselha-se a introdução de corpos de prova juntamente com a carga a ser tratada. Estes corpos deverão ser retirados em certos intervalos de tratamento e analisados quanto à profundidade de cementação.

#### 2.5. MONTAGEM DA CARGA

Graças ao alto teor de carbono ativo e a grande superfície específica dos granulados para cementação, pode-se montar a carga com uma quantidade maior de peças que o habitual. Economiza-se, portanto, uma maior quantidade de granulado no setor de têmpera.

É de pouca importância a relação entre a quantidade de granulado e de aço a cementar, desde que não haja contato direto entre as peças e que a distância entre elas seja de pelo menos 10 mm.

O granulado não deve ser compactado dentro das caixas de cementação, sendo necessário somente sacudir e bater na caixa para evitar espaços vazios.

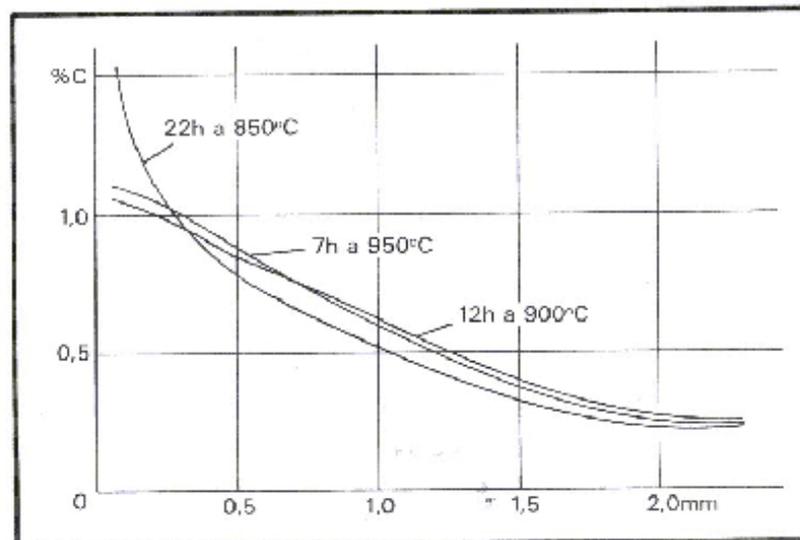


fig. 2

DURFERRIT DO BRASIL QUÍMICA LTDA.  
 Av. Fábio Eduardo Ramos Esquivel, 2.349 - Centro - Diadema - SP.  
 Tel. (011) 4070-7236

[vendas.brazil@hef.group](mailto: vendas.brazil@hef.group) - [durferrit.brazil@hef.group](mailto: durferrit.brazil@hef.group) - <https://hef-durferrit.com.br/>

Elaborado por: DAL

Catálogo 5B

Data: 25/04/05

Pág. 3/5

Revisão: 00



As caixas devem ser fechadas, não sendo correto vedá-las com barro ou terra refratária, porque é inevitável que estes produtos misturem-se com o granulado e produzam, depois de algumas vezes, pontos moles, corrosões etc. na superfície das

peças. É mais conveniente usar tampas fundidas e de espessura razoável. O granulado deverá ocupar todo o volume da caixa para que não haja espaços vazios, a fim de evitar a ocorrência de combustão parcial.

TABELA 2

Temperatura	Tempo em horas				
	2	4	8	12	16
950 °C	0,3 – 0,5	0,6 – 0,8	1,0 – 1,2	1,2 – 1,5	1,6 – 1,9
930 °C	0,2 – 0,4	0,5 – 0,7	0,8 – 1,1	1,1 – 1,4	1,4 – 1,7
900 °C	0,2 – 0,3	0,4 – 0,6	0,7 – 1,0	1,0 – 1,3	1,3 – 1,5

Para se construir as caixas pode-se usar qualquer material que atenda as exigências térmicas, de preferência aço CrNi.

Além disso, as caixas de cementação devem ser dimensionadas no menor tamanho e adaptadas ao máximo às peças a serem cementadas. Eixos e árvores cementam-se convenientemente em tubos. Certas peças que tem a possibilidade de se deformar na horizontal são cementadas na posição vertical para minimizar a deformação. Quando se utilizar tubos, devemos tomar cuidado para que eles

estejam cheios de granulado a fim de que, pela sua redução, as peças não fiquem descobertas.

O melhor, para este tipo de trabalho, é usar granulado usado, que baixa menos de volume.

## 2.6 FORNOS

Em geral, qualquer forno de câmara é adequado para cementação com granulado, até mesmo fornos elétricos, já que estes granulados contêm baixíssimo teor de enxofre volátil.

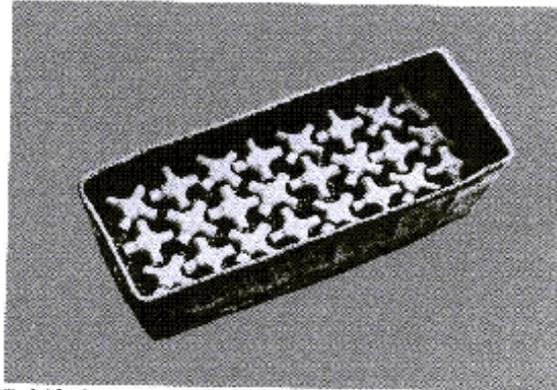


Diagrama ilustrando as peças em aquecimento.

DURFERRIT DO BRASIL QUÍMICA LTDA.  
Av. Fábio Eduardo Ramos Esquivel, 2.349 - Centro - Diadema - SP.  
Tel. (011) 4070-7236

[vendas.brazil@hef.group](mailto: vendas.brazil@hef.group) – [durferrit.brazil@hef.group](mailto: durferrit.brazil@hef.group) – <https://hef-durferrit.com.br/>

Elaborado por: DAL

Catálogo 5B

Data: 25/04/05

Pág. 4/5

Revisão: 00



A câmara do forno deve ter um espaço útil tal que permita um aquecimento rápido e uniforme das caixas.

Finalmente, também é necessário que haja uma temperatura uniforme em todo o forno.

Freqüentemente, as caixas mais próximas da porta do forno são menos aquecidas do que as do interior. Devido a isto, o processo de cementação nestas caixas é mais lento.

## 2.7. CEMENTAÇÃO INSUFICIENTE

A cementação insuficiente pode ser conseqüência de um meio de cementação demasiadamente fraco. Neste caso, é aconselhável o uso do KG 30.

Para aços dificilmente cementáveis, por exemplo, aço corte livre, sempre se deve empregar meios de cementação mais forte.

## 2.8. PONTOS MOLES

O motivo mais comum dos pontos moles é o resfriamento demasiadamente lento nas caixas de cementação. Isto ocasiona uma descarbonetação quando a temperatura oscila entre valores de 800°C a 650°C. A solução é usar caixas menores ou evitar o resfriamento dentro do forno.

Se o granulado não for peneirado periodicamente para eliminar o pó e a cinza, o desempenho não será satisfatório. A parte mais prejudicada é a superfície da peça, onde o pó e a cinza se depositam, podendo até haver corrosão no caso de aços ligados.

Outro motivo de pontos moles pode ser a presença de austenita retida.

As manchas brancas são devidas, geralmente, a meios de têmpera inadequados. A água pura provoca borbulhas devido a gases dissolvidos, o que causa, em aços carbono, uma têmpera deficiente. Por isto, deve-se optar sempre por AWS-20 em água. Em qualquer caso, o emprego de um meio de têmpera mais severo é sempre de grande ajuda.

## 2.9. FORMA DE FORNECIMENTO

O granulado para cementação KG 6 tem um diâmetro de 3 a 3,5 mm, e o KG 30 de 4 a 5 mm. O formato e tamanho destes granulados adaptam-se de forma ideal aos quesitos da prática, pois permitem uma circulação perfeita de gás cementante dentro da caixa.

Os granulados para cementação são fornecidos em sacos com 25 kg.

Outras informações não contidas neste folheto podem ser obtidas em nosso Departamento de Assistência Técnica de Sais, que se encontra a disposição de nossos clientes, inclusive para auxiliá-los na solução de problemas de fabricação e aplicação.

DURFERRIT DO BRASIL QUÍMICA LTDA.

Av. Fábio Eduardo Ramos Esquivel, 2.349 - Centro - Diadema - SP.

Tel. (011) 4070-7236

[vendas.brazil@hef.group](mailto: vendas.brazil@hef.group) - [durferrit.brazil@hef.group](http://durferrit.brazil@hef.group) - <https://hef-durferrit.com.br/>

Elaborado por: DAL

Catálogo 5B

Data: 25/04/05

Pág. 5/5

Revisão: 00