

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Tercius De Domenico Justus

**APLICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTO PDC
RESISTENTE A OXIDAÇÃO EM AÇO SINTERIZADO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.
Orientador: Prof. Dr. Ing. Aloisio Nelmo Klein
Coorientadora: Prof.^a Dra. Sônia Maria Hickel Probst

Florianópolis

2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Justus, Tercius De Domenico
APLICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTO PDC
RESISTENTE A OXIDAÇÃO EM AÇO SINTERIZADO / Tercius De
Domenico Justus ; orientador, Aloisio Nelmo Klein ;
coorientadora, Sônia Maria Hickel Probst. - Florianópolis,
SC, 2016.
140 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciências Mecânicas.

Inclui referências

1. Engenharia e Ciências Mecânicas. 2. Revestimentos
PDC. 3. Metalurgia do pó. 4. Oxidação. 5. Engenharia de
superfície. I. Nelmo Klein, Aloisio . II. Maria Hickel
Probst, Sônia . III. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências
Mecânicas. IV. Título.

APLICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTO PDC
RESISTENTE A OXIDAÇÃO EM AÇO SINTERIZADO

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de
“Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais” e aprovada em sua
forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais.

Florianópolis, 22 de Julho de 2016.

Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra
Coordenador do Curso

Prof. Dr. Ing. Aloisio Nelmo Klein
Orientador

Prof^a Dra. Sônia Maria Hickel
Probst

Banca Examinadora:

Prof. Dr. João Cardoso de Lima
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Dr. Cristiano Binder
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Dr. Cesar Edil da Costa
Universidade do Estado de Santa Catarina

A meus pais Norton e Raquel
Justus pelo amor e carinho sempre
presente e pela mais importante das
heranças, a educação.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Ing. Aloisio Nelmo Klein, pela oportunidade em ser orientado por um profissional íntegro e com valores profundos, que busca incansavelmente um país com melhor educação e desenvolvido tecnologicamente.

A Professora Dr.^a Sônia Maria Hickel Probs, pela confiança depositada e pelas orientações realizadas para desenvolvimento do pensamento crítico e científico.

Ao Professor Dr. Eng. Cristiano Binder, pela dedicação ao laboratório, alunos e universidade por meio da gestão de recursos, projetos e pessoas, que tornam o LabMat um ambiente reconhecido pelo profissionalismo e competência.

Aos meus pais, Norton e Raquel Justus, pelo amor, carinho, valores pessoais e dedicação, pela paciência, confiança e educação herdados nestes 36 anos. A minha irmã Giovanna pela amizade, respeito e carinho sempre demonstrados e pelo presente gerado em seu ventre, meu sobrinho Arthur.

A minha noiva Priscila da Costa Gonçalves por me mostrar que nunca é tarde para recomeçar, pelas conversas, viagens, pelo carinho e pelo seu espírito de guerreira querendo mostrar a todos que é possível fazer diferente. Amo você muito mais do que sou capaz de expressar.

Ao Rogério Antônio Campos pela amizade, dedicação ao alunos, curso e país na realização das atividades frente a secretaria do PGMat/UFSC.

A Dr.^a Tatiana Bendo por estar sempre disposta a dedicar de seu tempo para discutir resultados, conceitos e ajudar no desenvolvimento da dissertação de mestrado, a Dr.^a Deise Rebelo pelas excelentes imagens e caracterizações realizadas no LCME da UFSC e ao M.e Nicolás Ignacio Araya pela ajuda nas caracterizações microestruturais do aço sinterizado.

Ao Dr. rer. nat. Günter Motz por abrir as portas do instituto de cerâmica da universidade de Bayreuth, possibilitando a realização de ensaios e caracterizações e aos Dr. Martin Seinfert e Dr. Gilvan Barroso pela orientação na Alemanha.

Ao povo e governo brasileiro, as empresas Whirlpool-Embraco e BNDES e ao CNPQ, CAPES e FAPESC pelo financiamento da pesquisa.

E a todos aqueles que contribuíram, de maneira direta ou indireta, para o êxito na conclusão do mestrado.

“Se não formos capazes de pensar por nós mesmos e estivermos dispostos a questionar a autoridade, nos tornamos apenas massa nas mãos dos que estão no poder. Mas se os cidadãos são educados e formam suas próprias opiniões, então aqueles no poder trabalham para nós. Em todos os países, deveríamos estar ensinando às nossas crianças o método científico e as razões para uma Declaração de Direitos. Com isto herdaremos um pouco de decência, humildade e espírito de comunidade. No mundo assombrado por demônios que habitamos em virtude de ser humano, isso pode ser tudo que se interpõe entre nós e a escuridão envolvente.”

Carl Sagan

The demon-haunted world: science as a candle in the dark - 1995

RESUMO

Superfícies com propriedades otimizadas e resistentes a falhas, tem impulsionado cientistas e pesquisadores a desenvolver novos materiais e tecnologias ou melhorar e modificar as já existentes. Na década de 70, surgiu uma nova e promissora classe de revestimentos cerâmicos obtidos através da decomposição térmica de precursores poliméricos. Através do projeto molecular do polímero e da correta seleção de cargas a serem adicionadas, é possível gerar propriedades intrínsecas no revestimento. Este trabalho, que está inserido no escopo de um projeto Bragecrim, tem como desafio a união de um aço 95,9%Fe1,5%Mo2%Ni0,6%C produzido por metalurgia do pó, um processo versátil que permite o projeto e obtenção de peças na forma e microestrutura finais com reprodutibilidade, com um revestimento cerâmico derivado de polímero afim de evitar a oxidação do aço na temperatura de 450°C. Para atingir o objetivo, foi aplicado um revestimento com propriedade de barreira, desenvolvido pelo instituto de cerâmica da universidade de Bayreuth, para proteção de aços laminados em temperaturas médias. Os resultados obtidos demonstram que o revestimento PDC com cargas passivas de zircônia e vidros de boro e bário silicato, tratados termicamente em temperaturas de até 800°C, reduzem em até 40% a oxidação do aço gerando um efeito similar a dos óxidos passivadores. As análises químicas e imagens obtidas em MEV não mostram a formação de uma camada reagida entre os dois materiais, levando a conclusão que a adesão observada qualitativamente, pode ser resultado de ancoramento mecânico na porosidade residual do aço sinterizado.

Palavras chave: Revestimentos PDC, metalurgia do pó, oxidação, engenharia de superfície.

ABSTRACT

Surfaces with enhanced properties and resistant to failure has driven scientists and researchers to develop new materials and technologies or to improve and modify existing ones. In 70's, a new and promising class of ceramic coatings obtained by thermal decomposition of polymeric precursors emerged. Through polymer molecular design and correct selection of fillers to be use, it is feasible to generate intrinsic properties on the surface. This study, which is inserted in a Bragecrim project, has the challenge of coupling a 95.9%Fe 1.5%Mo 2%Ni 0.6%C steel produced by powder metallurgy, a versatile process that enables obtaining parts in its final shape and microstructure, with a ceramic coating derived from polymer precursor in order to avoid the oxidation of the sintered steel in 450°C. To achieve the objective, it was applied a coating with barrier properties, developed by the ceramic institute of Bayreuth University, for medium temperature mild steels protection. The obtained results show that PDC coatings loaded with zirconia, boron and barium silicate glasses fillers, thermally processed at temperatures up to 800°C, can reduce the steel oxidation in approximately 40% by generating an effect similar the passivating oxides. Chemical analysis and SEM images do not show a reacting layer between coating and steel, leading to the conclusion that that the qualitative adhesion observed is result of mechanical anchoring in the surface residual porosity, characteristic of sintered steels

Key-words: PDC coatings, powder metallurgy, oxidation, glass fillers, surface engineering.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais fatores para escolha do revestimento.....	18
Figura 2 - Fluxo de produção de PDCs.....	19
Figura 3 - Fórmula simplificada da estrutura molecular de uma rede pré cerâmica organometálica a base de silício.	20
Figura 4 - Mudança da microestrutura do polímero puro e do polímero com carga ativa durante a pirólise.....	22
Figura 5 - Revestimento com rede amorfa de SiCN, espessura entre 20 e 30µm e pirólise em atmosfera inerte na temperatura de 1100°C. a) sem carga; b) 4,2% vol. de alumina(Al_2O_3) e c) 15% vol. de alumina.....	23
Figura 6 - Relação entre volume específico e temperatura.	26
Figura 7 - Dependência da viscosidade com a temperatura.	27
Figura 8 - Bolha formada em um vidro devido a viscosidade na temperatura de 1800 °C.	28
Figura 9 - Etapas básicas do processo de MP.	29
Figura 10 - Tensões de Laplace para a) contato entre duas partículas b) poro.	31
Figura 11 - Principais mecanismos de sinterização.	32
Figura 12 - Perfil de concentração dos átomos A-B em função de suas posições antes do aquecimento (a) e após aquecimento (b).....	33
Figura 13 - Camadas de óxido formadas em ferro puro oxidado em ar na temperatura de 600°C.....	36
Figura 14 - Diagrama binário ferro - oxigênio.....	36
Figura 15 - Reações e transporte de matéria no mecanismo de formação do óxido.	37
Figura 16 - Mecanismos de transporte de cátions e ânions durante oxidação para (a) semicondutores tipo-n e (b) semicondutores tipo-p.	39
Figura 17 - Principais cinéticas de oxidação.....	39
Figura 18 - Modelo simplificado da difusão de espécies através de um óxido (M=metal, MO=metal/óxido).	41
Figura 19 - Fluxograma de atividades do projeto.	42
Figura 20 - Revestimento composto a base de polímero precursor HTT1800 com cargas passivas e intercamada de polímero precursor PHPS.....	45
Figura 21 - Etapas do processo de produção da suspensão polimérica do revestimento a base de PDC.....	47
Figura 22 - Cabine para aplicação do revestimento via spray.....	48

Figura 23 - Curvas de TGA do precursor polimérico, cargas e 3 composições com diferentes proporções entre carga e precursor.....	49
Figura 24 - Microestrutura em MEV com sinal SE da superfície do revestimento.....	51
Figura 25 - Esquema gráfico do cálculo de Ra.....	55
Figura 26 - Esquema gráfico de distribuição assimétrica positiva e negativa.....	56
Figura 27 - Esquema gráfico de uma superfície a) leptocúrtica; e b) platicúrtica.....	56
Figura 28 - Fluxograma do processo de oxidação acelerada em forno.....	60
Figura 29 - Ensaio de oxidação preliminar realizado somente com amostras sinterizadas.....	60
Figura 30 - Micrografia da amostra sinterizada com aumento de 200x, (a) da secção transversal, obtida por MO e (b) da superfície obtida em MEV.....	65
Figura 31 - Diagrama ferro carbono ou ferro cementita.....	66
Figura 32 - Micrografias obtidas por MO da secção transversal da liga Fe1,5%Mo+2%Ni+0,6%C.....	67
Figura 33 - Efeito da adição de elementos de liga (a) na % de carbono presente no ponto eutetóide e (b) na temperatura de transformação eutetóide.....	68
Figura 34 – Micrografia da secção transversal do substrato sinterizado, obtida em MEV com sinal SE, mostrando as microestruturas formadas após sinterização (1150°C – 60 minutos).....	70
Figura 35 - Micrografia da secção transversal do substrato sinterizado, obtida em MEV com sinal SE, mostrando as microestruturas formadas após sinterização (1150°C – 60 minutos).....	71
Figura 36 - Curvas de sinterização em dilatômetro do aço (1), do ferro puro AHC.100-29(2) e do ciclo térmico utilizado (3).....	73
Figura 37 - Velocidade de difusão de C, Mo, Cu e Ni em ferro sinterizado.....	74
Figura 38 - Efeito da temperatura na energia livre e raio crítico durante nucleação.....	75
Figura 39 - Micrografia obtida através de sinal BSE da secção transversal do substrato sinterizado.....	76
Figure 40 - Difratograma de raios-X do substrato sinterizado com os picos característicos da fase α do ferro peaks.....	77
Figura 41 - Ensaio de sinterização da amostra a verde (S1) e sinterizada (P1). As curvas pontilhadas S1' e P1' representam os ciclos térmicos de sinterização e pirólise respectivamente.....	78

Figura 42 - Micrografia da secção transversal obtida por MO da amostra sinterizada após pirólise em 800°C79

Figura 43 - Micrografia da secção transversal obtida em MEV com sinal BSE da amostra sinterizada e pirolisada em 800°C.....79

Figura 44 - Micrografia da secção transversal do substrato sinterizado obtida em MEV com sinal SE, após pirolise em 800°C (F = ferrita, e cementita indicada por setas).80

Figura 45 - Microestrutura perlítica em micrografia obtida em MEV do substrato pirolisado em 800°C.81

Figura 46 - Esquema da deformação dos pós na superfície da amostra antes(a) e após(b) o processo de compactação.....83

Figura 47 - Imagem da superfície do substrato sinterizado adquirida por (a) interferometria de luz branca e (b) MEV (b).....84

Figura 48 - Espessura do revestimento das amostras do lote produzido para ensaio de oxidação acelerado em forno.....85

Figura 49 - Fatores de processo e efeito sobre a espessura de tintas obtido através de planeamento de experimentos DOE.86

Figura 50 - Micrografia de topo obtida de amostras revestidas e pirolisadas em (a)700, (b)750 e (c)800°C.....87

Figura 51 - Secção transversal das amostras pirolisadas em (a) 700°C, (b) 750°C e (c) 800°C.87

Figura 52 - Micrografia da secção transversal, adquirida com sinal BSE, dos revestimentos pirolisados em a) 700°C, b) 750°C e c) 800°C.89

Figura 53 - Micrografia da secção transversal, adquirida com sinal SE, evidenciando a interface dos revestimentos pirolisados em a) 700°C, b) 750°C e c) 800°C.....90

Figura 54 - Micrografia obtida com sinal BSE (a) e SE (b) do revestimento pirolisado em 700°C. (S é o substrato de aço).....92

Figura 55 - Micrografia obtida com sinal BSE do revestimento pirolisado em 750°C.93

Figura 56 - Micrografia obtida com sinal BSE do revestimento pirolisado em 800°C.95

Figura 57 - Mapeamento de átomos por EDS dos revestimentos pirolisados em 700 e 800°C em micrografias obtida com sinal BSE (aumento de 800x).96

Figura 58 – Micrografia da secção transversal obtida em MEV, com sinal BSE, da amostra pirolisada em 750°C com possível formação de óxidos na interface e poros.99

Figura 59 - Difractograma de raio-X da amostra revestida e pirolisada em 800°C.100

Figura 60 - Amostras revestidas e pirolisadas em a) 700°C, b) 750°C, c) 770°C e d) 800°C caracterizadas pelo método azul de Prússia...	101
Figura 61 - Ganho de massa das amostras sinterizadas sem revestimento e amostras revestidas/pirolisadas em 770 e 800°C do a) primeiro, b) segundo e c) terceiro lote.	102
Figura 62 - Ganho de massa das amostras revestidas e pirolisadas em a) 770 e b) 800°C comparadas com amostras sinterizadas sem revestimento do primeiro lote.	104
Figura 63 - Ganho de massa das amostras revestidas e pirolisadas em a) 770 e b) 800°C comparadas com amostras sinterizadas sem revestimento do segundo lote.	105
Figura 64 - Ganho de massa das amostras revestidas e pirolisadas em a) 770 e b) 800°C comparadas com amostras sinterizadas sem revestimento do terceiro lote.	106
Figura 65 - Ganho de massa médio e desvio padrão das amostras em ensaio de oxidação acelerado dos lotes 1, 2 e 3.	106
Figura 66 - Perfil de temperatura medido entre a entrada e saída de gás no tubo do forno.	107
Figura 67 - Ganho de massa médio dos três lotes de amostras.	109
Figura 68 - Difractograma de raios-X da amostra sinterizada e oxidada.	109

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Tabela 1 - Energia livre de formação para os produtos e reagentes das reações de oxidação do ferro.	35
Tabela 2 - Matéria prima utilizada para produção dos substratos (dados obtidos através do <i>datasheet</i> do produto).	43
Tabela 3 - Distribuição granulométrica do pó AstaloyMo (dados fornecidos no ficha técnica do produto).	43
Tabela 4 - Altura e diâmetro das amostras produzidas.	43
Tabela 5 - Matéria prima utilizada para produção do revestimento cerâmico.	45
Tabela 6 - Composição química dos vidros utilizados como carga (informações contidas na ficha técnica do produto).	46
Tabela 7 - Propriedades físicas em relação a temperatura dos vidros utilizados como carga. (Tg: temperatura de transição vítrea; Ta: temperatura de amolecimento e Ts: temperatura de selagem)	51
Tabela 8 - Proporção em massa e densidade dos materiais utilizados na liga.	52
Tabela 9 - Parâmetros topográficos ISSO 25178.	54
Tabela 10 - Tempo para medida de massa das amostras em teste de oxidação acelerada em forno.	61
Tabela 11 - Escoabilidade da mistura dos pós de Fe1,5%Mo, Níquel puro, Carbono e lubrificante.	63
Tabela 12 - Densidade aparente da mistura de pós.	64
Tabela 13 - Microdureza Vickers das fases identificadas.	72
Tabela 14 - Análise química realizada por EDS em microscópio eletrônico de varredura.	76
Tabela 15 - Análise química das fases identificadas.	81
Tabela 16 - Microdureza média das fases previamente caracterizadas.	82
Tabela 17 - Parâmetros topográficos médios do substrato sinterizado.	82
Tabela 18 - Espessura média, desvio padrão e coeficiente de variação das medidas de espessura do revestimento nos dois lados da amostra.	85
Tabela 19 - Análise química das fases identificadas na secção transversal do revestimento pirolisado em 700°C.	92
Tabela 20 - Alterações observadas na composição química do vidro boro silicato (8470) em diferentes temperaturas de pirólise.	94

Tabela 21 - Alterações observadas na composição química do vidro bário silicato no revestimento pirolisado em 700 e 750°C.	94
Tabela 22 - Composição química dos vidros puros e da região de mistura (5 e 6) do revestimento pirolisado em 800°C.	95
Tabela 23 - Resultados do ensaio azul de Prússia.	101
Tabela 24 - Lotes de peças utilizadas para ensaio de oxidação acelerada em forno.	102
Tabela 25 – Ganho de massa médio dos aços sinterizadas nos três lotes.	103

LISTA DE SÍMBOLOS

PDC – Polymer derived ceramics

Cerâmica derivada de polímero ou

Polímero precursor de cerâmica

MP – Metalurgia do pó

ΔG – Variação da energia livre de Gibbs

Si_3N_4 – Nitreto de silício

SiC – Carbetto de silício

SiCN – Carbonitreto de silício

SiCO – Oxicarbeto de silício

SiCNO – Oxicarbonitreto de silício

SiBCN – Carbonitreto de boro silício

SiBCO – Oxicarbeto de boro silício

SiAlCN – Carbonitreto de alumínio silício

SiAlCO – Oxicarbeto de alumínio silício

CH_2 – Metileno

MEV – Microscópio ou microscopia eletrônico de varredura

MO – Microscópio ou microscopia óptica

Pa.s. – Pascal segundo

RPM – Rotações por minuto

MPa – Mega Pascal

CH_4 – Metano

NH_3 – Amônia

CO_2 – Dióxido de carbono

m/s – Metros por segundo

α – Fase alfa do ferro

γ – Fase gama do ferro

CVD – Deposição química de vapor

CTE – Coeficiente de expansão térmica

Al – Alumínio

Ca – Cálcio

K – Potássio

Mg – Magnésio

Sr – Estrôncio

Ti – Titânio

Li – Lítio

TGA – Análise termogravimétrica

Desv.pad – desvio padrão

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. revisão bibliográfica.....	17
2.1. ENGENHARIA DE SUPERFÍCIE	17
2.1.1. CERÂMICAS DERIVADAS DE POLÍMEROS	18
2.1.1.1. Processamento de PDCs.....	20
2.1.1.2. Cargas passivas	21
2.1.1.3. Cargas ativas	21
2.1.1.4. Revestimentos cerâmicos a base de PDC.....	22
2.1.2. Revestimentos obtidos por esmalte de vidro.....	23
2.1.2.1. Métodos de aplicação.....	24
2.1.2.2. Tratamento térmico	24
2.1.2.3. Vidros ou cerâmicas de vidro.....	25
2.1.2.4. Viscosidade	26
2.2. METALURGIA DO PÓ.....	28
2.2.1. Característica dos pós.....	29
2.2.2. Conformação dos pós.....	30
2.2.3. Sinterização.....	30
2.2.3.1. Sinterização com elementos de liga	32
2.2.4. Operações secundárias	33
2.3. Oxidação de metais.....	34
2.3.1. Mecanismo de oxidação.....	37
2.3.2. Taxa de Oxidação.....	39
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	42
3.1. PRODUÇÃO DO SUBSTRATO	42
3.2. PRODUÇÃO DO REVESTIMENTO CERÂMICO.....	44
3.2.1. Produção da suspensão polimérica.....	46
3.2.2. Aplicação da suspensão polimérica	47
3.2.3. Metodologia de recobrimento	48
3.2.4. Pirólise do revestimento.....	49
3.3. CARACTERIZAÇÃO.....	52
3.3.1. Propriedades da mistura e do sinterizado	52
3.3.2. Preparação metalográfica	52
3.3.3. Microscopia óptica.....	53
3.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura	53
3.3.5. Difratomia de Raios-X.....	53
3.3.6. Topografia.....	53
3.3.6.1. Parâmetros topográficos.....	54
3.3.6.2. Parâmetro topográfico Sa.....	54
3.3.6.3. Parâmetro topográfico Sq.....	55

3.3.6.4. Parâmetros topográficos Sp, Sv e Sz.....	55
3.3.6.5. Parâmetro topográfico Ssk	55
3.3.6.6. Parâmetro topográfico Sku.....	56
3.4. ESPESSURA DO REVESTIMENTO.....	57
3.5. PROPRIEDADE MECÂNICA.....	57
3.6. PROPRIEDADE DE BARREIRA	58
3.6.1. Método qualitativo	58
3.6.1.1. Azul de Prússia.....	58
3.6.2. Método quantitativo	59
3.7. ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	61
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	63
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO.....	63
4.1.1. Propriedades Tecnológicas do pó.....	63
4.1.1.1. Escoabilidade	63
4.1.1.2. Densidade Aparente	63
4.1.1.3. Caracterização do compactado.....	64
4.1.2. Caracterização do Sinterizado	64
4.1.2.1. Densidade e porosidade.....	64
4.1.2.2. Microestrutura	66
4.1.2.3. Estudo da sinterização em dilatômetro.....	72
4.1.2.4. Análise química das fases presentes e difração de raios x	75
4.1.2.5. Caracterização do substrato após pirólise.....	77
4.1.2.6. Interferometria óptica	82
4.2. CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO.....	85
4.2.1. Espessura do revestimento	85
4.2.2. Microscopia óptica	86
4.2.3. Microscopia eletrônica de varredura da secção transversal	89
4.2.4. Análise química da secção transversal	91
4.2.4.1. Amostras pirolisadas em 700°C	91
4.2.4.2. Amostras pirolisadas em 750°C	93
4.2.4.3. Amostras pirolisadas em 800°C	94
4.2.4.4. Revestimentos pirolisados em 700 e 800°C	96
4.2.4.5. Caracterização por Raios-X.....	99
4.2.5. Propriedade de barreira	100
4.2.5.1. Técnica azul de Prússia	100
4.2.5.2. Ensaio de Oxidação Acelerado.....	102
4.2.5.3. Cinética de Oxidação.....	108
5. CONCLUSÃO	111
6. SUGESTões PARA TRABALHOS FUTUROS.....	112

7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA 113

1. INTRODUÇÃO

Desde do surgimento do homem, toda sua história, evolução social e científica, esteve intimamente relacionada com a utilização e o desenvolvimento de materiais (NAVARRO, 2006). A partir do reconhecimento, que as falhas ocorridas em componentes de engenharia têm início na superfície por meio de mecanismos como desgaste, fadiga e corrosão, surge na década de 80 uma área interdisciplinar denominada engenharia de superfície (BELL, 1990), na qual este trabalho está fundamentado.

Na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), o laboratório interdisciplinar de materiais (LabMat) visando o desenvolvimento de novos materiais, tecnologias e recursos humanos através de parcerias com instituições de ensino, pesquisa e setor privado, concentra seus recursos em áreas como: metalurgia do pó, tecnologia de plasma aplicada a materiais, tribologia e corrosão. Neste contexto, o laboratório desenvolve desde 2013, em parceria com o Instituto de engenharia de materiais cerâmicos (CME) da Universidade de Bayreuth na Alemanha, o projeto Bragecrim intitulado: *Desenvolvimento de revestimentos auto lubrificantes e resistentes ao desgaste para aços sinterizados, a partir de cerâmicas derivadas de polímeros (PDCs)*.

PDCs são polímeros organometálicos, convertidos em materiais cerâmicos amorfos através de tratamentos térmicos em atmosferas controladas e temperaturas de até 1400°C. Durante o tratamento térmico, o polímero precursor passa por um processo de reticulação em temperaturas entre 150 e 400°C, convertido em cerâmica amorfa covalente por meio de decomposição térmica entre 500 e 1400°C, para então cristalizar em temperaturas de até 2000°C. Porém, a transição do polímero em cerâmica pode variar dependendo do precursor polimérico usado. Estes materiais apresentam pureza química e homogeneidade intrínsecas, uma vez que o material cerâmico final é composto por elementos que estão ligados em escala molecular no precursor inicial (ASM, 1994)(WEINMANN et al., 2013). Os PDCs são utilizados para produção de fibras cerâmicas resistentes a altas temperaturas (FLORES et al., 2013), nano compósitos de carbetto e nitreto de silício (HERRMANN; SCHUBER, 1998), sistemas microeletromecânicos (MEMS) (LIEW; BRIGHT; RAJ, 2003), além de revestimentos cerâmicos com propriedades de barreira térmica e contra agentes oxidantes ou corrosivos (TORREY; BORDIA, 2008)(BARROSO; KRENKEL; MOTZ, 2015)(GÜNTNER et al., 2011).

O custo direto da corrosão mundial é estimado em 1,3 trilhão de euros, aproximadamente 3,5% do produto interno bruto (PIB) dos países desenvolvidos. Da possibilidade de redução em até 25% deste custo, apenas aplicando tecnologias já existentes (HAYS, 2010), surgiu a ideia de estudar a compatibilidade de um revestimento cerâmico PDC com propriedades de barreira, previamente desenvolvido, em substrato metálico sinterizado.

O objetivo deste trabalho exploratório, sobre a compatibilidade entre os dois materiais (aço sinterizado e revestimentos PDC), tem como principal objetivo a análise da viabilidade técnica em recobrir de aço sinterizado com um revestimento PDC. Para realizar este estudo, o trabalho foi desdobrado nas seguintes etapas:

- a) Pesquisar na literatura um revestimento PDC com propriedades de barreira para aços;
- b) Definir rota de processamento para aplicação do revestimento no aço sinterizado;
- c) Caracterização do substrato de aço sinterizado e acompanhar sua evolução microestrutural até obtenção do revestimento;
- d) Caracterização microestrutural e da propriedade de barreira do revestimento.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ENGENHARIA DE SUPERFÍCIE

A engenharia de superfície é uma área multidisciplinar com o objetivo promover diferentes funcionalidades a superfície do material, utilizando estruturas atômicas e composições químicas que não são encontradas naturalmente nos materiais. Por meio das técnicas de engenharia de superfície é possível desenvolver e modificar as propriedades químicas, físicas, elétricas, eletrônicas, magnéticas e tribológicas de metais, cerâmicas, polímeros e compósitos (MARTIN, 2011).

A necessidade do projeto e modificação da superfície dos materiais, se deve ao reconhecimento que os componentes de engenharia geralmente falham em serviço por meio de mecanismos como corrosão, desgaste e fadiga na superfície (BELL, 1990). A deterioração de superfícies metálicas devido a corrosão e ao desgaste, levam a perda de eficiência em indústrias e aumento de custos diretos e indiretos. Nos Estados Unidos é estimado que a corrosão e o desgaste tenham um custo que pode chegar a 500 bilhões de dólares anuais (J.R.DAVIS, 2001) (MARTIN, 2011) e o custo da corrosão mundial a valores de aproximadamente 1,4 trilhão de euros (HAYS, 2010).

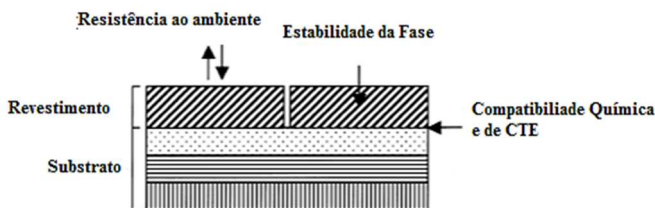
A deposição e modificação de camadas microestruturalmente projetadas e com propriedades específicas otimizadas, tem encontrado aplicações no setor automotivo, aeroespacial, eletrônico e energético. Os processos de deposição de camadas podem ser divididos em quatro principais categorias: deposição de átomos, deposição de particulados, revestimento (*Bulk*) e modificação de superfície.

Nos processos de deposição de átomos, um filme é formado pela condensação, difusão e nucleação de átomos na superfície do substrato, que podem reagir com o substrato e formar uma região de interface complexa. A deposição de particulados pode ser realizada a partir de partículas sólidas ou fundidas e a microestrutura irá depender do processo de solidificação e sinterização das partículas. A técnica de revestimento bulk, aplica uma grande quantidade do revestimento na superfície do material, similar ao processo de pintura. Já a modificação de superfície, utiliza íons, tratamentos térmicos, químicos e mecânicos para modificar a composição e propriedades da superfície (BUNSHAH, 1994)(MARTIN, 2010)(B. WACHTMAN; A. HABER, 1993).

O substrato e o revestimento podem ser considerados como um sistema composto e, portanto, o comportamento dele não irá depender

somente das propriedades dos materiais isoladamente, mas dependerá também da interação entre os dois materiais na interface (substrato/revestimento). Esta interação, é um importante fator para a adesão entre os dois materiais (BUNSHAH, 1994). Para a seleção das matérias primas do revestimento, alguns pontos devem ser levados em consideração (LEE, 2000) e são esquematizados na Figura 1.

Figura 1 - Principais fatores para escolha do revestimento.



Fonte: Adaptado de (Lee, 2000).

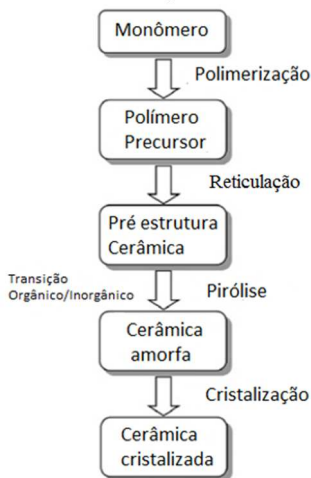
O revestimento deve resistir a reações químicas e físicas com o ambiente, além de possuir baixa permeabilidade ao oxigênio. Seu coeficiente de expansão térmica (CTE) deve ser similar ao do substrato, assim prevenindo a delaminação e formação de trincas na interface com o revestimento. Durante a exposição térmica o revestimento e substrato precisam apresentar estabilidade de fases, pois transformações de fases geralmente são acompanhadas de mudanças volumétricas e podem danificar o revestimento. O revestimento ainda precisa ter compatibilidade química com o substrato para evitar reações químicas nocivas na interface (LEE, 2000) (B. WACHTMAN; A. HABER, 1993).

2.1.1. CERÂMICAS DERIVADAS DE POLÍMEROS

As cerâmicas derivadas de polímeros (PDCs), são compostos organometálicos obtidos através de tratamento térmico sob atmosfera controlada, sendo considerado um processo único e simples para produção de novos tipos de cerâmicas. Este processo permite controlar e ajustar tanto a composição química como a estrutura cristalina em escala atômica da cerâmica, o que não pode ser obtidos nos processos convencionais de fusão e sinterização. Os PDCs apresentam propriedades químicas intrínsecas das fases constituintes puras, como: excelente estabilidade a oxidação e corrosão, assim como resistência a cristalização e fadiga a altas temperaturas. O processo consiste em quatro etapas de

produção: polimerização, reticulação, pirólise e cristalização, conforme esquematizado na Figura 2.

Figura 2 - Fluxo de produção de PDCs.

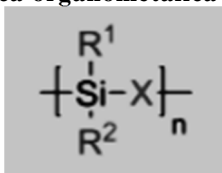


Fonte: Adaptado de (WEINMANN et al., 2013)

Neste processo os monômeros são transformados em macromoléculas poliméricas chamadas de precursores, que posteriormente são aquecidas em temperaturas moderadas para reticulação do precursor e então transformação deste reticulado pré-cerâmico orgânico, em uma cerâmica amorfa através de tratamento térmico entre 1000 a 1400° C.

Estas cerâmicas, devido sua baixa capacidade difusional, podem apresentar uma estrutura amorfa em temperaturas de até 1800° C por ser necessário uma substancial ativação térmica para nucleação, crescimento de grão e transformação de fases. A cristalização, portanto, depende muito da composição química, da estrutura atômica e da atmosfera utilizada. Variações nestas promovem a formação de novas estruturas “vítreas”, com melhores propriedades termomecânicas (WEINMANN et al., 2013). As classes de PDCs mais conhecidas são os sistemas binários Si_3N_4 e SiC , sistemas ternários SiCN e SiCO e os sistemas quaternários SiCON , SiBCN , SiBCO , SiAlCN e SiAlCO . Uma fórmula simplificada de um polímero organometálico a base de silício é apresentada na Figura 3.

Figura 3 - Fórmula simplificada da estrutura molecular de uma rede pré cerâmica organometálica a base de silício.



Fonte: Adaptado de (COLOMBO et al., 2010)

A substituição de elementos no grupo X gera novas classes de polímeros, como poli-organosilanos com X=Si ou poli-organocarbosilanos com X=CH₂, entre outras. Alterando os grupos funcionais R, propriedades como estabilidade química, térmica, solubilidade, propriedades ópticas e reológicas podem ser modificadas e ajustadas (COLOMBO et al., 2010).

2.1.1.1. Processamento de PDCs

Existem diversos processos para dar forma aos PDCs, que irão depender da aplicação desejada do polímero, dentre eles podem ser citados a impregnação (SATO et al., 1999), os revestimentos por imersão (GÜNTNER et al., 2009b), spray ou rotação (GOERKE et al., 2004), a compactação (GALUSEK; SEDLÁČEK; RIEDEL, 2007) e a produção de fibras (FLORES et al., 2013). O próximo passo para a obtenção da rede de cerâmica amorfa é induzir a formação de ligações cruzadas no polímero, transformando-o de termoplástico em termofixo em temperaturas de aproximadamente 200°C. Catalisadores são utilizados para reduzir a temperatura de transformação, evitar a evaporação de oligômeros com formação de bolhas e aumentar o rendimento na conversão de polímero em cerâmica (COLOMBO et al., 2010).

A degradação térmica (pirólise) do precursor polimérico é um processo complexo, que envolve diferentes reações químicas no estado sólido e na fase vapor, podendo chegar a temperaturas de até 1800°C. Devido a limitações nas técnicas de monitoramento destas reações, existe uma carência de conhecimento sobre o mecanismo do processo de pirólise, que tem influência tanto na composição como na microestrutura final dos PDCs.

O precursor polimérico funciona como uma coluna vertebral na qual os átomos e as moléculas se ligam, influenciando as propriedades físico químicas como a viscosidade, a solubilidade e as temperaturas de

amolecimento e fusão que estão relacionadas com o processamento do polímero. É desejado que os grupos ligados ao suporte principal, promovam funcionalidade e reatividade latente ao polímero durante a pirólise, assim aumentando o número de ligações cruzadas que levam a uma maior conversão do polímero em cerâmica. Esta maior conversão evita a degradação do suporte principal e a volatilização dos componentes de baixo peso molecular ligados a ele. Os grupos que não possuem funcionalidade são eliminados como subprodutos gasosos durante a pirólise, gerando perda de massa, poros e trincas.

O polímero que geralmente apresenta uma densidade de aproximadamente 1g/cm^3 , se transforma em uma cerâmica com densidade entre 2.3 a 2.8g/cm^3 e pode apresentar uma perda mássica de até 50% em relação a inicial (WEINMANN et al., 2013)(GREIL, 1995). Portanto, o uso de PDCs para produção de peças densas e com forma próxima a final é difícil, sendo geralmente necessário o uso de cargas passivas e/ou ativas para compensar as distorções na forma durante pirólise e resfriamento.

2.1.1.2. Cargas passivas

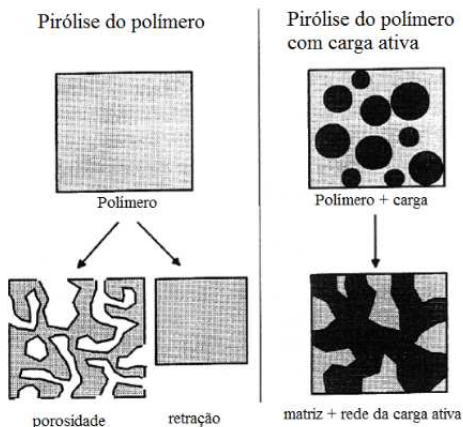
O uso de cargas passivas tem como principal função, compensar a redução volumétrica que ocorre com o polímero e eliminar a presença de macro defeitos como poros e trincas, fornecendo assim um meio de passagem para os subprodutos gasosos durante a pirólise. Em casos que o volume de carga é maior que o volume do PDC, este irá agir como um ligante de baixa perda permitindo uma maior densidade da cerâmica final quando comparado com ligantes poliméricos. A presença de PDC como fase intergranular pode melhorar propriedades corrosivas e mecânicas de componentes (COLOMBO et al., 2010).

2.1.1.3. Cargas ativas

As cargas ativas passam por uma expansão de volume durante o tratamento térmico, devido as reações químicas com os produtos da decomposição do polímero ou com a atmosfera utilizada na pirólise, permitindo que o PDC possa ser usado em aplicações que exigem produção de peças com a forma próxima a final. O compósito final geralmente apresenta uma microestrutura onde os produtos de reação da carga ativa, estão interconectados e inseridos em uma matriz nano estruturada de cerâmicas derivadas de polímeros, como SiOC ou SiCN

dependendo do precursor utilizado. Na Figura 4, é mostrado um esquema do comportamento de um polímero puro e de polímero com carga ativa durante a pirólise.

Figura 4 - Mudança da microestrutura do polímero puro e do polímero com carga ativa durante a pirólise.



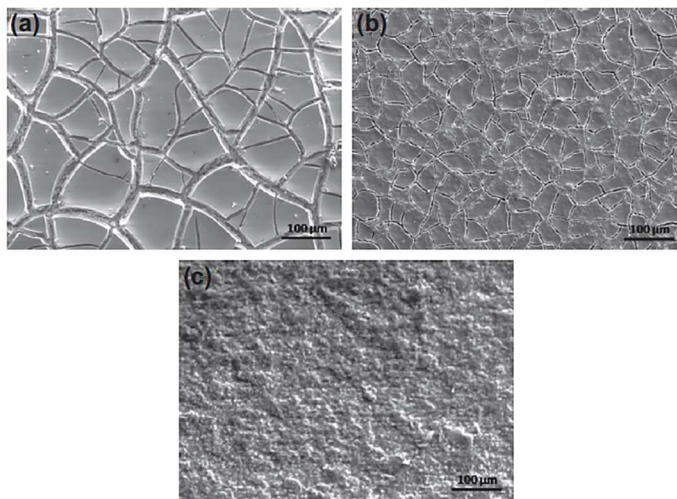
Fonte: Adaptado de (GREIL, 2012)

2.1.1.4. Revestimentos cerâmicos a base de PDC

Suspensões e soluções poliméricas pré-cerâmicas, podem ser aplicadas em superfícies para produzir revestimentos cerâmicos por meio das técnicas de rotação (spin coating), imersão (dip coating) e spray (spray coating) comentados anteriormente. Na escolha da técnica a ser usada, devem ser levados em consideração as propriedades da suspensão (composição e reologia) e do substrato (rugosidade, tamanho, forma e espessura do revestimento). Camadas finas podem ser aplicadas sobre substratos com superfície lisa através da técnica de rotação. A técnica de imersão permite recobrir formas complexas e a técnica de spray revestimentos com espessuras de até 50 μm .

Entretanto, independente da técnica utilizada existe um limite de espessura e acima deste, defeitos como trincas e delaminação do revestimento podem ocorrer (WEINMANN et al., 2013). A adição de cargas nestes revestimentos pode compensar a retração e evitar os defeitos acima citados, como pode ser observado nas micrografias obtidas por MEV na Figura 5.

Figura 5 - Revestimento com rede amorfa de SiCN, espessura entre 20 e 30 μ m e pirólise em atmosfera inerte na temperatura de 1100°C. a) sem carga; b) 4,2% vol. de alumina(Al_2O_3) e c) 15% vol. de alumina.



Fonte: Adaptado de (WEINMANN et al., 2013)

2.1.2. Revestimentos obtidos por esmalte de vidro

A técnica de esmalte de vidro, é utilizada para promover a proteção da superfície dos metais contra o desgaste abrasivo (ROSSI; SCRINZI, 2013), a corrosão química (TANG et al., 2012) e oxidação em altas temperaturas (DATTA; DAS, 2005), além de promover qualidades estéticas como brilho, cor e durabilidade (J.R.DAVIS, 2001)(B. WACHTMAN; A. HABER, 1993). Este tipo de revestimento pode também ser denominado de esmalte de porcelana e revestimentos de vidro. A composição química é composta de materiais inorgânicos, que são aplicados na superfície e então fundidos para formar uma camada contínua, aderente e protetiva. Estes revestimentos podem variar de 25 μ m até milímetros de espessura, sendo conseqüentemente considerados espessos.

As temperaturas em que são aplicados aos metais podem variar de 750 a 870°C para os aços, 760 a 930°C para os ferros fundidos e 500 a 600°C para o alumínio e geralmente apresentam uma fase vítrea contínua com poros e fases cristalinas isoladas. As aplicações mais comuns deste

tipo de revestimento são em eletrodomésticos, refrigeradores, *grills*, máquinas de lavar louças, utensílios para cozinha, lavadoras e secadoras de roupas. Na indústria pode ser encontrado em vasos, tubos e válvulas para processamento ou armazenamento de ácidos (J.R.DAVIS, 2001), trocadores de calor (RICHMOND et al., 1955) e painéis solares (MALNIEKS et al., 2014), podendo também ser usada em aplicações onde é necessário amortecimento de vibrações (B. WACHTMAN; A. HABER, 1993).

2.1.2.1. Métodos de aplicação

Os métodos de aplicação são divididos em secos e úmidos, onde podem ser citados os métodos de imersão, revestimento por fluxo e spray, nos quais a reologia da solução é de grande importância para o controle da espessura do revestimento, além do método eletrostático.

No método por imersão a peça é mergulhada na solução e então retirada em velocidade controlada, permitindo que todo o material seja recoberto. No revestimento por fluxo a chapa de metal é recoberta por um fluxo contínuo do revestimento, entretanto, este método permite somente revestir um lado da chapa. Já no processo de spray, a solução do revestimento vítreo é “atomizada” por meio de ar comprimido com uma pistola estática ou em movimento, permitindo a escolha do local a ser aplicado. Geralmente este método apresenta melhores resultados em peças planas por ser um método direcional, porém as fendas podem não ser recobertas corretamente gerando defeitos.

Nos processos eletrostáticos, o substrato a ser recoberto é posicionado no ânodo e partículas negativamente carregadas são atraídas para o substrato, formando uma camada densa e de espessura uniforme. Todos os métodos apresentam vantagens, desvantagens e sua utilização irá depender de fatores como o número de peças a serem recobertas, os equipamentos disponíveis, as condições ambientais, o custo, além do tamanho e forma das peças (B. WACHTMAN; A. HABER, 1993).

2.1.2.2. Tratamento térmico

O tratamento térmico do revestimento tem como objetivo, fundir as partículas de vidro presentes na solução para formar uma fase vítrea contínua e com uma estrutura de poros apropriada desenvolvida. Esta pode ser considerada a etapa mais crítica no processo de obtenção do revestimento, pois fatores como variações na temperatura, na atmosfera e a presença de vapor de água e/ou de hidrogênio dentro do forno,

intensificam as falhas existentes nas etapas anteriores. O excesso de temperatura durante a sinterização, leva a defeitos como pequenos furos no revestimento e dependendo da composição do vidro um tratamento térmico mais longo promove a cristalização, nucleação e crescimento da rede cristalina e, portanto, a relação tempo e temperatura passa a ser de extrema importância no processamento do material.

2.1.2.3. Vidros ou cerâmicas de vidro

O vidro é um material utilizado em diversas aplicações do nosso dia-a-dia, como recipientes, janelas, fibras ópticas, lentes, isolantes e esmaltes cerâmicos. Geralmente eles são inertes, homogêneos e podem apresentar baixo coeficiente de expansão térmica, além da possibilidade de serem reciclados e de possuírem transparência.

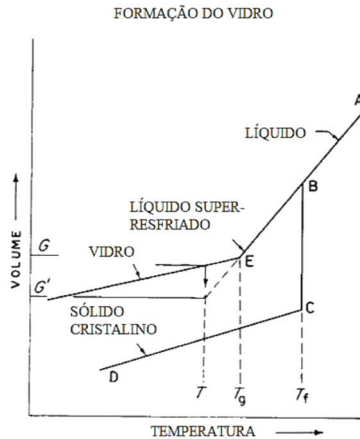
Existem diversas definições para o vidro e dentre elas podemos citar duas que dizem respeito ao método de formação dele. A definição clássica diz que o “vidro é um líquido super-resfriado” e a ASTM (*American Society for Testing and Materials*) define o vidro como sendo “um produto inorgânico de fusão que foi resfriado até atingir condição de rigidez, sem cristalizar”, que está desatualizada pois existem produtos orgânicos que podem ser vitrificados. Na essência, os vidros são sólidos amorfos ou nanocristalinos que não possuem ordem atômica de longo alcance e que são obtidos pelo congelamento de líquidos super-resfriados (CARTER; NORTON, 2013).

A relação entre a variação do volume específico com a temperatura de um líquido, um sólido cristalino e um vidro é mostrada na Figura 6. No resfriamento de um líquido, a partir do ponto **A**, o seu volume específico irá diminuir linearmente até o ponto **B**, caso o resfriamento seja lento e ocorra a nucleação, a cristalização do líquido acontece na temperatura de fusão (**T_f**), o volume específico dele reduz drasticamente entre os pontos **B** e **C** e em menor intensidade durante o restante do resfriamento. No caso de um vidro, se o líquido for resfriado rapidamente a cristalização não ocorre em **T_f** e o volume específico do material segue o comportamento entre os pontos **BE**. Somente na temperatura de transição vítrea (**T_g**) o material passa por uma mudança de volume específico mais acentuada que continua até o final do resfriamento.

A taxa de resfriamento influencia a temperatura de transição vítrea e por esse motivo, é mais razoável chamar de faixa de transição ao invés de ponto. Com uma taxa de resfriamento lenta, os átomos têm mais tempo para se posicionarem, o líquido super-resfriado conserva-se por um maior

período de tempo e ocorre uma maior densificação do vidro (PAUL, 1990).

Figura 6 - Relação entre volume específico e temperatura.



Fonte: Adaptado de (PAUL, 1990)

A ocorrência ou não da cristalização do líquido quando resfriado, está diretamente relacionada com taxa de nucleação e crescimento dos cristais, que pode ser homogênea devido a flutuações de concentração de átomos e moléculas na fase vapor, ou heterogênea quando existe a influência de agentes externos, como impurezas e parede do molde. Além disso, a viscosidade do vidro, próxima a temperatura de fusão, também tem influência na taxa de crescimento nos núcleos, uma viscosidade alta irá dificultar a movimentação de átomos e ajudará na formação de uma estrutura amorfa (ABBASCHIAN; ABBASCHIAN; REED-HILL, 2009)(PAUL, 1990).

2.1.2.4. Viscosidade

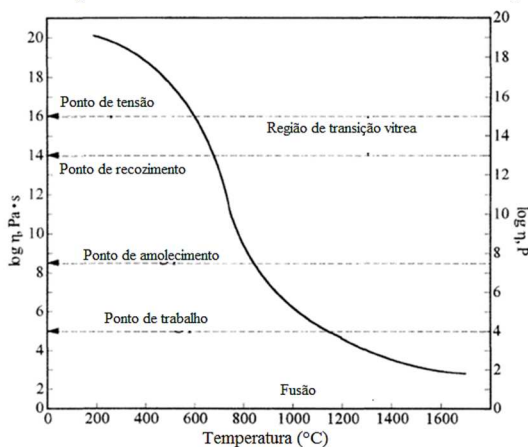
Para que o vidro possa ser formado, moldado e tratado termicamente, é necessário conhecer a viscosidade (η) dele em diferentes temperaturas. Portanto, a viscosidade é uma das mais importantes propriedades para processamento de vidros, ela é uma propriedade mecânica e pode ser descrita matematicamente através da Equação 1.

$$\eta = \frac{Fd}{Av} \quad \text{Eq. (1)}$$

Nesta equação, F é a força tangencial necessária para movimentar duas placas paralelas com área A , a uma velocidade v quando separadas por um líquido a uma distância d .

O efeito que a temperatura produz sobre a viscosidade dos vidros é mostrado na Figura 7. O primeiro ponto do gráfico, conhecido como ponto de tensão, é a temperatura na qual vidros apresentam uma viscosidade de $10^{15.5}$ Pa.s e as tensões internas são aliviadas com pelo menos 4 horas de tratamento. No ponto de recozimento, a viscosidade é reduzida para 10^{14} Pa.s e as tensões internas passam a ser aliviadas com aproximadamente 15 minutos de tratamento. O ponto de amolecimento é a região onde as partículas de vidro apresentam um alongamento em torno de 3% por segundo e a viscosidade atinge valores de $10^{8.6}$ Pa.s. Já no ponto de trabalho o vidro pode ser moldado e apresenta uma viscosidade em torno de 10^5 Pa.s. (BARSOU, 2003).

Figura 7 - Dependência da viscosidade com a temperatura.



Fonte: Adaptado de (BARSOU, 2003)

A dependência da viscosidade com a temperatura tem sido medida para diversos vidros e empiricamente a melhor relação encontrada é a fórmula de Vogel-Fulcher-Tammann (V-F-T), Equação 2:

$$\ln \eta = A \frac{B}{T - T_0} \quad \text{Eq. (2)}$$

Nesta fórmula A , B e T_0 , são parâmetros ajustáveis com a composição e independentes da temperatura (BARSOU, 2003). É evidente através desta relação matemática, que a temperatura é

inversamente proporcional ao logaritmo natural (\ln) da viscosidade e irá influenciar significativamente no processo de produção. Segundo (CARTER; NORTON, 2013) a presença de bolhas e poros no vidro é influenciada pela viscosidade do vidro em temperaturas próximas ao ponto de trabalho. Uma pequena diferença na viscosidade, pode permitir a passagem do gás e levar a formação de um poro ou prender o gás formando uma bolha. Efeito que pode ser observado na Figura 8, onde é evidenciado a formação de uma bolha ou poro em uma carepa de sílica em SiC oxidado na temperatura de 1800°C, que para sílica pura corresponde ao ponto de amolecimento.

Figura 8 - Bolha formada em um vidro devido a viscosidade na temperatura de 1800 °C.



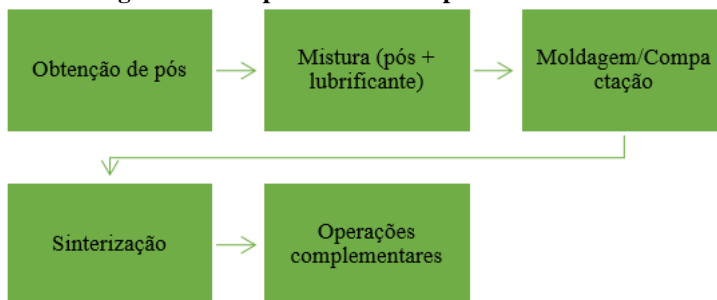
Fonte: Adaptado de (CARTER; NORTON, 2013)

2.2. METALURGIA DO PÓ

A metalurgia do pó é um processo no qual um metal sólido ou uma liga na forma de uma massa de pós, é convertido em um componente de engenharia com forma e propriedades pré-determinadas. Atualmente, suas aplicações podem ser encontradas em diversas peças de automóveis, aeronaves, eletrodomésticos, ferramentas e peças de máquinas em geral (GERMAN, 1998)(THÜMMLER; OBERACKER, 1993).

As etapas básicas para produção de componentes por metalurgia do pó convencional estão apresentadas no fluxograma da Figura 9.

Figura 9 - Etapas básicas do processo de MP.



Fonte: Adaptado de (SALAK, 1995)

2.2.1. Característica dos pós

É muito importante uma descrição completa das propriedades físicas e químicas dos pós. Estas propriedades, influenciam o comportamento dos pós durante compactação e sinterização, além da composição química, estrutura e propriedades do material sinterizado (UPADHYAYA, 2002). Com o conhecimento e controle destas propriedades é possível prever com boa precisão e com garantia de reprodutibilidade o comportamento do pó durante seu processamento. As principais características dos pós a serem controladas são:

- Forma e estrutura da partícula;
- Tamanho de partícula;
- Dispersão ou distribuição de tamanho;
- Superfície livre específica;
- Composição química;
- Densidade aparente;
- escoabilidade;
- Compressibilidade ou compactabilidade.

Um exemplo que pode ser citado, são as partículas com formato esférico obtidas através de atomização a gás, que apresentam excelentes propriedades de empacotamento e fluidez. Estas partículas apresentam densidade aparente com 60 a 65% da densidade teórica e caso a distribuição de tamanho de partícula seja otimizada, a densidade pode chegar até 75% da teórica. Partículas atomizadas a água, apresentam formato irregular e irão apresentar menor densidade aparente e escoabilidade em relação as esféricas, porém maior resistência mecânica a verde (GERMAN, 1998).

2.2.2. Conformação dos pós

Geralmente antes do processo de compactação, os pós precisam ser preparados com a adição de lubrificantes e pós dos elementos de liga para serem misturados e gerar uma distribuição homogênea dos pós. O lubrificante tem a função de reduzir o atrito entre os pós e as paredes da matriz, reduzindo gradientes de densidade e força de extração da peça da matriz, assim diminuindo o desgaste do ferramental.

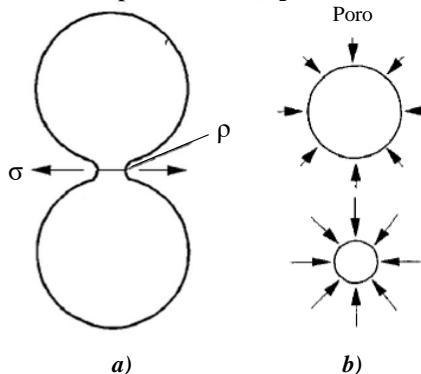
O processo de compactação promove a deformação plástica das partículas, redução da porosidade e aumento da resistência mecânica do corpo compactado. Dentre os processos existentes para conformação de pós, a compactação em matriz uniaxial é a de uso mais comum e a compactação uniaxial em matriz fluotante quando se deseja evitar problemas dimensionais da peça durante a sinterização. As pressões tipicamente utilizadas na metalurgia do pó ferrosa estão na faixa de 550 a 700 MPa, aumentando o ciclo de vida do ferramental e possibilitando o compactado atingir até 85% da densidade teórica (GERMAN, 1998).

2.2.3. Sinterização

A sinterização é um processo de transformação a estado termodinâmico, onde parte-se de um estado de maior energia para um estado de menor energia, portanto, um processo espontâneo, natural e irreversível ($\Delta G < 0$). Neste processo, o transporte de matéria é ativado termicamente em uma massa de pós ou em um compactado poroso, resultando na redução da energia de superfície específica livre, heterogeneidade química, crescimento do contato entre as partículas, alteração da geometria dos poros, eliminação de defeitos oriundos do processo de produção e compactação dos pós.

A força motriz que leva a sinterização, pode ser melhor compreendida ao considerarmos o contato entre duas partículas mostrado na Figura 10(a). Segundo a equação de Laplace ($\sigma = \gamma/\rho$), na parte externa da curvatura do contato entre duas partículas (indicado pelas setas) atuam forças trativas (σ), que levam ao aumento do raio de curvatura (ρ) e crescimento do contato, onde γ é a tensão superficial. A partir do estágio de sinterização em que o material poroso apresenta continuidade de matéria, forças compressivas irão atuar, descritas pela equação $\sigma = 2\gamma/r$ (r é o raio do poro), reduzindo o tamanho dos poros como pode ser observado na Figura 10(b).

Figura 10 - Tensões de Laplace para a) contato entre duas partículas b) poro.



Fonte: Adaptado de (THÜMMLER; OBERACKER, 1993)

Outros aspectos termodinâmicos importantes a serem comentados, é que no raio de curvatura negativo existe uma maior concentração de vacâncias, as quais crescimento do contato devido ao fluxo de átomos vindos do centro da partícula e de vacâncias saindo do contato. Já no raio de curvatura positivo, existe uma maior pressão de vapor em relação ao raio de curvatura negativo, promovendo um fenômeno de evaporação e condensação, que também irá promover o crescimento do contato (THÜMMLER; OBERACKER, 1993).

A sinterização pode ser dividida em três estágios:

1 – Neste estágio o compactado ainda possui suas características iniciais, ocorre pouca retração e os contatos entre os pós se transformam em “pontes”.

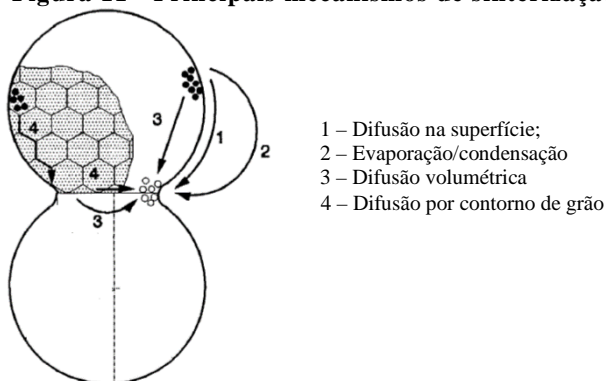
2 – No segundo, ocorre o crescimento do contato e as partículas começam a perder sua forma original, uma rede de poros é formada e ocorre o crescimento de grão. A porosidade ainda é aberta e grande parte da rotação das partículas ocorre neste estágio.

3 – No último estágio, o material atinge em torno de 90% de sua densidade teórica e a quantidade de poros fechados e esferoidizados aumenta consideravelmente. Após esta etapa é muito difícil conseguir uma maior densificação.

Os 4 principais mecanismos de sinterização e crescimento de contatos podem ser observados na Figura 11. A difusão superficial ocorre especialmente no primeiro estágio da sinterização onde a área específica da partícula ainda é grande, em baixas temperaturas e em pós finos. Este tipo de mecanismo não reduz tamanho de poro e não promove

densificação, mas causa crescimento de contato, redução da rugosidade da superfície e arredondamento de poros.

Figura 11 - Principais mecanismos de sinterização.



Fonte: Adaptado de (THÜMLER; OBERACKER, 1993)

Devido os contornos de grão serem sumidouros de vacâncias para poros vindos do centro do grão, a difusão por contorno é um processo importante no segundo e terceiro estágios da sinterização. Ela ocorre em baixas temperaturas e sua energia de ativação está entre a difusão na superfície e a volumétrica. A difusão volumétrica causa a maior densificação no material, sendo o principal mecanismo de transporte de massa e responsável pela eliminação de vacâncias e redução da heterogeneidade do corpo sinterizado (THÜMLER; OBERACKER, 1993).

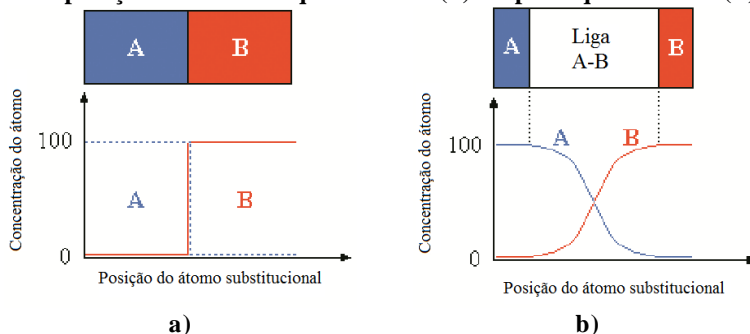
2.2.3.1. Sinterização com elementos de liga

Os elementos de liga mais utilizados na metalurgia do pó ferrosa são o carbono, cobre, molibdênio e níquel. O carbono por ser um átomo soluto intersticial e possuir uma maior velocidade de difusão, em relação aos demais elementos de liga citados, geralmente encontra-se distribuído de forma homogênea na microestrutura. Já os átomos dos elementos de liga substitucionais (Ni, Cu e Mo) precisam de mais tempo e/ou maiores temperaturas para homogeneização e consequentemente, serão encontrados distribuídos de forma heterogênea na matriz.

Esta heterogeneidade química irá resultar em misturas de diferentes fases no material sinterizado. Esta mistura pode ser compreendida através do par de difusão hipotético apresentado na Figura

12 (neste exemplo, os átomos A e B apresentam a mesma velocidade de difusão). (THÜMMLER; OBERACKER, 1993) (HOGANAS, 1999)

Figura 12 - Perfil de concentração dos átomos A-B em função de suas posições antes do aquecimento (a) e após aquecimento (b).



Fonte: Adaptado de (HOGANAS, 1999)

Com o aumento da temperatura, os átomos do material A irão difundir em direção ao material B e vice-versa. Na região de interdifusão, mostrada na imagem 12(b), pode existir um gradiente de composição química dos elementos em difusão e conseqüentemente, a diferentes fases termodinamicamente possíveis na microestrutura do aço sinterizado.

2.2.4. Operações secundárias

Dependendo das especificações de engenharia do componente sinterizado, como por exemplo: bom controle dimensional, tolerâncias dimensionais pequenas, melhores propriedades mecânicas, podem ser necessárias operações complementares. Dentre elas podem ser citadas a usinagem, a calibração, a infiltração e a impregnação, além dos tratamentos térmicos e de superfície (UPADHYAYA, 2002)(THÜMMLER; OBERACKER, 1993). Os tratamentos de superfície mais comuns na metalurgia do pó ferrosa são:

- Oxidação a vapor ou ferroxidação, utilizada para promover selagem da porosidade, resistência a corrosão e resistência ao desgaste do aço sinterizado. Neste processo, a peça é primeiramente aquecida entre 315 e 370°C para retirada de umidade do ar. Após aquecida as peças, o vapor de água é introduzido no forno e a temperatura aumentada entre 510 e 540°C para que o ferro combine

- com o oxigênio do vapor de água formando a magnetita (Fe_3O_4);
- Revestimentos metálicos obtidos pelo processo de galvanoplastia, no qual um metal de sacrifício é aplicado na superfície do aço sinterizado com a função de proteger a superfície contra corrosão /ou desgaste abrasivo. Os metais mais utilizados neste processo são o zinco, cádmio, cobre, níquel e cromo;
 - Tratamentos termoquímicos por meio de nitretação, cementação e carbonitretação gasosa ou assistida por plasma. Nestes processos, átomos nascentes de carbono e/ou nitrogênio são introduzidos na superfície no aço sinterizado, em temperaturas pré-determinadas, com objetivo de produzir uma superfície com maior dureza e menor resistência ao desgaste (ASM, 1994) (UPADHYAYA, 2002) (THÜMMLER; OBERACKER, 1993) (KLEIN et al., 2013) (BINDER, 1996).

Podem ainda ser citados os processos de endurecimento da superfície por têmpera (*induction hardening*) e *shot peening* (ASM, 1994) (UPADHYAYA, 1980) além do enriquecimento da superfície do aço com elementos de liga (PAVANATI et al., 2007).

2.3. OXIDAÇÃO DE METAIS

Os metais em geral são encontrados na natureza na sua forma mais estável e de menor energia, como óxidos ou sulfetos metálicos. Este comportamento é devido a reação entre o metal e o agente oxidante ser termodinamicamente possível em temperaturas elevadas, onde o decréscimo de energia livre é menor. (GENTIL, 2007). Esta estabilidade entre um metal e seu óxido pode ser melhor compreendida através da Energia livre de Gibbs (G), apresentada na Equação 3 (H é a entalpia, S a entropia, T a temperatura do sistema, U a energia interna, V o volume e P pressão).

$$G = H - TS = U + PV - TS \quad \text{Eq. (3)}$$

Em condições de pressão e temperatura constantes, esta lei da termodinâmica diz que um processo ou uma reação está em equilíbrio quando a variação de energia livre de Gibbs padrão de formação (ΔG_f^0) for igual a 0 e quando $\Delta G_f^0 < 0$ ou > 0 , o processo é considerado

espontâneo ou termodinamicamente impossível de acontecer respectivamente, Equação 4.

$$\Delta G_f^0 = \Delta G_f^0(\text{produtos}) - \Delta G_f^0(\text{reagentes}) \quad \text{Eq. (4)}$$

Para um processo oxidativo os produtos serão os óxidos, e os reagentes o metal e oxigênio (JOHN YOUNG, 2008)(BIRKS; MEIER; PETTIT, 2006)(M. KLOTZ; M. ROSENBERG, 2008). Na Tabela 1 podem ser observadas estas energias de formação para o ferro, oxigênio e óxidos oriundos da reação entre estes elementos na temperatura ambiente.

Tabela 1 - Energia livre de formação para os produtos e reagentes das reações de oxidação do ferro.

Elemento	ΔG^0_f (kJ.mol ⁻¹)
Fe(s)	0
O ₂ (g)	0
Fe ₂ O ₃	-742,2
Fe ₃ O ₄	-1015,4
FeO	-251,4

Fonte: Adaptado de (DEAN AURIE, 1992)

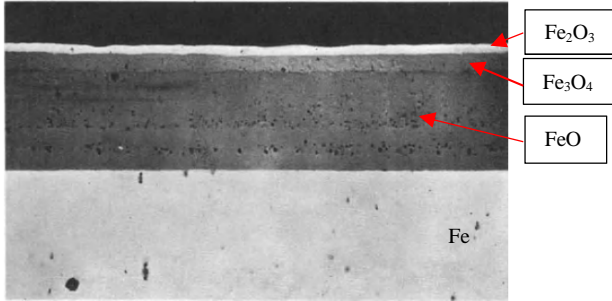
Como pode ser observado o óxido de ferro Fe₃O₄, conhecido como magnetita, é o mais estável em temperatura ambiente e conseqüentemente para se obter o ferro é necessário fornecer energia ao óxido para que o mesmo seja reduzido.

Ao levar em consideração o oxigênio como um elemento oxidante, na presença de metais, é esperado que desta reação sejam formados íons Mⁿ⁺ e O²⁻ que serão parte integrante do óxido sendo formado na superfície do metal. Geralmente, esta película formada na temperatura ambiente é muito fina e difícil de ser visualizada, mas com o aumento da temperatura ela cresce de tamanho e torna-se visível. Metais como ferro possuem vários estados de oxidação, como pode ser visto através dos compostos apresentados na Tabela 1, e podem formar camadas constituídas por estes diferentes óxidos (GENTIL, 2007).

Os processos oxidativos que ocorrem em temperaturas acima de 100°C, não apresentam água na reação, ao contrário dos processos corrosivos eletroquímicos e, portanto, são denominados de corrosão seca. Em temperaturas acima de 570°C, podem ser formadas 3 camadas óxidos, a wustita (FeO), a magnetita (Fe₃O₄) e a hematita (Fe₂O₃), com a wustita possuindo uma espessura relativamente maior que as outras devido ao maior coeficiente de difusão do ferro nesta fase, Figura 13. Entretanto,

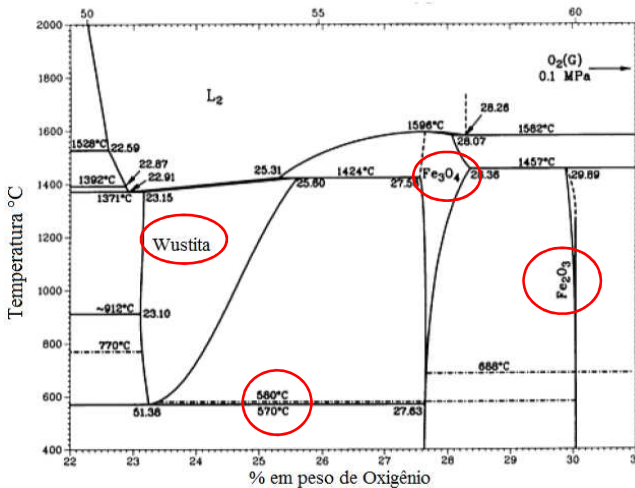
esta fase só é estável em temperaturas acima de 570°C, como pode ser observado no diagrama binário da Figura 14.

Figura 13 - Camadas de óxido formadas em ferro puro oxidado em ar na temperatura de 600°C.



Fonte: Adaptado de (HAUFFE, 1965)

Figura 14 - Diagrama binário ferro - oxigênio.
% atômica de Oxigênio



Fonte: Adaptado de (ASM VOL 3, 2004)

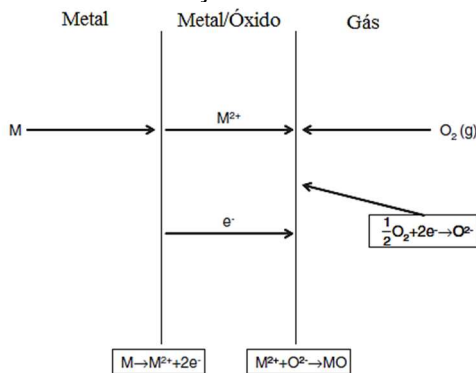
Quando o ferro é oxidado em temperaturas abaixo de 570°C, é esperado que sejam formadas duas camadas de óxido, a primeira e maior camada consistindo em Fe_3O_4 e acima desta em contato com o ambiente Fe_2O_3 . Entretanto, a primeira camada a ser formada é Fe_2O_3 na superfície

do ferro α e na sequência, a nucleação de Fe_3O_4 na interface entre o ferro e Fe_2O_3 (GENTIL, 2007)(BIRKS; MEIER; PETTIT, 2006)(JOHN YOUNG, 2008)(HAUFFE, 1965).

2.3.1. Mecanismo de oxidação

O produto da reação entre o oxigênio e o metal, irá formar um composto compacto (óxido) na superfície do metal que irá separar os reagentes $\text{Fe}(\text{s})$ e $\text{O}_2(\text{g})$. Para que esta reação de oxidação tenha continuidade e leve ao crescimento do óxido, é necessário que um dos produtos difunda através desta camada de óxido. Quando isto ocorre, o processo não é mais controlado pela reação química entre os reagentes, mas por processos difusivos e reações na interface entre as fases existentes. Estes processos levam a mecanismos oxidativos competitivos, complexos e geralmente o mais lento irá controlar a velocidade do processo. Na Figura 15 é mostrado um esquema deste mecanismo de formação da camada de óxido.

Figura 15 - Reações e transporte de matéria no mecanismo de formação do óxido.



Fonte: Adaptado de (JOHN YOUNG, 2008)

Este mecanismo pode ser dividido nas seguintes etapas:

- Reações de interface por meio quimissorção de moléculas de oxigênio, com simultânea troca de elétrons e separação destas moléculas na interface gás/óxido. Além disso, ocorre a transferência do metal na forma de íons e elétrons

para o óxido na interface metal/óxido (predominante em temperaturas baixas);

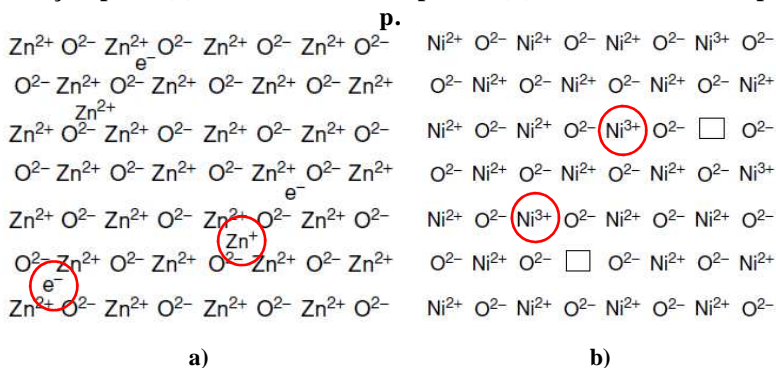
- Difusão e transporte de cátions, ânions e elétrons através do óxido por meio de um mecanismo oriundo de potenciais químicos e elétricos (predominante em temperaturas mais altas mas também ocorre a baixas temperaturas) (JOHN YOUNG, 2008)(HAUFFE, 1965).

Considerando que o mecanismo está relacionado ao transporte de íons e elétrons e que os óxidos apresentam ligações iônicas por natureza, então o movimento se dará através de defeitos cristalinos tipo Schottky e Frenkel. Mas somente a presença de defeitos não é suficiente para que ocorra a difusão, sendo necessário considerar a presença de ânions e cátions em excesso nos interstícios da rede cristalina, o que permite a comparação destes compostos com semicondutores.

A existência de íons metálicos em excesso nos interstícios, leva a necessidade da presença de elétrons em excesso para equilíbrio eletrônico do sistema. Este tipo de semicondutor é chamado de tipo-n devido ao elétron ser o responsável pela condutividade, fazendo com que ocorra uma migração dos íons do metal em excesso junto com os elétrons ao se moverem, o Fe_2O_3 é um exemplo de óxido que possui este comportamento. Já a falta de cátions na rede cristalina é compensada por uma perda de elétrons, fazendo com que o transporte seja realizado pelos íons positivos, sendo então considerados semicondutores tipo-p, com o FeO presente neste tipo de mecanismo.

Na Figura 16, podem ser visualizados os esquemas para o transporte de íons por meio semicondutores tipo-n(a) do óxido de zinco e tipo-p(b) para o óxido de níquel. Uma característica importante que diferencia estes dois tipos de semicondutores é onde se dá a formação do óxido, no caso dos tipo-n (ânions) o crescimento do óxido ocorre na interface metal/óxido e no tipo-p (cátions) na interface óxido/gás. Estes mecanismos simplificados do processo oxidativo, foram postulados por Wagner para oxidação em alta temperatura e para os casos onde somente a difusão de íons controla a taxa de oxidação. Resumidamente, o transporte de matéria ocorre sob a influência de um gradiente de concentração devido a variação de composição de óxido nas interfaces metal/óxido e óxido/gás, além do gradiente de potencial elétrico devido a diferença de concentração de carga nas interfaces (BIRKS; MEIER; PETTIT, 2006)(GENTIL, 2007)

Figura 16 - Mecanismos de transporte de cátions e ânions durante oxidação para (a) semicondutores tipo-n e (b) semicondutores tipo-p.



Fonte: Adaptado de (BIRKS; MEIER; PETTIT, 2006)

2.3.2. Taxa de Oxidação

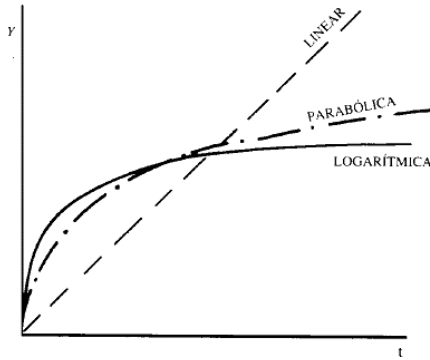
O comportamento do crescimento da camada de óxido, obedece a equações cinéticas que irão depender da variação do número de mols da espécie migrando, ânions, cátions e elétrons, representado por $d\xi$ na Equação 5, em relação ao tempo dt .

$$f(t) = \frac{d\xi}{dt} \quad \text{Eq (5)}$$

Existem três principais funções $f(t)$ que descrevem o crescimento da película de óxido, linear, parabólica e logarítmica que podem ser observadas na Figura 17. Os metais que possuem comportamento linear em alta temperatura, geralmente a película formada é muito porosa e não impede a difusão, como por exemplo o tungstênio acima de 1000°C e o ferro acima de 900°C.

Já o comportamento logarítmico, ocorre quando a camada oxidada é tênue e pouco permeável ou quando ocorre em baixas temperaturas, tendo como exemplos o ferro a 200°C e zinco a 400°C, além dos óxidos de alumínio e cromo, que oxidam rapidamente no início e depois lentamente, tornando a película praticamente constante.

Figura 17 - Principais cinéticas de oxidação.



Fonte: Adaptado de (GENTIL, 2007)

A curva parabólica é oriunda de uma taxa inversamente proporcional à espessura da camada sendo formada pela difusão de íons e elétrons, tendo como exemplo o ferro, níquel e cobre em elevadas temperaturas. Nestes metais, o aumento da temperatura torna a película de óxido mais espessa dificultando a difusão iônica e eletrônica (GENTIL, 2007). A equação que descreve um processo oxidativo com taxa parabólica é mostrado na Equação 6.

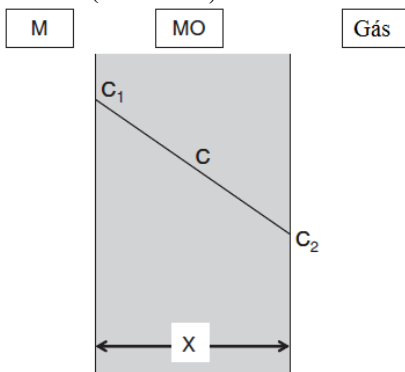
$$X^2 = 2k_p t \quad \text{Eq. (6)}$$

Nesta equação k_p representa uma constante, que é descrita pela Equação 7, onde D representa o coeficiente de difusão, $C1$ e $C2$ a concentração do produto em difusão na interface metal/óxido e óxido/gás e Ω representa o volume de óxido formado em relação a quantidade de espécies difundidas (ânions, cátions e elétrons).

$$k_p = \Omega D (C1 - C2) \quad \text{Eq. (7)}$$

Na Figura 18 é mostrado um esquema deste transporte de matéria através de um óxido, onde é esquematizado a dependência da espessura do filme em relação a concentração da espécie em difusão, assim gerando uma taxa de crescimento parabólica. Segundo Wagner (1969 vol. 9, pg 91, apud BERTRAND et al., 2010), nos aços baixa liga ou aços carbono, o óxido formado durante a oxidação seca pode ser correlacionado com as teorias de Wagner, assumindo portanto um taxa de oxidação parabólica.

Figura 18 - Modelo simplificado da difusão de espécies através de um óxido (M=metal, MO=metal/óxido).

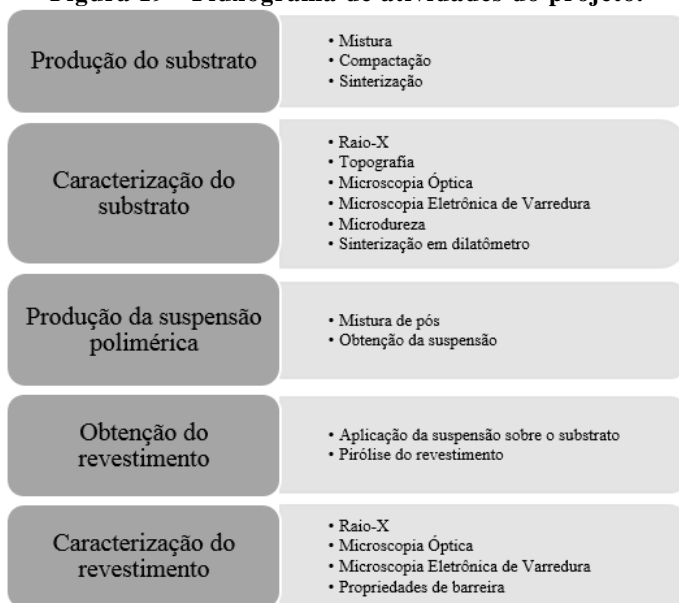


Fonte: Adaptado de (JOHN YOUNG, 2008)

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O estudo da aplicação de revestimento PDC sobre aços sinterizados foi dividido em duas etapas. A primeira, que compreende a produção e caracterização do substrato foi realizada no Laboratório de Materiais da UFSC no Brasil. Na segunda etapa, realizada no Instituto de Cerâmica de Engenharia da Universidade de Bayreuth na Alemanha, foram executadas a produção e aplicação do revestimento nas amostras sinterizadas. As caracterizações foram realizadas em ambas instituições e no fluxograma da Figura 19, é apresentado um esquema das atividades desenvolvidas.

Figura 19 - Fluxograma de atividades do projeto.



Fonte: Autoria própria

3.1. PRODUÇÃO DO SUBSTRATO

Os substratos metálicos foram produzidos via rota convencional de metalurgia do pó e possuem 97,4% em massa de partículas Fe, 1,5% Mo pré-ligado, 2% de níquel puro e 0,6% de carbono em massa. A mistura dos pós de metal foi realizada em misturador tipo Y (velocidade de 35

RPM durante 45 minutos) com 0,8% em massa do lubrificante etileno bis estearamida (Acrawax C – Lonza). As matérias primas utilizadas para produção do substrato sinterizado são mostradas na Tabela 2 e na Tabela 3 a distribuição granulométrica do pó Astaloy Mo.

Tabela 2 - Matéria prima utilizada para produção dos substratos (dados obtidos através do *datasheet* do produto).

Pó	Nome Comercial	Fabricante	Tamanho de Partícula d50 (µm)
Fe 1,5% wtMo	AstaloyMo	Höganäs de Brasil Ltda	-
Níquel	Pure Nickel	Epson Atmix Corporation	6,06
Carbono	Micrograf 99511UJ	Nacional de Grafite Ltda	9,88

Fonte: Autoria própria

Tabela 3 - Distribuição granulométrica do pó AstaloyMo (dados fornecidos no ficha técnica do produto).

Granulometria (µm)	Distribuição (%)
> 250	0
150 - 250	6,9
106 - 150	20,4
75 - 106	22,0
45 - 75	25,8
< 45	24,6

Fonte: Autoria própria

Durante o desenvolvimento do trabalho foram utilizadas amostras cilíndricas com diferentes relações entre altura e diâmetro, conforme Tabela 4. As amostras **A** foram produzidas em prensa manual Sky e as amostras **B** utilizando prensa hidráulica Gabrielli, via compactação uniaxial de efeito duplo em matriz flutuante com pressão de 600 MPa (célula de carga modelo MK 1030).

Tabela 4 - Altura e diâmetro das amostras produzidas.

Amostras cilíndrica	Diâmetro (mm)	Altura (mm)
A	10	10
B	25	5

Fonte: A autoria própria

As amostras **A** foram utilizadas para estudar o comportamento da liga durante sinterização em dilatômetro (Netzsch modelo DIL402C). Para evitar a contaminação do equipamento durante a sinterização, as amostras foram previamente submetidas a um ciclo térmico para extração do ligante em forno tubular (taxa de aquecimento de 5°C por minuto e patamar de trinta minutos em 500°C). Conhecer o comportamento de expansão térmica linear do aço durante a sinterização e resfriamento é importante, pois a diferença entre o coeficiente de dilatação térmica dos dois materiais e mudanças de fase, podem gerar tensões na interface metal/revestimento, resultando em trincas e/ou deslocamento do revestimento cerâmico (B. WACHTMAN; A. HABER, 1993).

As amostras **B** foram utilizadas para o estudo da aplicação do revestimento e posterior caracterizações químicas e de microestrutura. A sinterização foi realizada em forno tubular resistivo (Fortlab) na temperatura de 1150 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C por minuto, e patamar para retirada do ligante em 500°C por 30 minutos. Foi utilizada atmosfera controlada de 95% argônio e 5% nitrogênio (mistura padrão com hidrogênio 4,91% ± 0,05 mol/mol) com fluxo de 0,4 litros por minuto. As amostras foram posicionadas em um suporte metálico sob placas de alumina e próximas ao termopar (tipo K) no centro do tubo (aço inox 310). Antes do início dos ciclos de sinterização, foi realizada a evacuação do tubo com bomba de vácuo (Symbol modelo A.40) e posterior preenchimento com argônio (pureza > 99,999% Air Liquide), procedimento repetido 3 vezes.

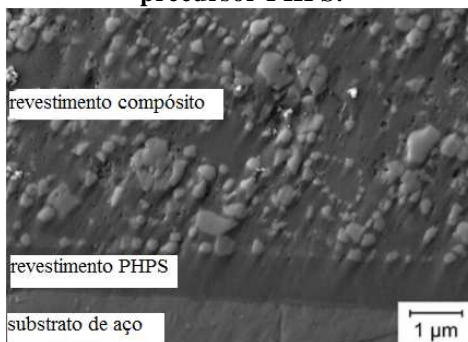
3.2. PRODUÇÃO DO REVESTIMENTO CERÂMICO

O revestimento compósito utilizado neste trabalho, mostrado na Figura 20, foi desenvolvido pelo instituto de cerâmica na Alemanha e é composto por 27,5% em volume do vidro boro silicato, 27,5% do vidro bário silicato, 25% de dióxido de zircônia (ZrO₂), 20% de polímero precursor HTT1800 (polissilazano-sistema SiCN) e uma intercâmara do polímero precursor PHPS (GÜNTNER et al., 2011).

O polímero precursor PHPS (polissilazano-sistema SiN), quando utilizado puro, apresenta um limite de espessura de aproximadamente 1µm (GÜNTNER et al., 2009a) e não foi possível aplicá-lo no aço sinterizado devido a porosidade residual característica destes materiais (THÜMMLER; OBERACKER, 1993), que na sua superfície pode chegar

a 23% dependendo da temperatura de sinterização (LOURENÇO et al., 2004).

Figura 20 - Revestimento compósito a base de polímero precursor HTT1800 com cargas passivas e intercamada de polímero precursor PHPS.



Fonte: Adaptado de (GÜNTNER et al., 2011)

A intercamada de PHPS, que não pode ser aplicada, possui duas funções: melhorar a adesão do revestimento compósito com o substrato de aço e formar uma camada passivadora de sílica (SiO_2), quando pirolisado em atmosfera de oxigênio (GÜNTNER et al., 2009a). Esta camada de sílica é responsável por evitar a oxidação do substrato de aço em médias e altas temperaturas.

Nas Tabelas 5 e 6 são listados os materiais utilizados para produção do revestimento e composição química das partículas de vidro utilizadas.

Tabela 5 - Matéria prima utilizada para produção do revestimento cerâmico.

Material	Nome comercial	Fabricante	d50 (µm)
Precursor polimérico	KiON HTT 1800	Clariant Alemanha	-
Zircônia	ZrO2	Alfa Aesar EUA	1
Vidro bário silicato	G018-311	Schott Alemanha	9,9
Vidro boro silicato	8470	Schott Alemanha	3,3

Fonte: Adaptado de (GÜNTNER et al., 2011)

Tabela 6 - Composição química dos vidros utilizados como carga (informações contidas na ficha técnica do produto).

Elemento	Vidro 8470	Vidro G018-311
Al	1,7	1,3
B	3,5	3
Ba	7,3	50
Ca	1,3	0,1
Fe	0,002	0,004
K	2,6	0,006
Mg	0,01	2,5
Na	7	0,007
Si	25	15
Sr	0,1	0,2
Ti	0,005	0,004
Zn	7,5	-
Li	1,4	-

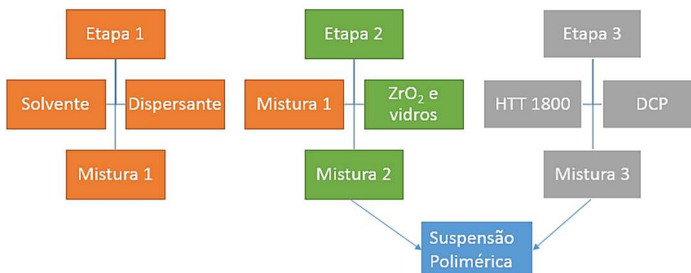
Fonte: Autoria própria

O óxido de zircônia foi utilizado para reduzir a perda de volume do polímero durante a pirólise (GÜNTNER et al., 2012), além de possuir propriedades como boa resistência a corrosão e desgaste (DAVIDSON, 1991), além de baixa condutividade térmica (BARROSO; KRENKEL; MOTZ, 2015). Ele apresenta três distintas fases cristalinas, monoclínica estável até 1170 °C, tetragonal entre 1170 °C e 2370 °C e cúbica até a temperatura de 2680 °C (BADWAL, 1992). A metodologia utilizada para aplicação do revestimento PDC em aços sinterizados deste trabalho, pode ser enquadrada em duas das técnicas apresentadas na revisão bibliográfica, aplicação de revestimento bulk e deposição de particulados.

3.2.1. Produção da suspensão polimérica

A produção da suspensão é dividida em 3 etapas que podem ser observadas na Figura 21. Na primeira, foi realizada a mistura do solvente éter n dibutílico (pureza 99%-Alfa Aesar) com o agente dispersante (Disperbyk 2070-BYk-Chemie) em agitador magnético por 15 minutos. Em seguida, os pós de vidros e zircônia foram gradativamente adicionados a mistura 1 e para auxiliar na dispersão dos materiais particulados, foram usadas 50 gramas de bolas de zircônia com diâmetro de 1 mm.

Figura 21 - Etapas do processo de produção da suspensão polimérica do revestimento a base de PDC.



Fonte: Autoria própria

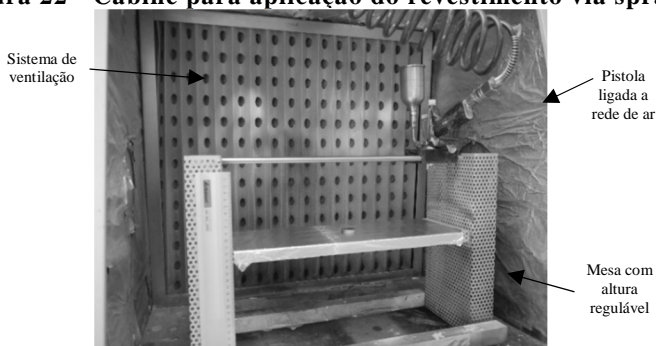
Na terceira etapa, antes de misturar o polímero a suspensão, foi adicionado 3% em massa de peróxido de dicumila (DCP-Sigma Aldrich) no polímero e então misturado até completa dissolução. O DCP é um iniciador de radicais livres que acelera a formação das ligações cruzadas do polímero e melhora sua conversão em cerâmica, atuando como catalizador da reação (FLORES et al., 2013). Após realizada a etapa 3, o polímero foi adicionado a mistura 2 e então misturado (15 minutos) para obtenção da solução polimérica precursora do revestimento cerâmico.

3.2.2. Aplicação da suspensão polimérica

Para aplicação da suspensão polimérica no substrato de aço sinterizado, foi utilizado o processo de spray utilizando a cabine de pintura apresentada na Figura 22. O equipamento foi desenvolvido pelo instituto de cerâmica da Universidade de Bayreuth, sendo composto por sistema de ventilação, pistola de *spray* (Krautzberger Mignon 3) conectada à rede de ar comprimido e posicionada sobre uma estrutura fixa, além de uma mesa com altura regulável onde a peça a ser revestida é posicionada.

Os parâmetros de processo, do equipamento de spray, que podem influenciar a variável resposta “espessura do revestimento”, foram selecionados a partir da montagem do mapa de processo mostrado no Apêndice A e testados no experimento mostrado no Apêndice B. Foram mantidos fixos a pressão da rede de ar e o operador do equipamento de spray. Após o experimento inicial, foi verificado que quando aplicada somente uma camada com distância de 8,5cm entre spray e peça, as amostras apresentavam melhor acabamento estético e espessura de até 60µm, como pode ser observado nos gráficos do Apêndice B.

Figura 22 - Cabine para aplicação do revestimento via spray.



Fonte: Autoria própria

A pressão utilizada foi de 1,75 bar, com auxílio de um manômetro (modelo Wika), a largura do leque foi regulada em $\frac{3}{4}$ de volta e a abertura da agulha de fluido em 5 voltas. Para regulagem da abertura, as válvulas foram completamente fechadas e então reguladas. As medidas de espessura após a pirólise dos revestimentos, foram realizadas segundo norma ASTM B499, sendo que para cada amostra foram realizadas 5 medidas de espessura.

3.2.3. Metodologia de recobrimento

Antes da aplicação do revestimento, as amostras cilíndricas sinterizadas tiveram suas bordas lixadas para eliminação de rebarbas oriundas da folga entre punção e matriz de compactação. Na sequência, foram limpas com acetona em ultrassom durante 15 minutos para remoção de sujeiras e matérias orgânicas que pudessem influenciar na adesão do revestimento.

As amostras utilizadas para caracterização microestrutural foram recobertas somente em uma das faces e para caracterização funcional do revestimento, em teste de oxidação acelerado, foram completamente recobertas para a pirólise. O método para recobrimento completo da amostra consiste em 3 etapas:

- Primeiramente o substrato é revestido em uma das faces e então tratado termicamente (atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 3°C por minuto) até a temperatura de 350°C durante 30 minutos e então resfriado até temperatura ambiente.

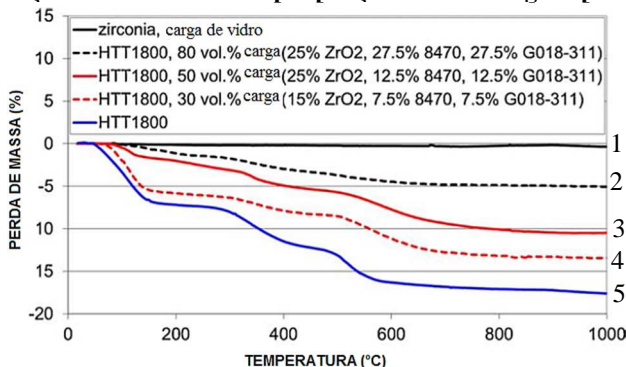
- Em uma segunda etapa, a outra face é recoberta e a amostra é levada ao forno nas mesmas condições anteriormente citadas.

- Na última etapa, as bordas são recobertas e a amostra é levada ao forno para pirólise (espessura das bordas não foi controlada). O tratamento térmico até 350°C foi adotado para induzir ligações cruzadas no polímero e reduzir a possibilidade de danificar o revestimento entre as etapas de recobrimento das faces da amostra.

3.2.4. Pirólise do revestimento

Na Figura 23, são apresentadas as curvas de TGA do precursor polimérico, das cargas puras e 3 composições com diferentes proporções entre carga e precursor pirolisados em ar. A linha 1 é referente as cargas passivas vidro e zircônia que não reagem com a atmosfera de oxigênio e, portanto, não geram mudança de massa perceptível.

Figura 23 - Curvas de TGA do precursor polimérico, cargas e 3 composições com diferentes proporções entre carga e precursor.



Fonte: Adaptado de (GÜNTNER et al., 2011)

O precursor polimérico (linha 5) apresenta a maior perda de massa entre todos os materiais, comportamento devido a conversão de polímero em cerâmica após pirólise, que ocorre em três etapas. Na primeira, em temperaturas de até 130°C há uma perda de massa significativa, devido a evaporação de monômeros e oligômeros. Na segunda etapa, em temperaturas de até 300°C são geradas ligações cruzadas, transformando o polímero termoplástico em termofixo. Entre 300° e 700°C, terceira etapa, ocorre a conversão do polímero em uma rede cerâmica amorfa de

SiCON devido a pirólise ser realizada em atmosfera de oxigênio¹. Quando pirolisado em oxigênio, o polímero apresenta rendimento de 82% na conversão de polímero em cerâmica. Os principais gases liberados durante a pirólise do polímero são CH₄, NH₃, CO₂ e H₂O (GÜNTNER et al., 2012). Observando as curvas 2, 3 e 4 na Figura 23, é evidente que quanto maior a quantidade de carga menor é a perda de massa do revestimento após a pirólise, assim prevenindo a formação de trincas e a delaminação (WEINMANN et al., 2013).

No presente trabalho a atmosfera de pirólise foi modificada para nitrogênio, afim de evitar a oxidação do aço durante a pirólise do revestimento. A utilização desta atmosfera de pirólise na produção de revestimento cerâmico bulk, a base de precursor polimérico com carga de ZrO₂, foi relatada por (KONEGGER et al., 2013) que observou reações entre a carga e polímero da matriz apenas em temperaturas acima de 1200°C.

Estudos realizados por (BERNARDO et al., 2007) sobre a influência da atmosfera na sinterização de vidros, mostrou que os contendo bário não reagiram com a atmosfera de nitrogênio. (FLORES et al., 2013) verificou um comportamento de perda de massa do polímero similar ao da Figura 23, quando pirolisado em atmosfera de nitrogênio. Porém, o rendimento da conversão polímero/cerâmica foi de aproximadamente 77%, devido a não incorporação do oxigênio na microestrutura da cerâmica.

A pirólise do revestimento foi realizada em forno tubular resistivo, com taxa de aquecimento de 3°C por minuto e patamar de 1 hora nas temperaturas pré-estabelecidas. As amostras foram colocadas em um suporte de quartzo e posicionadas no centro do tubo, próximo ao termopar. As escolhas das temperaturas de pirólise foram baseadas em um conjunto de considerações explicadas abaixo.

700°C – Esta temperatura de pirólise foi definida por (GÜNTNER et al., 2011), afim de evitar que o aço passe pela transformação $\alpha - \gamma$, e repetida neste trabalho. A mudança da estrutura CCC (α) para CFC (γ) do ferro puro ocorre em 910°C, mas na presença de carbono esta temperatura pode ser reduzida até 723°C (F. SMITH, 1993). Esta transformação de fase leva a uma mudança volumétrica da célula unitária que pode levar ao deslocamento do revestimento.

750 a 800°C – Levando em consideração a impossibilidade de utilizar o polímero precursor PHPS como intercamada e a necessidade de o revestimento servir como barreira para a difusão do oxigênio, evitando

¹ O HTT1800 (KiON) é sensível a umidade – ficha técnica do produto

a oxidação do substrato, foi necessário avaliar as temperaturas de transformação física dos vidros utilizados como carga no polímero precursor e apresentadas na Tabela 7².

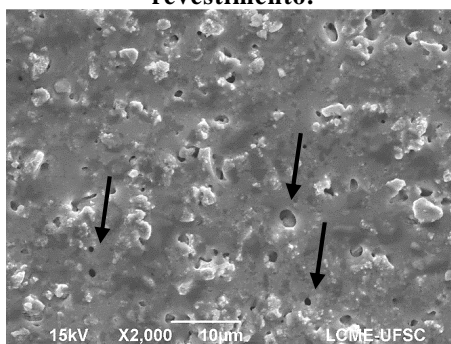
Tabela 7 - Propriedades físicas em relação a temperatura dos vidros utilizados como carga. (Tg: temperatura de transição vítrea; Ta: temperatura de amolecimento e Ts: temperatura de selagem)

Vidro	Tg (°C)	Ta (°C)	Ts (°C)
8470	440	570	680
G018-311	612	770	850

Fonte: Autorial Própria

Observando a Tabela 7 e a fórmula de Vodel – Fulcher – Tammann apresentada na Equação 2 (pg. 27), que trata da relação entre temperatura e viscosidade, pode ser verificado que na temperatura de 700°C apenas o vidro 8470 apresenta viscosidade que pode levar a um efeito de selagem. Ensaios preliminares realizados em temperaturas maiores que 800°C, mostraram que ocorre a delaminação e formação de poros no revestimento e, portanto, temperaturas entre 750 e 800°C foram escolhidas por serem próximas a temperatura de amolecimento do vidro G018-311. Na Figura 24 é mostrada uma imagem da superfície do revestimento pirolisado em 805°C onde a presença de poros é indicada.

Figura 24 - Microestrutura em MEV com sinal SE da superfície do revestimento.



Fonte: Autorial própria

² Informações da ficha técnica dos produtos
http://www.schott.com/epackaging/english/download/18.11.15_final_schott_technical_glasses_row.pdf

3.3. CARACTERIZAÇÃO

Foram caracterizadas as microestruturas, as fases formadas e as composições químicas do substrato e revestimento, além da propriedade de barreira do revestimento, através de oxidação acelerada em forno.

3.3.1. Propriedades da mistura e do sinterizado

As propriedades tecnológicas da mistura foram obtidas por meio de escoabilidade e densidade aparente, por meio das normas MPIF 04 e 05. As densidades a verde e do sinterizado foram obtidas usando micrômetro e balança digital pelo método geométrico, dividindo a massa pelo volume do corpo de prova, com no mínimo 3 medidas por amostra. A densidade teórica da liga foi calculada multiplicando-se a porcentagem em massa de cada elemento pela sua densidade e posteriormente somadas, valores que podem ser observados na Tabela 8.

Tabela 8 - Proporção em massa e densidade dos materiais utilizados na liga.

	Ferro	Níquel	Molibdênio	Carbono
Densidade (g/cm ³)	7,874	8,908	10,280	2,250
Porcentagem em massa	95,9	2,0	1,5	0,6
Densidade teórica relativa (g/cm ³)	7,551	0,178	0,154	0,013

Fonte: Autoria própria

O valor da densidade teórica obtida foi 7,896 g/cm³, porém geralmente os materiais apresentam defeitos estruturais como discordâncias e poros, que não permitem o material atingir a densidade teórica calculada (ABBASCHIAN; ABBASCHIAN; REED-HILL, 2009).

3.3.2. Preparação metalográfica

Amostra sem revestimento

A secção transversal do aço sinterizado foi obtida utilizando disco adiamantado e máquina de corte BUEHLER Isomet 4000. A amostra foi embutida com baquelite granulada em embutidora Arotec Pre 30 automática e posteriormente, passou por uma sequência de lixas e panos de polimento, intercalando com a limpeza da amostra em álcool (99,99%) utilizando ultrassom durante 15 minutos. A microestrutura das fases

formadas no substrato foi revelada por meio de ataque químico com Nital 2%.

Amostra revestida

Para proteger a superfície revestida durante o processo de corte da secção transversal, a amostra foi previamente embutida por um processo a frio utilizando-se resina epóxi e endurecedor da Struers. Após a cura da resina por 24 horas, a amostra foi cortada em máquina de corte Well W. Ebner D6800, com fio de diamante e velocidade de 1m/s. Na sequência, a amostra foi novamente embutida para as etapas de lixamento e polimento (mostrado no Apêndice C).

3.3.3. Microscopia óptica

Foram utilizados os microscópios ópticos Olympus BX 60 e Zeiss Axiotech 100HD, para caracterização da microestrutura do substrato sinterizado, revestimento e interface, além da espessura e avaliação morfológica (qualitativa) da superfície do revestimento após pirólise.

3.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

Para obtenção de micrografias e análises químicas da microestrutura do substrato, revestimento e interface, foram utilizados os microscópios eletrônicos de varredura JEOL - JSM6390LV, equipado com espectrômetro por energia dispersiva de Raios-X (EDX) Thermoscientific - 6733a-1NES-SN e Tescan Veja 3 com EDX Oxford X-act, no Brasil. No instituto de cerâmica da Alemanha foi utilizado o microscópio JEOL JSM6400 também equipado com EDX.

3.3.5. Difratomia de Raios-X

Para caracterização das fases cristalinas presentes no substrato metálico e no revestimento cerâmico, foi utilizado o difratômetro Bruker AXSD8 com ânodo de cobre e radiação α . Para aquisição de dados foram utilizados 40KV e 40mA de potência, $0,01^\circ$ de passo angular, tempo de passo 0,5 segundo e o programa computacional utilizado para análise das fases foi Diffrac.eva (versão 3) e base de dados PDF-4+ 2012. No Brasil foi usado difratômetro Philips X'Pert MPD e programa computacional Expert High Score Plus com base de dados PDF 2.

3.3.6. Topografia

A topografia da superfície do substrato sinterizado, foi caracterizada com interferômetro óptico de luz branca Zygo - Newview 7300 e após aquisição os dados foram tratados no software MountainsMap versão demo. Os pontos faltantes foram preenchidos com base na região suave no entorno, para nivelamento da amostra foi usada a função “leveling” e para separar ondulação de rugosidade foi aplicado um filtro gaussiano de 0,08 mm. Três amostras sinterizadas de diferentes lotes, foram utilizadas para obtenção do valor médio dos parâmetros, adquirindo-se 3 medidas por amostra em uma área amostral de 200 por 200 μm .

3.3.6.1. Parâmetros topográficos

Os parâmetros topográficos escolhidos para caracterizar a superfície do sinterizado, apresentados na Tabela 9, pertencem a norma ISO 25178.

Tabela 9 - Parâmetros topográficos ISSO 25178

Parâmetro	Tipo	Descrição
Sa (μm)	Amplitude	Média aritmética das alturas
Sq (μm)	Amplitude	Rugosidade média quadrática
Sp (μm)	Amplitude	Altura do maior pico da superfície
Sv (μm)	Amplitude	Altura do maior vale da superfície
Sz (μm)	Amplitude	Altura máxima da superfície
Ssk	Funcional	Coefficiente de assimetria da superfície
Sku	Funcional	Coefficiente de achatamento da superfície

Fonte: Autoria Própria

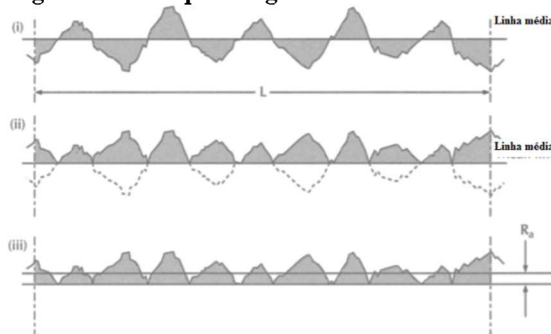
3.3.6.2. Parâmetro topográfico Sa

Este parâmetro é conhecido como a média aritmética dos valores absolutos, acima e abaixo do plano médio da área analisada. O parâmetro Sa (3D) é equivalente ao Ra (2D), com a diferença da análise ser realizada em uma área ao invés de uma linha (GADELMAWLA et al., 2002)(STOUT et al., 1993)(LEACH, 2013).

Na Figura 25 é mostrado esquematicamente como se realiza a obtenção de Ra. A linha média é obtida calculando a média das alturas no perfil ou área analisada (i). Os valores negativos são convertidos em positivos (ii), transformando a linha média na linha base do perfil e então a média das alturas (Ra ou Sa) pode ser calculada (iii). Este parâmetro isolado é insuficiente para descrever a topografia, pois existem superfícies

com diferentes relações de altura entre pico e vale, porém R_a ou S_a similares (WHITEHOUSE, 2002), sendo necessários outros parâmetros para caracterizá-la.

Figura 25 - Esquema gráfico do cálculo de R_a .



Fonte: Adaptado de (WHITEHOUSE, 2002)

3.3.6.3. Parâmetro topográfico S_q

Este parâmetro está correlacionado com S_a e possui um significado mais estatístico, sendo conhecido como desvio padrão das alturas e portanto, mais sensível aos desvios das alturas a partir da linha média (STOUT et al., 1993)(LEACH, 2013).

3.3.6.4. Parâmetros topográficos S_p , S_v e S_z

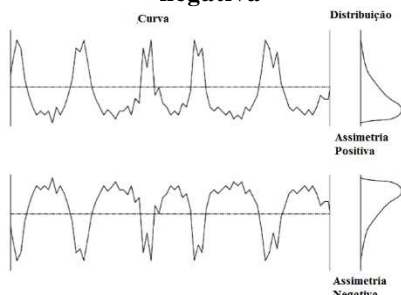
Os parâmetros S_p e S_v , são os maiores valores de altura de picos e vales da área amostral analisada, respectivamente. O parâmetro S_z é obtido através da soma do valor absoluto dos cinco maiores picos (S_p) e vales (S_v) encontrados. (STOUT et al., 1993)(BLUNT; JIANG, 2003).

3.3.6.5. Parâmetro topográfico S_{sk}

O parâmetro S_{sk} é a assimetria da superfície, apresentado graficamente na Figura 26, o qual indica se o volume do material está acima ou abaixo da linha média e descreve o formato da curva de distribuição das alturas. Uma simetria positiva ($S_{sk} > 1$) sugere a presença de picos acima da linha média da superfície, já a simetria negativa ($S_{sk} < 1$) uma topografia com picos removidos e presença de vales e a distribuição simétrica gaussiana apresenta S_{sk} igual a zero. A simetria da

superfície ajuda diferenciar superfícies com S_a e S_q similares, além de fornecer informações sobre capacidade de suporte de carga e presença de porosidade (STOUT et al., 1993)(GADELMAWLA et al., 2002)(LEACH, 2013).

Figura 26 - Esquema gráfico de distribuição assimétrica positiva e negativa

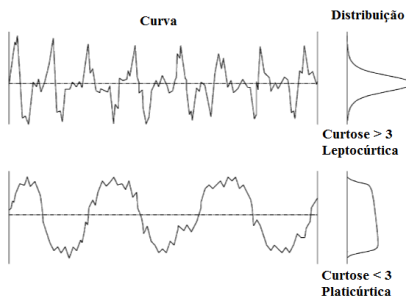


Fonte: Adaptado de (GADELMAWLA et al., 2002)

3.3.6.6. Parâmetro topográfico Sku

O parâmetro Sku conhecido como curtose da superfície, apresentado esquematicamente na Figura 27, é uma medida das asperidades e fornece informações sobre seu formato. Pode ser usado para diferenciar superfícies com S_a similares e quando utilizado junto com S_{sk} possibilita a identificação de superfícies planas com vales profundos. Uma superfície com distribuição de alturas Gaussiana apresenta curtose igual três, superfícies com curtose > 3 (leptocúrtica) possuem picos altos e vales profundos e superfícies que apresentam curtose < 3 (platicúrtica) são caracterizadas com poucos picos altos e vales profundos (STOUT et al., 1993)(GADELMAWLA et al., 2002)(LEACH, 2013).

Figura 27 - Esquema gráfico de uma superfície a) leptocúrtica; e b) platicúrtica.



Fonte: Adaptado de (GADELMAWLA et al., 2002)

3.4. ESPESSURA DO REVESTIMENTO

A espessura do revestimento foi obtida com instrumento de medida Fischerscope (Helmut Fischer) através do método normatizado (ASTM B499-09, 2002), que abrange o uso de equipamentos magnéticos para medidas não destrutivas da espessura de revestimentos não magnéticos sobre substratos ferrosos. O equipamento mede a força necessária para puxar um ímã magnético permanente de um substrato magnético revestido. Neste processo, a mola gera uma força de oposição a força magnética de atração abaixo do coating até que a força de atração seja superada. Resumidamente, a força gerada pelo campo magnético que empurra o ímã permanente sobre a mola, é inversamente proporcional a espessura do revestimento.

3.5. PROPRIEDADE MECÂNICA

A medida de dureza de materiais porosos, é fortemente influenciada pela carga utilizada. A indentação gerada por medidas de macro dureza, é fortemente influenciada pelas fases cristalinas presentes e pela presença de poros. Portanto, a redução na carga de indentação leva a uma menor influência dos poros na medição. Em medições de microdureza, o uso de cargas relativamente mais baixas permite a caracterização de fases e grãos sem a influência da porosidade (THÜMMLER; OBERACKER, 1993). Para a caracterização de microdureza Vickers das fases identificadas foi utilizado o equipamento Leco LM100AT com carga de 10g.

3.6. PROPRIEDADE DE BARREIRA

Após serem revestidas e pirolisadas as amostras foram submetidas a dois métodos de caracterização, o primeiro é qualitativo e conhecido como Azul de Prússia e o segundo quantifica a massa que o substrato metálico adquire em um tratamento térmico em forno com atmosfera oxidante.

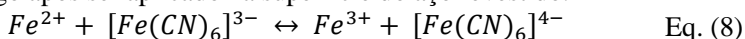
3.6.1. Método qualitativo

Para analisar, comparativamente, a faixa de temperatura de pirólise em que o revestimento tem maior potencial de proteger a superfície do aço de agentes oxidantes e/ou corrosivos, amostras revestidas e pirolisadas nas temperaturas de 700, 750 e 800°C foram caracterizadas pelo método de pigmentação Azul de Prússia.

3.6.1.1. Azul de Prússia

O hexacianoferrato (II) de ferro (III), com estequiometria $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, é o primeiro pigmento puramente sintético e foi descoberto no início do século 18 em Berlim por Diesbach e Dippel. Sua principal aplicação é como pigmento, mas pode ser usado também como antídoto para venenos por possuir afinidade com íons de tálio e cério, diminuindo seu tempo de vida biológico no organismo. Também utilizado em sensores para análises clínicas, ambientais, de alimentos e para caracterizações pontuais analíticas do ferro (KRAFT, 2008). O Azul de Prússia pode ser classificado como solúvel e insolúvel, mas o termo não se refere a solubilidade do material e sim a tendência de alguns produtos formarem soluções coloidais devido a presença ou não de potássio na fórmula (BUSER et al., 1977).

A formação do pigmento azul ocorre quando o ferro cianeto de potássio reage com íons de ferro conforme Equação 8 (DUNBAR; HEINTZ, 1996). O método qualitativo proposto é baseado nesta reação química e avalia comparativamente a coloração que o reagente adquiriu logo após ser aplicado na superfície do aço revestido.



Para avaliar a presença ou não de íons de ferro, o revestimento foi atacado previamente com solução ácida e o procedimento adotado seguiu as seguintes etapas:

1 - Limpeza da amostra em ultrassom com acetona durante 15 minutos e posterior secagem;

2 - Ataque químico na superfície do revestimento com uma gota de ácido clorídrico (solução 5molar), utilizando seringa descartável de 3ml;

3 - No local onde foi aplicado o ácido é então aplicado uma gota do reagente Azul de Prússia, também utilizando uma seringa de 3 ml;

4 - Avaliação da coloração do reagente logo após aplicação.

Neste método foi avaliada a resposta positiva ou negativa para coloração azul, logo após aplicação do reagente. Foram aleatoriamente testadas, 3 amostras pirolisadas em 700°C, 7 amostras pirolisadas em 750°C, 7 amostras em 800°C. Após os resultados obtidos nas três temperaturas acima citadas, foram testadas 4 amostras pirolisadas em 770°C.

3.6.2. Método quantitativo

O estudo da oxidação pode ser realizado de diversas formas, dentre elas podem ser citados o estudo dos mecanismos, da natureza do processo e da cinética de oxidação. No estudo da cinética em laboratório a amostra é colocada dentro de um forno na temperatura desejada por um período de tempo suficiente para que a oxidação ocorra, em sequência a amostra é retirada do forno e após resfriar, pesada e analisada.

Existem diversos procedimentos para iniciar um teste de cinética de oxidação, entre os mais utilizados destacam-se:

- Aquecer o forno e inserir a amostra na atmosfera e temperatura escolhida;

- Aquecer o forno com a peça na atmosfera desejada;

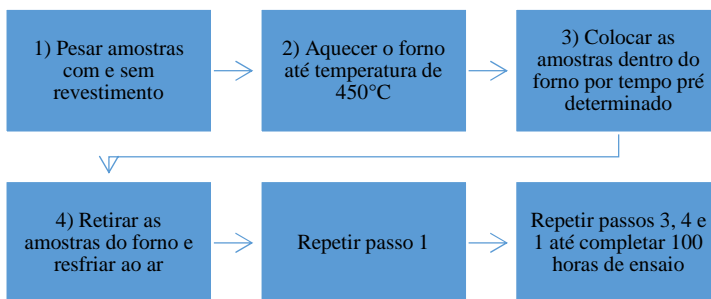
- Aquecer o forno com a peça em vácuo até a temperatura desejada e então inserir a atmosfera.

A taxa de oxidação pode ser quantificada pela porcentagem de metal consumido, oxigênio consumido ou óxido produzido. O método descontínuo de caracterização da cinética de oxidação foi utilizado neste trabalho, por se tratar de um método simples que envolve o uso de equipamentos como forno e balança (BIRKS; MEIER; PETTIT, 2006), no qual a amostra é pesada antes e após tratamento térmico de oxidação em diferentes intervalos de tempo.

O aço ligado utilizado como substrato possui composição química aproximada de 95,9% ferro, 1,5% molibdênio, 2% níquel e 0,6% carbono em massa e devido a formação de óxido do tipo M_3O_4 , estas ligas geralmente são utilizadas em temperatura de até 500°C (BIRKS; MEIER;

PETTIT, 2006). O revestimento possui como carga o vidro 8470 (boro silicato) que possui ponto de amolecimento de 570°C e Tg de 440°C, levando em consideração a temperatura de utilização dos aços baixa liga e as temperaturas de amolecimento e Tg do vidro de boro silicato, foi escolhido a temperatura de 450°C para o ensaio de oxidação, representado esquematicamente na Figura 28.

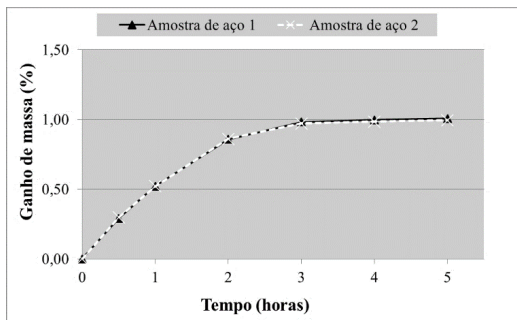
Figura 28 - Fluxograma do processo de oxidação acelerada em forno.



Fonte: Autoria própria

Foram utilizados para o ensaio de oxidação, o forno Nabertherm B150 (modelo LE14/11/B150) em atmosfera ambiente e balança de precisão. Os intervalos de tempo, foram definidos em um ensaio preliminar que determinou a taxa de oxidação do aço sinterizado e que pode ser observado na Figura 29. Nela é mostrada a relação entre a porcentagem de massa ganha pelo aço após um período de 5 horas, na qual nota-se que após a terceira hora de ensaio o ganho de massa reduz consideravelmente. Após este ensaio optou-se por adquirir mais pontos durante as cinco primeiras horas, como pode ser observado na Tabela 10 e além disso, um período máximo de 100 horas de ensaio foi definido para avaliar mudanças no comportamento oxidativo após longos períodos de tempo.

Figura 29 - Ensaio de oxidação preliminar realizado somente com amostras sinterizadas.



Fonte: Autoria própria

Tabela 10 - Tempo para medida de massa das amostras em teste de oxidação acelerada em forno.

Medida	Tempo (horas)
1	0,5
2	1
3	2
4	5
5	20
6	60
7	100

Fonte: Autoria própria

Foram utilizadas ao total 9 amostras sinterizadas sem revestimento, 15 amostras recobertas e pirolisadas em 770°C e outras 15 amostras recobertas e pirolisadas em 800°C para o ensaio de oxidação acelerada em forno. Para o cálculo do ganho de massa, após ensaio de oxidação, foi utilizada a área superficial aparente da amostra sinterizada (Apêndice D).

3.7. ANÁLISE ESTATÍSTICA

A dispersão dos dados em relação a média foi analisada através do desvio padrão e coeficiente de variação (cv) das amostras, a qual avalia se o desvio padrão dos dados da amostragem é homogênea ou heterogênea, apresentado na Equação 9 (BROWN, 1998)(FALCO, 2008).

$$cv = \frac{\text{desvio padrão}}{\text{média aritmética}} \times 100 \quad \text{Eq. (9)}$$

Quando o coeficiente de variação apresenta um valor maior que 30%, a amostra é heterogênea e a média tem pouca significância, em contrapartida quando é menor que 30%, a amostra é homogênea, a média possui significância, porém com dispersão média. Quando o coeficiente de variação é menor ou igual a 15% a amostra é considerada com baixa dispersão. Para avaliar a diferença entre os valores médios de ganho de massa das amostras sinterizadas e recobertas, após ensaio de oxidação acelerada, foram utilizados os testes de hipóteses para médias (Teste t) e teste de hipóteses para a razão de duas variâncias (MONTGOMERY; RUNGER; HUBELE, 2001).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO

4.1.1. Propriedades Tecnológicas do pó

4.1.1.1. Escoabilidade

A média dos tempos de escoamento de 5 amostras de mistura contendo 50 gramas cada, é apresentada na Tabela 11.

Tabela 11 - Escoabilidade da mistura dos pós de Fe1,5%Mo, Níquel puro, Carbono e lubrificante.

Amostra	Tempo (s)	Média e desvio padrão
1	32,15	31,41±0,57s
2	31,04	
3	31,69	
4	30,69	
5	31,49	

Fonte: Autoria própria

O pó de ferro molibdênio pré-ligado utilizado, corresponde a 97,4% em massa da mistura e o tempo de escoamento deste pó fornecido na ficha técnica do produto varia entre 26 e 30 segundos. A adição dos pós de níquel, carbono e lubrificante, que apresentam tamanho de partícula menor, diferentes densidades e aumentam a densidade aparente da mistura, influenciam no atrito entre as partículas de pó e paredes da matriz de compactação, aumentando o tempo de escoamento da mistura (UPADHYAYA, 2002). Este aumento do tempo de escoamento da mistura, devido a adição dos elementos de liga e lubrificante, também foi observado por (NEVES, 2005). A amostragem realizada apresentou cv = 1,81%, ficando evidente que a média é homogênea e representativa.

4.1.1.2. Densidade Aparente

A densidade aparente está relacionada com o empacotamento da massa de pós, que pode ser afetado pela distribuição do tamanho de partículas, forma, densidade dos pós, método de preenchimento da matriz e atrito entre as partículas (THÜMLER; OBERACKER, 1993). A média da densidade aparente de 5 amostras de mistura é apresentada na Tabela 12.

Tabela 12 - Densidade aparente da mistura de pós.

Amostra	Massa (g)	Volume (cm ³)	Densidade aparente (g/cm ³)	Média e desvio padrão
1	80,186	25	3,207	3,208±0,003g/cm ³
2	80,206	25	3,208	
3	80,265	25	3,211	
4	80,230	25	3,209	
5	80,073	25	3,202	

Fonte: Autoria própria

Os valores de densidade aparente do pó de Fe1,5%Mo fornecidos na ficha técnica variam entre 2,99 a 3,10g/cm³, o aumento observado na densidade da mistura é resultado da adição dos pós de níquel (d₅₀-6,06µm) e carbono (d₅₀-9,88µm). Pós esféricos com distribuição granulométrica estreita apresentam densidade de empacotamento entre 60 e 63%, entretanto, a adição de partículas menores irá preencher os interstícios das maiores e a densidade pode chegar a 86% para misturas binárias e 97% para ternárias (THÜMMLER; OBERACKER, 1993). O aumento da densidade aparente da mistura, com a adição de elementos de liga também foi observado por (NEVES, 2005). A amostra apresentou um coeficiente de variação de 0,09%, indicando novamente uma amostra homogênea e com baixa dispersão.

4.1.1.3. Caracterização do compactado

Após compactação a mistura de pós apresentou uma densidade a verde média de 7,04±0,04g/cm³ e densificação de 89,1%, quando comparada a densidade teórica da liga. As densidades a verde apresentaram um coeficiente de variação (cv) de 0,57%, indicando que as amostras apresentam baixa dispersão, média representativa e homogênea. É desejado que o compactado apresente uma elevada densidade a verde, pois isto leva a menores mudanças dimensionais durante a sinterização (THÜMMLER; OBERACKER, 1993). Resultados de densidade a verde similares, foram obtidos por (NEVES, 2005) no desenvolvimento de ligas de ferro para indústria automotiva, obtendo um valor de 7,22 g/cm³ para ferro puro e valores entre 6,98 e 7,05 g/cm³ das ligas produzidas.

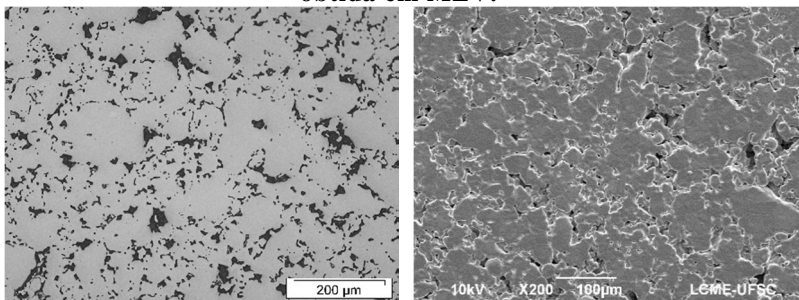
4.1.2. Caracterização do Sinterizado

4.1.2.1. Densidade e porosidade

Após a sinterização as amostras apresentaram um valor médio de densidade de $7,06 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$ e densificação de 89,4%, similares a densidade a verde. Isto ocorre porque o processo de compactação é capaz de gerar uma densificação da massa de pós entre 85 e 90% da densidade teórica do metal e além disso, quanto maior a densidade a verde menor a porcentagem de densificação na sinterização (UPADHYAYA, 2002) (GERMAN, 1998)(THÜMMLER; OBERACKER, 1993). A densidade geométrica das amostras sinterizadas apresentou um coeficiente de variação de 0,45%, indicando que as amostras apresentam baixa dispersão, média representativa e homogênea.

Através dos valores de densificação da amostra sinterizada, é possível dizer que o aço apresenta em média 10,6% de porosidade. Imagens da porosidade do material sinterizado são mostradas na Figura 30, porém ela não foi medida quantitativamente neste trabalho. Estudos realizados por (LOURENÇO et al., 2004) e (MALISKA et al., 2003), mostram que a porosidade na superfície do aço sinterizado, quando processado em forno convencional em temperaturas entre 900 e 1100°C, pode variar de 23 a 17% respectivamente.

Figura 30 - Micrografia da amostra sinterizada com aumento de 200x, (a) da secção transversal, obtida por MO e (b) da superfície obtida em MEV.



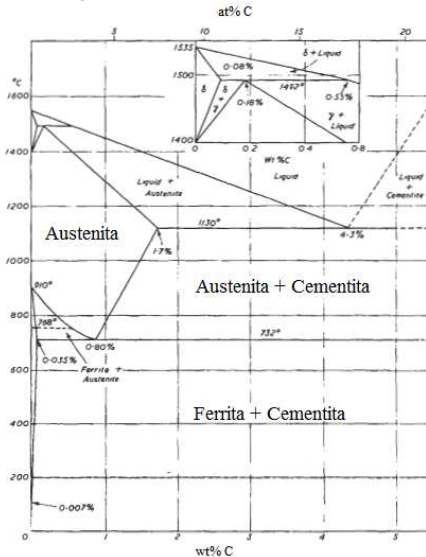
Fonte: Autoria própria

O formato irregular e a porcentagem de porosidade observados no substrato, são compatíveis com os resultados encontrados por (CHAWLA et al., 2003) ao estudar o efeito da porosidade na microestrutura e propriedades mecânicas de ligas com composição similar a utilizada neste trabalho. Em seu estudo, amostras com $6,8 \text{ g/cm}^3$ de densidade calculada apresentaram 10,3% de porosidade pelo método de Arquimedes e $12,1 \pm 0,8\%$ em análise por imagens.

4.1.2.2. Microestrutura

Ao considerarmos o diagrama ferro cementita na Figura 31, quatro fases podem estar presentes em suas respectivas faixas de temperatura e composição química, sendo elas a austenita, a cementita e as fases α (ferrita) e δ do ferro. Entretanto, dependendo da quantidade de carbono adicionada, presença de elementos de liga e taxa de resfriamento empregada, microestruturas perlíticas, bainíticas e martensíticas podem ser formadas (F. SMITH, 1993) (ABBASCHIAN; ABBASCHIAN; REED-HILL, 2009).

Figura 31 - Diagrama ferro carbono ou ferro cementita

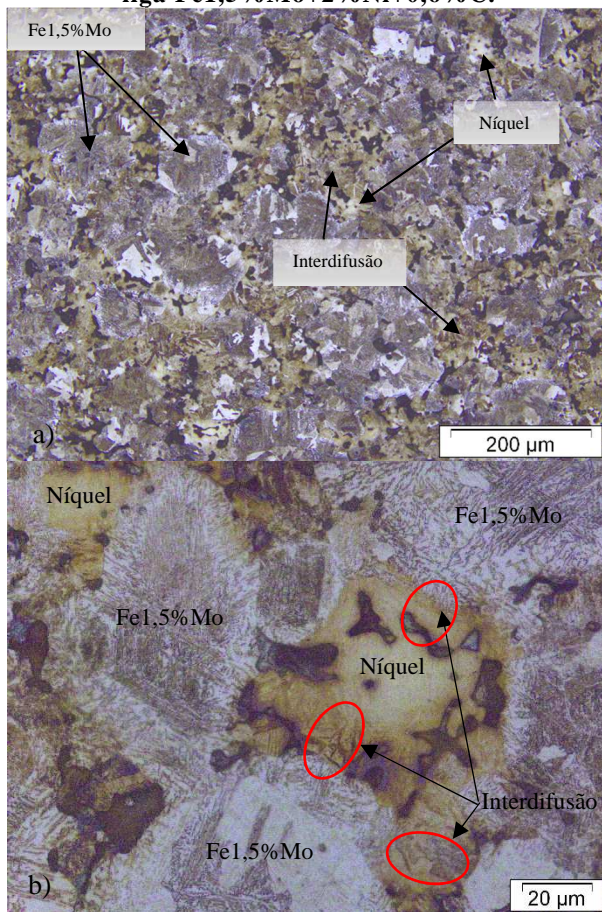


Fonte: Adaptado de (BRANDES; BROOK, 1992)

Na metalurgia do pó ferrosa, dependendo da matéria prima utilizada como matriz de um aço sinterizado (pó pré-ligado, elementar ou ligado por difusão), elementos de liga adicionados, além dos parâmetros de processo como temperatura e tempo de sinterização, a microestrutura final pode se apresentar heterogênea (UPADHYAYA, 2002). Na micrografia do aço sinterizado utilizado neste trabalho, apresentada na Figura 32, pode ser observado uma microestrutura heterogênea contendo uma ou mais fases e identificadas como regiões da partícula original de

níquel elementar, da partícula original de Fe1,5%Mo pré-ligado e região de interdifusão entre as partículas metálicas.

Figura 32 - Micrografias obtidas por MO da seção transversal da liga Fe1,5%Mo+2%Ni+0,6%C.



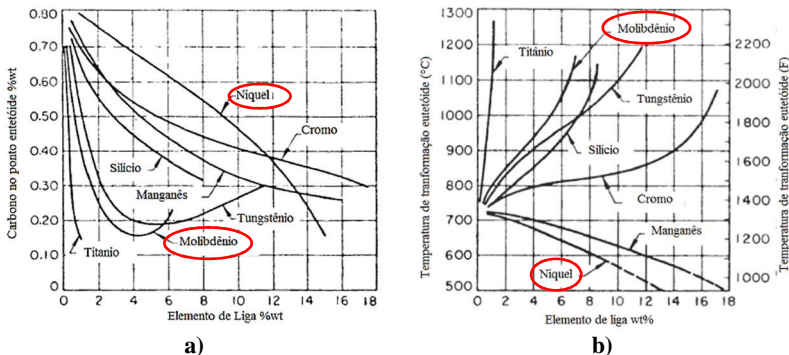
Fonte: Autoria própria

Aços pré-ligados com molibdênio e ligados com níquel elementar, são muito utilizados em peças produzidas por metalurgia do pó para aplicações estruturais onde são necessárias propriedades como tenacidade, resistência a tração, ao desgaste e ao impacto (YOUSEFFI; WRIGHT; JEYACHEYA, 2000) (GRAHAM et al., 1997). Os aços produzidos, por metalurgia do pó, contendo os elementos de liga acima

citados, são denominados de aços endurecidos por sinterização e podem formar microestruturas martensíticas, durante o resfriamento, sem a necessidade de posterior tratamento térmico de têmpera (HOWARD; GRAHAM; DAVALA, 1997) (MICHAEL; MICHAEL; NARASIMHAN, 2002) (DANNINGER; GIERL-MAYER, 2013).

O molibdênio é um elemento que possui uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), estabiliza a fase α do ferro, reduz a quantidade de carbono no ponto eutetóide, aumenta a temperatura de transformação eutetóide e a temperabilidade do aço, além de possuir baixa afinidade pelo oxigênio (LINDSLEY; RUTZ, 2008). O Níquel apresenta as mesmas vantagens acima citadas, mas ao contrário do molibdênio, possui uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) e reduz a temperatura de transformação eutetóide. Além disso, quando em solução sólida juntamente com o molibdênio no ferro, proporciona estabilidade dimensional a peça (GRAHAM et al., 1997) (F. SMITH, 1993). O efeito da adição destes elementos no ponto eutetóide do aço pode ser observado na Figura 33.

Figura 33 - Efeito da adição de elementos de liga (a) na % de carbono presente no ponto eutetóide e (b) na temperatura de transformação eutetóide.



Fonte: Adaptado de (F. SMITH, 1993)

A adição destes elementos no ferro, modifica o formato da curva de início e fim da nucleação das fases e aumenta a temperabilidade do aço atrasando a transformação de austenita em perlita e ferrita, assim possibilitando a formação de fases como martensita e bainita em taxas de resfriamento lentas (HOWARD; GRAHAM; DAVALA, 1997) (HOGANAS, 1999).

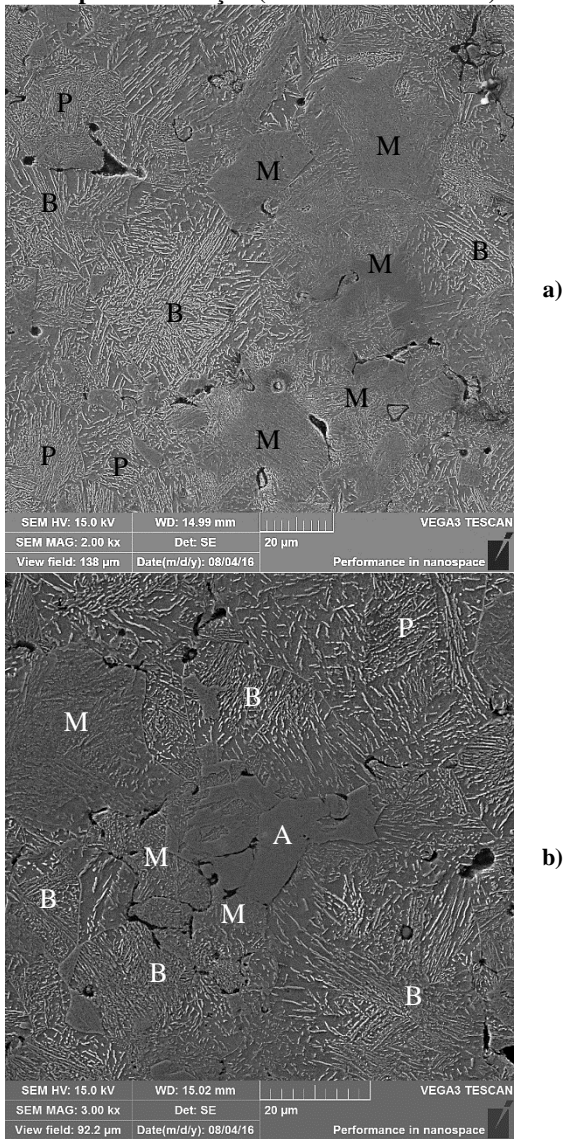
Estudos realizados por (YOUSEFFI; WRIGHT; JEYACHEYA, 2000), comparando o efeito do volume de carbono adicionado, temperatura de sinterização e taxa de resfriamento de aços produzidos a partir de pós pré-ligados de Fe1,5%Mo, mostram que os aços contendo entre 0,5 e 0,8% de carbono, resfriados a uma taxa média de 4 K min^{-1} , possuem uma microestrutura que consiste principalmente em perlita fina e grosseira ou uma mistura de perlitas com a presença de bainita superior.

Resultados similares foram obtidos por (BERGMAN; BERGMARK, 2003), porém a microestrutura apresentou principalmente a fase de bainita superior com os carbeto distribuídos de forma irregular entre as regiões ferríticas e algumas áreas contendo microestrutura de bainita inferior. A presença de, principalmente, microestrutura bainítica em aços produzidos a partir dos pós pré-ligados com molibdênio, também é reportada por (HOGANAS, 1999) em taxas de resfriamento de até 10°C/s . Portanto, na região onde originalmente encontrava-se a partícula de Fe1,5%Mo após compactação, é possível a presença de microestruturas contendo perlita fina e grosseira e microestruturas de bainita superior e inferior.

A adição de níquel, seja ele elementar ou ligado por difusão em pós pré-ligados com molibdênio(0,85%Mo ou 1,5%Mo + 2%Ni), tem sido estudada por diversos autores (GRAHAM et al., 1997)(HOWARD; GRAHAM; DAVALA, 1997)(SARITAS et al., 2002)(PIOTROWSKI; DENG; CHAWLA, 2004)(ALZATI; BERGMARK, 2004)(BERGMAN; BERGMARK, 2003)(CHAWLA; DENG, 2005)(HOGANAS, 1999), os quais mostram que estes aços apresentam regiões ricas em níquel com microestrutura de austenita retida e nas bordas desta, onde a concentração de níquel é menor que 8%, pode ser encontrado martensita. O níquel apresenta baixo coeficiente de difusão no ferro durante a sinterização e tende a ficar concentrado no local original da partícula após a compactação.

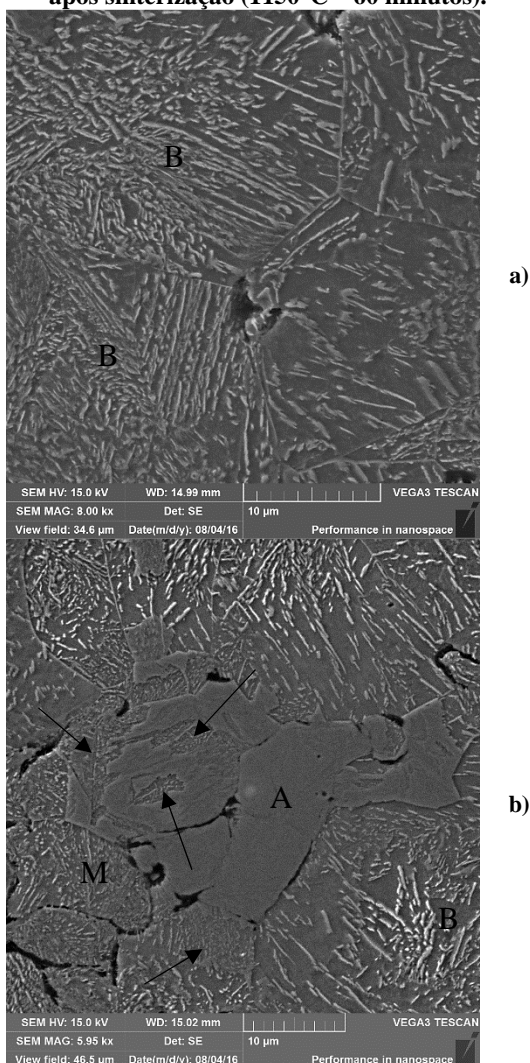
Na região de interdifusão dos aços contendo 0,85%Mo2%Ni, a microestrutura caracteriza-se principalmente pela presença de perlita fina e grosseira, porém alguns autores também mostram que pode ser encontrado microestruturas contendo bainita. Para os aços contendo 1,5%Mo2%Ni, a microestrutura é composta principalmente por fases de bainita superior e inferior. Nas Figura 34 e 35, são apresentadas duas micrografias da secção transversal do aço sinterizado indicando as fases identificadas na microestrutura (P = perlita, B = bainita, M = martensita e A = austenita). As regiões indicadas por setas evidenciam microestruturas de martensita dentro e nas bordas da austenita.

Figura 34 – Micrografia da secção transversal do substrato sinterizado, obtida em MEV com sinal SE, mostrando as microestruturas formadas após sinterização (1150°C – 60 minutos).



Fonte: Autoria própria

Figura 35 - Micrografia da secção transversal do substrato sinterizado, obtida em MEV com sinal SE, mostrando as microestruturas formadas após sinterização (1150°C – 60 minutos).



Fonte: Autoria própria

As regiões previamente identificadas como regiões da partícula original de Fe1,5%Mo(1), partícula de níquel(2) e de interdifusão(3), tiveram suas microdurezas caracterizadas e são apresentadas na Tabela

13. O coeficiente de variação destas regiões indica uma média representativa, homogênea e com baixa dispersão entre medidas. Já a região 2, apresentou uma dispersão média de valores, possivelmente devido a presença de martensita nas bordas da austenita retida. As microdurezas das regiões 1 e 3 estão de acordo com os valores encontrados na literatura. Por outro lado, o valor médio de microdureza da região 2 é alto para a fase de austenita retida (até 200 HV) e baixo para fases martensíticas (>500 HV) (HOGANAS, 1999), que pode ser explicado pela presença simultânea destas duas fases na região 2.

Tabela 13 - Microdureza Vickers das fases identificadas

	Região 1	Região 2	Região 3
Fase	Bainítica	Austenítica Martensítica	Perlítica Bainítica
Sistema	Fe-Mo-C	Fe-Ni-C	Fe-Ni-Mo-C
Microdureza (HV)	316	393	379
Desvio padrão (HV)	44	107	46
cv (%)	14	27	12

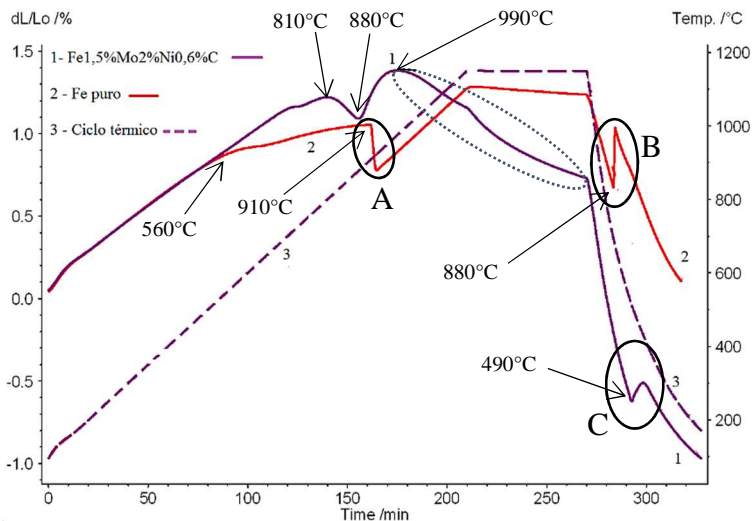
Fonte: Autoria própria

4.1.2.3. Estudo da sinterização em dilatômetro

Na Figura 36, são apresentadas as curvas resultantes dos ensaios de sinterização em dilatômetro do ferro puro AHC.100-29 (Höganäs) e do aço baixa liga usado neste trabalho (97,4%Fe, 1,5%Mo + 2%Ni + 0,6%C). Para a leitura da temperatura na Figura 39, foi traçado uma reta do ponto de inflexão da curva do material até a linha tracejada do ciclo térmico, neste ponto de cruzamento é traçada uma segunda reta até o eixo da temperatura.

Observando a curva do ferro puro (2), é evidente que durante o aquecimento em aproximadamente 910°C ocorre uma retração no ferro, que é resultado da mudança de fase α para γ deste elemento puro (F. SMITH, 1993), região indicada pelo círculo A. Na curva do aço baixa liga(1), a temperatura em que a mudança de fase ocorre foi modificada para uma faixa entre 810°C e 880°C devido a adição de Mo, Ni e C como elementos de liga.

Figura 36 - Curvas de sinterização em dilatômetro do aço (1), do ferro puro AHC.100-29(2) e do ciclo térmico utilizado (3).

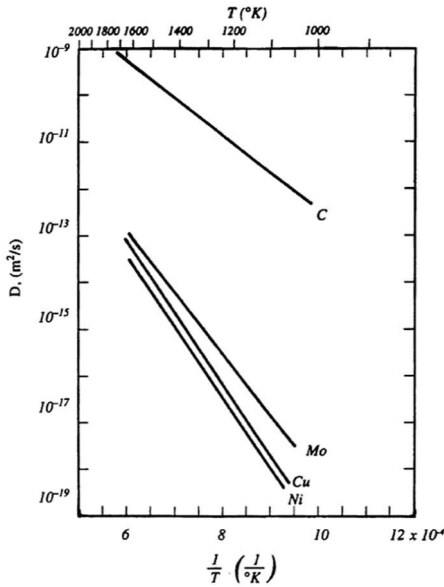


Fonte: Autoria própria

Esta faixa de temperatura está relacionada com a linha de solubilidade entre as fases α e γ , pontos A1 e A3 no diagrama ferro carbono da Figura 31. Após o término da transformação de fase, a expansão térmica linear volta a ser o principal fenômeno ocorrendo nas curvas do ferro e do aço. A mudança na inclinação da curva do ferro puro que ocorre em 560°C está relacionada com o início da sinterização do ferro, gerando um efeito competitivo entre a expansão térmica e densificação até aproximadamente 910°C.

Na curva do aço liga (1), a densificação tem início em temperaturas relativamente mais altas (990°C), como pode ser observado na região identificada pela elipse pontilhada. Isso ocorre devido a menor velocidade de difusão do molibdênio e do níquel no ferro, em torno de $10^{-18} \cdot D$ (m^2/s) em 727°C, onde D é o coeficiente de difusão do elemento de liga, quando comparada a velocidade em temperatura de 1150°C, $10^{-14} \cdot D$ e $10^{-15} \cdot D$ (m^2/s) respectivamente, conforme observado na Figura 37.

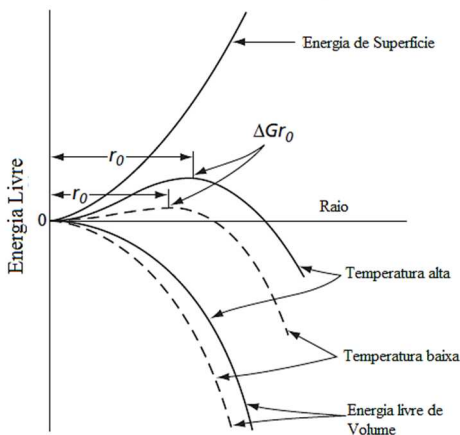
Figura 37 - Velocidade de difusão de C, Mo, Cu e Ni em ferro sinterizado.



Fonte: Adaptado de (HOGANAS, 1999)

Ainda na Figura 36, pode ser observado uma mudança na temperatura de transformação de fase γ - α durante o resfriamento do aço (1) para aproximadamente 490°C , que está relacionada a presença dos elementos de liga que favoreceram a precipitação de fases como bainita e martensita, discutidas anteriormente. Já a transformação de fase γ - α do ferro puro, que é esperado ocorrer em 910°C durante o resfriamento, ocorreu somente em 880°C devido a energia necessária para nucleação de fases. Tal mudança pode ser explicada através das curvas de variação de energia livre e raio crítico para formação de um núcleo no resfriamento, apresentada na Figura 38, onde pode ser observado que em menores temperaturas são necessários uma menor energia livre e menor raio crítico para formação de um núcleo (ABBASCHIAN; ABBASCHIAN; REED-HILL, 2009).

Figura 38 - Efeito da temperatura na energia livre e raio crítico durante nucleação



Fonte: Adaptado de (ABBASCHIAN; ABBASCHIAN; REED-HILL, 2009)

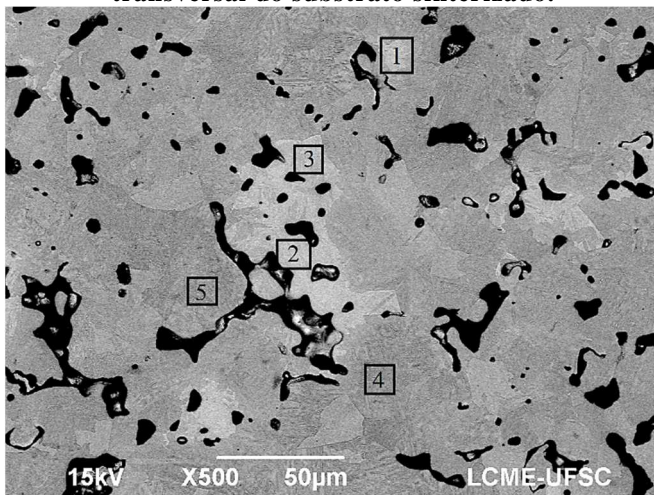
A transformação de fase γ - α do ferro só ocorrerá na temperatura de 910°C em taxas de resfriamento lentas (transformações isotérmicas), pois geralmente em resfriamentos contínuos a temperatura de transformação e precipitação de fases irá ocorrer em temperaturas menores e maiores intervalos de tempo (ABBASCHIAN; ABBASCHIAN; REED-HILL, 2009).

4.1.2.4. Análise química das fases presentes e difração de raios x

Na Figura 39 é apresentada a micrografia do substrato de aço, obtida com elétrons retro espalhados (BSE), evidenciando as regiões onde foram realizadas análises químicas por EDS e na Tabela 14 os valores medidos. A região mais clara, nos pontos 1, 2 e 3 onde a concentração de níquel é maior, são locais onde se encontravam as partículas originais de níquel que levaram a formação de austenita retida no centro destas partículas e martensita nas bordas.

Os pontos 4 e 5 indicam uma porcentagem de níquel relativamente menor, o que pode levar a formação de bainita durante o resfriamento devido a presença de molibdênio e carbono em solução sólida no ferro. Pode também ser observado, que o molibdênio se encontra homogeneizado na microestrutura após sinterização, porém com concentração menor que a original (1,5%Mo).

Figura 39 - Micrografia obtida através de sinal BSE da seção transversal do substrato sinterizado.



Fonte: Autoria própria

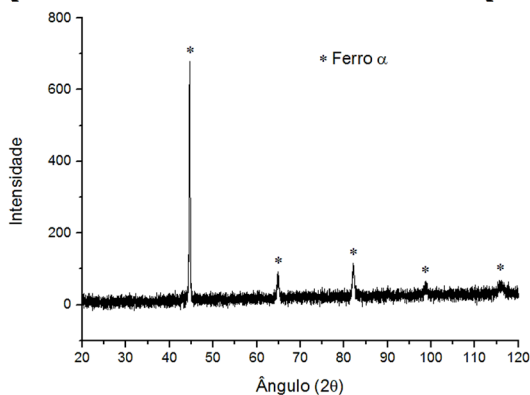
Tabela 14 - Análise química realizada por EDS em microscópio eletrônico de varredura.

Ponto	C	Fe	Ni	Mo
Porcentagem em peso				
1	2,32	87,03	8,79	1,18
2	1,93	89,11	7,24	1,28
3	1,60	89,61	6,82	1,31
4	2,75	95,05	0,51	1,27
5	2,29	96,04	0,07	1,20

Fonte: Autoria própria

A análise por difração de raios-X do substrato sinterizado, identificou os picos característicos a fase α do ferro, conforme difratograma da Figura 40, resultado esperado devido a presença de 95,9% em peso deste elemento no aço. Os picos se apresentaram levemente deslocados devido a presença de elementos de liga em solução sólida no ferro, que distorceram a rede cristalina do ferro CCC.

Figure 40 - Difratoograma de raios-X do substrato sinterizado com os picos característicos da fase α do ferro peaks.



Fonte: Autoria própria

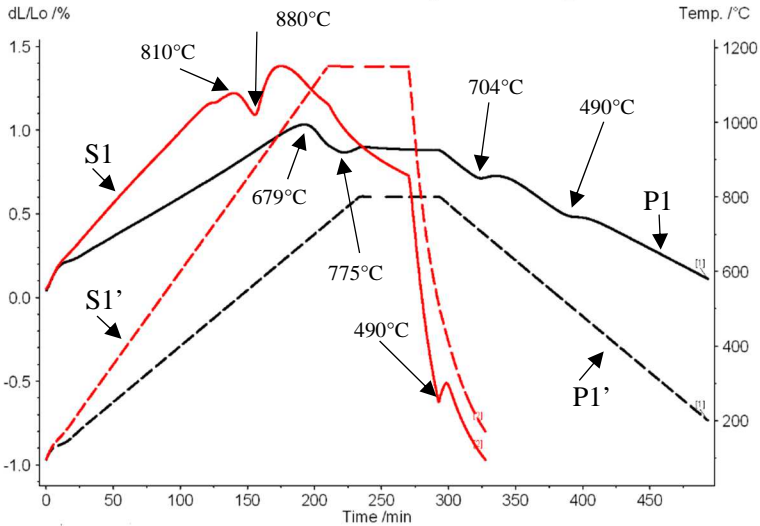
4.1.2.5. Caracterização do substrato após pirólise

Após sinterização do substrato metálico e pirólise do revestimento, foi observada uma mudança na microestrutura do aço. Esta mudança que ocorreu após ciclo térmico de pirólise, pode ser melhor compreendida com as curvas do ensaio de sinterização em dilatômetro das amostras a verde (discutida anteriormente no item 4.1.2.3) e sinterizada apresentadas na Figura 41.

Durante o tratamento térmico de pirólise, ocorreu uma mudança na temperatura do ponto eutetóide e de transformação de fase α - γ . No ciclo térmico de sinterização da amostra a verde (S1), a transformação α - γ do aço ocorre entre 810 e 880°C e durante o ciclo térmico de pirólise (P1), passa a ocorrer entre 679°C e 775°C. Na sinterização das amostras a verde, o comportamento de expansão térmica linear do aço foi regulado pelas partículas de Fe1,5%Mo e carbono, os quais correspondem a 98% em massa da composição química do aço.

Já durante a pirólise, o níquel que difundiu para as partículas de Fe1,5%Mo durante a sinterização, reduziu a temperatura de transformação eutetóide do aço por ser um elemento estabilizador da fase gama do ferro.

Figura 41 - Ensaio de sinterização da amostra a verde (S1) e sinterizada (P1). As curvas pontilhadas S1' e P1' representam os ciclos térmicos de sinterização e pirólise respectivamente.

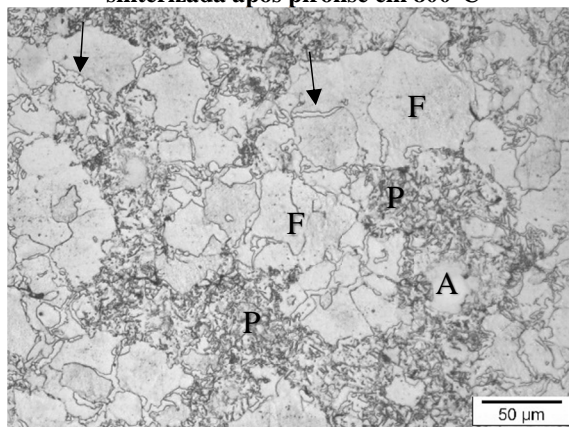


Fonte: Autoria própria

Durante o resfriamento no ciclo térmico de pirólise, curva P1 próximo a temperatura de 704°C, ocorre uma mudança no comportamento da curva devido a transformação de fase γ - α e provável nucleação de perlita. Em torno de 490°C ocorre uma segunda mudança no comportamento da curva, que pode estar relacionado com a nucleação e precipitação de fases como bainita e martensita, comportamento também observado no ciclo térmico de sinterização, durante o resfriamento da amostra a verde.

Na Figura 42, é apresentada uma micrografia da secção transversal do substrato sinterizado após ciclo térmico de pirólise, onde pode ser observado a presença de microestruturas de austenita (A), ferrita (F), perlita (P) e cementita nos contornos de grão (setas).

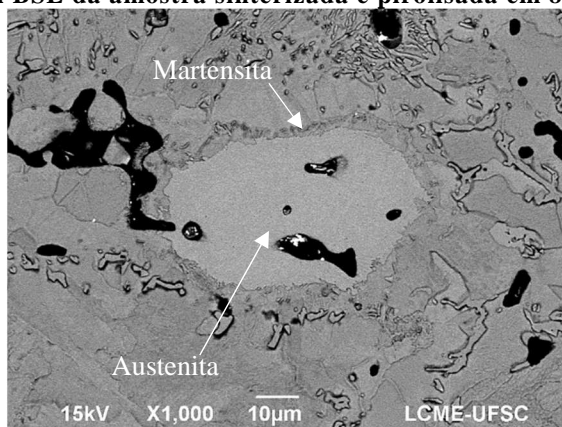
Figura 42 - Micrografia da secção transversal obtida por MO da amostra sinterizada após pirólise em 800°C



Fonte: Autoria própria

Na Figura 46 é possível verificar a região de fase austenítica rica em níquel (8,6%Ni) e com possível precipitação de martensita nas bordas. A região de austenita retida se deve a baixa difusão do níquel, que mesmo após segundo tratamento térmico em 800°C, não homogeneizou completamente no aço.

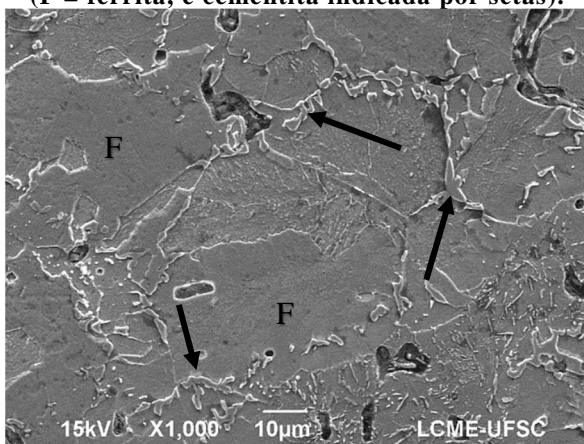
Figura 43 - Micrografia da secção transversal obtida em MEV com sinal BSE da amostra sinterizada e pirolisada em 800°C.



Fonte: Autoria própria

A cementita nos contornos de grão nas Figura 43 e 44, pode ter precipitado durante o tratamento térmico quando o aço entrou no campo bifásico austenita-cementita entre 679 e 775°C (Figura 46, curva P1). A presença de molibdênio e níquel em solução sólida no ferro, reduziu a solubilidade do carbono no ponto eutetóide do aço, conforme visto na Figura 33, modificando o equilíbrio entre as fases. Este efeito somado a melhor homogeneização dos elementos de liga no segundo tratamento térmico, modificou o equilíbrio entre as fases e fez com que o aço sinterizado, contendo 0,6% de carbono, entrasse no campo bifásico γ -Fe₃C durante o aquecimento. A análise química das regiões de cementita, apresentada na Tabela 15, indica que a fase é composta por ferro, carbono, níquel e molibdênio.

Figura 44 - Micrografia da secção transversal do substrato sinterizado obtida em MEV com sinal SE, após pirolise em 800°C (F = ferrita, e cementita indicada por setas).



Fonte: Autoria própria

Durante o tratamento térmico em 800°C, a difusão do carbono para a cementita e para as regiões onde formou austenita, que possui maior solubilidade de carbono (F. SMITH, 1993), resultou em regiões da microestrutura pobres neste elemento. Estas regiões pobres em carbono por sua vez levaram a estabilização da fase α do ferro que possui baixa solubilidade de carbono, indicada pela letra F nas Figuras 42 e 44.

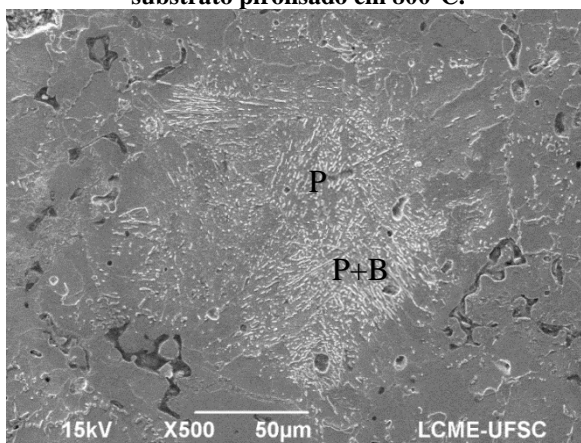
Tabela 15 - Análise química das fases identificadas

Ponto	C	Fe	Ni	Mo
Porcentagem em peso				
Cementita	9,7	86,6	2,1	1,6
4	2,8	93,7	1,7	1,7
5	10,3	87,9	-	1,8

Fonte: Autoria própria

A microestrutura apresentada em maior detalhe na Figura 45, são locais da microestrutura onde ocorreu a formação de austenita no aquecimento e que levaram a nucleação de perlita e possivelmente bainita no resfriamento, observadas nos pontos de inflexão da curva P1 em aproximadamente 704 e 490°C na Figura 41.

Figura 45 - Microestrutura perlítica em micrografia obtida em MEV do substrato pirolisado em 800°C.



Fonte: Autoria própria

As análises químicas (Tabela 15), indicaram a presença de todos os elementos que compõe o aço na região caracterizada como ferrita (F), além de uma menor porcentagem de carbono em relação as demais fases. Porém, revelou a ausência de níquel nas regiões caracterizadas como perlita (P), o que pode levar a conclusão de que esta região se formou no local original da partícula de Fe1,5%Mo.

Conforme pode ser observado na Tabela 16, a fase caracterizada como cementita apresentou o maior valor de microdureza, seguido das fases perlítica e ferrítica respectivamente. O desvio padrão observado na

microdureza da cementita, é resultado da dificuldade em indentar a fase finamente distribuída nos contornos de grão, porém as medidas podem ser consideradas homogêneas e com baixa dispersão.

Tabela 16 - Microdureza média das fases previamente caracterizadas.

	Setas	Região 4	Região 5
Fase	Cementita	Ferrita	Perlita
Microdureza (HV)	782	162	265
Desvio padrão	113	11	34
cv (%)	14	6	13

Fonte: Autoria própria

Embora com menor desvio padrão, a região identificada como perlita apresentou um coeficiente de variação similar ao da cementita, que pode ser explicado pela possível presença de bainita. Como visto anteriormente, a bainita nucleia em temperaturas em torno de 490°C (curva P1 da Figura 41) durante o resfriamento e pode ter influenciado nas medidas microdureza desta região, atingindo valores de até 336 HV. Já a ferrita apresentou baixos desvio e coeficiente de variação, além dos menores valores de microdureza medidos. Os valores de microdureza caracterizados correspondem aos encontrados na literatura para materiais sinterizados (HOGANAS, 1999).

4.1.2.6. Interferometria óptica

Os parâmetros topográficos de superfície caracterizados, podem ser visualizados na Tabela 17. Os valores médios são homogêneos, representativos e apresentam baixa dispersão, com exceção do parâmetro Sku que apresentou dispersão média.

Tabela 17 - Parâmetros topográficos médios do substrato sinterizado.

Parâmetro Topográfico	Média	Desvio Padrão	cv%
Sa	2,03	0,13	6,3
Sq	3,15	0,21	6,7
Sp	11,25	1,60	14,2
Sv	23,37	3,60	15,4
Sz	34,60	3,62	10,5
Ssk	-2,70	0,31	11,6

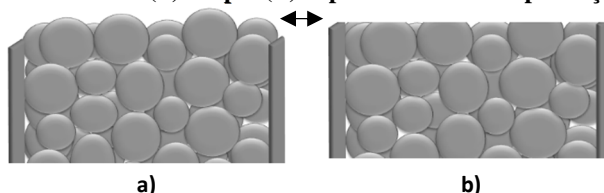
Sku	12,37	2,46	19,9
-----	-------	------	------

Fonte: Autoria própria

Parâmetro Sa

O valor da rugosidade média, pode estar associado ao processo de fabricação da amostra que é conformada através da deformação plástica e rearranjo dos pós durante a compactação. Este processo promove o achatamento dos picos e forma uma superfície “plana” com porosidade, como pode ser observado no esquema da Figura 46. Além disso, durante o processo de sinterização ocorrem fenômenos de difusão e evaporação/condensação de átomos na superfície, reduzindo a rugosidade e arredondando poros e partículas. Nestes processos difusivos, o transporte de átomos ocorre das superfícies convexas para as côncavas, onde há maior concentração de vacâncias e menor pressão de vapor (THÜMMLER; OBERACKER, 1993), que podem levar ao baixo valor de rugosidade média medido.

Figura 46 - Esquema da deformação dos pós na superfície da amostra antes(a) e após(b) o processo de compactação.



Fonte: Autoria própria

Parâmetro Sq

O valor médio apresentado na Tabela 17, é um indicativo que a superfície apresenta alguma característica que resulta em um valor de desvio padrão (Sq) maior que o valor médio da rugosidade (Sa). Se utilizarmos o conceito de coeficiente de variação e dividirmos Sq por Sa , veremos que os dados apresentam uma variação de 155% em relação a média, o que nos leva a concluir que a rugosidade média medida não representa a superfície e que a amostragem é heterogênea.

Parâmetros Sz , Sp e Sv

Os valores médios dos maiores picos (Sp) e vales (Sv) caracterizados nas superfícies das amostras sinterizadas, foram $11\mu\text{m}$ e $23\mu\text{m}$ respectivamente, e estão correlacionados com o tamanho das partículas da mistura de pós e porosidade residual do processo de sinterização, indicada na Figura 50b. Portanto, para proteger a superfície

do aço sinterizado de oxidação é necessário um revestimento com espessura média de $38\mu\text{m}$, soma de Sz e desvio padrão, para recobrir os picos e os vales da superfície.

Parâmetro Ssk

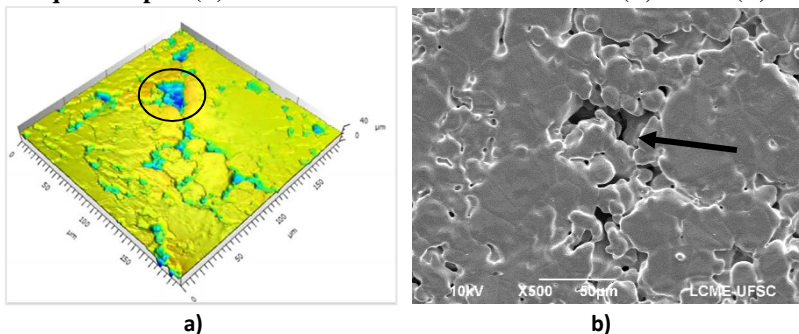
Conforme apresentado anteriormente na Figura 25, o Ssk é um indicativo da distribuição média de material acima ou abaixo da linha média. O valor negativo observado na Tabela 17 representa uma superfície com simetria negativa e com predomínio de vales, os quais estão relacionados a porosidade residual do aço sinterizado como explicado anteriormente.

Parâmetro Sku

O valor médio caracterizado, indica que a superfície apresenta distribuição leptocúrtica onde prevalecem a presença de picos e/ou vales profundos na superfície, que estão relacionados com a porosidade do sinterizado. O coeficiente de variação calculado (19,9%), pode estar relacionado a distribuição heterogênea de massa na superfície devido a presença de regiões com diferente relação matéria/poro.

A superfície do substrato sinterizado é apresentada na Figura 47 por meio de plotagem axonométrica, com dados adquiridos em interferômetro de luz branca, e imagem obtida em MEV. Embora as imagens apresentem aumentos diferentes, pode-se notar de modo qualitativo uma semelhança entre elas, indicando que os parâmetros topográficos escolhidos fornecem dados sobre as reais características da superfície.

Figura 47 - Imagem da superfície do substrato sinterizado adquirida por (a) interferometria de luz branca e (b) MEV (b).



Fonte: Autoria própria

4.2. CARACTERIZAÇÃO DO REVESTIMENTO

4.2.1. Espessura do revestimento

A espessura média do revestimento das amostras utilizadas para o ensaio de oxidação acelerado em forno, produzidas com os parâmetros descritos no item 3.2, e posteriormente pirolisadas em 770 e 800°C, podem ser visualizadas na Tabela 18. Levando em consideração os coeficientes de variação calculados, percebe-se que a variação na espessura do revestimento entre lados das amostras apresenta dispersão média ($cv > 15\%$) com exceção do Lado A na temperatura de 800°C que apresentou baixa dispersão.

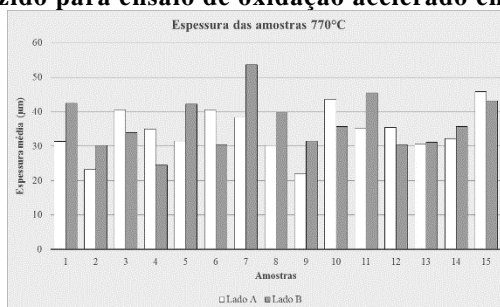
Tabela 18 - Espessura média, desvio padrão e coeficiente de variação das medidas de espessura do revestimento nos dois lados da amostra.

	770°C			800°C		
	Lado A	Lado B	Total	Lado A	Lado B	Total
Média (µm)	31,49	39,55	35,52	30,45	38,01	34,23
Desvio (µm)	5,38	6,21	7,07	4,21	8,30	7,59
cv (%)	17,9	15,7	19,9	13,8	21,8	22,1

Fonte: Autoria própria

A dispersão entre os valores de espessura medidos, que pode ser observado no gráfico do lote pirolisado em 770°C na Figura 48, pode ser explicado devido a variação na velocidade de aplicação do revestimento entre amostras e entre os lados da amostra cilíndrica.

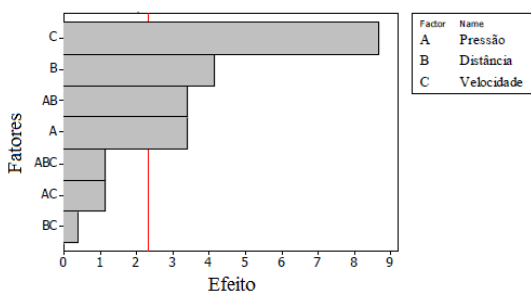
Figura 48 - Espessura do revestimento das amostras do lote produzido para ensaio de oxidação acelerado em forno.



Fonte: Autoria Própria

(VANDER VIANA; DE CARVALHO MIRANDA; CARLOS DA COSTA, 2014) mostram que a velocidade de aplicação e a distância entre spray e a superfície, alteram a variável resposta espessura da tinta como pode ser observado na Figura 49. Nela, a velocidade de aplicação apresenta um efeito de intensidade 8 e a distância um efeito 4 na variável resposta espessura da tinta, sendo estes os principais fatores a serem controlados. Como a pressão foi mantida constante em todos os ensaios, todas interações com o fator pressão (Figura 49) podem ser desconsideradas neste trabalho. Portanto, o fator velocidade que não pode ser controlado é o único fator que poderia gerar a variação calculada.

Figura 49 - Fatores de processo e efeito sobre a espessura de tintas obtido através de planejamento de experimentos DOE.



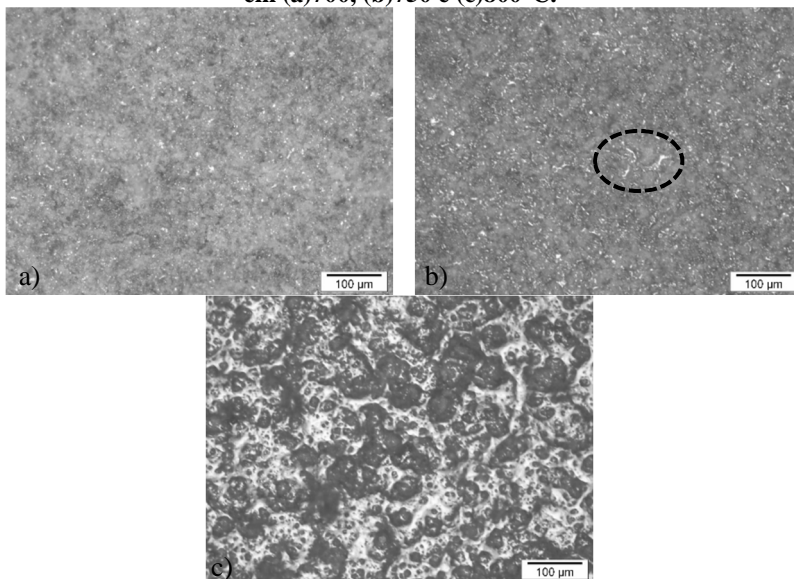
Fonte: Adaptado de (VANDER VIANA; DE CARVALHO MIRANDA; CARLOS DA COSTA, 2014)

4.2.2. Microscopia óptica

A superfície das amostras revestidas e pirolisadas em 700, 750 e 800°C, foi avaliada qualitativamente através das micrografias mostradas na Figura 50, onde é possível perceber uma mudança na microestrutura do revestimento com o aumento da temperatura.

Na micrografia da Figura 50(b) nota-se a presença de uma fase de coloração mais clara, indicada por um círculo, que não é observada na micrografia do revestimento pirolisado em 700°C (a) e pode ser resultado da formação de um fluxo viscoso do vidro 8470 (boro silicato).

Figura 50 - Micrografia de topo obtida de amostras revestidas e pirolisadas em (a)700, (b)750 e (c)800°C.

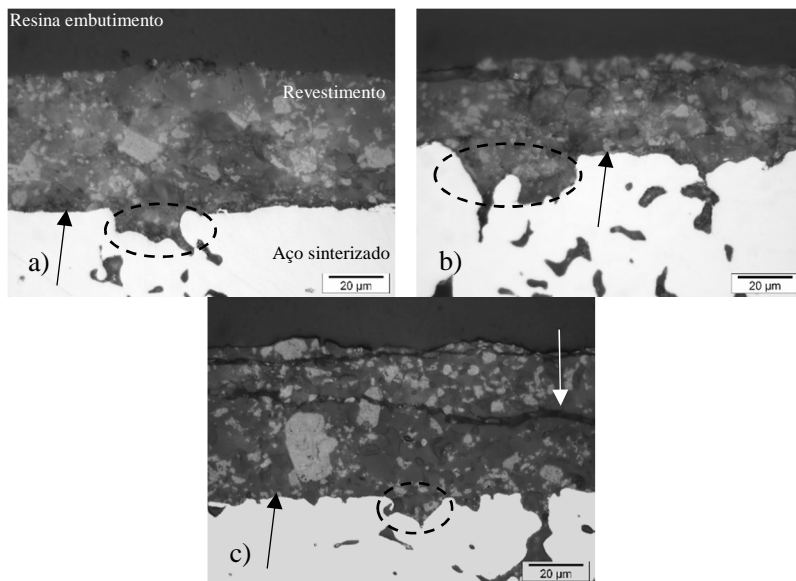


Fonte: Autoria própria

Conforme mostrado na Tabela 8 (pg.51), a temperatura de selagem do vidro 8470 é de 680°C e provavelmente o aumento da temperatura de pirólise para 750°C, levou a formação de um fluxo viscoso deste vidro e a formação da fase intergranular de coloração mais clara. Após a pirólise do revestimento em 800°C (Figura 51c), a presença da fase clara cresceu consideravelmente. Nesta temperatura de pirólise, o vidro G018 está 30°C acima da sua temperatura de amolecimento ($T_a=770^\circ\text{C}$) e pode ter se misturado com o vidro 8470. Este efeito pode levar a selagem da porosidade e evitar o contato de agentes oxidantes com a superfície do aço, conforme esperado.

As micrografias da secção transversal das amostras revestidas e pirolisadas em diferentes temperaturas são mostradas na Figura 51. Ao contrário das micrografias da superfície do revestimento apresentadas acima, nas da secção transversal não foi possível identificar uma mudança na microestrutura com o aumento da temperatura.

Figura 51 - Secção transversal das amostras pirolisadas em (a) 700°C, (b) 750°C e (c) 800°C.



Fonte: Autoria própria

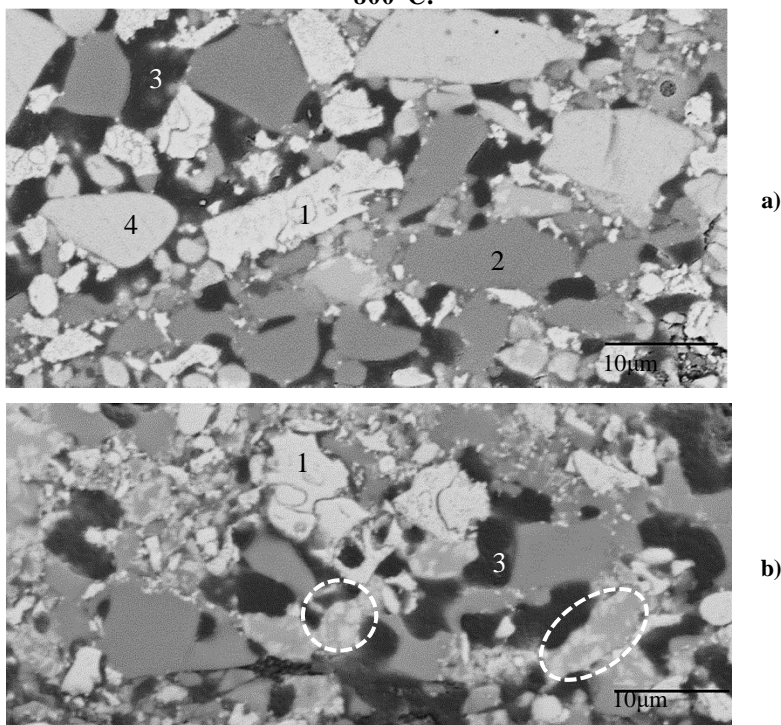
Porém, visualmente o revestimento aparenta estar aderido na superfície do aço sinterizado (setas) e preenchendo a porosidade presente nela (círculos pontilhados). A fase mais clara nos revestimentos é a partícula de zircônia e será melhor discutida na seção 4.2.3. Na microestrutura do revestimento pirolisado em 800°C (c), é possível notar a presença de uma trinca na direção longitudinal (seta clara) gerada na preparação metalográfica. Estudos realizados por (SCHÜTZ et al., 2012), mostram que estes revestimentos falham primeiramente devido a propagação de trincas internas (falhas coesivas) que ocorrem em regiões onde à presença de bolhas e posteriormente na interface devido falhas adesivas.

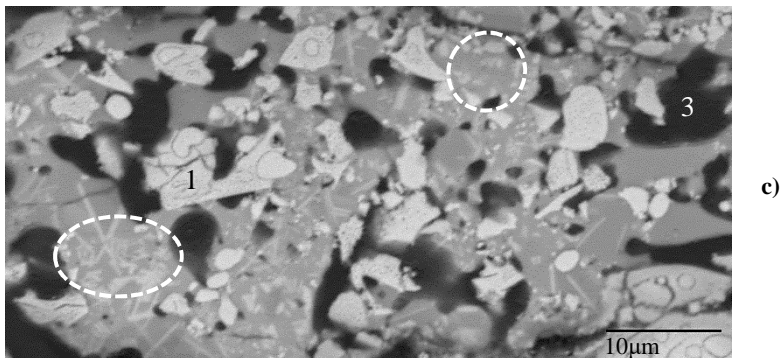
Medidas de espessura por microscopia óptica realizadas em amostras aleatórias (3 amostras), apresentaram um valor médio de $45,57 \pm 10,33 \mu\text{m}$ com um coeficiente de variação de 22%. Embora o valor médio da espessura caracterizado pelo método magnético tenha indicado valor médio diferente ($34,84 \pm 7,33 \mu\text{m}$ e $cv=20\%$), ambos atendem a espessura desejada e são coerentes com a faixa de espessura que o processo de spray é capaz de fornecer com os parâmetros utilizados.

4.2.3. Microscopia eletrônica de varredura da secção transversal

Na Figura 52, são apresentadas as micrografias dos revestimentos pirolisados em 700, 750 e 800°C. Na imagem 52(a) 4 fases são identificadas, duas fases claras (1 e 4) e duas escuras (2 e 3). Quando comparadas as micrografias a e b, pode ser observado que no revestimento pirolisado em 750°C (b) não é possível identificar a fase clara indicada pelo número 4, porém ela aparenta estar se misturando com a fase de coloração cinza 2, nas regiões indicadas pelos círculos. Já no revestimento pirolisado em 800°C, é possível identificar as fases 1 e 3, além da fase indicada pelo círculo, que nesta temperatura apareceu em maior quantidade.

Figura 52 - Micrografia da secção transversal, adquirida com sinal BSE, dos revestimentos pirolisados em a) 700°C, b) 750°C e c) 800°C.

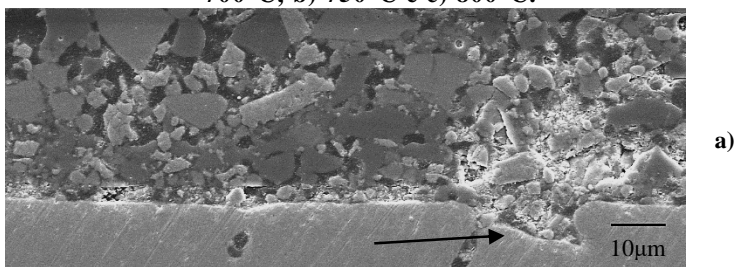


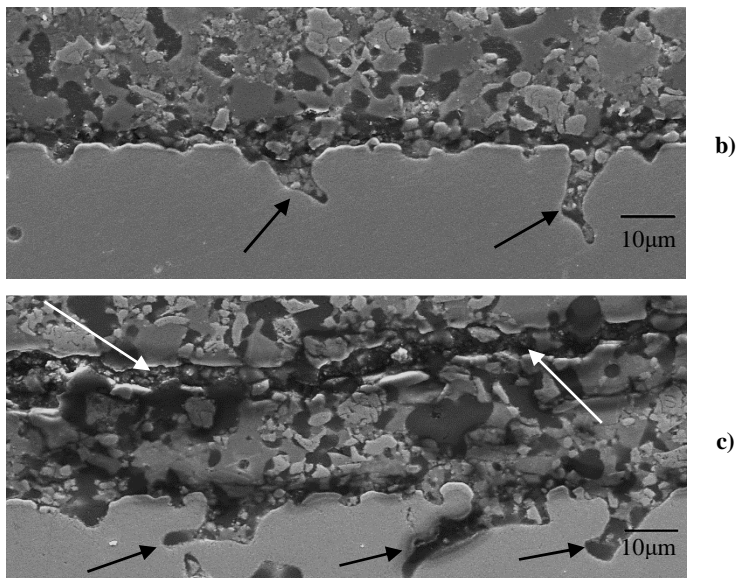


Fonte: Autoria própria

Na Figura 53, são apresentadas micrografias evidenciando a interface entre o revestimento e substrato sinterizado. Nelas, é possível observar que o revestimento aparenta estar aderido na superfície do substrato sinterizado e preenchendo a porosidade (indicado por setas escuras). Na micrografia (c), do revestimento pirolisado em 800°C, é indicado novamente (seta clara) uma trinca longitudinal devido falhas coesivas que são típicas de revestimentos cerâmicos com cargas de vidro (SCHÜTZ et al., 2012).

Figura 53 - Micrografia da secção transversal, adquirida com sinal SE, evidenciando a interface dos revestimentos pirolisados em a) 700°C, b) 750°C e c) 800°C.





Fonte: Autorial própria

4.2.4. Análise química da secção transversal

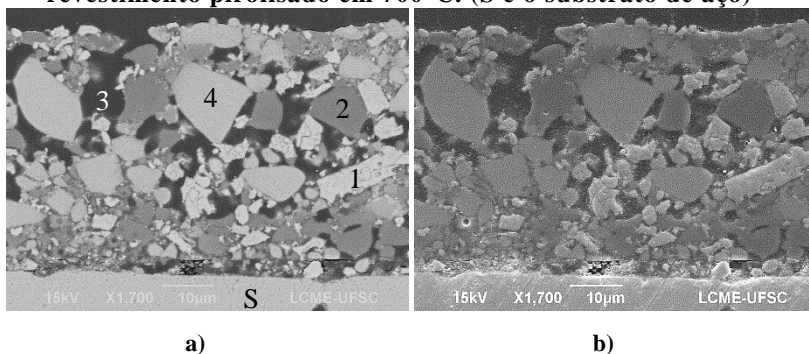
A composição química das fases identificadas na microestrutura do revestimento, foi caracterizada por meio de análises pontuais e de mapeamento de átomos.

4.2.4.1. Amostras pirolisadas em 700°C

Os pontos onde foram realizadas as análises químicas são indicados na Figura 54 e as porcentagens em massa dos elementos detectados, apresentados na Tabela 19. A fase de cor clara indicada pelo número 1, é a partícula de zircônia adicionada como carga no revestimento, que não reagiu quimicamente com o revestimento, aço e atmosfera nesta temperatura. A presença de átomos de cálcio, potássio, sódio e zinco, além de silício e bário identificadas no ponto 2, confirmam que esta fase é a partícula original do vidro boro silicato (8470), que possui aproximadamente 1% Ca, 3% K, 7% Na e 7,5% Zn em sua composição química (Tabela 6).

A área escura indicada pelo número 3 na Figura 54, são poros preenchidos com resina durante embutimento para preparação metalográfica. Estes locais apresentaram alta contagem de carbono além de cloro residual, ambos oriundos da resina utilizada que contém Epícloridrina (C_3H_5ClO)³. O ponto 4 apresentou elevada quantidade de bário, além de silício e magnésio residual, compatíveis com a composição do vidro G018 mostrado na Tabela 6.

Figura 54 - Micrografia obtida com sinal BSE (a) e SE (b) do revestimento pirolisado em 700°C. (S é o substrato de aço)



Fonte: Autoria própria

Tabela 19 - Análise química das fases identificadas na secção transversal do revestimento pirolisado em 700°C.

	Ponto (% em massa)			
Átomo	1	2	3	4
C	20,11	18,92	83,94	11,65
N	5,85			
O	11,76	20,37	13,57	14,76
Na		8,10		
Mg				1,74
Al		1,18		0,98
Si	2,42	23,55		15,56
Cl			2,49	
K		1,47		
Ca		1,09		
Fe				
Zn		9,35		

³ <http://sites.ffclrp.usp.br/cipa/fispq/Epícloridrina.pdf>

Zr	59,86	
Ba	15,97	55,31

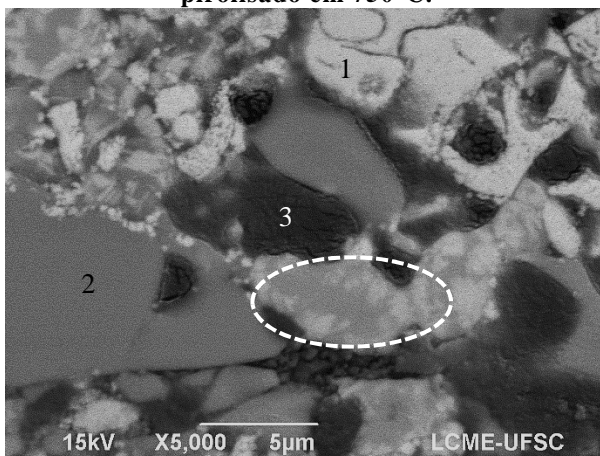
Fonte: Autorial própria

O substrato de aço sinterizado (S) mostrou a presença de ferro, níquel e molibdênio, indicando que não houve difusão dos elementos do revestimento para o substrato nesta temperatura de pirólise.

4.2.4.2. Amostras pirolisadas em 750°C

Nesta temperatura de pirólise, foram observadas as fases previamente caracterizadas como zircônia (1), vidro boro silicato (2) e poro preenchido com resina (3), além da mistura dos vidros boro e bário silicato, indicado pelo círculo na Figura 55. Conforme comentado anteriormente, nesta temperatura de tratamento térmico o vidro G018 começam a se misturar com o vidro 8470 e isto pode levar a formação de uma matriz contínua dos vidros, que irá compor 55% do volume do revestimento.

Figura 55 - Micrografia obtida com sinal BSE do revestimento pirolisado em 750°C.



Fonte: Autorial própria

As análises químicas das fases zircônia e poro, mostraram resultados similares aos obtidos para pirólise em 700°C e são apresentados Tabela 19. Porém, foram observadas alterações na

composição química do vidro boro silicato (2), que são apresentadas na Tabela 20. A principal alteração observada, é o aumento da porcentagem de magnésio no revestimento quando pirolisado em 750°C (Tabela 6, Mg = 0,01%), que não foi detectado no revestimento pirolisado em 700°C.

Tabela 20 - Alterações observadas na composição química do vidro boro silicato (8470) em diferentes temperaturas de pirólise.

Elemento	Na	Mg	Si	Zn	Ba
% massa 700°C	8,10	-	23,55	9,33	15,97
% massa 750°C	7,24	0,54	20,75	5,65	20,46

Fonte: autoria própria

A região de mistura dos vidros, apresentou composição química similar ao vidro G018, conforme apresentado na Tabela 21, porém com redução no teor de bário e presença de sódio, potássio e cálcio. Esta alteração na composição química, é um indicativo da ocorrência de um processo difusivo relacionado a mudança da viscosidade dos vidros ativada pelo aumento da temperatura.

Tabela 21 - Alterações observadas na composição química do vidro bário silicato no revestimento pirolisado em 700 e 750°C.

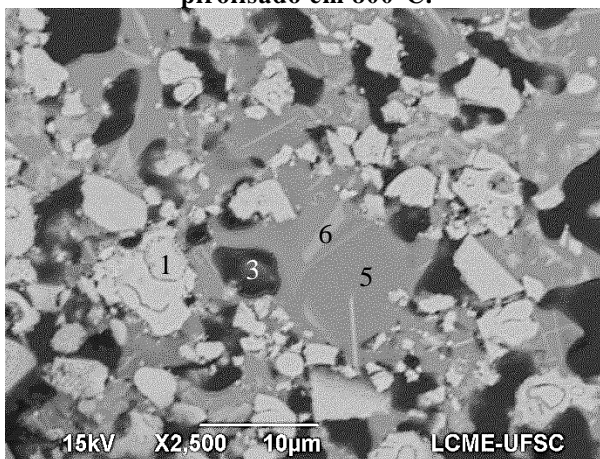
	G018 original	G018 700°C	Área Circulada 750°C
Porcentagem em massa			
Átomo			
C	-	11,65	9,28
O	-	14,76	27,71
Na	0,007	-	2,60
Mg	2,5	1,74	2,31
Al	1,3	0,98	1,29
Si	15	15,56	15,97
K	0,006	-	0,61
Ca	0,1	-	0,63
Ba	50	55,31	39,60

Fonte: Autoria própria

4.2.4.3. Amostras pirolisadas em 800°C

As fases zircônia, poro preenchido com resina e a mistura entre os vidros, foram novamente observadas⁴. As análises químicas das regiões de mistura (5 e 6), indicadas na Figura 56 e apresentadas na Tabela 22, comprovam a formação de uma nova fase oriunda da mistura dos vidros boro e bário silicato.

Figura 56 - Micrografia obtida com sinal BSE do revestimento pirolisado em 800°C.



Fonte: Autoria própria

Ao observar a Tabela 22, é possível verificar que o ponto 6, com coloração mais clara, apresenta uma maior quantidade de bário em relação ao ponto 5 e além disso, os elementos Na, Mg, Si, K e Ca, apresentam praticamente a mesma porcentagem em massa em ambos os pontos, indicando mistura e homogeneização entre os vidros.

Tabela 22 - Composição química dos vidros puros e da região de mistura (5 e 6) do revestimento pirolisado em 800°C.

	G018	8470	5	6
Porcentagem em massa				
Átomo				
C	-	-	8,84	8,44
O	-	-	34,84	29,53
Na	0,007	7	4,70	3,37
Mg	2,5	0,01	1,11	0,84

⁴ Verificar tabelas 22, 23 e 24 com composição química caracterizada das fases 1 e 3.

Al	1,3	1,7	0,99	0,75
Si	15	25	20,77	19,80
K	0,006	2,6	1,35	0,84
Ca	0,1	1,3	0,35	0,72
Ba	50	7,3	26,55	35,71

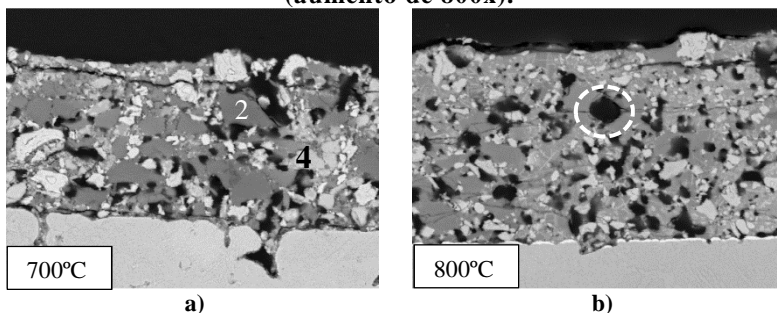
Fonte: Autoria própria

A maior porcentagem de bário no ponto 6, pode estar relacionada com o raio atômico deste elemento ($217,3 \text{ pm}^5$) (DEAN AURIE, 1992), que mesmo após tratamento térmico em 800°C durante uma hora, não homogeneizou completamente na mistura dos vidros.

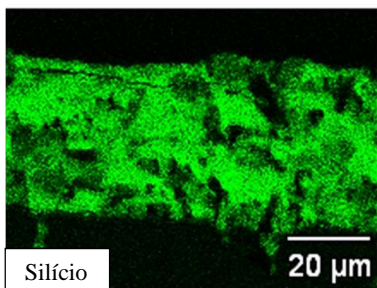
4.2.4.4. Revestimentos pirolisados em 700 e 800°C

Os principais elementos químicos, que constituem o substrato sinterizado (Fe) e as cargas do revestimento (Si, Zr, Na, Zn e Ba), foram mapeados com a técnica de aquisição *color mapping* em MEV e são apresentados na Figura 57.

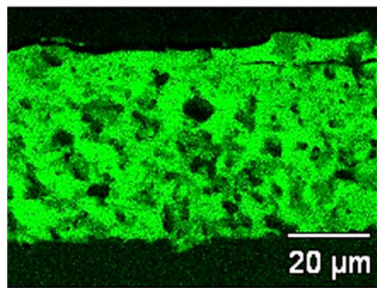
Figura 57 - Mapeamento de átomos por EDS dos revestimentos pirolisados em 700 e 800°C em micrografias obtida com sinal BSE (aumento de $800\times$).



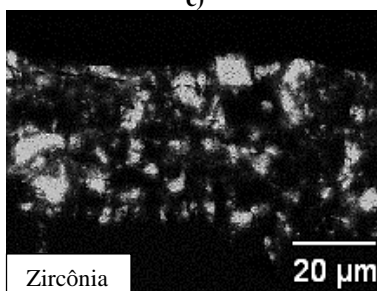
⁵ 1 picômetro (pm) = 10^{-12} metro



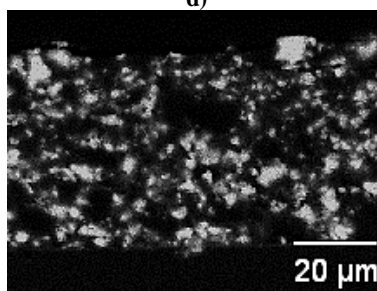
c)



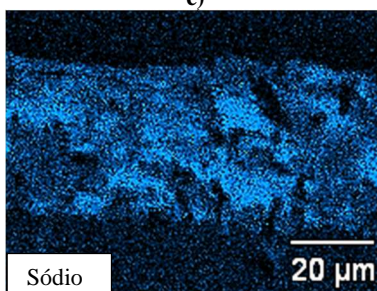
d)



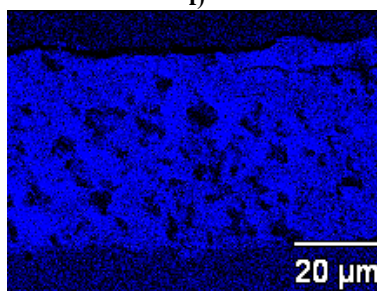
e)



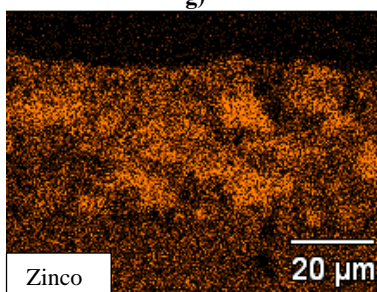
f)



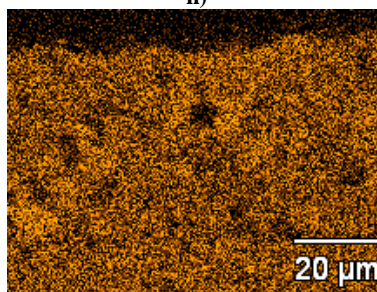
g)



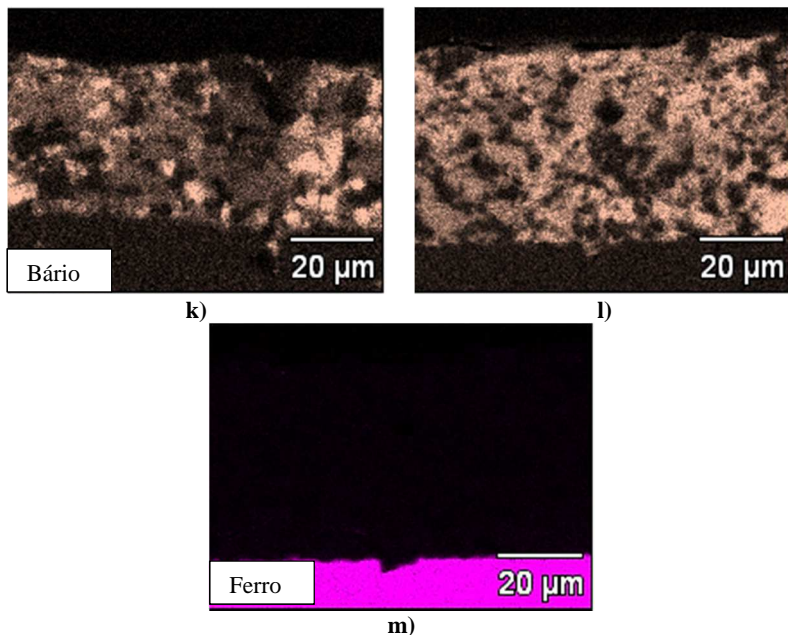
h)



i)



j)



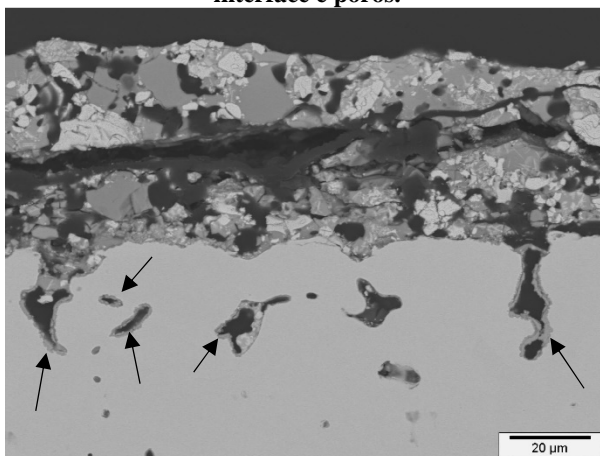
Fonte: Autoria própria

A análise qualitativa dos elementos mapeados nas micrografias, mostrou melhor homogeneização química quando pirolisado em 800°C, com exceção da zircônia que não reagiu com os elementos presentes no revestimento (imagens (e) e (f)). Os átomos de ferro foram mapeados somente no substrato de aço nas temperaturas de pirolise estudadas, como pode ser observado na micrografia do revestimento pirolisado em 800°C na Figura 57(m). Um aspecto importante é a presença de porosidade residual no revestimento mesmo após pirólise em 800°C, porém, nesta temperatura ela se encontra arredondada (região circulada Figura 57b) devido a formação de fase líquida ou viscosa e dos fenômenos termodinâmicos durante tratamento térmico (THÜMLER; OBERACKER, 1993)(GERMAN, 1985).

A partir das micrografias e análises químicas realizadas, não foi verificado difusão atômica entre o aço e o revestimento nas temperaturas estudadas. Entretanto, em algumas regiões da interface entre o aço e o revestimento e em alguns poros próximos a superfície, foi observada uma possível reação de oxidação, como pode ser observado na Figura 58. Levando em consideração que as reações de oxidação são favorecidas em maiores temperaturas, pois geralmente são reações exotérmicas ($\Delta H < 0$),

é possível que átomos de oxigênio, das cargas de óxido utilizadas (zircônia e vidro), tenham sido transferidos para o substrato de aço e precipitado como óxido de ferro nos locais onde a energia livre é maior (defeitos e poros).

Figura 58 – Micrografia da seção transversal obtida em MEV, com sinal BSE, da amostra pirolisada em 750°C com possível formação de óxidos na interface e poros.



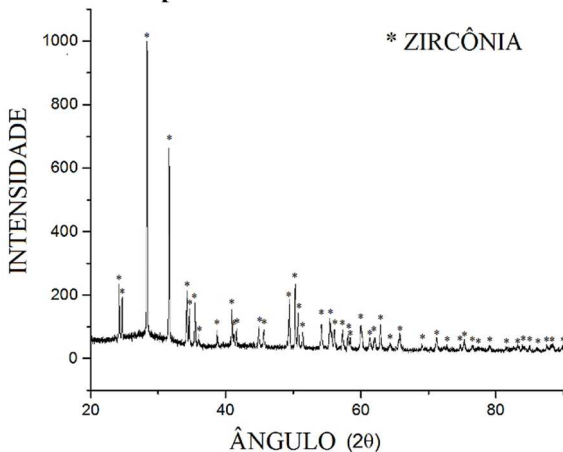
Fonte: Autoria própria

Esta possível reação de oxidação foi observada principalmente nas amostras pirolisadas em 750 e 800°C e somente em algumas regiões da seção transversal. Por se tratar de uma reação isolada em algumas regiões da amostra, o produto desta reação não foi caracterizado neste trabalho e deve ser levado em consideração nos estudos futuros.

4.2.4.5. Caracterização por Raios-X

A análise por raios-X nos revestimentos pirolisados nas três temperaturas acima citadas, identificaram apenas a zircônia como fase cristalina presente, semelhante resultado foi obtido por (GÜNTNER et al., 2011), conforme apresentado na Figura 59 do revestimento pirolisado em 800°C.

Figura 59 - Difratoograma de raio-X da amostra revestida e pirolisada em 800°C.



Fonte: Autoria própria

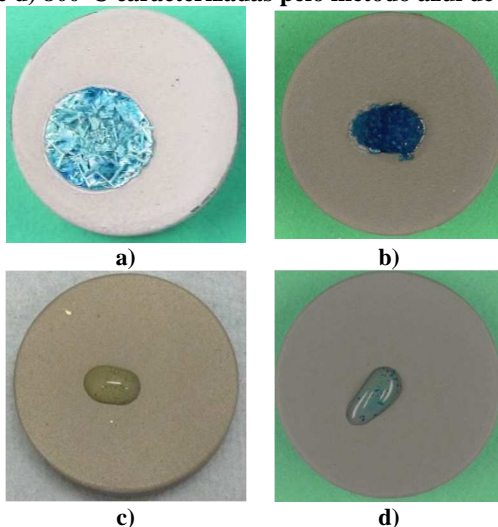
Não foi possível detectar a rede cerâmica amorfa de $\text{Si}_x\text{C}_y\text{N}_z$, com as técnicas de caracterização utilizadas, entretanto, em algumas análises químicas pontuais (Tabelas 19, 21 e 22) foram detectados os elementos carbono e nitrogênio presentes na composição química original do precursor polimérico.

4.2.5. Propriedade de barreira

4.2.5.1. Técnica azul de Prússia

Na Figura 60, são mostradas as imagens da superfície das amostras logo após ataque com ácido e reagente, quando houve o contato do reagente com íons de ferro, a gota adquiriu coloração azul e o resultado foi considerado positivo. Os resultados do ensaio azul de Prússia, para as amostras pirolisadas em diferentes temperaturas, são apresentados na Tabela 23. A coluna Amostras, indica o número de amostras que apresentou resultado positivos ou negativo.

Figura 60 - Amostras revestidas e pirolisadas em a) 700°C, b) 750°C, c) 770°C e d) 800°C caracterizadas pelo método azul de Prússia.



Fonte: Autoria própria

As amostras pirolisadas em 700 e 750°C, apresentaram coloração azul imediatamente após aplicação do reagente na superfície. Nesta temperatura, somente o vidro 8470 apresenta viscosidade capaz de selar ($T_s = 680^\circ\text{C}$) a porosidade do revestimento, enquanto o vidro G018 se encontra no estado sólido e permite que ácido e reagente, permeiem o revestimento através da porosidade aberta e entre as partículas sólidas até o substrato de aço.

Tabela 23 - Resultados do ensaio azul de Prússia.

Temperatura	Positivo	Amostras	Negativo	Amostras
700	Sim	3 de 3	-	0 de 3
750	Sim	6 de 7	Sim	1 de 7
770	Sim	1 de 4	Sim	3 de 4
800	Sim	1 de 7	Sim	6 de 7

Fonte: Autoria própria

O aumento da temperatura de pirólise, para um valor igual e acima (770 e 800°C) da temperatura de amolecimento do vidro bário silicato, modificou a viscosidade dos vidros gerando um efeito de selagem e impedindo o contato do reagente com o substrato. A partir destes

resultados preliminares, foi optado por realizar o ensaio de oxidação acelerado em forno em revestimentos pirolisados em 770 e 800°C.

4.2.5.2. Ensaio de Oxidação Acelerado

Foram produzidas um total de 30 amostras totalmente revestidas, como explicado no procedimento experimental. Porém, devido a capacidade de carga do forno para ensaio de oxidação as amostras foram divididas em 3 lotes, conforme Tabela 24. Após a pirólise, cinco amostras apresentaram defeitos oriundos do processo de spray e não puderam ser utilizadas.

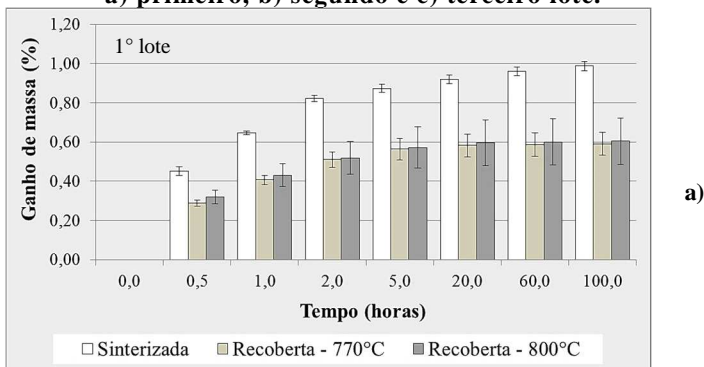
Tabela 24 - Lotes de peças utilizadas para ensaio de oxidação acelerada em forno.

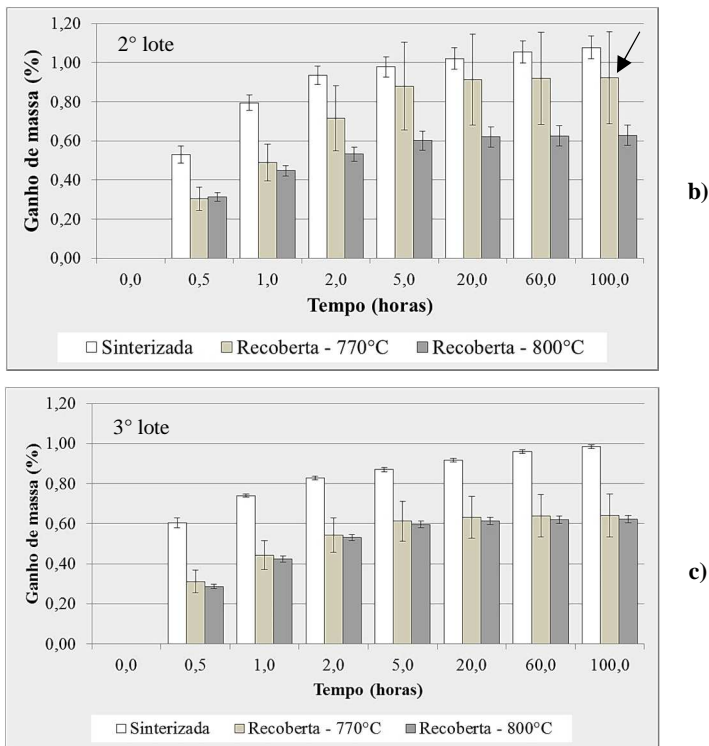
Lote	Sinterizada	Recoberta 770°C	Recoberta 800°C
1	3	3	3
2	3	6	6
3	3	3	4
Total	9	12	13

Fonte: Autoria própria

Na Figura 61 são apresentados os gráficos em barra da cinética de oxidação dos três lotes realizados. Neles estão plotadas as porcentagens média de massa adquirida (%) no eixo vertical e tempo de ensaio (horas) no eixo horizontal.

Figura 61 - Ganho de massa das amostras sinterizadas sem revestimento e amostras revestidas/pirolisadas em 770 e 800°C do a) primeiro, b) segundo e c) terceiro lote.





Fonte: Autoria própria

A partir da análise dos gráficos verifica-se que as amostras revestidas apresentaram um ganho de massa similar, com exceção das amostras pirolisadas em 770°C no segundo lote(b), porém todas elas com ganho de massa menor que do aço sinterizado. As amostras sinterizadas apresentaram um ganho de massa médio similar e com baixo coeficiente de variação nos três lotes, como pode ser observado na Tabela 25.

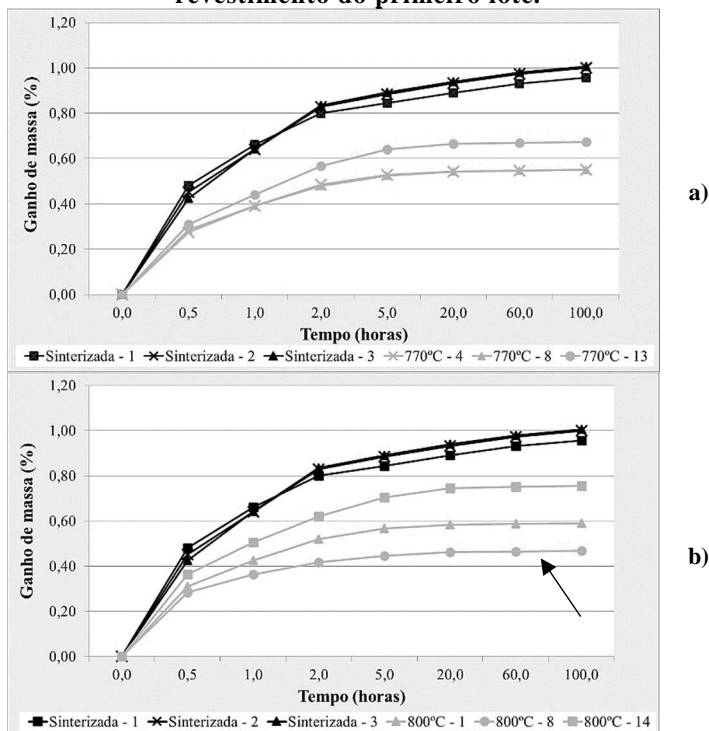
Tabela 25 – Ganho de massa médio dos aços sinterizadas nos três lotes.

Aço	Média (%)	Desvpad (%)	cv(%)
1º lote	0,99	0,02	2%
2º lote	1,08	0,06	5%
3º lote	0,98	0,01	1%

Fonte: Autoria própria

As amostras recobertas e pirolisadas em 770°C e 800°C no primeiro lote apresentaram um ganho de $0,59\pm 0,06\%$ ($cv=10\%$) e $0,60\pm 0,12\%$ ($cv=20\%$) em massa respectivamente. Neste primeiro lote, as amostras pirolisadas em 770°C apresentaram menor desvio padrão e coeficiente de variação, embora o menor ganho de massa tenha sido da amostra 8 pirolisada em 800°C, indicado na Figura 62(b)

Figura 62 - Ganho de massa das amostras revestidas e pirolisadas em a) 770 e b) 800°C comparadas com amostras sinterizadas sem revestimento do primeiro lote.

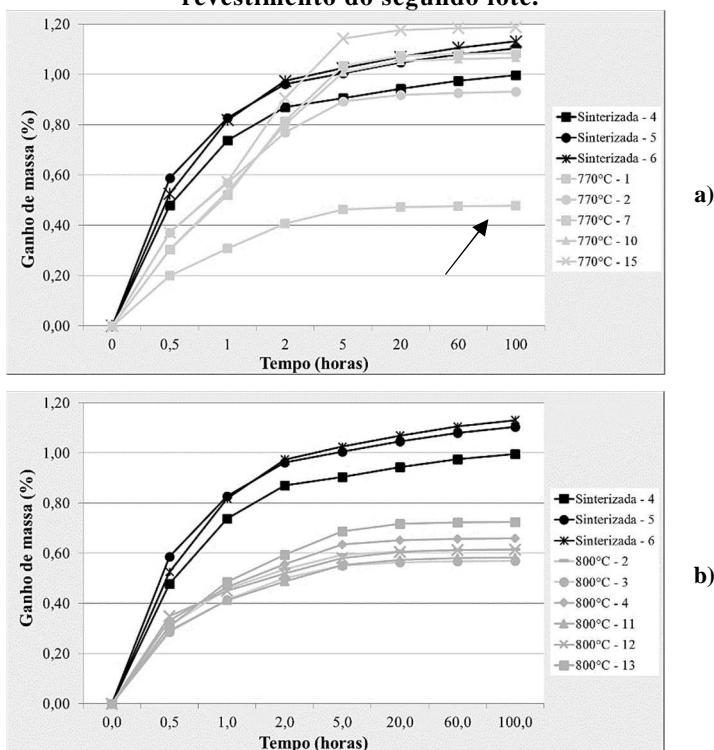


Fonte: Autoria própria

No segundo lote de amostras oxidadas, as amostras revestidas e pirolisadas em 800°C mostraram um resultado similar ao do primeiro lote, apresentando um ganho mássico médio de $0,63\pm 0,05\%$ ($cv=8\%$), porém com menor variação em relação ao primeiro. Já os revestimentos pirolisados em 770°C apresentaram um ganho de massa médio de $0,93\pm 0,24\%$ ($cv=26\%$), que é similar as amostras sinterizadas (Tabela

25), e com uma variação maior que no primeiro lote. Embora o segundo lote tenha indicado menor estabilidade (maior variação) do revestimento pirolisado em 770°C, a amostra 7 apresentou o menor ganho de massa, como pode ser observado na Figura 63(a).

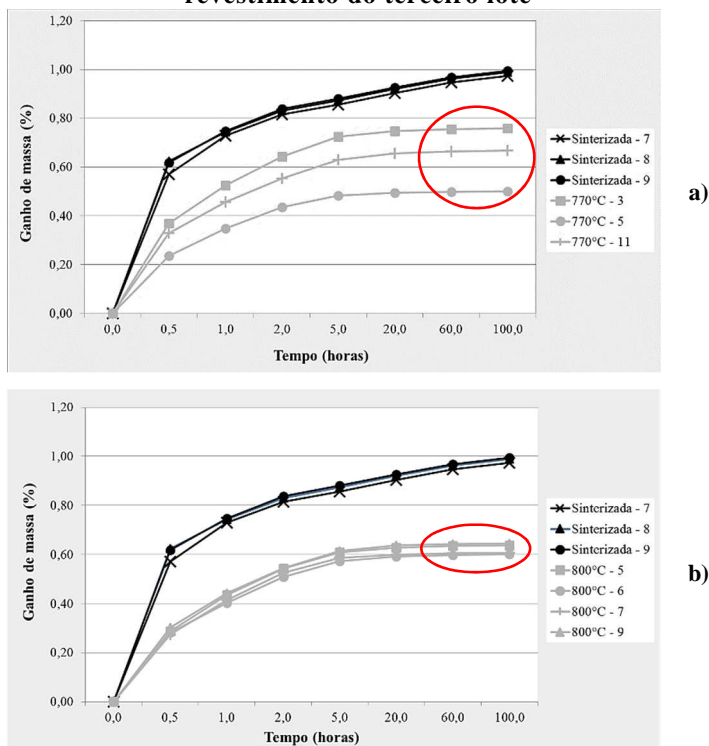
Figura 63 - Ganho de massa das amostras revestidas e pirolisadas em a) 770 e b) 800°C comparadas com amostras sintereizadas sem revestimento do segundo lote.



Fonte: Autoria própria

No terceiro lote as amostras revestidas e pirolisadas em 770 e 800°C apresentaram um ganho mássico médio de $0,64 \pm 0,11\%$ ($cv=17\%$) e $0,62 \pm 0,02\%$ ($cv=3\%$) respectivamente. Apesar do ganho de massa dos revestimentos que foram pirolisados em 770 e 800°C serem similares, novamente o revestimento processado na temperatura de 800°C apresentou um menor desvio padrão e coeficiente de variação, como pode ser observado no gráfico da Figura 64.

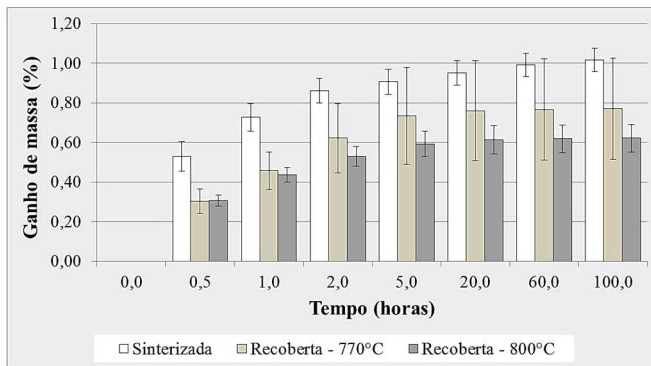
Figura 64 - Ganho de massa das amostras revestidas e pirolisadas em a) 770 e b) 800°C comparadas com amostras sinterizadas sem revestimento do terceiro lote



Fonte: Autoria própria

O ganho de massa médio dos três lotes, apresentado na Figura 65, evidencia que as amostras pirolisadas em 800°C apresentam menor ganho de massa e desvio padrão em relação as amostras sinterizadas sem revestimento e amostras revestidas e pirolisadas em 770°C. As amostras sinterizadas ganharam em média 13,1mg/cm² de massa, enquanto as amostras recobertas e pirolisadas em 770 e 800°C ganharam em média 9,46mg/cm² e 8mg/cm² de massa respectivamente.

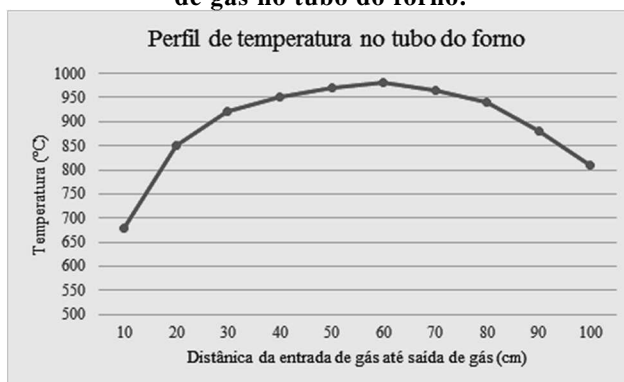
Figura 65 - Ganho de massa médio e desvio padrão das amostras em ensaio de oxidação acelerado dos lotes 1, 2 e 3.



Fonte: Autoria própria

A maior dispersão de dados, do revestimento pirolisado em 770°C, pode ser explicada devido ao gradiente de temperatura existente ao longo do tubo no forno, apresentado na Figura 66. Neste gráfico, em temperatura de tratamento térmico próximas a 1000°C, existe uma variação de até 30°C do centro do tubo até aproximadamente 20 cm em ambos os lados do tubo (distância máxima utilizada para posicionamento das amostras durante a pirolíse).

Figura 66 - Perfil de temperatura medido entre a entrada e saída de gás no tubo do forno.



Fonte: Adaptado de (IMA – Institut für Materialforschung – Instituto de pesquisa de materiais da Universidade de Bayreuth – Alemanha).

Levando em consideração a variação de temperatura em relação a programada, é possível que as amostras posicionadas a direita ou a

esquerda do centro do tubo, não tenham atingido temperatura suficiente para amolecer o vidro G018 ($T_a=770^\circ\text{C}$) e assim selar de forma eficiente a porosidade. Por outro lado, quando a pirólise é realizada em 800°C , a temperatura de amolecimento é alcançada nas amostras posicionadas até 20cm distantes do centro do forno.

Análise estatística

O coeficiente de variação das amostras revestidas e pirolisadas em 800°C ($cv=11\%$) e sem revestimento ($cv=6\%$), indicam valores médios homogêneos, com baixa dispersão e representativos. Já o coeficiente de variação de 33% das amostras revestidas e pirolisadas em 770°C , revela uma amostra com variação alta, heterogênea em que a média não pode ser considerada representativa. Embora tenha apresentando variação alta, a média de ganho mássico é menor que das amostras sem revestimento.

Os testes de hipótese (teste T) realizados com 95% de significância, mostraram que o ganho de massa médio das amostras revestidas é diferente das amostras sem revestimento e, portanto, pode-se afirmar que o revestimento protegeu o aço e reduziu o ganho de massa, mesmo após 100 horas oxidando em 450°C . Já o teste comparando a média das amostras revestidas e pirolisadas em 770 e 800°C , mostrou que não há diferença entre os ganhos de massa e não permite concluir qual temperatura de pirólise é mais adequada para proteger o aço, pois as médias são estatisticamente iguais.

Por fim, analisando em conjunto os testes de hipóteses e os coeficientes de variação, pode-se afirmar que o revestimento pirolisado em 800°C possui melhor capacidade de proteger o aço sinterizado do ataque de agentes oxidantes, pois ele apresenta menor dispersão de dados quando comparado ao revestimento pirolisado em 770°C . Entretanto, não é possível afirmar se o ganho de massa observado nas amostras revestidas é oriundo da oxidação do metal ou do revestimento durante o ensaio.

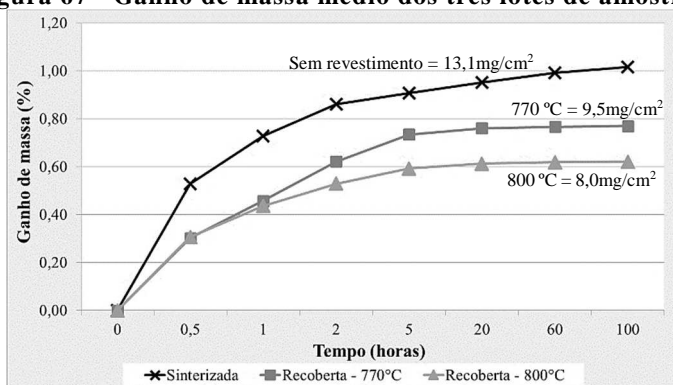
4.2.5.3. Cinética de Oxidação

Na Figura 67, pode-se perceber que já nas primeiras horas de ensaio, as amostras recobertas apresentam menor ganho de massa em relação as não revestidas. Além disso, após a quinta hora de ensaio as amostras recobertas tendem a estabilizar o ganho de massa, enquanto as amostras sinterizadas continuam oxidando até o término do ensaio.

O ganho de massa das amostras revestidas pode estar relacionado com reações químicas entre o revestimento e/ou aço, com os gases da

atmosfera. Durante o ensaio de oxidação, os gases presentes na atmosfera reagiram com o compósito (aço e revestimento) até equilíbrio termodinâmico e na medida que o potencial químico foi reduzindo, a camada de óxido deixou de crescer devido a barreira gerada pelo revestimento.

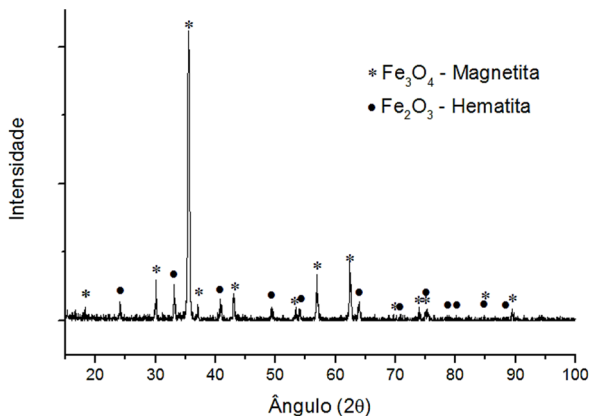
Figura 67 - Ganho de massa médio dos três lotes de amostras.



Fonte: Autoria própria

A análise de raios-X indicou que os óxidos formados na superfície do aço sinterizado sem revestimento, na temperatura de 450°C, são Fe₃O₄ e Fe₂O₃ como pode ser observado no difratograma de raios-X da Figura 68. Portanto, é possível afirmar que o comportamento cinético de oxidação das amostras sinterizadas não revestidas é parabólico, no qual a taxa de oxidação é controlada por processos difusivos. Resultado esperado, pois o óxido Fe₃O₄ formado durante ensaio de oxidação, tende a um comportamento parabólico. Geralmente em temperaturas de até 500°C, ocorre primeiramente a formação de Fe₂O₃ na interface metal/gás e posteriormente precipitação de Fe₃O₄ na interface metal/óxido (GENTIL, 2007) (BERTRAND et al., 2010) (CHANG; WEI, 1989), (TRINDADE et al., 2005), (ABULUWEFA, 2012).

Figura 68 - Difratograma de raios-X da amostra sinterizada e oxidada.



Fonte: Autoria própria

Não é possível afirmar qual lei cinética o aço revestido obedece, entretanto, o revestimento aparentemente gera um efeito similar ao dos óxidos passivadores como a alumina (Al₂O₃), que obedece a lei logarítmica de oxidação (GENTIL, 2007).

Todas as amostras recobertas e oxidadas em forno, não apresentaram deplacagem durante as 100 horas de ensaio, mesmo após serem retiradas do forno e resfriadas até temperatura ambiente por sete vezes para pesagem. Este é um indicativo de resistência ao choque térmico e da adesão do revestimento na superfície do aço sinterizado, que não foram caracterizadas neste trabalho. A propriedade de barreira do revestimento observada neste trabalho está de acordo com os resultados apresentados por (GÜNTNER et al., 2011) na proteção de aços contra a oxidação em temperaturas médias, porém sem a presença da intercamada de PHPS utilizada pelo autor.

5. CONCLUSÃO

A aplicação de suspensões contendo polímeros precursores de cerâmicas (PDCs) e cargas passivas (zircônia e vidro), via processo de spray e posterior tratamento térmico de pirólise, mostrou-se um rota de processamento alternativa para obtenção de revestimentos cerâmicos em aços produzidos por metalurgia do pó.

São necessárias adequações na composição química do aço sinterizado para evitar as mudanças microestruturais observadas após pirólise do revestimento. Levando em consideração que a formação do composto observado na interface (Figura 58), ocorreu principalmente nos revestimentos pirolisados em 750 e 800°C, conclui-se que para um aço sinterizado 95,9% ferro, 1,5% molibdênio, 2% níquel e 0,6% C as cargas de vidro precisam possuir ponto de selagem mais baixo para reduzir a temperatura de pirólise.

Devido o volume de carga no revestimento compósito ser maior que o de polímero precursor, conclui-se que polímero foi utilizado como ligante para as cargas e provavelmente encontra-se distribuído nas interfaces originais destas. Por se tratar de uma cerâmica amorfa, com elementos de baixo peso molecular (N e C) em sua composição química e que estão finamente dispersos entre partículas de vidro boro e bário silicato, não foi possível identificar com as técnicas de caracterização utilizadas, a rede cerâmica amorfa de SiCN oriunda do polímero precursor.

Considerando que o principal mecanismo de adesão de revestimento vítreos é por ancoragem mecânica (RICHMOND et al., 1953)(B. WACHTMAN; A. HABER, 1993) (SHIEU et al., 1999), que as micrografias obtidas em MEV e M.O mostram o revestimento preenchendo a porosidade e que não foi observada a difusão de átomos entre revestimento e aço, conclui-se que a adesão entre os materiais ocorreu devido ancoragem na porosidade do aços sinterizado.

Levando em consideração que o revestimento e substrato precisam apresentar estabilidade de fases para evitar variações volumétricas durante o tratamento térmico e resfriamento, conclui-se que a deplacagem e formação de poros observada nas pirólises acima de 800°C, pode estar relacionada a dois fatores: 1) a viscosidade do vidro boro silicato que nesta temperatura se encontra 120°C acima de T_s ; 2) transformação de fase α - γ do aço entre 679 e 775°C, observado em ensaio de sinterização em dilatômetro da amostra sinterizada, que ocorre durante tratamento térmico de pirólise.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para melhor caracterizar e compreender a utilização de revestimentos cerâmicos a base de PDC em aços sinterizados é proposto:

- 1) Caracterizar a adesividade entre o aço e o revestimento PDC e analisar a influência da porosidade do substrato no ancoramento mecânico;
- 2) Utilizar somente um vidro (boro ou bário silicato) na composição química do revestimento para pirólises tanto em menores como maiores temperaturas;
- 3) Realizar um estudo com foco na caracterização da possível reação de oxidação observada em algumas imagens de MEV e MO durante a pirólise.
- 4) Caracterizar o aço a interface e o revestimento após oxidação em forno e estudar se o ganho de massa observado é oriundo da oxidação do metal com a atmosfera ou se devido reações entre o revestimento e a atmosfera do forno;
- 5) Caracterizar o comportamento eletroquímico do revestimento na presença de diferentes eletrólitos;

7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- ABBASCHIAN, R.; ABBASCHIAN, L.; REED-HILL, R. E. **Physical Metallurgy Principles**. Fourth ed. [s.l.] CENGAGE Learning, 2009.
- ABULUWEFA, H. T. **Kinetics of High Temperature Oxidation of High Carbon Steels in Multi-component Gases Approximating Industrial Steel Reheat Furnace Atmospheres** Hong Kong: 2012
- ALZATI, L.; BERGMARK, A. **Diffusion alloyed powders with high fatigue performance in the as-sintered state** Powder Metallurgy World Congress & Exhibition - Euro PM. **Anais...**Vienna: 2004
- ASM. **ASM Handbook Surface Engineering Vol. 5**. [s.l.: s.n.].
- ASM VOL 3. **Alloy Phase Diagrams**. [s.l.] ASM International, 2004.
- ASTM B499-09. **Standard Test Method for Measurement of Coating Thicknesses by the Magnetic Method : Nonmagnetic Coatings on Magnetic Basis Metals**. [s.l.: s.n.].
- B. WACHTMAN, J.; A. HABER, R. **Ceramic Films and Coatings**. Reprinted ed. New Jersey: Noyes Publications, 1993. v. 1
- BADWAL, S. Zirconia-based solid electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity. **Solid State Ionics**, v. 52, n. 1–3, p. 23–32, 1992.
- BARROSO, G. S.; KRENKEL, W.; MOTZ, G. Low thermal conductivity coating system for application up to 1000°C by simple PDC processing with active and passive fillers. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 12, p. 3339–3348, 2015.
- BARSOUM, M. W. **Fundamentals Of Ceramics**. [s.l.: s.n.].
- BELL, T. Current status report SURFACE ENGINEERING : PAST , PRESENT , AND FUTURE. **Surface Engineering**, v. 6, n. 1, p. 31–40, 1990.
- BERGMAN, O.; BERGMARK, A. **Influence of microstructure on the**

fatigue performance of PM Steels Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials. **Anais...**Las Vegas: 2003

BERNARDO, E. et al. Effect of time and furnace atmosphere on the sintering of glasses from dismantled cathode ray tubes. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 2–3, p. 1637–1643, 2007.

BERTRAND, N. et al. Iron Oxidation at Low Temperature (260–500 °C) in Air and the Effect of Water Vapor. **Oxidation of Metals**, v. 73, n. 1–2, p. 139–162, 1 fev. 2010.

BINDER, R. **Influência do processo de ferrooxidação nas propriedades de ferro sinterizado**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 1996.

BIRKS, N.; MEIER, G. H.; PETTIT, F. S. **Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals**. [s.l.: s.n.].

BLUNT, L.; JIANG, X. **Advanced Techniques for Assessment Surface Topography. Development of Basis for 3D Surface Textures Standards “SURFSTAND”**. [s.l.] Kogan Page Limited, 2003.

BRANDES, E. A.; BROOK, G. B. **Smithells Metals Reference Book**. Seventh ed. [s.l.] Butterworth-Heinemann, 1992.

BROWN, C. E. **Applied Multivariate Statistics in Geohydrology and Related Sciences**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998.

BUNSHAH, R. F. **Handbook of deposition technologies for films and coatings**. Second ed. New Jersey: Noyes Publications, 1994.

BUSER, H. J. et al. The crystal structure of Prussian Blue: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. **Inorganic Chemistry**, v. 16, n. 11, p. 2704–2710, nov. 1977.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials**. 2. ed. New York, NY: Springer New York, 2013.

CHANG, Y.-N.; WEI, F.-I. Review High temperature oxidation of low alloy steels. **Journal of Materials Science**, v. 24, p. 14–22, 1989.

CHAWLA, N. et al. Effect of Density on the Microstructure and Mechanical

- Behavior of Powder Metallurgy Fe-Mo-Ni Steels. **Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials**, v. 6, p. 7–257, 2003.
- CHAWLA, N.; DENG, X. Microstructure and mechanical behavior of porous sintered steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 390, n. 1–2, p. 98–112, 2005.
- COLOMBO, P. et al. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, p. 1805–1837, 7 jun. 2010.
- DANNINGER, H.; GIERL-MAYER, C. Advanced powder metallurgy steel alloys. In: **Advances in Powder Metallurgy**. [s.l.] Elsevier, 2013. p. 149–201.
- DATTA, S.; DAS, S. A new high temperature resistant glass-ceramic coating for gas turbine engine components. **Bulletin of Materials Science**, v. 28, n. 7, p. 689–696, dez. 2005.
- DAVIDSON, J. A. **Zirconium Oxide Coated Prosthesis for Wear and Corrosion Resistance** US Patent 5,037,438, 1991.
- DEAN AURIE, J. **Langes Handbook of chemistry**. 14. ed. [s.l.] McGraw-Hill, Inc, 1992.
- DUNBAR, K. R.; HEINTZ, R. A. Chemistry of Transition Metal Cyanide Compounds: Modern Perspectives. In: KARLIM, K. D. (Ed.). . Noboken, NJ: John Wiley & Sons Ltd, 1996. p. 283–391.
- F. SMITH, W. **Structure and properties of engineering alloys**. Segunda ed ed. [s.l.] McGraw-Hill, Inc, 1993.
- FALCO, J. G. **Estatística Aplicada**. Cuiabá: EdUFMT, 2008.
- FLORES, O. et al. Selective cross-linking of oligosilazanes to tailored melttable polysilazanes for the processing of ceramic SiCN fibres. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 48, p. 15406–15415, 2013.
- GADELMAWLA, E. S. et al. Roughness parameters. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 123, n. 1, p. 133–145, abr. 2002.

GALUSEK, D.; SEDLÁČEK, J.; RIEDEL, R. Al₂O₃-SiC composites prepared by warm pressing and sintering of an organosilicon polymer-coated alumina powder. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 6, p. 2385–2392, 2007.

GENTIL, V. **Corrosão**. 5.ed ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2007.

GERMAN, R. M. **Liquid Phase Sintering**. Boston, MA: Springer US, 1985.

GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy of iron and Steel**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1998.

GOERKE, O. et al. Ceramic coatings processed by spraying of siloxane precursors (polymer-spraying). **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 7, p. 2141–2147, 2004.

GRAHAM, A. H. et al. **The effect of nickel content, sintering temperature and density on the properties of warm compacted 0.85wt% molybdenum prealloy** International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials. **Anais...**1997

GREIL, P. Active-Filler-Controlled Pyrolysis of Pre-ceramic Polymers. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, n. 4, p. 835–848, 1995.

GREIL, P. Advancements in polymer-filler derived ceramics. **Journal of the Korean Ceramic Society**, v. 49, n. 4, p. 279–286, 2012.

GÜNTNER, M. et al. Particle-Filled PHPS silazane-based coatings on steel. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 6, n. 3, p. 373–380, 2009a.

GÜNTNER, M. et al. Advanced coatings on the basis of Si(C)N precursors for protection of steel against oxidation. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 10, p. 2061–2068, jul. 2009b.

GÜNTNER, M. et al. High performance environmental barrier coatings, Part I: Passive filler loaded SiCN system for steel. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 15, p. 3003–3010, 2011.

- GÜNTNER, M. et al. Conversion behaviour and resulting mechanical properties of polysilazane-based coatings. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 9, p. 1883–1892, jul. 2012.
- HAUFFE, K. **Oxidation of Metals**. New York: Plenum Press, 1965. v. 53
- HAYS, G. F. Now is the time - Corrosion, Processes and Advanced Materials in Industry. **Advanced materials research**, v. 95, p. 1–2, 2010.
- HERRMANN, M.; SCHUBER, C. Silicon Nitride / Silicon Carbide Nanocomposite Materials: I, Fabrication and Mechanical Properties at Room Temperature. **Journal of American Ceramic Society**, v. 81, p. 1095–1108, 1998.
- HOGANAS. Höganäs Handbook for sintered components. In: **6 Metallography**. [s.l.] Höganäs, 1999. p. 270.
- HOWARD, R. G.; GRAHAM, A. H.; DAVALA, A. B. **Sinter Hardening P/M Steels** International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials. **Anais...Chigaco**: 1997
- J.R.DAVIS. **Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance**. [s.l.] ASM International, 2001.
- JOHN YOUNG, D. **High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals**. First ed. Amsterdam: Elsevier Ltd, 2008.
- KLEIN, A. N. et al. DC Plasma Technology Applied to Powder Metallurgy: an Overview. **Plasma Science and Technology**, v. 15, n. 1, p. 70–81, 2013.
- KONEGGER, T. et al. Bulk Ceramic Composites Derived from a Pre-ceramic Polysilazane with Alumina and Zirconia Fillers. **Advanced Engineering Materials**, v. 15, n. 5, p. 394–406, 2013.
- KRAFT, A. On the Discovery and History of Prussian Blue. **Bull. Hist. Chem.**, v. 32, n. 2, p. 61–67, 2008.
- LEACH, R. **Characterisation of Areal Surface Texture**. [s.l.] Springer, 2013.
- LEE, K. N. Current status of environmental barrier coatings for Si-based

- ceramics. **Surface and Coatings Technology**, v. 133–134, p. 1–7, 2000.
- LIEW, L.-A.; BRIGHT, V. M.; RAJ, R. A novel micro glow plug fabricated from polymer-derived ceramics: in situ measurement of high-temperature properties and application to ultrahigh-temperature ignition. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 104, n. 3, p. 246–262, maio 2003.
- LINDSLEY, B.; RUTZ, H. **Effect of molybdenum content in pm steels**Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials. **Anais...Cinnaminson**: 2008
- LOURENÇO, J. M. et al. Plasma sintering of unalloyed iron: a study of surface porosity. **Materials Research**, v. 7, n. 2, p. 269–275, jun. 2004.
- M. KLOTZ, I.; M. ROSENBERG, R. **Chemical Thermodynamics - Basic concepts and methods**. Seventh ed. New Jersey: John Wiley & Sons Ltd, 2008. v. 1
- MALISKA, A. . et al. The influence of ion energy bombardment on the surface porosity of plasma sintered iron. **Materials Science and Engineering: A**, v. 352, n. 1–2, p. 273–278, jul. 2003.
- MALNIEKS, K. et al. Black enamel for concentrated solar-power receivers. **Ceramics International**, v. 40, n. 8, p. 13321–13327, set. 2014.
- MARTIN, P. M. **Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings**. Third edit ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2010.
- MARTIN, P. M. **Introduction to Surface Engineering and Functionally Engineered Materials**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2011.
- MICHAEL, M. L.; MICHAEL, B. C.; NARASIMHAN, K. S. **Porperties of High Density Sinter Hardening P/M Steels Processed Using an Advanced Binder System**World Congress on Powder Metallurgy and Particulate Materials. **Anais...Orlando**: 2002
- MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C.; HUBELE, N. F. **Estática Aplicada à Engenharia**. Segunda ed. Rio de janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2001.

- NAVARRO, R. F. A Evolução dos Materiais . Parte1 : da Pré-história ao Início da Era Moderna. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 1, p. 1–11, 2006.
- NEVES, M. D. M. **Sinterização de misturas de pós de ligas de ferro para aplicações automotivas**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2005.
- PAUL, A. **Chemistry of Glasses**. Second ed. [s.l.] Chapman and Hall, 1990.
- PAVANATI, H. C. et al. Ferrite stabilization induced by molybdenum enrichment in the surface of unalloyed iron sintered in an abnormal glow discharge. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 23, p. 9105–9111, 2007.
- PIOTROWSKI, G.; DENG, X.; CHAWLA, N. Fatigue crack growth of Fe-0.85Mo-2Ni-0.6C steels with a heterogenous microstructure. **International journal of Powder Metallurgy**, v. 41, p. 31–41, 2004.
- RICHMOND, J. C. et al. Relation Between Roughness of Interface and Adherence of Porcelain Enamel to Steel. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 36, n. 12, p. 410–416, dez. 1953.
- RICHMOND, J. C. et al. Ceramic Coatings for Nuclear Reactors A Progress Report. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 38, n. 2, p. 72–80, fev. 1955.
- ROSSI, S.; SCRINZI, E. Evaluation of the abrasion resistance of enamel coatings. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 68, p. 74–80, jun. 2013.
- SALAK, A. **Ferrous Powder metallurgy**. [s.l.] Cambridge International Science Publishing, 1995.
- SARITAS, S. et al. Effect of microstructural inhomogeneities on the mechanical properties of hybrid P/M steels. **Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials**, n. Part 5, p. 136–152, 2002.
- SATO, K. et al. Fabrication and pressure testing of a gas-turbine component manufactured by a preceramic-polymer-impregnation method. **Composites Science and Technology**, v. 59, n. 6 SPEC. SEC., p. 853–859, 1999.

SCHÜTZ, A. et al. Characterisation of novel precursor-derived ceramic coatings with glass filler particles on steel substrates. **Surface and Coatings Technology**, v. 207, p. 319–327, 2012.

SHIEU, F. S. et al. Effect of surface pretreatments on the adherence of porcelain enamel to a type 316L stainless steel. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 21, p. 5265–5272, 1999.

STOUT, K. . et al. **The development of methods for the characterization of roughness in three dimensions**. Birmingham: Commission of the European Communities, 1993.

TANG, F. et al. Corrosion resistance and mechanism of steel rebar coated with three types of enamel. **Corrosion Science**, v. 59, p. 157–168, jun. 2012.

THÜMMLER, F.; OBERACKER, R. **Introduction to Powder Metallurgy**. London: Institute of Materials, 1993.

TORREY, J. D.; BORDIA, R. K. Processing of polymer-derived ceramic composite coatings on steel. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 1, p. 41–45, 2008.

TRINDADE, V. B. et al. High-Temperature Oxidation of Pure Fe and the Ferritic Steel 2.25Cr1Mo. **Materials Research**, v. 8, n. 4, p. 365–369, 2005.

UPADHYAYA, G. **Powder Metallurgy Technology**. [s.l: s.n.].

UPADHYAYA, G. S. Effect of molybdenum on sintering of iron and iron-phosphorus premix. **Powder Metallurgy**, n. 3, p. 136–139, 1980.

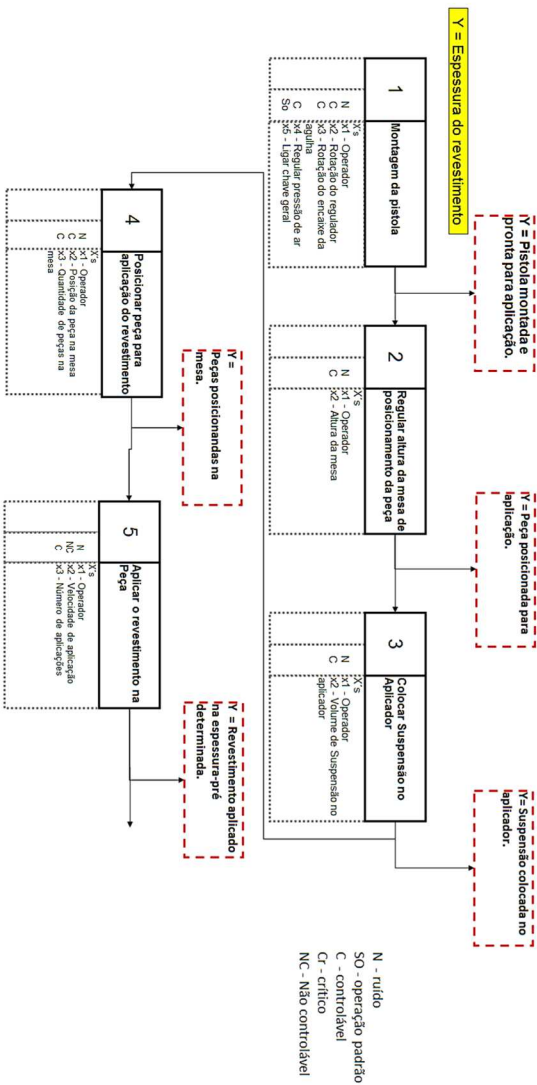
VANDER VIANA, C.; DE CARVALHO MIRANDA, R.; CARLOS DA COSTA, S. Otimização dos parâmetros de pintura com múltiplas respostas: um estudo em problemas de pintura em anéis automotivos. **Produção em Foco**, v. 4, n. 1, p. 51–81, 2014.

WEINMANN, M. et al. Precursor-Derived Ceramics. In: **Handbook of Advanced Ceramics**. Second ed. [s.l.] Elsevier, 2013. p. 1025–1101.

WHITEHOUSE, D. **Surface and their Measurement**. Londres: Hermes Penton Ltd, 2002.

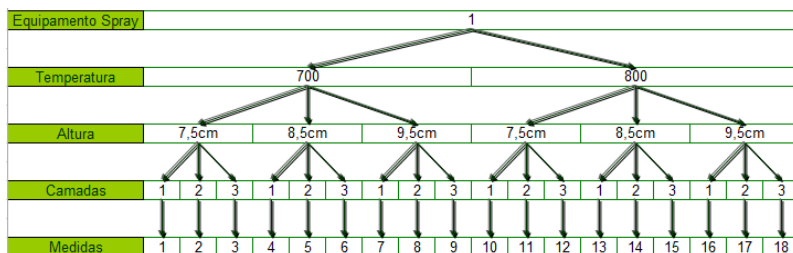
YOUSEFFI, M.; WRIGHT, C. S.; JEYACHEYA, F. M. Effect of carbon content, sintering temperature, density, and cooling rate upon properties of prealloyed Fe-1.5Mo powder. **Powder Metallurgy**, v. 43, n. 3, p. 270-274, 2000.

APÊNDICE A

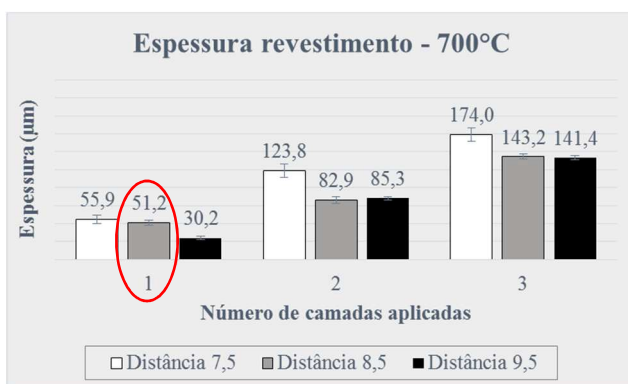


Fonte: Autoria própria

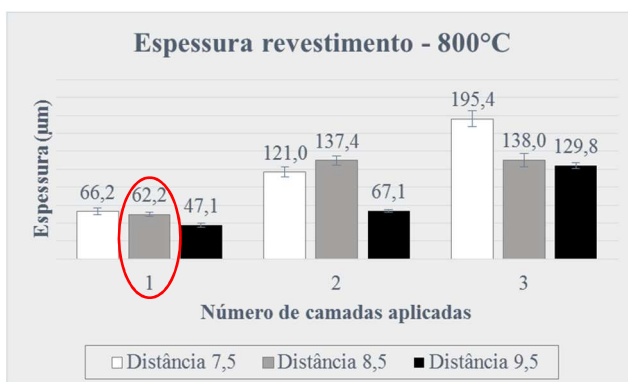
APÊNDICE B



Fonte: Autoria própria



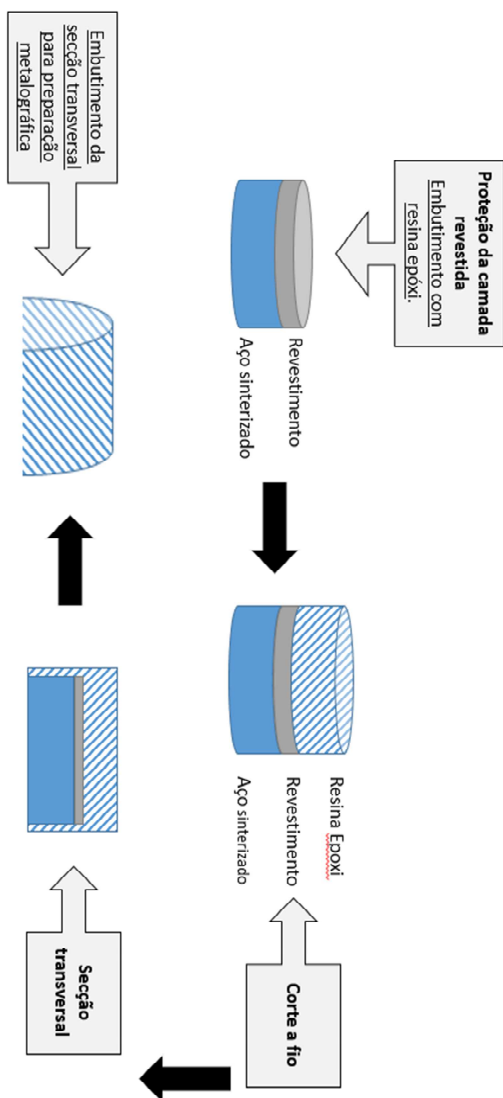
a)



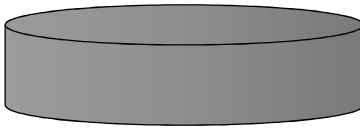
b)

Fonte: Autoria própria

APÊNDICE C



APÊNDICE D



$$h = 5\text{mm}$$

$$D = 25\text{mm}$$

$$r = 12,5\text{mm}$$

$$At = 2\pi r^2 + 2\pi r$$

$$At = 1373,75\text{mm}^2$$

$$At = 13,74\text{cm}^2$$