



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Ciência e Tecnologia

Faculdade de Engenharia

Vinício Coelho da Silva

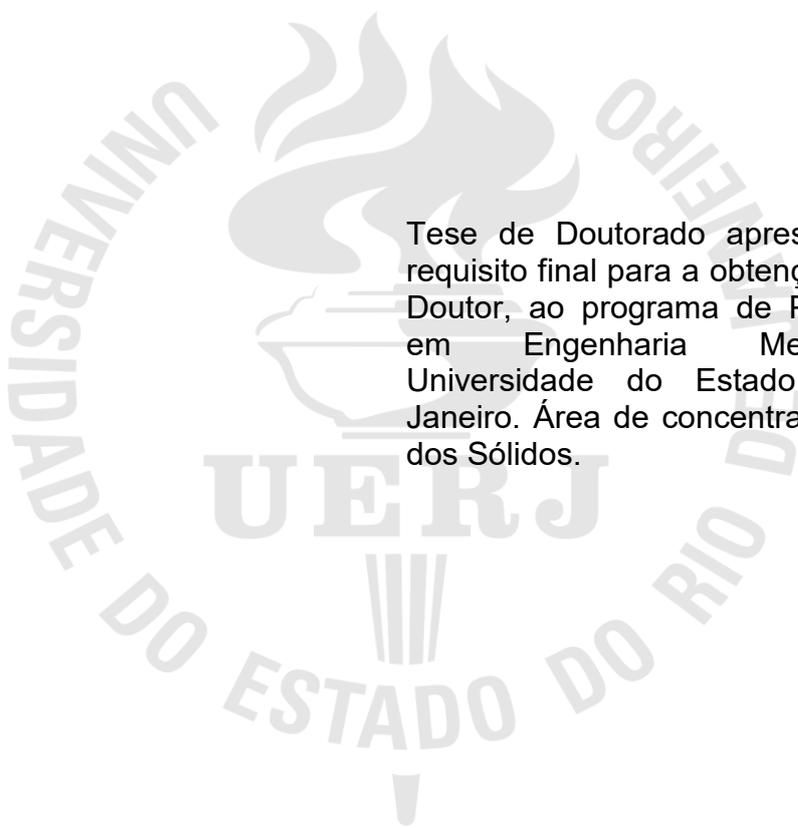
**Caracterização de TiCN para Aplicação em Revestimentos de
Elevada Dureza em Alternativa ao Revestimento Metálico**

Rio de Janeiro

2024

Vinício Coelho da Silva

**Caracterização de TiCN para Aplicação em Revestimentos de Elevada Dureza
em Alternativa ao Revestimento Metálico**



Tese de Doutorado apresentada, como requisito final para a obtenção do título de Doutor, ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Mecânica dos Sólidos.

Orientador: Prof. André Rocha Pimenta

Coorientador: Prof^a. Marília Garcia Diniz

Rio de Janeiro

2024

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

S586 Silva, Vinicio Coelho da.
Caracterização de TiCN para aplicação em revestimentos de elevada dureza em alternativa ao revestimento metálico / Vinicio Coelho da Silva. – 2024.
193 f.

Orientador: André Rocha Pimenta.
Coorientadora: Marília Garcia Diniz
Tese (Doutorado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Revestimento em cerâmica - Teses. 3. Revestimento em metal - Teses. 4. Resistência de materiais - Teses. 5. Porosidade - Teses. 6. Aspersão térmica - Teses. I. Pimenta, André Rocha. II. Diniz, Marília Garcia. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia. IV. Título.

CDU 621.793/795

Bibliotecária: Júlia Vieira – CRB7/6022

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Vinício Coelho da Silva

**Caracterização de TiCN para Aplicação em Revestimentos de Elevada Dureza
em Alternativa ao Revestimento Metálico**

Tese de Doutorado apresentada, como requisito final para a obtenção do título de Doutor, ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Mecânica dos Sólidos.

Aprovada em 17 de dezembro de 2024.

Banca examinadora:

Prof. Dr. André Rocha Pimenta (Orientador)
Faculdade de Engenharia - UERJ

Profª. Drª. Marília Garcia Diniz (Coorientadora)
Faculdade de Engenharia - UERJ

Prof. Dr. Eustáquio de Souza Baêta Junior
Faculdade de Engenharia - UERJ

Prof. Dr. Gerônimo Perez
Universidade Federal Fluminense – UFF

Prof. Dr. Renato Pereira de Freitas
Instituto Federal do Rio de Janeiro - IFRJ

Rio de Janeiro

2024

DEDICATÓRIA

À minha família e à professora Marília Garcia Diniz. Apoio igual ao deles não existe.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus e à Nossa Senhora Aparecida, por sempre guiarem minha trajetória e mostrarem o caminho correto.

Aos meus pais, Venilton da Silva e Célia de Oliveira Coelho, por me proporcionarem uma exemplar criação e todas as condições e infraestrutura para que este dia chegasse.

Ao meu orientador, professor André Rocha Pimenta, por todo apoio, direcionamento e disponibilidade na elaboração deste trabalho.

À minha coorientadora, professora Marília Garcia Diniz, minha mentora profissional e uma das pessoas mais decentes e honestas que conheci em minha vida. Assim como a meus pais, a ela devo minha carreira.

Ao professor Sidnei Paciornik, da PUC-Rio, por todo o incentivo e aconselhamentos que levarei para a vida.

Ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial - INPI, local onde trabalho e que forneceu todas as condições para a elaborações desta tese.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, sobretudo ao técnico Frederico Garcia Bindi de Lacerda.

Ao Instituto Federal do Rio de Janeiro – IFRJ (campus Paracambi) por todo o apoio tecnológico, sobretudo ao aluno Jonas Ataliba.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução da Universidade Federal Fluminense – LAMAR, por todo o apoio tecnológico.

Ao Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV) da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), por todo o apoio tecnológico, sobretudo ao professor Marcello Filgueira e ao aluno Daniel Willemam Trindade.

Aos engenheiros Uirá Rodrigues da Silveira Montani e Pamella Kessler de Campos, por todo o apoio acadêmico e pessoal.

Ao Físico e Engenheiro Mecânico Jean Carlo Feital Frazzoli (em memória), por todo o apoio e disponibilidade nas etapas mais difíceis.

À secretária acadêmica do Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, sra. Renata Rezende, pela assistência e disponibilidade em todos esses anos.

RESUMO

SILVA, Vinicio Coelho da. *Caracterização de TiCN para aplicação em revestimentos de elevada dureza em alternativa ao revestimento metálico*. 2024. 193 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

Os revestimentos são uma solução de engenharia eficaz para aprimorar as superfícies de materiais que enfrentam condições severas de desgaste, corrosão, erosão, deterioração térmica e outros fenômenos de degradação superficial. Este trabalho estudou um material compósito cerâmico para ser utilizado como revestimento de elevada dureza, em alternativa aos revestimentos metálicos já existentes na engenharia. O Carbonitreto de Titânio (TiCN) foi escolhido para o desenvolvimento da pesquisa e caracterizado em sua forma pura e também com adição de 0,5% de nanopartículas de grafeno, após sinterização em três temperaturas diferentes (1600°C, 1700°C e 1800°C). Foram realizados os procedimentos de lixamento, polimento, microscopia ótica (MO), processamento digital de imagens (PDI), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman e ensaio de microdureza Vickers (HV). Por sua vez, o revestimento metálico já existente e escolhido para análise comparativa, uma liga de Fe–Cr–B–Mn depositada por meio de aspersão térmica (AT) em um substrato metálico, foi caracterizado por meio de ensaio de erosão, microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e ensaio de rugosidade. Ambos os materiais foram, então, submetidos ao ensaio de desgaste Pino-Sobre-Disco e analisados via microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O TiCN sinterizado na temperatura mais elevada, de 1800°C, apresentou o melhor desempenho no ensaio de desgaste dentre todos os corpos-de-prova testados, de ambos os materiais. Tanto em sua versão pura quanto com adição de grafeno, ele apresentou perda desprezível de massa e de espessura. Seu desempenho foi discretamente superior ao do revestimento metálico que, por sua vez, apresentou uma pequena perda de espessura. As análises EDS e DRX corroboraram a composição química do TiCN. As imagens de MO e MEV mostraram que a porosidade do TiCN apresentava diminuição de acordo com o aumento da temperatura de sinterização nas amostras puras, enquanto que a adição de nanopartículas de grafeno apresentou benefícios na densificação somente nos corpos-de-prova sinterizados a partir de 1800°C. A análise de microdureza mostrou que este TiCN sinterizado à temperatura de 1800°C apresentou maior dureza, de 2100 HV, em decorrência da maior densificação e menor porosidade. A presença de poros neste grupo de amostras foi de 6,65% para a amostra pura, e 3,90% para o corpo-de-prova com adição de grafeno. Ambos os valores são inferiores à porosidade apresentada pelo revestimento metálico Fe–Cr–B–Mn obtido por AT, de 14,9%. Este revestimento apresentou também microdureza de 754 HV, inferior à aquelas apresentadas pelas amostras A1, B1 e C1 do TiCN.

Palavras-chave: Revestimento; Compósito Cerâmico; Carbonitreto de Titânio; Elevada Dureza; Porosidade; Aspersão Térmica, Revestimento Metálico.

ABSTRACT

SILVA, Vinicio Coelho da. *Characterization of TiCN for application in high hardness coatings as an alternative to metallic coating*. 2024. 193 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

Coatings are an effective engineering solution to improve the surfaces of materials that face severe conditions of wear, corrosion, erosion, thermal deterioration and other surface degradation phenomena. This work studied a ceramic composite material to be used as a high-hardness coating, as an alternative to the metallic coatings already existing in engineering. Titanium Carbonitride (TiCN) was chosen for the development of the research and characterized in its pure form and also with the addition of 0.5% graphene nanoparticles, after sintering at three different temperatures (1600°C, 1700°C and 1800°C). The procedures of sanding, polishing, optical microscopy (OM), digital image processing (DIP), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and Vickers microhardness test (HV) were performed. In turn, the existing metallic coating chosen for comparative analysis, a Fe–Cr–B–Mn alloy deposited by thermal spraying (TA) on a metallic substrate, was characterized by erosion testing, optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and roughness testing. Both materials were then subjected to the Pin-on-Disc wear test and analyzed by optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM). The TiCN sintered at the highest temperature, 1800°C, showed the best performance in the wear test among all the specimens tested, of both materials. Both in its pure version and with the addition of graphene, it showed negligible loss of mass and thickness. Its performance was slightly superior to that of the metallic coating, which, in turn, showed a small loss of thickness. The EDS and XRD analyses corroborated the chemical composition of the TiCN. The MO and SEM images showed that the porosity of TiCN decreased with increasing sintering temperature in the pure samples, while the addition of graphene nanoparticles presented benefits in densification only in the specimens sintered from 1800°C. The microhardness analysis showed that this TiCN sintered at a temperature of 1800°C presented higher hardness, 2100 HV, due to higher densification and lower porosity. The presence of pores in this group of samples was 6.65% for the pure sample, and 3.90% for the specimen with graphene addition. Both values are lower than the porosity presented by the Fe–Cr–B–Mn metallic coating obtained by AT, of 14.9%. This coating also presented microhardness of 754 HV, lower than those presented by TiCN samples A1, B1 and C1.

Keywords: Coating; Ceramic Composite; Titanium Carbonitride; High Hardness; Porosity; Metallic Coating; Thermal Spraying.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Microestrutura típica de revestimento aspergido pela tecnologia da aspersão térmica.....	27
Figura 2- Classificação de porosidade no revestimento aspergido termicamente.....	28
Figura 3- O processo de aspersão térmica e suas subcategorias.....	29
Figura 4- Processo de aspersão térmica de revestimento por arco elétrico.....	32
Figura 5- Esquema da deposição por ATP.....	33
Figura 6- Estrutura esquemática de uma deposição por ATP.....	34
Figura 7- Comparação entre os diferentes aspectos das cerâmicas avançadas e tradicionais.....	41
Figura 8- Ilustração da estrutura de rede dos cristais de TiN ou TiC.....	46
Figura 9- Dureza e módulo efetivos do TiCN em função do teor de C nos revestimentos.....	48
Figura 10- Coeficiente de atrito e taxa de desgaste de revestimentos TiCN em função do teor de C nos revestimentos.....	48
Figura 11- <i>Inserts</i> de metal duro com a)cobertura CVD, b)cobertura PDV.....	51
Figura 12- Microestrutura de uma ferramenta de corte à base de WC / Co revestida para torneamento de aço.....	52
Figura 13- Microestrutura de uma ferramenta de corte à base de WC / Co revestida para torneamento de aço (WIDIA TN250) onde a camada é composta por três subcamadas.....	52
Figura 14- Microestrutura de uma ferramenta de corte à base de WC / Co revestida para torneamento de aço (WIDIA TN250) onde a camada é composta por três subcamadas.....	52
Figura 15 - (a) Hibridizações de orbitais atômicos s, px e py e ligações π , π^* por meio da sobreposição de orbitais pz com seus átomos vizinhos (b) Representação esquemática da estrutura de bandas do grafeno, $\pi - \pi$ e $\pi^* - \pi^*$ pontos de intersecção sobrepostos.....	53
Figura 16- Estrutura do grafeno monocamada e multicamada, nanotubos de carbono e fulerenos.....	54
Figura 17- Mecanismos de tenacificação induzidos por GNP, (a) deflexão de trinca, (b) contenção de trinca, (c) arrancamento de GNP, (d) parada de trinca.....	57

Figura 18- Fluxograma da interação do atrigo, desgaste e lubrificação no estudo tribológico.....	60
Figura 19- Seis fases do mecanismo de fricção que ocorre entre contatos deslizantes na fase inicial.....	62
Figura 20- Quatro principais mecanismos de desgaste.....	63
Figura 21- O desgaste abrasivo, causado por abrasivos aprisionados ou livres.....	65
Figura 22- Efeito abrasivo da fragilidade e resistência do grão.....	66
Figura 23- Classificação do desgaste abrasivo: entre dois corpos (a) e entre três corpos (b).....	67
Figura 24- Possíveis mecanismos de desgaste erosivo: a) abrasão a baixo ângulo de impacto; b) fadiga da superfície a velocidade baixa e alto ângulo de impacto; c) fratura frágil ou múltiplas deformações plásticas durante impacto a médias velocidades e alto ângulo.....	69
Figura 25- Equipamento para o ensaio tribológico <i>Pin-on-disk</i>	70
Figura 26- As amostras com as indicações das medições de rugosidade. A linha preta representa a direção do processo de usinagem. A linha vermelha indica a medição na direção paralela, enquanto a linha azul representa a medição na direção perpendicular.....	74
Figura 27- Montagem da matriz para sinterização via SPS.....	77
Figura 28- Equipamento <i>Spark Plasma Sintering</i>	77
Figura 29- Politriz automática durante o procedimento de lixamento.....	84
Figura 30- Politriz automática durante o procedimento de lixamento.....	85
Figura 31 - Imagem coletada via microscopia ótica, obtida na amostra A1, com profundidade de desbaste de 200 μm e magnificação de 500X.....	86
Figura 32- Imagem também coletada na amostra A1, com profundidade de desbaste de 200 μm , e magnificação de 1000X.....	86
Figura 33- Imagem coletada via microscopia ótica obtida na amostra A5, com profundidade de desbaste de 200 μm e magnificação de 500X.....	87
Figura 34- Imagem coletada via microscopia ótica obtida na amostra A5, com profundidade de desbaste de 200 μm e magnificação de 1000X.....	87
Figura 35- Imagem coletada via microscopia ótica obtida na amostra B1, com profundidade de desbaste de 200 μm e magnificação de 500X.....	88
Figura 36- Imagem coletada via microscopia ótica obtida na amostra B1, com profundidade de desbaste de 200 μm e magnificação de 1000X.....	88

Figura 37- Imagem coletada via microscopia ótica obtida na amostra B5, com profundidade de desbaste de 200 μm e magnificação de 500X.....	89
Figura 38- Imagem coletada via microscopia ótica obtida na amostra B5, com profundidade de desbaste de 200 μm e magnificação de 1000X.....	89
Figura 39- Imagem coletada via microscopia ótica obtida na amostra C1, com profundidade de desbaste de 200 μm e magnificação de 500X.....	90
Figura 40- Imagem coletada via microscopia ótica obtida na amostra C1, com profundidade de desbaste de 200 μm e magnificação de 1000X.....	90
Figura 41- Imagem coletada via microscopia ótica obtida na amostra C5, com profundidade de desbaste de 200 μm e magnificação de 500X.....	91
Figura 42- Imagem coletada via microscopia ótica obtida na amostra C5, com profundidade de desbaste de 200 μm e aumento de 1000X.....	91
Figura 43- Imagem da amostra A1, sem adição de GNPs, profundidade de 200 μm	95
Figura 44- Mesma imagem da Figura 43, após o PDI. As regiões de interesse (possíveis poros) passaram a ser representados pela cor branca.....	95
Figura 45 - Evolução da porcentagem de regiões brancas (possíveis poros) de acordo com os parâmetros de obtenção.....	96
Figura 46- Imagem de MEV da amostra A1 sem adição de GNPs, e sinterizada a 1600°C. Magnificação de 1000x.....	99
Figura 47- Imagem de MEV da amostra A1 sem adição de GNPs, e sinterizada a 1600°C. Magnificação de 2000x. As regiões escuras representam uma possível presença de poros.....	100
Figura 48- Imagem de MEV da amostra A5 com adição de GNPs, e sinterizada a 1600°C. Magnificação de 1000x.....	100
Figura 49- Imagem de MEV da amostra A5 com adição de GNPs, e sinterizada a 1600°C. Magnificação de 2000x.....	101
Figura 50- Imagem de MEV da amostra B1 sem adição de GNPs, e sinterizada a 1700°C. Magnificação de 1000x.....	101
Figura 51- Imagem de MEV da amostra B1 sem adição de GNPs, e sinterizada a 1700°C. Magnificação de 2000x.....	102
Figura 52- Imagem de MEV da amostra B1 sem adição de GNPs, e sinterizada a 1700°C. Magnificação de 2000x.....	102

Figura 53- Imagem de MEV da amostra B5 com adição de GNPs, e sinterizada a 1700°C. Magnificação de 2000x.....	103
Figura 54- Imagem de MEV da amostra C1 sem adição de GNPs, e sinterizada a 1800°C. Magnificação de 1000x.....	103
Figura 55- Imagem de MEV da amostra C1 sem adição de GNPs, e sinterizada a 1800°C. Magnificação de 2000x.....	104
Figura 56- Imagem de MEV da amostra C5 com adição de GNPs, e sinterizada a 1800°C. Magnificação de 1000x.....	104
Figura 57- Imagem de MEV da amostra C5 com adição de GNPs, e sinterizada a 1800°C. Magnificação de 2000x.....	105
Figura 58- Área da imagem de MEV determinada para a realização de análise semiquantitativa por EDS na amostra B1, com seis espectros determinados.....	106
Figura 59- Espectro de energias características para os elementos químicos presentes na região 01 na imagem da Figura 58.....	107
Figura 60- Espectro de energias características para os elementos químicos presentes na região 02 na imagem da Figura 58.....	107
Figura 61 - Espectro de energias características para os elementos químicos presentes na região 03 na imagem da Figura 58.....	107
Figura 62- Espectro de energias características para os elementos químicos presentes na região 04 na imagem da Figura 58.....	108
Figura 63- Espectro de energias características para os elementos químicos presentes na região 05 na imagem da Figura 58.....	108
Figura 64- Espectro de energias características para os elementos químicos presentes na região 06 na imagem da Figura 58.....	108
Figura 65- Área da imagem de MEV determinada para a realização de análise semiquantitativa por EDS na amostra C5, com seis regiões selecionadas para gerar espectros de energias características presentes.....	109
Figura 66- Área da imagem de MEV determinada para a realização de análise semiquantitativa por EDS na amostra C5, com seis regiões selecionadas para gerar espectros de energias características presentes.....	109
Figura 67- Espectro de energias características para os elementos químicos presentes na região 02 na imagem da Figura 65.....	110
Figura 68- Espectro de energias características para os elementos químicos presentes na região 03 na imagem da Figura 65.....	110

Figura 69- Espectro de energias características para os elementos químicos presentes na região 04 na imagem da Figura 65.....	111
Figura 70- Espectro de energias características para os elementos químicos presentes na região 05 na imagem da Figura 65.....	111
Figura 71- Espectro de energias características para os elementos químicos presentes na região 06 na imagem da Figura 65.....	112
Figura 72- Espectro de energias características para os elementos químicos presentes na matriz de TiCN.....	114
Figura 73- Espectro de energias características para os elementos químicos presentes nos pontos pretos.....	114
Figura 74- Difratoograma da amostra A2 (pura, sinterizada a 1600°C).....	116
Figura 75- Correspondência entre o difratograma da amostra A2 e a ficha correspondente ao carbonitreto de titânio. Picos identificados com círculos vermelhos.....	116
Figura 76- Correspondência entre o difratograma da amostra A2 e a ficha correspondente ao óxido de titânio e tungstênio.....	116
Figura 77- Difratoograma da amostra A6 (0,5% GNPs, sinterizada a 1600°C).....	117
Figura 78- Correspondência entre o difratograma da amostra A6 e a ficha correspondente ao carbonitreto de titânio. Os picos identificados com círculos vermelhos ilustram a correspondência.....	117
Figura 79- Correspondência entre o difratograma da amostra A6 e a ficha correspondente ao óxido de titânio e tungstênio.....	117
Figura 80- Difratoograma da amostra B2 (pura, sinterizada a 1700°C).....	118
Figura 81- Correspondência entre o difratograma da amostra B2 e a ficha correspondente ao carbonitreto de titânio.....	118
Figura 82- Correspondência entre o difratograma da amostra B2 e a ficha correspondente ao óxido de titânio e tungstênio.....	118
Figura 83- Difratoograma da amostra B6 (0,5% GNPs, sinterizada a 1700°C).....	119
Figura 84- Correspondência entre o difratograma da amostra B6 e a ficha correspondente ao carbonitreto de titânio.....	119
Figura 85- Correspondência entre o difratograma da amostra B6 e a ficha correspondente ao óxido de titânio e tungstênio.....	119
Figura 86- Difratoograma da amostra C2 (pura, sinterizada a 1800°C).....	120

Figura 87- Correspondência entre o difratograma da amostra C2 e a ficha correspondente ao carbonitreto de titânio.....	120
Figura 88- Correspondência entre o difratograma da amostra C2 e a ficha correspondente ao óxido de titânio e tungstênio	120
Figura 89- Difratograma da amostra C6 (0,5% GNPs, sinterizada a 1800°C).....	121
Figura 90- Correspondência entre o difratograma da amostra C6 e a ficha correspondente ao carbonitreto de titânio	121
Figura 91- Correspondência entre o difratograma da amostra C6 e a ficha correspondente ao óxido de titânio e tungstênio	121
Figura 92- Espectro Raman do TiCN obtido laser 633 nm, com 5 segundos de coleta de espectros e 5 acumulações.....	123
Figura 93- Espectro Raman do TiCN obtido laser 633 nm, com 5 segundos de coleta de espectros e 5 acumulações.....	123
Figura 94- Mapa de espectros de Raman para o TiCN.....	124
Figura 95- Imagem de MO a partir da qual foi obtido o mapa de Raman para o TiCN.....	125
Figura 96- Faixa onde foi realizada a varredura do mapa de Raman para o TiCN.....	125
Figura 97- Região da amostra A1 onde foram realizadas as indentações.....	126
Figura 98- Região da amostra A1 coletada em modo campo, mostrando a maneira como a indentações fragmentou a amostra.....	127
Figura 99- Região da amostra B1 coletada em modo topo (BSE-T) mostrando a região onde foram realizadas as indentações.....	128
Figura 100- Região da amostra C1 coletada em modo topo (BSE-T) mostrando a região onde foram realizadas as indentações.....	128
Figura 101- Região da amostra C1 coletada em modo campo (BSE) mostrando a forma como a indentações fragmentou a amostra.....	129
Figura 102- (a) Aspectos da seção transversal do sistema substrato/ revestimento obtido por microscopia ótica. (b) Medições da espessura média do revestimento..	132
Figura 103- (a)Aspectos da seção transversal do sistema substrato/revestimento obtido por microscopia ótica com acabamento intermediário. (b) Acabamento fino	133
Figura 104- Imagem de MEV da morfologia da superfície revestida.....	134
Figura 105 - Imagem de MEV da morfologia da superfície revestida em maiores detalhes.....	135

Figura 106- Amostras classificadas de acordo com o acabamento superficial.....	135
Figura 107- Imagem MEV da superfície da amostra 6 (acabamento intermediário)	136
Figura 108- Imagem MEV da superfície de uma amostra com acabamento fino....	137
Figura 109- Superfície com aspecto de remoção de material (falha frágil).....	137
Figura 110- Análise EDS das amostras em imagem superior (a), conforme revestido (b), acabamento fino (c) e acabamento intermediário (d).....	139
Figura 111- Comparação entre valores médios de rugosidade.....	141
Figura 112- Morfologia da amostra B6 após ensaio de desgaste pino-sobre-disco, imagem MEV com magnificação de 1000x.....	144
Figura 113-Imagem MEV da amostra B6, magnificação de 350x, após fratura frágil decorrente de deslocamento da amostra durante ensaio de desgaste pino-sobre-disco.....	145
Figura 114- Imagem MEV da amostra A6. Morfologia da superfície com magnificação de 1000x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.....	145
Figura 115- Imagem MEV da amostra A6. Morfologia da superfície com magnificação de 2000x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.....	146
Figura 116- Imagem MEV da amostra B2. Morfologia da superfície com magnificação de 1000x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.	146
Figura 117- Imagem MEV da amostra B2. Morfologia da superfície com magnificação de 2000x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.....	146
Figura 118- Imagem MEV da amostra C6. Morfologia da superfície com magnificação de 1000x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.....	146
Figura 119- Imagem MEV da amostra C6. Morfologia da superfície com magnificação de 2000x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.....	148
Figura 120- Imagens de MEV da superfície de fratura frágil de materiais baseados em TiCN a) $TiC_{0,3}N_{0,7}$ b) $TiC_{0,5}N_{0,5}$ e c) $TiC_{0,7}N_{0,3}$	148
Figura 121 - Imagens de MEV de morfologias de fratura em (a) 1600 °C e (b) 1700 °C (patamar isotérmico de 30 min, e pressão aplicada 50 Mpa).....	149
Figura 122- Imagem MEV da amostra metálica M1. Morfologia da superfície com magnificação de 1000x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.....	150
Figura 123- Imagem MEV da amostra metálica M1. Morfologia da superfície com magnificação de 2000x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.....	150
Figura 124- Imagem MEV da amostra metálica M2. Morfologia da superfície com magnificação de 1000x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.....	151

Figura 125- Imagem MEV da amostra metálica M2. Morfologia da superfície com magnificação de 2000x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.....	151
Figura 126- Imagem MEV da morfologia de superfície de revestimento metálico Fe-Cr.....	152
Figura 127- Imagem MO da amostra A2. Morfologia da superfície com magnificação de 4x, após ensaio de desgaste pino--sobre-disco.....	153
Figura 128- Imagem MO da amostra A2, magnificação de 10x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.....	153
Figura 129- Imagem MO da amostra A6, magnificação de 4x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.....	154
Figura 130- Imagem MO da amostra A6, magnificação de 10x, após ensaio de desgaste pino--sobre-disco.....	154
Figura 131- Imagem MO da amostra B2, magnificação de 4x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.....	155
Figura 132- Imagem MO da amostra B2, magnificação de 10x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.....	155
Figura 133- Imagem MO da amostra B6, em vista lateral da superfície fraturada durante ensaio de desgaste pino-sobre-disco, com magnificação de 1,25x.....	156
Figura 134- Imagem MO da amostra B6, em vista lateral da superfície fraturada durante ensaio de desgaste pino-sobre-disco, com magnificação de aumento de 2,5x.....	156
Figura 135 - Imagem MO da amostra B6. Morfologia da superfície de desgaste, com magnificação de 6,3x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.....	157
Figura 136- Imagem MO da amostra C2. Morfologia da superfície de desgaste, com magnificação de 4x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.....	157
Figura 137- Imagem MO da amostra C2. Morfologia da superfície de desgaste, com magnificação de 10x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.....	158
Figura 138- Imagem MO da amostra C6. Morfologia da superfície de desgaste, com magnificação de 4x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.....	158
Figura 139- Imagem MO da amostra C6. Morfologia da superfície de desgaste, com magnificação de 10x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.	159
Figura 140- Imagem MO da amostra metálica M1. Morfologia da superfície de desgaste, com magnificação de 4x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco....	159

Figura 141- Imagem MO da amostra metálica M1. Morfologia da superfície de desgaste, com magnificação de 10x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco..	160
Figura 142- Imagem MO da amostra metálica M2. Morfologia da superfície de desgaste, com magnificação de 4x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.....	160

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Materiais recomendados para revestimentos de proteção superficial em aplicações de caldeiras	38
Tabela 2- Características desejáveis dos pós para cerâmicas avançadas.....	42
Tabela 3- Propriedades do TiC e TiN.....	47
Tabela 4- Propriedades gerais do grafeno de camada única.....	55
Tabela 5- Fenômenos tribológicos.....	61
Tabela 6- Composição química do fio.	72
Tabela 7- Parâmetros de pulverização do arco elétrico	72
Tabela 8- Conjunto de amostras conforme os níveis de acabamento superficial.....	73
Tabela 9- Especificações dos pós a serem utilizados neste trabalho.....	75
Tabela 10- Parâmetros da primeira etapa do processo de mistura dos pós de TiCN + GNP.....	76
Tabela 11- Detalhamento das variáveis do processo de sinterização.....	78
Tabela 12- Parâmetros de polimento para as amostras de TiCN.....	80
Tabela 13- Resultados de PDI para a amostras em todas as condições testadas, a uma profundidade de desbaste de 200 μm	96
Tabela 14- Porcentagem em peso dos elementos presentes na amostra B1.....	112
Tabela 15- Porcentagem em peso dos elementos presentes na amostra C5.....	113
Tabela 16- Resultados de microdureza Vickers (HV). Resultados são médias de três medidas.....	129
Tabela 17- Resultados do ensaio de rugosidade por acabamento e direção preferencial. Amostras 1, 2 e 3 com acabamento fino, e 4, 5 e 6 com acabamento intermediário.....	140
Tabela 18- Condições iniciais e finais das amostras de TiCN e de revestimento metálico, após ensaio pino-sobre-disco.....	143

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al ₂ O ₃	Óxido de Alumínio
AT	Aspersão Térmica
ATP	Aspersão Térmica por Plasma
CMC	Composto de Matriz Cerâmica
CVD	Deposição Química de Vapor
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
FGM	<i>Functionally Gradient Material</i>
GNP	Nanopartícula de Grafeno
HfN	Nitreto de Háfnio
HV	Microdureza Vickers
IFRJ	Instituto Federal do Rio de Janeiro
LaCaM	Laboratório de Caracterização de Materiais
LAMAR	Laboratório de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução
LAMAV	Laboratório de Materiais Avançados
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Ótica
MoSi ₂	Dissiliceto de Molibdênio
NiAl	Alumineto de Níquel
NO ₂	Dióxido de Nitrogênio
NO _x	Óxidos de Nitrogênio
O ₃	Ozônio
OECD	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
PA	Poliamida
PDI	Processamento Digital de Imagens
PIB	Produto Interno Bruto
PMB	Produto Mundial Bruto
PPM	Partes por milhão
PVD	Deposição Física de Vapor
Si ₃ N ₄	Nitreto de Silício

SiC	Carbeto de Silício
SPS	Sinterização por Plasma Pulsado
TBC	<i>Thermal Barrier Coatings</i>
TiAl	Alumineto de Titânio
TiC	Carbeto de Titânio
TiCN	Carbonitreto de Titânio
TiN	Carbeto de Nitrogênio
TiO ₂	Óxido de Titânio
UENF	Universidade Estadual do Norte Fluminense
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
UFF	Universidade Federal Fluminense
UHTC	<i>Ultra High Temperature Ceramic</i>
ZrCN	Carbonitreto de Zircônio
ZrN	Nitreto de Zircônio
ZrO ₂	Dióxido de Zircônio Estabilizado
ZTA	Zona Termicamente Afetada

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	23
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
1.1. Revestimentos.....	26
1.1.1 Aspersão térmica por arco elétrico.....	31
1.1.2 Aspersão térmica por plasma.....	33
1.2. Revestimentos metálicos.....	37
1.2.1 Revestimentos metálicos amorfos.....	38
1.3. Materiais cerâmicos.....	40
1.3.1 Cerâmicas avançadas.....	40
1.3.2 Compósitos Cerâmicos.....	42
1.4. Carbonitreto.....	43
1.4.1 Solubilização e precipitação de carbonitreto.....	44
1.4.2 Carbonitreto de titânio (TiCN).....	45
1.4.2.1 Carbonitreto de Titânio puro, sem a presença de ligante.....	46
1.4.2.2 Propriedades do TiCN.....	46
1.4.2.3 Aplicações do Carbonitreto de titânio (TiCN).....	49
1.5 Grafeno.....	53
1.5.1 Propriedades mecânicas do grafeno.....	55
1.5.2 Otimização das propriedades com a adição do Grafeno.....	56
1.6. Tribologia.....	60
1.6.1. Atrito.....	61
1.6.2 Desgaste.....	62
1.6.3 Abrasivos.....	66
1.6.4 Desgaste por abrasão.....	66
1.6.5 Desgaste por erosão.....	67
1.6.6. Ensaio tribológicos.....	70
1.6.6.1 Ensaio tribológico <i>Pin-on-disk</i> (Pino-sobre-disco).....	70
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	72
2.1. Revestimento metálico.....	72
2.1.1 Ensaio de erosão.....	73

2.1.2	Análise microscópica.....	73
2.1.3	Ensaio de Rugosidade	74
2.2	Revestimento compósito cerâmico	75
2.2.1	Processamento do material.....	75
2.2.2	Preparação metalográfica.....	78
2.2.3	Embutimento	78
2.2.4	Lixamento	79
2.2.5	Polimento	79
2.2.6	Análise microscópica.....	80
2.2.7	Processamento digital de imagens.....	81
2.2.8	Difração de raios-x (DRX)	81
2.2.9	Espectroscopia Raman.....	81
2.2.10	Microdureza	82
2.3	Ensaio Tribológico <i>Pin-on-Disk</i> (Pino-sobre-disco).....	82
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
3.1.	Revestimento compósito cerâmico	83
3.1.1	Lixamento	83
3.1.2	Polimento.....	84
3.1.3	Microscopia Ótica.....	86
3.1.4	Processamento Digital de Imagens (PDI).....	96
3.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	99
3.1.5.1	Análise Química Semiquantitativa (EDS)	106
3.1.6	Difração de Raios-X (DRX).....	115
3.1.7	Espectroscopia Raman	123
3.1.8	Microdureza	126
3.2.	Revestimento metálico.....	131
3.2.1	Ensaio de desgaste por erosão	131
3.2.2	Análise microscópica.....	131
3.2.3	Análise Química Semiquantitativa (EDS)	138
3.2.4	Ensaio de rugosidade	140
3.3	Ensaio Tribológico <i>Pin-on-Disk</i> (Pino-sobre-disco).....	142
4.	CONCLUSÃO	162
5.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	164
	REFERÊNCIAS.....	165

APÊNDICE A- Procedimento completo da etapa de processamento digital de imagens.....	180
--	------------

INTRODUÇÃO

Métodos de revestimento de elevada resistência têm sido amplamente adotados pela indústria com o objetivo de proteger e prolongar a durabilidade dos componentes mecânicos sujeitos a mecanismos de desgaste. Ao longo dos anos, novos revestimentos e materiais foram desenvolvidos para atingir esse propósito. Entre os revestimentos, destacam-se as ligas que formam carbeto de cromo e titânio, que oferecem excelente resistência em condições de impacto severo (Muller e Hrab, 2013).

O desgaste é um fenômeno intrinsecamente ligado à atividade produtiva. As condições e a intensidade desses processos influenciam diretamente na vida útil e na confiabilidade de todos os sistemas, sendo o principal fator responsável pelas falhas em componentes de máquinas e equipamentos. Esses componentes passam por diferentes estágios de falha e geralmente não falham em uma única etapa de desgaste, mas sim pela combinação de diversos mecanismos de desgaste que atuam na peça, como adesão, erosão, abrasão, corrosão e oxidação (Venkatesh, 2015). Assim como a corrosão, o desgaste está associado a perdas econômicas significativas, estimadas em aproximadamente 1% do Produto Interno Bruto (PIB) de países desenvolvidos, como Alemanha e Estados Unidos. Vale ressaltar que o desgaste abrasivo é o mecanismo mais comum nos processos industriais, sendo responsável por aproximadamente 63% dos custos de recuperação de componentes mecânicos (Zhang, 2019).

A corrosão por sua vez, é um fenômeno inevitável para a maioria dos metais utilizados em projetos de engenharia, sendo um dos principais responsáveis pela degradação que leva à falha precoce e muitas vezes catastrófica de materiais metálicos (AMR, 2021). A maioria dos metais possui um nível energético mais alto em comparação com seus minerais de origem em diversas condições de operação. Por isso, os metais geralmente são metaestáveis em condições ambientais e tendem a retornar ao seu estado oxidado por meio da corrosão, o que normalmente resulta em perda de propriedades. As consequências da corrosão abrangem diversos aspectos, incluindo impactos econômicos, de segurança e de conservação. Em 2012, o custo anual associado à corrosão foi de cerca de 2,2 trilhões de dólares, correspondendo a 3% do Produto Mundial Bruto (PMB) (AMR, 2021).

A engenharia de superfície é uma abordagem eficiente e de baixo custo para criar materiais com boas propriedades físico-químicas. Ela permite manter as características desejadas do material base, enquanto adiciona novas propriedades, alterando apenas sua superfície. Isso garante a durabilidade de componentes que se desgastariam rapidamente em ambientes agressivos. Um exemplo disso são os revestimentos utilizados em partes de

motores de automóveis, que diminuem o atrito entre peças móveis. Com menor atrito, o consumo de combustível do carro é reduzido, resultando em benefícios tanto econômicos quanto ambientais.

Materiais de engenharia com propriedades melhoradas foram destacados por pesquisadores em diversos encontros internacionais como uma das questões mais prementes para o avanço tecnológico global (AKINRIBIDE et al., 2019). Metais duros à base de carbonitreto de titânio (TiCN) têm chamado a atenção dos cientistas devido à sua elevada dureza, excelente resistência à abrasão, baixo coeficiente de atrito, boa deformabilidade, alta resistência química em temperaturas elevadas, baixo custo, leveza, boa condutividade térmica, resistência ao desgaste em altas temperaturas, e menor coeficiente de atrito em comparação com outros materiais metálicos. Esses materiais têm sido eficazmente aplicados em novos desenvolvimentos de ferramentas de corte e processos de acabamento de superfícies, superando os metais duros WC-Co ao garantir excelente controle dimensional, precisão e tamanho de cavaco na peça de trabalho (Zhou et al., 2021).

Apesar das características vantajosas do carbonitreto de titânio, um corpo sinterizado de TiCN puro é raramente utilizado devido à sua fragilidade e baixa tenacidade à fratura. Geralmente, ele é empregado como uma fase dura, sendo ligado com níquel e/ou cobalto para criar um material resistente ao desgaste e de alta dureza, destinado a aplicações mais exigentes (Cardinal et al., 2009). Os compostos de matriz cerâmica (CMCs), que são vistos como uma grande promessa, têm o potencial de possibilitar a criação de tecnologias avançadas, como motores e aeronaves hipersônicas, próteses leves e de alta durabilidade, componentes eletrônicos para altas temperaturas (Nieto et al., 2017).

Nas últimas décadas, várias tentativas foram feitas para melhorar a tenacidade à fratura das cerâmicas através da nanoestruturação dos grãos e da adição de reforços. Esses métodos visam criar limites de grão intrínsecos recém-formados ou interfaces extrínsecas que dificultam o movimento de deslocamentos e a propagação de trincas, retardando assim o avanço das mesmas (Liu et al., 2017b).

Este trabalho tem por objetivo caracterizar um novo material compósito cerâmico, tido como alternativa de interesse aos revestimentos metálicos, e simular sua influência sob condições severas de desgaste abrasivo. Um compósito à base TiCN, desenvolvido em laboratório foi escolhido para ser analisado mediante ensaio de abrasão “pino-sobre-disco”, caracterização microestrutural por meio de microscopia óptica (MO), processamento digital de imagens (PDI), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise semiquantitativa EDS, difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman e microdureza Vickers. O material foi

fabricado sob diferentes condições, variando a temperatura de sinterização e o percentual de grafeno adicionado à sua composição química. Foi realizado um estudo comparativo considerando condições de desgaste, entre o compósito cerâmico de TiCN e um revestimento metálico formado por uma liga à base de Fe-Cr-Ni obtido por aspersão térmica a arco elétrico (AT). O trabalho obteve resultados que irão auxiliar na determinação da viabilidade de utilização do compósito TiCN como alternativa para revestimento de alta dureza.

O estudo deste material proporciona uma inovação considerável na tecnologia dos revestimentos de alta performance, visto que não há estudos e publicações sobre a utilização do TiCN como revestimento de elevada dureza. O caráter inovador desta pesquisa a torna apta a cumprir os requisitos fundamentais da Lei 9279/96, Lei da Propriedade Industrial, como novidade, atividade inventiva e aplicação industrial, obrigatórios para a concessão de uma patente de invenção. Além disso, foi publicado recentemente um artigo com os resultados oriundos desta tese.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Revestimentos

Os revestimentos são uma solução de engenharia eficaz para aprimorar as superfícies de materiais que enfrentam condições severas de desgaste, corrosão, erosão, deterioração térmica e outros fenômenos de degradação superficial. Eles são amplamente utilizados em diversos setores industriais, como transporte, energia, mineração, processamento de materiais, além de aplicações biomédicas e eletrônicas, entre outros (Vardelle et al., 2016).

Diversas tecnologias de revestimento estão disponíveis para a aplicação de materiais variados em diferentes substratos. Entre elas, destaca-se a técnica de Aspersão Térmica (AT). Essa tecnologia emergiu como uma solução eficaz para aprimorar as superfícies dos materiais, devido às múltiplas técnicas de aplicação atualmente acessíveis e à ampla gama de materiais que podem ser utilizados na aspersão. A Aspersão Térmica é amplamente empregada tanto na fabricação quanto na manutenção de peças e componentes.

Algumas das inúmeras vantagens dos revestimentos aplicados por aspersão térmica incluem: compatibilidade com o substrato, deposição uniforme, forte adesão ao substrato, baixa porosidade e permeabilidade, excelente resistência à corrosão e erosão, longa durabilidade, propriedades térmicas e elétricas adequadas ao sistema, controle dimensional preciso, além da possibilidade de aplicação tanto manual quanto automatizada. Esses fatores são cruciais para a caracterização e eficácia dos revestimentos termicamente aspergidos (Fauchais et al., 2012).

Em síntese, o processo de AT envolve a pulverização de partículas pequenas, metálicas ou não metálicas, a alta velocidade (entre 50 e 1000 m/s) em direção a uma superfície (substrato) previamente preparada. Essas partículas podem estar fundidas ou semifundidas. Ao impactarem a superfície, formam uma ligação tanto com o substrato quanto com as partículas subsequentes, resultando na formação de um filme ou revestimento acumulado em espessura (Verdian, 2017; Thermal Spray Handbook, 2004). As partículas aspergidas, conhecidas como "splats", passam por taxas de resfriamento extremamente altas, que para metais podem exceder 10^6 Kelvin por segundo. Isso resulta na formação de uma estrutura lamelar no revestimento. Essas lamelas individuais são geralmente muito finas, variando de 1 a 50 μm , com diâmetros típicos de grãos entre 0,25 e

0,5 μm devido ao rápido resfriamento (Thermal Spray Handbook, 2004). A Figura 01 ilustra a microestrutura típica de um revestimento aplicado pela técnica de Aspersão Térmica.

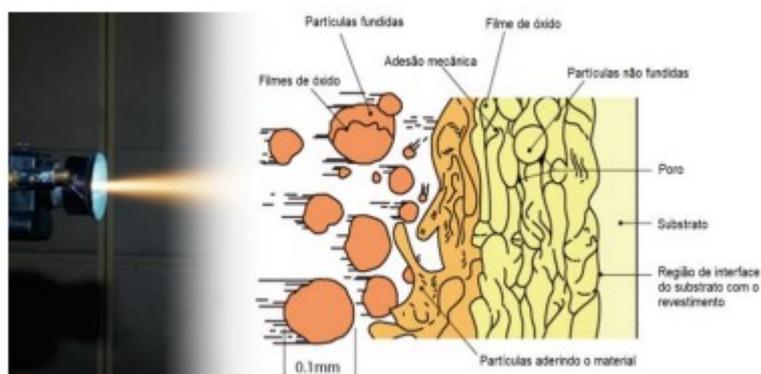


Figura 01: Microestrutura típica de revestimento aspergido pela tecnologia da aspersão térmica (Adaptado de Verdian, 2017).

A quantidade e os tipos de defeitos presentes no revestimento dependem do método de aspersão térmica empregado, bem como dos parâmetros operacionais utilizados, e o material a ser aspergido. Os principais defeitos encontrados incluem partículas não fundidas, poros, trincas e redes de óxidos. Devido ao aquecimento desigual, algumas partículas aspergidas podem chegar à superfície do substrato já solidificadas, ficando mecanicamente presas no revestimento e criando poros. Revestimentos aplicados por aspersão térmica geralmente apresentam cerca de 5 a 15% de porosidade em sua microestrutura (Lacerda, 2020).

A porosidade pode ser vantajosa em certos casos, como em aplicações que requerem a retenção de filmes de óleo lubrificante ou em implantes biomédicos. No entanto, em outras situações, a porosidade pode comprometer as propriedades mecânicas do revestimento, afetando a condutividade térmica e elétrica, além da adesão e coesão do revestimento, tornando-se, assim, indesejável (Lacerda, 2020).

Vreijling (1998) descreve as diferentes formas de porosidade em revestimentos aplicados por aspersão térmica, como ilustrado na Figura 02.

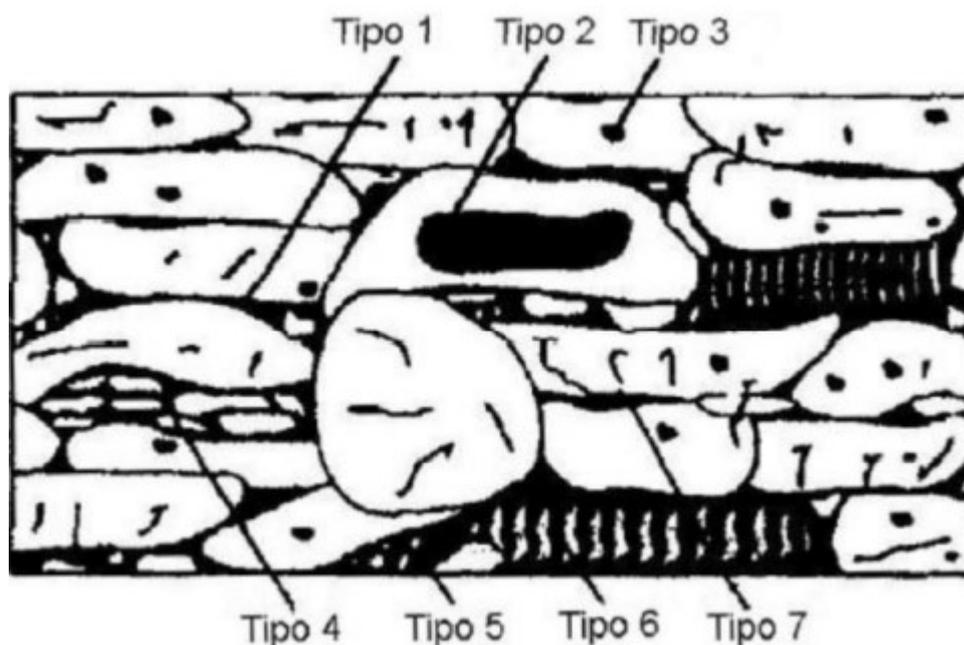


Figura 02: Classificação de porosidade no revestimento aspergido termicamente (Vreijling, 1998).

Conforme ilustrado na Figura 11:

- **Tipo 1:** Porosidade entre as lamelas, causada pelo empilhamento de partículas separadas. Este tipo está relacionado ao tamanho das partículas aspergidas, à natureza do material de aspersão e à distribuição do material pulverizado.
- **Tipo 2:** Porosidade formada por bolsas de gás aprisionadas, resultantes da turbulência do fluxo de gás durante o processo de aspersão.
- **Tipo 3:** Porosidade na forma de bolhas de gás, causada pela dissolução de gás no metal fundido, que se desenvolve durante o resfriamento do metal.
- **Tipo 4:** Porosidade causada pela desintegração de partículas sólidas após a adesão mecânica durante o processo de deposição do revestimento no substrato.
- **Tipo 5:** Porosidade ocasionada pela condensação de partículas parcialmente evaporadas, que podem conter resíduos de pó.
- **Tipo 6:** Porosidade resultante da contração durante a solidificação, que dá origem a dendritos.
- **Tipo 7:** Porosidade que resulta em microtrincas, cuja formação pode ter diversas origens.

Os revestimentos metálicos aplicados por aspersão com ar frequentemente apresentam redes de óxidos. Embora esses óxidos possam aumentar a dureza e a resistência ao desgaste do revestimento, sua presença excessiva e contínua pode causar falhas coesivas e contribuir para o desgaste, além de reduzir a resistência à corrosão. Para minimizar a oxidação durante os processos de aspersão térmica, algumas técnicas de proteção são empregadas, como o uso de gás inerte, como argônio e hélio, para proteger a superfície a ser revestida (Gan et al., 2013).

Os processos de AT são classificados em quatro categorias principais:

1. Aspersão por chama convencional (*Flame spray process*)
2. Aspersão por arco elétrico (*Electric arc spray*)
3. Aspersão por arco de plasma (*Plasma arc spray*)
4. Aspersão fria (*Cold spray process*).

Cada categoria, apresenta subcategorias conforme detalhado na Figura 03.

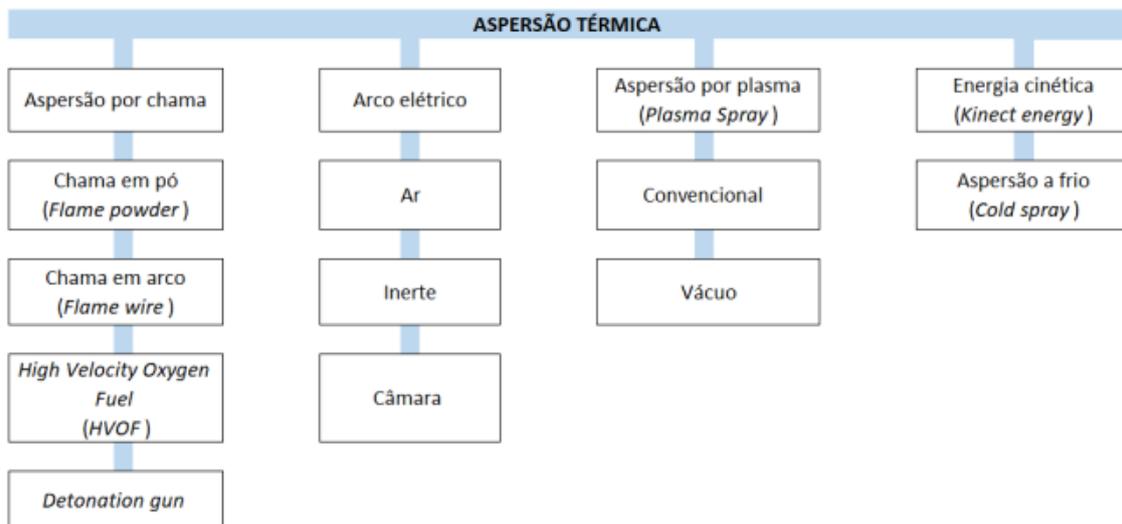


Figura 03: O processo de aspersão térmica e suas subcategorias (Singh et al., 2018)

A escolha do processo de aspersão térmica a ser utilizado depende de vários fatores, incluindo custo, qualidade requerida (presença de defeitos), acabamento superficial, desempenho do revestimento, tamanho da peça e portabilidade.

Os materiais geralmente empregados na aspersão térmica incluem materiais monofásicos, como metais, ligas metálicas, intermetálicos, cerâmicos e polímeros; materiais

compósitos, como cermets (revestimentos de material metal-cerâmico) e metais e polímeros reforçados; além de materiais em camadas ou graduados, conhecidos como materiais de gradiente funcional (*Functionally Gradient Materials* - FGMs) (Thermal Spray Handbook, 2004). Alguns exemplos de metais e ligas metálicas que podem ser utilizados na aspersão térmica são tungstênio, molibdênio, nióbio, nicromo (NiCr - liga de níquel e cromo) e ligas NiCrBSi. A principal vantagem de usar ligas metálicas é a semelhança potencial com o substrato que necessita de reparo (especialmente se este também for metálico), além de sua alta resistência à corrosão, oxidação, desgaste abrasivo e elevado limite de escoamento. Revestimentos à base de níquel são particularmente valorizados por essas propriedades e amplamente usados em aplicações que exijam resistência à corrosão e à erosão (Yu et al.; 2019). Os intermetálicos, como o alumineto de titânio (TiAl), alumineto de níquel (NiAl) e dissiliceto de molibdênio (MoSi₂), são frequentemente aplicados por aspersão térmica. Devido à sua alta reatividade e sensibilidade à oxidação em altas temperaturas, é recomendado o uso de atmosferas inertes durante o processo de aspersão.

Para materiais cerâmicos, a aspersão térmica por plasma é a técnica mais adequada, graças à alta temperatura do jato de plasma. Exemplos de cerâmicos que podem ser aspergidos incluem óxido de alumínio (Al₂O₃), dióxido de zircônio estabilizado (ZrO₂) e carbetto de silício (SiC). A aspersão térmica de cerâmicos é amplamente utilizada para aumentar a resistência ao desgaste, fornecer proteção térmica, resistência à corrosão e isolamento elétrico, requisitos essenciais nas indústrias aeronáutica e de geração de energia (Rahim et al., 2009).

Os materiais poliméricos são geralmente aplicados usando o método de aspersão HVOF (*High Velocity Oxygen Fuel*). O uso de polímeros termoplásticos, termoendurecíveis e copolímeros tem crescido significativamente. A principal aplicação de revestimentos poliméricos é melhorar o desempenho do material em ambientes agressivos. Polímeros como a Poliamida (PA) são valorizados por suas excelentes propriedades mecânicas, incluindo resistência à exposição atmosférica, baixo coeficiente de atrito, alta temperatura de fusão, boa resistência ao impacto, alta resistência à fadiga e resistência a solventes orgânicos (LIMA et al., 2012).

Compósitos e cermets são usados em várias aplicações, com ou sem reforço de materiais como WC, WC-Co, Cr₃C₂ e NiCr. Nos compósitos reforçados, a quantidade de fase de reforço pode variar de 10 a 90% em volume, onde a matriz metálica dúctil atua como aglutinante e suporte para a fase frágil do compósito. Esses materiais são majoritariamente utilizados em aplicações que exigem alta resistência à abrasão e erosão (BELEM et al., 2020).

Por sua vez, os materiais de gradiente funcional (*Functionally Gradient Materials* - FGMs) são empregados na fabricação de dispositivos que operam sob intensos gradientes térmicos. Eles são usados como estruturas de materiais eletrônicos avançados em baterias, células de combustível, dispositivos de conversão de energia termoelétrica e revestimentos de barreira térmica (*Thermal Barrier Coatings* - TBCs). Esses materiais ajudam a minimizar grandes tensões térmicas e melhoram a vida útil dos componentes ao ajustar os coeficientes de expansão térmica, a condutividade térmica e a resistência à oxidação (Mohammed et al., 2018).

Nesse contexto, ao realizar um projeto de engenharia de materiais, é fundamental escolher os materiais conforme o objetivo final e selecionar o processo de revestimento junto com seus parâmetros operacionais. Isso é crucial para garantir que os defeitos e a estrutura do revestimento sejam controlados dentro de níveis aceitáveis para a aplicação específica.

1.1.1. Aspersão térmica por arco elétrico

O processo de aspersão térmica por arco elétrico é uma técnica dentro das várias disponíveis para aspersão térmica. Esse método utiliza dois fios metálicos como material de revestimento, que são eletricamente carregados com polaridades opostas e alimentados através de uma pistola. Um arco elétrico é gerado entre os fios quando suas pontas se encontram. Os fios são alimentados a velocidades controladas, e no ponto de contato, as cargas opostas geram calor suficiente para fundir continuamente as pontas dos fios, criando um arco semelhante ao de soldagem (Rodijnen, 2016).

Nesse momento, um fluxo de gás é injetado atrás das pontas dos fios, atomizando o material fundido e projetando-o para frente. Quando as gotículas fundidas atingem o substrato, elas se achatam, solidificam e formam um revestimento com a estrutura lamelar característica dos materiais aplicados por aspersão térmica, conforme mostrado na Figura 10.

O material de revestimento pode ser um elemento único, uma liga ou um composto com propriedades físicas específicas, muitas vezes alcançáveis apenas através da aspersão térmica. Uma das grandes vantagens deste processo é a possibilidade de combinar fios de diferentes ligas para formar o revestimento. A Figura 04 apresenta um esquema do processo de AT por arco elétrico.

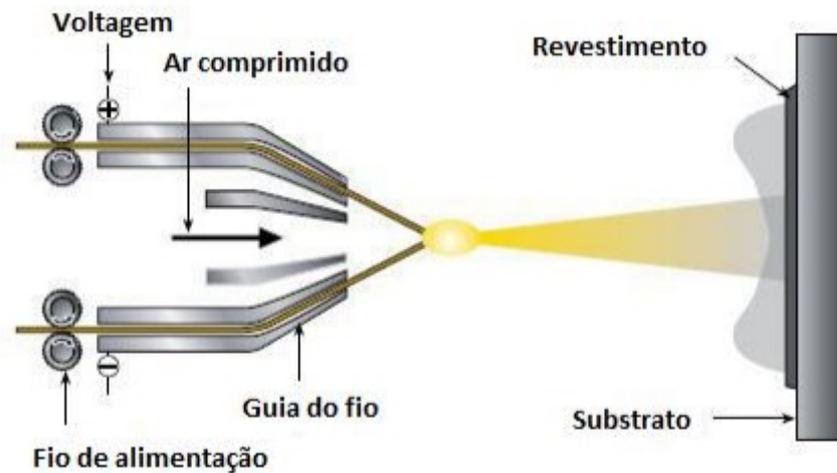


Figura 04: Processo de aspersão térmica de revestimento por arco elétrico. Adaptado de Rodijnen (2016).

Segundo Rodijnen (2016), a aspersão térmica por arco elétrico é um método eficiente para melhorar as propriedades e o desempenho de uma superfície projetada. É altamente econômico e fácil de aplicar em campo. A gama de produtos e revestimentos que podem ser customizados com essa técnica é praticamente ilimitada, assim como os tipos de revestimentos que podem ser produzidos. As principais vantagens deste método incluem:

- Eficiência contra vários mecanismos de erosão e corrosão, dependendo da composição química utilizada.
- Provisão de uma superfície protetora que pode ser duradoura, dependendo do ambiente.
- Custo de aplicação significativamente mais baixo em comparação com outros métodos de aspersão.
- Aplicação rápida do revestimento, reduzindo o tempo de interrupção e minimizando as perdas de receita.
- Não causa distorção ou diluição do substrato (metal base).
- A ligação mecânica não cria uma zona termicamente afetada (ZTA).
- Baixa porosidade em comparação com o método de aspersão térmica por combustão, o que reduz a probabilidade de corrosão acelerada.
- Não requer acabamento pós-aplicação ou alívio de tensões.

- Revestimentos podem ser removidos e reaplicados mecanicamente sem danificar os componentes.
- Equipamentos são de fácil configuração para uso em campo.
- O processo é facilmente automatizável, garantindo resultados consistentes em termos de espessura e qualidade do revestimento.

1.1.2. Aspersão térmica por plasma

A técnica de aspersão térmica por plasma (ATP) envolve a aplicação de partículas derretidas ou parcialmente derretidas sobre um substrato, partindo de um pó específico. O jato de gás em forma de plasma fornece a energia térmica necessária para aquecer e transportar as partículas, que são depositadas no substrato em alta velocidade. O equipamento utilizado inclui um cátodo de tungstênio e um ânodo de cobre, ambos resfriados a água. Os gases comuns usados no plasma são argônio e hidrogênio, que fluem ao redor do cátodo, onde o plasma é gerado por uma descarga elétrica que ioniza o gás (AWS, 1985). Durante o processo, uma corrente contínua é mantida enquanto as partículas do material a ser depositado são adicionadas ao fluxo de plasma. A Figura 05 ilustra:

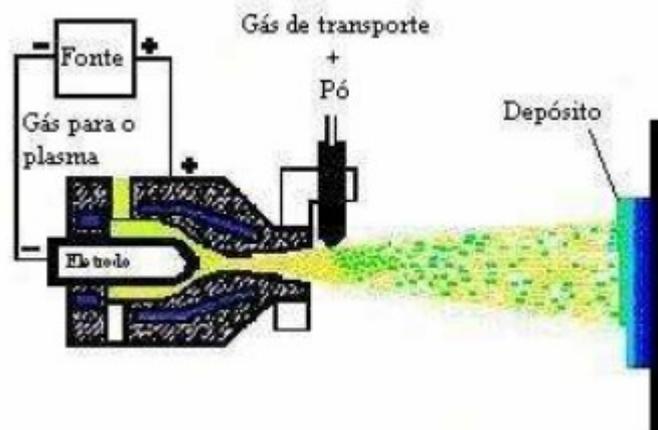


Figura 05: Esquema da deposição por ATP. (AWS, 1985)

O equipamento utilizado inclui um catodo (eletrodo de tungstênio) e um anodo (eletrodo de cobre), ambos resfriados por água. Os gases normalmente empregados no plasma são argônio e hidrogênio, que fluem ao redor do catodo. O plasma é gerado através de uma descarga elétrica entre os pólos, ionizando o gás (AWS, 1985). Durante esse processo, uma corrente contínua é mantida enquanto partículas do material a ser depositado são introduzidas no fluxo de plasma. Uma ampla gama de materiais pode ser usada para deposição, incluindo polímeros, ligas metálicas, metais puros, cerâmicas e suas

combinações, além de novas experiências com fases gasosas de nitretos e carbetos, líquidos e suspensões, possibilitando a formação de quase qualquer composição química (HERMAN, 2000). Uma característica distinta deste processo é a estrutura reticular e lamelar dos grãos (Figura 06), resultante da rápida solidificação das partículas do pó que se achatam contra a superfície fria do substrato em alta velocidade (SURYANARAYANA, 1993).

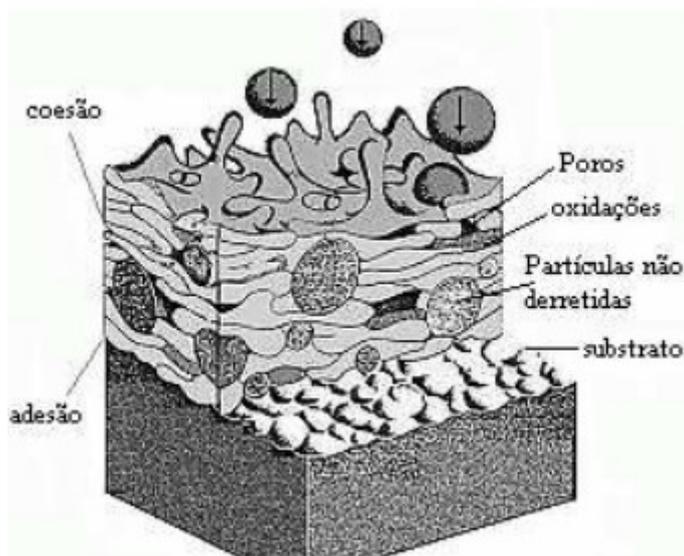


Figura 06: Estrutura esquemática de uma deposição por ATP (SURYANARAYANA, 1993).

Diversos materiais podem ser utilizados para a deposição, incluindo polímeros, ligas metálicas, metais puros, cerâmicas e combinações desses materiais, além de novas experiências com fases gasosas de nitretos e carbetos, líquidos e suspensões, permitindo a criação de praticamente qualquer composição química (HERMAN, 2000). Uma característica única desse processo é a estrutura reticular e lamelar dos grãos, formada pela rápida solidificação das partículas do pó ao se achatam contra a superfície fria do substrato em alta velocidade (SURYANARAYANA, 1993).

Os mecanismos de adesão na interface entre o revestimento e o substrato, assim como a coesão entre as partículas do revestimento, são áreas intensamente estudadas devido à complexidade dos sistemas formados (BERNDT, 1992). Alguns dos mecanismos de adesão incluem adesão por difusão do material, mecânica (engaste), química e forças de Van der Waals. Fatores como o tipo de material do substrato e do revestimento, área da superfície a ser depositada, perfil da superfície, temperatura do plasma, tempo de deposição, velocidade das partículas e temperatura do substrato influenciam a adesão (AWS, 1985).

A ATP é amplamente utilizada em diversas indústrias, como em revestimentos cerâmicos para isolamento térmico e estabilidade dimensional em altas temperaturas em turbinas de aviões, revestimentos de superfícies contra desgaste na indústria têxtil, revestimentos cerâmicos resistentes à corrosão na indústria química, revestimentos metálicos para recuperação de peças desgastadas na indústria mecânica e revestimentos de próteses com biomateriais. Sua principal vantagem é combinar as propriedades específicas do revestimento com as do substrato que serve de suporte (Vural, 1997).

Uma das aplicações mais frequentes da técnica de aspersão térmica por plasma (ATP) é a deposição de materiais cerâmicos sobre substratos metálicos (Vural, 1997). A vantagem desse processo reside na capacidade de conferir às superfícies metálicas propriedades cerâmicas. Exemplos bem conhecidos incluem a aplicação de alumina para criar barreiras térmicas em altas temperaturas, proporcionar resistência ao desgaste e à corrosão para as indústrias química e petroquímica, têxtil e de papel. Na área médica, revestimentos biocompatíveis de hidroxiapatita são usados em implantes ósseos para facilitar a osteointegração. Outra cerâmica amplamente utilizada é o óxido de zircônio (ZrO_2), ou zircônia, que serve como proteção nas turbinas de aviação em áreas sujeitas a altas temperaturas, além de ser aplicada em pistões, cabeças de cilindros e válvulas de motores automotivos (Suryanarayana, 1993).

Devido ao aquecimento das partículas durante o processo de deposição, as características originais do pó nem sempre são completamente mantidas no revestimento. Análises por difração de raios X revelam a formação de diferentes fases do pó e, muitas vezes, a presença de fases amorfas, resultado das altas taxas de resfriamento (Suryanarayana, 1993). A adesão e a coesão desses revestimentos têm sido avaliadas por diversos métodos, como disparos rápidos de laser para medir a condutividade térmica, interferometria a laser para obter o coeficiente de expansão térmica (Nakamichi, 1998), curvas de tensão/deformação via teste de indentação (Pajares, 1996) e teste de riscamento com diamante para medir a coesão das partículas (Erickson, 1998). Esses testes visam determinar os limites mecânicos e/ou térmicos de uso, já que, segundo Zaat, a adesão entre metal e cerâmica é puramente de ancoragem mecânica (Zaat, 1996).

A interação das partículas com o plasma e com o substrato são aspectos complexos do processo de aspersão térmica por plasma. A injeção das partículas no plasma é a primeira etapa, onde variáveis como velocidade, tamanho, posição de injeção, ângulo do jato em relação ao substrato e potência são cruciais. A revisão de Boulos evidencia que esse tema é extenso e ainda não totalmente explorado (Boulos, 1993).

A deposição deve considerar a finalidade do revestimento. Estudos mostram que parâmetros de deposição influenciam a microestrutura formada e o desempenho do revestimento. Com o mesmo material de deposição e substrato, é possível obter revestimentos mais resistentes ao desgaste ou a choques térmicos, ajustando certos parâmetros de deposição (Suryanarayana, 1993).

A forma de injeção ideal é perpendicular ao eixo do cátodo, garantindo melhor interação partícula-plasma para diversos pós (Suryanarayana, 1993). A transferência de energia entre as partículas do pó e o plasma pode ser modelada teoricamente e medida experimentalmente, destacando que tamanho, velocidade e temperatura das partículas são variáveis-chave (Jog, 1996). A influência dessas variáveis na formação do revestimento foi investigada por (Vardelle, 1994). Equipamentos comerciais permitem o controle da pressão e fluxo dos gases de transporte e plasma, além da potência do plasma (Technical Bulletin 10-095, 2000). Aumentar a energia térmica e cinética favorece a interação mecânica entre componentes do revestimento e do substrato, especialmente para partículas pequenas ($\approx 20 \mu\text{m}$) (Devasenapathi, 2001). Aquecer o substrato pode promover essa interação, limitada a uma espessura de até $25 \mu\text{m}$ (AWS, 1985). Contudo, em substratos que oxidam facilmente, este procedimento deve ser evitado.

A solidificação das partículas ao atingir o substrato foi modelada e confirmada experimentalmente (Zhang, 1998) (Bertagnolli, 1995) (pasadideh-fard, 1996) (Ilyuchenko, 1996) (Fukanuma, 1996). A evolução temporal é governada pelas propriedades térmicas da interface, com a troca de calor ocorrendo principalmente após o espalhamento completo da partícula sobre o substrato, sendo mais rápida em superfícies rugosas. O ângulo de deposição também afeta a microestrutura do revestimento, tornando-o mais poroso e diminuindo a adesão das partículas ao substrato à medida que o ângulo se afasta da perpendicular (Havsky, 1997) (Sobolev, 1998) (Leigh, 1996).

1.2. Revestimentos metálicos

Os revestimentos aplicados por aspersão térmica por arco elétrico, além de serem econômicos e fáceis de aplicar em campo, também podem ter uma durabilidade considerável. A longevidade desses revestimentos depende de vários fatores, como o tipo de equipamento, as áreas revestidas, as condições operacionais da planta, e a correta aplicação nas regiões apropriadas.

De acordo com Rodijnen (2016), as principais composições químicas de ligas usadas na formulação de revestimentos para caldeiras, por exemplo, bem como as áreas

específicas de aplicação, são listadas na Tabela 2 para garantir máxima proteção e longevidade.

Kumar et al. (2015) conduziram um estudo para propor um novo revestimento metálico utilizando a técnica de aspensão a frio (cold spray), composto de Ni-20Cr, destinado a tubulações de caldeiras que utilizam carvão como combustível. O revestimento nanoestruturado analisado mostrou excelente proteção contra a erosão causada por partículas incombustíveis e contra a corrosão para o material do tubo da caldeira, feito de aço SA 516, mesmo em condições severas de operação. A resistência do revestimento foi atribuída à presença de fases protetoras de NiO e Cr₂O₃, além da microdureza superior do revestimento em comparação com o substrato. A redução na taxa de erosão e corrosão foi de 55% em comparação ao substrato não revestido.

Kim et al. (2019) investigaram o desenvolvimento de uma nova tecnologia de revestimentos para caldeiras de biomassa, que também sofrem desgaste erosivo severo e corrosão em altas temperaturas. Eles analisaram os efeitos da adição de elementos químicos como Al, V, Cr, Mn, Ni, Nb, Mo e W na composição do revestimento metálico, focando em propriedades mecânicas como elasticidade e dureza. A escolha desses elementos foi baseada em sua inclusão em aços T91 e T92, materiais adequados para caldeiras de biomassa. Os resultados mostraram que, exceto para Al e Ni, todos os outros elementos aumentaram a resistência ao cisalhamento e os módulos de Young, implicando em maior resistência ao desgaste. Os pesquisadores destacaram que os elementos de liga adicionados e suas quantidades foram cruciais para aprimorar a resistência ao desgaste do revestimento. Os elementos mais eficazes, em ordem de contribuição, foram Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, seguidos de Al e, por último, Ni. Além disso, V, Cr, Nb, Mo e W aumentaram a força de ligação atômica e a energia de escape dos átomos de Fe, melhorando a resistência à corrosão por cloretos.

Tabela 1: Materiais recomendados para revestimentos de proteção superficial em aplicações de caldeiras, Rodijnen (2016).

Composição química	Regiões de aplicação	Comentários
Ni 50Cr	Parede d'água de caldeira a carvão e caldeira WTE (Waste to energy)	Os revestimentos demonstraram elevada durabilidade e resistência à corrosão.
Ni 21Cr 14Mo 3W 2.5Fe	Parede d'água de caldeira a carvão	Excelente resistência à corrosão, erosão e variações térmicas. Composição sem nióbio com notável resistência à corrosão causada por enxofre.
Ni 21Cr 9Mo 4(Nb+Ta)	Parede d'água de caldeira WTE (Waste to energy)	Ótima resistência à corrosão e variações térmicas. Adequado para uso em ambientes livres de enxofre;
Cr ₃ C ₂ -NiCr	Soprador de fuligem para caldeiras a carvão e Parede d'água para leito fluidizado	Altamente resistente à corrosão e à erosão.
Liga Ni-Cr	Superaquecedor e Parede d'água para resíduos Incinerador	Elevada resistência à corrosão, erosão e variações térmicas.

1.2.1. Revestimentos metálicos amorfos

A microestrutura de um material e seu desempenho estão intrinsecamente ligados. Portanto, entender as possíveis transformações, como mudanças de fase, cristalização e amorfização, assim como sua formação, evolução e desempenho funcional e estrutural, é essencial para o desenvolvimento de revestimentos eficientes.

Materiais metálicos não cristalinos, também conhecidos como amorfos, são metais que não possuem um arranjo ordenado de longo alcance em sua estrutura. Eles exibem propriedades mecânicas distintas das ligas metálicas convencionais, que tipicamente apresentam estruturas cristalinas com arranjos periódicos de longo alcance (Elliot, 2001).

O campo da engenharia de materiais tem mostrado crescente interesse no desenvolvimento de revestimentos metálicos com microestruturas amorfas. Esses revestimentos oferecem propriedades mecânicas superiores, como alta dureza, grandes limites elásticos, e excelente resistência à corrosão e ao desgaste abrasivo. Essas vantagens se devem à ausência de defeitos cristalinos e à falta de ordem atômica de longo alcance, típicas das estruturas cristalinas ordenadas (Wang, 2021).

Huang et al. (2011) investigaram como a temperatura afeta a resistência ao desgaste e a microdureza de ligas amorfas à base de ferro. Eles concluíram que essas ligas podem operar em temperaturas elevadas, acima de 571 K (300 °C), mantendo alta dureza e excelente resistência ao desgaste, superando as ligas cristalinas tradicionais usadas para o mesmo propósito.

De modo geral, entre os vários materiais metálicos amorfos conhecidos, os revestimentos amorfos à base de ferro se destacam devido à combinação de excelentes propriedades mecânicas, boa capacidade de amorfização e baixo custo de produção (Huang, 2019). Diversos métodos podem ser utilizados para produzir revestimentos amorfos à base de ferro, sendo a aspersão térmica uma das tecnologias mais amplamente empregadas para este fim. A técnica de aspersão térmica permite altas taxas de resfriamento do material líquido durante o processo, o que facilita a possível amorfização do material metálico (Cheng, 2017). A extensão da amorfização da camada aspergida depende significativamente da velocidade de resfriamento das gotículas e dos parâmetros de aspersão utilizados.

Segundo Neamtu (2017), para atingir a amorfização através do resfriamento rápido, as taxas de resfriamento devem estar na faixa de 10^5 a 10^6 Kelvin por segundo (10^5 a 10^6 Celsius por segundo). O resfriamento deve ser suficientemente rápido para evitar a difusão de longo alcance e, conseqüentemente, a cristalização do material metálico. Além disso, é crucial garantir uma composição química adequada do material metálico a ser utilizado como revestimento, de modo a favorecer a formação de fases amorfas.

De acordo com Boer et al. (1989, apud Xie et al., 2019), os revestimentos amorfos à base de ferro podem ser classificados em três tipos principais: Fe-ETM (metal de transição inicial, grupos III-V, como Y e Nb) - M (metaloide, como B, P, Si e C); Fe-LTM (metal de

transição tardio, grupos VI-VII, como Cr, Mo, Mn, W e Ni); e Fe-ETM-LTM-M, com elementos como Cr, Nb, Y, W e Mo, que melhoram a capacidade de amorfização das ligas (Cheng et al., 2017).

1.3. Materiais cerâmicos

Cerâmicas são materiais inorgânicos, não metálicos e predominantemente policristalinos que podem ser moldados à temperatura ambiente a partir de diversas matérias-primas. Suas propriedades finais são obtidas através da sinterização a altas temperaturas. Esses materiais são insolúveis em água e na maioria dos ácidos, contendo pelo menos 30% de compostos cristalinos (Heimann, 2010).

Em termos gerais, as cerâmicas podem ser divididas em tradicionais e avançadas. As cerâmicas tradicionais incluem vidros, produtos estruturais à base de argila, louças e refratários. Elas são principalmente derivadas de matérias-primas naturais, como micas, quartzos, feldspatos, silicatos, gipsitas, magnesitas e calcitas, além de minerais não silicatos (Heimann, 2010). Por outro lado, as cerâmicas avançadas têm uma ampla gama de aplicações, desde revestimentos de barreiras térmicas para lâminas de turbina a gás, sensores e atuadores, até biocerâmicas para reconstrução óssea e implantes. Esses materiais são compostos por substâncias quimicamente sintéticas de alta pureza (Heimann, 2010). As cerâmicas avançadas frequentemente utilizam estruturas de óxidos, como óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de zircônio (ZrO_2) e óxido de titânio (TiO_2), além de perovskitas e materiais ferríticos.

1.3.1. Cerâmicas Avançadas

As cerâmicas avançadas, desenvolvidas apenas nos últimos 100 anos, diferem das cerâmicas tradicionais, que têm milhares de anos de uso. Elas apresentam propriedades superiores em termos de resistência mecânica, resistência à corrosão e oxidação, além de características para finalidades elétricas, óticas e magnéticas (Carter e Norton, 2007). A Figura 07 apresenta um fluxograma que compara as cerâmicas tradicionais e avançadas, considerando as matérias-primas utilizadas, os processos de fabricação e os métodos de caracterização.

Atualmente, mais da metade das aplicações das cerâmicas avançadas está no setor elétrico, onde são usadas como capacitores, substratos e porcelanas elétricas. No entanto, setores como os de biomateriais e cerâmicas estruturais também têm aumentado significativamente o uso desses materiais. Entre as cerâmicas estruturais, destacam-se compostos como nitreto de silício (Si_3N_4), carbetos de silício (SiC), zircônia (ZrO_2), carbetos de

boro (B_4C) e alumina (Al_2O_3). A alumina e a zircônia são amplamente utilizadas como biocerâmicas (Carter e Norton, 2007).

Para que as cerâmicas avançadas atendam às necessidades específicas, elas devem possuir uma série de propriedades determinadas por sua composição química e microestrutura cuidadosamente controlada. Fatores como tamanho de partícula, distribuição, forma, estado de aglomeração dos pós constituintes, bem como a composição química e de fase, são cruciais (Rahaman, 2005). Algumas das propriedades desejáveis dos pós para cerâmicas avançadas estão listadas na Tabela 2.

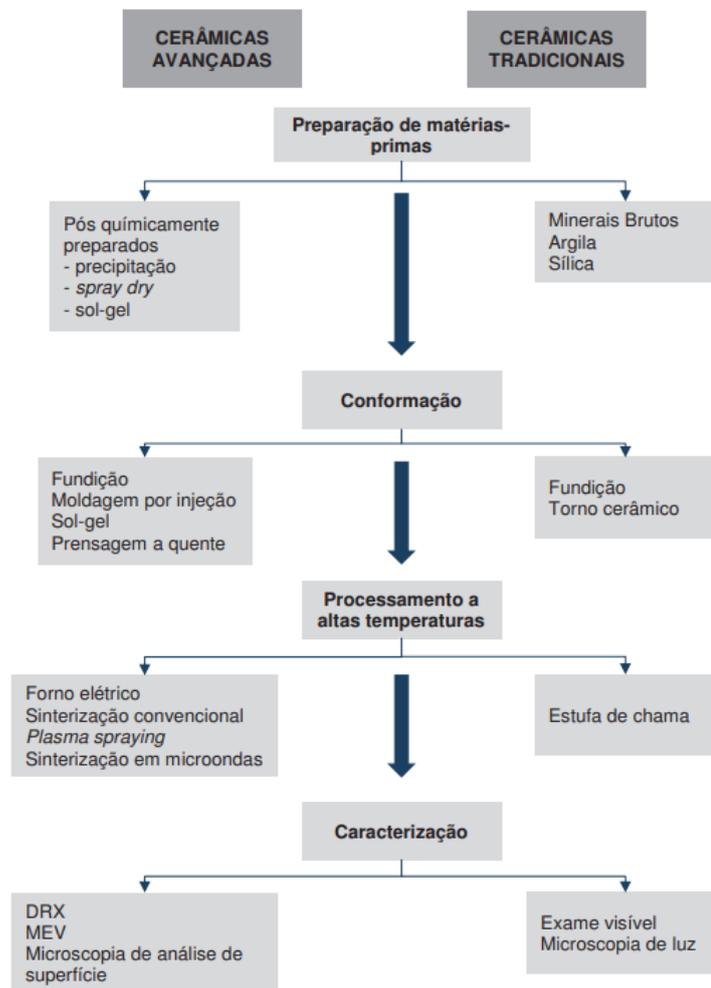


Figura 07 - Comparação entre os diferentes aspectos das cerâmicas avançadas e tradicionais. Adaptado de Carter e Norton (2007)

Tabela 2 - Características desejáveis dos pós para cerâmicas avançadas. (Rahaman, 2005)

Característica do Pó	Propriedade Desejada
Tamanho de partícula	Fina (< 1µm)
Distribuição do tamanho de partícula	Monodispersa
Forma da Partícula	Esférica ou equiaxial
Estado de Aglomeração	Sem aglomeração ou aglomeração suave
Composição Química	Elevada pureza
Composição de fase	Fase única

A presença de impurezas pode influenciar ou restringir as propriedades das cerâmicas produzidas. Por exemplo, a alumina de alta pureza (> 99,99%) tem uma menor tendência ao crescimento anormal dos grãos, desde que sejam tomadas precauções para evitar a absorção de impurezas durante o processo de queima (Naito et al., 2003). As diferentes fases de uma matéria-prima com a mesma composição química podem afetar significativamente suas propriedades. Exemplos importantes incluem as fases da titânia (anatásio e rutilo), da alumina (alfa e gama) e da zircônia (monoclínica, tetragonal e cúbica) (Naito et al., 2003).

O tamanho das partículas utilizadas como matéria prima tem um impacto direto na taxa e na temperatura de sinterização, enquanto uma distribuição adequada dos tamanhos das partículas é crucial para alcançar uma alta densidade de empacotamento (Naito et al., 2003).

1.3.2. Compósitos Cerâmicos

Compósitos são materiais criados pela combinação de dois ou mais materiais ou fases diferentes, com o objetivo de aproveitar as melhores características de cada componente. (Ribeiro, 2016). Esses materiais consistem em uma fase dispersa incorporada em uma fase contínua chamada matriz. As propriedades dos compósitos dependem das fases constituintes, das suas quantidades relativas e da distribuição da fase dispersa. O reforço é o componente responsável pela estrutura interna do compósito, proporcionando maior resistência. Já a matriz confere forma estável, adiciona a necessária tenacidade ao

material, determina a temperatura máxima de serviço, controla a resistência ao meio ambiente e permite um bom acabamento superficial (Ribeiro, 2016).

Os compostos de matriz cerâmica (CMCs) são compósitos considerados altamente promissores para o desenvolvimento de tecnologias avançadas, como motores e aeronaves hipersônicas, próteses leves e duráveis, além de componentes eletrônicos para altas temperaturas (Nieto et al., 2017). Nas últimas décadas, diversas tentativas foram feitas para aumentar a tenacidade à fratura das cerâmicas por meio da nanoestruturação dos grãos e da adição de reforços. Esses métodos visam criar limites de grão intrínsecos ou interfaces extrínsecas que dificultem o movimento de deslocamento e a propagação de trincas (Liu et al., 2017b).

1.4. Carbonitretos

Os carbonitretos se formam a partir de elementos como titânio, nióbio e vanádio, que precipitam na forma de partículas finas dispersas na matriz. Essas partículas atuam como barreiras à movimentação das discordâncias, como observado em um aço inoxidável duplex deformado a frio por Tavares et al. (10.1007/s11665-023-08381-8) utilizando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão. O impedimento da movimentação das discordâncias aumenta a resistência mecânica dos aços (Parsons; Edmonds, 1987).

Historicamente, o aumento da resistência mecânica dos aços era obtido elevando o teor de carbono e adicionando elementos de liga como cromo, níquel e manganês. Porém, a partir dos anos 70, a busca por aços mais econômicos e resistentes levou ao desenvolvimento dos aços microligados. Nestes aços, a resistência mecânica é aumentada pela microadição de elementos como nióbio, vanádio, titânio e zircônio. Esses elementos formam carbonitretos que restringem o crescimento do grão austenítico, aumentam a dureza da ferrita e, em alguns casos, refinam a perlita (Fonseca, 2015).

A microestrutura dos materiais é significativamente afetada pelo uso de microligantes. O titânio forma carbonitretos estáveis a altas temperaturas, controlando o crescimento dos grãos austeníticos antes do processamento termomecânico. Esse efeito foi observado por Pimenta e colaboradores (10.1007/s00170-024-13448-4) ao estudarem um aço inoxidável supermartensítico microligado ao titânio. A adição de apenas 0,09 % de Ti já é suficiente para formar nano precipitados de Ti(C/N), os quais são responsáveis por aumentar a resistência mecânica do aço (10.1007/s00170-022-10290-4). O nióbio, com solubilidade intermediária, influencia fortemente a cinética de recristalização, geralmente resultando no refino dos grãos ferríticos após a transformação de fase. O vanádio forma

carbonitreto com alta solubilidade, sendo adicionado para promover o endurecimento da matriz ferrítica por precipitação (Lengauer, 2000).

Os carbonitreto de metais de transição constituem uma classe de materiais com uma combinação única de propriedades mecânicas, físicas e químicas, como altos pontos de fusão, alta dureza, resistência ao desgaste e boa resistência à corrosão. Eles também possuem alta condutividade elétrica e térmica (Chen; Jiang, 2020). Essa combinação de propriedades atraiu considerável atenção, resultando em inúmeras aplicações técnicas. (El Azhari et al., 2020).

As camadas de aço austenítico endurecido por carbonitreto demonstram uma resistência à erosão superior em comparação com aquelas tratadas apenas por nitreção ou cementação. O aumento do uso da carbonitreto termoquímica inovadora é amplamente atribuído à sua abordagem ambientalmente amigável. Componentes como engrenagens, virabrequins, eixos e guias são frequentemente submetidos a este processo (Vaijayanth et al., 2020). Krishna et al. (10.1051/e3sconf/202018401018) testaram o efeito da carbonitreto no aço inoxidável AISI 316. Em outro estudo Krishna et al. obtiveram um aumento de dureza de 293% e uma redução no desgaste de 80,2% ao utilizar carbonitreto a laser em um aço

1.4.1. Solubilização e precipitação de carbonitreto

Carbonitos e nitreto de metais de transição frequentemente formam soluções sólidas que resultam em carbonitreto, cujas propriedades variam com a razão $[(C / (C + N))]$. Essa característica oferece um amplo campo para a personalização dos carbonitreto.

O endurecimento por precipitação é alcançado pela formação de precipitados finos, que podem se nuclearem na interface entre austenita e ferrita e após a transformação da ferrita. A precipitação de carbonitreto, que ocorre em associação com a transformação da interface entre austenita e ferrita e entre austenita e perlita, é conhecida como precipitação interfásica. Este tipo de precipitação é comum em aços proeutetóides e ferrítico-perlítico (Oliveira, 2014).

Os carbonitreto de metais de transição são quimicamente estáveis, raramente sendo atacados por ácidos diluídos ou soluções alcalinas, exceto por ácidos oxidantes e ácido fluorídrico. Sua estabilidade térmica está relacionada à energia livre de formação. Enquanto nitreto de metais de transição do grupo IV, como nitreto de titânio (TiN), nitreto de zircônio (ZrN) e nitreto de háfnio (HfN), bem como carbonitreto de titânio (TiCN),

carbonitreto de zircônio (ZrCN) e carbonitreto de háfnio (HfCN), podem ser fundidos sem decomposição, nitretos e carbonitreto de outros grupos podem se decompor antes de atingirem seus pontos de fusão, resultando na liberação de nitrogênio (Lengauer, 2000).

1.4.2. Carbonitreto de titânio (TiCN)

O metal duro à base de TiCN foi desenvolvido pela primeira vez em 1931. No entanto, foi a partir da década de 1970 que a pesquisa e o interesse industrial por esse material começaram a crescer. Metais duros com matriz de carbonitreto de titânio foram desenvolvidos adicionando nitreto de titânio (TiN) ao carboneto de titânio (TiC). No estudo de Kieffer (1972), descobriu-se que a adição de TiN ao metal duro TiC-Mo-Ni melhorava significativamente suas propriedades mecânicas tanto em temperatura ambiente quanto em alta temperatura, além de aumentar a resistência à erosão e à oxidação. Isso mudou a percepção negativa sobre a inclusão de nitrogênio em metais duros (Peng; Miao; Peng, 2013; Zhang et al., 2006).

Metais duros à base de TiCN têm recebido considerável atenção como potenciais substitutos para os materiais de ferramentas de metal duro WC-Co. Suas vantagens incluem alta dureza, excelente resistência à abrasão, baixo coeficiente de atrito, boa resistência ao desgaste e resistência química a altas temperaturas, além de baixo custo e peso reduzido (Zhou et al., 2021).

O carbonitreto de titânio é a principal matéria-prima para a produção de metais duros à base de TiCN, que são misturados com Ni/Co, carboneto de molibdênio e outros carbonetos refratários (Matsuda, 2020). Comparados aos carbonetos cementados à base de WC, os metais duros de TiCN possuem maior dureza, menor coeficiente de atrito e melhor resistência à oxidação (Kang et al., 2020a).

Atualmente, os metais duros à base de TiCN são amplamente utilizados em usinagem, corte, conformação de ferramentas e peças resistentes ao desgaste. Devido à sua alta dureza, excelente resistência, baixa densidade e grande resistência ao desgaste, são amplamente usados como revestimentos de proteção para pastilhas de metal duro, ferramentas e matrizes (Zheng et al., 2020).

Esses materiais consistem em grãos rígidos de TiCN unidos por uma fase ligante metálica (normalmente Co, Ni ou Fe) formada durante a sinterização em fase líquida a altas temperaturas. A fase dura proporciona boa resistência ao desgaste, enquanto a fase ligante aumenta a tenacidade. A matriz pode ser reforçada com diferentes carbonetos de metais de transição para melhorar certas propriedades. A adição de carbeto de nióbio (NbC) ou carbeto de tântalo (TaC) melhora o desempenho no corte interrompido, aumentando a

dureza a quente e a resistência ao choque térmico, enquanto o carbeto de vanádio (VC) melhora a resistência à fadiga. A presença de carbeto de háfnio (HfC) ou carbeto de zircônio (ZrC) reduz a tensão entre diferentes fases microestruturais, e o carbeto de tungstênio (WC) é adicionado para melhorar a tenacidade (Kumar; Kumar; Basu, 2007).

Metais duros à base de Ti (C, N) apresentam alta dureza, boa estabilidade química e resistência ao desgaste, sendo usados como ferramentas de corte e peças resistentes ao desgaste. Em comparação com ferramentas baseadas em WC, apresentam menor resistência e tenacidade à fratura (XIONG et al., 2018). Portanto, grandes esforços têm sido feitos para investigar a relação entre microestrutura e propriedades mecânicas, bem como maneiras de obter metais duros com resistência aprimorada (Park; Nam; Kang, 2016).

1.4.2.1. Carbonitreto de Titânio puro, sem a presença de ligante

O carbonitreto de titânio (Ti (C, N)) é composto por carboneto de titânio (TiC) e nitreto de titânio (TiN). Ambos, TiC e TiN, possuem uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC). Nesta estrutura, os átomos de carbono (ou nitrogênio no caso de TiN) ocupam as posições de $(1/2, 0, 0)$ na rede cúbica formada pelos átomos de titânio, conforme ilustrado na Figura 08. O parâmetro de rede do TiN é ligeiramente menor do que o do TiC. Como TiC e TiN são isomorfos, os átomos de carbono na superrede TiC podem ser substituídos por átomos de nitrogênio em qualquer proporção, permitindo a formação de uma série contínua de soluções sólidas, $Ti(C_{1-x}N_x)$, onde $0 \leq x \leq 1$ (Zhang, 1993).

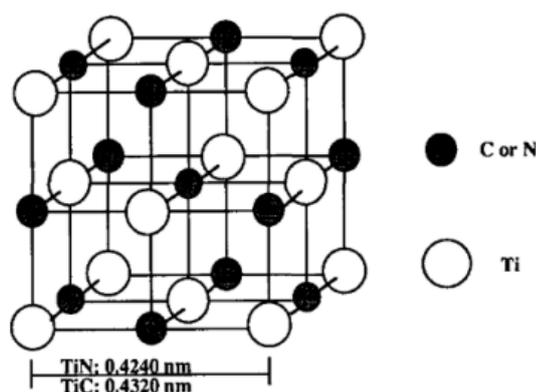


Figura 08. Ilustração da estrutura de rede dos cristais de TiN ou TiC. Adaptado de (Zhang, 1993)

1.4.2.2. Propriedades do TiCN

O TiC_xN_{1-x} é uma mistura contínua de TiC e TiN. Assim, as propriedades do TiCN variam conforme o valor de x , dependendo diretamente das características de TiC e TiN. A Tabela mostra as propriedades específicas de TiC e TiN, a partir das quais é possível inferir aproximadamente as propriedades de TiCN (Peng; Miao; Peng, 2013). Dessa forma, o TiCN

combina as propriedades de ambos os compostos: alta dureza, elevado ponto de fusão, boa resistência à corrosão, excelente resistência ao desgaste, estabilidade química, e alta condutividade térmica e elétrica, entre outras (Liu et al., 2004; Zhang; Yan; Tang, 2010).

Tabela 3. Propriedades do TiC e Ti. Adaptado de (Guo, R. et al., 2002).

Propriedades	TiC	TiN
Peso molecular	59,9	61,9
Parâmetro de célula unitária (nm)	0,4318-0,4328	0,4240-0,4249
Ponto de fusão (K)	3340-3530	3223
Densidade (g/cm³)	4,90-4,93	5,39-5,44
Condutividade Térmica (Wm⁻¹K⁻¹)	17-24	29
Coefficiente de expansão térmica (10⁻⁶ /K)	7,40-7,95	9,35
Micro dureza Vickers (GPa)	30-32	20-20,5
Módulo de Elasticidade (GPa)	315-450	251

Zhang (1993) evidenciou que as características do Ti (C, N) são fortemente influenciadas pela proporção (N / (C + N)). A investigação das propriedades físicas, considerando o teor de nitrogênio, revelou que tanto a condutividade elétrica quanto a térmica aumentam com a elevação do teor de nitrogênio, enquanto a microdureza diminui. A variação no teor de carbono afeta significativamente a morfologia final e as propriedades dos metais duros à base de Ti (C, N). Um controle adequado do teor de carbono pode melhorar a molhabilidade entre os grãos cerâmicos e a fase ligante, além de reduzir os óxidos nos pós crus (Rajabi; Ghazali; Daud, 2015). No entanto, um excesso de carbono pode resultar na formação de grafite e na diminuição das propriedades mecânicas, especialmente ao longo dos limites das partículas cerâmicas. Em materiais baseados em Ti (C, N), esse excesso leva à formação de poros e segregação de carbono, o que diminui a dureza e a tenacidade à fratura. Além disso, a adição de carbono pode alterar o comportamento de dissolução dos carbonetos (Seo; Kim; Kang, 2011).

Cheng et al. (2011) investigaram o impacto do teor de carbono nas propriedades mecânicas e tribológicas de revestimentos de TiCN depositados através da técnica de deposição de arco filtrado de grande área (LAFAD). Eles concluíram que o teor de carbono

influencia diretamente as propriedades do material. A dureza e o módulo de elasticidade efetivo do TiCN, em função do teor de carbono nos revestimentos, são apresentados na Figura 09. A dureza e o módulo de elasticidade efetivo aumentam com a elevação do teor de carbono nos revestimentos, atingindo um máximo de 39,5 GPa e 410 GPa, respectivamente, a um teor de 2,8 % at de carbono. Acima desse valor, a dureza e o módulo de elasticidade efetivo diminuem linearmente com o aumento adicional do teor de carbono.

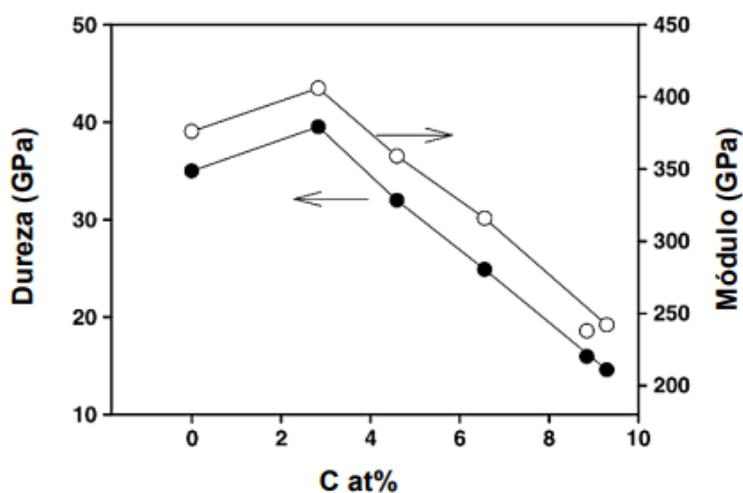


Figura 09. Dureza e módulo efetivos do TiCN em função do teor de C nos revestimentos. Adaptado de (Cheng et al., 2011).

A Figura 10 apresenta o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste dos revestimentos de TiCN no estado estacionário em função do teor de carbono. Os dados indicam que a taxa de desgaste dos revestimentos de TiCN é altamente influenciada pelo teor de carbono. Para revestimentos de TiN puro, a taxa de desgaste é de aproximadamente $2,5 \times 10^{-6}$ mm³/Nm. Contudo, ao adicionar 2,8 % at de carbono, a taxa de desgaste diminuiu em 62%, alcançando $9,5 \times 10^{-7}$ mm³/Nm (Cheng et al., 2011).

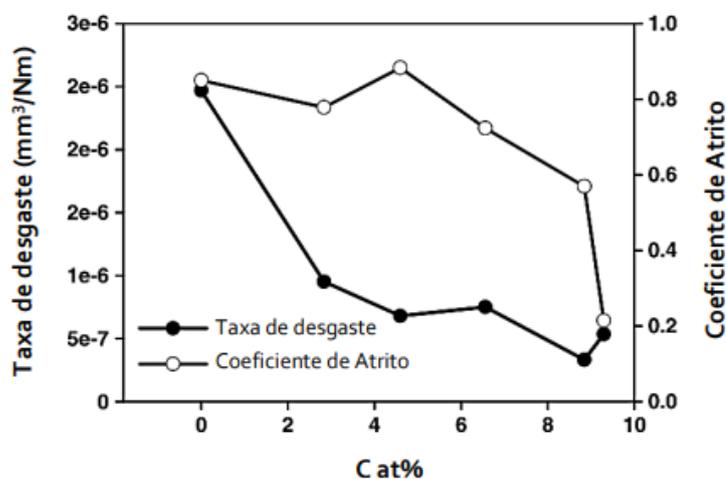


Figura 10. Coeficiente de atrito e taxa de desgaste de revestimentos TiCN em função do teor de C nos revestimentos. Adaptado de (Cheng et al., 2011).

A incorporação de átomos de carbono na estrutura do TiN eleva significativamente a dureza e diminui o coeficiente de atrito. O carbonitreto de titânio (TiCN) possui alta estabilidade química e excelentes propriedades mecânicas, como baixo coeficiente de atrito (0,21), alta dureza (HV 2500-3000), elevado ponto de fusão (3050 °C), alta condutividade térmica ($35 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), boa condutividade elétrica e excelente resistência ao desgaste. As superiores propriedades de desgaste do TiCN em comparação com o TiN são atribuídas à sua maior dureza e à presença de carbono, que age como um lubrificante, resultando em menor atrito e desgaste (Ajikumar et al., 2012; Matsuda, 2020b; Siow et al., 2013). Contudo, para teores maiores que 2,8 % at de carbono a dureza diminui (fig. 18) mas esse efeito não é acompanhado de um aumento na taxa de desgaste (fig. 19).

Narasimhan et al. (1995) descobriram que o revestimento de TiN possuía tamanhos de cristalitos maiores e melhor adesão do que o TiCN, porém o TiCN apresentava maior microdureza. Os menores tamanhos de grão do TiCN proporcionam uma superfície mais lisa e uma lubricidade ligeiramente superior à do TiN, resultando em um coeficiente de atrito consistentemente mais baixo. O revestimento de TiCN pode reduzir significativamente a força de corte em comparação com o revestimento de TiN. Foi também relatado que as ferramentas de corte revestidas com TiCN apresentam melhor resistência ao desgaste e maior vida útil do que as ferramentas revestidas com TiN no torneamento de aço AISI 4340. No entanto, o TiCN se torna mais espesso com o aumento do teor de nitrogênio.

Apesar das interessantes propriedades do carbonitreto de titânio, corpos sinterizados de TiCN puro são raramente usados devido à sua fragilidade e baixa tenacidade. Portanto, o TiCN é geralmente utilizado como fase dura em matrizes de metal duro ou em compostos para aplicações exigentes, onde é ligado com níquel e/ou cobalto para formar um material resistente e durável (Cardinal et al., 2009).

1.4.2.3. Aplicações do Carbonitreto de titânio (TiCN)

Desde a descoberta inicial da técnica de sinterização de fase líquida para a produção de materiais compósitos com carbonetos e metais do grupo do ferro, que resultou em uma combinação eficaz de dureza e tenacidade, esses materiais têm sido amplamente utilizados em ferramentas de corte e perfuração (Lengauer, 2000).

Os metais baseados em TiCN possuem uma fase dura com grãos muito finos, o que melhora significativamente a resistência à fluência em altas temperaturas. No corte, a alta entalpia de formação do TiCN aumenta sua resistência ao desgaste de bordas acumuladas, incrustações e formação de poros. O desgaste favorável da aresta ao cortar aço em

velocidades relativamente altas prolonga a vida útil da ferramenta e aumenta a remoção de cavacos entre as trocas de ferramenta. Como resultado, as ferramentas de corte com carbonitreto de titânio são utilizadas para fresamento de alta velocidade, desbaste e semiacabamento de ligas de carbono, aços inoxidáveis, aços de alta resistência e baixa liga (ARBL), e aços para próteses. Isso permite obter excelentes acabamentos de superfície e tolerâncias estreitas, mesmo em superligas e outros materiais difíceis de usinar, onde metais à base de TiC não são adequados (Zhang, 1993).

O carbonitreto de titânio possui várias aplicações em condições de engenharia. O TiCN é um material cerâmico de temperatura ultra alta (UHTC) e, como tal, é amplamente utilizado em indústrias de ferramentas de corte, como transistores semicondutores para eletrodos de porta, revestimentos para resistência ao desgaste em ambientes agressivos, dispositivos ópticos, cadinhos em diodos Schottky refratários de baixa barreira, e elementos para fornos. O TiCN está substituindo o aço de alto carbono em processos de usinagem devido à sua alta resistência em temperaturas elevadas. Devido à sua resistência a danos durante o transporte, pode ser utilizado em discos de freio revestidos, torneamento a frio de eixos extrudados, ranhuras de eixos em caixas de engrenagens, revestimentos em tornos verticais e em indústrias de ferramentas de alta velocidade (Akinribide et al., 2019).

Na indústria automotiva, a carbonitreção é um tratamento termoquímico comum para aumentar a dureza superficial dos componentes de aço. Esse processo envolve o enriquecimento de uma camada superficial de aço com carbono e nitrogênio, aquecendo-o na faixa austenítica em uma atmosfera rica nesses elementos, seguido por têmpera para iniciar a transformação martensítica. Esse tratamento é especialmente útil para peças de transmissão de força, como engrenagens (Karolak et al., 2017).

O revestimento de TiCN aumenta a dureza das ferramentas de corte rotativas, tornando-as mais adequadas para aplicações em materiais abrasivos que exigem maior resistência (SANDVIK, 2020). A Figura 11 apresenta inserções de metal duro com camadas de TiCN. Os revestimentos de carbonitreto de titânio (TiCN) aplicados por deposição química de vapor (CVD) foram desenvolvidos para aprimorar as propriedades dos metais duros, mantendo a interface intacta e melhorando a adesão, tenacidade e resistência ao desgaste. Revestimentos aplicados por deposição física de vapor (PVD) acrescentam resistência ao desgaste devido à sua dureza, e as tensões de compressão dos revestimentos aumentam a tenacidade da aresta e a resistência a trincas térmicas (Sandvik, 2020).

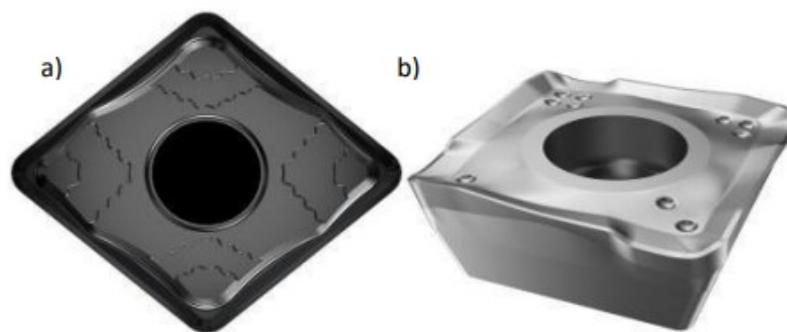


Figura 11. *Inserts* de metal duro com a) cobertura CVD, b) cobertura PDV. Adaptado de (Sandvik, 2020).

Revestimentos de carbonetos, nitretos e carbonitretos de metais de transição do grupo IVB, produzidos por CVD e PVD, são utilizados para prolongar a vida útil das ferramentas de metal duro em operações de corte e fresamento. Aproximadamente 90% das ferramentas de corte são revestidas. A superfície dessas inserções deve resistir à interação com o material da peça (como aço) e ao ambiente (oxidação), apresentar excelente adesão ao compacto sinterizado e ser altamente dura, resistente e tenaz. Diversos compostos binários, ternários e quaternários foram e continuam sendo estudados e utilizados, muitos deles contendo titânio (Senna et al., 1997).

Após o desenvolvimento das primeiras monocamadas, como TiN, foram criadas multicamadas compostas de TiN, TiC, TiCN e Al_2O_3 . Os sistemas de camadas mais comuns são TiC / TiCN / TiN e TiN / TiCN / TiN, que oferecem melhor resistência ao desgaste e às trincas térmicas do que as monocamadas de TiN. Embora o TiCN seja eficaz na interação com a peça de trabalho, a camada superior geralmente é TiN devido à sua atraente cor dourada. Al_2O_3 é frequentemente utilizada para fornecer um material cerâmico em contato com a peça ou para criar várias camadas do tipo Al_2O_3 / TiN. A maioria dessas camadas é depositada por CVD (Su; Kao, 1998).

A Figura 12 apresenta uma microestrutura de um revestimento de TiN / TiCN / Al_2O_3 / ZrCN produzido pela WIDIA (2020) para um tipo de metal duro usado em torneamento de aços. A Figura 13 mostra a microestrutura de uma ferramenta de corte à base de WC / Co revestida para torneamento de aço (WIDIA TN250), onde a camada é composta por três subcamadas. A Figura 14 exibe uma imagem real de uma dessas ferramentas em operação.

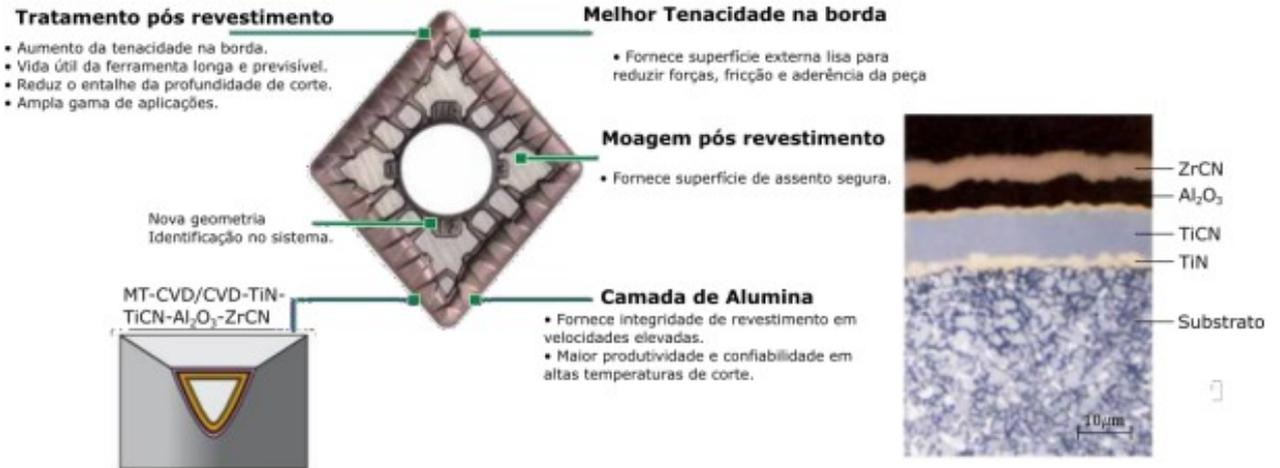


Figura 12. Microestrutura de uma ferramenta de corte à base de WC / Co revestida para torneamento de aço. Adaptado de (Widia, 2020; Lengauer, 2000).

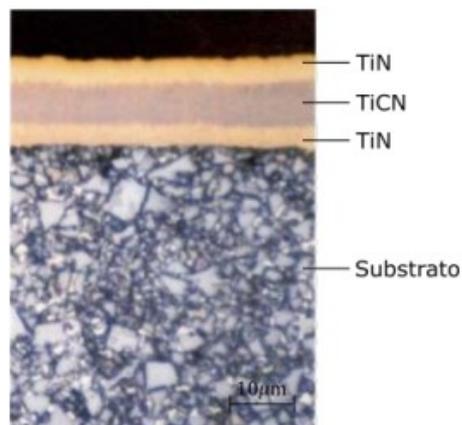


Figura 13. Microestrutura de uma ferramenta de corte à base de WC / Co revestida para torneamento de aço (WIDIA TN250) onde a camada é composta por três subcamadas. Adaptado de (Lengauer, 2000).



Figura 14. Microestrutura de uma ferramenta de corte à base de WC / Co revestida para torneamento de aço (WIDIA TN250) onde a camada é composta por três subcamadas. Adaptado de (Widia, 2020)

1.5. Grafeno

A ciência dos materiais deu um grande salto em 2004, quando Novoselov e Geim isolaram o primeiro material bidimensional de camada única, o grafeno, utilizando fita adesiva para esfoliar grafite. Essa conquista foi reconhecida em 2010, quando ambos receberam o Prêmio Nobel (Miró; Audiffred; Heine, 2014).

O grafeno de camada única, ou grafeno monocamada, é composto por átomos de carbono hibridizados sp^2 com ligações conjugadas, formando uma estrutura planar hexagonal em forma de favo de mel. Geometricamente, o grafeno possui três ligações sigma fortes, formadas entre três átomos adjacentes pela hibridização dos orbitais atômicos s , p_x e p_y , e ligações π e π^* pela sobreposição dos orbitais p_z com átomos vizinhos. A Figura 15a ilustra esse esquema de ligações (Mudusu et al., 2020).

A Figura 15b apresenta a estrutura de bandas do grafeno. Com dois elétrons π por célula unitária, a banda de valência está ocupada, e o nível de Fermi passa pelo topo dessa banda no ponto K, conhecido como ponto de Dirac. Nesse ponto, as bandas de valência e condução se tocam, resultando em uma densidade de estados nula, fazendo com que o grafeno seja considerado um semicondutor de *gap* nulo (Castro Neto et al., 2009).

As propriedades excepcionais do grafeno decorrem dos orbitais $2p$, que formam as bandas de estado π e se espalham pela folha de carbono que compõe o grafeno. Como resultado, o grafeno é extremamente rígido, apresenta alta condutividade térmica, tem massa efetiva zero, é impermeável a gases e possui alta mobilidade de portadores de carga, além de ser opticamente transparente (Papageorgiou; Kinloch; Young, 2017).

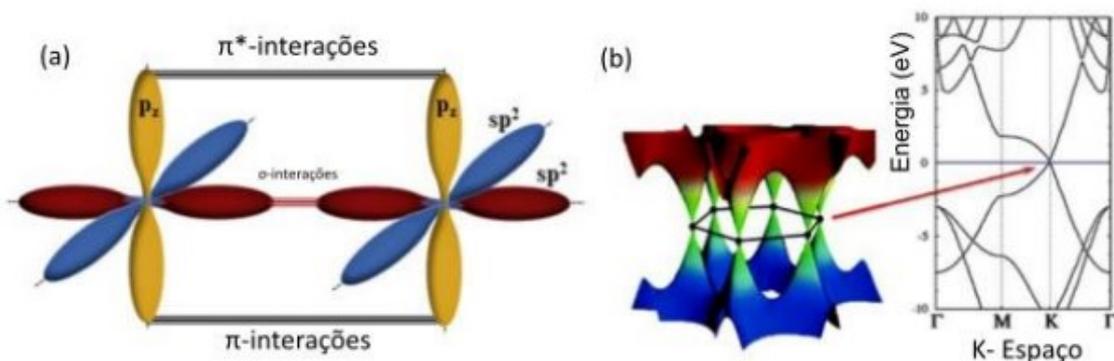


FIGURA 15. (a) Hibridizações de orbitais atômicos s , p_x e p_y e ligações π , π^* por meio da sobreposição de orbitais p_z com seus átomos vizinhos (b) Representação esquemática da estrutura de bandas do grafeno, $\pi - \pi$ e $\pi^* - \pi^*$ pontos de intersecção sobrepostos.

Adaptado de (Mudusu et al., 2020).

O grafeno pode ser considerado a unidade fundamental de todos os outros materiais de carbono bidimensionais. Ele pode ser transformado em fulerenos tridimensionais, enrolado para formar nanotubos de carbono unidimensionais ou empilhado para criar grafite tridimensional (Jian et al., 2017). A Figura 16 mostra algumas das formas derivadas do grafeno.

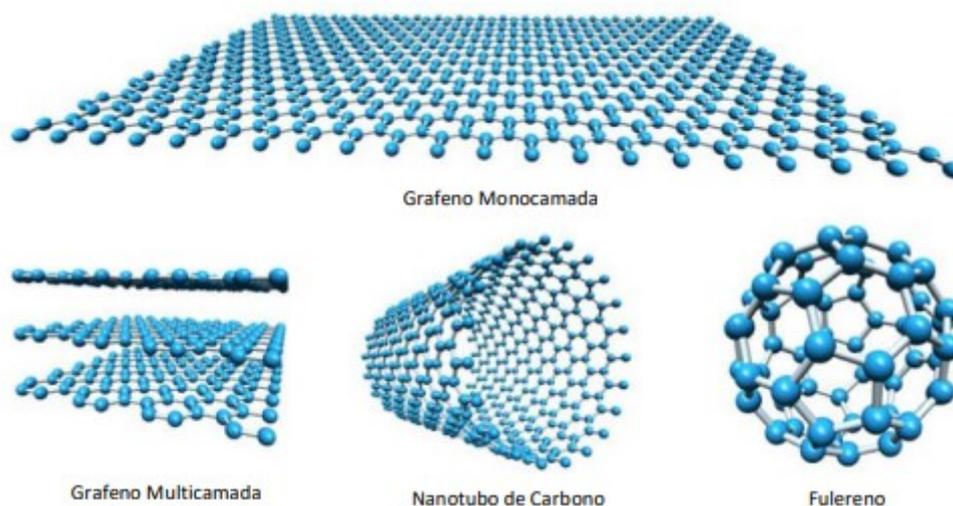


FIGURA 16. Estrutura do grafeno monocamada e multicamada, nanotubos de carbono e fulerenos. Adaptado de (Lloyd-Hughes; Jeon, 2012)

Devido às suas propriedades únicas e às suas promissoras aplicações, o grafeno tem recebido grande atenção tanto em pesquisas experimentais quanto teóricas desde sua descoberta (Sarıkavak-Lisesivdin et al., 2020).

Sendo o material mais fino já conhecido, o grafeno possui ligações de carbono extremamente fortes, o que o torna o material mais resistente. Ele é visto como "o material mais importante do próximo século". Sua resistência à ruptura pode atingir 42 Nm^{-1} , que é 300 vezes maior que a do aço, além de ser muito mais duro e um melhor condutor que o diamante, tornando-o um material promissor para reforço em compósitos metálicos (Iqbal et al., 2020). Além disso, o grafeno pode ser facilmente esticado e revestido na superfície de muitos materiais em diversas formas. Devido a essas propriedades excepcionais, espera-se que o grafeno seja utilizado em muitos setores, como o automotivo e aeroespacial, elétrico-eletrônico, fabricação de robôs, células solares, armazenamento de energia, telecomunicações, bioquímica e medicina (Castro Neto et al., 2009). A Tabela 5 apresenta as propriedades gerais do grafeno de camada única.

Tabela 4. Propriedades gerais do grafeno de camada única. Adaptado de (Guler; Bagci, 2020).

Propriedades	Valores
Tipo de ligação	sp ²
Número de camada	Camada única
Estrutura do cristal	Hexagonal
Dimensão	2D
Grau de pureza	99
Densidade de massa (volume) (g/cm³)	~0,3
Densidade real (g/cm³)	2,25
Espessura (nm)	~1 – 2
Área de superfície (m²/g)	2600
Condutividade térmica (WK⁻¹/m)	4840 - 5300
Coefficiente de Expansão térmica (K)	- 6 x 10 ⁻⁴
Propriedades	Valores
Condutividade Elétrica (S/cm)	~ 2 x 10 ⁴
Mobilidade de elétrons (cm²/V.s)	~ 2,5 x 10 ⁵
Módulo de elasticidade (TPa)	~1
Resistência Intrínseca (GPa)	~130

1.5.1. Propriedades mecânicas do grafeno

As notáveis propriedades mecânicas do grafeno são uma das razões pelas quais ele se destaca tanto como material individual quanto como agente de reforço em compósitos. Essas propriedades excepcionais do grafeno decorrem da estabilidade das ligações sp², que formam sua rede hexagonal e resistem a várias deformações no plano. As propriedades mecânicas do grafeno monocamada foram medidas pela primeira vez por Lee et al. (2008)

usando nanoindentação, e eles descreveram o grafeno como "o material mais forte já medido". Experimentalmente, constatou-se que o grafeno apresenta fratura frágil e comportamento elástico não linear (Lee et al., 2008).

Min e Aluru (2011) mediram a resistência ao cisalhamento, o módulo de cisalhamento e a tensão de fratura do grafeno em função da temperatura por meio de simulações moleculares, descobrindo uma tensão de fratura de 97,54 GPa e resistência ao cisalhamento de 60 GPa quando a folha de grafeno é altamente plana. Olvid'ko (2013) obteve propriedades mecânicas do grafeno através de resultados experimentais, mostrando que o grafeno puro possui um módulo de Young de 1 TPa e uma força intrínseca de 130 GPa, valores dependentes da pureza e espessura da folha de grafeno. Frank et al. (2007) relataram que folhas de grafeno com espessura de nanômetros têm um módulo de Young de 0,5 TPa. Apesar de suas excelentes propriedades, o grafeno possui defeitos como vacâncias e deslocamentos que podem afetar suas propriedades mecânicas e impactar sua aplicação (Chen et al., 2020).

Zhang et al. (2014) realizaram testes *in situ* em um microscópio eletrônico de varredura, utilizando um dispositivo de teste micromecânico e um nanoindentador. A tenacidade à fratura do grafeno foi avaliada como um fator de intensidade de tensão crítica de $4,0 \pm 0,6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, observando-se uma fratura frágil na amostra de grafeno.

Zhang et al. (2019) avaliaram a tenacidade à fratura do grafeno monocamada depositado por CVD, projetando trincas predefinidas e utilizando espectroscopia Raman e um critério de Griffith, com base na distribuição de tensão medida por mudanças de frequência Raman. Eles encontraram valores de tenacidade à fratura de $6,1 \pm 0,6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ e uma taxa crítica de liberação de energia de deformação (G_c) de $37,4 \pm 6,7 \text{ J/m}^2$.

1.5.2. Otimização das propriedades com a adição do Grafeno

O grafeno tem sido amplamente estudado para melhorar as propriedades funcionais e mecânicas dos compósitos de matriz metálica (MMCs) devido às suas excelentes características mecânicas, elétricas e térmicas (Chen et al., 2020). Da mesma forma, ele mostra grande potencial em compósitos de matriz cerâmica (CMCs), com aplicações promissoras em tecnologias avançadas como motores hipersônicos, aeronaves, próteses leves e duráveis, e componentes eletrônicos de alta temperatura (Nieto et al., 2017).

Nas últimas décadas, muitos esforços têm sido feitos para melhorar a tenacidade à fratura das cerâmicas, utilizando a nanoestruturação de grãos e a adição de reforços. Esses métodos visam criar novos limites de grão ou interfaces que dificultam o movimento de deslocamento e impedem a propagação de trincas (Liu et al., 2017b).

Os mecanismos pelos quais as nanoplaquetas de grafeno (GNPs) melhoram a tenacidade à fratura em matrizes cerâmicas podem ser divididos em três principais pontos: (1) deflexão de trincas, (2) contenção/ponte de trincas e (3) arrancamento de GNP. A deflexão de trincas ocorre quando uma trinca muda seu percurso natural ao encontrar uma placa de grafeno, desviando-se para um caminho de menor resistência. Os GNPs são defletores eficazes devido à sua resistência excepcional no plano, criando uma barreira contra a propagação de trincas. Na contenção/ponte de trincas, a trinca se propaga ao redor de um GNP por falta de energia para fraturá-lo. No arrancamento de GNP, a trinca tem energia suficiente para puxar as placas de grafeno, utilizando a energia que, de outra forma, teria sido liberada na formação de novas superfícies (propagação de trincas). A eficácia dos GNPs em reforçar materiais decorre da sua capacidade de envolver completamente os grãos devido à sua natureza bidimensional, aumentando a área interfacial com a matriz e reduzindo as vias de energia para a propagação de trincas. Além disso, os GNPs possuem mecanismos intrínsecos de dissipação de energia, tornando-os reforços ideais para aumentar a tenacidade (Nieto et al., 2017). A Figura 17 ilustra os tipos de mecanismos de tenacificação introduzidos pelos GNPs.

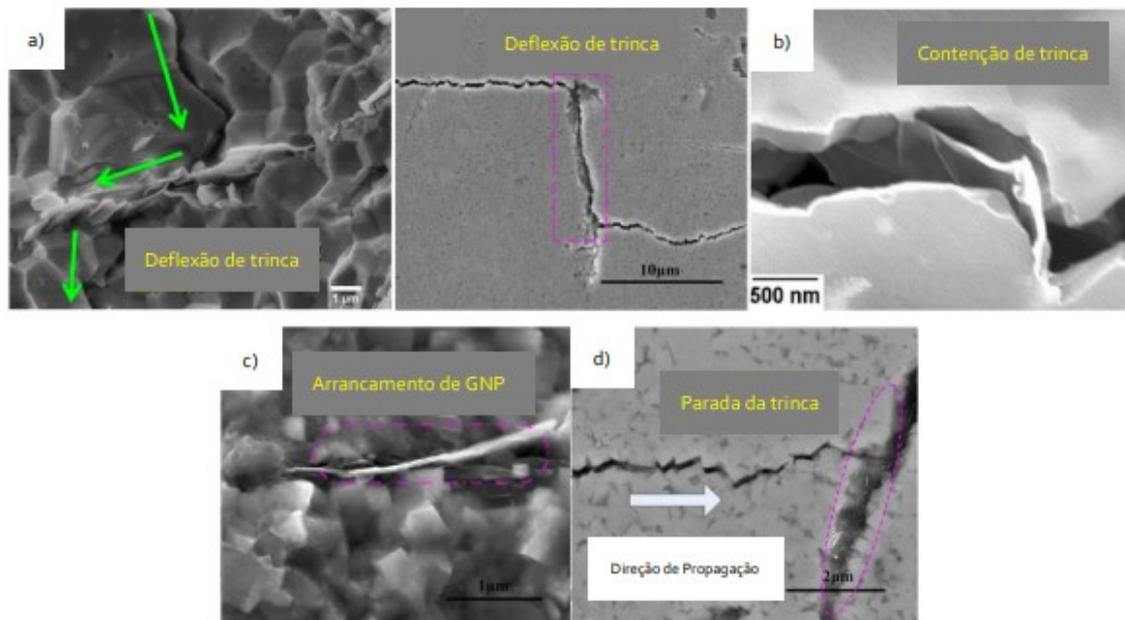


Figura 17. Mecanismos de tenacificação induzidos por GNP, (a) deflexão de trinca, (b) contenção de trinca, (c) arrancamento de GNP, (d) parada de trinca. Adaptado de (Liu et al., 2012; Nieto; Lahiri; Agarwal, 2013; Sun; Zhao, 2018).

Cui et al. (2020) investigaram o desempenho de corte e os mecanismos de falha da ferramenta de cerâmica reforçada com GNPs ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}(\text{C},\text{N})/\text{GNPs}$) durante o torneamento a seco contínuo do Inconel 718, até uma velocidade de corte de 500 m/min, comparando os

resultados com a ferramenta comercial Sialon KY1540. Eles concluíram que a adição de GNPs à ferramenta $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ não só aumenta a dureza e a tenacidade à fratura em altas temperaturas, como também reduz o coeficiente de atrito entre a ferramenta e a peça de trabalho. Como resultado, as ferramentas reforçadas com GNPs mostraram maior resistência ao desgaste e à fratura, além de um desempenho de corte superior em comparação com a pastilha KY1540, especialmente em velocidades de corte ultra altas (acima de 300 m/min). Os principais mecanismos de reforço identificados foram a fratura intergranular e transgranular, o refinamento de grãos da matriz, a deflexão e a ponte de trincas, além do arrancamento dos GNPs.

De maneira geral, foi demonstrado que a condutividade térmica e as propriedades mecânicas dos materiais compósitos são fortemente influenciadas pelo teor de grafeno, pelo grau de dispersão do grafeno e pela ligação da interface entre o grafeno e a matriz metálica ou cerâmica. Uma baixa concentração de grafeno tende a melhorar o desempenho, enquanto uma concentração elevada pode prejudicar o material compósito devido à formação de aglomerados de grafeno (Saboori et al., 2018).

Muitos materiais estruturais operam em altas temperaturas, onde boas propriedades térmicas, como a condutividade, são essenciais para transferir calor de maneira eficiente e evitar o acúmulo de calor que pode comprometer a integridade estrutural. Vários estudos observaram que a condutividade térmica das cerâmicas melhora com a adição de nanoplaquetas de grafeno (GNPs), devido às melhorias na densificação (Nieto et al., 2017).

Estudos têm mostrado que a adição de grafeno reduz o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste de substratos de TiAl, graças à autolubrificação do grafeno e ao aumento da dureza dos compósitos de Ti devido à presença de grafeno (Chen et al., 2020).

Materiais alótropos de carbono, como grafeno, nanotubos de carbono (CNTs), negro de carbono, fibra de carbono e grafite, têm sido usados como fontes de carbono e reforços em compósitos de matriz de titânio, com o objetivo de melhorar suas propriedades mecânicas (Vasanthakumar et al., 2019). As nanoplaquetas de grafeno (GNPs) são partículas multicamadas compostas por 10-30 folhas de grafeno. Comparadas ao grafeno de camada única e aos CNTs, os GNPs são uma alternativa econômica. Em um estudo realizado por Nieto et al. (2012), os GNPs apresentaram boa dispersão em compósitos, superando o grafeno de camada única e os CNTs, tornando-os uma excelente escolha como reforço de nanocarbono em compósitos (Nieto; Lahiri; Agarwal, 2012).

A dispersão do nanocarbono é um desafio devido à sua tendência a aglomerar durante o processamento. Técnicas como mistura, secagem por *spray* e adição de

surfactantes são utilizadas para dispersar eficazmente fontes de carbono em matrizes metálicas e cerâmicas. Entre essas técnicas, o moinho de bolas tem se mostrado eficaz para a dispersão uniforme de reforços de nanocarbono na matriz (Awotunde et al., 2019; Tapasztó et al., 2011).

A força de impacto e de cisalhamento introduzidas pelas esferas de moagem podem quebrar as forças de van der Waals entre as folhas de grafeno e desagregar aglomerados. Ao mesmo tempo, a rotação em alta velocidade da jarra de moagem promove a dispersão e homogeneização uniforme do pó. O moinho de bolas é popular para a mistura de pós cerâmicos/metálicos e grafeno porque a alta força de cisalhamento gerada pode esfoliar os GNPs das partículas de grafite (Micháľková et al., 2014).

Nieto et al. (2017) relataram que, em compósitos de matriz cerâmica (CMC), a adição de grafeno aumenta a tenacidade e a resistência à flexão devido ao mecanismo inerente de dissipação de energia do grafeno, que inibe a nucleação e propagação de trincas. Em alguns estudos, a incorporação do grafeno também levou a um aumento da dureza devido ao refinamento do grão induzido pelos GNPs. As excelentes propriedades funcionais do grafeno, como maior condutividade elétrica e térmica, têm um efeito benéfico durante o processamento, resultando em maior transferência de calor e uniformidade da microestrutura, especialmente em cerâmicas condutivas processadas por sinterização a plasma (SPS).

As propriedades excepcionais do grafeno melhoram a condutividade elétrica e térmica de metais e CMCs. Devido à sua alta condutividade elétrica e térmica, o grafeno facilita a sinterização e suprime o crescimento dos grãos, aumentando a densificação. Os GNPs atuam como placas condutoras de calor, melhorando a distribuição de corrente e calor durante o aquecimento e dificultando o crescimento dos grãos ao aumentar a taxa de resfriamento (Sun; Zhao, 2018). Nos compósitos de TiCN, os GNPs se localizam nos contornos de grãos, evitando a difusão atômica e o crescimento de grãos, além de prevenir a perda de carbono.

GNPs uniformemente dispersos formam uma rede que melhora a condutividade térmica das ferramentas de materiais compósitos. O grafeno multicamadas (MLG) proporciona autolubrificação suficiente, reduzindo a taxa de desgaste e o coeficiente de atrito, tornando-o uma excelente fase de reforço e lubrificante. Esses fatores contribuem para prolongar a vida útil das ferramentas de corte. A melhoria no desempenho tribológico é atribuída à autolubrificação do MLG e à formação de uma camada de fricção na interface de contato (Cui et al., 2018; Song et al., 2016). Além disso, a estrutura única e as propriedades

químicas do grafeno prometem melhorar a resistência à oxidação e a biocompatibilidade dos compósitos de matriz cerâmica (Nieto et al., 2017).

1.6. Tribologia

Tribologia é o campo científico e tecnológico dedicado ao estudo das interações entre superfícies em movimento relativo (Hutchings, 1992). Este estudo abrange o atrito, o desgaste e a lubrificação, considerando a importância econômica, científica e tecnológica de reduzir o desgaste (Fig. 18). O desgaste é a principal responsável pela perda de material e pelo declínio do desempenho mecânico, enquanto o atrito é a principal causa tanto do desgaste quanto da dissipação de energia.

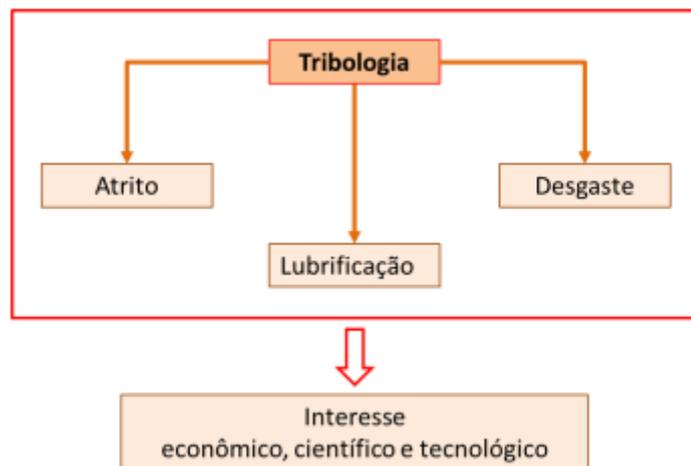


FIGURA 18 – Fluxograma da interação do atrito, desgaste e lubrificação no estudo tribológico. Fonte: Serrano, 2017

O atrito e o desgaste dependem das características da superfície do material e da sua topografia. Devido à interação entre as superfícies, essas propriedades podem se alterar. Além disso, as características do agente abrasivo, como o tamanho, a forma e a estrutura das partículas de desgaste que atuam na interface entre os materiais, são fatores cruciais. Essas informações são essenciais para compreender os fenômenos de desgaste superficial (Upadhyay & Kumaraswamidhas, 2014).

Os fenômenos descritos na Tab. 5 impactam a economia devido aos custos associados às perdas de energia e materiais, que ocorrem simultaneamente em quase todos os dispositivos mecânicos em operação. Esses custos são tão significativos que a tribologia passou a ser uma área de maior interesse para a indústria e governos de diversos países, visando aumentar a eficiência energética. Por exemplo, um engenheiro deve evitar

curvas no transporte de materiais por tubos, pois o desgaste erosivo nas curvas pode ser 50 vezes maior do que em seções retas (Santos, 2012).

1.6.1. Atrito

Quando dois corpos se movem tangencialmente em relação um ao outro enquanto estão em contato, uma força que se opõe ao movimento é gerada, conhecida como atrito. Leonardo da Vinci (1452-1519) foi o primeiro a sugerir o termo "fricção". As duas primeiras leis do atrito foram estabelecidas por Amontons em 1699, e a terceira lei foi introduzida por Coulomb em 1785. Essas três leis são usadas até hoje (Upadhyay & Kumaraswamidhas, 2014):

1. A força de atrito é diretamente proporcional à carga normal.
2. A força de atrito é independente da área de contato aparente.
3. A força de atrito não depende da velocidade relativa entre as superfícies.

Após numerosos experimentos, verificou-se que a força de atrito (F_{at}) é proporcional à força normal aplicada (F_N), e que a relação entre a força de atrito e a força normal permite calcular o coeficiente de atrito (μ), conforme a equação 1:

$$\mu = \frac{f_{at}}{F_N} \quad (1)$$

Tabela 5: Fenômenos tribológicos

Fenômenos	Características
Atrito	Efeito que provém da existência de forças tangenciais que surgem entre duas superfícies sólidas em contato quando permanecem unidas pela existência de seus esforços normais.
Desgaste	Caracteriza-se pela perda de material da superfície de um corpo como consequência da interação com outro corpo.
Adesão	Capacidade para gerar forças normais entre duas superfícies depois de terem sido mantidas juntas

Fonte: Santos, 2012, p.29

Um contato deslizante influencia o comportamento do atrito (Fig. 19), passando por seis estágios distintos (Upadhyay & Kumaraswamidhas, 2014). No primeiro estágio (1), o coeficiente de atrito é determinado pelo material, pelas propriedades da superfície e pelas condições ambientais. A força de atrito é resultado do contato áspero entre superfícies, sem ação do fenômeno de adesão, devido à presença de partículas na superfície. Na segunda fase (2), ocorre um processo de polimento que aumenta o coeficiente de atrito devido ao incremento da adesão. Na terceira fase (3), as partículas de desgaste, presas entre as superfícies e com dureza igual ou superior à do material das superfícies, penetram nelas, impedindo o deslizamento e aumentando o atrito ao máximo. Na quarta fase (4), fase de adesão, as partículas retidas entre as superfícies permanecem constantes e a rugosidade da deformação continua a influenciar. Na quinta fase (5), a rugosidade do material rígido é removida, criando uma superfície lisa como um espelho. A força de atrito diminui devido à redução da abrasão e da deformação. Na sexta fase (6), ambas as superfícies, agora mais lisas e duras, adquirem um acabamento espelhado. Os níveis de coeficiente de atrito atingem um valor constante.

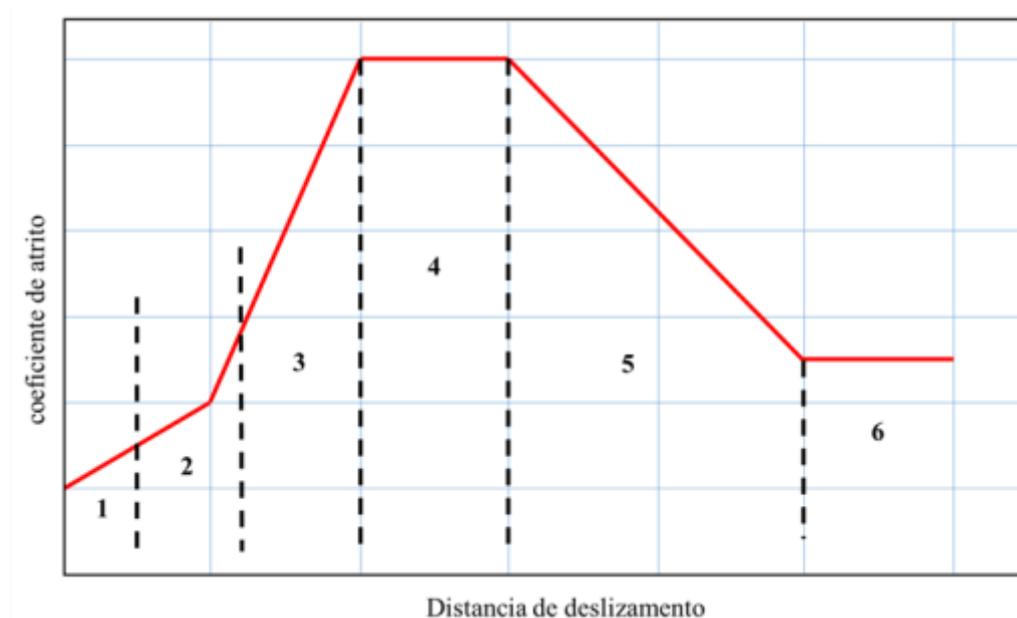


Figura 19 – Seis fases do mecanismo de fricção que ocorre entre contatos deslizantes na fase inicial. FONTE – Upadhyay & Kumaraswamidhas, 2014, p.487

1.6.2. Desgaste

De maneira geral, o desgaste, de acordo com a "American Society of Lubrication Engineers" (ASLE), é definido como a remoção de material devido à ação mecânica. Conforme o Comitê Científico da OECD (Organização para a Cooperação e

Desenvolvimento Econômico), o desgaste é a perda gradual de material da superfície de uma peça como resultado do movimento relativo de outro corpo sobre ela.

De acordo com a norma ASTM G40 (2015), o desgaste é definido como a perda progressiva de material da superfície de um corpo sólido devido ao contato e movimento relativo com outro corpo, seja ele sólido, líquido ou gasoso. A norma DIN 50320 (1979) apresenta uma definição similar e destaca quatro principais tipos de mecanismos de desgaste: desgaste adesivo, desgaste abrasivo, desgaste por fadiga de superfície e desgaste por reação triboquímica (Fig. 20). O desgaste pode ser causado pela ação de mais de um desses mecanismos simultaneamente, dependendo das condições de contato e da geometria das superfícies envolvidas.

O desgaste adesivo ocorre quando dois materiais entram em contato e se aderem fortemente, podendo causar danos a uma das superfícies devido ao deslocamento de material. O desgaste abrasivo acontece quando um material mais duro desliza contra um material mais macio, resultando na deformação plástica do material mais macio. A fadiga de contato ocorre quando a pressão sobre uma superfície gera tensões na zona de contato, causando fissuras por tensões cíclicas, que aumentam conforme a pressão aumenta. As reações triboquímicas acontecem nas interfaces das superfícies, como no caso do desgaste por oxidação (Hutchings, 1992).

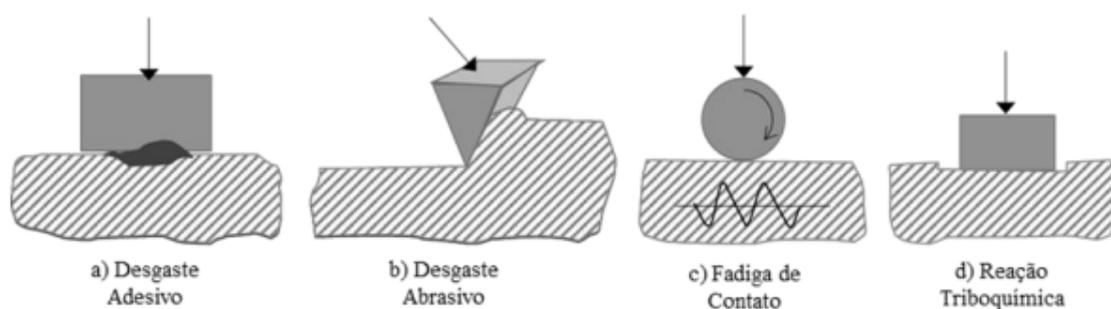


Figura 20 – Quatro principais mecanismos de desgaste. Fonte: Adaptado da DIN – 50320, 1979, P.3

O volume de desgaste pode ser determinado pela equação proposta por Archard & Hirst (1956). Segundo essa equação, o volume de desgaste é diretamente proporcional à carga normal e à distância de movimento, e inversamente proporcional à dureza do material, conforme mostrado na equação 2.

$$q = \frac{k}{H_m} \cdot F \cdot S \quad (2)$$

Onde q é o volume de material removido (mm^3), k é coeficiente de desgaste (adimensional), H é a dureza do material (N/mm^2), F é a carga aplicada (N), s é a distância de deslizamento (mm).

Varenberg (2022) estendeu em seu trabalho a equação de desgaste de Archard & Hirst em estado estacionário para o regime de amaciamento fazendo uso da curva de razão de rolamento, que representa a topografia inicial da superfície.

O desgaste também pode ser avaliado através de testes em tribossistemas, onde é necessário analisar parâmetros como as propriedades da superfície, a composição química do material, a distância de deslizamento, a velocidade e a carga aplicada para compreender melhor os mecanismos de desgaste (Hutchings, 1992).

Schuitek (2007) investigou os principais mecanismos de desgaste em riscamento circular de materiais metálicos, especificamente a transição do desgaste por deslizamento para o desgaste por abrasão. A técnica empregada foi a esclerometria circular, utilizando indentadores de rubi e diamante com geometrias semi-esféricas e cônicas truncadas (estas últimas para simular partículas abrasivas desgastadas). O principal material de teste foi o aço de baixa liga com 0,4% de carbono e dureza de 48 HRc (temperado e revenido). Foram também analisados os comportamentos de desgaste do cobre eletrolítico, do latão 360 (ASTM B-16), das ligas de alumínio 2011-T3, 6061-T8, 6262-T8 e do ferro fundido cinzento e vermicular. As cargas normais aplicadas foram reduzidas e ajustadas conforme a geometria dos indentadores, de modo a iniciar os ensaios sempre em condição de deslizamento. As variações nos comportamentos de desgaste foram monitoradas por alterações nas curvas de força de atrito em relação ao número de voltas do disco (ciclos). Três estágios distintos de comportamento de desgaste foram identificados: Estágio I ou Desgaste "Zero", Transição e Estágio II ou Desgaste em Regime Permanente. Apenas a partir do estágio de Transição ocorreram desprendimentos significativos de material na forma de partículas de desgaste. No Estágio II, todos os principais mecanismos de desgaste puderam ocorrer, incluindo abrasão, oxidação, adesão, fadiga e um tipo específico designado como desgaste por deformação plástica acumulada.

1.6.3. Abrasivos

O abrasivo consiste em um conjunto de partículas ou grãos que podem estar presentes na superfície de outro material, ou podem existir como partículas soltas entre duas superfícies. Essas partículas podem causar um desgaste rápido e eficiente, conforme ilustrado na Fig. 21 (Askeland et al., 2010). Geralmente, para que ocorra o desgaste por abrasão, a dureza do material a ser desgastado deve ser inferior a 0,8 vezes a dureza das partículas abrasivas (Richardson, 1968).



Figura 21 – O desgaste abrasivo, causado por abrasivos aprisionados ou livres. Fonte – Askeland et al., 2010, p. 880

Os minerais, em geral, apresentam variações consideráveis em termos de dureza e abrasividade. O quartzo, por exemplo, é comum na forma de areia e frequentemente é responsável pela abrasão em rotores de bombas e turbinas hidráulicas. Assim, identificar os minerais presentes nos grãos que causam desgaste abrasivo é um passo crucial para o diagnóstico e tratamento desse fenômeno. Por outro lado, os minerais considerados frágeis para desgastar uma superfície podem causar a fadiga térmica (Larsenbasse, 1973).

Outro aspecto a ser considerado é a fragilidade do abrasivo. Abrasivos mais duros e duráveis são mais resistentes ao impacto e ao rolamento, o que resulta no polimento de sua superfície e na conseqüente redução de sua capacidade abrasiva. Abrasivos duros com resistência moderada, ao se fragmentarem, apresentam novas arestas afiadas e pontas angulares, aumentando a intensidade da abrasão em comparação com o fragmento original. Por outro lado, abrasivos com menor resistência se degradam rapidamente em partículas mais finas, diminuindo a abrasividade, conforme ilustrado na Fig. 22 (Swanson & Vetter, 1985).

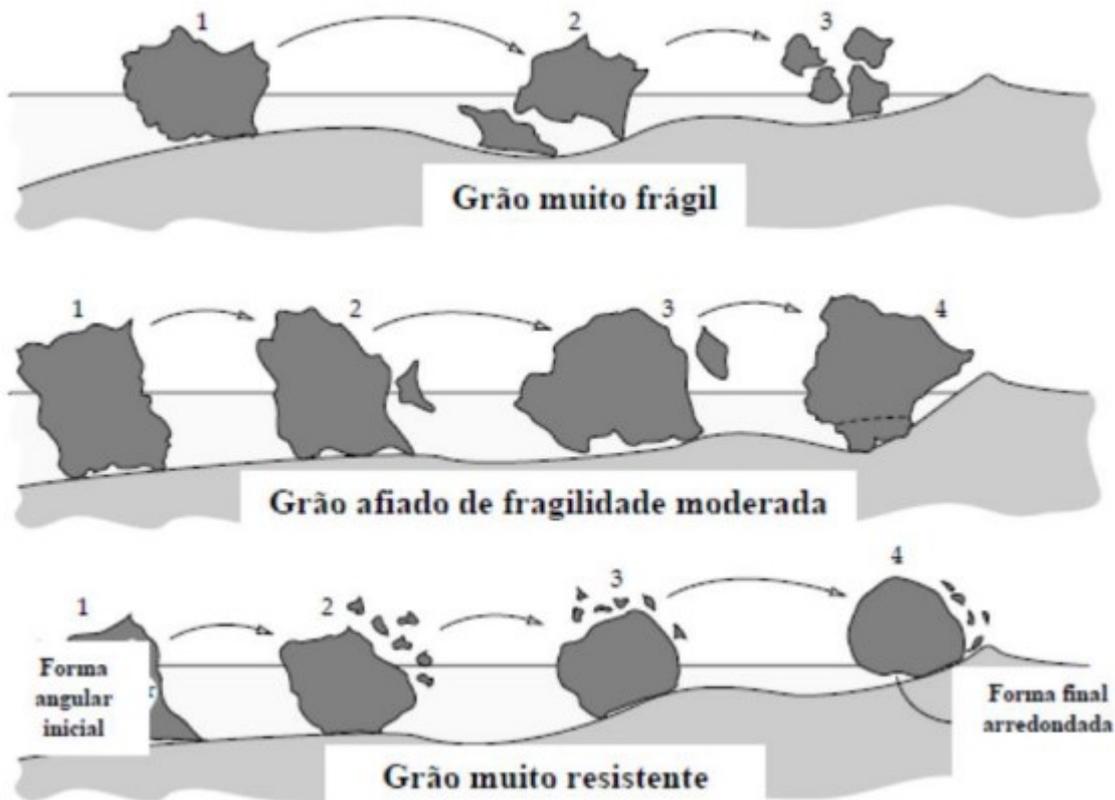


Figura 22 – Efeito abrasivo da fragilidade e resistência do grão. FONTE – Adaptado de Stachowiak & Batchelor, 2007, p. 514

O desgaste provocado por partículas abrasivas depende de diversos fatores, como seu tamanho, forma, dureza, tenacidade, pressões de contato exercidas sobre outra superfície e a velocidade de deslizamento. Portanto, o tamanho e a geometria de um grão são fatores determinantes nos mecanismos de desgaste abrasivo. Esse tamanho pode ser definido como o diâmetro mínimo de uma esfera que circunda toda a partícula, e pode ser medido por peneiramento da amostra mineral através de aberturas com malha específica conhecida (Stachowiak & Batchelor, 2007). Ademais, é crucial entender a geometria dos grãos, pois estudos laboratoriais indicam que um aumento na angularidade dessas partículas leva a um aumento significativo nas taxas de desgaste abrasivo ou erosivo (Stachowiak & Stachowiak, 2001).

1.6.4. Desgaste por abrasão

O desgaste abrasivo é um dos tipos mais comuns e severos de desgaste, sendo responsável por 50% das falhas em máquinas e componentes (Eyre, 1991). Esse tipo de desgaste é particularmente significativo em setores como agricultura, transporte e mineração, que são atividades estratégicas para países como o Brasil (Sinatora, 2005). De

acordo com Zum Gahr (1987), os processos de desgaste abrasivo podem ser classificados com base nos modos de desgaste. Os mecanismos de desgaste podem incluir deslizamento, rolamento, oscilação, impacto e escoamento, dependendo da cinemática do sistema. Conforme Brankovic (1998, apud König et al., 2007), o desgaste abrasivo pode ser categorizado em abrasão de dois corpos ou três corpos, conforme ilustrado na Figura 23.

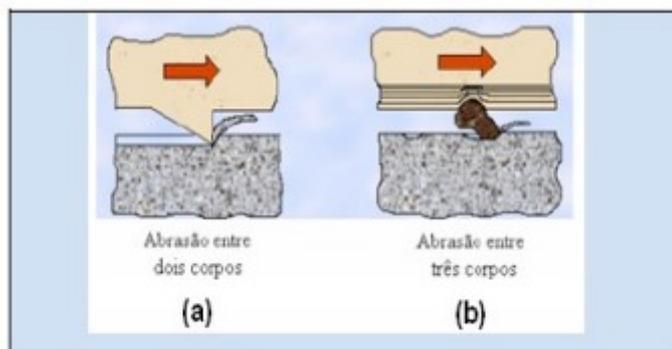


Figura 23 – Classificação do desgaste abrasivo: entre dois corpos (a) e entre três corpos (b). Fonte: Adaptado de Brankovic, 1998 apud König et al., 2007.

De acordo com Hutchings (1992), existem dois tipos principais de desgaste abrasivo: desgaste abrasivo por deformação plástica e desgaste abrasivo por fratura frágil. A taxa de desgaste abrasivo por deformação plástica é inversamente proporcional à dureza, o que justifica a busca por ligas mais duras para aumentar a resistência ao desgaste. No caso de desgaste por fratura frágil, a tenacidade da liga é crucial (e diminui com o aumento da dureza), e a taxa de desgaste não é diretamente proporcional à carga normal, W , mas sim proporcional a $W^{1,25}$. Em aplicações onde ocorrem cargas de alto impacto, como no transporte de minério a altas velocidades, o mecanismo de desgaste por fratura frágil é predominante (Hutchings, 1992).

1.6.5. Desgaste por erosão

O desgaste erosivo ocorre quando partículas suspensas em um meio fluido deslizam a uma velocidade relativamente alta contra uma superfície. Cada partícula que colide com a superfície arranca uma pequena quantidade de material. Embora a remoção de cada partícula individualmente seja insignificante, a ação cumulativa de um grande número de partículas ao longo do tempo pode resultar em graus variados de erosão (ASTM G40, 2015). O desgaste erosivo é comumente observado em bombas e impulsores, ventiladores, linhas de vapor e bocais, no interior de curvas acentuadas em tubulações, e em outras áreas onde

há um movimento relativo significativo entre o metal e as partículas. A erosão é um termo abrangente que pode ser subdividido em várias categorias mais específicas:

- Erosão por cavitação - causada pela formação e colapso de bolhas de vapor ou gás dentro da voluta;
- Erosão por impacto líquido - resultante do impacto de gotas ou jatos de líquidos na superfície erodida;
- Erosão por partículas sólidas - decorrente do impacto de partículas sólidas na superfície erodida.

As propriedades do material influenciam significativamente o desgaste erosivo, embora a melhoria das características mecânicas nem sempre resulte em maior resistência ao desgaste (Artuzo, 2014). O desgaste erosivo não se restringe a um conjunto específico de mecanismos de desgaste que ocorrem quando partículas relativamente pequenas colidem com componentes mecânicos. Essa definição é de natureza empírica, focando em considerações práticas mais do que em um entendimento fundamental do desgaste (Artuzo, 2014).

O ângulo de impacto é definido como o ângulo entre a superfície desgastada e a trajetória das partículas imediatamente antes de colidirem com a superfície, podendo variar de 0° a 90° (Fig. 24). Um ângulo de impacto baixo favorece o desgaste similar ao abrasivo, pois as partículas tendem a deslizar sobre a superfície após o impacto. Um ângulo de impacto alto, por outro lado, favorece mecanismos de desgaste característicos da erosão. Em situações de alta taxa de erosão e ângulo de impacto baixo, o desgaste por fratura dúctil é predominante. Se a taxa máxima de desgaste ocorre em ângulos de impacto altos, o desgaste frágil prevalece (Stachowiak & Batchelor, 2007).

A velocidade das partículas erosivas é um fator crucial no processo de desgaste. Se a velocidade for baixa, a tensão do impacto não é suficiente para causar deformação plástica, resultando em desgaste por fadiga superficial. Com o aumento da velocidade, a erosão da superfície ocorre devido à deformação plástica causada pelo impacto das partículas. Esse fenômeno é comum em processos de engenharia, onde o desgaste pode resultar de repetitivas deformações plásticas (Stachowiak & Batchelor, 2007; Yust & Crouse, 1978).

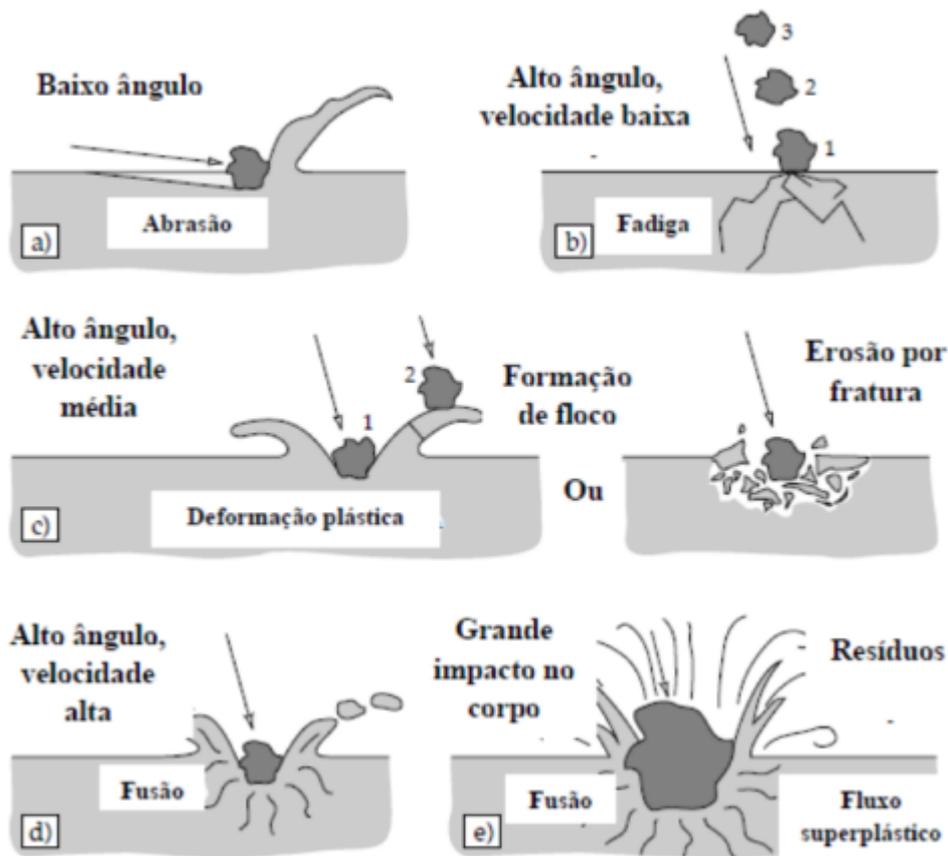


Figura 24 – Possíveis mecanismos de desgaste erosivo: a) abrasão a baixo ângulo de impacto; b) fadiga da superfície a velocidade baixa e alto ângulo de impacto; c) fratura frágil ou múltiplas deformações plásticas durante impacto a médias velocidades e alto ângulo.

Fonte – Adaptado de Stachowiak & Batchelor, 2007, p. 528

Quando as partículas responsáveis pela erosão possuem superfícies cegas ou são de formato esférico, formam-se finas camadas na superfície desgastada devido à deformação plástica. Em contraste, partículas afiadas tendem a provocar cortes ou fraturas frágeis. Materiais frágeis sofrem desgaste devido a trincas que se formam abaixo da superfície, e quando a velocidade das partículas é alta, elas podem até fundir ao colidirem com a superfície (Stachowiak & Batchelor, 2007; Yust & Crouse, 1978).

O tamanho das partículas é um fator importante a ser considerado. Partículas com tamanhos variando de 5 μ m a 500 μ m são frequentemente responsáveis pelo desgaste erosivo, embora partículas ainda menores também possam causar desgaste significativo (Garton et al., 1986; Stachowiak & Batchelor, 2007).

1.6.6. Ensaio tribológicos

1.6.6.1. Ensaio tribológico *Pin-on-disk* (Pino-sobre-disco)

Os ensaios de desgaste do tipo *Pin-on-Disk* são realizados de acordo com a norma ASTM G99-05, visando analisar o comportamento dos corpos de prova quando interagem com materiais ferrosos (aço). Esses ensaios permitem avaliar as interações dos materiais e os mecanismos de desgaste predominantes, além de sua aplicabilidade como ferramentas de usinagem para esses tipos de materiais.

A Máquina de Teste de Desgaste mede a resistência ao desgaste de diferentes materiais. Diversos estudos foram realizados utilizando o aparelho *Pin-on-Disk* dessa máquina. Sarkar (1983) notou que, quando dois componentes deslizam um sobre o outro em condições de seca, ocorre a perda de material na forma de detritos, um fenômeno conhecido como desgaste. Um pino fixo é pressionado contra um disco rotativo sob uma carga específica. O pino pode ter diversas formas, mas os formatos esférico e cilíndrico são os mais comuns, pois são mais fáceis de alinhar. Pinos planos tendem a apresentar desalinhamento, distribuição desigual de carga e podem complicar os testes teóricos para análise. O dispositivo de teste consiste em rotacionar o disco ou fazer movimentos circulares com o pino, criando um movimento discordante entre o pino e o disco. O resultado do ensaio é um desgaste circular no disco. Sob uma carga pré-determinada, o pino é pressionado contra o disco em movimento, simulando a carga com dispositivos mecânicos, hidráulicos, pneumáticos ou elétricos. O desgaste é determinado analisando a perda de massa ou a variação das dimensões do disco e do pino antes e depois dos testes. A quantidade de desgaste é influenciada por fatores como força aplicada, velocidade de deslizamento, distância percorrida, o meio em que o teste é realizado e as propriedades dos materiais (Ramos et al., 2014). A Figura 25 ilustra o equipamento para o ensaio tribológico *Pin-on-disk*.

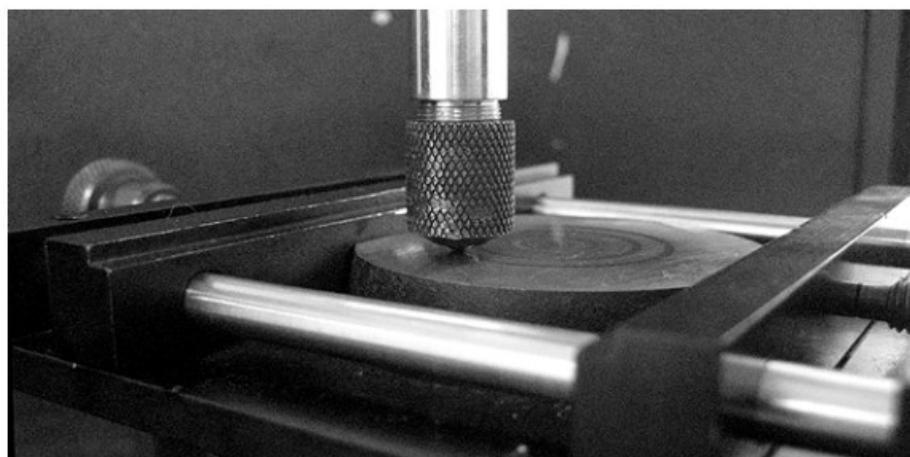


Figura 25: Equipamento para o ensaio tribológico *Pin-on-disk* (Leroux, 2014).

Li et al. (2015) examinaram a resistência ao desgaste e seu impacto em variáveis do material, como porosidade e microdureza, além dos parâmetros geométricos de três materiais de engrenagens distintos, incluindo um aço convencional e dois materiais de metalurgia do pó. Khot e Borah (2015) usaram o *software* ABAQUS 6.10 para simular um sistema tribológico *Pin-on-Disk* para o aço inoxidável austenítico 316LN, um material essencial no Reator Protótipo de Recriação Rápida (PFBR). Através da Análise de Contato de Hertz, os autores determinaram a força de contato máxima por unidade de área entre o pino e o disco. Kaarthik et al. (2019) projetaram e desenvolveram uma máquina de teste de desgaste circular de pino sobre disco de baixo custo, calculando a pressão exercida por dois tipos de pinos de alumínio em um disco de aço macio. Os autores concluíram que o alumínio desgasta mais rapidamente do que o cobre. Yeshiye et al. (2021) investigaram o impacto de adições de reforços simples e múltiplos nos parâmetros mecânicos e de desgaste de compósitos de matriz metálica à base de alumínio. Eles descobriram que a inclusão de reforços duros na matriz pode melhorar as propriedades mecânicas e a resistência ao desgaste dos compósitos metálicos baseados em alumínio.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Revestimento metálico

Uma liga de Fe–Cr-B-Mn foi depositada em uma placa de aço utilizando a técnica de aspersão térmica (AT) a arco elétrico. O substrato, que foi uma placa de aço, possui uma composição química especificada pelo padrão ASTM A 178 grau A (Montani, 2024). Para o revestimento, foi utilizado um fio da liga de Fe-Cr-B-Mn com 1,6 mm de diâmetro. A composição química desse fio está detalhada na Tabela 6.

Tabela 6. Composição química do fio.

Elementos (% peso)				
Silício	Cromo	Manganês	Boro	Ferro
1,6	29	1,65	3,75	Estimada

Os parâmetros de pulverização empregados estão listados na Tabela 7. Estes parâmetros são comparáveis aos utilizados na indústria para produzir uma camada de revestimento com baixa porosidade e boa adesão entre o substrato e o revestimento. A pulverização foi feita manualmente com a pistola posicionada a 90° em relação à placa, em ambiente atmosférico.

Tabela 7. Parâmetros de pulverização do arco elétrico.

Voltagem (V)	Corrente (A)	Pressão de ar de atomização (kPa)	Distância de projeção (mm)	Taxa de deposição (Kg/h)
30	100	480	100	5

Dez amostras foram cortadas da placa de aço revestida. Foram produzidas três diferentes rugosidades de superfície no revestimento utilizando uma máquina modelo TA-63, fabricada pela FERDIMAT. Os parâmetros de retificação incluíram passes de desbaste de 0,10 mm, dois passes de acabamento de 0,05 mm, velocidade de rotação de 2225 rpm e operação com lubrificação/resfriamento. As amostras, categorizadas de acordo com os níveis de acabamento, estão listadas na Tabela 8.

Tabela 8. Conjunto de amostras conforme os níveis de acabamento superficial.

Níveis de acabamento	Numeração de amostra
Acabamento Fino	1, 2 e 3
Acabamento intermediário	4, 5, 6 e 7
Conforme revestido	8, 9 e 10

Conforme a Tabela 8, quatro amostras com acabamento intermediário foram preparadas, diferentemente do número de amostras com outros acabamentos. Para padronizar o número de amostras nas medições de rugosidade e taxa de erosão, a amostra número 7 foi excluída. No entanto, essa amostra será incluída na análise da morfologia da superfície do revestimento.

2.1.1. Ensaio de erosão

Testes foram conduzidos para avaliar o processo de erosão na superfície do revestimento obtido por AT, com foco particular na influência da rugosidade da superfície. O teste de erosão seguiu parcialmente as normas ASTM G76, utilizando a cabine de jato de ar Essence, modelo Precision 1.

A erosão do revestimento foi determinada calculando a diferença de massa antes e depois de cada jateamento, utilizando uma balança analítica Marte, modelo AY220, com capacidade de 220 g e resolução de 0,0001 g.

2.1.2. Análise microscópica

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para examinar a morfologia da superfície, com imagens capturadas pelo microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo JEOL, modelo JSM-7100F, operando a 15 keV no modo de elétrons secundários, para determinar se o desgaste causado pelo teste de erosão foi suficiente para expor o aço do substrato. Foi realizada uma análise química com um detector de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) acoplado ao MEV, a qual foi realizada para evidenciar a composição elementar em áreas específicas da superfície dos revestimentos.

A seção transversal do revestimento foi caracterizada usando microscopia óptica (MO). Um modelo Olympus BX60M foi utilizado para obter imagens de todas as condições

de acabamento testadas. As imagens obtidas por MO foram usadas para verificar defeitos de porosidade e medir a espessura do revestimento.

2.1.3. Ensaio de rugosidade

A rugosidade do revestimento pulverizado por AT foi medida antes e depois do processo de retificação utilizando um rugosímetro digital Mitutoyo, modelo SURFTEST SJ-210, que possui uma faixa de medição de 0 a 4800 μm e resolução de 1 μm . As medições foram realizadas na parte superior das amostras em duas direções principais (conforme ilustrado na Figura 26) uma paralela ao acabamento de retificação e outra perpendicular, a fim de verificar a presença de anisotropia na morfologia superficial do revestimento.

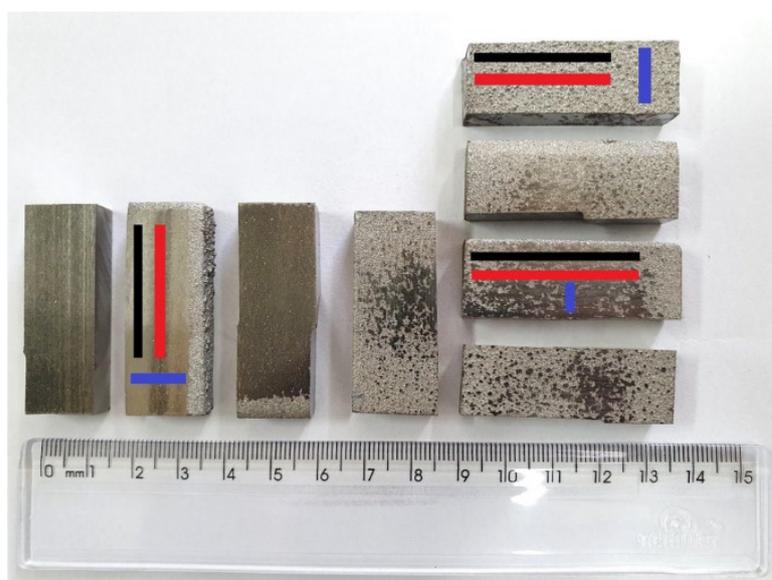


Figura 26: As amostras com as indicações das medições de rugosidade. A linha preta representa a direção do processo de usinagem. A linha vermelha indica a medição na direção paralela, enquanto a linha azul representa a medição na direção perpendicular.

2.2. Revestimento compósito cerâmico

Para a confecção do compósito cerâmico a ser avaliado, foram utilizados o pó de carbonitreto de titânio (TiCN) e nanopartículas de grafeno. As especificações desses materiais iniciais estão detalhadas na Tabela 9 e foram determinadas no Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV) da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF).

Tabela 9. Especificações dos pós a serem utilizados neste trabalho (LAMAV - UENF).

Materiais	Fornecedor	Especificações
Carbonitreto de Titânio	Sigma-Aldrich	Forma: pó extrafino
		Tamanho de partícula: 1,76 μm
		Pureza: 99,8%
Grafeno	CTNANO	Forma: nanopartículas
		Espessura: ~3 camadas
		Número de camadas: 1 a 10
		Pureza: > 90,0%

2.2.1. Processamento do material

De acordo com Nieto et al. (2017), a moagem de bolas e a sonicação são dois métodos principais para misturar pós cerâmicos/metálicos com pós de grafeno. A mistura inicial do pó é uma etapa crucial para garantir a dispersão homogênea dos GNPs, o que tem um impacto significativo na densificação dos compósitos finais, bem como nas suas propriedades mecânicas e elétricas. É essencial que o grafeno seja uniformemente distribuído nas matrizes metálicas e cerâmicas, sem aglomeração, para aproveitar ao máximo sua alta área de superfície e nanoestrutura.

Para promover a desaglomeração dos pós de grafeno e quebrar as forças de Van der Waals que mantêm as camadas compactadas, o pó de grafeno foi submetido a um processo de ultrassom por uma hora, utilizando ciclohexano como solvente. Esse tempo de ultrassonicação foi baseado nos estudos de Rashad et al. (2015). A mistura dos pós foi realizada em um moinho de alta energia, modelo SPEX 8000 Mixer/Mill, do tipo vibratório,

operando a uma rotação de 1500 rpm. Esse equipamento está disponível no Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV) da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF).

Os pós foram pesados e colocados em uma jarra de metal duro, com uma relação de massa entre as esferas e os pós de 10:1. Durante a mistura, foi adicionado o solvente ciclohexano P.A. (C_6H_{12}), fornecido pela Neon Comercial, para evitar a oxidação dos pós e minimizar o aumento de temperatura, já que o processo gera uma quantidade considerável de energia. A secagem foi realizada em uma estufa Olidef CZ Linea a $60^\circ C$. Para garantir uma boa homogeneização e evitar contaminação durante o processo de mistura, foi deixado aproximadamente 25% do volume da jarra de metal duro livre.

Na primeira etapa de mistura, o grafeno foi misturado ao TiCN em uma proporção de 0,5% em peso. A mistura foi realizada da seguinte forma: 15 minutos de mistura, 15 minutos de pausa, seguidos por mais 15 minutos de mistura, repetindo esse ciclo até um tempo total de mistura de 120 minutos. O tempo total do processo foi de 225 minutos. Os parâmetros do processo de mistura estão apresentados na Tabela 10. O tempo de homogeneização foi baseado em trabalhos realizados pelo *Group for Especial Materials* (GEMa) no LAMAV-UENF.

Tabela 10. Parâmetros da primeira etapa do processo de mistura dos pós de TiCN + GNP (LAMAV - UENF)

Pós/Composições	Tempo Total	Tempo de Mistura	Pausa
TiCN + 0,5% GNP's	120 min	15 min	15 min

Para realizar o processo de sinterização por plasma pulsado (SPS), foi utilizada uma matriz cilíndrica de grafite com um diâmetro externo de 40 mm, diâmetro interno de 8 mm e altura de 35 mm, onde foram confeccionadas amostras com 7,2 mm de diâmetro e 5,5 mm de altura. Também foram utilizados pistões de grafite com 7,2 mm de diâmetro e 18 mm de altura. As paredes internas da matriz foram revestidas com uma folha de grafite, e tampas de folha de grafite, com espessura de 0,4 mm, foram colocadas entre o pistão e o pó. Em seguida, o pó foi colocado dentro dessa matriz. Após a montagem, a matriz foi colocada na câmara a vácuo do equipamento de sinterização por plasma pulsado (SPS).

A Figura 27 apresenta um desenho esquemático da montagem da matriz para sinterização via SPS.

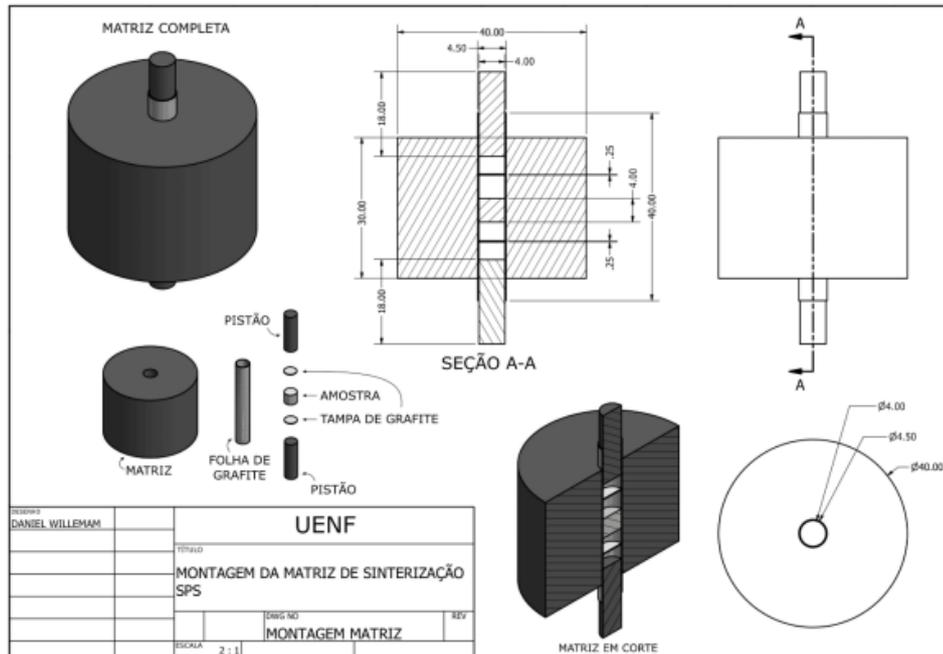


Figura 27. Montagem da matriz para sinterização via SPS. Adaptado de (TRINDADE, 2020).

A Figura 28 mostra o equipamento de sinterização SPS, modelo DR. SINTER SPS 211 LX, utilizado para as sinterizações realizadas no LAMAV – UENF.

Foram sinterizadas amostras de TiCN puro e amostras contendo TiCN com a adição de 0,5% de GNP nas temperaturas de 1600, 1700 e 1800 °C, com taxa de aquecimento de 100° C por minuto, e pressão de 50 Mpa. As amostras sinterizadas foram retiradas da matriz após resfriamento ambiente, utilizando uma prensa de 20 toneladas. A Tabela 11 apresenta os parâmetros utilizados durante a etapa de sinterização.



Figura 28. Equipamento *Spark Plasma Sintering*. Adaptado de (TRINDADE, 2020).

Tabela 11. Detalhamento das variáveis do processo de sinterização (LAMAV – UENF).

Composto	Sigla	Temperatura de Sinterização (°C)	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Pressão (MPa)	Patamar Isotérmico (min)
TiCN	A1 e A2	1600	100	50	5
TiCN	B1 e B2	1700	100	50	5
TiCN	C1 e C2	1800	100	50	5
TiCN + 0,5% GNP's	A5 e A6	1600	100	50	5
TiCN + 0,5% GNP's	B5 e B6	1700	100	50	5
TiCN + 0,5% GNP's	C5 e C6	1800	100	50	5

2.2.2. Preparação metalográfica

A preparação das amostras sinterizadas objetivou a obtenção de superfícies planas e bem-acabadas, isentas de tensões residuais, para permitir uma análise microestrutural precisa e resultados confiáveis nos testes subsequentes.

Após a sinterização, as amostras ainda possuíam uma camada de grafite proveniente da folha usada na matriz para evitar o contato direto entre o pó, o pistão e a matriz, o que poderia afetar a caracterização.

2.2.3. Embutimento

Os corpos-de-prova de compósito foram embutidos em resina fenólica (Baquelite) com utilização de uma embutidora Arotec modelo 40Mi, do Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (LaCaM/UERJ).

2.2.4. Lixamento

As amostras foram submetidas aos procedimentos de lixamento, polimento e medição de porosidade por Processamento Digital de Imagens (PDI). O lixamento foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais (LaCaM/UERJ), utilizando uma politriz automática modelo PRESI MECATECH 334 e discos de lixa metalográficos modelo Reflex Concept i-MAX. O processo seguiu uma sequência de granulações decrescentes, começando em 54 μm e terminando em 18 μm . As amostras foram fixadas em um suporte para garantir uma pressão constante durante o lixamento. O lixamento foi realizado em duas profundidades para todas as amostras analisadas: 100 e 200 μm .

Seis amostras de TiCN foram selecionadas para serem submetidas aos processos de lixamento, polimento, microscopia óptica e quantificação de porosidade através de processamento digital de imagens, sendo duas amostras de cada grupo (A, B, C) (Tabela 11). Foram submetidas aos procedimentos as amostras A1, A5, B1, B5, C1 e C5. Foram utilizados dois discos de lixa diamantados nas sequências de maior granulometria (600) até a menor (1200), necessariamente nesta ordem. As amostras foram colocadas em um suporte que garantiu uma pressão constante de lixamento. Para o disco de lixa de grão 600, a politriz foi programada para desbastar 100 μm com uma pressão de 0,4 Dan (equivalente a 4 N ou 0,4 kgf) e uma velocidade de rotação de 150 RPM tanto para a base quanto para o cabeçote, conforme as instruções do manual de instruções do disco de lixa. Esta etapa durou aproximadamente 240 segundos (04 minutos).

2.2.5. Polimento

Essa etapa proporcionou um acabamento especular nas amostras analisadas e foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais (LaCaM/UERJ), utilizando a politriz automática modelo PRESI MECATECH 334, com velocidade de rotação de 300 rpm para base e 150 rpm para o cabeçote. Foram utilizados panos de polimento PRESI MECAPREX de 6 μm e 1 μm , seguidos nessa ordem, juntamente com suspensões de diamante PRESI MECAPREX de 6 μm e 1 μm , respectivamente.

O pano de polimento de 6 μm foi utilizado com a suspensão de diamante de 6 μm , e o pano de 1 μm foi utilizado com a suspensão de diamante de 1 μm . Em ambos os casos, foi utilizado um lubrificante. É importante destacar que foi necessário manter uma lubrificação constante (50% água destilada e deionizada e 50% álcool etílico), pois a ausência desse lubrificante causa um aquecimento rápido do pano de polimento e reduz drasticamente sua vida útil. Foi aplicado um intervalo de gotejamento de 0,85 ml a cada 20 segundos. O

procedimento foi realizado em todas as seções onde ocorreu o lixamento. Este procedimento também ocorreu na politriz automática PRESI MECATECH 334, e todos os parâmetros estão descritos na Tabela 12.

Tabela 12: Parâmetros de polimento para as amostras de TiCN.

Etapa de polimento	Pano de polimento	Lubrificante	Suspensão de diamante	Tempo (seg.)	Pressão
01	6 μm	1,00 ml a cada 15 seg.	0,50 ml a cada 45 seg.	1800	0,25 DaN (0,25 kgf)
02	1 μm	1,00ml a cada 15 seg.	0,50 ml a cada 45 seg.	1800	0,25 DaN (0,25 kgf)

2.2.6. Análise microscópica

As seções transversais do revestimento de TiCN após as etapas de lixamento e polimento foram observadas utilizando microscopia óptica (MO). Técnica semelhante foi utilizada por Liu et al, 2021 para analisar aspectos da microestrutura de um revestimento metálico. As imagens obtidas pelo microscópio óptico foram usadas para verificar e quantificar a porosidade do revestimento e foram obtidas no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (LaCaM/UERJ). O microscópio utilizado foi o modelo Zeiss Imager.M1m, equipado com lentes para magnificações de 50, 100, 500 e 1000 vezes. O equipamento dispõe de câmera digital integrada a um computador para captura de imagens através do *software* AxioVision. Nesta análise foram coletadas quatro imagens em cada seção lixada e polida de cada corpo-de-prova, nas profundidades de 100 μm e 200 μm , sempre em regiões distintas (campos sem superposição) de cada seção. Foram utilizadas as lentes de magnificação de 500x e 1000x, sendo quatro imagens para cada lente.

Assim como no revestimento metálico, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para examinar a morfologia da superfície (microscópio modelo TM4000, fabricante Hitachi), com imagens capturadas no modo de elétrons secundários. Foi realizada uma análise química com um detector de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) modelo X1, marca Oxford Instruments, acoplado ao MEV. Os dados obtidos foram

analisados posteriormente pelo *software* AZtecOne, para confirmar quais elementos estavam presentes e se suas concentrações correspondiam à composição da liga utilizada para a obtenção do TiCN.

2.2.7. Processamento Digital de Imagens

O processamento digital das imagens foi realizado utilizando o *software* AxioVision, que oferece uma variedade de ferramentas para tratamento de imagens, das quais seis foram as mais utilizadas neste trabalho. As imagens foram processadas individualmente, envolvendo etapas de pré-processamento, segmentação e quantificação. O objetivo da técnica, neste trabalho, foi quantificar a presença de regiões escuras nas imagens obtidas por microscopia ótica, possivelmente representado poros.

2.2.8. Difração de raios-x (DRX)

A difração de raios X (DRX) foi utilizada para investigar e caracterizar o tipo de estrutura cristalina de um material ou fase nele presente, ou sistema cristalino em que ele se enquadra. A DRX é uma técnica de análise não destrutiva que pode ser aplicada a uma ampla variedade de materiais, incluindo minerais, polímeros, plásticos, metais, semicondutores, cerâmicas e células solares. Esta técnica também é amplamente utilizada em setores como geração de energia, aeroespacial, microeletrônica e outras indústrias (Ali, 2022). A DRX foi utilizada para análise microestrutural do revestimento compósito cerâmico de TiCN com e sem adição de grafeno. Foi utilizado o difratômetro modelo MiniFlex II da marca Rigaku, as medições utilizaram uma fonte de radiação de cobre (Cu) e varredura de 10 a 120°. Todo o procedimento foi realizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução da Universidade Federal Fluminense – LAMAR.

2.2.9. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman operou com laser 633 nm, com 5 segundos de coleta de espectros e 5 acumulações. Foi utilizado o equipamento modelo LabRAM HR Evolution, da marca Horiba. Seu objetivo foi obter o espectrograma Raman do TiCN, e restringindo as faixas onde poderia ser encontrada a presença de grafeno.

2.2.10. Microdureza

Para o ensaio de Microdureza Vickers foram selecionadas as amostras A1, B1 e C1 (todas puras). Foram realizadas três medidas para cada amostra, todas com carga de 1 kgf. O objetivo foi verificar se haveria uma relação entre temperatura de sinterização, densificação do material compósito cerâmico, porosidade e dureza. Foi utilizado o microdurômetro modelo Falcon 400, da marca Innovatest.

2.3. Ensaio Tribológico *Pin-on-Disk* (Pino-sobre-disco)

Como descrito no item 1.6.6.1, o dispositivo de teste consiste em rotacionar o disco e fazer movimentos circulares com o pino, criando um movimento discordante entre o pino e o disco. O resultado do ensaio é um desgaste circular no disco. Sob uma carga pré-determinada, o pino é pressionado contra o disco em movimento, simulando a carga com dispositivos mecânicos, hidráulicos, pneumáticos ou elétricos. O desgaste é determinado analisando a perda de massa ou a variação das dimensões do disco e do pino antes e depois dos testes. A quantidade de desgaste é influenciada por fatores como força aplicada, velocidade de deslizamento, distância percorrida, o meio em que o teste é realizado e as propriedades dos materiais (RAMOS et al., 2014).

Este ensaio foi feito no compósito cerâmico e sobre o revestimento metálico, para permitir comparar o desgaste de ambos. Após o procedimento foi realizada análise por microscopia ótica e MEV, com o objetivo de determinar os mecanismos de desgaste. Foram realizadas medições referentes às perdas de massa e de espessura de todas as amostras submetidas a este ensaio.

A máquina de testes foi configurada para operar a vinte rotações por minuto, tanto para o disco quanto para o cabeçote que continha o pino, os dois rotacionando em sentidos opostos. A tensão utilizada no pino sobre a superfície do disco foi 0,01 DaN, não sendo utilizado nenhum tipo de lubrificante durante o ensaio. O tempo de operação foi de 600 segundos e, para cada corpo-de-prova, foi utilizado um disco individual. As imagens de MO foram coletadas utilizando o microscópio tipo estereoscópio modelo SZX16, da marca Olympus, enquanto que as imagens de MEV foram obtidas através do uso do microscópio modelo TM4000, fabricante Hitachi.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Revestimento compósito cerâmico

3.1.1. Lixamento

A politriz oferece uma série de opções de configuração, entre elas a escolha do sentido de rotação, tanto da base quanto do cabeçote. Neste trabalho foi determinada a rotação em sentidos opostos entre estes dois elementos. Foi verificado que o processo de lixamento com a lixa de 600 se tornaria mais rápido se a lixa estivesse devidamente afiada, sendo então aplicado a afiação, o que não acarretaria em alterações nas características de porosidade do material.

Por sua vez, o disco de lixa de grão 1200 foi utilizado apenas para remoção dos sulcos e riscos do desbaste anterior, com as mesmas condições de pressão e rotação. Neste caso a politriz foi programada para operar em função de um intervalo de tempo predeterminado, e não da profundidade a ser desbastada, como ocorreu com a lixa de grão 600. Foi configurado o intervalo de 30 segundos de operação para a utilização da lixa de grão 1200, parâmetro suficiente para remover riscos residuais sem remoção de quantidade significativa de material. Em ambas as etapas foi utilizado um sistema de água corrente ininterrupto, embutido na estrutura da politriz, de forma a evitar o superaquecimento dos discos de lixa e dos corpos-de-prova. A Figura 29 mostra a politriz automática com a base, onde é fixado o disco de lixa diamantado; o cabeçote, onde é fixado o porta-amostras; e o sistema de lubrificação com água corrente. Silva (2015) e Dornellas (2021) validaram a mesma técnica, com ferramentas semelhantes, para estudar amostras de cerâmicas de elevada dureza sinterizadas e realizou procedimento semelhante em uma cerâmica de elevada dureza, o Carbetto de Silício (SiC). Este material foi processado industrialmente pelo fabricante ESK, lote Ekasic F. Por se tratar de uma cerâmica processada com elevados controles de parâmetros, a porosidade encontrada foi inferior a 1%. No presente trabalho as condições de lixamento foram adaptadas pois, como veremos adiante, a porosidade do TiCN é superior à do SiC e, caso os parâmetros de lixamento fossem fielmente reproduzidos, isto acarretaria um desgaste excessivo dos corpos-de-prova.

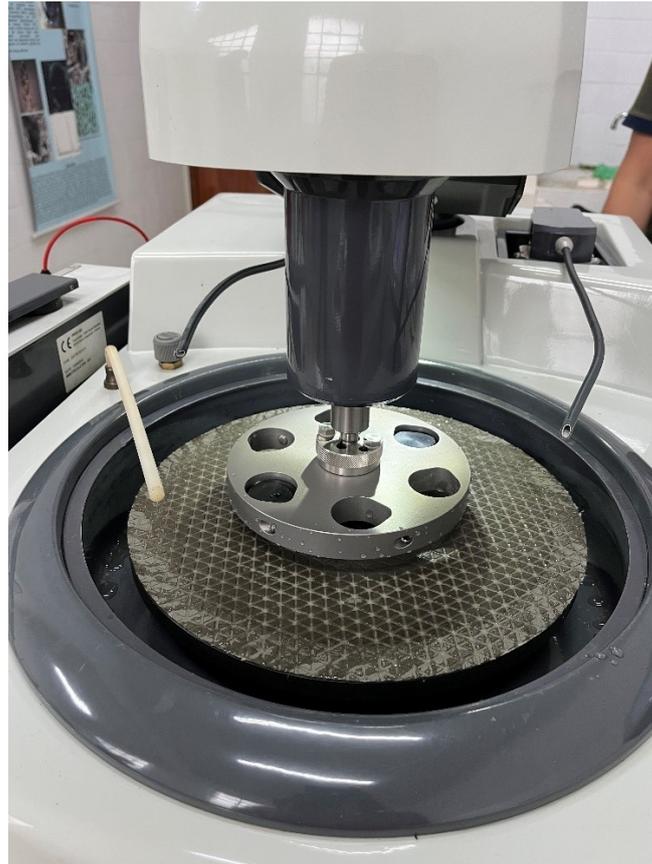


Figura 29. Politriz automática durante o procedimento de lixamento.

3.1.2. Polimento

A politriz automática permite que todos os parâmetros de gotejamento do lubrificante e das suspensões de diamante possam ser configurados de acordo com a necessidade de cada trabalho. A Figura 30 ilustra o painel eletrônico da politriz automática com as configurações determinadas para o procedimento de polimento. A mesma técnica foi aplicada por Dornellas (2021) no estudo de amostras de carbetos de boro ligados ao nióbio onde inicialmente tentou-se reproduzir os parâmetros de polimento, entretanto, eles causaram superaquecimento dos panos de polimento, acarretando a perda precoce de um deles. A alternativa encontrada foi reduzir os intervalos de gotejamento do lubrificante, aumentar o volume de gotejamento das suspensões de diamante, e reduzir a tensão aplicada sobre os corpos-de-prova.



Figura 30: Parâmetros determinados para o procedimento de polimento.

3.1.3. Microscopia Ótica

Para que as imagens apresentassem boa qualidade e proporcionassem excelente interpretação dos resultados, foi necessário controle da iluminação da lente do microscópio utilizado bem como da elevada planicidade da superfície observada, evitando alterações do foco. As Figuras 31 a 42 exemplificam imagens coletadas via microscopia ótica nas amostras estudadas, com profundidade de desbaste de 200 μm , e magnificações de 500x e 1000x.

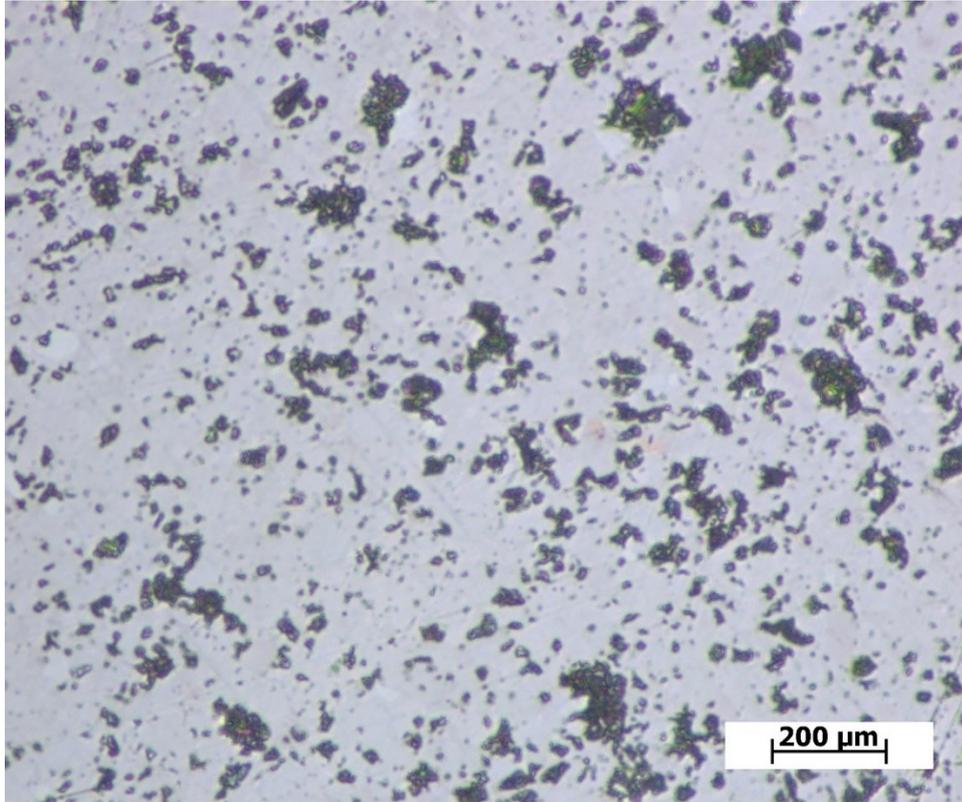


Figura 31: Imagem coletada via microscopia ótica, obtida na amostra A1, com profundidade de desbaste de 200 μm e magnificação de 500X.

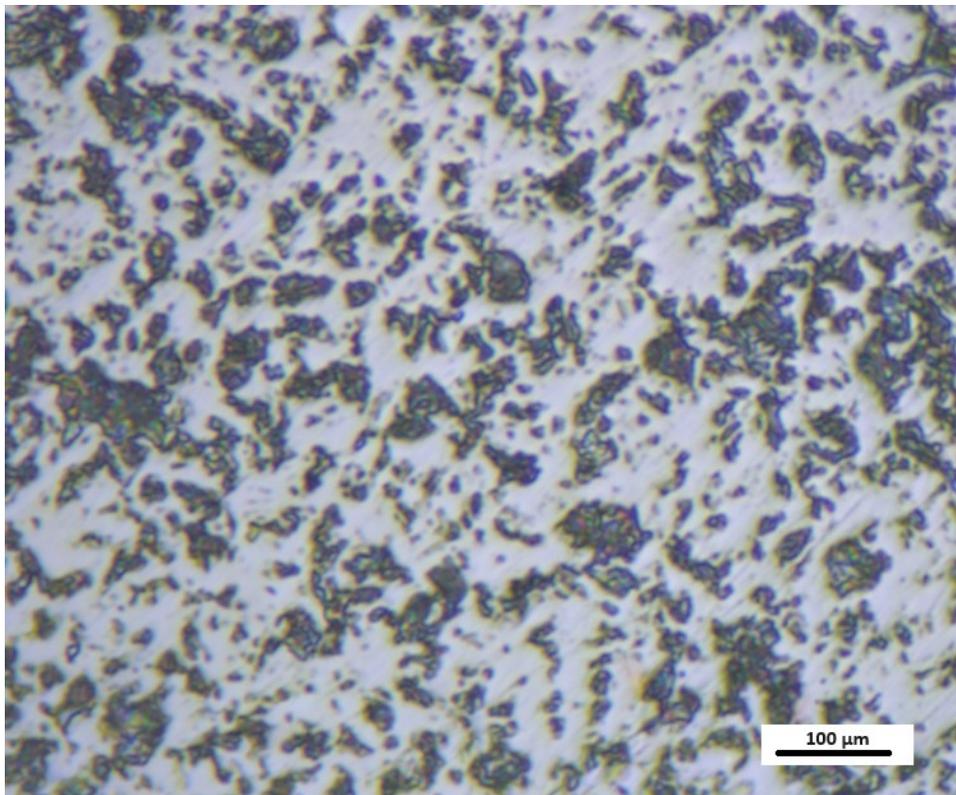


Figura 32: Imagem também coletada na amostra A1, com profundidade de desbaste de 200 μm , e magnificação de 1000X.

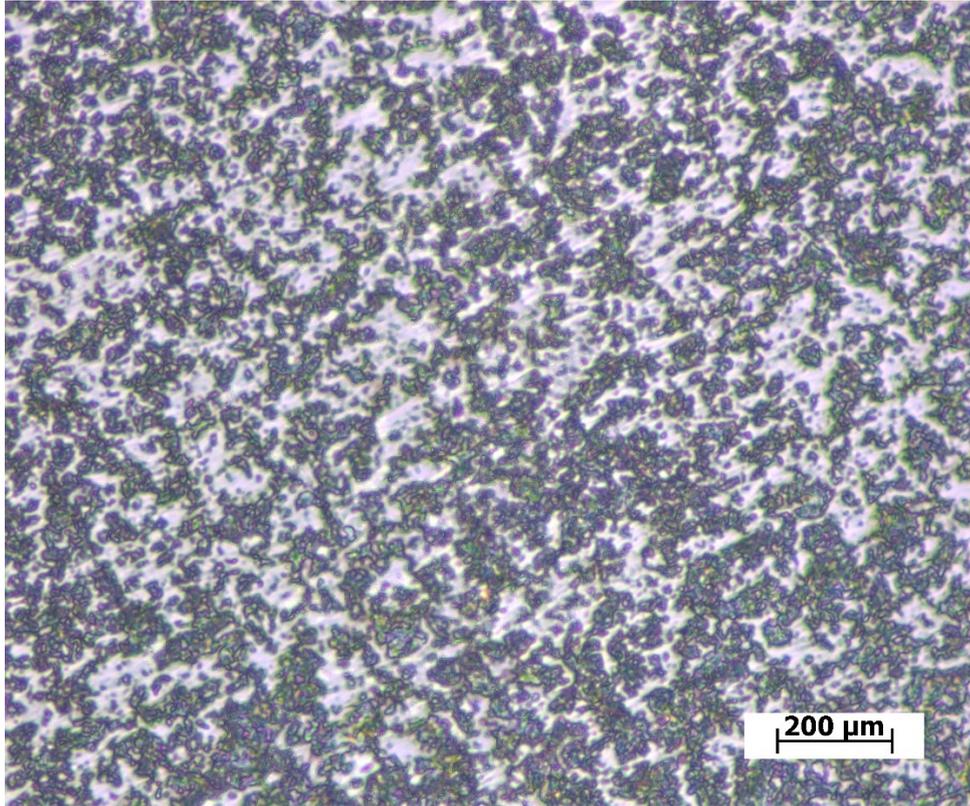


Figura 33: Imagem coletada via microscopia ótica obtida na amostra A5, com profundidade de desbaste de 200 μm e magnificação de 500X.

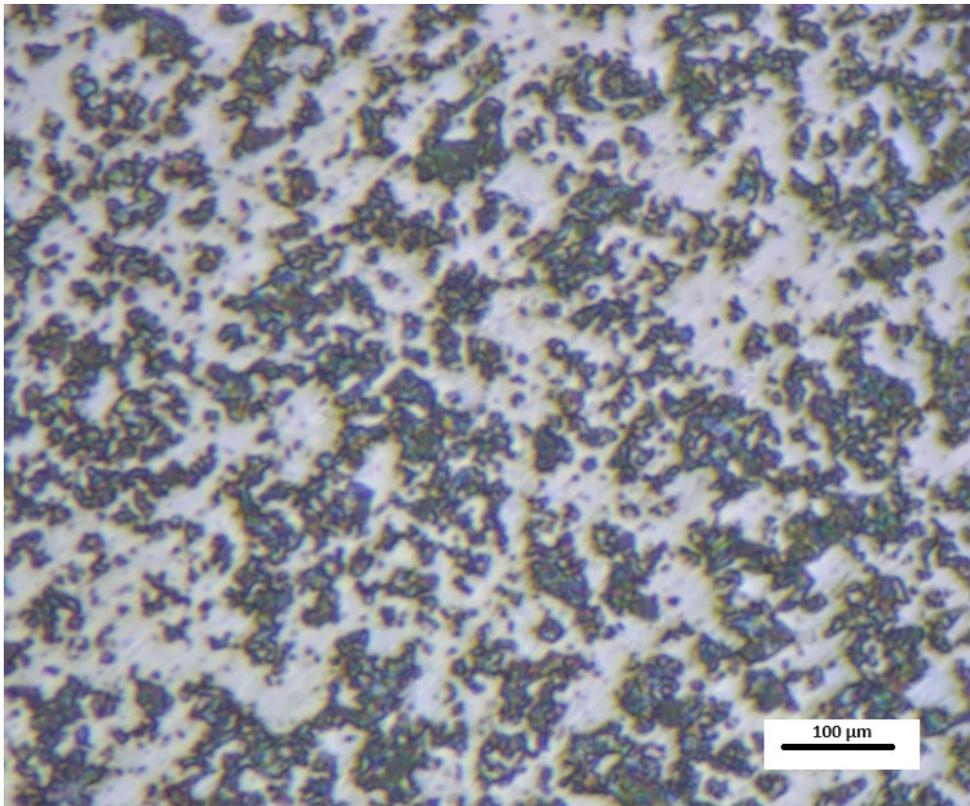


Figura 34: Imagem coletada via microscopia ótica obtida na amostra A5, com profundidade de desbaste de 200 μm e magnificação de 1000X.

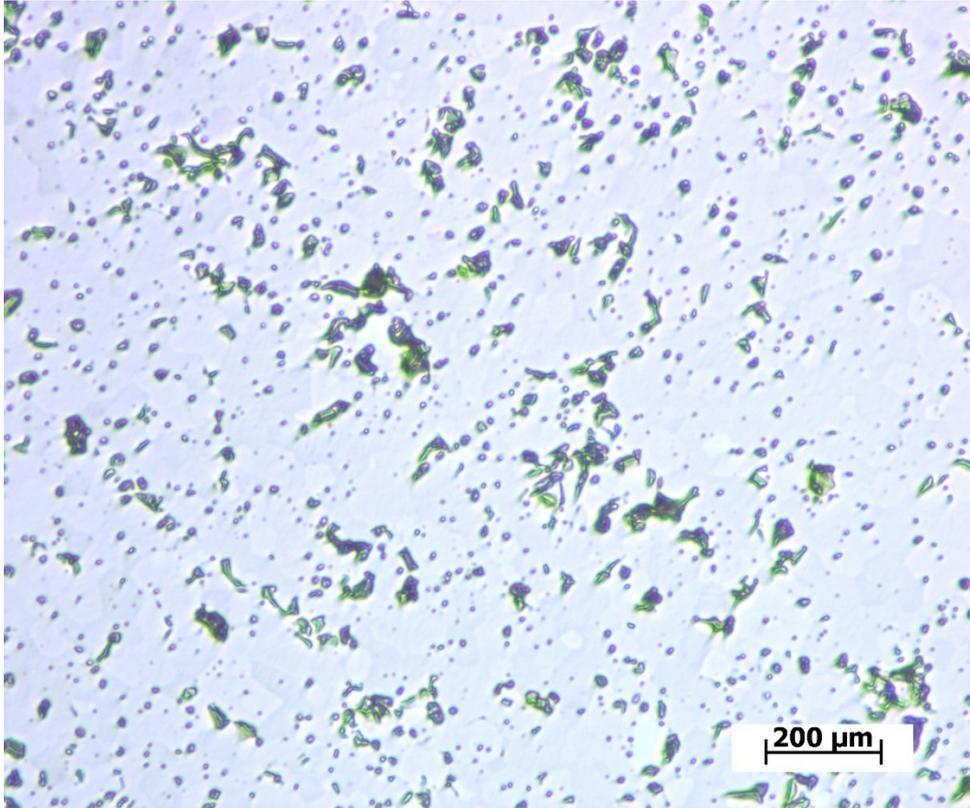


Figura 35: Imagem coletada via microscopia ótica obtida na amostra B1, com profundidade de desbaste de 200 μm e magnificação de 500X.

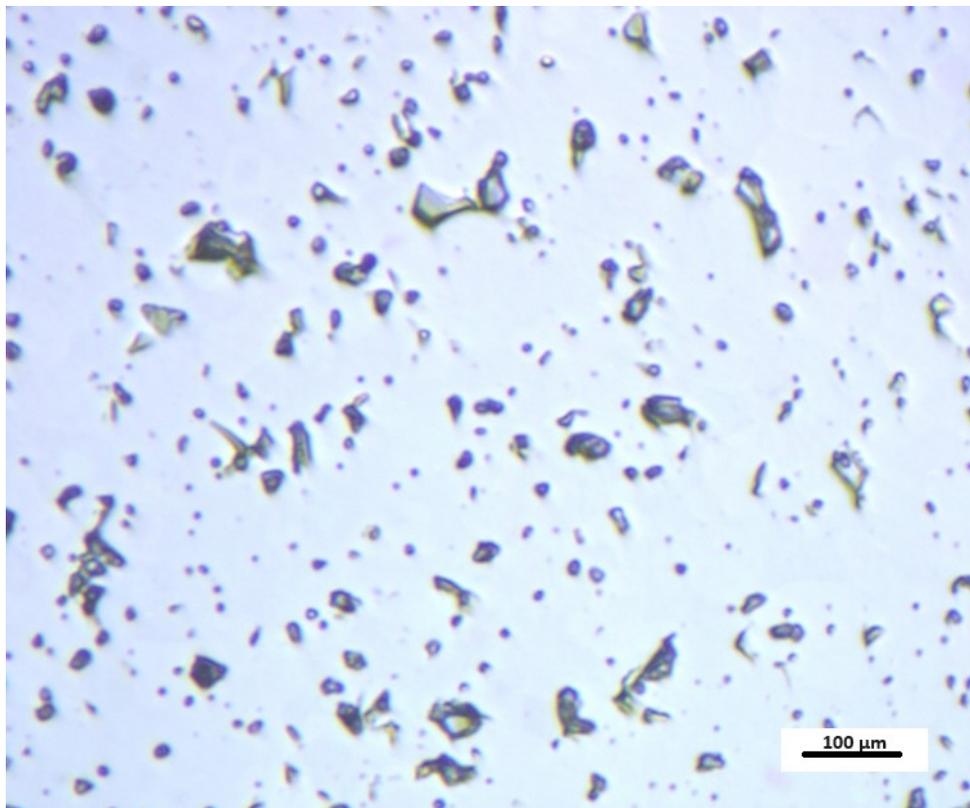


Figura 36: Imagem coletada via microscopia ótica obtida na amostra B1, com profundidade de desbaste de 200 μm e magnificação de 1000X.

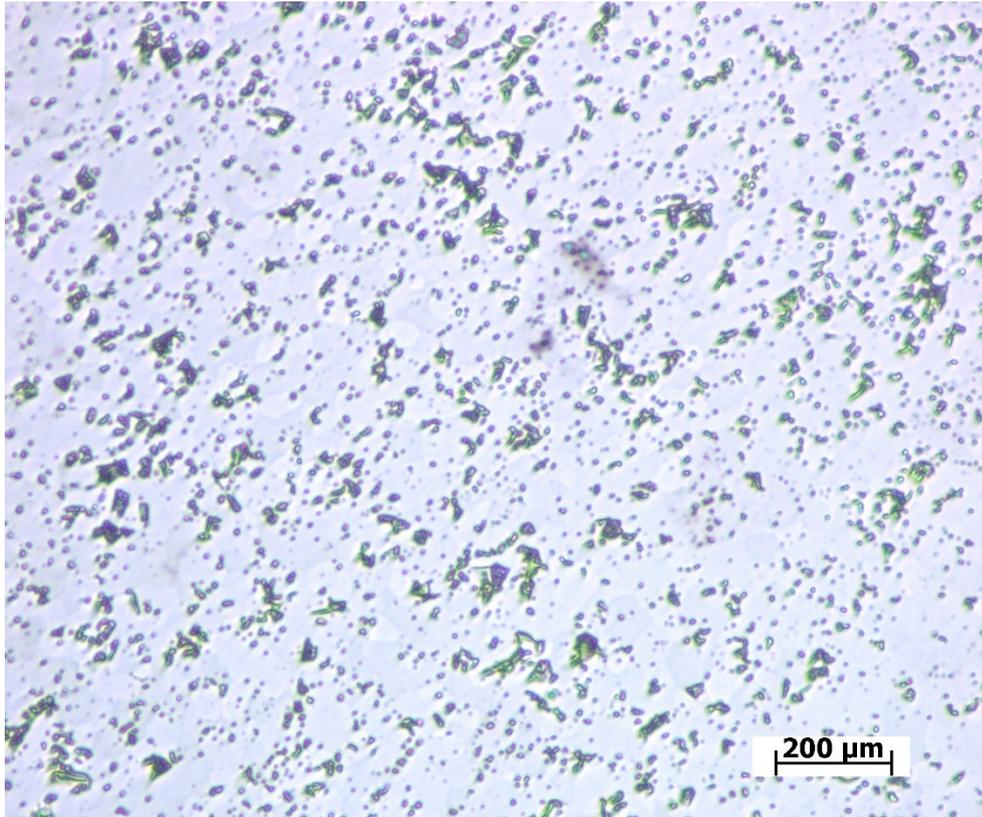


Figura 37: Imagem coletada via microscopia ótica obtida na amostra B5, com profundidade de desbaste de 200 μm e magnificação de 500X.

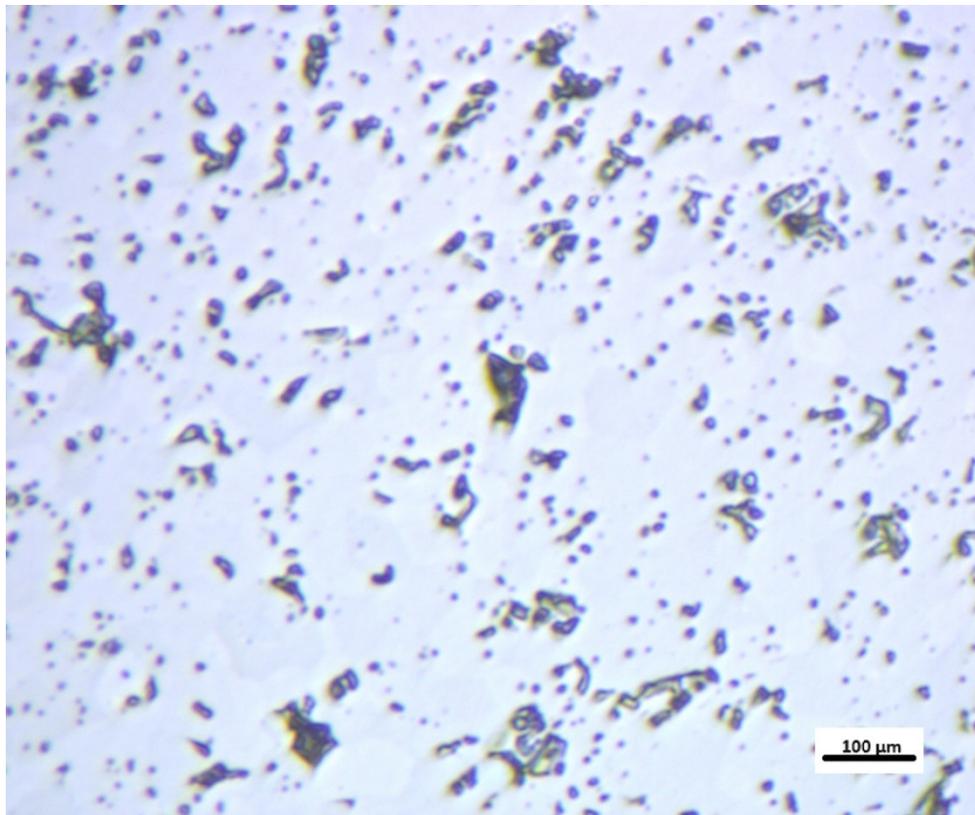


Figura 38: Imagem coletada via microscopia ótica obtida na amostra B5, com profundidade de desbaste de 200 μm e magnificação de 1000X.

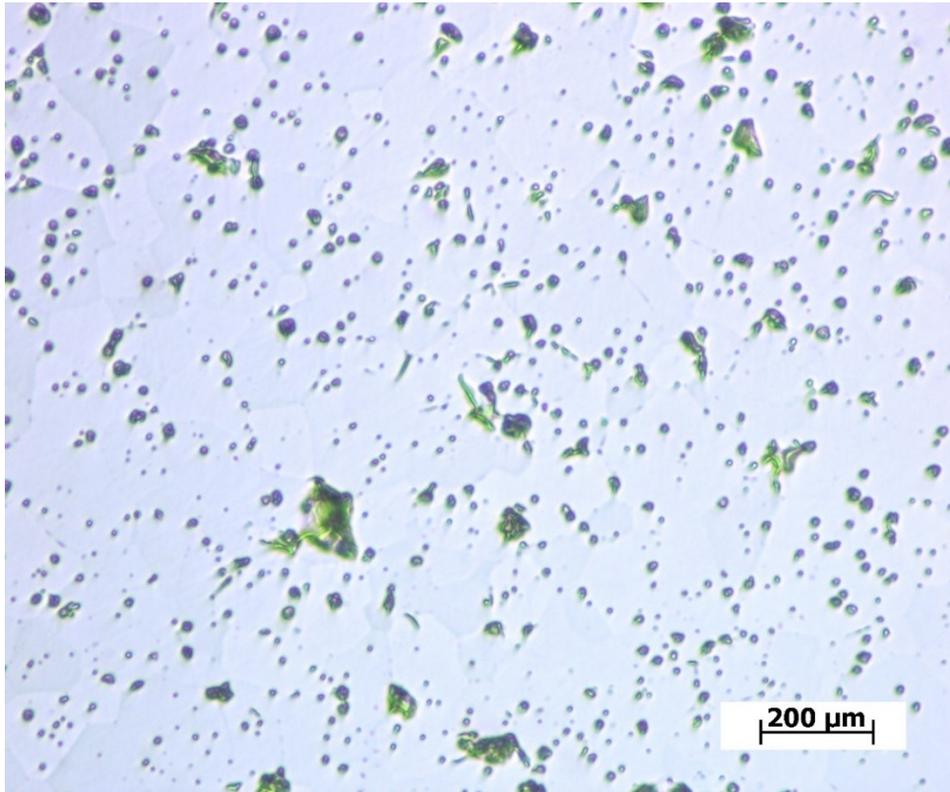


Figura 39: Imagem coletada via microscopia ótica obtida na amostra C1, com profundidade de desbaste de 200 μm e magnificação de 500X.

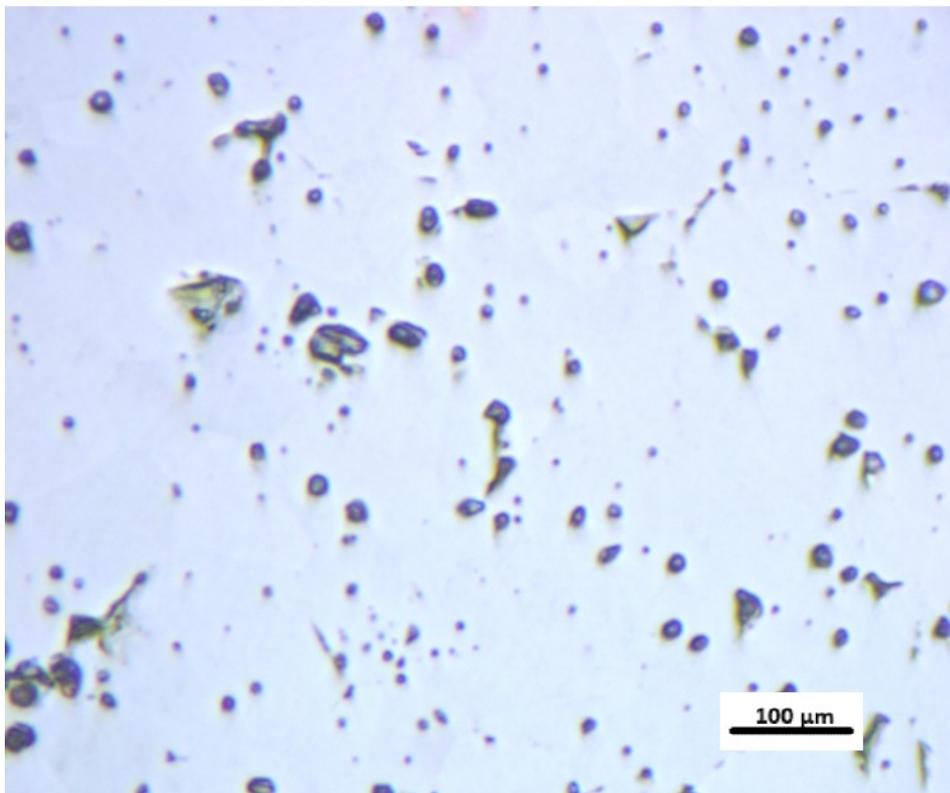


Figura 40: Imagem coletada via microscopia ótica obtida na amostra C1, com profundidade de desbaste de 200 μm e magnificação de 1000X.

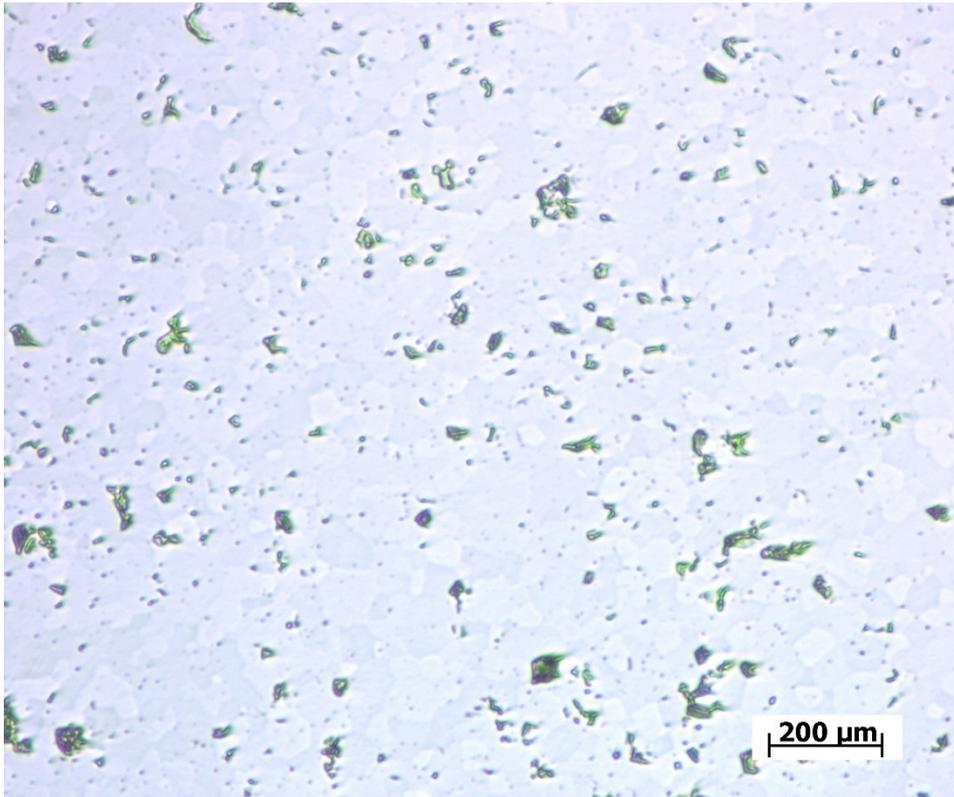


Figura 41: Imagem coletada via microscopia ótica obtida na amostra C5, com profundidade de desbaste de 200 μm e magnificação de 500X.

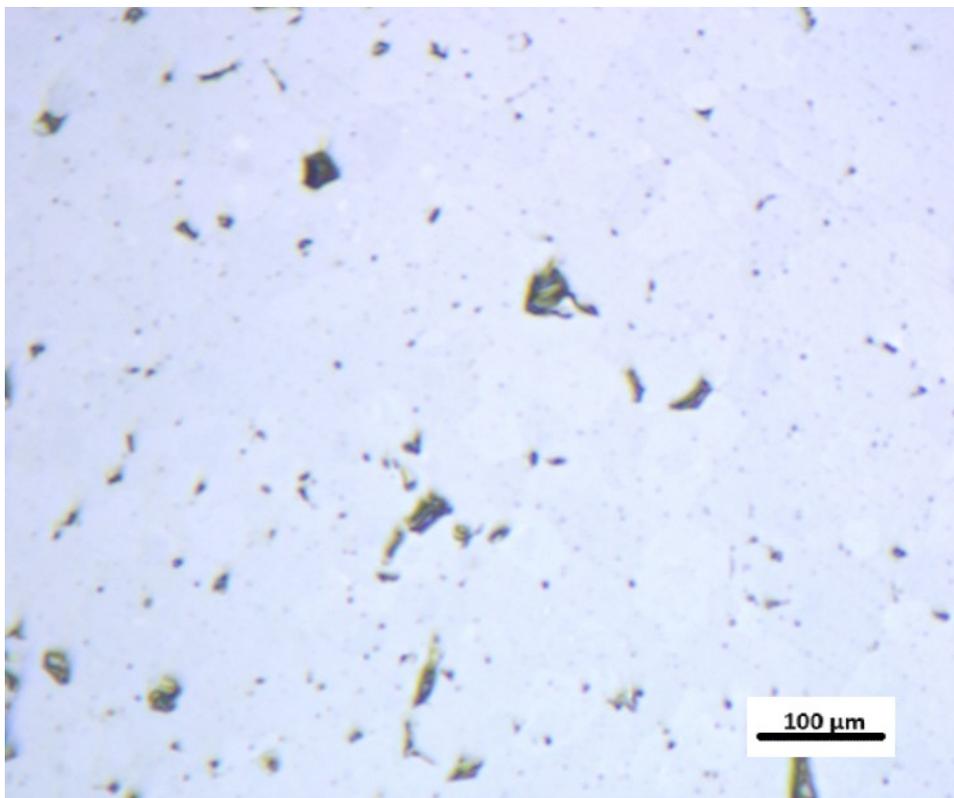


Figura 42: Imagem coletada via microscopia ótica obtida na amostra C5, com profundidade de desbaste de 200 μm e aumento de 1000X.

As imagens coletadas nos corpos-de-prova se referem a regiões sensivelmente afastadas das bordas do material devido ao fato destas apresentarem prováveis aspectos influenciados pela interface do embutimento e distintos da porção homogênea do material.

Os pontos escuros podem representar uma determinada fase ou a presença de poros e trincas no material. Conforme ocorre o aumento na temperatura de sinterização é visível a diminuição da presença destes artefatos devido à maior densificação que a elevação da temperatura promoveu no material, assim como a adição de grafeno. (Nieto et al., 2017). Entretanto, ao observarmos as imagens da amostra A5, em comparação com a amostra A1, respectivamente amostras com e sem grafeno, ambas com temperaturas de sinterização de 1600° C, é notório um aumento de regiões escuras, provavelmente porosidades que aumentaram com a presença do grafeno. Esta informação será confirmada por resultados de análises químicas feitas nas regiões escuras das imagens.

3.1.4. Processamento Digital de Imagens (PDI)

A técnica de processamento digital de imagens (PDI) é amplamente reconhecida e utilizada para analisar e medir a porosidade, bem como identificar defeitos em materiais. Diversos estudos já empregaram essa metodologia para avaliar imperfeições em revestimentos aplicados por aspersão térmica, como destacado por autores como Grimm (2020), Rojas (2019), Gomes (2018) e Bernard et al. (2015). Costuma-se chamar de "objetos" da imagem os conjuntos de pixels que são relevantes ou que carregam alguma informação útil para o processamento digital de imagens (PDI). Por outro lado, o termo "fundo" da imagem, ou "background", se refere ao conjunto de pixels que podem ser ignorados ou que não possuem importância para o PDI. Essas definições de "objeto" e "fundo" são bastante subjetivas, podendo se referir a áreas específicas da imagem que não necessariamente representam um objeto literal presente na imagem analisada (Dornellas, 2021).

O processamento digital de imagens possibilitou a determinação da quantificação de regiões de interesse escuras nos materiais testados através de técnica de estereologia quantitativa, utilizando amostras preparadas de maneira que suas características originais não fossem alteradas. Esse método foi aplicado para quantificar a porosidade em outros compósitos sinterizados de elevada dureza, por exemplo, amostras de carbetos de boro ligado a nióbio (B_4C-Nb) não comerciais e obtidas em laboratório (Dornellas, 2021) e também em amostras de carbetos de silício (SiC) comerciais e processadas industrialmente, com elevado rigor dos parâmetros de sinterização (Silva, 2015). Todos estes resultados mostraram a confiabilidade da técnica.

Ajustes importantes foram feitos no procedimento para adaptá-lo ao carbonitreto de titânio ($TiCN$), especialmente em relação à iluminação obtida para cada imagem (a iluminação pode variar conforme desejo do operador e conforme as fases presentes no material). Durante a análise de imagens com aumento de 500x, alguns elementos foram removidos automaticamente pelo *software*, sendo classificados como artefatos, ou seja, componentes irrelevantes, especialmente na fase de segmentação automática. No entanto, sempre existe a possibilidade de que alguns desses artefatos eliminados fossem, na verdade, poros ou microporos, ou os chamados defeitos de borda, o que poderia impactar o valor final da porosidade calculada (Silva, 2015). Para esclarecer esta dúvida, foram capturadas as imagens com lente de 1000x de magnificação, na seção com profundidade de 200 μm , já que esta magnificação é significativamente maior do que o usado no processamento inicial.

O procedimento foi realizado em todas as imagens coletadas na microscopia ótica na profundidade de 200 μm e magnificação de 1000x. Todas as imagens processadas neste trabalho tiveram uma sequência de operações bastante semelhantes às aqui apresentadas. A finalidade deste detalhamento no uso do *software* foi construir um roteiro para trabalhos futuros. Todo o procedimento está detalhadamente descrito no APÊNDICE A. É ressaltado que os pontos escuros das imagens de MO são o objeto de interesse nesta etapa do trabalho, entretanto, o *software* utilizado para o PDI quantifica somente objetos ou regiões brancas. Sendo assim, a tonalidade destas regiões foi invertida, isto é, o que era preto total passou a ser branco total.

A Figura 43 revelou que a amostra A1 do TiCN, sem adição de partículas de grafeno (GNPs), sinterizada à temperatura de 1600°C e desbastada a uma profundidade de 200 μm , apresentou um percentual de 20,19 de pontos brancos, considerados prováveis poros. A figura 44 mostra a mesma imagem, após o processamento digital, onde as regiões de interesse estão apresentadas em cor branca. Na Tabela 13 estão apresentadas as porcentagens destas regiões de interesse (prováveis poros) de todas as amostras estudadas, sendo os corpos-de-prova A1, B1 e C1 sem adição de GNPs, enquanto as amostras A5, B5 e C5 possuem 0,5% de adição de GNPs. A Figura 45 ilustra a evolução da presença destas regiões brancas de acordo com os parâmetros de obtenção. Dornellas (2021) validou esta metodologia de processamento digital de imagens ao quantificar a porosidade de amostras de um compósito B₄C-Nb. No presente estudo, a confirmação de que as regiões de interesse são, de fato, os poros presentes no TiCN, será ilustrada durante a análise semiquantitativa EDS, realizada sobre as imagens de MEV.

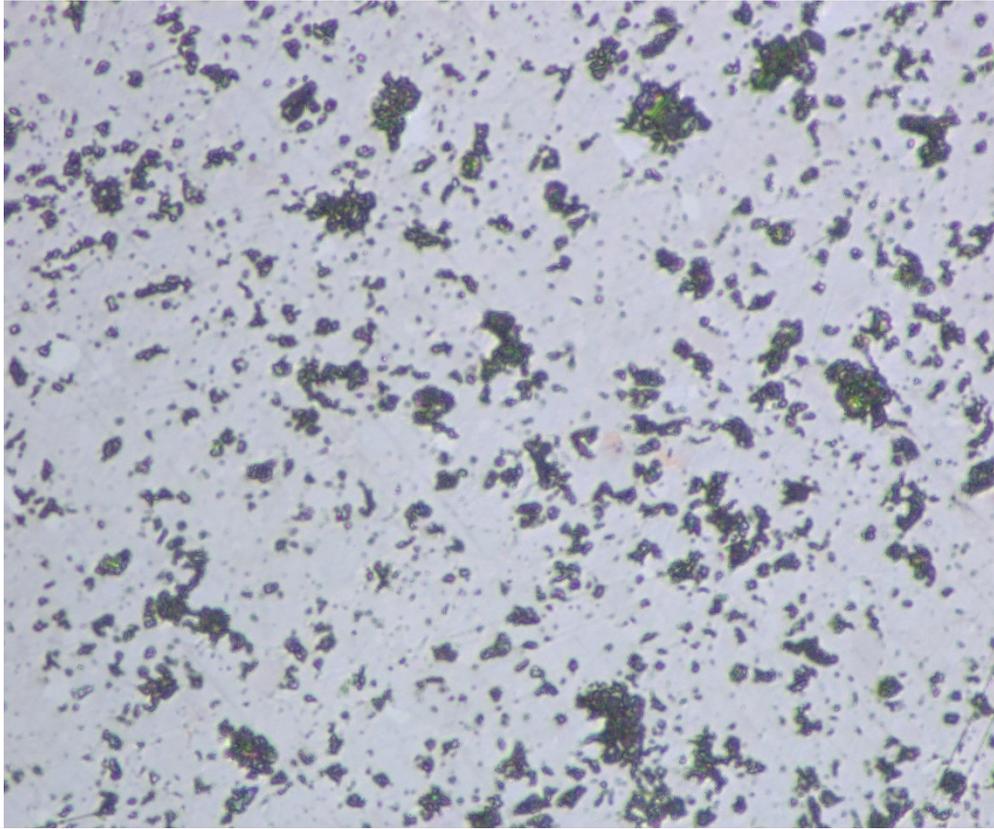


Figura 43: Imagem da amostra A1, sem adição de GNPs, profundidade de 200 μm .

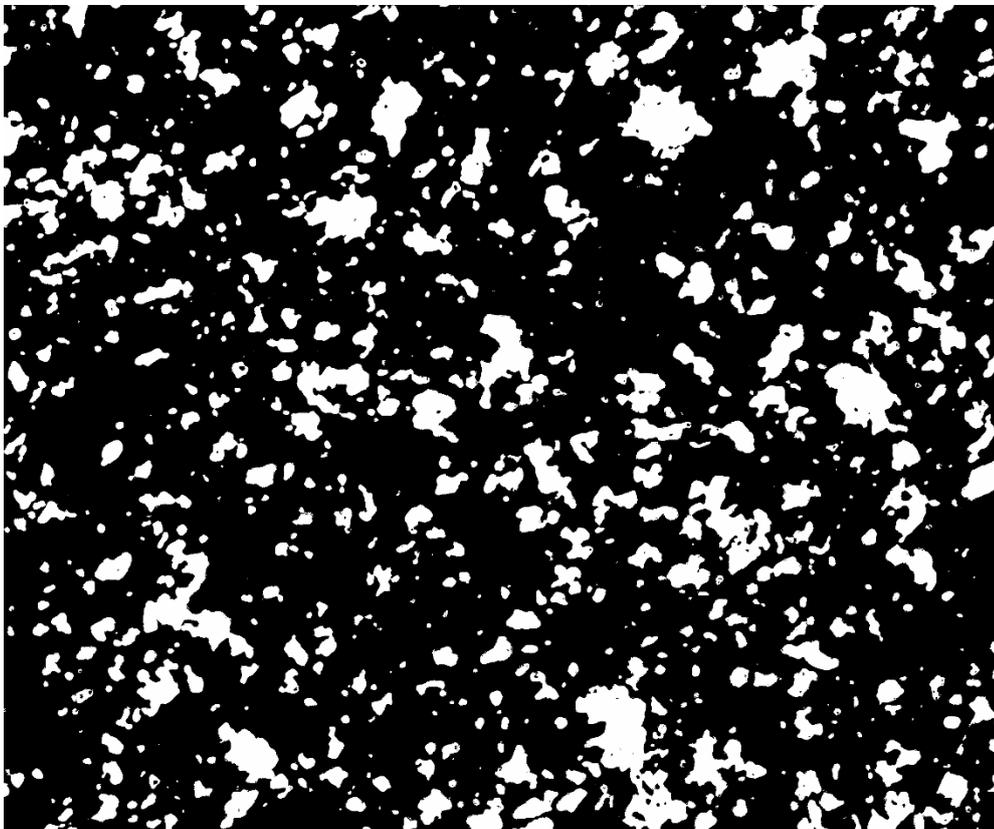


Figura 44: Mesma imagem da Figura 43, após o PDI. Os poros passaram a ser representados pela cor branca.

Tabela 13: Resultados de PDI para a amostras em todas as condições testadas, a uma profundidade de desgaste de 200 μm .

Amostra	Regiões Brancas	Regiões Brancas	Regiões Brancas	Regiões Brancas	Média (%)
	Imagem 01 (%)	Imagem 02 (%)	Imagem 03 (%)	Imagem 04 (%)	
A1 (1600°C)	20,19	19,46	20,15	24,10	20,98
B1 (1700°C)	9,03	12,45	8,02	9,14	9,66
C1 (1800°C)	7,27	5,48	6,18	7,66	6,65
A5 (1600°C)	42,85	42,41	43,12	45,59	43,49
B5 (1700°C)	12,21	9,89	12,49	13,87	12,11
C5 (1800°C)	4,28	4,02	4,51	2,80	3,90

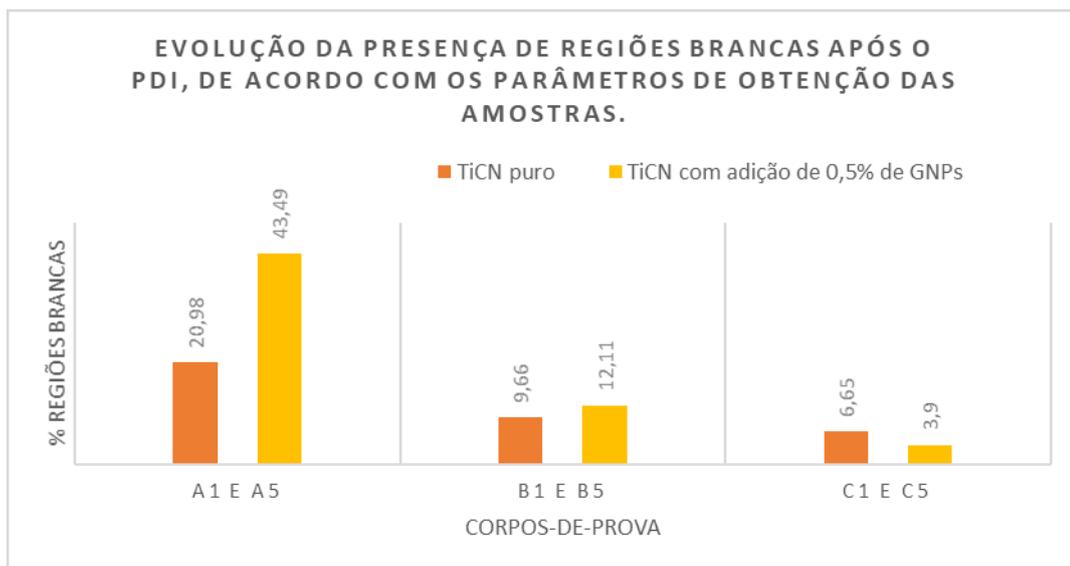


Figura 45: Evolução da porcentagem de regiões brancas (possíveis poros) de acordo com os parâmetros de obtenção.

A amostra A1 foi o pontapé inicial para todas as análises comparativas entre as condições de fabricação dos corpos-de-provas, e apresentou percentual de 20,19 de pontos brancos (possíveis poros). A amostra B1 difere da A1 apenas pela temperatura de sinterização, visto que ambas não possuem adição de grafeno. No entanto é notória a diminuição do percentual de pontos brancos quando analisamos ambas as amostras. É perceptível que o incremento na temperatura de sinterização proporcionou uma densificação mais vigorosa do TiCN, mesmo sem adição de GNPs. Por sua vez, uma segunda elevação na temperatura de sinterização, no corpo-de-prova C1, foi capaz de proporcionar uma redução de regiões brancas ainda maior no TiCN, quando comparada às amostras A1 e B1. Quando comparadas as amostras com adição de grafeno, o mesmo comportamento também é observado, ou seja, o aumento da temperatura de sinterização resulta em uma maior densificação do material e, conseqüentemente, uma menor porcentagem de poros.

Quando analisamos as amostras com adição de GNPs, foi observado um grande aumento na quantidade de poros da amostra A5, se comparada à A1. Isto se deve ao fato de que, na amostra A5, a temperatura de sinterização de 1600° C não foi elevada o bastante para ativar a capacidade de densificação que as nanopartículas de grafeno adicionadas possuem.

Trindade et al. (2023) analisaram a estabilidade estrutural e a integridade de nanoplacas de grafeno (GNPs) durante o processo de sinterização por Spark Plasma Sintering (SPS). Para isso, sintetizaram uma estrutura compacta de GNPs sob condições extremas de SPS, típicas para a consolidação de cerâmicas de ultra-alta temperatura (UHTC). Utilizando pó de GNP puro (sem matriz metálica ou cerâmica), o material foi consolidado a uma temperatura de 1850 °C e uma pressão de 80 Mpa, e foram mostrados apenas danos mínimos provocados pelo processo. Os autores concluíram que o grafeno possui grande potencial para ser utilizado como fase de reforço e agente lubrificante em compósitos de matriz cerâmica sintetizados via SPS, promovendo simultaneamente um aumento na tenacidade e uma redução no coeficiente de atrito. Entretanto, observaram que a condutividade térmica e a densificação das cerâmicas melhora com a adição de nanopartículas de grafeno (GNPs) somente quando submetidas a temperaturas suficientemente elevadas para que este efeito benéfico ocorra de forma contundente.

Saboori et al., 2018, demonstraram que a condutividade térmica e as propriedades mecânicas dos materiais compósitos são fortemente influenciadas pelo teor de grafeno, pelo grau de dispersão do grafeno e pela ligação da interface entre o grafeno e a matriz metálica ou cerâmica. Uma baixa concentração de grafeno tende a melhorar o desempenho,

enquanto uma concentração elevada pode prejudicar o material compósito devido à formação de aglomerados de grafeno. Isto corrobora os resultados apresentados na Tabela 13. O percentual de grafeno adicionado ao TiCN, aliado à temperatura de sinterização aplicada, foi responsável pela variação entre os percentuais de porosidade da amostra A5, se comparada a A1, e também de B5 se comparada à B1. Segundo Saboori et al., 2018, deve ser buscado um ponto ótimo entre a concentração de grafeno (de preferência baixa) e temperatura de sinterização (de preferência elevada) para se obter uma densificação customizada do material. As combinações entre a adição de 0,5% de grafeno e as temperaturas de 1600° e 1700°C não foram consideradas pontos otimizados para a densificação do material. Existem estudos em andamento nos quais a adições de GNPs no TiCN são inferiores, na faixa de 0,1% a 0,25%, para que a densificação venha a ocorrer sob temperaturas menos elevadas.

O novo aumento na temperatura de sinterização na amostra C5, associado à adição de 0,5% de nanopartículas de grafeno, promoveu a redução mais significativa da porosidade dentre todas as amostras estudadas neste trabalho, em todas as condições de obtenção. A adição de grafeno começou a trazer benefícios visíveis na densificação do material a partir da temperatura de sinterização de 1800°C, revalidando as observações de Trindade et al. (2023).

Trindade et al. (2023) descrevem que as propriedades excepcionais do grafeno melhoram a condutividade elétrica e térmica de metais e compósitos de matriz cerâmica. Devido à sua alta condutividade elétrica e térmica, o grafeno facilita a sinterização e suprime o crescimento dos grãos, aumentando a densificação. As nanopartículas de grafeno (GNPs) atuam como placas condutoras de calor, melhorando a distribuição de corrente e calor durante o aquecimento e dificultando o crescimento dos grãos ao aumentar a taxa de resfriamento. Nos compósitos de TiCN, os GNPs se localizam nos contornos de grãos, evitando a difusão atômica e o crescimento de grãos, além de prevenir a perda de carbono.

Por sua vez, o revestimento metálico Fe–Cr-B-Mn obtido por AT apresentou 14,9% de defeitos totais após a técnica de PDI (Montani, 2024). Os níveis de defeitos observados em todas as condições avaliadas estão dentro do limite esperado ($\leq 15\%$) para a técnica de aspersão térmica por arco elétrico, conforme descrito por Paredes (2012) e Pawlowski (2008). Em todas as análises, verificou-se a predominância de defeitos alongados, sendo a maioria composta por poros interlamelares, conforme caracterizado por Vreijling (1998).

3.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para examinar a morfologia da superfície. e a ela foi associada a técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) que foi utilizada para fornecer dados analíticos sobre a amostra, incluindo composição química em caráter semiquantitativo. As Figuras 46 a 57 apresentam o aspecto microestrutural obtido para o TiCN sinterizado, com magnificações de 1000x e 2000x. Os resultados corroboram as informações observadas nas imagens de microscopia ótica, onde em todos os grupos de imagens de MEV é possível observar defeitos típicos de materiais oriundos de aglomeração física, por exemplos, possíveis poros (Dornellas, 2021) seguida de sinterização. As regiões escuras aparentemente representam a presença de poros e, além disso, são observadas regiões em cinza claro, cinza escuro e brancas, as quais considerando o modo de operação em MEV BSE, provavelmente estão associadas a regiões com diferentes composições químicas (Campos, 2022).

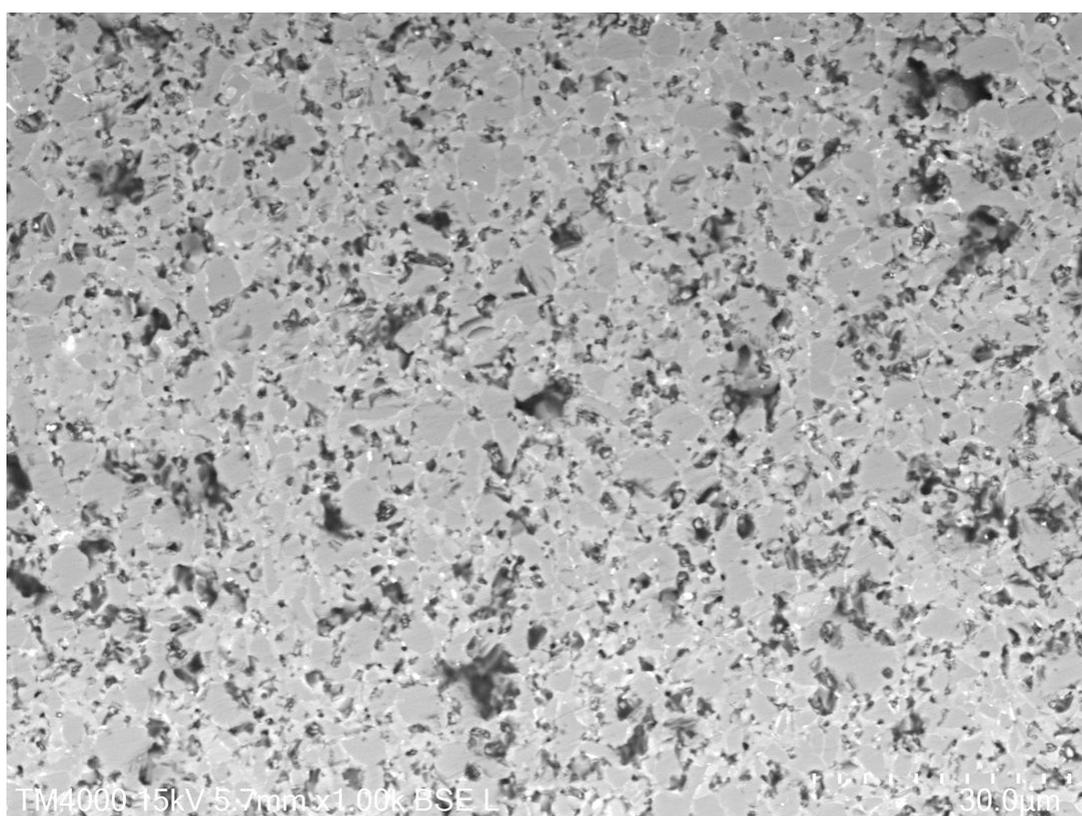


Figura 46: Imagem de MEV da amostra A1 sem adição de GNPs, e sinterizada a 1600°C. Magnificação de 1000x.

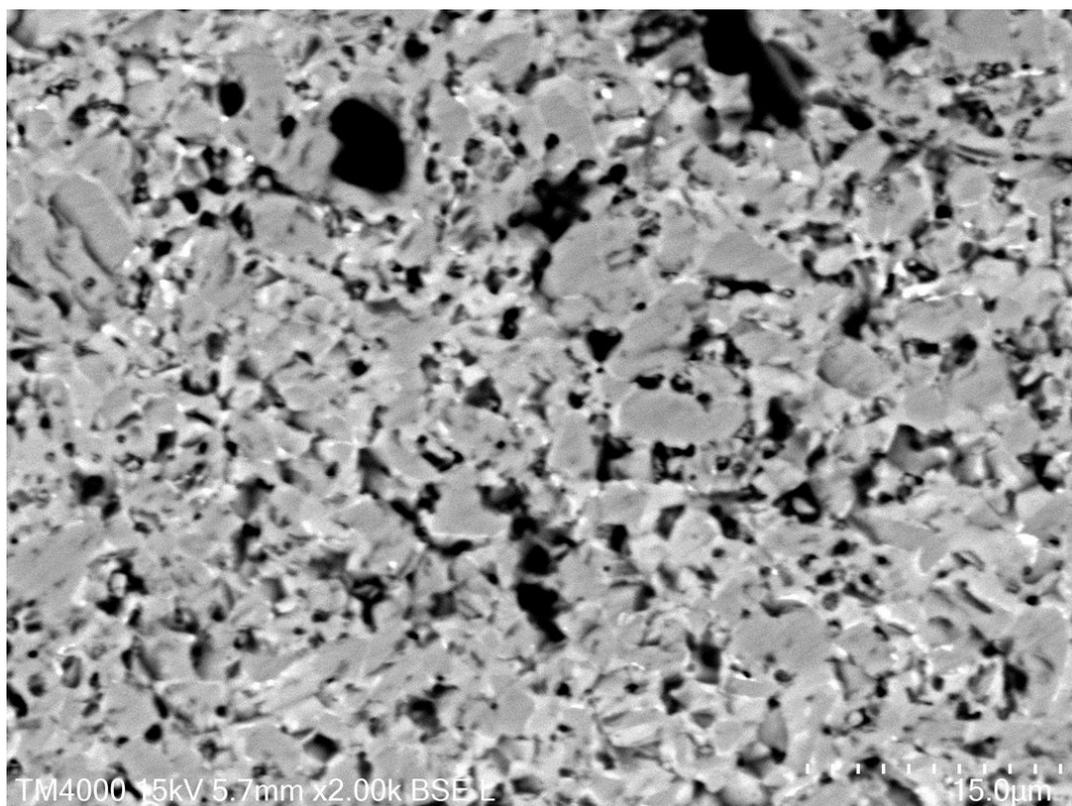


Figura 47: Imagem de MEV da amostra A1 sem adição de GNPs, e sinterizada a 1600°C. Magnificação de 2000x. As regiões escuras representam uma possível presença de poros.

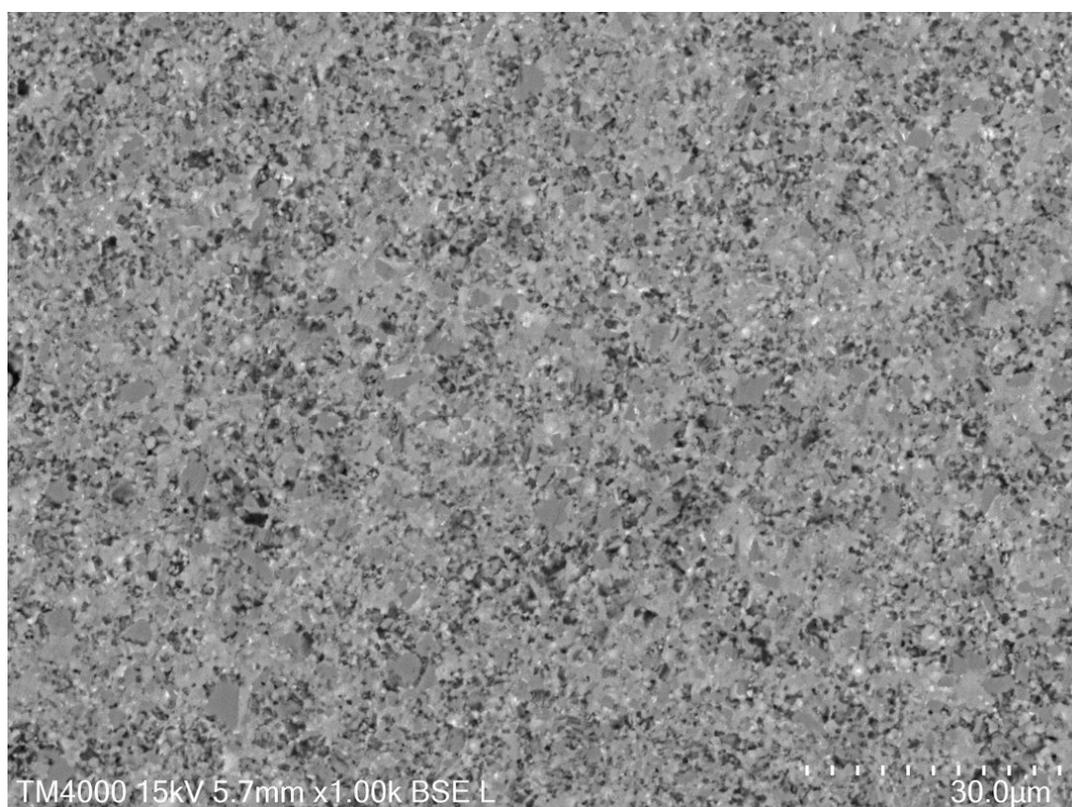


Figura 48: Imagem de MEV da amostra A5 com adição de GNPs, e sinterizada a 1600°C. Magnificação de 1000x.

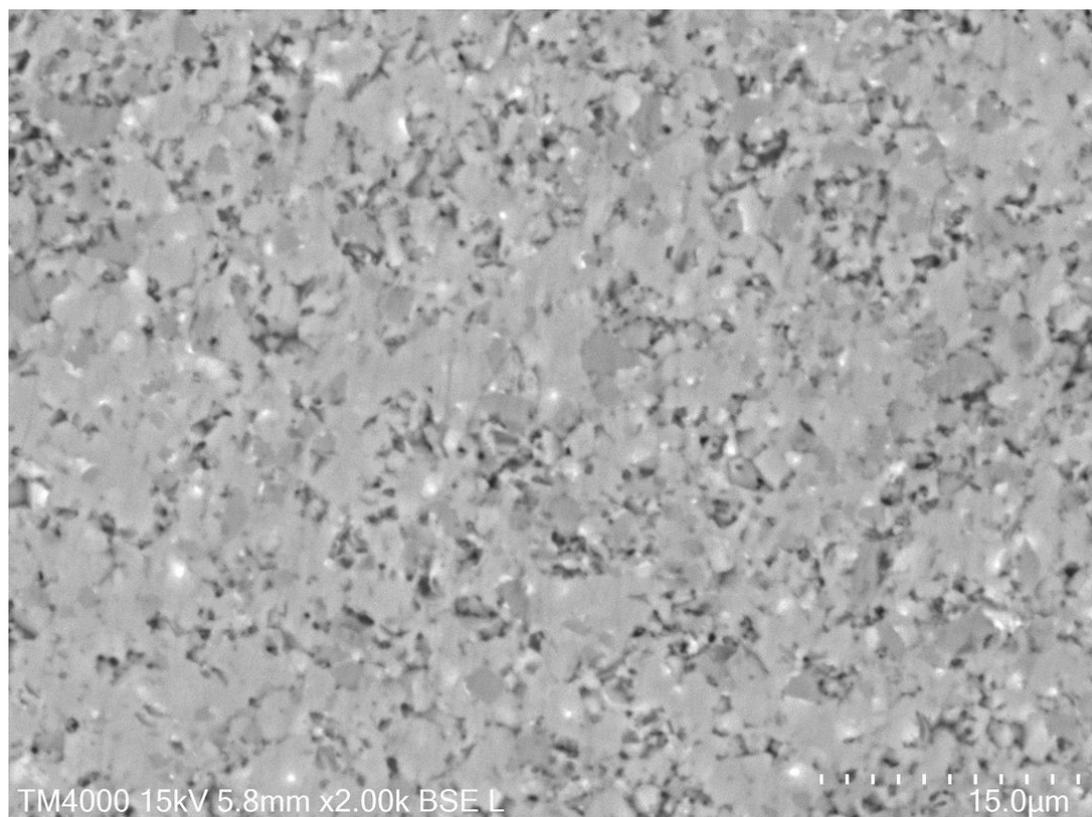


Figura 49: Imagem de MEV da amostra A5 com adição de GNPs, e sinterizada a 1600°C. Magnificação de 2000x.

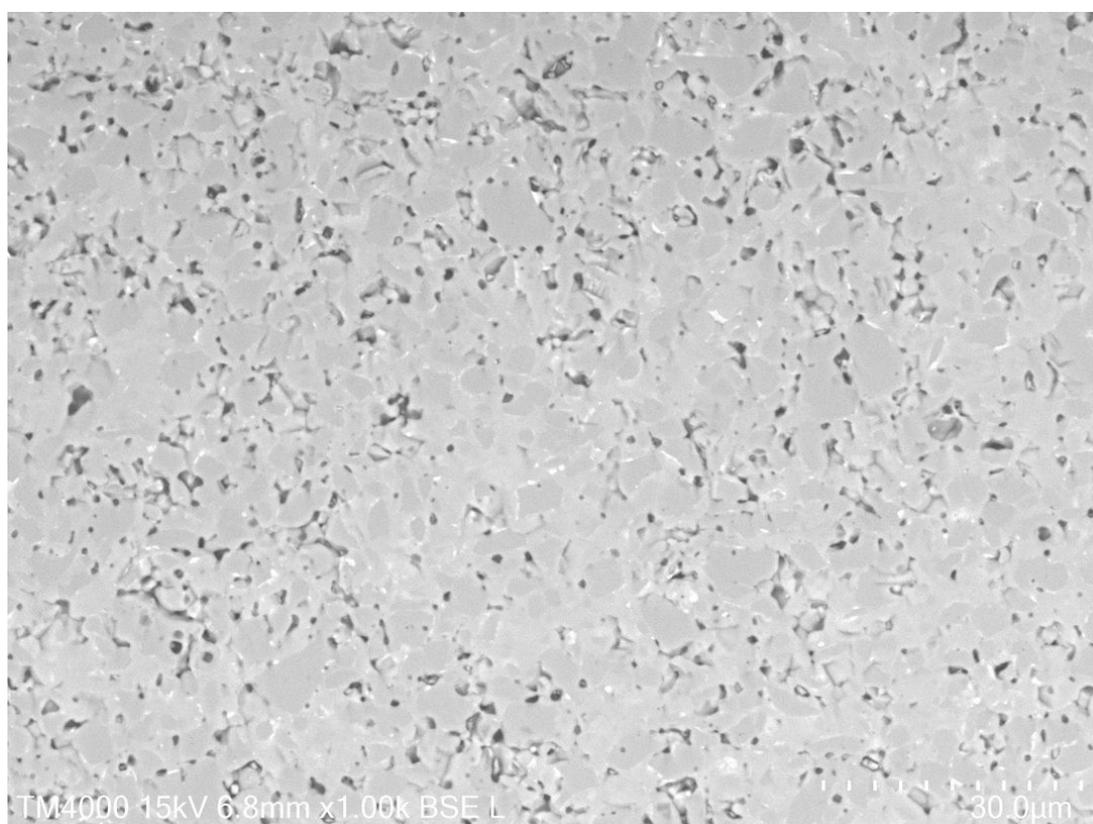


Figura 50: Imagem de MEV da amostra B1 sem adição de GNPs, e sinterizada a 1700°C. Magnificação de 1000x.

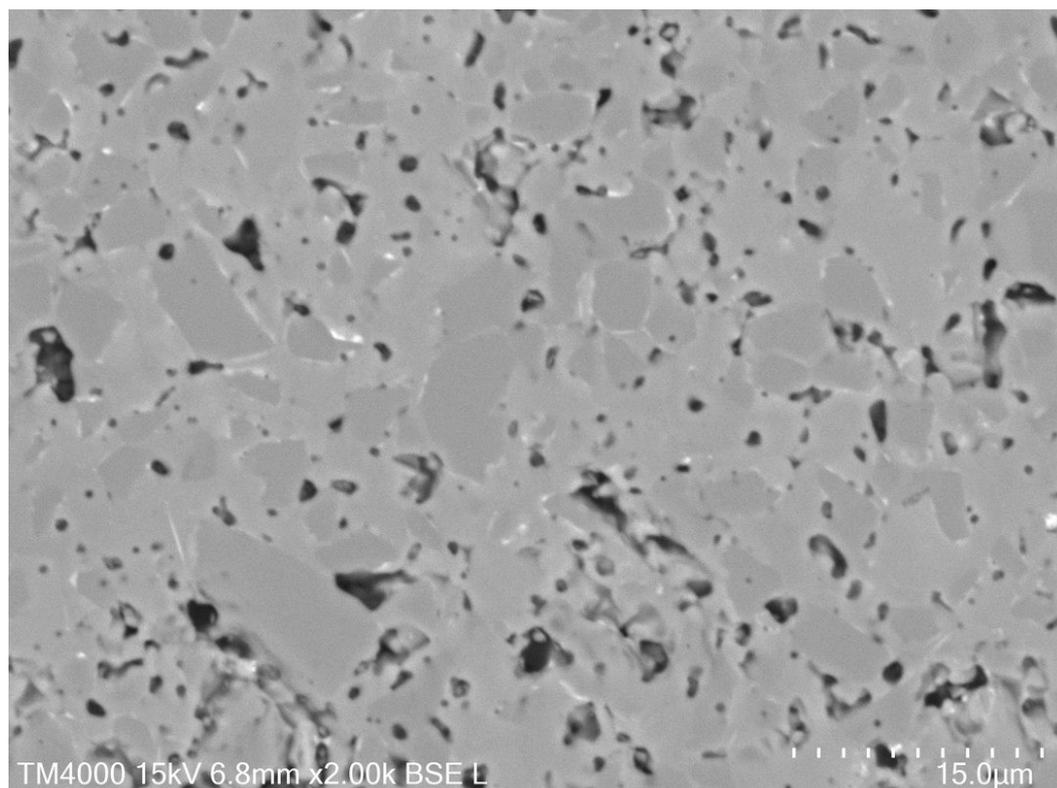


Figura 51: Imagem de MEV da amostra B1 sem adição de GNPs, e sinterizada a 1700°C. Magnificação de 2000x.

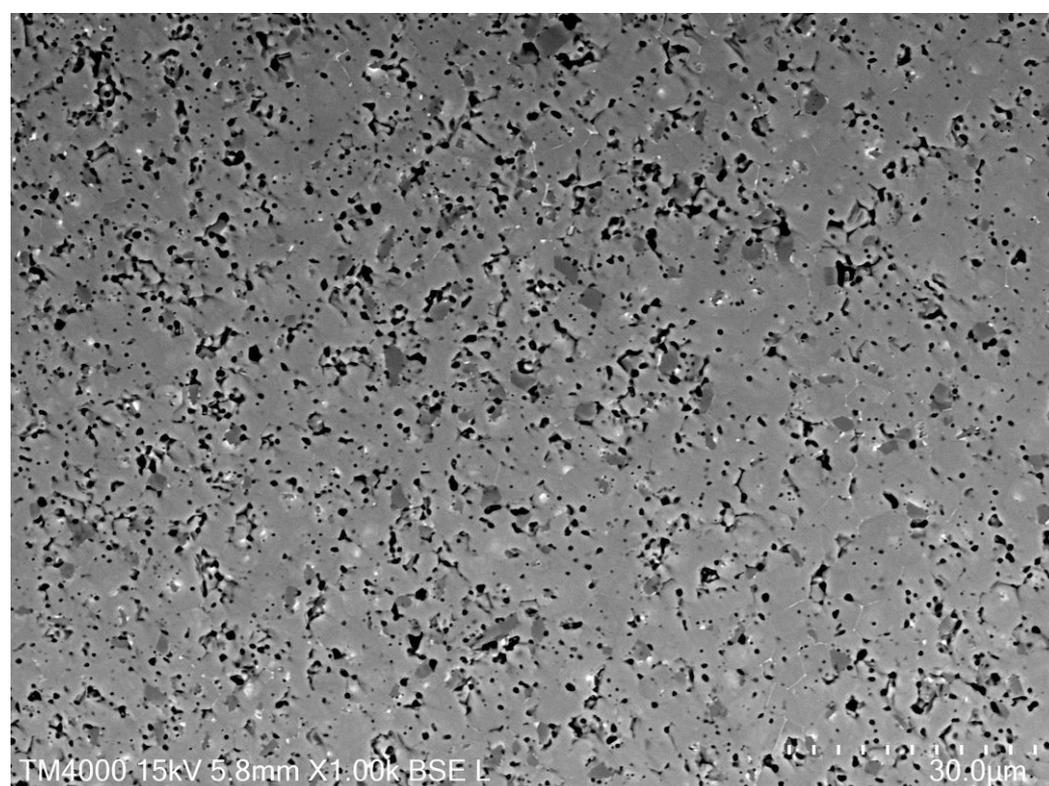


Figura 52: Imagem de MEV da amostra B5 com adição de GNPs, e sinterizada a 1700°C. Magnificação de 1000x.

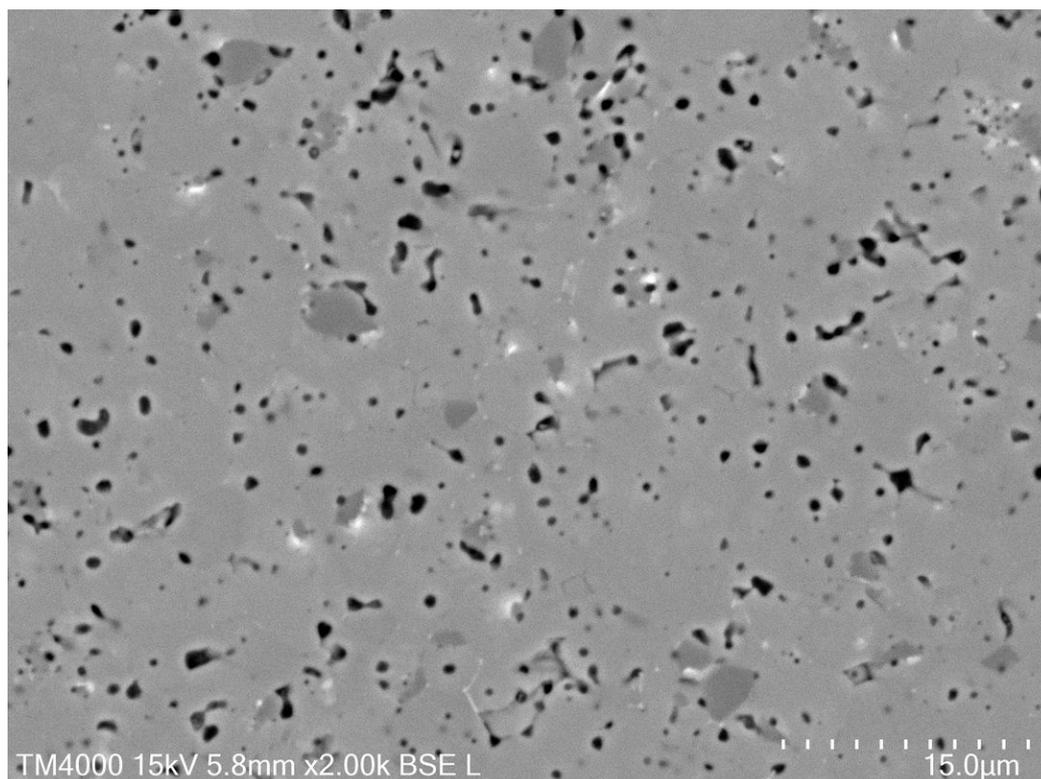


Figura 53: Imagem de MEV da amostra B5 com adição de GNPs, e sinterizada a 1700°C. Magnificação de 2000x.

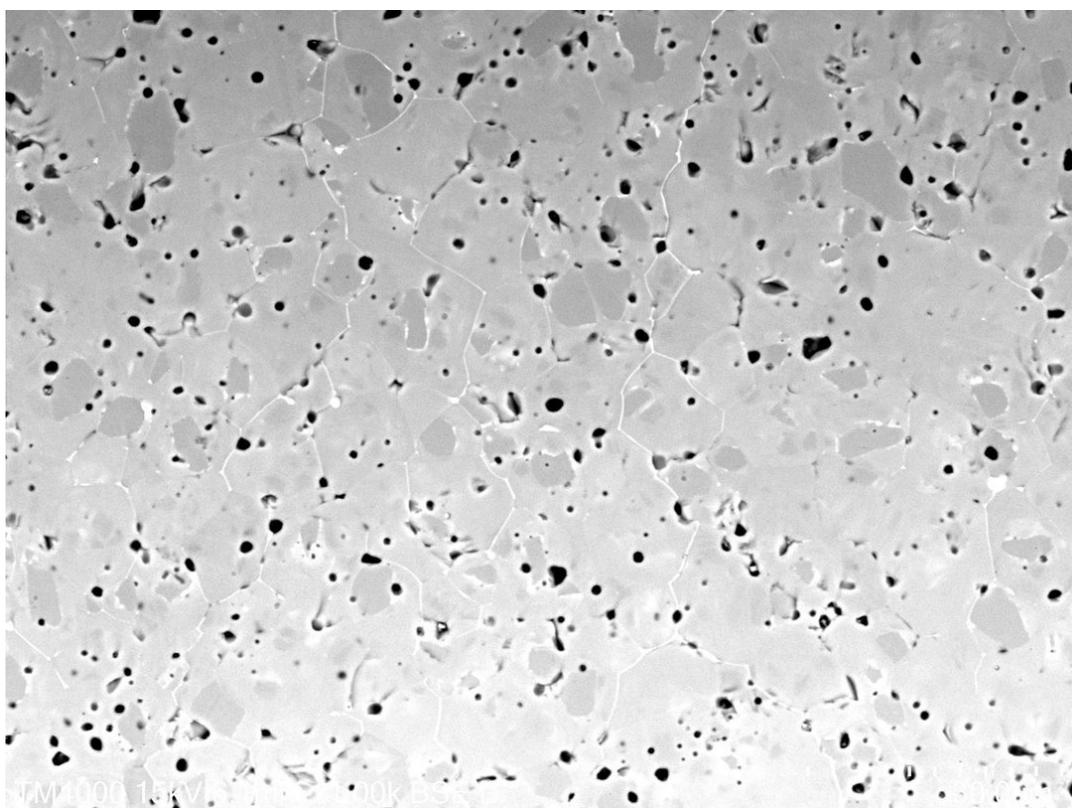


Figura 54: Imagem de MEV da amostra C1 sem adição de GNPs, e sinterizada a 1800°C. Magnificação de 1000x.

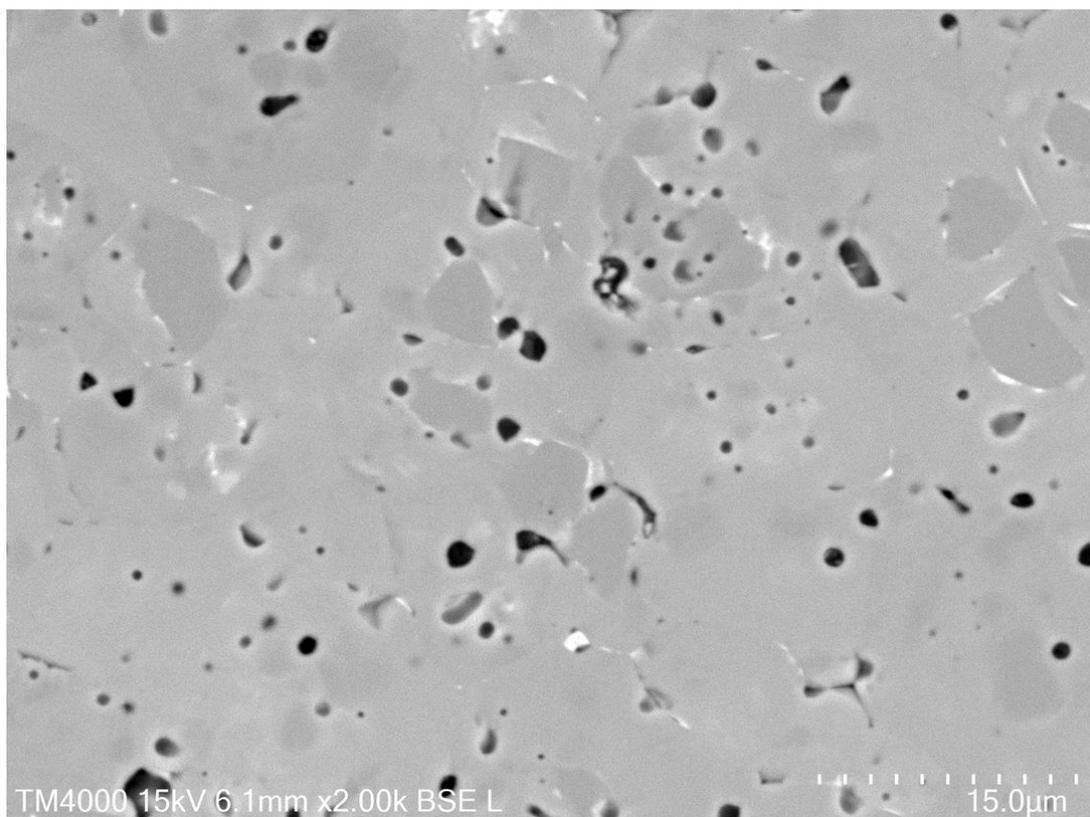


Figura 55: Imagem de MEV da amostra C1 sem adição de GNPs, e sinterizada a 1800°C. Magnificação de 2000x.

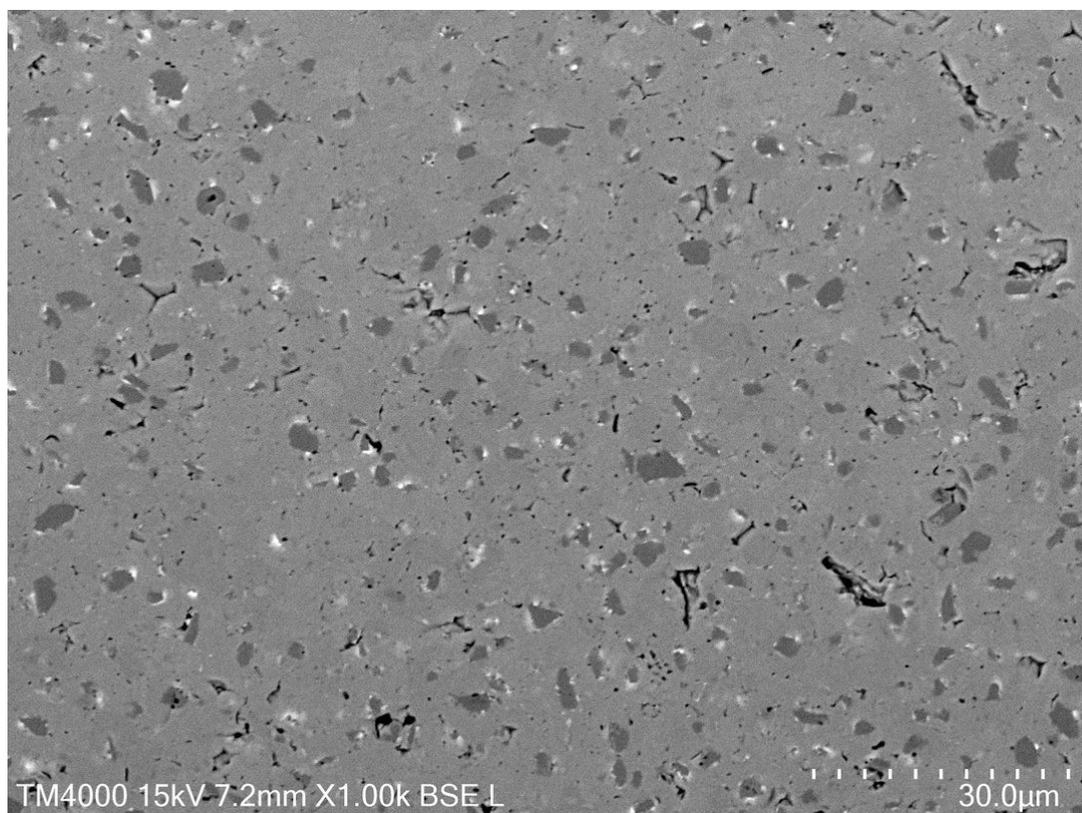


Figura 56: Imagem de MEV da amostra C5 com adição de GNPs, e sinterizada a 1800°C. Magnificação de 1000x.

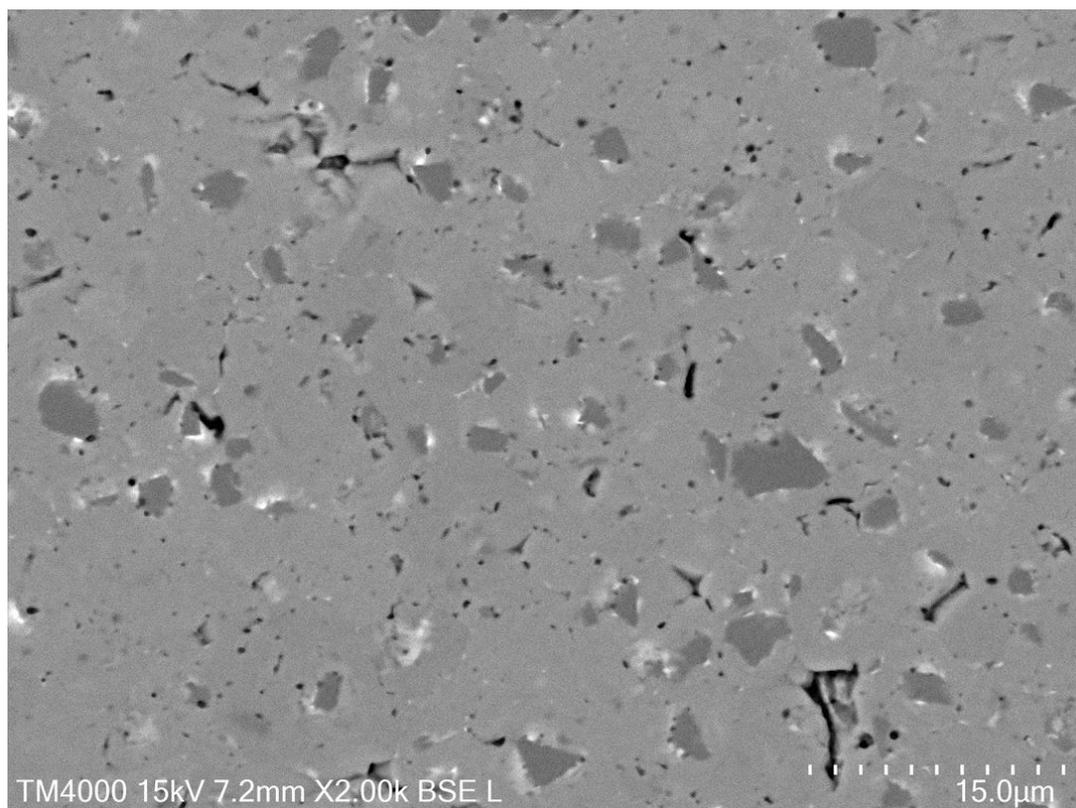


Figura 57: Imagem de MEV da amostra C5 com adição de GNPs, e sinterizada a 1800°C. Magnificação de 2000x.

3.1.5.1. Análise Química Semiquantitativa (EDS)

Foi realizada uma análise química semiquantitativa por EDS no material, com o objetivo de identificar possíveis redes de óxidos, contaminantes e confirmar que as regiões de tonalidades escuras observadas em MO e MEV eram de fato, poros. As análises foram feitas em áreas específicas, gerando espectros de energias características dos elementos presentes. Foi realizada a análise também nas regiões em cinza claro, cinza escuro e branco com o objetivo de identificar estas regiões.

O teste foi realizado nas amostras B1 e C5, visto que elas representam a temperatura mais baixa e mais de sinterização deste estudo, e também a categoria pura e com adição de nanopartículas de grafeno. Foram gerados seis espectros de energia em cada imagem de MEV analisada. As Figuras 58 a 71 ilustram a região analisada e os espectros de energias características gerados para amostras B1 e C5. A numeração dos espectros da amostra C5, nas Figuras 65 a 71, está diferente pois nela foram selecionadas inicialmente mais regiões, no entanto selecionamos seis delas a fim de manter o número de análises igual para ambos os corpos-de-prova. A Tabelas 14 e 15 mostram as os resultados obtidos das porcentagens em peso dos elementos presentes em cada amostra analisada por EDS.

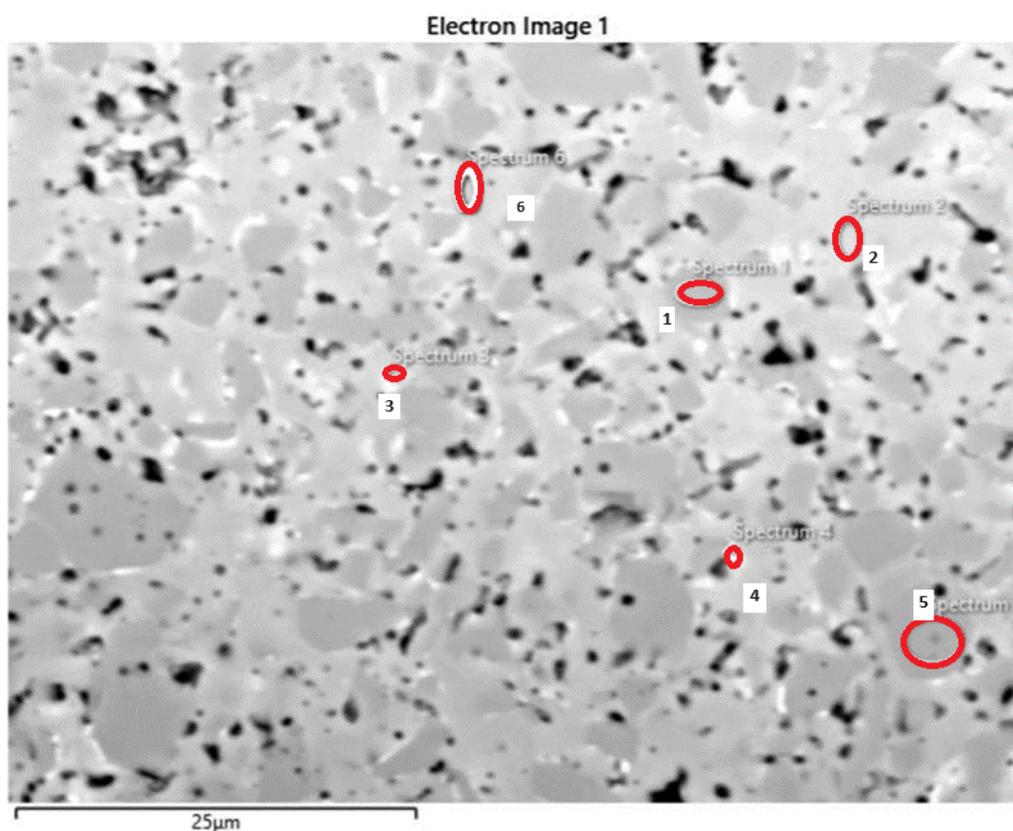


Figura 58: Área da imagem de MEV determinada para a realização de análise semiquantitativa por EDS na amostra B1, com seis espectros determinados

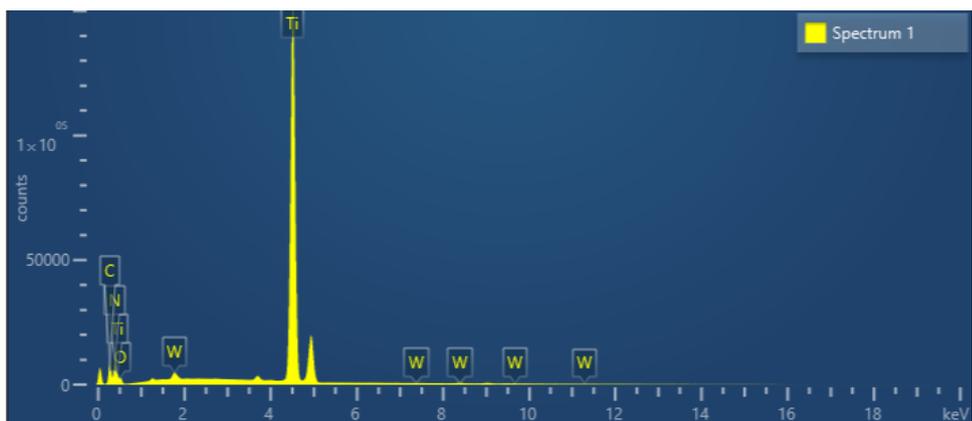


Figura 59: Espectro de energias características para os elementos químicos presentes na região 01 na imagem da Figura 58.

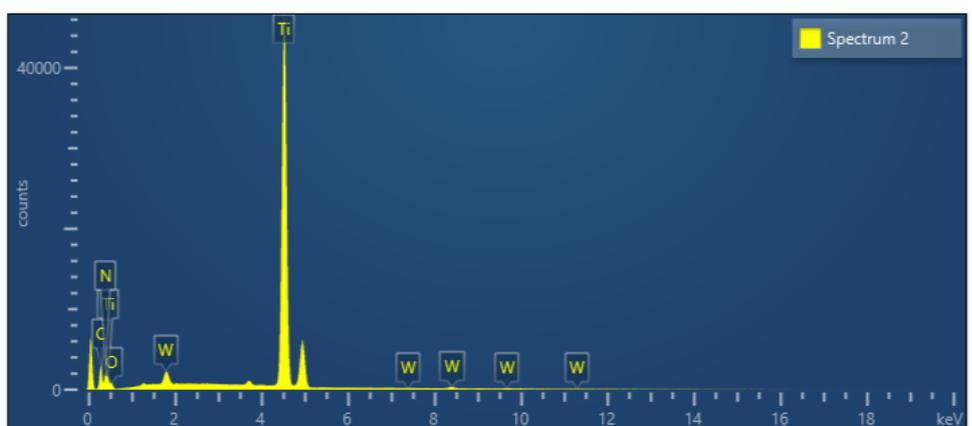


Figura 60: Espectro de energias características para os elementos químicos presentes na região 02 na imagem da Figura 58.

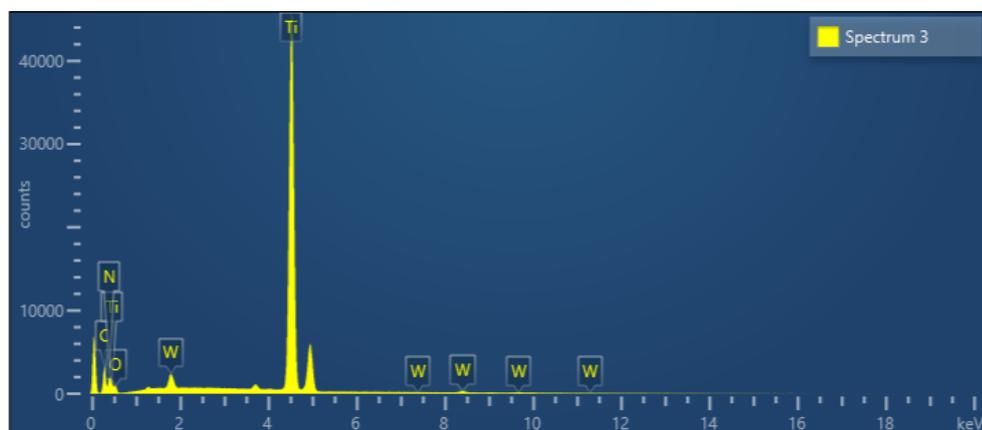


Figura 61: Espectro de energias características para os elementos químicos presentes na região 03 na imagem da Figura 58.

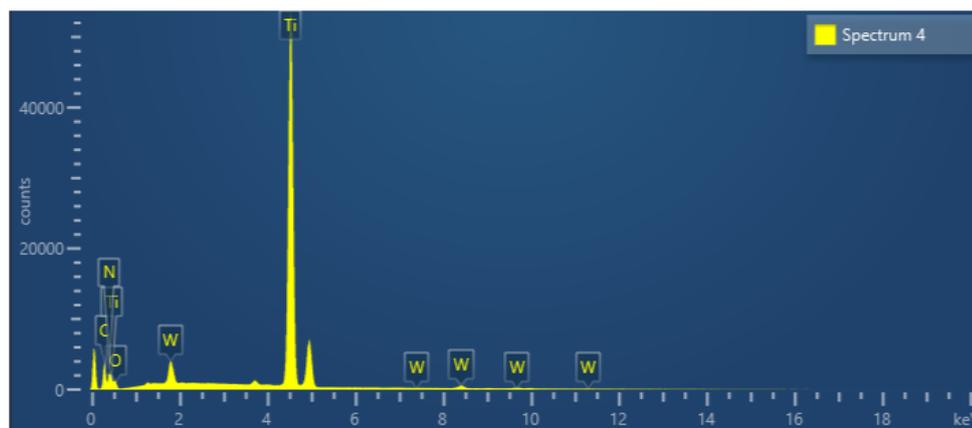


Figura 62: Espectro de energias características para os elementos químicos presentes na região 04 na imagem da Figura 58.

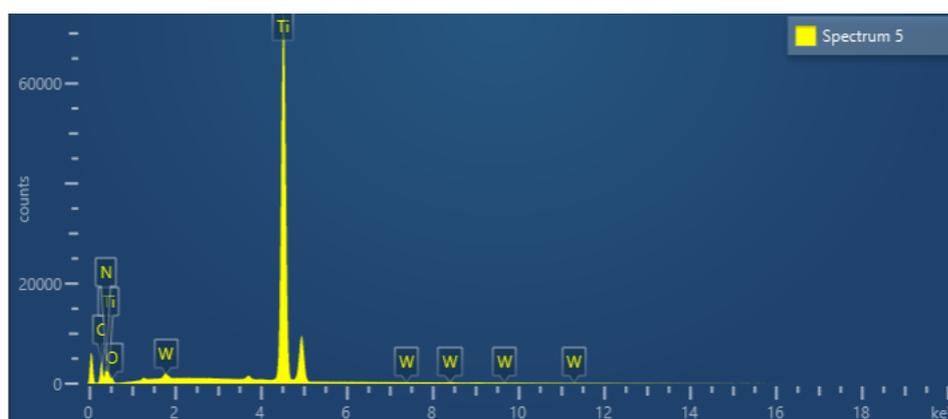


Figura 63: Espectro de energias características para os elementos químicos presentes na região 05 na imagem da Figura 58.

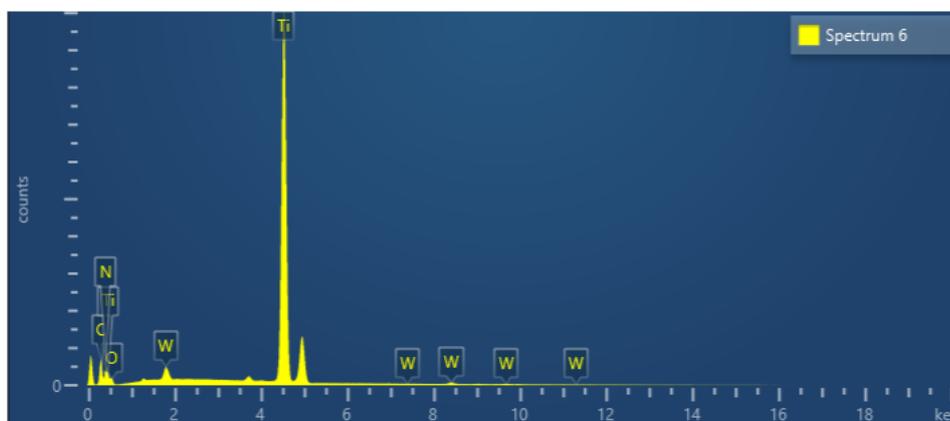


Figura 64: Espectro de energias características para os elementos químicos presentes na região 06 na imagem da Figura 58.

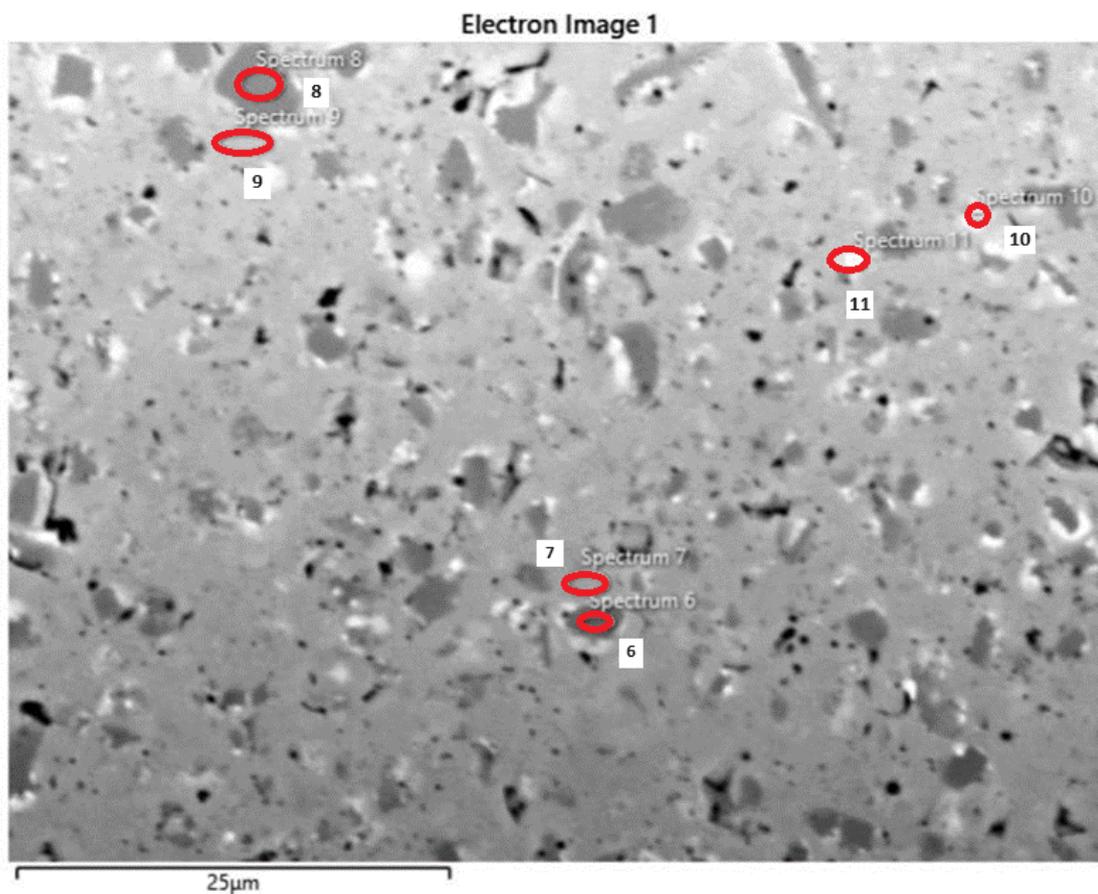


Figura 65: Área da imagem de MEV determinada para a realização de análise semiquantitativa por EDS na amostra C5, com seis regiões selecionadas para gerar espectros de energias características presentes.

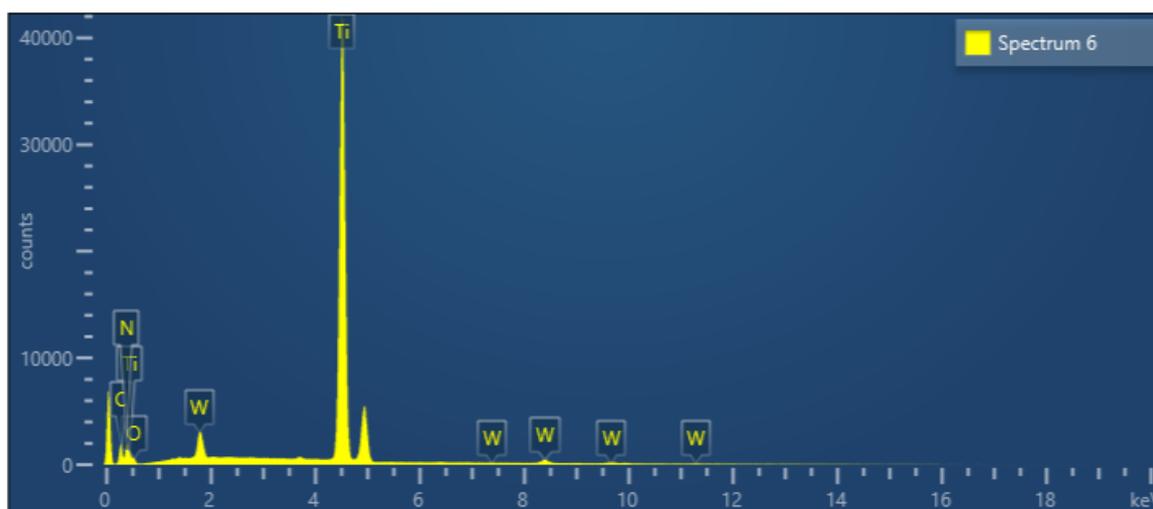


Figura 66: Espectro de energias características para os elementos químicos presentes na região 01 na imagem da Figura 65.

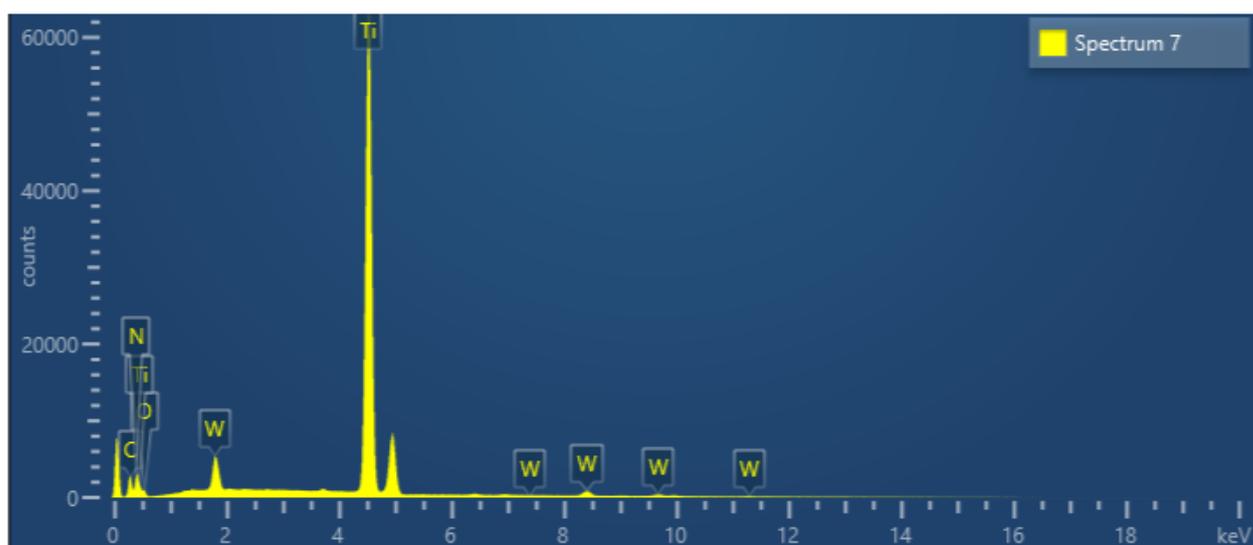


Figura 67: Espectro de energias características para os elementos químicos presentes na região 02 na imagem da Figura 65.

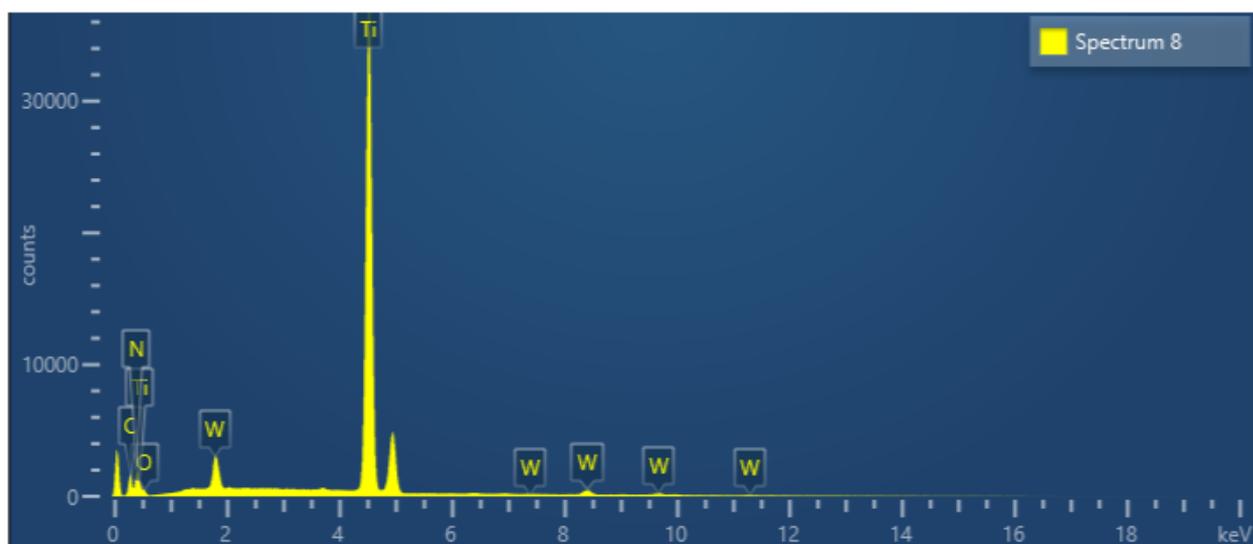


Figura 68: Espectro de energias características para os elementos químicos presentes na região 03 na imagem da Figura 65.

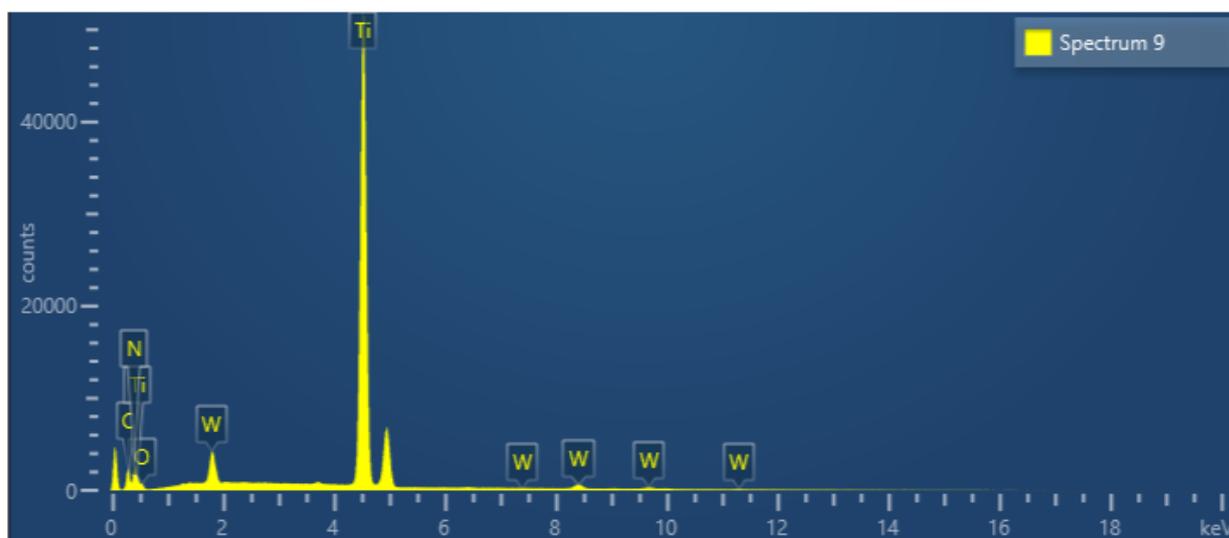


Figura 69: Espectro de energias características para os elementos químicos presentes na região 04 na imagem da Figura 65.

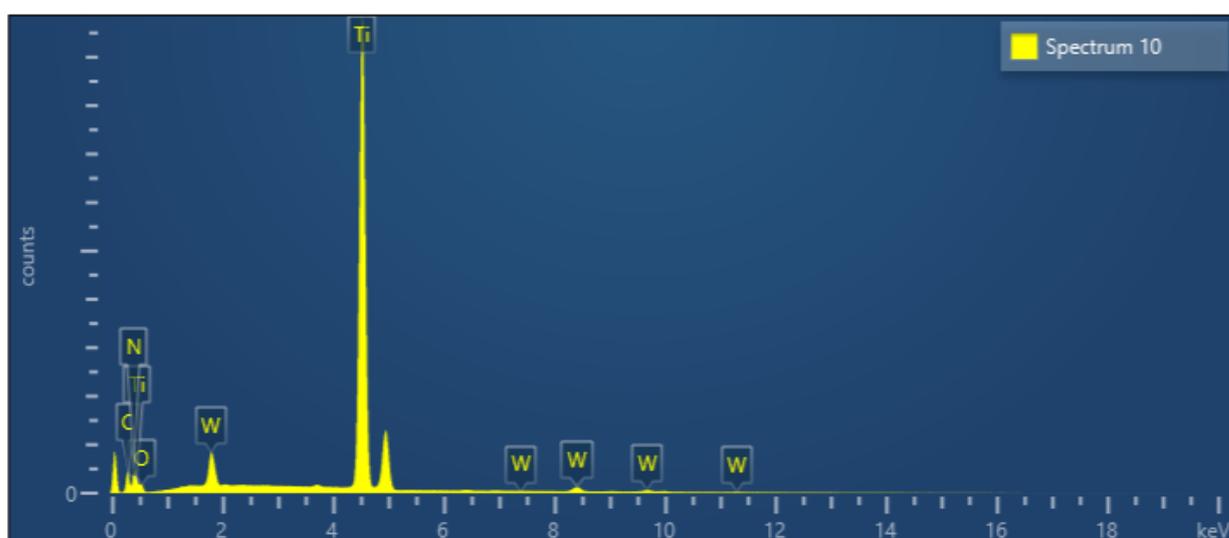


Figura 70: Espectro de energias características para os elementos químicos presentes na região 05 na imagem da Figura 65.

Tabela 15: Porcentagem em peso dos elementos presentes na amostra C5.

Amostra C5	Espectro 01	Espectro 02	Espectro 03	Espectro 04	Espectro 05	Espectro 06
Peso (%) Ti	64,54	64,32	65,18	64,81	63,64	63,90
Peso (%) C	14,67	14,37	14,06	14,36	14,03	14,52
Peso (%) N	8,70	8,09	8,30	8,71	7,67	8,16
Peso (%) O	6,80	6,51	5,90	6,12	8,26	6,96
Peso (%) W	5,29	6,70	6,56	6,00	7,67	6,46
Peso (%) total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Em todas os espectros analisados, nas amostras B1 e C5, foi notada uma concentração bastante similar dos elementos encontrados. independente da adição de nanopartículas de grafeno, ou da área selecionada para realização da análise. Conforme observado nas Figuras 58 e 65, os espectros foram selecionados em regiões distintas nas imagens (cinza claro, cinza escuro e branco) de maneira a se obter possíveis concentrações variadas dos elementos. Foram observadas, também, presenças não esperadas dos elementos Tungstênio, provavelmente oriundos de resíduos provenientes do procedimento de moagem dos pós de TiCN, que foi realizada com esferas de Tungstênio, presença e Oxigênio, possivelmente pela formação de óxidos.

O EDS é uma técnica analítica que fornece detalhes sobre a composição química do material em nível semiquantitativo. No entanto, alguns elementos leves, como o boro, com número atômico 5, não podem ser identificados com precisão pelo EDS, que só detecta elementos com número atômico superior a 11 (sódio) (Nasrazadani e Hassani, 2016; Carleton, 2021). No caso específico de TiCN, a análise EDS não é sensível o suficiente para fornecer dados representativos em relação aos elementos de número atômico baixo, particularmente os elementos carbono e nitrogênio que possuem números atômicos 6 e 7, respectivamente, o que dificulta a detecção através da técnica. Por sua vez, o titânio e o tungstênio, com números atômicos de 22 e 74, respectivamente, são de fácil detecção pelo equipamento.

Foram feitas ainda duas outras análises semiquantitativas EDS. Uma delas sobre os pontos escuros da imagem de MEV, a fim de corroborar os resultados de PDI que afirmam que estas regiões são, de fato, poros presentes no TiCN, e outra sobre a região plana da imagem, de modo a se obter um parâmetro de comparação. As Figuras 72 e 73 ilustram estes resultados. Ambas as análises foram realizadas pelo intervalo de 30 segundos.

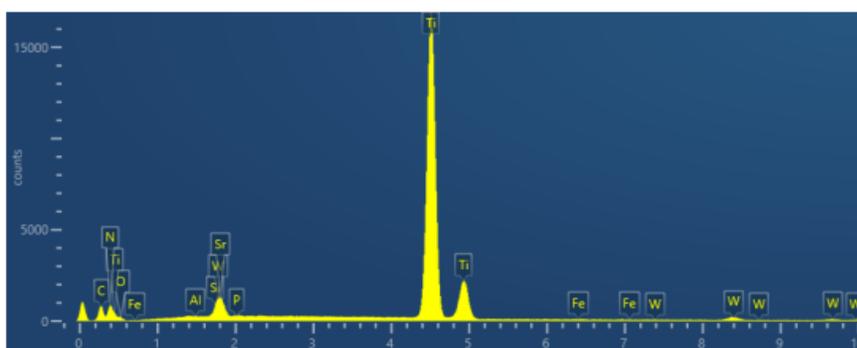


Figura 72: Espectro de energias características para os elementos químicos presentes na matriz de TiCN.

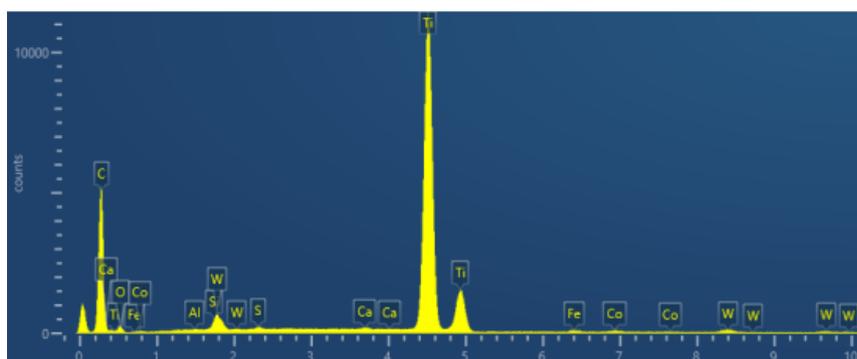


Figura 73 Espectro de energias características para os elementos químicos presentes nos pontos pretos.

Na região plana a contagem (*counts*) varia em torno de 15.000, enquanto que na região escura esta contagem está na faixa de 10.000. A região plana, nas análises anteriores, já emitia um sinal relativamente reduzido visto que o EDS não é ideal para detecção de elementos de baixo número atômico. Quando o sinal EDS que emerge da amostra, na região escura, é inferior àquele emitido pelas regiões planas, ele corrobora os dados do Processamento Digital de Imagens que afirmam que estes pontos escuros são, de fato, os poros presentes no TiCN. Um poro, apesar de ser considerado um tipo de “vazio”, não emitirá sinal nulo durante o EDS. Isto ocorre porque, em sua geometria, ele apresenta bordas, paredes e fundo, que não de emitir algum sinal durante a análise semiquantitativa. Sinal este mais fraco que o apresentado nas regiões planas, porém, ainda existente.

3.1.6. Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) permite identificar e fornecer informações detalhadas sobre a estrutura cristalina do material analisado, possibilitando a determinação das fases presentes, que muitas vezes são difíceis de distinguir por outros métodos de caracterização de materiais. Foram analisadas, no método de DRX, as amostras A2, A6, B2, B6, C2 e C6.

Foi utilizado, para análise dos dados coletados no procedimento de DRX, o software X'Pert High Score Plus. Durante busca em todo o banco de dados de fichas de difração de raios X disponíveis no software, foram encontradas aquelas que serviram como padrão de referência para estudo dos difratogramas coletados nas amostras estudadas neste trabalho, por sobreposição entre os difratogramas. As fichas correspondentes utilizadas como referência foram as mesmas para todas as amostras analisadas, com códigos de referência ICDD 00-42-1489 e ICDD 01-085-0270.

O resultado de DRX mostrou a presença de TiCN, como esperado, obtendo-se correspondência com a ficha ICDD 00-42-1489, estando os picos identificados com círculos vermelhos nas Figuras 73 a 88 associados a esta ficha. Por sua vez, os picos não identificados nas posições 2θ de 26° e 56° não pertencem ao TiCN. Como a análise de EDS identificou a presença não esperada de W, foi realizada uma busca por fichas de cristalografia contendo W. A ficha ICDD 01-085-0270, do óxido de titânio e tungstênio, apresentou grande correspondência com os picos não indexados em 26° e 56° . Nas Figuras 74 a 91 os picos identificados com círculos verdes estão associados ao óxido de titânio e tungstênio.

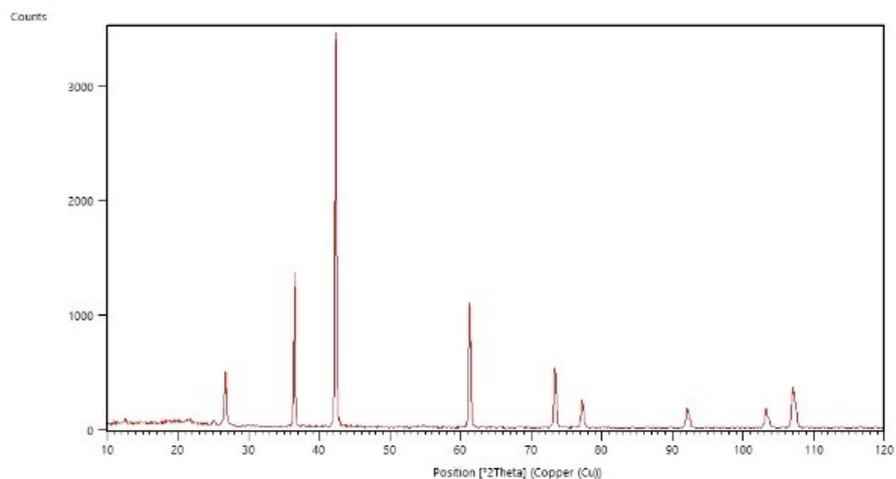


Figura 74: Difratoograma da amostra A2 (pura, sinterizada a 1600°C).

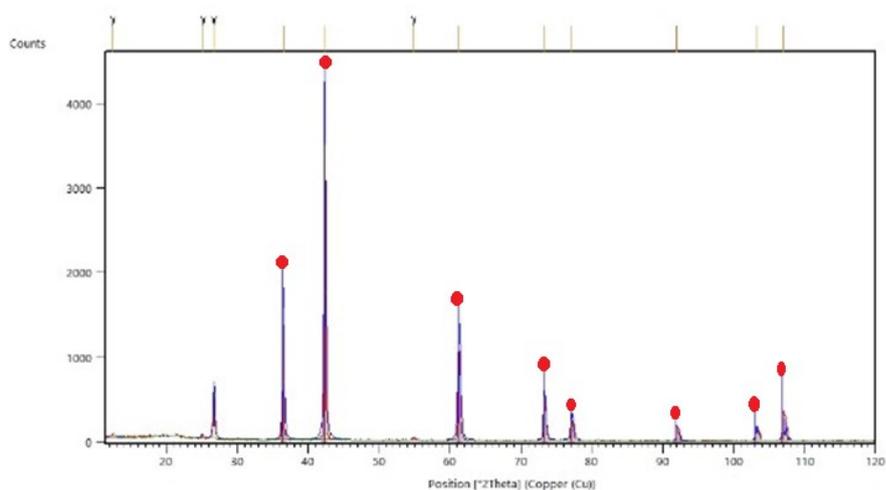


Figura 75: Correspondência entre o difratograma da amostra A2 e a ficha correspondente ao carbonitreto de titânio. Picos identificados com círculos vermelhos.

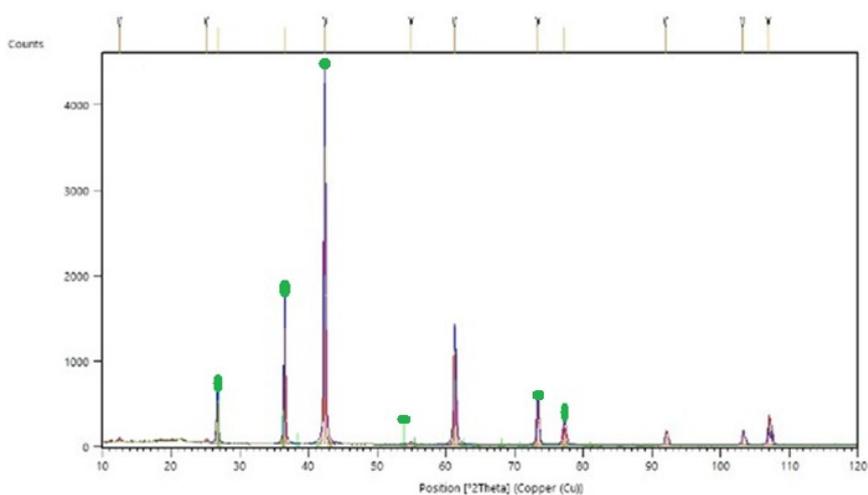


Figura 76: Correspondência entre o difratograma da amostra A2 e a ficha correspondente ao óxido de titânio e tungstênio.

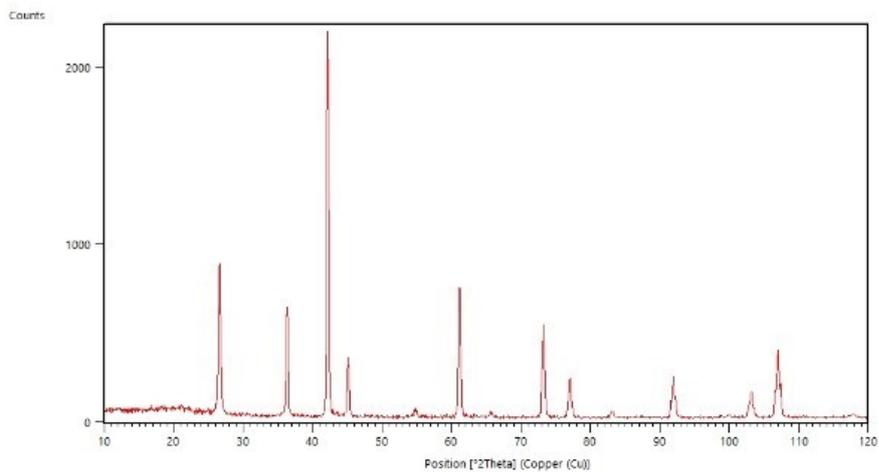


Figura 77: Difratoograma da amostra A6 (0,5% GNPs, sinterizada a 1600°C).

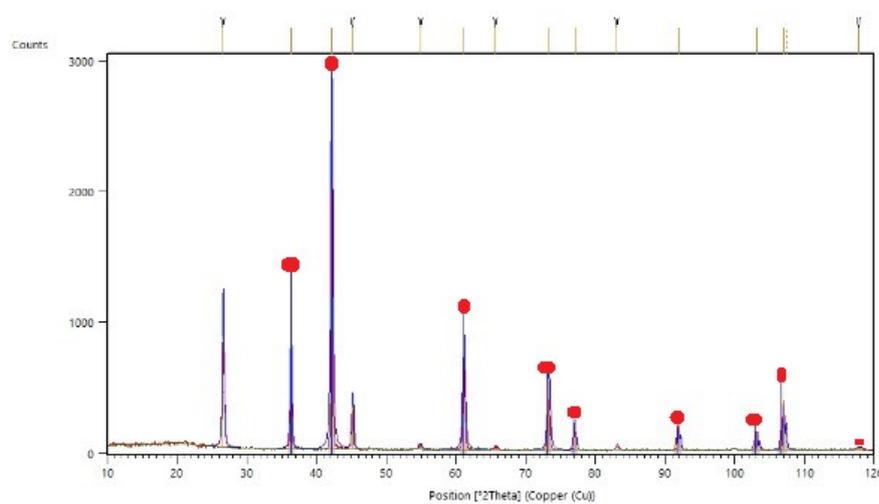


Figura 78: Correspondência entre o difratograma da amostra A6 e a ficha correspondente ao carbonitreto de titânio. Os picos identificados com círculos vermelhos ilustram a correspondência.

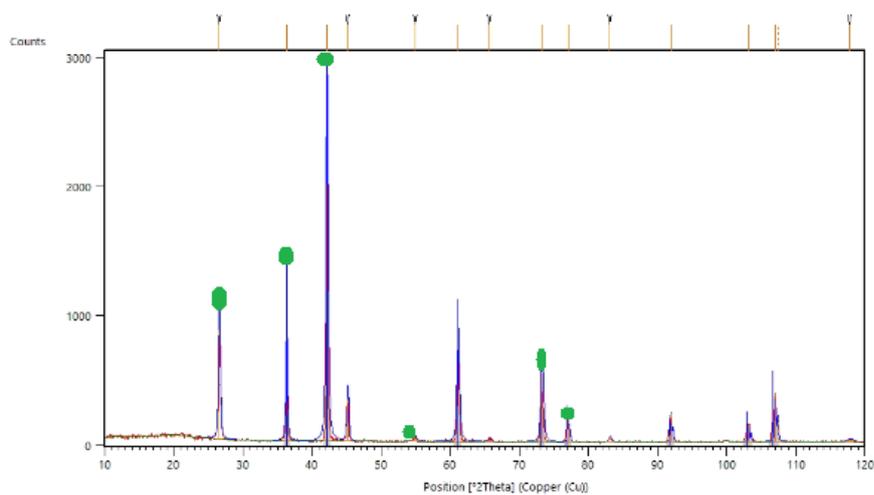


Figura 79: Correspondência entre o difratograma da amostra A6 e a ficha correspondente ao óxido de titânio e tungstênio.

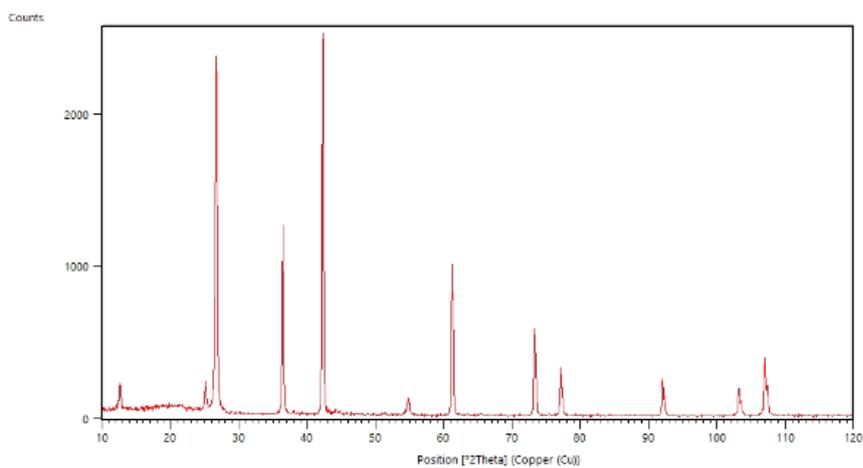


Figura 80: Difratoograma da amostra B2 (pura, sinterizada a 1700°C).

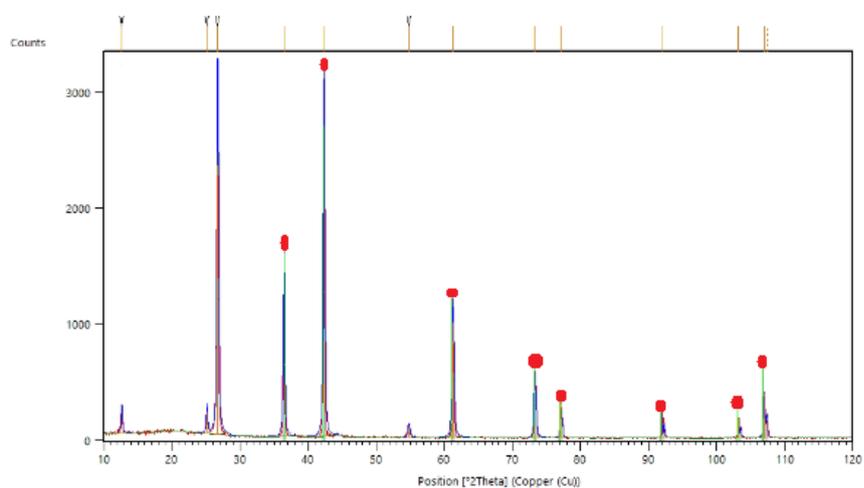


Figura 81: Correspondência entre o difratograma da amostra B2 e a ficha correspondente ao carbonitreto de titânio.

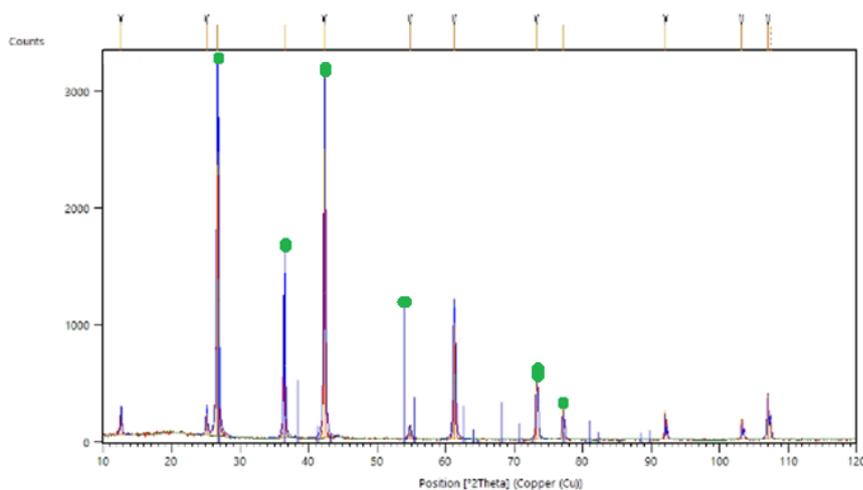


Figura 82: Correspondência entre o difratograma da amostra B2 e a ficha correspondente ao óxido de titânio e tungstênio.

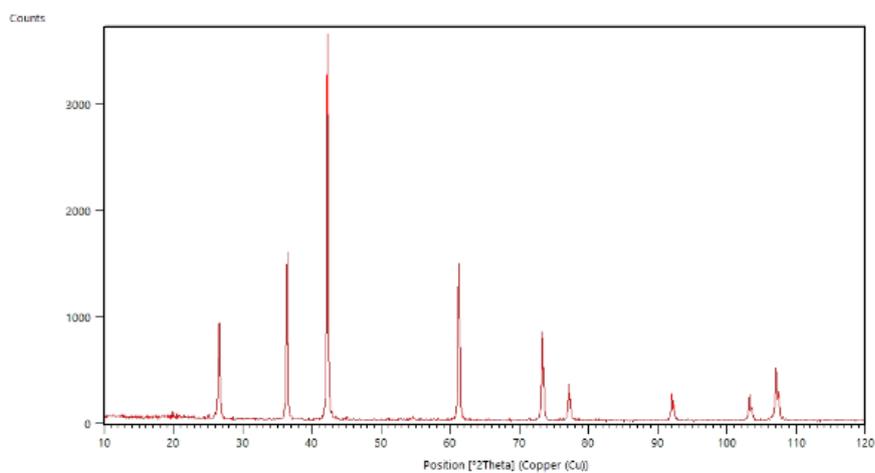


Figura 83: Difratoograma da amostra B6 (0,5% GNPs, sinterizada a 1700°C).

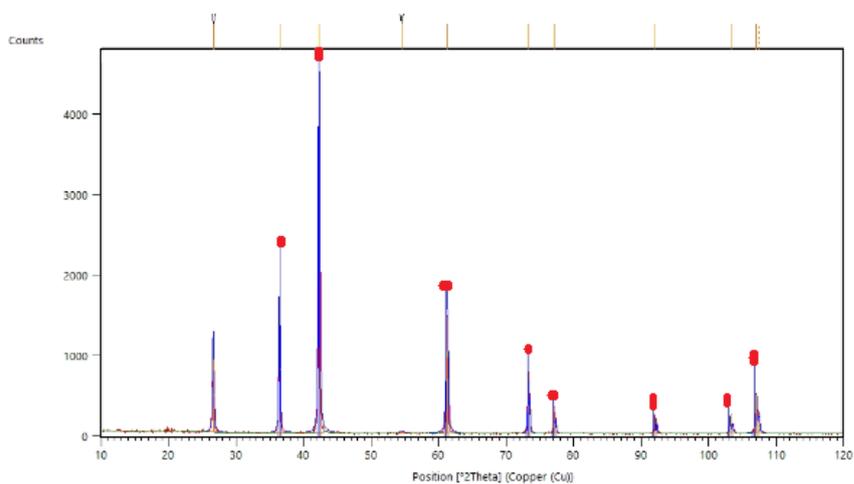


Figura 84: Correspondência entre o difratograma da amostra B6 e a ficha correspondente ao carbonitreto de titânio.

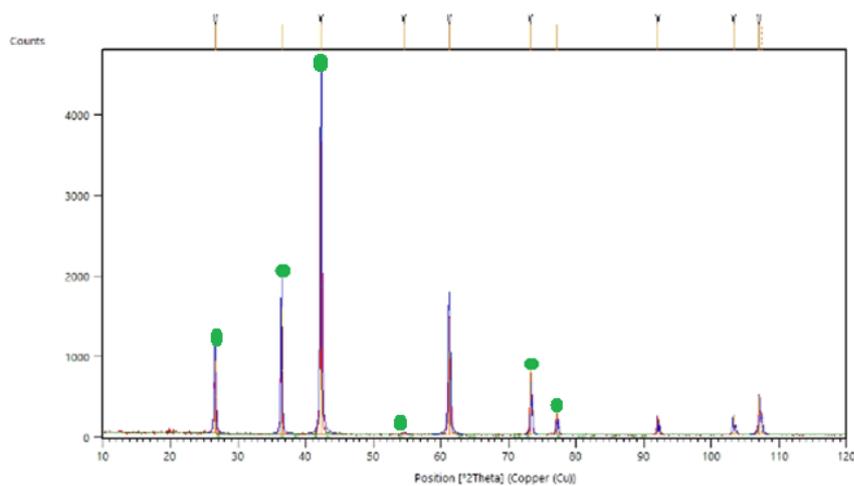


Figura 85: Correspondência entre o difratograma da amostra B6 e a ficha correspondente ao óxido de titânio e tungstênio.

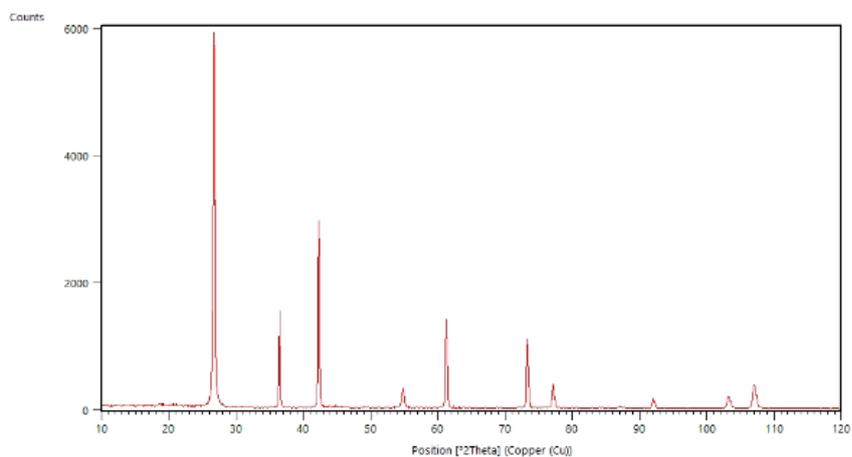


Figura 86: Difratoograma da amostra C2 (pura, sinterizada a 1800°C).

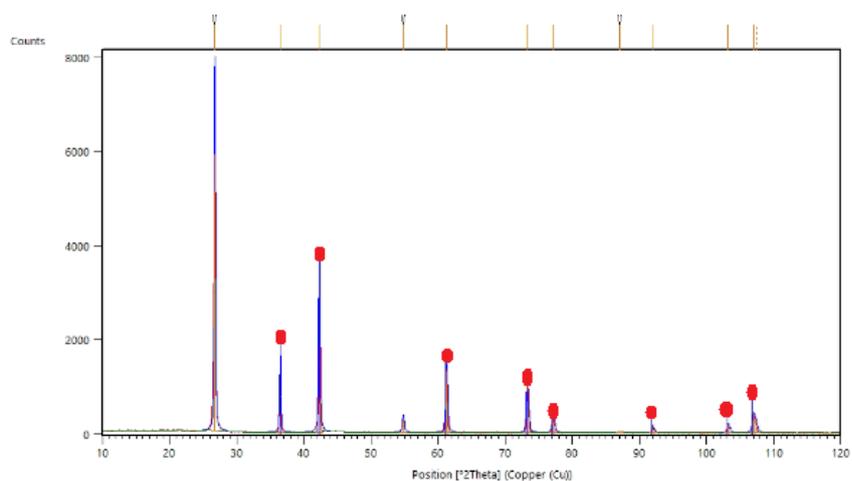


Figura 87: Correspondência entre o difratograma da amostra C2 e a ficha correspondente ao carbonitreto de titânio.

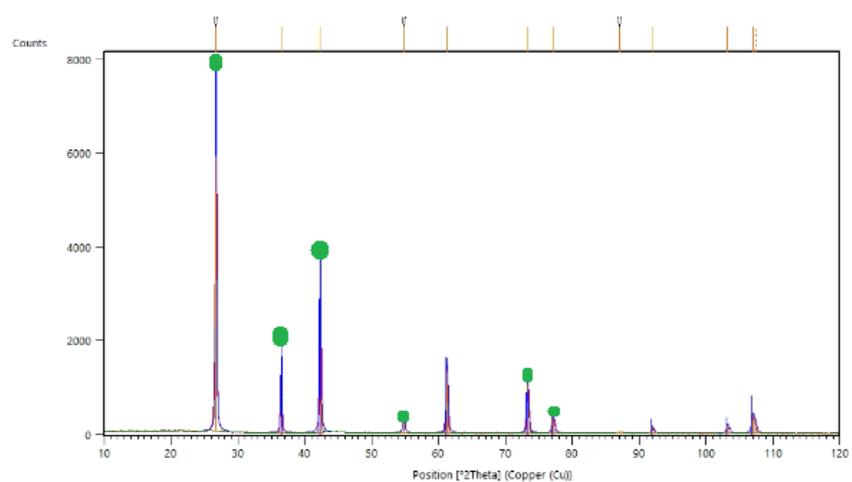


Figura 88: Correspondência entre o difratograma da amostra C2 e a ficha correspondente ao óxido de titânio e tungstênio.

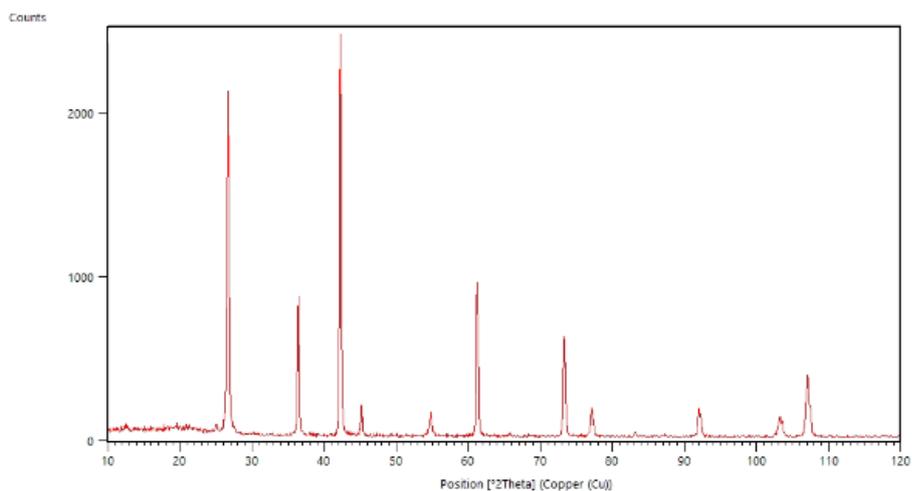


Figura 89: Difratoograma da amostra C6 (0,5% GNPs, sinterizada a 1800°C).

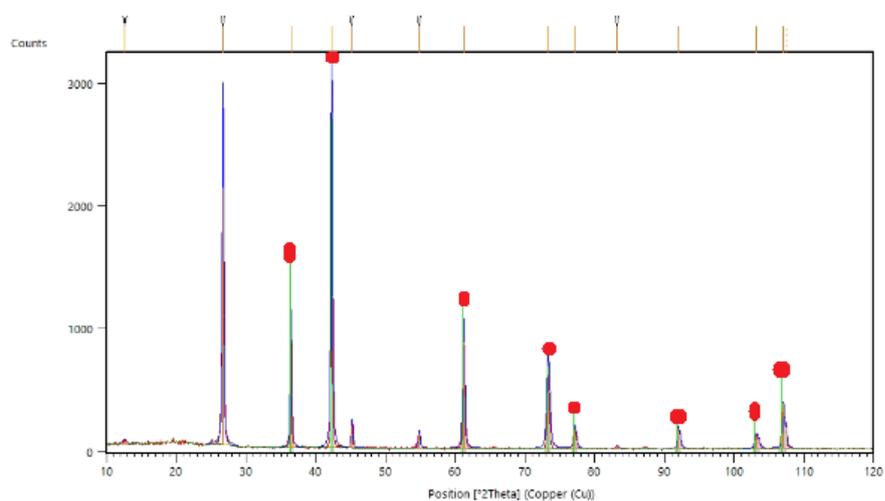


Figura 90: Correspondência entre o difratograma da amostra C6 e a ficha correspondente ao carbonitreto de titânio.

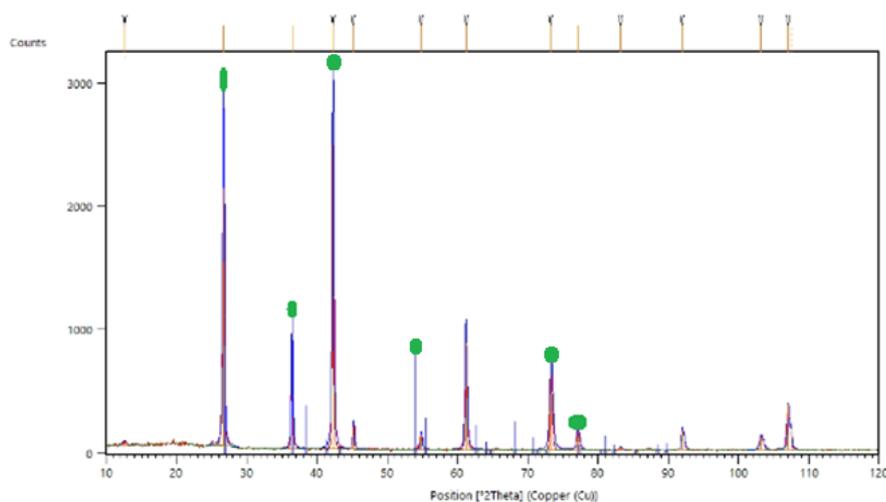


Figura 91: Correspondência entre o difratograma da amostra C6 e a ficha correspondente ao óxido de titânio e tungstênio.

Não foram identificadas, no banco de dados, fichas referentes aos picos específicos de grafeno. Faria, 2017 obteve o difratograma do óxido de grafeno no qual o pico estava presente em uma posição 2θ abaixo de 10° , uma região que não é possível de ser obtida no equipamento utilizado neste trabalho. Por sua vez, Silva, 2022 também obteve o difratograma do óxido de grafeno, onde o pico mais uma vez estava presente em uma posição 2θ inferior a 10° , corroborando os dados de Faria, 2017. O grafeno puro possui baixo número de camadas e, portanto, não difrata. Caso haja presença de picos em um difratograma, eles serão correspondentres ao óxido de grafeno.

3.1.7. Espectroscopia Raman

Foram obtidos, inicialmente, os espectogramas Raman para o TiCN como um todo, sem restringir a faixa onde o grafeno poderia estar presente. As Figuras 92 e 93 ilustram estes espectogramas.

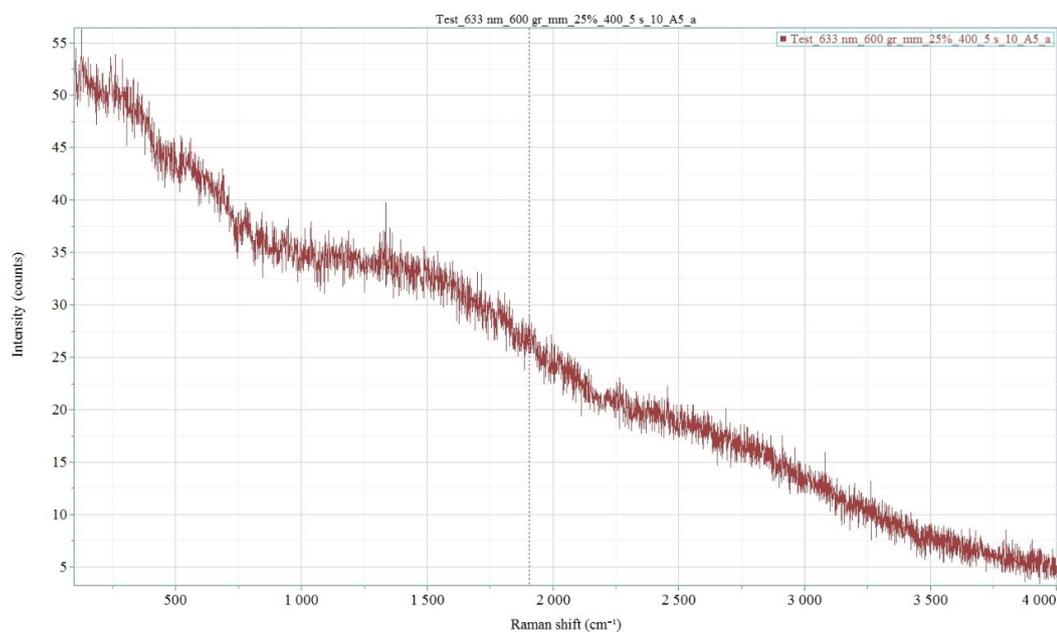


Figura 92: Espectro Raman do TiCN obtido laser 633 nm, com 5 segundos de coleta de espectros e 5 acumulações.

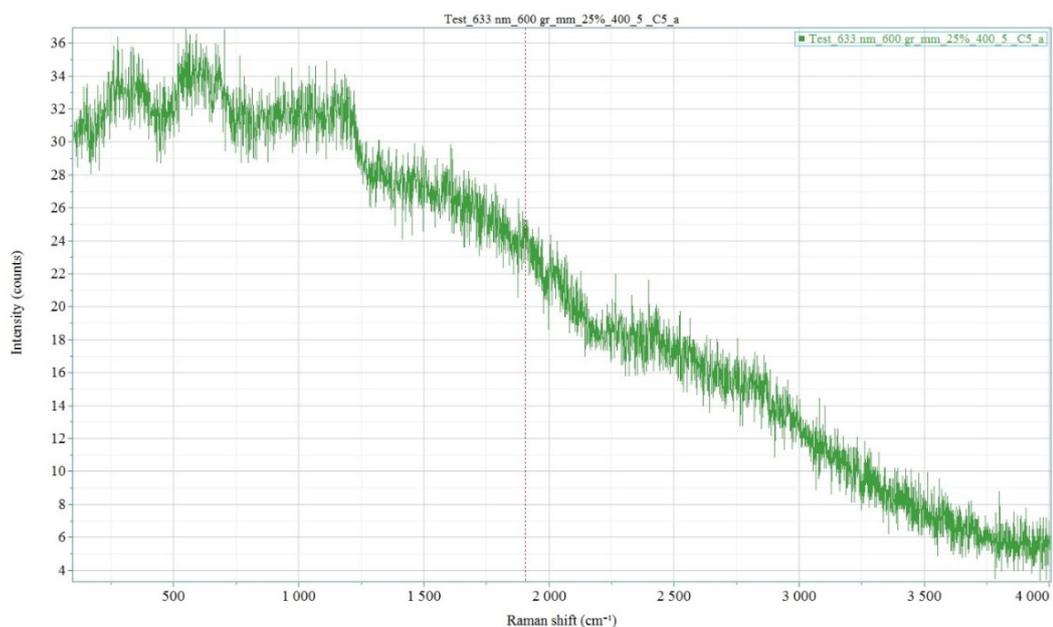


Figura 93: Espectro Raman do TiCN obtido laser 633 nm, com 5 segundos de coleta de espectros e 5 acumulações.

Nas Figuras 92 e 93 não foram encontradas bandas de grafeno, sob as condições aplicadas na espectroscopia (laser 633 nm, com 5 segundos de coleta de espectros e 5 acumulações). Para evitar a possibilidade de erros na busca pelo ponto onde se encontra grafeno no espectrograma, foi obtido um mapa de Raman. Ele está representado na Figura 94, onde a varredura no eixo x ocorreu de -25 a 25 μm e, em y, de -25 a 10 μm . Foram feitos 30 pontos em cada eixo, gerando diversos espectros, entretanto todos eles apresentaram os mesmos resultados, com ausência de bandas específicas de grafeno. Uma possível razão para isto está no fato de que seu percentual adicionado é muito baixo, de apenas 0,5%, dificultando sua detecção através desta técnica.

A Figura 95 mostra a imagem de MO a partir da qual foi gerado o mapa de espectros. A fim de otimizar a busca de resultados, a varredura foi realizada somente na faixa entre 1300 a 1800 cm^{-1} , conforme mostrado na Figura 96.

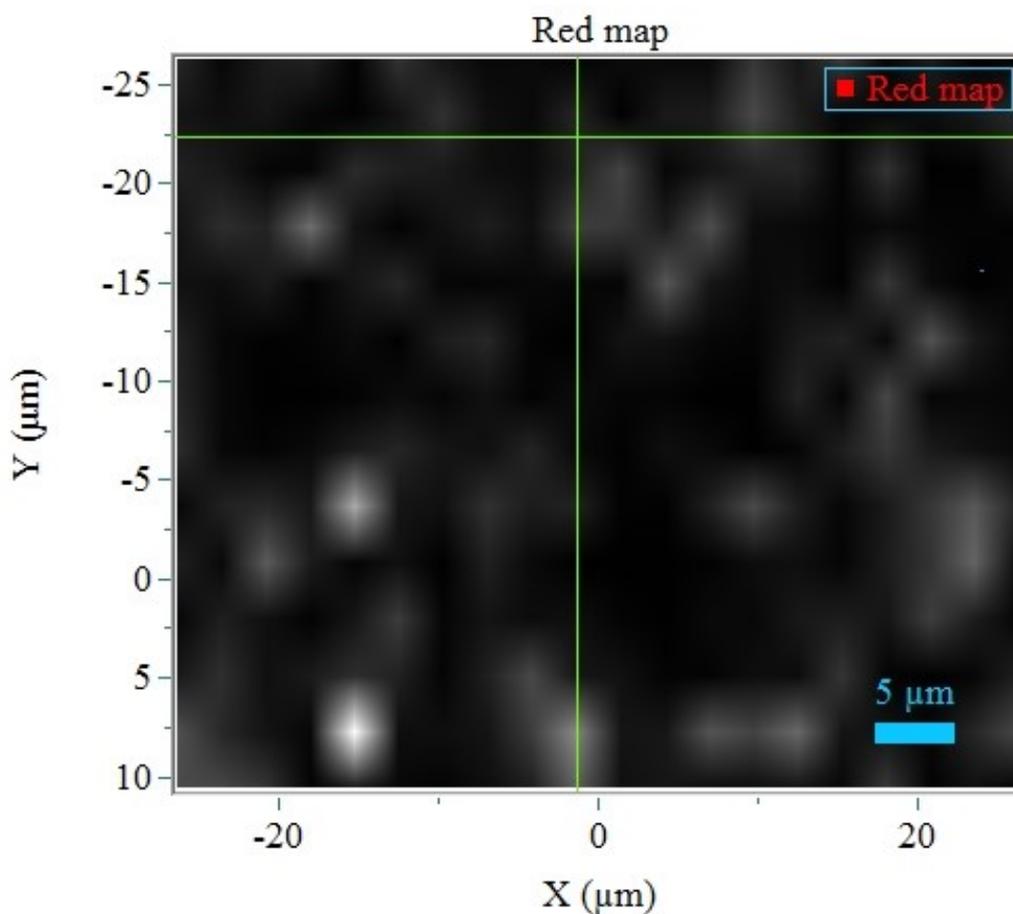


Figura 94: Mapa de espectros de Raman para o TiCN.

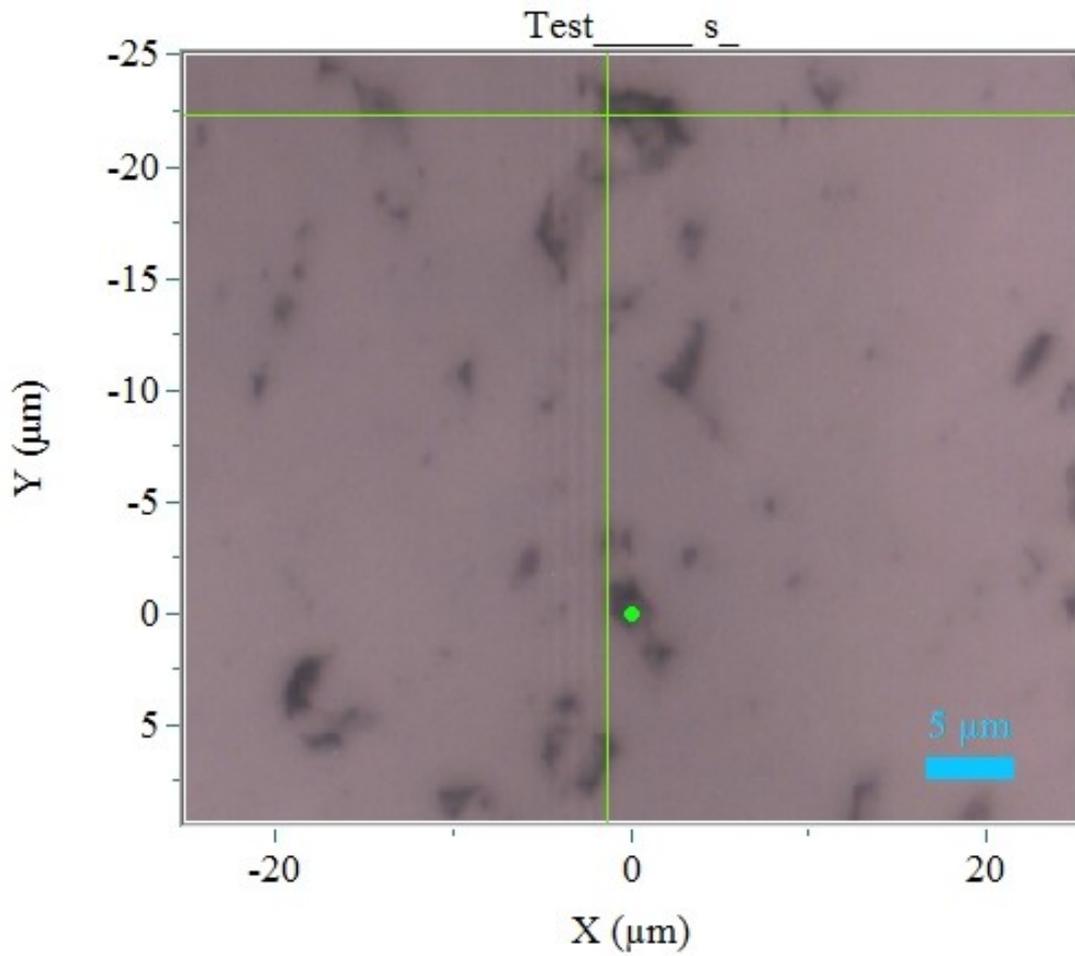


Figura 95: Imagem de MO a partir da qual foi obtido o mapa de Raman para o TiCN.

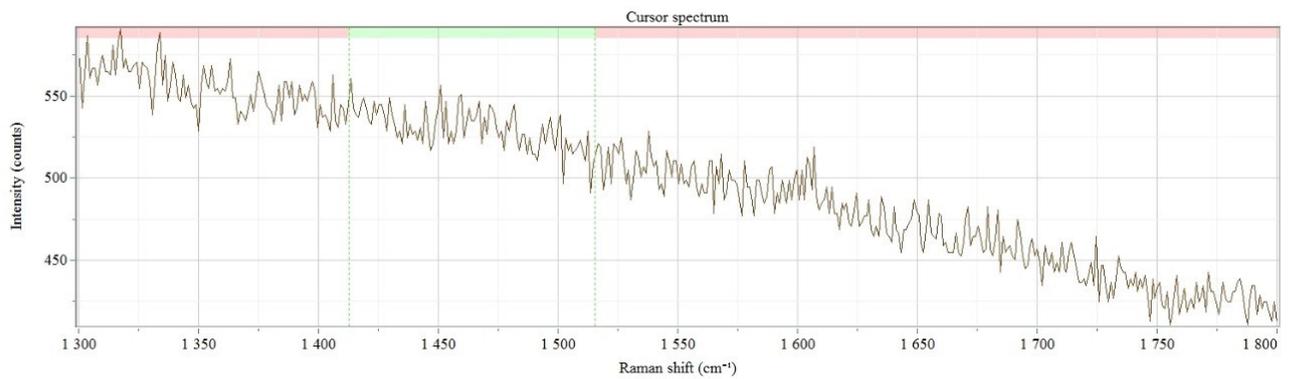


Figura 96: Faixa onde foi realizada a varredura do mapa de Raman para o TiCN.

3.1.8. Microdureza

O ensaio de microdureza Vickers (HV) foi realizado nas amostras A1, B1 e C1 (todas puras), seguindo os procedimentos na norma ABNT NBR NM ISO 6507-1. A Figura 97 mostra uma região da amostra A1 onde foram realizadas as indentações. A imagem foi coletada em modo topo (BSE-T).

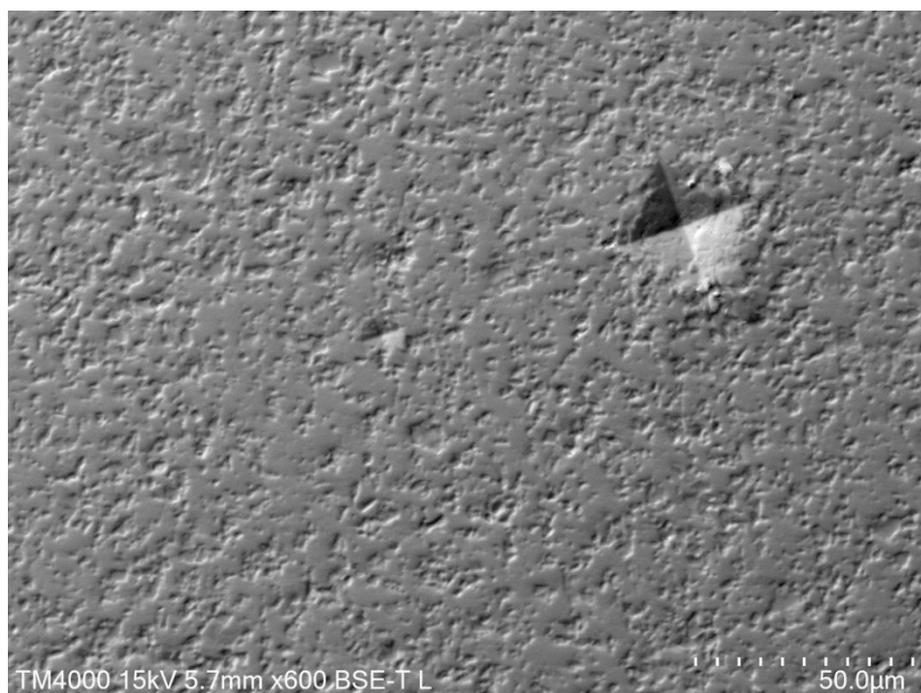


Figura 97: Região da amostra A1 onde foram realizadas as indentações.

Foram coletadas também imagens em modo campo (BSE) para que fosse fornecido um parâmetro de como o ensaio de microdureza fragmentou a superfície da amostra, conforme mostrado na Figura 98. Ele fornece um resultado qualitativo e comparativo, entretanto não é capaz de fornecer um resultado numérico preciso, visto que pirâmides muito fragmentadas não devem ser consideradas medidas úteis. Estas medidas não foram consideradas para o resultado final. As Figuras 98 a 101 ilustram as regiões das três amostras estudadas em modo BSE-T e modo BSE, nas amostras A1 e C1. Para a amostra B1 foram coletadas somente imagens em modo topo (BSE-T). A Tabela 16 apresenta os valores de microdureza Vickers encontrados para as amostras A1, B1 e C1.

Costuma-se utilizar também dureza Knoop em materiais duros, entretanto a geometria da indentação do teste Knoop não é simétrica, o que pode levar a mais variações nos valores de dureza. Por sua vez, o ensaio de microdureza Vickers foi escolhido para este estudo devido ao penetrador ser uma pirâmide com ângulo de 136° , mais adequado para amostras pequenas, como neste trabalho e por apresentar geometria simétrica, como visto

na Figura 97, que reduz as variações nos resultados numéricos. Por sua vez, a dureza Knoop cria uma indentação pequena e rasa, o que a torna mais adequada para amostras de pouca espessura. Sua carga costuma ser mais baixa que a utilizada na dureza Vickers quando se deseja testar amostras quebradiças.

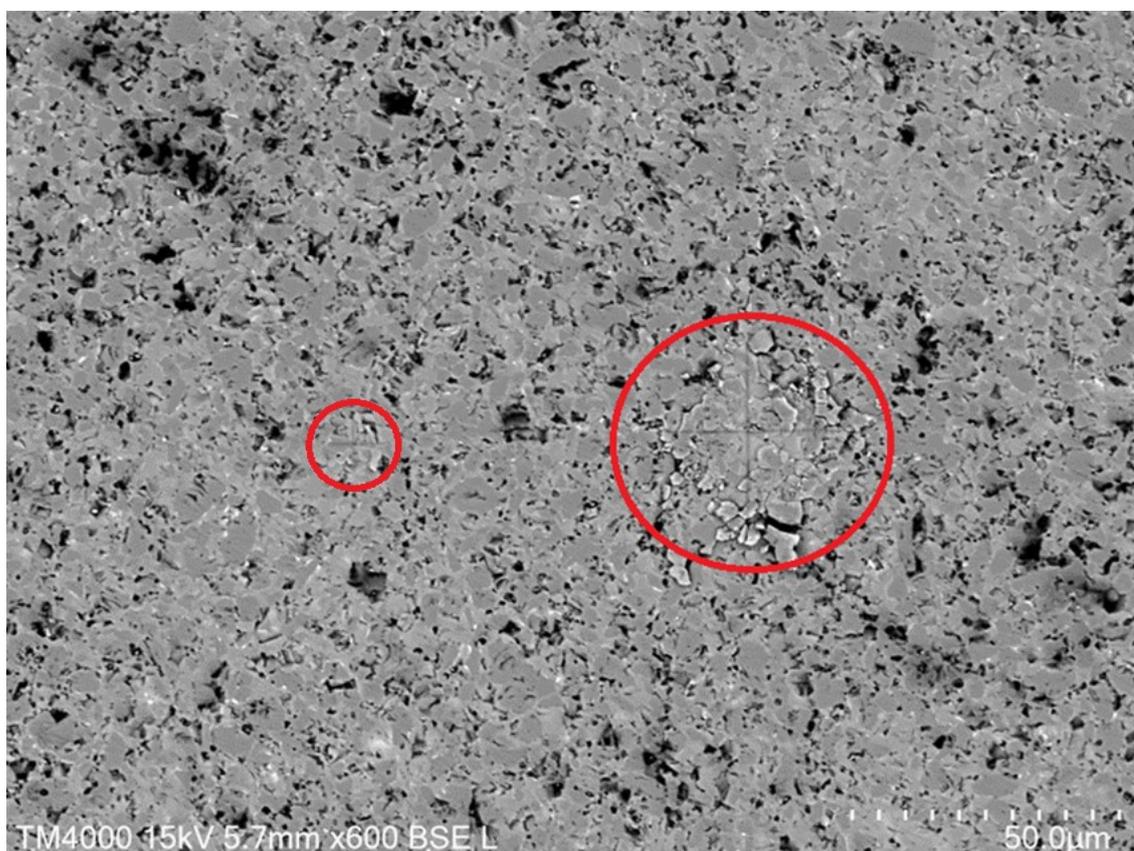


Figura 98: Região da amostra A1 coletada em modo campo, mostrando a maneira como a indentação fragmentou a amostra.

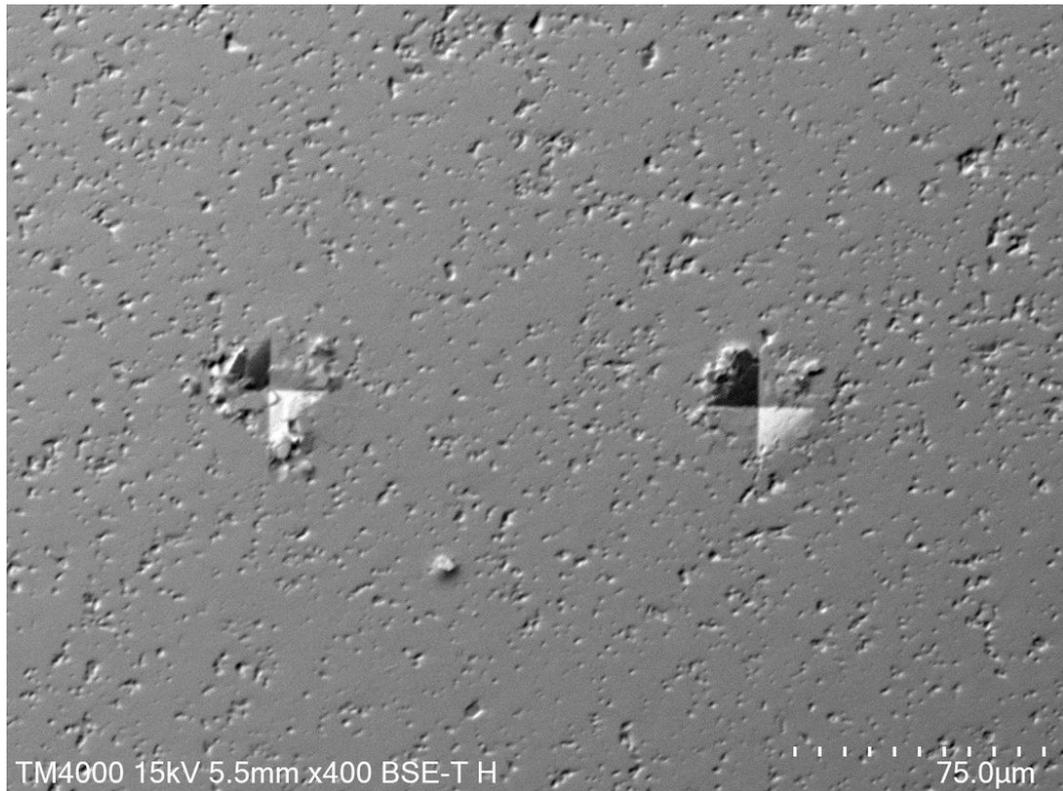


Figura 99: Região da amostra B1 coletada em modo topo (BSE-T) mostrando a região onde foram realizadas as indentações.

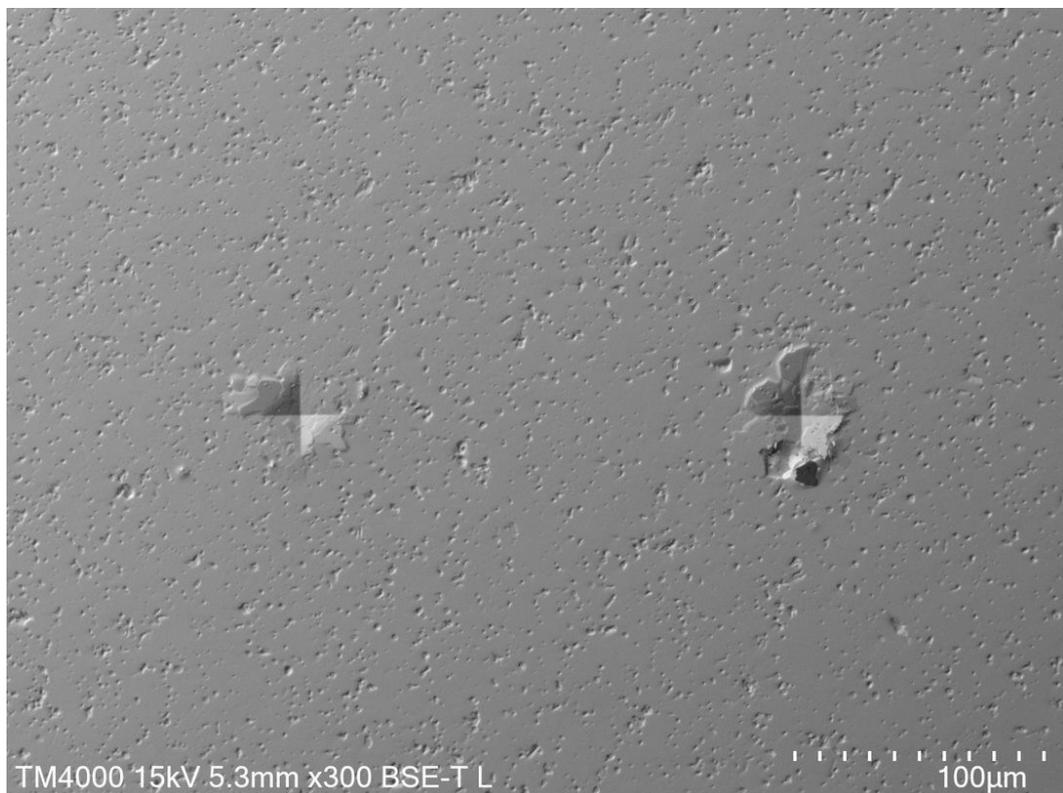


Figura 100: Região da amostra C1 coletada em modo topo (BSE-T) mostrando a região onde foram realizadas as indentações.



Figura 101: Região da amostra C1 coletada em modo campo (BSE) mostrando a forma como a indentação fragmentou a amostra.

Tabela 16: Resultados de microdureza Vickers (HV). Resultados são médias de três medidas. (Fonte: autor) GRÁFICO

Amostra	Microdureza Vickers (HV)
A1	1350 HV \pm 89
B1	1454 HV \pm 65
C1	2100 HV \pm 15

Observa-se que a microdureza do TiCN possivelmente apresenta aumento de acordo com a elevação de temperatura de sinterização dos corpos-de-prova, principalmente na amostra C1 se comparada à A1 e B1. Isto ocorre devido à maior densificação proporcionada, que nos leva a uma redução da porosidade, corroborando os dados mostrados durante o procedimento de processamento digital de imagens (PDI). A microdureza da amostra B1 foi 7,7% maior que a da amostra A1, enquanto que na amostra

C1 o valor foi 55% maior que de A1, e 44% maior que o de B1. Os valores de dispersão das medidas diminuem também de acordo com o aumento da temperatura de sinterização. Isto pode ser atribuído à redução da presença de poros. Segundo Swain et al (2021), Wagner (2021) e DePalma et al (2022), a maior dispersão dos valores pode estar atribuída à presença de poros e óxidos. Ainda com relação à porosidade, ao analisarmos a Tabela 13 verificamos que a amostra C1 apresentou um valor 69% menor que o da amostra A1, e 31% menor que de B1 corroborando a relação entre temperatura, densificação, porosidade e microdureza.

Kang et al. (2020) realizaram a sinterização de amostras utilizando TiCN puro, bem como de combinações envolvendo carbonetos (WC, Mo₂C, TaC) e uma solução sólida pré-ligada composta por (Ti, W, Mo, Ta) (C, N), empregando o método SPS. Os autores observaram que o TiCN puro apresenta elevada dureza no valor HV de $1760 \pm 18,5$, corroborando os dados obtidos no presente trabalho. A resistência ao desgaste está relacionada tanto a essa característica quanto a outras propriedades mecânicas globais dos materiais.

Cardinal et al. (2009) produziram TiCN puro a partir da mistura de pós de TiC e TiN, processados por 24 horas. Em seguida, a mistura foi compactada a quente em um molde de grafite sob atmosfera de argônio, sendo mantida por 1 hora a 1850 °C e submetida a uma pressão de 50 MPa. As amostras obtidas tinham 37 mm de diâmetro e aproximadamente 5 mm de altura. Foram analisadas três proporções de Ti (C, N) (70/30, 50/50 e 30/70 % percentagem atômica). Como esperado, a dureza apresentou valores que também corroboram os do presente trabalho (1800 HV). Estes resultados foram corroborados por Chen et al. (2000) e Gibas et al. (1997).

Zhang et al (2006) estudaram algumas variações na composição do TiCN e constataram que as matrizes de metal duro com TiC_{0,5}N_{0,5} apresentaram dureza superior e resistência à ruptura transversal que os demias, devido à microestrutura com fase dura mais fina e dispersiva, e borda mais fina.

Campos (2022) obteve os valores de microdureza do revestimento metálico de liga Fe–Cr–B–Mn obtido por AT e utilizado para análise comparativa neste estudo. O material apresentou dureza de 754 ± 184 HV

3.2. Revestimento metálico

3.2.1. Ensaio de desgaste por erosão

De acordo com a norma ASTM G76, o teste é aplicado a revestimentos em substratos sólidos, tomando cuidado para não penetrar o revestimento durante o procedimento. A norma especifica que os resultados devem ser aplicados ao material do revestimento e ao sistema de revestimento, desde que o revestimento permaneça intacto e não se fragmente ou desloque durante o teste. A única modificação das diretrizes ASTM G76 foi o uso de óxido de alumínio angular de 110 μm como material abrasivo, escolhido por sua granulometria semelhante à das cinzas. Após a calibração, a pressão do ar foi ajustada para $3,10^5$ Pa (3 Bar) com um tempo de impacto de 120 segundos. A erosão do revestimento de Fe–Cr–B–Mn foi determinada calculando a diferença de massa antes e depois de cada jateamento, utilizando uma balança analítica (Marte, modelo AY220) com capacidade de 220 g e resolução de 0,0001 g. Técnica semelhante foi utilizada por Montani (2024) para analisar aspectos da microestrutura de revestimento metálico.

3.2.2. Análise microscópica

A seção transversal do revestimento foi caracterizada usando microscopia óptica (MO). Um modelo Olympus BX60M foi utilizado para obter imagens de todas as condições de acabamento testadas. As imagens obtidas por MO foram usadas para verificar defeitos de porosidade e medir a espessura do revestimento. As amostras foram preparadas com técnicas metalográficas convencionais, lixadas com lixa de grão 1200 e polidas com pastas de polimento diamantadas de 6 μm , 3 μm e 1 μm . Técnica semelhante foi aplicada por Liu et al. (2021) também para analisar os aspectos da microestruturais de um revestimento metálico.

A Figura 102 (a) mostra os aspectos da seção transversal do sistema substrato/revestimento obtido por microscopia ótica, onde o revestimento é apresentado com lamelas metálicas sobrepostas. Esta é uma característica típica associada a revestimentos metálicos obtidos por pulverização a arco. Uma série de heterogeneidades, como poros, óxidos e trincas, também podem ser observadas no revestimento. A presença de defeitos pode impactar significativamente o desempenho e a durabilidade dos revestimentos metálicos, criando caminhos para que agentes corrosivos atinjam o substrato abaixo da camada protetora, enfraquecendo as propriedades mecânicas e dificultando a adesão entre o revestimento e o substrato, ou entre camadas individuais dentro do sistema de revestimento. Campos (2022); Sharifamadian (2013); Nguyen (2024); e Fals (2023) também encontraram revestimentos com elementos microestruturais semelhantes. A espessura média do

revestimento foi obtida a partir da imagem da seção transversal da amostra revestida. Cinco medições foram realizadas, conforme mostrado na Figura 109 (b), e o valor médio da espessura é 0,434 mm.

As Figuras 102 (a) e (b) mostram as seções transversais de uma amostra com acabamento intermediário e acabamento fino, respectivamente. Numerosos vazios, partículas não fundidas e microtrincas foram identificados no revestimento. Estas características são inerentes a um revestimento pulverizado usando a técnica de arco elétrico e também foram encontradas por Kumar et al. (2019); Bassan et al. (2023); e Liu et al. (2002). As Figuras 103 (a) e (b) mostram também as cinco medições atuais da espessura do revestimento. Para o acabamento intermediário, a espessura média foi de 0,407 mm, enquanto a espessura média para a amostra de acabamento fino foi de 0,318 mm.

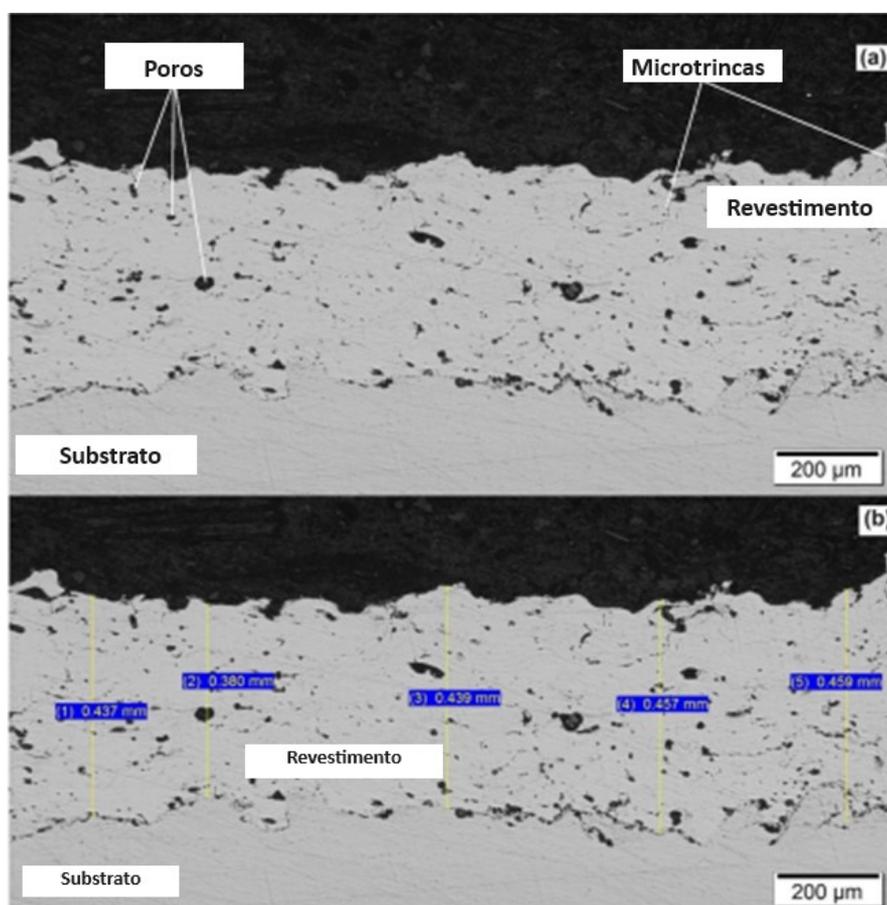


Figura 102: (a) Aspectos da seção transversal do sistema substrato/ revestimento obtido por microscopia óptica. (b) Medições da espessura média do revestimento.

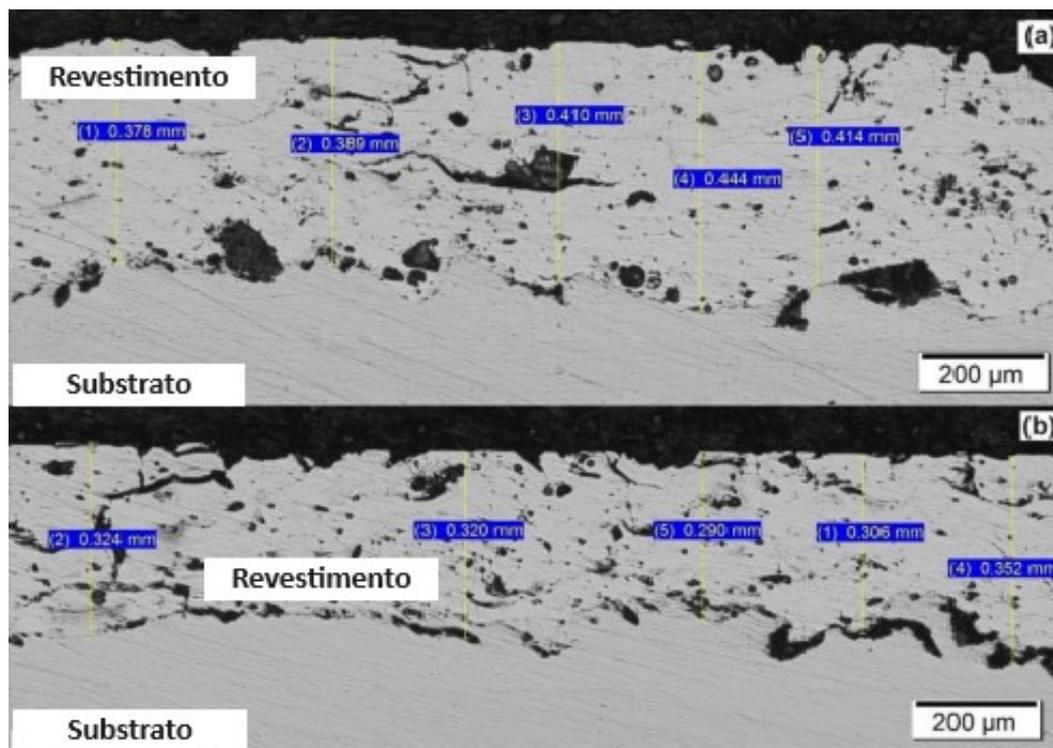


Figura 103: (a) Aspectos da seção transversal do sistema substrato/ revestimento obtido por microscopia ótica com acabamento intermediário. (b) Acabamento fino.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para examinar a morfologia da superfície, com imagens capturadas pelo microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo JEOL, modelo JSM-7100F, operando a 15 keV no modo de elétrons secundários, para determinar se o desgaste causado pelo teste de erosão foi suficiente para expor o aço do substrato. O MEV também foi usado para avaliar a composição química do revestimento e compará-la com a composição química do arame de deposição utilizado, bem como para avaliar a composição química do substrato e se ele foi exposto após uso da retífica. Foi realizada uma análise química com um detector de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) acoplado ao MEV. A análise EDS foi conduzida próximo ao centro de cada cratera de erosão. A análise EDS dos revestimentos pulverizados foi realizada para evidenciar a composição elementar em áreas específicas da superfície dos revestimentos.

A análise química com detector EDS acoplado ao MEV foi utilizada para verificar se o desgaste devido ao teste de erosão foi suficiente para expor o aço do substrato. Kumar et al. (2019) e Yury et al. (2018) usaram a análise EDS de revestimentos pulverizados para evidenciar a composição elementar em áreas específicas da superfície dos revestimentos. A análise EDS foi realizada internamente, próximo ao centro de cada cratera de erosão. Foi utilizado um MEV, modelo TM3000 da HITACHI, com um sistema EDS acoplado da Bruker, operando com um detector de elétrons retroespalhados (BSE) a 15 kV. Os resultados de

EDS foram obtidos por varreduras de 10 minutos cada e analisados pelo *software* Quantax da Brucker.

Imagens superiores de uma amostra com nível de acabamento conforme revestida foram obtidas para análise da morfologia da superfície. A superfície apresentou textura irregular, conforme ilustrado nas Figuras 104 e 105, característica de revestimentos termicamente pulverizados, dado o impacto e empilhamento de partículas fundidas sobre partículas solidificadas, semelhante ao encontrado por Das et al. (2019) e Bassan et al. (2023).



Figura 104: Imagem de MEV da morfologia da superfície revestida.

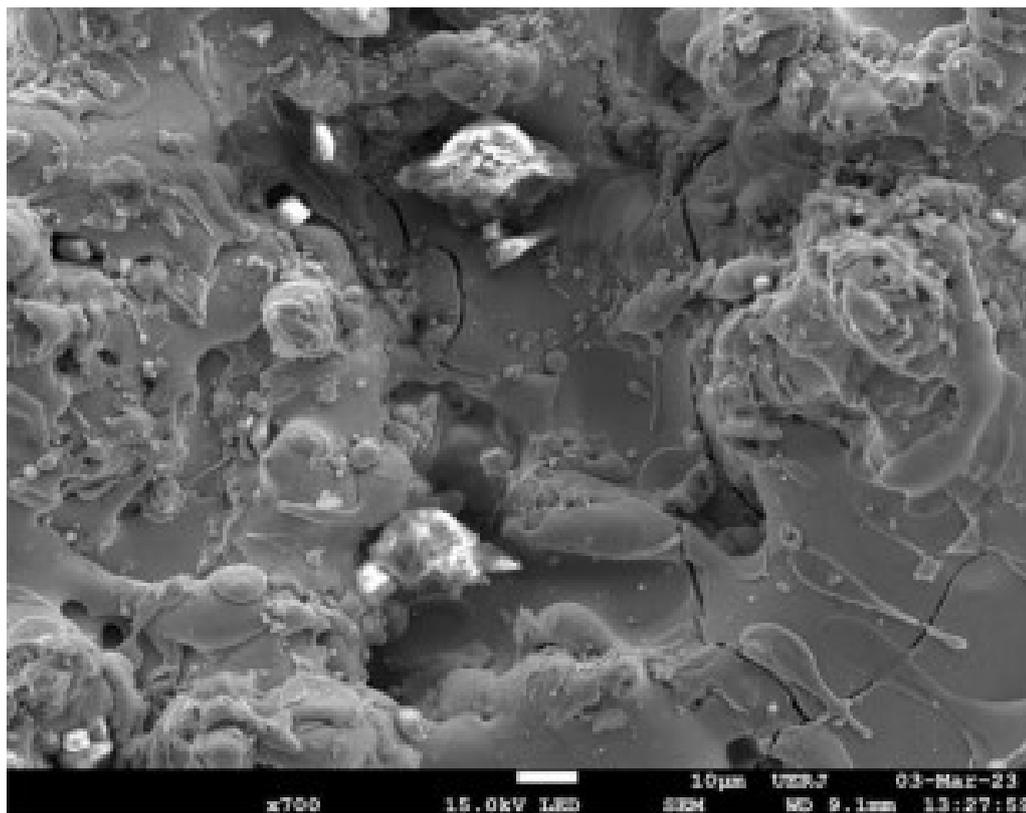


Figura 105: Imagem de MEV da morfologia da superfície revestida em maiores detalhes.

Após a retificação, três níveis de acabamento diferentes foram obtidos no revestimento. As amostras 1, 2 e 3 passaram por um acabamento fino, com menor rugosidade superficial. As amostras 4, 5, 6 e 7 tiveram um acabamento intermediário e a amostra 8 foi mantida como revestida, conforme a Figura 106.

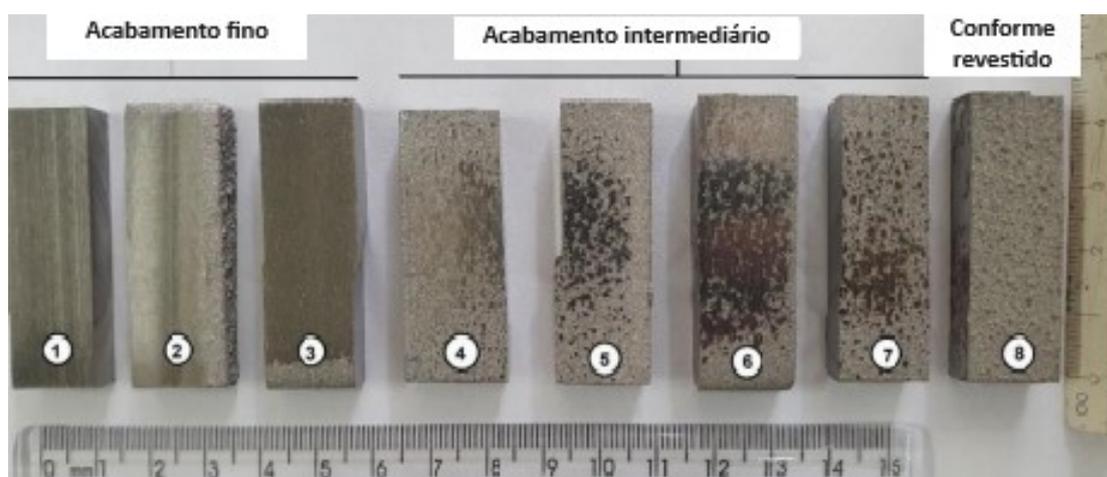


Figura 106: Amostras classificadas de acordo com o acabamento superficial.

Na figura, é possível identificar as marcas de retificação como a característica predominante na superfície. Os defeitos do processo de aspersão térmica, como vazios e

trincas, são observados sob uma pequena profundidade de corte. Esses defeitos são reduzidos devido à usinagem da superfície da amostra. A Figura 107 exibe uma imagem MEV que mostra a superfície da amostra 6. A amostra foi submetida a uma profundidade de usinagem menor, correspondendo a um exemplo de acabamento intermediário.

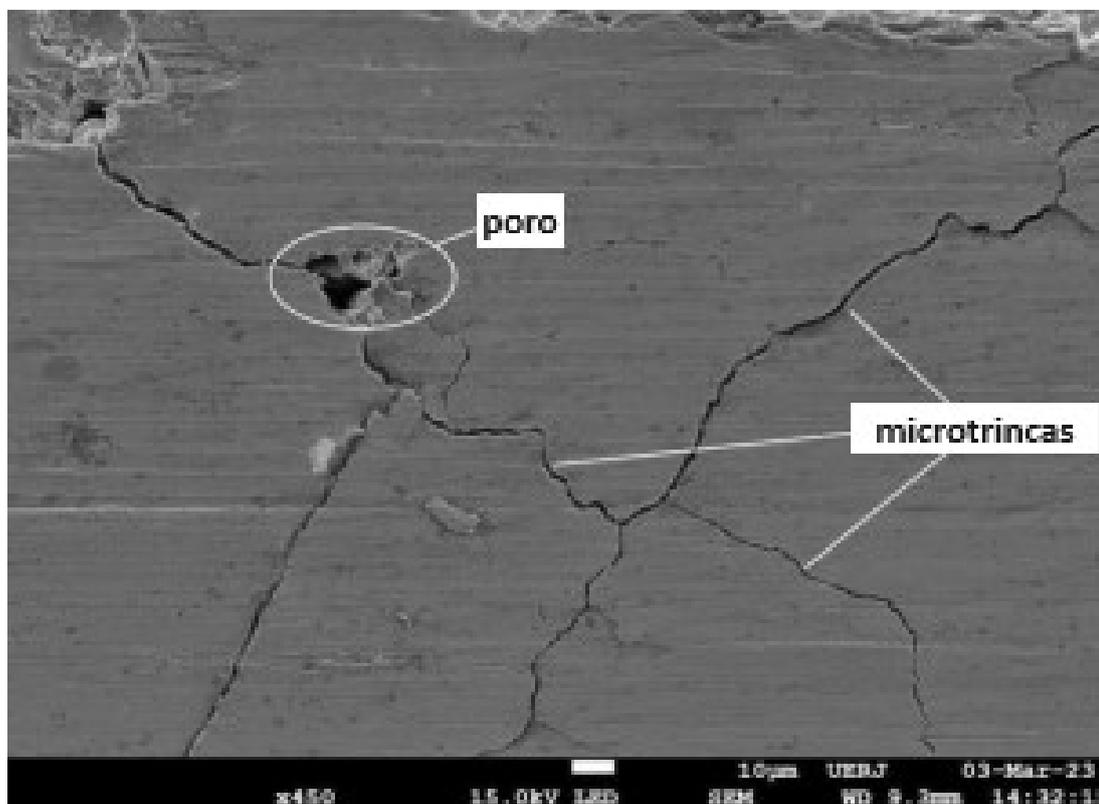


Figura 107: Imagem MEV da superfície da amostra 6 (acabamento intermediário).

Imagens superiores de uma amostra em condição de revestimento foram obtidas para análise da morfologia da superfície. A superfície apresentou textura irregular (Figs. 104 e 105), característica de revestimentos termicamente pulverizados, dado o impacto e empilhamento de partículas fundidas sobre partículas solidificadas, semelhante ao encontrado por Das et al. (2019) e Bassan et al. (2023). A Figura 108 exibe uma imagem MEV de uma amostra submetida a um acabamento fino; a presença de defeitos decorrentes do processo de aspersão térmica, como vazios e rachaduras, também pode ser observada. No entanto, nota-se que as marcas de retificação são menos pronunciadas quando comparadas às do acabamento intermediário, mostradas na Figura 107. O processo de usinagem reduziu ainda mais os defeitos do processo de pulverização. As mesmas características são vistas em Liu et al. (2002).

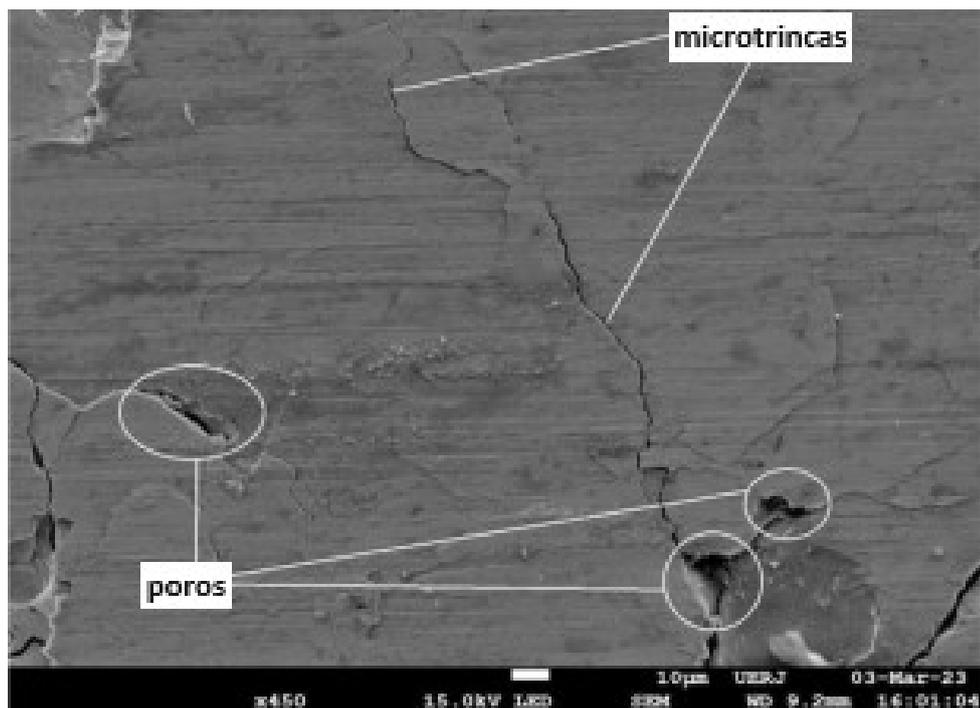


Figura 108: Imagem MEV da superfície de uma amostra com acabamento fino.

A Figura 109 exibe uma micrografia MEV de uma amostra submetida a um acabamento intermediário, com maior ampliação que as anteriores, sendo possível observar o aparecimento de uma falha frágil de remoção de material. O mesmo aspecto é visto em Das et al. (2019).

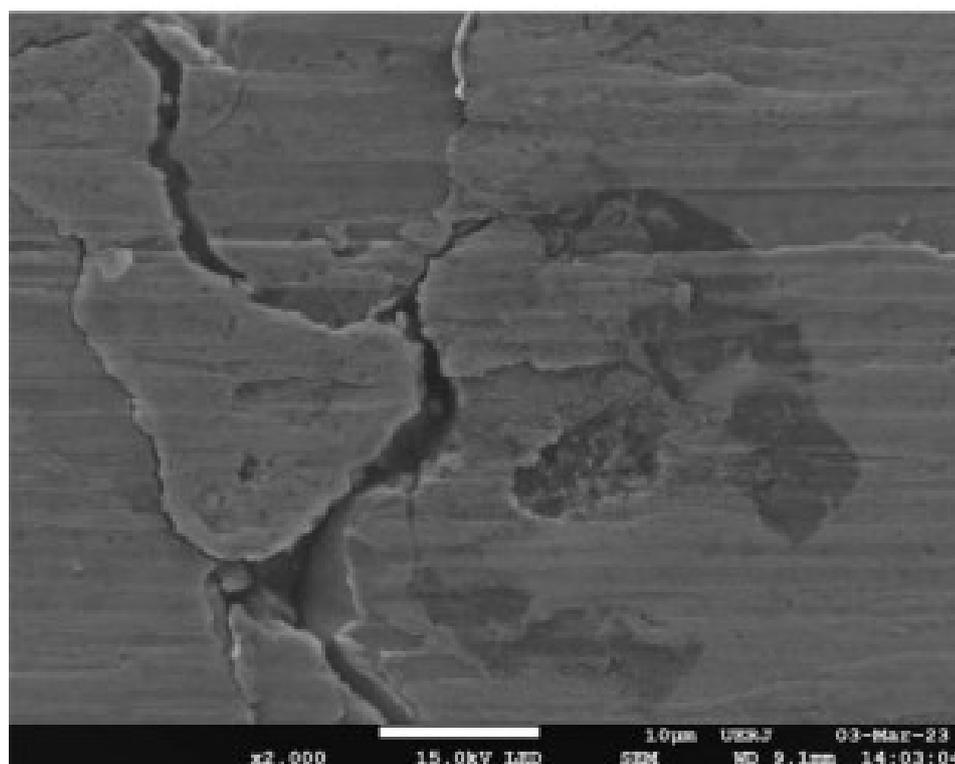


Figura 109: Superfície com aspecto de remoção de material (falha frágil).

3.2.3. Análise Química Semiquantitativa EDS:

O EDS foi feito para detectar a presença de Cr, representado pelas áreas em vermelho na Figura 110 (a, b, c, d), como um elemento característico do revestimento, e com isso, seria possível verificar se o jateamento expôs o substrato. Três amostras representativas de acabamento fino, intermediário e conforme revestido foram selecionadas, e as análises de EDS foram realizadas fora e dentro das áreas jateadas. A detecção de Cr no centro da área jateada indicaria que o substrato não foi exposto. EDS realizado nas áreas de amostra da Figura 110 (a, b, c, d) detectou a presença significativa dos elementos do revestimento (essencialmente ferro e cromo). A presença de cromo aumenta a resistência à corrosão e ao desgaste do revestimento. A presença de alumínio nesta região foi atribuída ao jateamento de alumina das amostras. Estes resultados estão de acordo com os encontrados por Campos et al. (2022) para a mesma liga. Os resultados mostraram que ocorreram falhas de natureza erosiva, essencialmente no revestimento e não expondo o substrato.

Campos et al. (2022) realizaram um ensaio de *pull-out* na mesma liga e concluíram que a atividade de proteção exercida pelo revestimento foi considerada promissora, uma vez que a exposição do substrato não é desejada. A força de ligação média do revestimento mediu $12,06 \pm 2,5$ MPa, com ocorrências de falha coesiva observadas, mantendo a integridade do substrato.

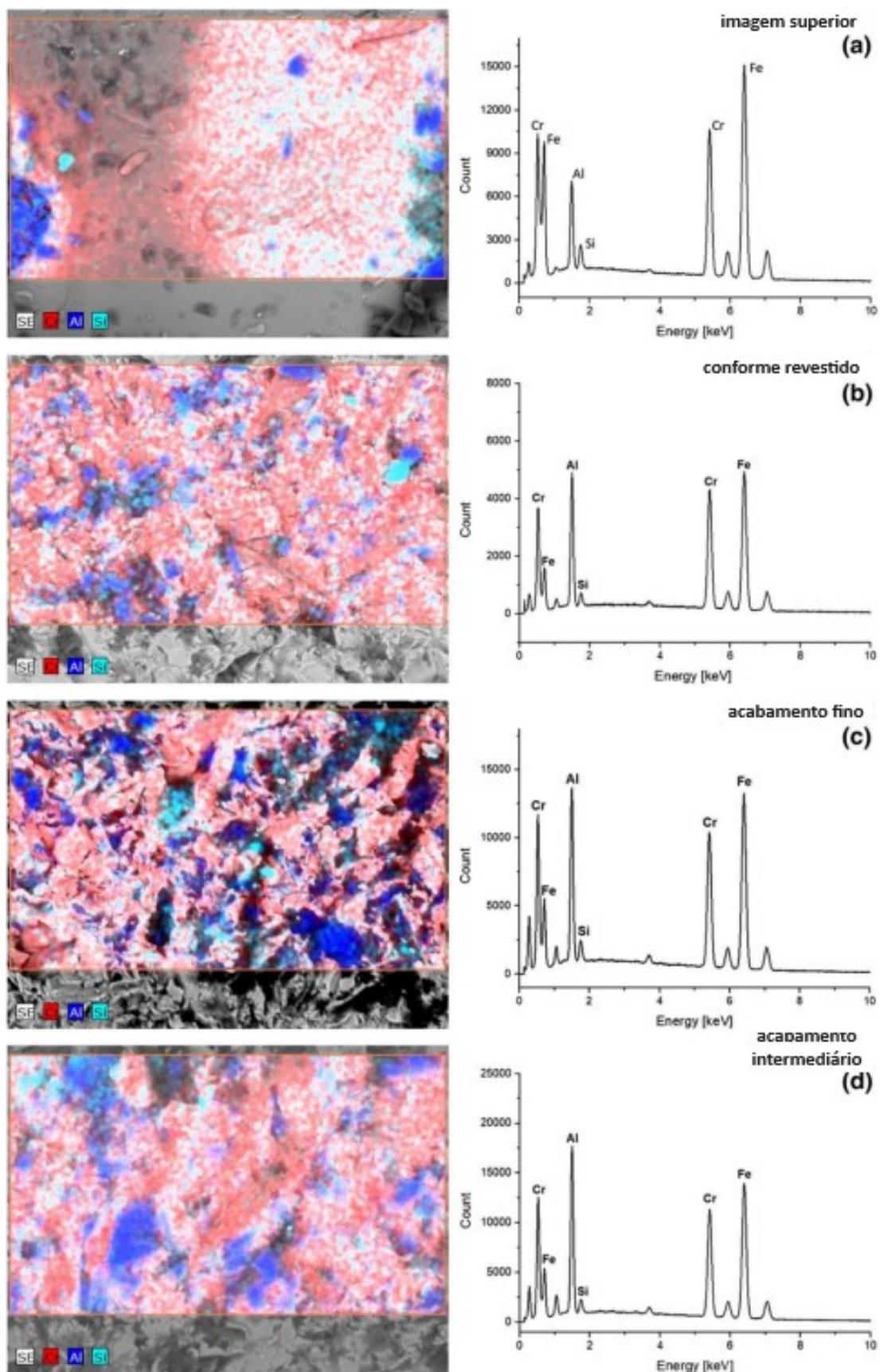


Figura 110: Análise EDS das amostras em imagem superior (a), conforme revestido (b), acabamento fino (c) e acabamento intermediário (d)

3.2.4. Ensaio de rugosidade:

As médias aritméticas da rugosidade média (Ra) na direção de retificação, bem como na direção transversal, são mostradas na Tabela 17. A rugosidade também foi medida, nas mesmas direções na peça 8, com acabamento conforme revestido. A superfície revestida apresentou medidas médias de rugosidade (Ra) de 13.903 μm e 12.133 μm , e valores uniformes para cada direção de medição. Campos et al. (2022) encontraram para a mesma liga o valor médio de rugosidade (Ra) de $247,84 \pm 63,46 \mu\text{m}$. No revestimento de Ni-5A1 pulverizado por arco elétrico em aços de caldeira T-11 e Gr-A1 estudado por Kant et al. (2020) o Ra encontrado foi de 2986 μm . Por sua vez, Arif et al. (2020) obtiveram Ra = 6 μm . A diferença nos valores de rugosidade é fortemente dependente da liga e dos parâmetros do processo de pulverização, e também depende do operador, uma vez que o processo de pulverização estudado foi manual. A Figura 111 mostra os valores médios de rugosidade e a comparação entre as direções paralela e perpendicular.

Tabela 17: Resultados do ensaio de rugosidade por acabamento e direção preferencial. Amostras 1, 2 e 3 com acabamento fino, e 4, 5 e 6 com acabamento intermediário. (Fonte: autor)

Amostra	Rugosidade média Direção paralela	Desvio padrão	Coefficientes de variação (%)	Rugosidade média Direção perpendicular	Desvio padrão	Coefficientes de variação (%)
1	0,335	0,095	28,434	0,330	0,010	3,030
2	0,337	0,167	49,672	0,545	0,322	59,078
3	0,570	0,096	16,766	0,800	0,145	18,126
4	5,423	3,650	67,300	3,424	1,484	43,356
5	3,987	1,544	38,718	4,711	1,449	30,758
6	5,934	4,673	78,75	7,561	2,177	28,789
Conforme revestido	12,133	0,818	6,745	13,903	2,740	19,708

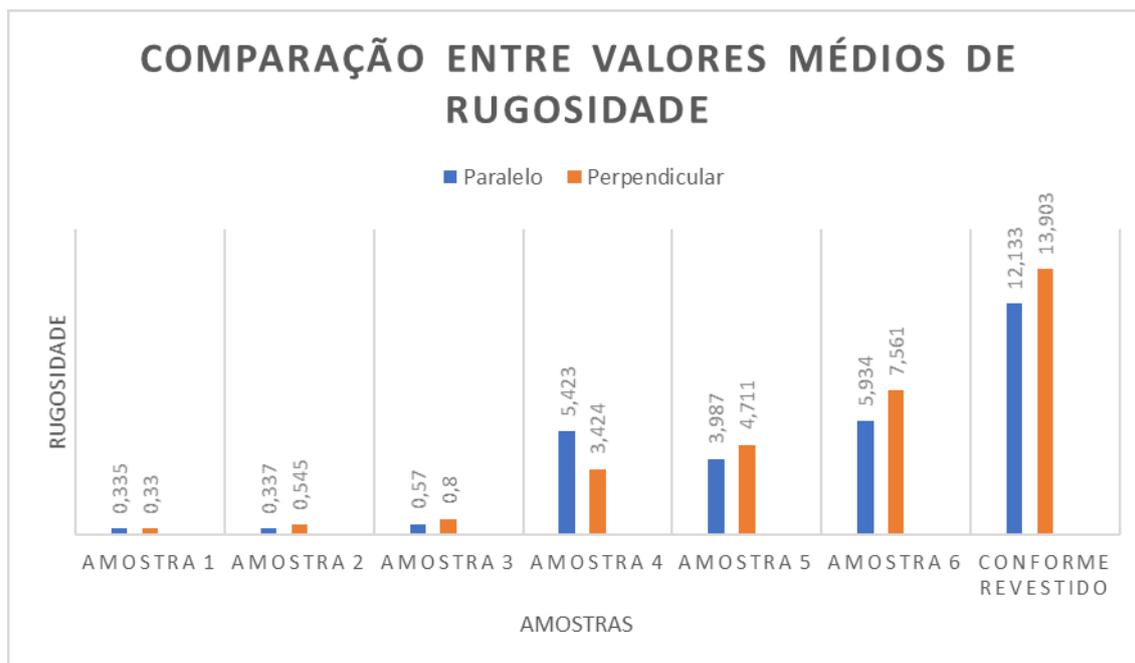


Figura 111: Comparação entre valores médios de rugosidade.

Os resultados de rugosidade, medidos na direção paralela à rota de retificação, permitiram a comparação entre amostras com acabamento fino (1, 2 e 3) e amostras com acabamento intermediário (4, 5, 6) (Figura 106). Conforme apresentado por Liu et al. (2022), com o aumento da profundidade de corte para acabamento, houve redução da rugosidade. Isto se deve ao fato de que, com baixa profundidade de corte, grandes quantidades de defeitos no material aspergido foram encontradas na superfície usinada. Com o aumento na profundidade de corte, as marcas de retificação se tornaram dominantes.

Foi verificado que as etapas de retificação não exerceram influência sobre a resistência ao desgaste do revestimento Fe-Cr-B-Mn, portanto os níveis de acabamento superficial não eram relevantes. Desta forma, para os ensaios realizados em seguida, foram selecionados os corpos-de-prova com acabamento conforme revestido.

3.3. Ensaio Tribológico *Pin-on-Disk* (Pino-sobre-disco)

Conforme descrito na seção 2.3, o dispositivo de teste consiste em rotacionar o disco e fazer movimentos circulares com o pino, criando um movimento discordante entre o pino e o disco. O resultado do ensaio é um desgaste circular no disco. Sob uma carga pré-determinada, o pino é pressionado contra o disco em movimento, simulando a carga com dispositivos mecânicos, hidráulicos, pneumáticos ou elétricos. O desgaste é determinado analisando a perda de massa ou a variação das dimensões do pino e/ou do disco antes e depois dos testes. A quantidade de desgaste é influenciada por fatores como força aplicada, velocidade de deslizamento, distância percorrida, o meio em que o teste é realizado e as propriedades dos materiais (RAMOS et al., 2014). A Tabela 18 ilustra as condições iniciais e finais de cada corpo-de prova. Analisando os dados da Tabela 18 é possível observar que a amostra C6 apresentou menor deterioração dentre todas, quando submetida ao ensaio de desgaste pino-sobre-disco. Isto corrobora o fato de que o aumento na temperatura de sinterização, aliado à adição de nanopartículas de grafeno, além de aumentar a densificação e reduzir a porosidade, eleva a resistência ao desgaste do material. Foi verificado um discreto aumento na massa e na espessura desta amostra, devido à impregnação de material removido do disco durante o ensaio, o que foi observado à vista desarmada durante o procedimento em laboratório. As amostras A2, A6, B2 e B6 apresentaram variação um pouco maior na massa e espessura após o ensaio tribológico.

Por sua vez, as amostras de revestimento metálico M1 e M2 apresentaram o desempenho mais próximo ao das amostras sinterizadas C2 e C6, com mínimas variações de massa e espessura. Foram capturadas imagens de MEV das superfícies dos corpos-de-prova A6, B2 e C6 após o ensaio. A Figura 112 mostra imagem MEV da amostra B6 com magnificação de 1000x.

Tabela 18: Condições iniciais e finais das amostras de TiCN e de revestimento metálico, após ensaio pino-sobre-disco.

Amostra	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Diferença massa (g)	Diferença massa (%)	Espessura Inicial (mm)	Espessura Final (mm)	Diferença espessura (mm)
A2 (pura, 1600°C)	1,193	1,189	0,004	0,36	5,42	5,38	0,04
A6 (graf., 1600°C)	1,159	1,156	0,003	0,26	5,38	5,36	0,02
B2 (pura, 1700°C)	1,182	1,179	0,003	0,25	5,36	5,33	0,03
B6 (fraturada) (graf., 1700°C)	1,137	1,098	0,039	3,43	5,00	4,98	0,02
C2 (pura, 1800°C)	1,184	1,184	0,000	0,00	5,40	5,39	0,01
C6 (graf., 1800°C)	1,140	1,141	- 0,001*	- 0,09*	5,06	5,07	-0,01*
M1	2,933	2,931	0,002	0,07	8,94	8,93	0,01
M2	2,887	2,886	0,001	0,03	8,82	8,81	0,01

*Situações onde houve ganho de massa e de espessura.

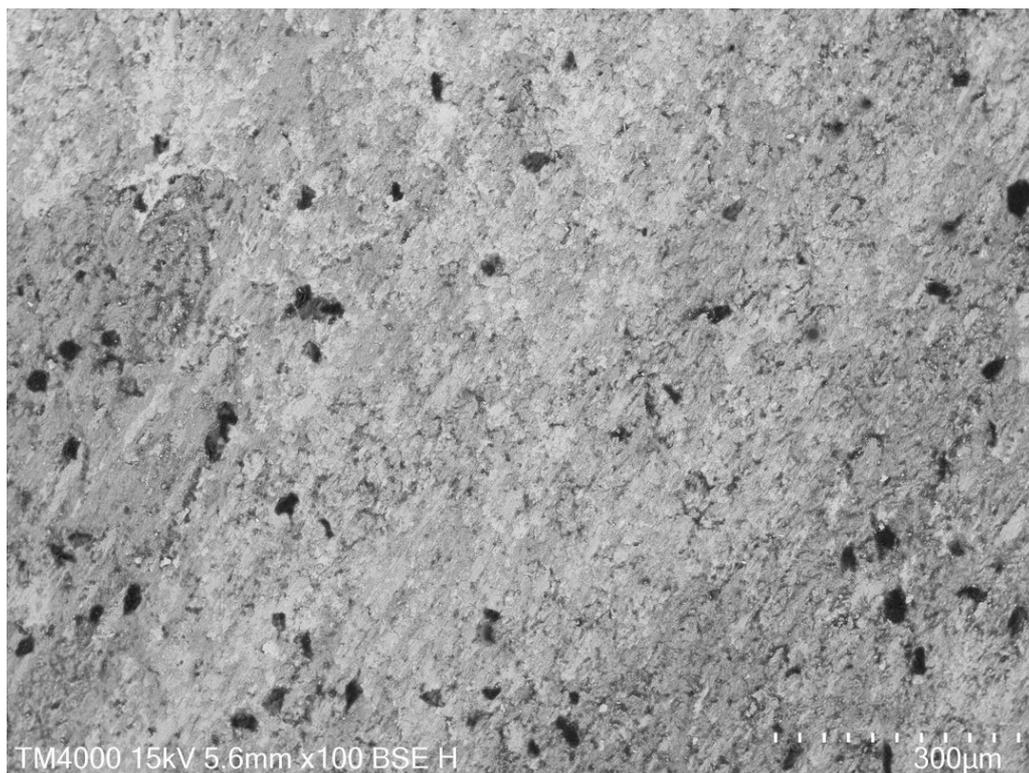


Figura 112: Morfologia da amostra B6 após ensaio de desgaste pino-sobre-disco, imagem MEV com magnificação de 1000x.

A morfologia da superfície nas Figuras 112 a 119, apresentam um aspecto de remoção de material por meio de deslocamento/descamação devido ao intenso desgaste abrasivo, característico de fratura frágil decorrente de elevada força de cisalhamento de partículas.

A amostra B6 sofreu uma fratura durante a realização do ensaio. Foi verificado que, durante o procedimento, houve um pequeno deslocamento angular do corpo-de-prova em relação ao disco, acarretando na ruptura do material durante o ensaio de desgaste. A Figura 113 ilustra a morfologia da superfície fraturada, capturada através de MEV, com magnificação de 350x onde é possível observar claramente, na região de ruptura, a presença de trincas e microtrincas, decorrentes de fratura frágil. Também é visível o aspecto de deslocamento ocorrido na superfície fraturada. Por sua vez, as demais amostras submetidas ao ensaio não sofreram nenhum tipo de ruptura. Montani (2024), utilizou a mesma técnica de MEV para verificar a morfologia da superfície, poros e trincas em superfície metálica revestida por aspersão térmica, e em seu substrato. Sabe-se que o processo de AT utilizado para a confecção do revestimento gera a presença de poros e de trincas (Montani, 2024; Campos, 2022).

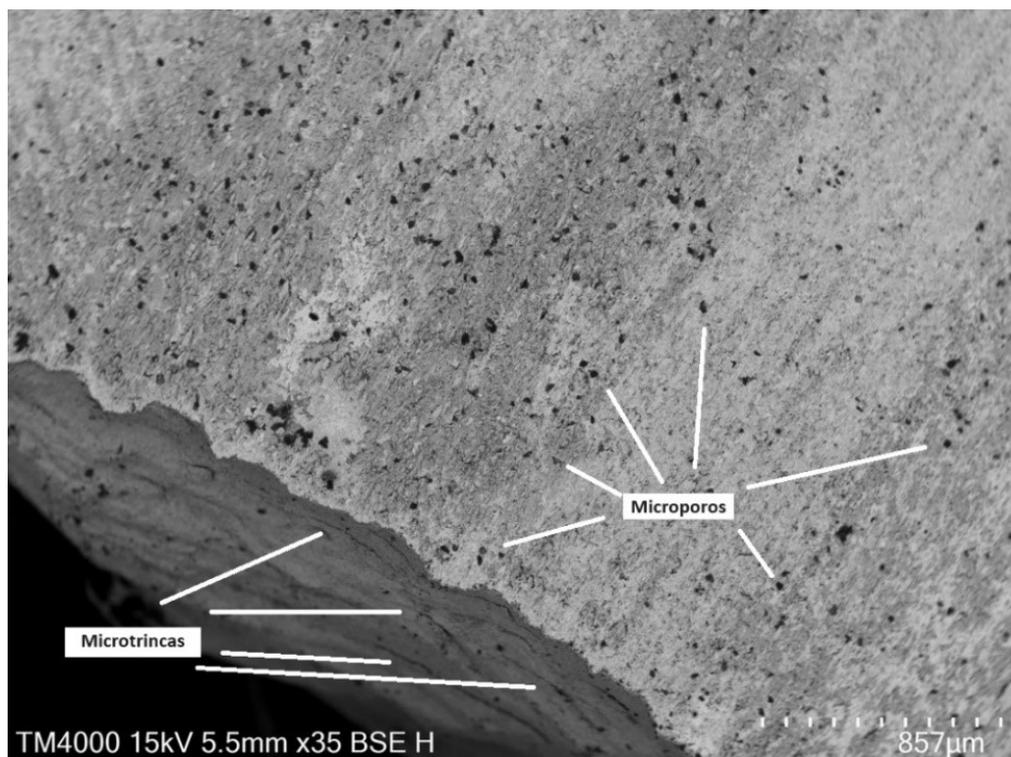


Figura 113: Imagem MEV da amostra B6, magnificação de 350x, após fratura frágil decorrente de deslocamento da amostra durante ensaio de desgaste pino-sobre-disco.

As imagens 114 a 119 ilustram as superfícies das amostras A6, B2, e C6 após ensaio de desgaste pino-sobre-disco, com magnificações de 1000x e 2000x.

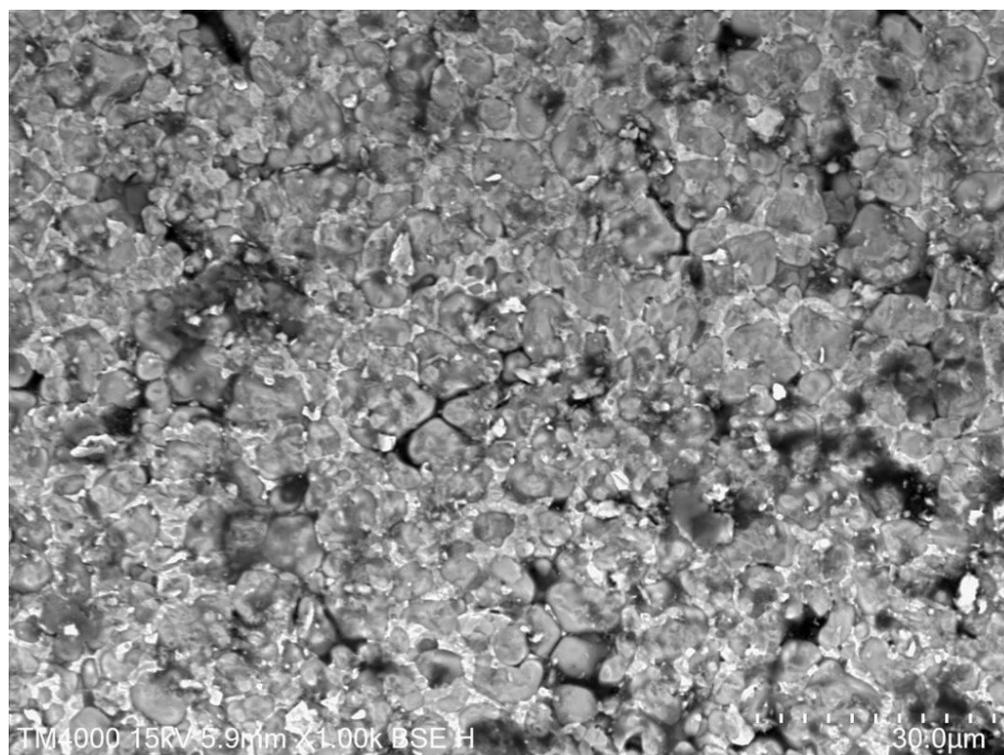


Figura 114: Imagem MEV da amostra A6. Morfologia da superfície com magnificação de 1000x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.

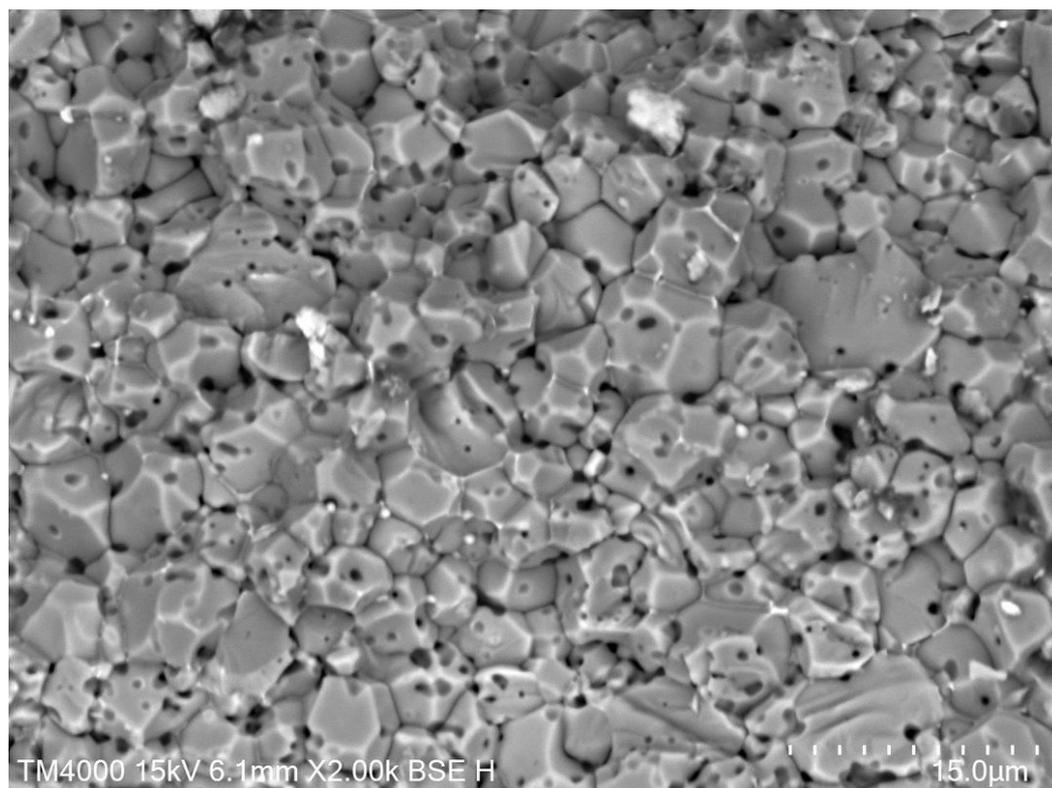


Figura 115: Imagem MEV da amostra A6. Morfologia da superfície com magnificação de 2000x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.

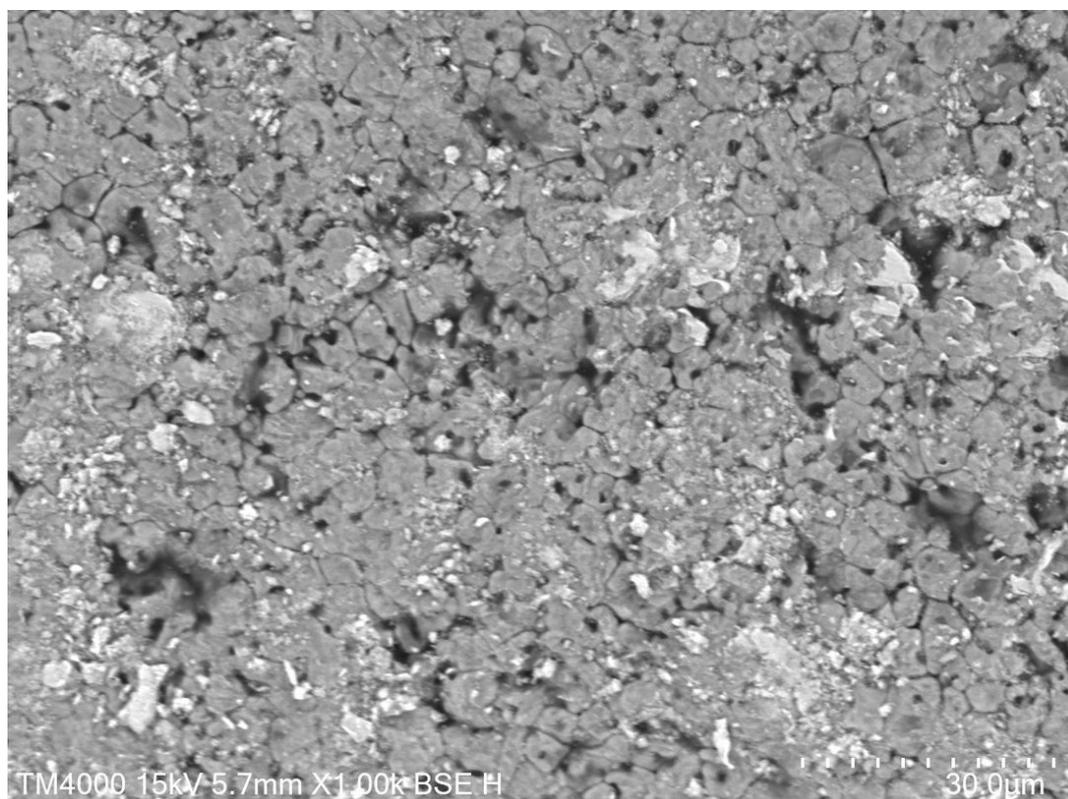


Figura 116: Imagem MEV da amostra B2. Morfologia da superfície com magnificação de 1000x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.

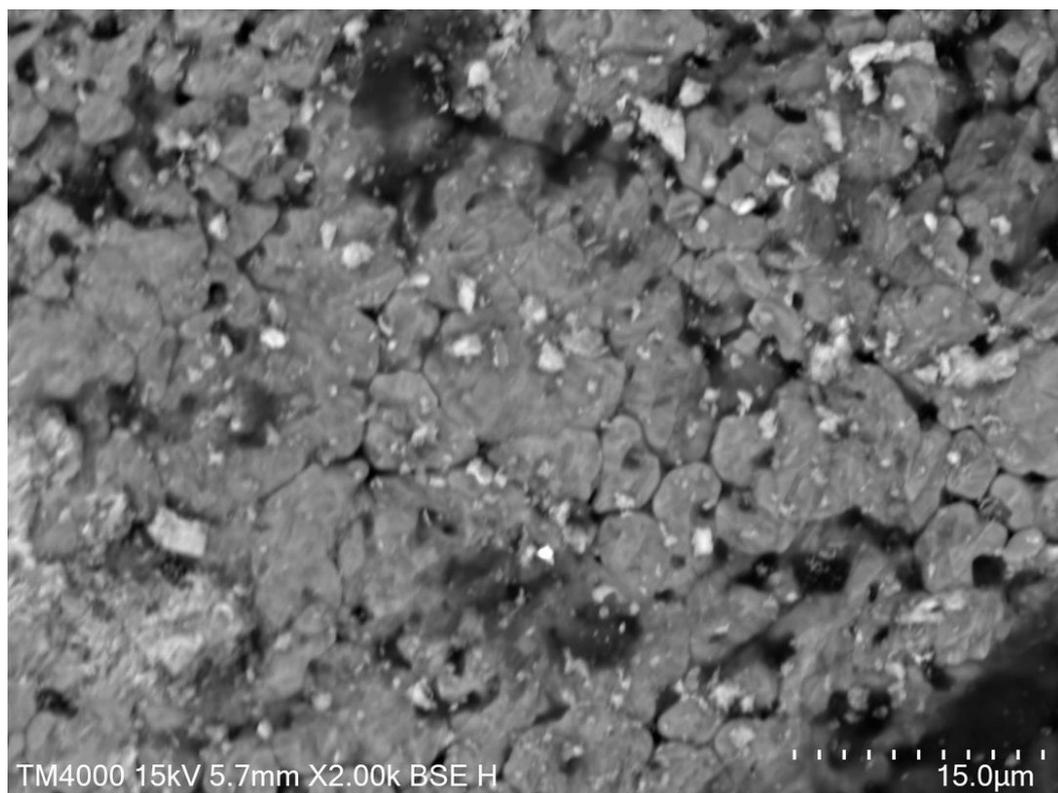


Figura 117: Imagem MEV da amostra B2. Morfologia da superfície com magnificação de 2000x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.

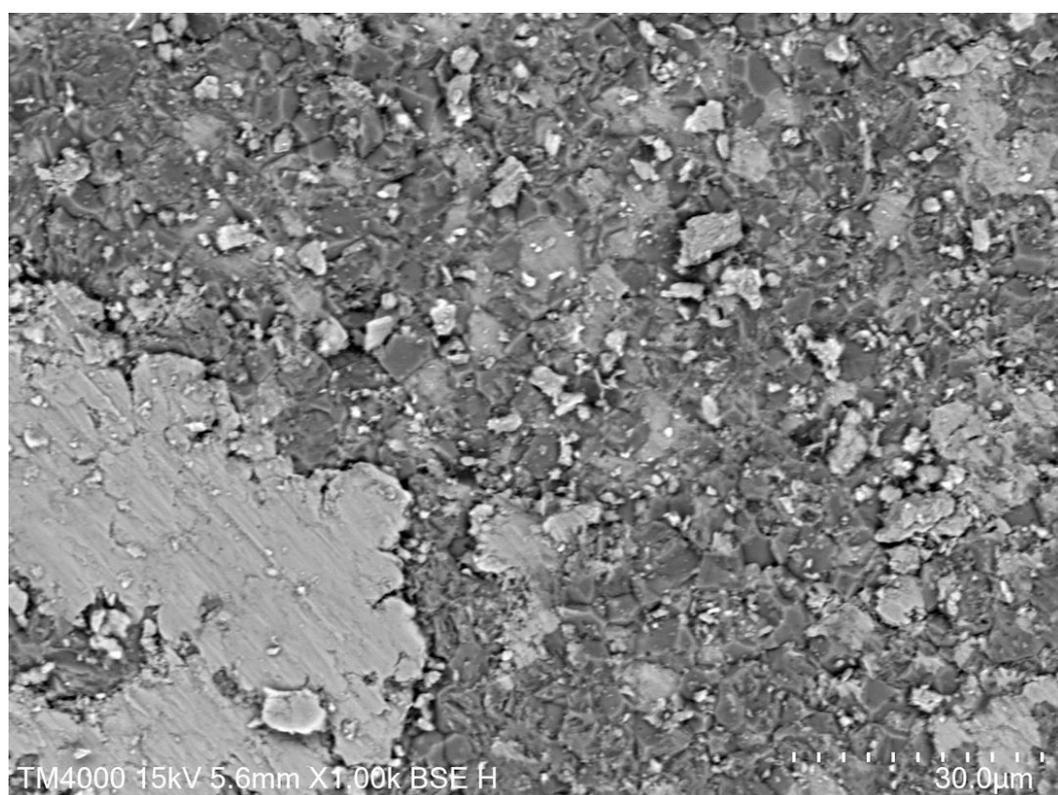


Figura 118: Imagem MEV da amostra C6. Morfologia da superfície com magnificação de 1000x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.

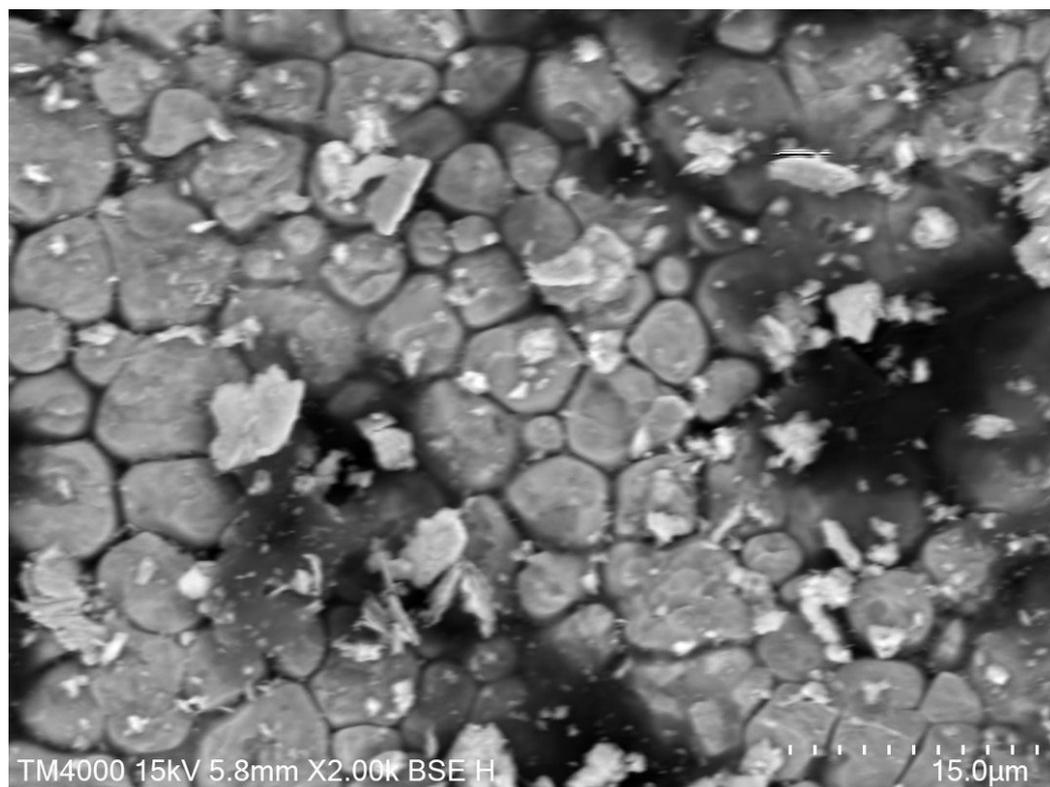


Figura 119: Imagem MEV da amostra C6. Morfologia da superfície com magnificação de 2000x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.

Cardinal et al, 2009 coletaram imagens de MEV (Figura 120) da superfície de fratura frágil de materiais baseados em TiCN, que apresentam aspecto semelhante ao observado nas Figuras 114 a 119, referentes às amostras A6, B2 e C6.

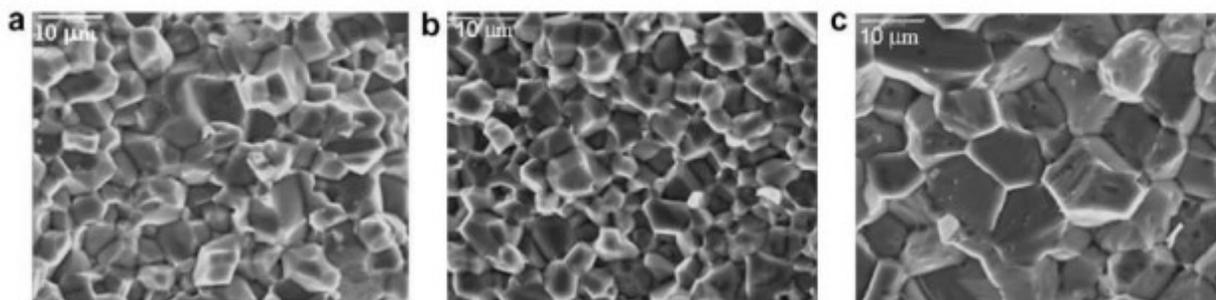


Figura 120: Imagens de MEV da superfície de fratura frágil de materiais baseados em TiCN a) $\text{TiC}_{0,3}\text{N}_{0,7}$ b) $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ e c) $\text{TiC}_{0,7}\text{N}_{0,3}$. Extraído e adaptado de Cardinal et al., 2009.

Por sua vez, Liu et al, 2017 sintetizaram TiCN puro utilizando o método SPS, trabalhando com temperaturas entre 1600 °C e 2200 °C. Observaram que densidades

relativas superiores a 90% foram obtidas a partir de 1750 °C. A Figura 121 apresenta micrografias que ilustram a morfologia de fratura das amostras sinterizadas nas temperaturas de 1600 °C e 1700 °C para o trabalho de Liu et al. (2017), obtidas após fratura frágil. As morfologias de fratura de Cardinal (2009) e de Liu (2017) não foram obtidas após ensaio de desgaste, apesar da semelhança com os resultados do ensaio pino-sobre-disco.

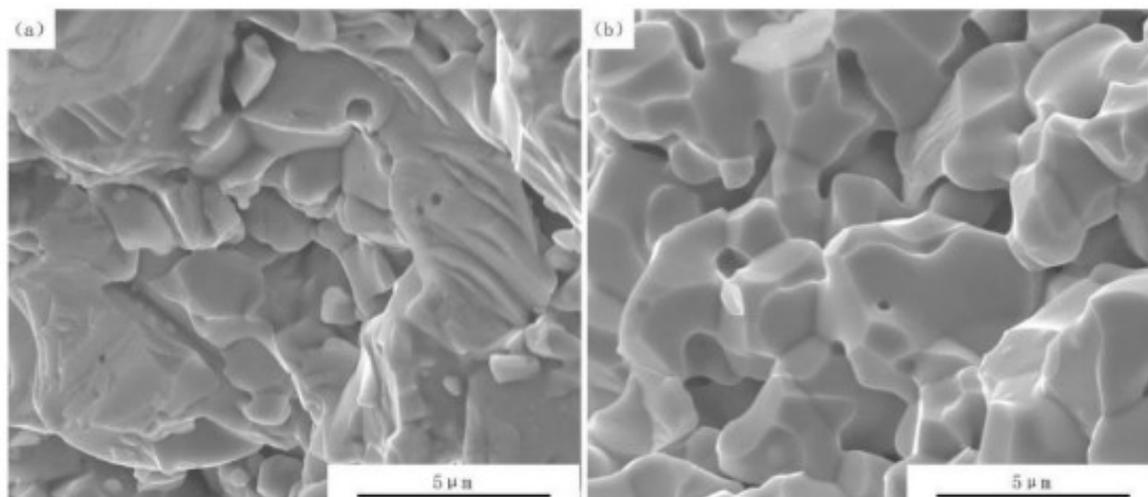


Figura 121: Imagens de MEV de morfologias de fratura em (a) 1600 °C e (b) 1700 °C (patamar isotérmico de 30 min, e pressão aplicada 50 Mpa). Extraído e adaptado de Liu et al., 2017.

As Figuras 122 a 125 representam imagens de MEV, com magnificações de 1000x e 2000x, das superfícies dos corpos-de-prova com revestimento metálico, com acabamento superficial conforme revestido.

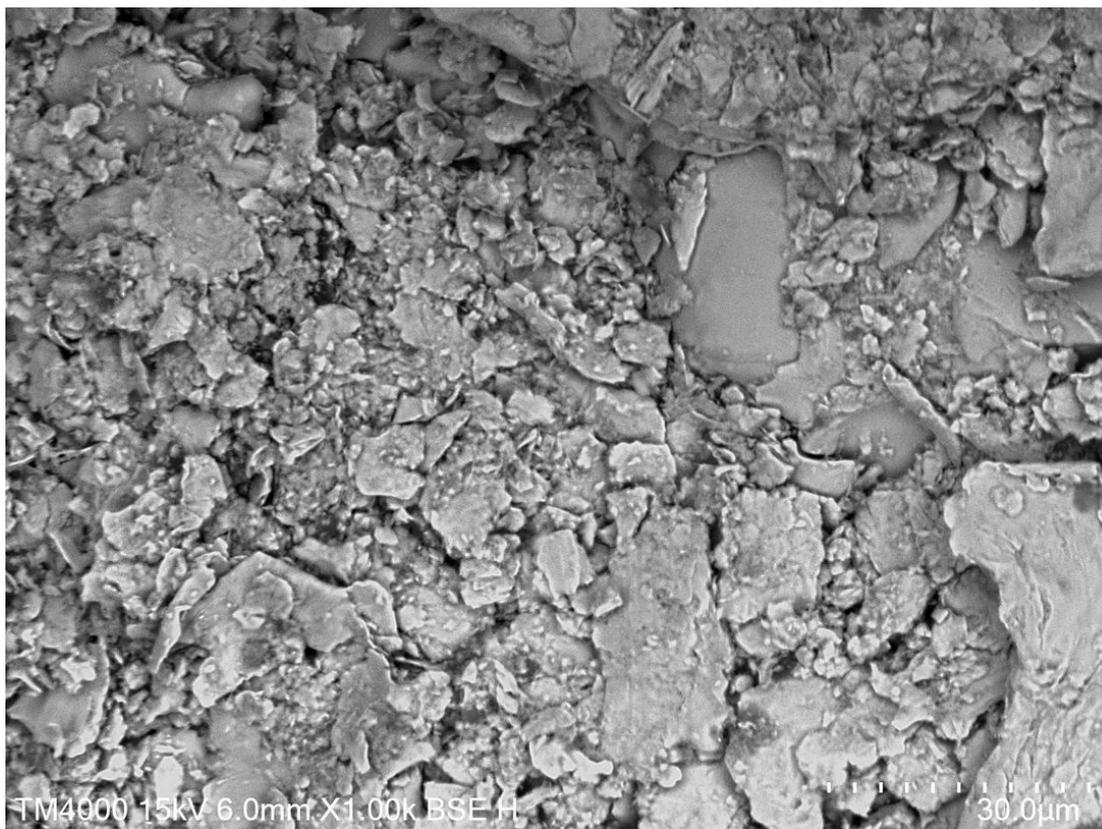


Figura 122: Imagem MEV da amostra metálica M1. Morfologia da superfície com magnificação de 1000x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.

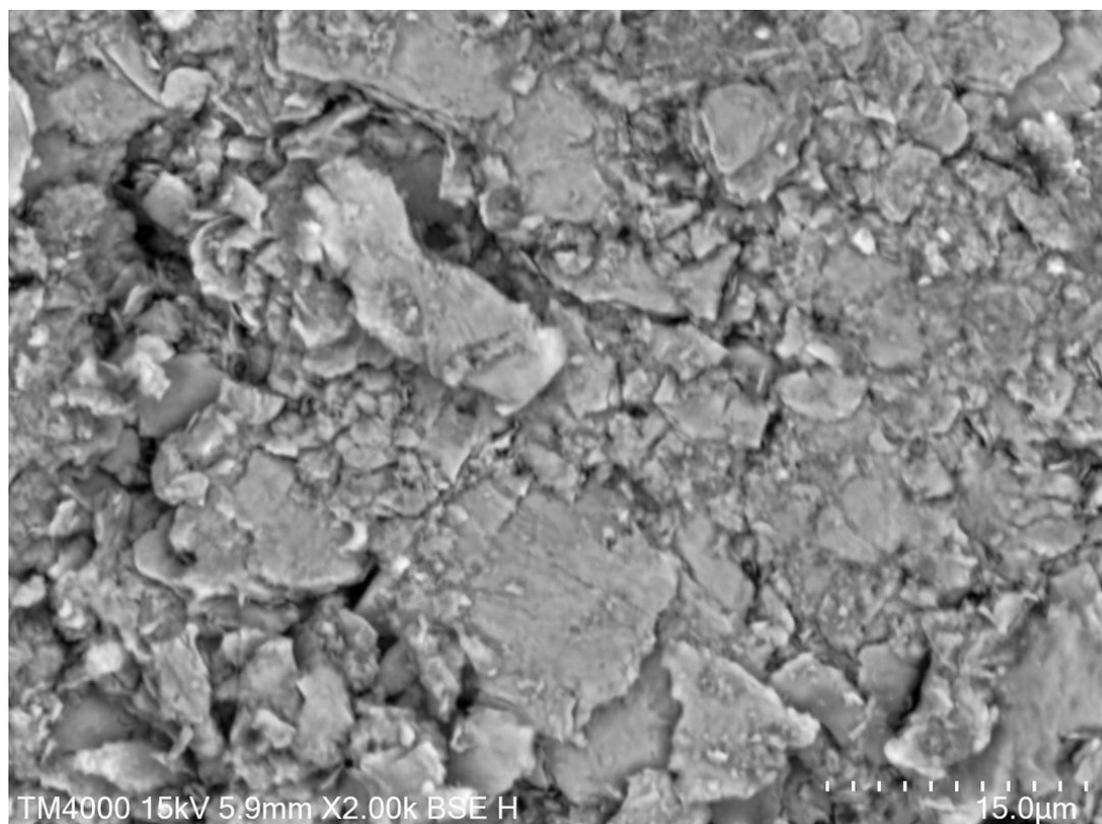


Figura 123: Imagem MEV da amostra metálica M1. Morfologia da superfície com magnificação de 2000x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.

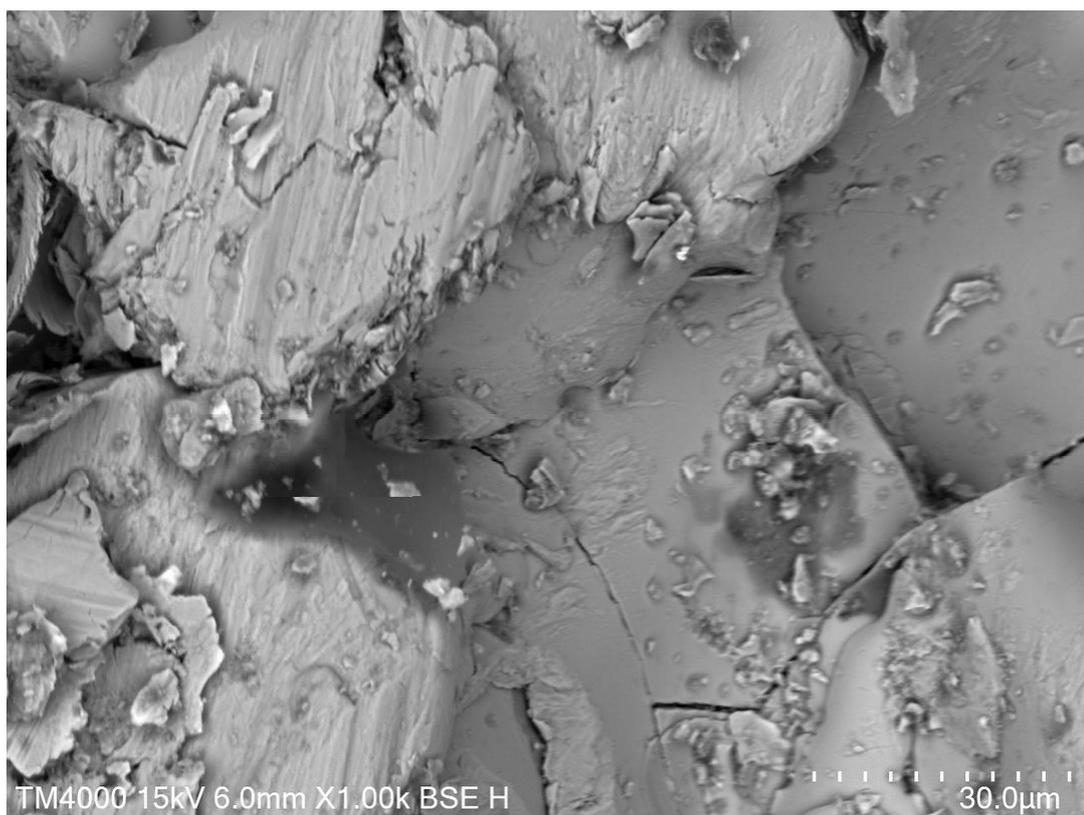


Figura 124: Imagem MEV da amostra metálica M2. Morfologia da superfície com magnificação de 1000x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.

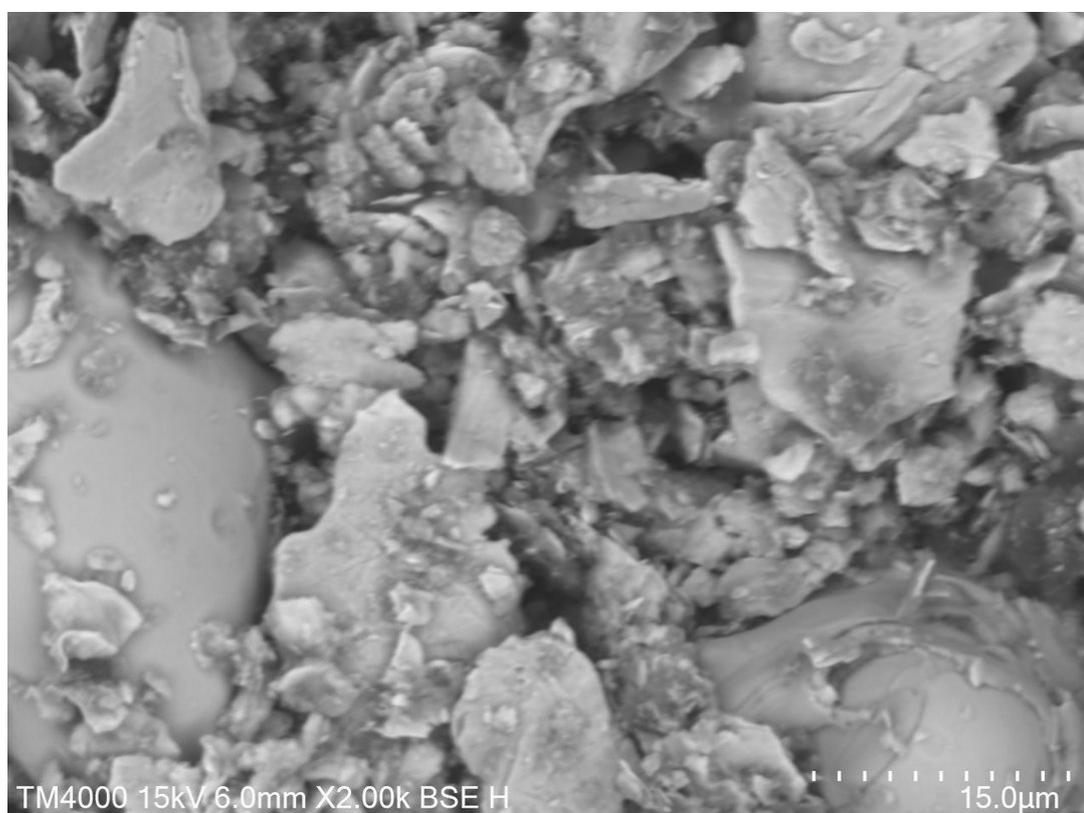


Figura 125: Imagem MEV da amostra metálica M2. Morfologia da superfície com magnificação de 2000x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.

Assim como no material compósito cerâmico, as amostras metálicas apresentam morfologia com um aspecto típico de remoção de material por meio de desgaste abrasivo. São observados aspectos semelhantes a deslocamento/descamação devido ao intenso desgaste, além da presença de poros, assim como foram observados nas Figuras 104 e 105. Montani (2024), utilizou o MEV para analisar a morfologia de superfície de revestimento metálico de liga Fe-Cr depositado por aspensão térmica (Figura 126).

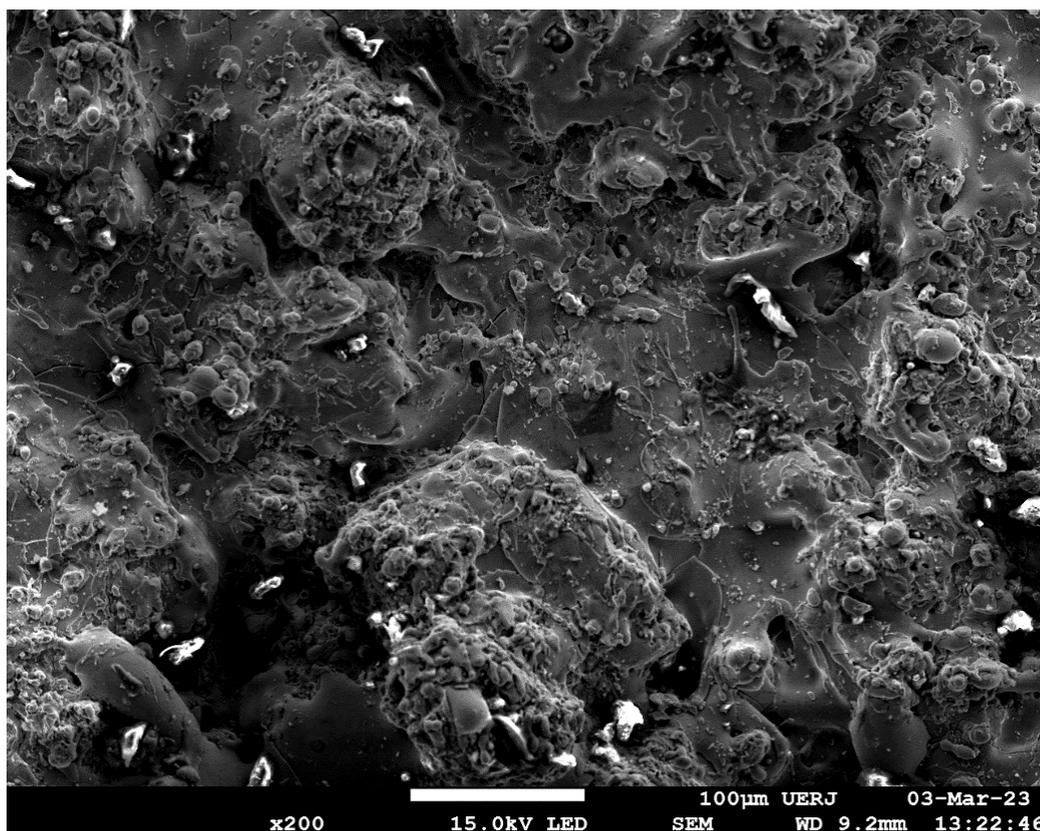


Figura 126: Imagem MEV da morfologia de superfície de revestimento metálico Fe-Cr (Extraído de Montani e Silva, 2024).

As Figuras 127 a 142 mostram as imagens de microscopia ótica, obtidas em microscópio tipo estereoscópio, dos corpos-de-prova submetidos ao ensaio de desgaste pino-sobre-disco, coletadas por meio de microscópio do tipo estereoscópio. Como discutido anteriormente, a amostra B6 sofreu uma fratura durante a realização do ensaio. Foi verificado que, durante o procedimento, houve um pequeno deslocamento angular do corpo-de-prova em relação ao disco, acarretando na ruptura do material durante o ensaio de desgaste. As Figuras 133 e 134 ilustram a vista lateral do corpo-de-prova, onde é observada superfície fraturada por meio de deslocamento. As imagens de microscopia ótica apenas corroboraram com os resultados anteriores de MEV.

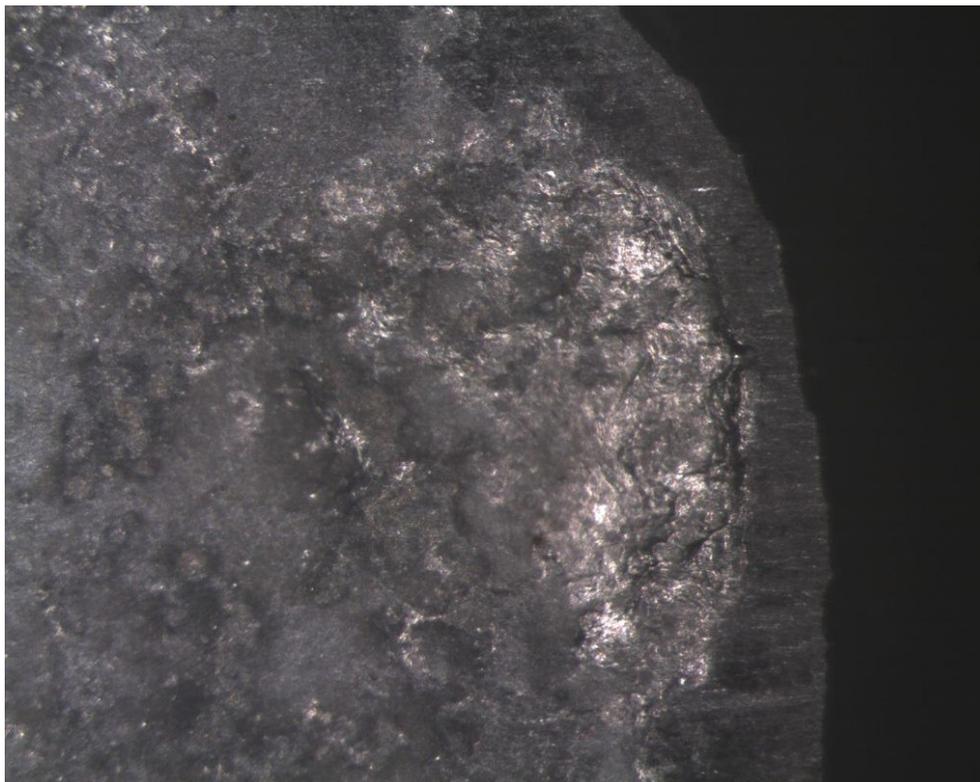


Figura 127: Imagem MO da amostra A2. Morfologia da superfície com magnificação de 4x, após ensaio de desgaste pino--sobre-disco.

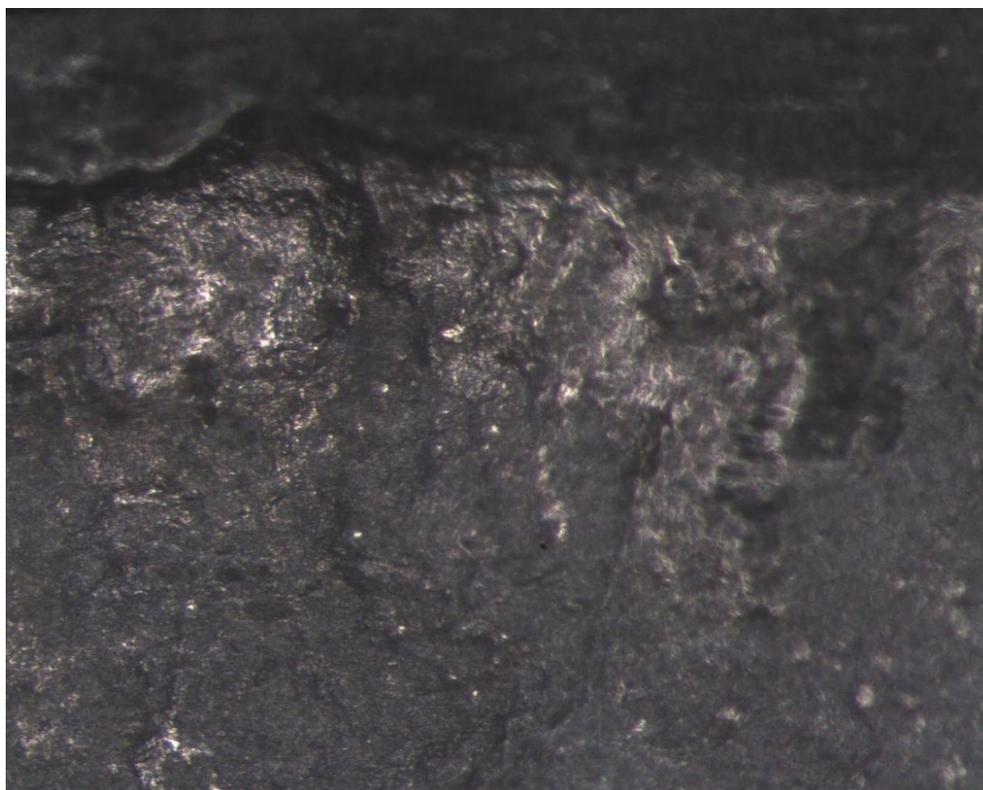


Figura 128: Imagem MO da amostra A2, magnificação de 10x, após ensaio de desgaste pino--sobre-disco.

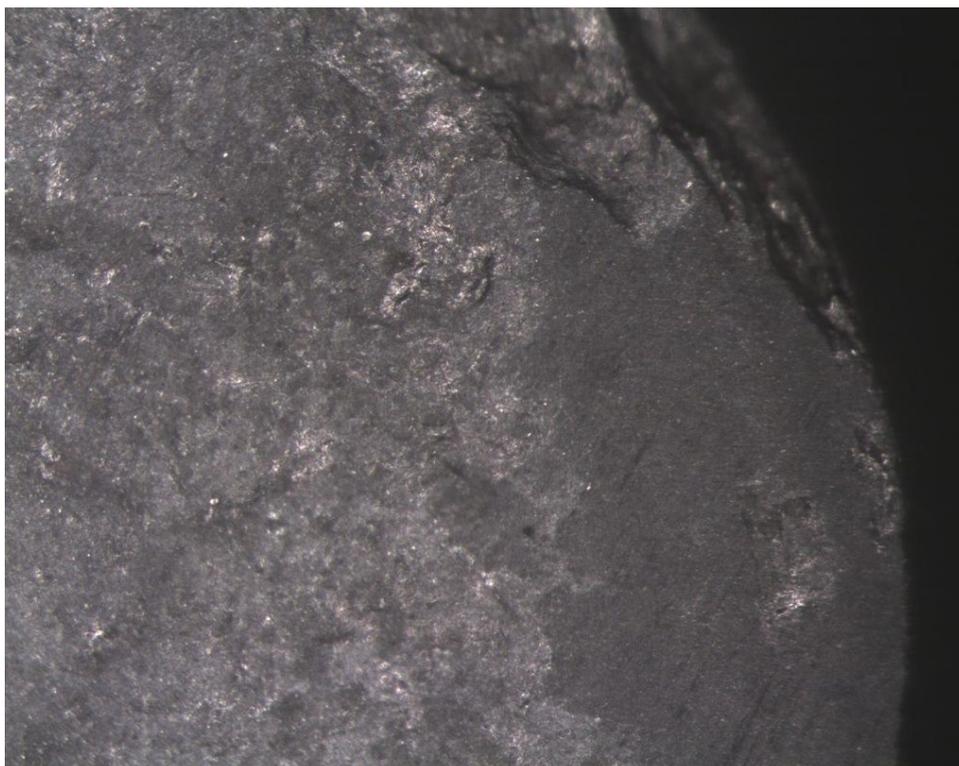


Figura 129: Imagem MO da amostra A6, magnificação de 4x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.

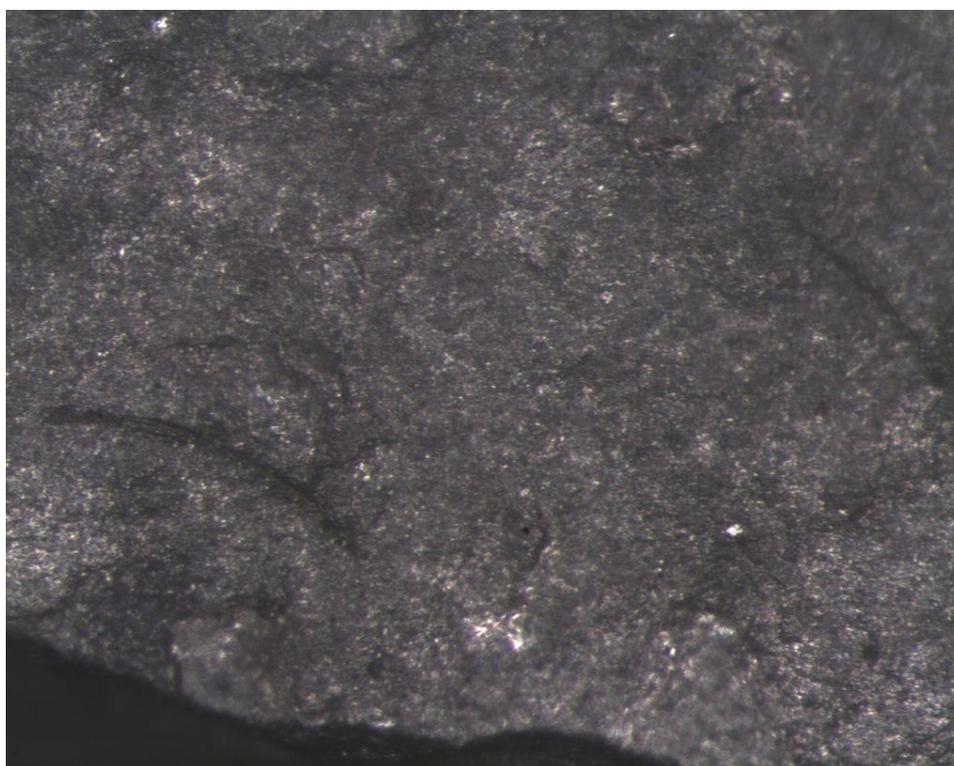


Figura 130: Imagem MO da amostra A6, magnificação de 10x, após ensaio de desgaste pino--sobre-disco.



Figura 131: Imagem MO da amostra B2, magnificação de 4x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.



Figura 132: Imagem MO da amostra B2, magnificação de 10x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.



Figura 133: Imagem MO da amostra B6, em vista lateral da superfície fraturada durante ensaio de desgaste pino-sobre-disco, com magnificação de 1,25x.

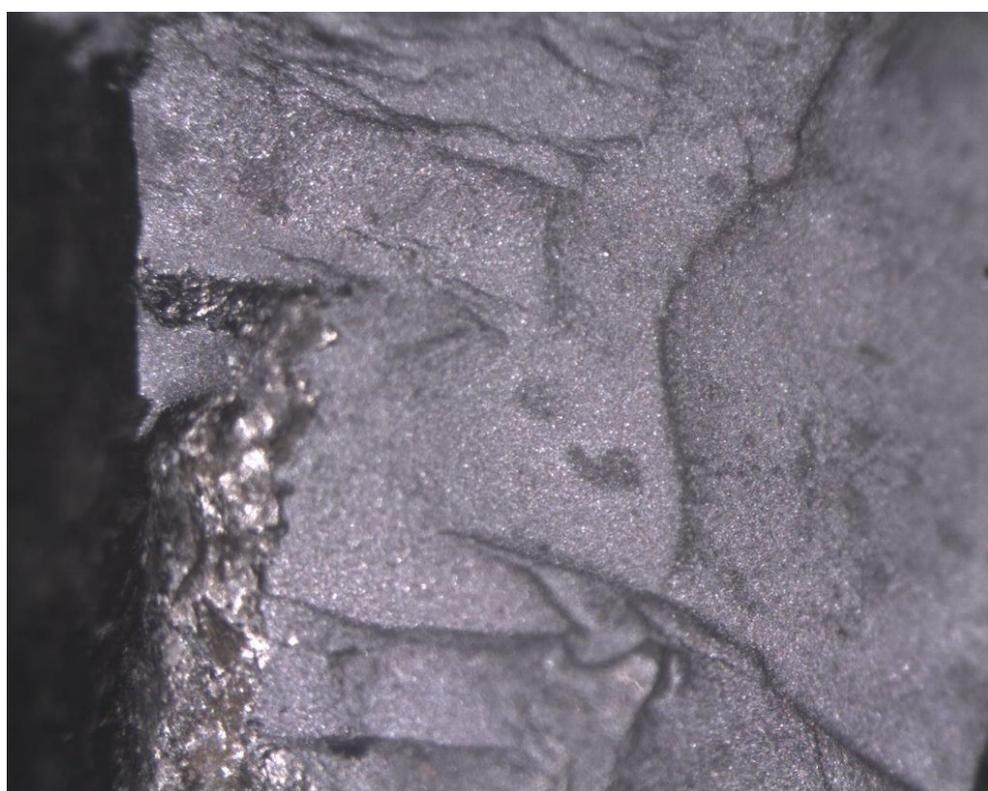


Figura 134: Imagem MO da amostra B6, em vista lateral da superfície fraturada durante ensaio de desgaste pino-sobre-disco, com magnificação de aumento de 2,5x.

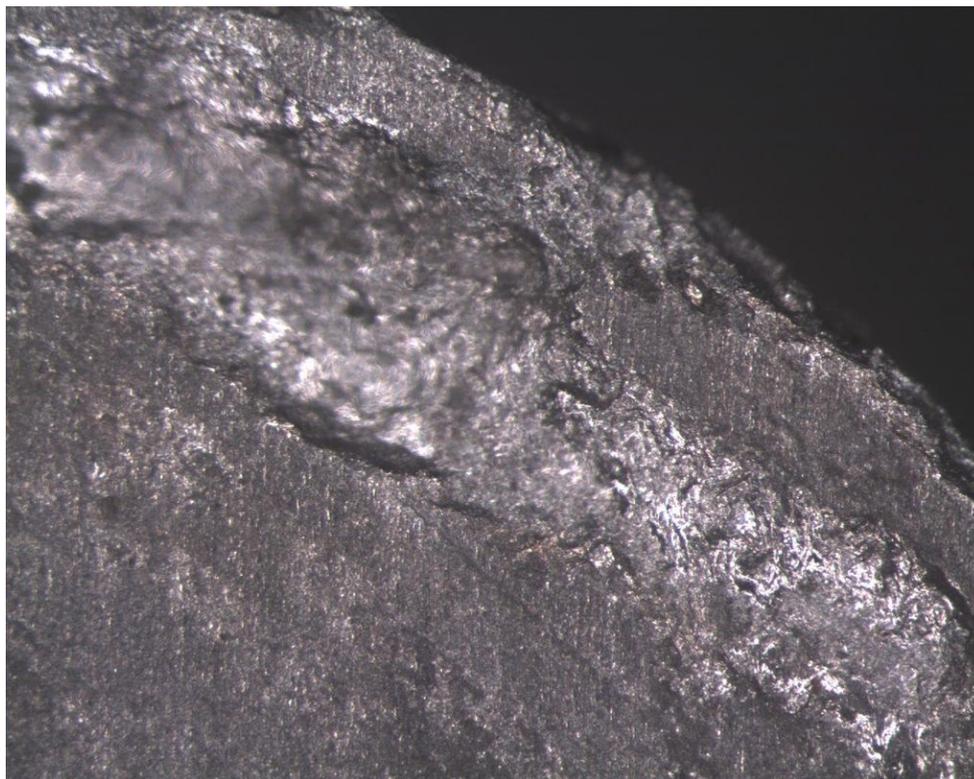


Figura 135: Imagem MO da amostra B6. Morfologia da superfície de desgaste, com magnificação de 6,3x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.



Figura 136: Imagem MO da amostra C2. Morfologia da superfície de desgaste, com magnificação de 4x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.

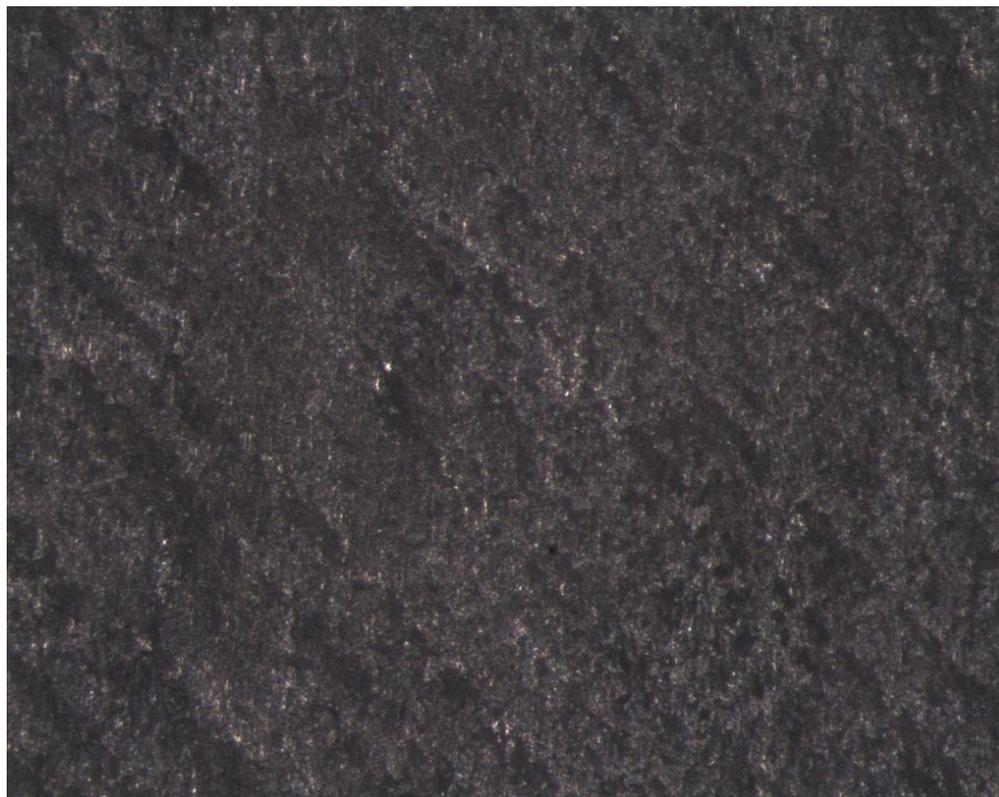


Figura 137: Imagem MO da amostra C2. Morfologia da superfície de desgaste, com magnificação de 10x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.



Figura 138: Imagem MO da amostra C6. Morfologia da superfície de desgaste, com magnificação de 4x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.

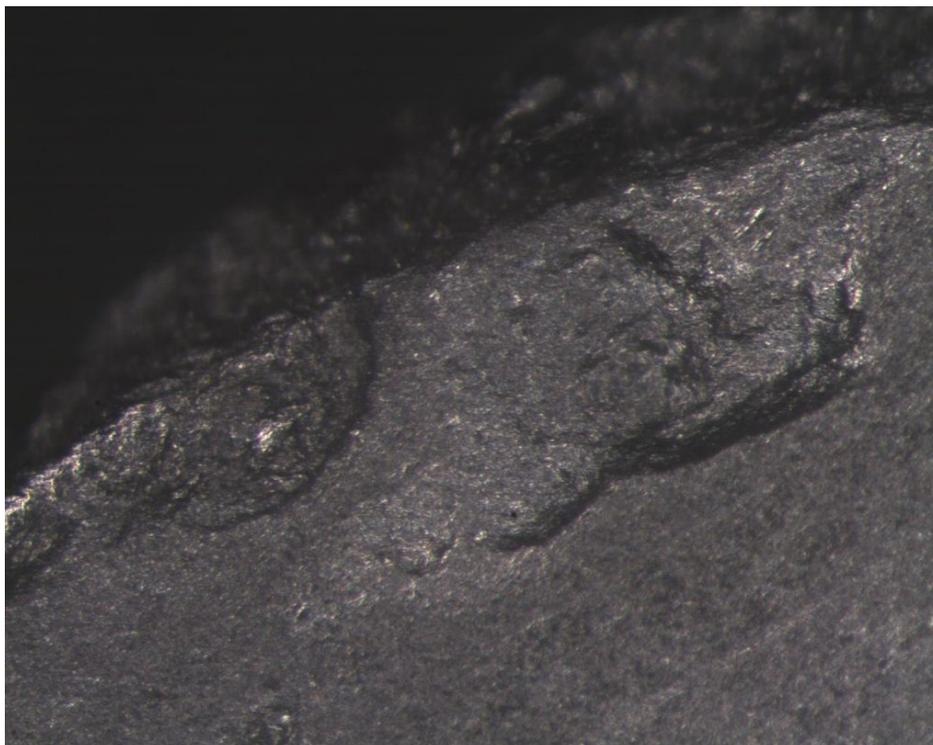


Figura 139: Imagem MO da amostra C6. Morfologia da superfície de desgaste, com magnificação de 10x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.

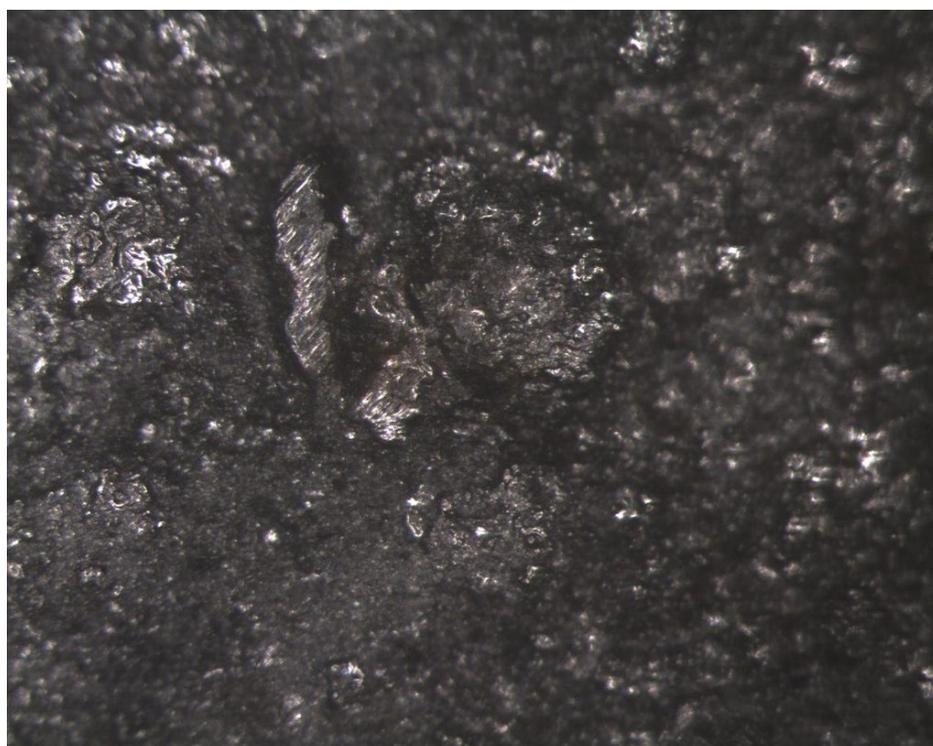


Figura 140: Imagem MO da amostra metálica M1. Morfologia da superfície de desgaste, com magnificação de 4x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.

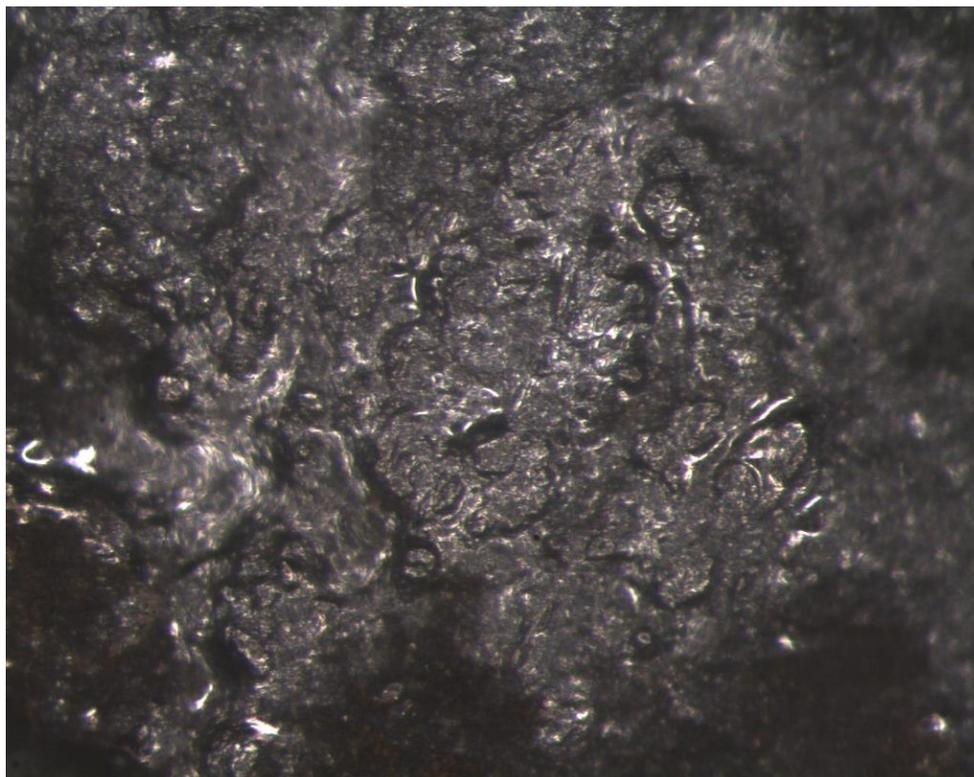


Figura 141: Imagem MO da amostra metálica M1. Morfologia da superfície de desgaste, com magnificação de 10x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.

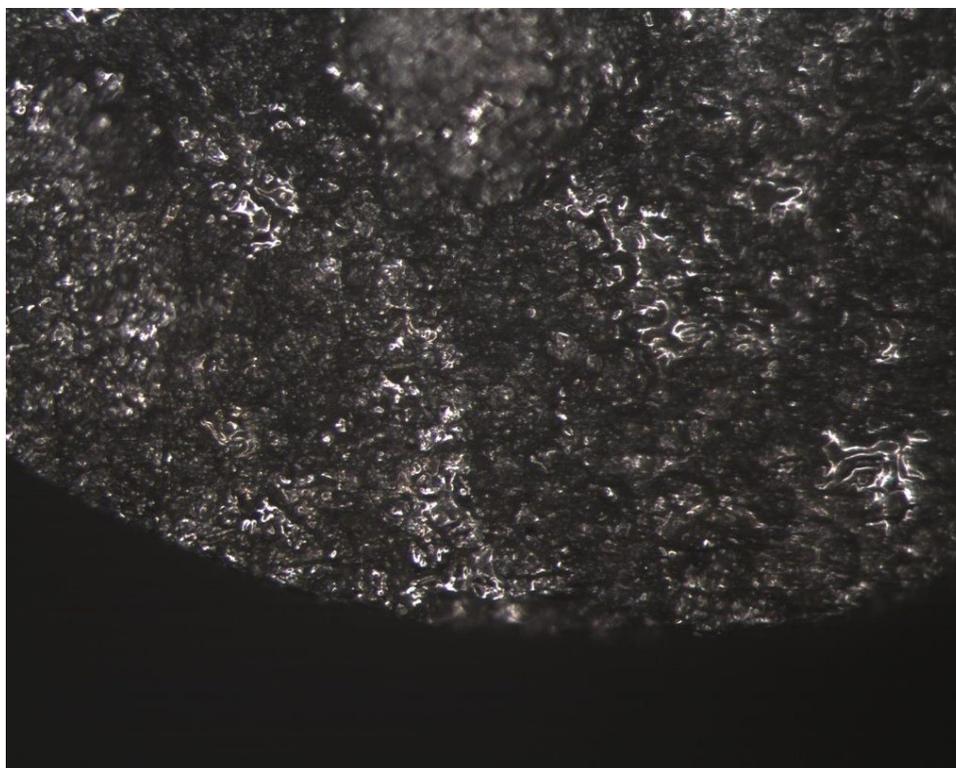


Figura 142: Imagem MO da amostra metálica M2. Morfologia da superfície de desgaste, com magnificação de 4x, após ensaio de desgaste pino-sobre-disco.

Na análise das Figuras 136 a 139, referentes às amostras C2 e C6, é verificado que o desgaste foi menos severo. É observada uma menor presença de trincas e microfraturas se comparado às imagens 127 a 135, das amostras A2, A6, B2 e B6. Isto ocorre em razão da maior densificação destes corpos-de-prova e maior dureza, que resultaram em uma maior resistência ao desgaste, sem perda de material, como mostrado na Tabela 18. O mesmo comportamento é observado na imagem 142, referente à amostra metálica M2, que apresentou resistência ao desgaste quase igual às amostras do grupo C. Montani (2024), utilizou as técnicas de MO e MEV para analisar a morfologia de superfície de revestimento metálico à base de Fe-Cr.

A superfície relativamente áspera e o elevado coeficiente de atrito promovem maior força de cisalhamento nas partículas. Além disso, a baixa resistência e tenacidade do material não são suficientes para conter eficazmente a formação de trincas e o deslocamento de partículas, resultando em um desgaste abrasivo significativo. Diante disto, as amostras do grupo C apresentam comportamento ao desgaste ligeiramente melhor que o apresentado pelas amostras de revestimento metálico.

4. CONCLUSÃO

Este trabalho estudou um material compósito cerâmico para ser utilizado como revestimento de elevada dureza, em alternativa aos revestimentos metálicos já existentes na engenharia. O Carbonitreto de Titânio (TiCN) foi escolhido para o desenvolvimento da pesquisa e caracterizado em sua forma pura e também com adição de 0,5% de nanopartículas de grafeno, após sinterização em três diferentes temperaturas (1600°C, 1700°C e 1800°C). Por sua vez, o revestimento metálico já existente e escolhido para análise comparativa foi uma liga de Fe–Cr–B–Mn, depositada por meio de aspersão térmica em um substrato metálico. Ambos os materiais foram, então, submetidos ao ensaio de desgaste Pino-Sobre-Disco e analisados via MEV e MO. Foram mensurados os desgastes de ambos, por meio análise de perda de espessura e também perda de massa, após o desgaste abrasivo.

O TiCN sinterizado na temperatura mais elevada, de 1800°C, apresentou o melhor desempenho no ensaio de desgaste dentre todos os corpos-de-prova testados, de ambos os materiais. Tanto em sua versão pura quanto com adição de grafeno, ele não apresentou qualquer perda de massa e de espessura. Atribui-se este comportamento às amostras terem apresentado menor porosidade percentual e maior dureza dentre as amostras de material compósito cerâmico. A menor porosidade foi obtida nesta condição devido ao fato de que temperaturas mais elevadas de sinterização promovem uma densificação vigorosa do material. O desempenho do TiCN foi discretamente superior ao do revestimento metálico que, por sua vez, apresentou uma mínima perda de espessura e de massa, a menor dentre todas as amostras que sofreram este tipo de prejuízo, de ambos os materiais analisados.

As análises EDS e DRX corroboraram a composição química do TiCN, cedido pelo Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV) da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF). As imagens de MO e MEV mostraram que a porosidade do TiCN apresentava diminuição de acordo com o aumento da temperatura de sinterização em todos os grupos de amostras puras, enquanto que a adição de nanopartículas de grafeno apresentou benefícios na densificação somente no conjunto de corpos-de-prova sinterizados a partir de 1800°C. A análise de microdureza mostrou que este TiCN sinterizado à temperatura de 1800°C apresentou maior dureza, de 2100 HV, em decorrência da maior densificação e menor porosidade. A presença de poros neste grupo de amostras foi de 6,65% para a amostra pura, e 3,90% para aquela com adição de grafeno. Ambos os valores são inferiores à porosidade apresentada pelo revestimento metálico Fe–Cr–B–Mn obtido por AT, de 14,9%. Este revestimento apresentou também microdureza de 754 HV, inferior às amostras A1, B1 e C1 do TiCN.

Sendo assim, foi concluído que o Carbonitreto de Titânio (TiCN), quando sinterizado a, pelo menos, 1800°C, com ou sem adição de nanopartículas de grafeno, é uma alternativa tecnicamente adequada para aplicação em revestimentos de elevada dureza, em comparação ao revestimento metálico de liga Fe–Cr-B-Mn obtido por AT.

5. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como forma de enriquecer e complementar os resultados desta pesquisa, é sugerido que o revestimento compósito cerâmico seja depositado em um substrato por meio da mesma técnica de aspersão térmica utilizada no revestimento metálico. Recomenda-se também que, após a aspersão, ele seja submetido aos ensaios de erosão e de rugosidade a fim de elevar a análise comparativa entre os dois materiais.

Além disso, é sugerido que sejam testados novos corpos-de-prova de TiCN, desta vez sinterizados a temperaturas superiores à de 1800°C, a fim de se analisar se haverá degradação das nanopartículas de grafeno, e se a porosidade chegará a níveis próximos de zero, com uma total densificação do material. Deve ser verificado também se a dureza apresentará valores ainda mais elevados. Da mesma forma, é sugerido o estudo de amostras de TiCN com adições inferiores de nanopartículas de grafeno, da ordem de 0,1 e 0,25%, a fim de se analisar se a densificação otimizada ocorrerá a temperaturas de sinterização menos elevadas.

A revelação da microestrutura de cerâmicas avançadas de elevada dureza também surge como sugestão para futuras pesquisas, bem como a aplicação da técnica de processamento digital de imagens (PDI) para quantificação da porosidade de outros materiais com suspeitas de elevados percentuais porosos em seus volumes. A utilização de outros *softwares* de PDI para processamento digital das mesmas imagens utilizadas neste estudo, para comparação dos resultados, também é sugerida.

É recomendado que seja observada a possível tendência de combinação do Titânio e o do Tungstênio com o grafeno, em elevadas temperaturas, e verificar, por meio de DRX, se houve formação de carboneto de tungstênio e carboneto de titânio.

REFERÊNCIAS

- Abd M., Muhamad Hafiz et al. Thermal arc spray overview. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, 2013. p. 012028.
- Adnyana, D.N. Case Study on Fireside Erosion of Platen Superheater Boiler Tubes of a Coal-Fired Power Plant. *J Fail. Anal. and Preven.* **22**, 1578–1589, 2022. <https://doi.org/10.1007/s11668-022-01450-5>
- Advanced Materials Research Vol. 95, Scientific.Net, (n.d.). (n.d.). <https://www.scientific.net/AMR.95> (accessed February 8, 2021).
- Ajikumar, P. K. et al. Synthesis, characterization and evaluation of titanium carbonitride surface layers with varying concentrations of carbon and nitrogen. *Ceramics International*, v. 38, n. 3, p. 2253–2259, 2012.
- Akinribide, O. J. et al. Sintering of binderless TiN and TiCN-based cermet for toughness applications: Processing techniques and mechanical properties: A review. *Ceramics International*, v. 45, n. 17, p. 21077–21090, 2019.
- Ali, A.; Santos, RM Técnicas de Difração de Raios X para Caracterização Mineral: Uma Revisão para Engenheiros dos Fundamentos, Aplicações e Direções de Pesquisa. *Minerals* **2022**, 12, 205. <https://doi.org/10.3390/min12020205>
- Amin, S. et al. A review on thermal spray coating processes. **transfer**, v. 2, n. 4, p. 556-563, 2016.
- Archard, J. F. & HIRST, W. The Wear of Metals Under Unlubricated Conditions. *Proc. Roy. Soc., London*, v. 236, p. 397-410, 1956. DOI: <https://doi.org/10.1098/rspa.1956.0144>
- Artuzo, G. C. Determinação do Coeficiente de Atrito nos Ensaios de Abrasão por Esfera Rotativa. Dissertação de mestrado, Rede temática em Engenharia de Materiais, UFOP, Ouro Preto, 96p, 2014.
- Askeland, D. R.; FULAY, P. P.; AND WRIGHT, W. J. The Science and Engineering of Materials. CENGAGE Learning, USA, 6 ed., 921 p, Stamford USA, 2010.
- ASTM – G40 - “Standard Terminology Relating to Wear and Erosion,” G 40, Annual Book of ASTM Standards, ASTM, 2015.

ASTM International (2004) ASTM G76 - 04: método de teste padrão para conduzir testes de erosão por impacto de partículas sólidas usando jatos de gás. ASTM International. <https://doi.org/10.1520/G0076-04>

Atlas de energia elétrica do Brasil. Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL. 3. ed. – Brasília: Aneel, 2008.

Awotunde, M. A. et al. Influence of sintering methods on the mechanical properties of aluminium nanocomposites reinforced with carbonaceous compounds: A review. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 8, n. 2, p. 2432–2449, 2019.

AWS, Thermal Spray: practice, theory, and application. Miami, American Welding Society, EUA, 1985, 184 p

B. Venkatesh, K. Sriker, e V. S. V. Prabhakar, “Wear Characteristics of Hardfacing Alloys: State-of-the-art”, *Procedia Mater. Sci.*, vol. 10, no Cnt 2014, p. 527–532, 2015.

Baig K, S., & Yousaf, M. (2017). Coal Fired Power Plants: Emission Problems and Controlling Techniques. *Journal of Earth Science & Climatic Change*, 08(07). doi:10.4172/2157-7617.1000404

Belém, M. J. X; Lima, C. R. C; Kuhl, A; Camargo, F. (2020). Avaliação da resistência ao desgaste erosivo e abrasivo de revestimentos WC 12Co aplicados por aspersão térmica HVOF. *Rio de Janeiro*, v. 25, n. 1. Abril.

Bernedt, C. C., Brindley, W., Goland, A. N. , Herman, H. , Houck, D. L. , Jones, K. , Miller, R. A. , Neiser, R. , Riggs, W. Sampath, S. , Smith, M. , Spasse, P. Current Problems in Plasma Spray Processing. *Journal of Thermal Spray Technology*, v.1, n.4, p.341-356, December, 1992.

Bertagnolli, M., Marchese, M., Jacucci, G., Modeling of particles impacting on a rigid substrate under plasma spraying conditions. *Journal of Thermal Spray Technology*, v.4, n.1, p.41-49, March, 1995.

Boulos, M. I. , Fauchais, P. , Vardelle, A. , Pfender, E. Plasma spraying: theory and applications. World Scientific Publishing, 1993. Cap. 1: Fundamentals of plasma particle momentum and heat transfer, p.3-57.

Buckley, T; Shah, K. India's electricity sector transformation: momentum is building; peak coal in sight. **Institute for Energy Economics and Financial Analysis–IEEFA**

(http://ieefa.org/wp-content/uploads/2017/11/India-Electricity-Sector-Transformation_Nov-2017-3.pdf), 2017.

Callister JR, W. D. *Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução*. 5 ed. LTC, 2002.

Cardinal, S. et al. Microstructure and mechanical properties of TiC-TiN based cermets for tools application. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 27, n. 3, p. 521–527, 2009.

Carter, C. B.; Norton, M. G. *Ceramic Materials: Science and Engineering*. Springer, 2007.

Castro Neto, A. H. et al. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, v. 81, n. 1, p. 109–162, 2009.

Chen, L.; Jiang, Z. First-principles study on a new type of quaternary carbonitride VWCN with outstanding mechanical properties. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 92, n. May, p. 105319, 2020.

Chen, W. et al. Advances in graphene reinforced metal matrix nanocomposites: Mechanisms, processing, modelling, properties and applications. *Nami Jishu yu Jingmi Gongcheng/Nanotechnology and Precision Engineering*, v. 3, n. 4, p. 189–210, 2020.

Cheng, J., Zhao, S., Liu, D., Feng, Y., & Liang, X. (2017). Microstructure and fracture toughness of the FePSiB-based amorphous/nanocrystalline coatings. *Materials Science and Engineering: A*, 696, 341–347.

Cheng, Y. H. et al. Influence of the C content on the mechanical and tribological properties of the TiCN coatings deposited by LAFAD technique. *Surface and Coatings Technology*, v. 205, n. 16, p. 4024–4029, 2011.

Cui, E. et al. Cutting performance, failure mechanisms and tribological properties of GNPs reinforced Al₂O₃/Ti(C,N) ceramic tool in high speed turning of Inconel 718. *Ceramics International*, v. 46, n. 11, p. 18859–18867, 2020.

Cunha, Cecílio Alvares da, Correa, Olandir Vercino, Sayeg, Isaac Jamil, & Ramanathan, Lalgudi Venkataraman. (2017). High Temperature Erosion-oxidation Resistance of Thermally Sprayed Nanostructured Cr₃C₂-25(Ni-20Cr) Coatings. *Materials Research*, 20(4), 994-1002. Epub May 25.

Devasenapathi, A, Ang, C.B., Yu, S.C.M., Ng, H.W., Role of particles injection velocity on coating microstructure of plasma sprayed alumina – validation of process chart. *Surface and Coating Technology*, v. 139, p. 44-54, 2001.

DIN. DIN 50320. Wear; Terms, Systematic Analysis of Wear Processes, Classification of Wear Phenomena. English, International Classification for Standards, 8p, Alemannic, 1979.

El Azhari, I. et al. Contact damage investigation of CVD carbonitride hard coatings deposited on cemented carbides. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v. 86, 2020.

Empresa de Pesquisa Energética (Brasil) – EPE. Balanço Energético Nacional 2019: Ano base 2018. Rio de Janeiro: EPE, 2019.

Erickson, L. C., Westegard, R., Wiklum, U., Axén, N., Hawthorne, H. M., Hogmark, S., Cohesion in plasma coating - a comparison between evaluation methods. Wear, vol.214, p. 30-37, 1998.

EYRE, T. Wear characteristics of metals. Tribology International, v.9, n.5, p.203-212, 1976.

Fauchais, P; Vaedelle, A. (2012). Thermal sprayed coatings used against corrosion and corrosive wear. Advanced plasma spray applications, v. 10, p. 34448.

Fonseca, S. T. DA. Efeito de adições de vanádio, nióbio e molibdênio na estrutura e propriedades mecânicas de aços com 0,7 % C utilizados na fabricação de rodas ferroviárias. Tese de Doutorado, Faculdade Estadual de Campinas, Campinas, 2015

Frank, I. W. et al. Mechanical properties of suspended graphene sheets. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, v. 25, n. 6, p. 2558, 2007.

Fukanuma, H.,. Thermal spray: practical solutions for engineering problems. ASM International, 1996. Cap. Mathematical modeling of flattening process on rough surface in thermal spray, p. 647-656.

Gan, J. A.; Berndt, C. C. (2013). Review on the oxidation of metallic thermal sprayed coatings: a case study with reference to rare-earth permanent magnetic coatings. Journal of thermal spray technology, v. 22, n. 7, p. 1069-1091.

Garton, A.; Stevenson, W. T. K.; Mclean, P. D.; The Stability of Polymers in Low Earth Orbit; Materials and Design; Volume 7; p. 319-323; 1986. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0261-3069\(86\)90102-0](http://dx.doi.org/10.1016/0261-3069(86)90102-0)

Gomes, D.L; Caracterização de Cinzas Leves e de Revestimento para Caldeiras de Central Termelétrica Brasileira. Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do

título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. 94 fls. 2018.

Guler, O.; Bagci, N. A short review on mechanical properties of graphene reinforced metal matrix composites. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9, n. 3, p. 6808–6833, 2020.

Havsky, J., Allen, A.J., Long, G.G., Krueger, S., Influence of spray angle on the pore and crack microstructure of plasma-sprayed. *Journal of America ceramic Society*, vol.80 ,n. 3, p. 733- 742, 1997.

Heimann, R. B. *Classic and Advanced Ceramics: From Fundamentals to Applicatios*. WILEY-VCH, 2010.

Herman, H., Sampath, S., McCune, R., Thermal spray: Current status and future trends. *MRS Bulletin*, vol. 25, n.7, p.17-25, 2000.

Hosseini, R. K.; Yareiee, S. Failure analysis of boiler tube at a petrochemical plant. **Engineering failure analysis**, v. 106, p. 104146, 2019.

Huang, B., Zhang, C., Zhang, G., & Liao, H. (2019). Wear and corrosion resistant performance of thermal-sprayed Fe-based amorphous coatings: A review. *Surface and Coatings Technology*, 377, 124896.

Huang, D., Li, R., Huang, L., Ji, V., & Zhang, T. (2011). Fretting wear behavior of bulk amorphous steel. *Intermetallics*, 19(10), 1385–1389.

Hutchings, I. M. *Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials*. Edward Arnold, 1 ed., 273 p., Londres, 1992.

Hutchings, I.M. *Tribology: friction and wear of engineering materials*. London: Arnold, 1992.

Ilyuchenko, A., Vityaz, P., Okovity, V., Abrashin, V., Gromyko, G., Veremeinko, T., Zajac, G., Thermal spray: practical solutions for engineering problems. ASM International, 1996. Cap. Mathematical model for process thermal spraying coating formation. p. 569-576.

Iqbal, A. A. et al. Graphene-based nanocomposites and their fabrication, mechanical properties and applications. *Materialia*, v. 12, p. 100815, 2020.

Jian, M. Q. et al. *Challenge and Opportunities of Carbon Nanotubes*. 2017.

Jog, M.A., Huang, L., Transient heating and melting of particles in plasma spray coating process, *Journal of heat transfer*, vol. 118, p. 471-477, 1996.

Kang, X. et al. A study of the preparation and properties of dense binderless titanium carbonitride-based ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 843, 30 nov. 2020a.

Karolak, C. et al. Analysis and modeling of the failure behavior of carbonitrided parts. *Procedia Engineering. Anais*, 2017.

Kaushik, Jalaj et al. A review on application and optimization processes used for wear testing machine (pin on disc apparatus). **Materials Today: Proceedings**, v. 64, p. 1440-1444, 2022.

Kaushik, Jalaj et al. A review on application and optimization processes used for wear testing machine (pin on disc apparatus). **Materials Today: Proceedings**, v. 64, p. 1440-1444, 2022.

Khanna, A. S. **Introduction to high temperature oxidation and corrosion**. ASM international, 2002.

Khot, Sumit; BORAH, Utpal. Finite element analysis of pin-on-disc tribology test. **International Journal of Science and Research**, v. 4, n. 4, p. 1475-1480, 2015.

Kieffer, R. Nowotny, H. Ettmayer, P. Dufek, G. Neue Untersuchungen über die Mischbarkeit von Übergangsmetallnitriden undkarbiden, *Metall* 26, p. 701-708, 1972.

Kim, J; Kim, M.; Seo, C.Y; Ryu, J; Ryu,T; Hong, H; Shin, D; Suh, Y.J. (2019). Effects of Al, V, Cr, Mn, Ni, Nb, Mo, and W Addition to BCC-Fe on its Elastic Properties and Hardness for a Biomass Boiler: First Principles Approaches. *Korean Institute of Metals and Materials*. 57: 374-380.

Konig, R. G.; Oliveira, C. A. S.; Gilapa, L. C. M. Estudo do efeito de revestimentos na resistência ao desgaste em matrizes de corte para a conformação a frio de elementos de fixação. In: CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE ENGENHARIA MECÂNICA. 2007, Cusco, Peru. *Anais eletrônicos...* Disponível em: Acesso em: 25 ago. 2013.

Kral, C. et al. Critical review on the elastic properties of transition metal carbides, nitrides and carbonitrides. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 265, n. 1–2, p. 215–233, 1998.

Kumar M, Kant S, Kumar S. Comportamento de corrosão de revestimentos à base de Ni pulverizados por arco de arame em ambiente extremo. *Mater Res Express* 6(10):106427, 2019

Kumar, B. V. M.; Kumar, J. R.; Basu, B. Crater wear mechanisms of TiCN – Ni – WC cermets during dry machining. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 25, p. 392–399, 2007.

Kumar, M., Singh, H., Singh, N., Chavan, N. M., Kumar, S., & Joshi, S. V. (2015). Development of Erosion-Corrosion-Resistant Cold-Spray Nanostructured Ni-20Cr Coating for Coal-Fired Boiler Applications. *Journal of Thermal Spray Technology*, 24(8), 1441–1449.

Kumar, M; Kant, S; Kumar, S. Corrosion behavior of wire arc sprayed Ni-based coatings in extreme environment. **Materials Research Express**, v. 6, n. 10, p. 106427, 2019.

Kumar, R.; Kumar, S. International journal of engineering sciences & research technology thermal spray coating: a study 1. **Int. J. Eng. Sci. Res. Technol.**, v. 7, p. 610-617, 2018.

Kumar, R; Kumar, S. Comparative parabolic rate constant and coating properties of nickel, cobalt, iron and metal oxide based coating: a review. **I-manager's Journal on Material Science**, v. 6, n. 1, p. 45, 2018.

Kumar, R; Singh, R; Kumar, S. Erosion and hot corrosion phenomena in thermal power plant and their preventive methods: a study. **Asian Review of Mechanical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 38-45, 2018.

Kumar, Santosh; Kumar, Manoj; Handa, Amit. Comparative study of high temperature oxidation behavior and mechanical properties of wire arc sprayed NiCr and NiAl coatings. **Engineering failure analysis**, v. 106, p. 104173, 2019.

Lacerda, F.G.B; Braga, A.V.C; Brito, T.C; Senna, L. F; Cardoso, B.R; Furtado, H.C. (2021). Avaliação de defeitos em revestimentos metálicos aspergidos termicamente por arco elétrico em substratos de geometrias distintas. *Brazilian Journal of Development*.

Larsen-Basse, J.; *Wear of Hard Metals in Rock Drilling: A Survey of the Literature; Powder Metallurgy; Volume 16; p. 1-32; 1973. DOI: <http://dx.doi.org/10.1179/pom.1973.16.31.001>*

Lee, C. et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, v. 321, n. 5887, p. 385–388, 2008.

Leigh, S.H., Lin, C.K., Berndt, C.C., Elastic response of thermal spray deposits under indentation tests. *Journal of American Ceramic Society*, vol. 80, n. 8, p. 2093-2099, 1997.

Lengauer, W. Transition Metal Carbides, Nitrides, and Carbonitrides. *Handbook of Ceramic Hard Materials*. p. 202–252, 2000.

Leroux, Pierre. ASTM G99 tip's perspective continuous wear contact. 2014.

Li, Xinmin; Sosa, Mario; Olofsson, Ulf. A pin-on-disc study of the tribology characteristics of sintered versus standard steel gear materials. **Wear**, v. 340, p. 31-40, 2015.

Liao, H. L. et al. Size distribution of particles from individual wires and the effects of nozzle geometry in twin wire arc spraying. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 7, p. 2123-2130, 2005.

Lima, C. R. C.; Souza, N. F. C.; Camargo, F. Estudo das características de revestimentos poliméricos aplicados por aspersão térmica para proteção contra desgaste e corrosão de substratos metálicos. *Soldag. insp.*, São Paulo, v. 17, n. 4, p. 369-375, Dezembro, 2012.

Liu C et al. O revestimento à base de FeCr por pulverização de arco de fio duplo no local para manutenção proativa de componentes de usinas de energia. *J Ther Spray Technol* 30:959–967, 2021.

Liu, J. et al. Spark plasma sintering of graphene platelet reinforced zirconia composites with improved mechanical performance. *Materials Science and Engineering A*, v. 688, n. December 2016, p. 70–75, 2017b.

Liu, J. et al. Toughening of zirconia/alumina composites by the addition of graphene platelets. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 32, n. 16, p. 4185–4193, 2012.

Liu, N. et al. Microstructures and mechanical properties of nanoTiN modified TiCbased cermets for the milling tools. *Materials Science and Engineering A*, v. 382, n. 1–2, p. 122–131, 2004.

Lloyd-Hughes, J.; Jeon, T. I. A review of the terahertz conductivity of bulk and nano-materials. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, v. 33, n. 9, p. 871–925, 2012.

M. Müller e P. Hrab?, “Overlay materials used for increasing lifetime of machine parts working under conditions of intensive abrasion”, *Res. Agric. Eng.*, vol. 59, no 1, p. 16–22, 2013.

Matsuda, T. Effect of C/TiO₂ ratio in raw materials on thermal conductivity of titanium carbonitrides synthesized by carbothermal reduction. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 816, 5 mar. 2020.

Micháľková, M. et al. Effect of homogenization treatment on the fracture behaviour of silicon nitride/graphene nanoplatelets composites. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 34, n. 14, p. 3291–3299, 2014.

Min, K.; Aluru, N. R. Mechanical properties of graphene under shear deformation. *Applied Physics Letters*, v. 98, n. 1, p. 2011–2014, 2011.

Miró, P.; Audiffred, M.; Heine, T. An atlas of two-dimensional materials. *Chemical Society Reviews*, v. 43, n. 18, p. 6537–6554, 2014.

Mohammed, Mathewos & Zaidan, Shihab & Al-Kaisy, Hanaa. (2018). Investigation of Ceramic Coating by Thermal Spray with Diffusion of Copper. *Acta Physica Polonica Series*

Montani, URd, Diniz, MG, da Silva, VC *et al.* Análise da influência do acabamento superficial na resistência ao desgaste erosivo de revestimentos de Fe-Cr-B-Mn em tubos de caldeira expostos a cinzas volantes. *Int J Adv Manuf Technol* **133**, 4999–5009, 2024. <https://doi.org/10.1007/s00170-024-14027-3>

Mudusu, D. et al. Recent advances in graphene monolayers growth and their biological applications: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 283, p. 102225, 2020.

Munawer, M. E. (2018). Human health and environmental impacts of coal combustion and post-combustion wastes. *Journal of Sustainable Mining*, v. 17, n. 2, p. 87-96.

Naito, M.; Shinohara, N.; Uematsu, K. Raw Materials. In: Somiya, S.; Aldinger, F; Claussen, N.; Spriggs, M.; Uchino, K; Koumoto, K.; Kaneno, M. *Handbook of Advanced Ceramics – Volume I*. Londres: Elsevier Inc – Academic Press, 2003. cap. 2.

Nakamichi, M., Takabatake, T., Kawamura, H., Material design of ceramic coating by plasma

Narasimhan, K.; Boppana, S. P.; Bhat, D. G. Development of a graded TiCN coating for cemented carbide cutting tools-a design approach. *Wear*, v. 188, n. 1–2, p. 123–129, 1995.

Neamțu, B. V., Chicinaș, H. F., Ababei, G., Gabor, M., Marinca, T. F., Lupu, N., & Chicinaș, I. (2017). A comparative study of the Fe-based amorphous alloy prepared by mechanical alloying and rapid quenching. *Journal of Alloys and Compounds*, 703, 19– 25.

Nieto, A. et al. Graphene reinforced metal and ceramic matrix composites: a review. *International Materials Reviews*, v. 62, n. 5, p. 241–302, 2017.

Nieto, A.; Lahiri, D.; Agarwal, A. Graphene NanoPlatelets reinforced tantalum carbide consolidated by spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering A*, v. 582, p. 338–346, 2013.

Nieto, A.; Lahiri, D.; Agarwal, A. Synthesis and properties of bulk graphene nanoplatelets consolidated by spark plasma sintering. *Carbon*, v. 50, n. 11, p. 4068–4077, 2012.

Oliveira, B. F. Efeito dos tratamentos térmicos sobre a microestrutura e as propriedades de um aço arbl microligado com estrutura bruta de solidificação. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2014.

Pajares, A., Wei, L., Lawn, B. R., Padture, N. P., Berndt, C. C., Mechanical characterization of plasma sprayed ceramic coating on metal substrates by contact testing. *Materials science & Engineering A*, vol. 208, n. 2, p. 158-165, 1996.

Papageorgiou, D. G.; Kinloch, I. A.; Young, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science*, v. 90, p. 75–127, 2017.

Park, C.; Nam, S.; Kang, S. Enhanced toughness of titanium carbonitridebased cermets by addition of (Ti,W)C carbides. *Materials Science and Engineering A*, v. 649, p. 400–406, 2016.

Parsons, S. A.; Edmonds, D. V. Microstructure and mechanical properties of medium-carbon ferrite-pearlite steel microalloyed with vanadium. *Materials Science and Technology (United Kingdom)*, v. 3, n. 11, p. 894–904, 1987.

Pasandideh-Fard, M., Mostaghimi, J.. Thermal spray: practical solutions for engineering problems. ASM International, 1996. Cap. Droplet impact and solidification in a thermal spray process: droplet-substrate interactions. p. 637-646.

Pawlowski, L. **The science and engineering of thermal spray coatings**. John Wiley & Sons, 2008.

Pelicone, A. S; Galvão, J. L. R; Moraes, M. F. (2012). Corrosão sob tensão em meio cáustico de tubulação de unidade de processo. Intercorr. PETROBRÁS N-2568-b: Revestimentos Metálicos por Aspersão Térmica. Rio de Janeiro, 2011.

Peng, Y.; Miao, H.; Peng, Z. Development of TiCN-based cermets: Mechanical properties and wear mechanism. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 39, p. 78–89, 2013.

R.W. Revie, H.H. Uhlig, *Uhlig's Corrosion Handbook*, 3a , n.d.

Rahaman, M. N. *Ceramic Processing and Sintering*. 2 ed. Nova York: Marcel Dekker Inc., 2005.

Rahim, M. S. A., Hayati, S. N., & Bakir, H. L. (2009). Plasma spray ceramic coating and measurement of developed coating behaviour. *International Journal of Precision Technology*, 1(2), 163-172.

Rajabi, A.; GHAZALI, M. J.; DAUD, A. R. Chemical composition, microstructure and sintering temperature modifications on mechanical properties of TiC-based cermet - A review. *Materials and Design*, v. 67, p. 95–106, 2015.

Ribeiro, S. da S. O Estudo da Microestrutura e Microdureza dos Compósitos: Magnésio-Cério E Magnésio-Óxido de Cério, Produzidos por Metalurgia do Pó. 2016. 118 f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de São João del-Rei, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. São João del-Rei, MG.

Richardson, R. C. D.; *Wear of Metals by Relatively Soft Abrasives*; *Wear*; V11; 245-275 p.; 1968. DOI: [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(68\)90175-0](https://doi.org/10.1016/0043-1648(68)90175-0)

Rodijnen, F.V. (2016). Thermal spray coatings for low, medium and high temperature corrosion and oxidation protection. European Corrosion Congress.

Ryde, L. Application of EBSD to analysis of microstructures in commercial steels. *Materials Science and Technology*, 22(11), 1297–1306, 2006. <https://doi.org/10.1179/174328406X130948>

Saboori, A. et al. An overview of metal matrix nanocomposites reinforced with graphene nanoplatelets; mechanical, electrical and thermophysical properties. *Metals*, v. 8, n. 6, 2018.

Sakthivel, P; Kalaimani, S; Dr. Sasikumar, R. (2017). Analysis of Tube Failure in Water Tube boiler. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*. Volume 6, Special Issue 8.

SANDVIK. *Materiais de Ferramenta de Corte*, 2020.

Santos, Z. A. S. Seleção de Materiais e Análise de Valor: Metodologia Balanced Scorecard de Engenharia da Qualidade Aplicada ao Estudo do Desgaste e Coroa de Perfuração de uma Empresa de Sondagem. Tese de Doutorado, UFOP, Ouro Preto – MG, 115 p., 2012. Acesso em 30/06/2024, disponível em: <http://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/3026>.

Sarikavak-Lisesivdin, B. et al. Structural parameters and electronic properties of 2D carbon allotrope: Graphene with a kagome lattice structure. *Chemical Physics Letters*, v. 760, n. September, p. 138006, 2020.

Schuitek, Aloisio José. Estudo do comportamento de desgaste de materiais metálicos em riscamento circular. 2007.

Senna, L. F. et al. Structural, chemical, mechanical and corrosion resistance characterization of TiCN coatings prepared by magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, v. 94–95, p. 390–397, 1997.

Seo, M.; Kim, J.; Kang, S. Effect of carbon content on the microstructure and properties of (Ti 0.7W0.3)C-Ni cermet. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 29, n. 4, p. 424–428, 2011.

Serrano, R. O. P.; Ferreira Junior, A. G.; Castro, A. L. P. de; Santos, P. A. B. V. dos; Menezes, M. V.; Martinez, C. B. Desgaste do Rotor por Abrasão: O efeito do bombeamento de água bruta com diferentes cargas de sedimento. XXVII Congresso Latinoamericano de Hidráulica, Lima, Perú, 9p. 2016.

Sinatora, A. Tribologia: um resgate histórico e o estado da arte. São Paulo: Departamento de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2 jun. 2005. (Erudição apresentada como parte dos requisitos do Concurso para provimento de cargo de Professor Titular).

Singh, A., Sharma, V., Mittal, S., Pandey, G., Mudgal, D., & Gupta, P. (2018). An overview of problems and solutions for components subjected to fireside of boilers. *International Journal of Industrial Chemistry*, 9(1), 1-15.

Siow, P. C. et al. Characterization of TiCN and TiCN/ZrN coatings for cutting tool application. *Ceramics International*, v. 39, n. 2, p. 1293–1298, 2013.

Sobolev, V. V., Guilemany, J. M., Influence of droplet impact angle on droplet-substrate mechanical interaction in thermal spraying. *Materials Letters*, vol. 33, p. 315-319, 1998.

Song, Y. et al. Microscopic mechanical properties of titanium composites containing multi-layer graphene nanofillers. *Materials and Design*, v. 109, p. 256– 263, 2016.

spray method. *Fusion engineering and design*, vol. 41, p. 143-147, 1998.

Stachowiak* G. B.; & Stachowiak, G. W. The effects of particle characteristics on threebody abrasive wear. *Wear Elsevier*, n 249, p 201-207, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(01\)00557-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00557-9)

Stachowiak, G. W. & Batchelor, A. W.; *Engineering Tribology*, Department of Mechanical and Materials Engineering, University of Western Australia, 769p., Australia, 2007.

Su, Y. L.; Kao, W. H. Optimum multilayer TiN-TiCN coatings for wear resistance and actual application. *Wear*, v. 223, n. 1–2, p. 119–130, 1998.

Sun, J.; Zhao, J. Multi-layer graphene reinforced nano-laminated WC-Co composites. *Materials Science & Engineering A*, v. 723, p. 1–7, 2018.

Suryanarayanan, R., *Plasma spraying: theory and applications*. World Scientific, 1993, 293 p

Swanson, P. A. & Vetter, A. F.; The Measurement of Abrasive Particle Shape and Its Effect on Wear. *ASLE Transactions*. v 28, p. 225-230; 1985. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/05698198508981615>

Tapasztó, O. et al. Dispersion patterns of graphene and carbon nanotubes in ceramic matrix composites. *Chemical Physics Letters*, v. 511, n. 4–6, p. 340–343, 2011.

Upadhyay, R. K. & Kumaraswamidhas, L. A. A review on tribology of surfaces and interfaces. *Advanced Materials Letters*, 5(9), p. 486-495, 2014. DOI: <https://doi.org/10.5185/amlett.2014.5566>

Vaijayanth, S. et al. Effect of RF carbonitriding and improvement of mechanical properties on AISI 304 stainless steel – A review. *Materials Today: Proceedings*, v. 27, p. 1655–1659, 1 jan. 2020.

Vardelle, A., Moreau, C., Akedo, J., Ashrafizadeh, H., Berndt, C. C., Berghaus, J. O., Vuoristo, P. (2016). The 2016 thermal spray roadmap. *Journal of thermal spray technology*, 25(8), 1376-1440.

Vardelle, M., Vardelle, A., Leger, A.C., Fauchais, P., Godin, D., Influence of particle parameters at impact on splat formation and solidification in plasma spraying processes. *Journal of Thermal Spray Technology*, vol.4, n.1, p.50-58, March, 1994.

Varenberg, M. Ajuste para amaciamento: extensão da equação de desgaste de Archard. *Tribol Lett* **70** , 59, 2022. <https://doi.org/10.1007/s11249-022-01602-6>

Vasanthakumar, K. et al. Synthesis and mechanical properties of TiCx and Ti(C,N)reinforced Titanium matrix in situ composites by reactive spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering A*, v. 759, n. January, p. 30–39, 2019.

Verdian, M. M. (2017). *Comprehensive materials finishing*. Volume 3: Surface coating process. Chapter 3: Finishing and Post – Treatment of Thermal Spray Coatings. Islamic Azad University, Najafabad, Iran, Elsevier.

Veselov, F. V., Khorshev, A. A., Erokhina, I. V., & Alikin, R. O. (2019). Economic Challenges For Coal-Fired Power Plants In Russia And Around The World. *Power Technology and Engineering*, 53(3), 324-330.

Vreijling, Mark Paul Waldemar. Electrochemical characterisation of metallic thermally sprayed coatings. 1998.

Vural, M., Zeytin, S., Ucisik, A.H., Plasma-sprayed oxide ceramics on steel substrate, Surface and Coatings Technology, n.97, p 347-354, 1997.

Wang Q, Han P, Yin S, Niu W-J, Zhai L, Li X, Mao X, Han Y. (2021). Current Research Status on Cold Sprayed Amorphous Alloy Coatings: A Review. Coatings. 11(2):206.

WIDIA. Turning Advances, 2020.

Widjajanto T. et al. Failures analysis of tube coating in circulating fluidized Bed (CFB) boiler. Heliyon, 2024.

World Coal Association. Disponível em <https://www.worldcoal.org/coal/uses-coal/coal-electricity>. Acessado em 13/07/2024.

Xie, L., Xiong, X., Zeng, Y., & Wang, Y. (2019). The wear properties and mechanism of detonation sprayed iron-based amorphous coating. Surface and Coatings Technology, 366, 146-155.

Xiong, H. et al. Strengthened Ti(C, N)-based cermets using high-energy ballmilled NiTiC binders: Microstructure and mechanical properties. Ceramics International, v. 44, n. 16, p. 19113–19122, 2018.

Yeshiye, Tilahun; GIZAW, Mesfin. A review on effects of reinforcements on properties and wear behaviour of aluminium metal matrix material. **International Journal of Renewable Energy Technology**, v. 2, n. 6, 2021.

Yu, J., Wang, Y., Zhao, X., Li, Q., Qiao, Q., Zhao, J., & Zhai, S. (2019). Wear resistance of ni-based alloy coatings. Advances in Materials Science and Engineering, 2019.

Yury K et al. Revestimentos à base de Fe pulverizados a arco a partir de fios tubulares para proteção contra desgaste e corrosão em engenharia de energia. Coatings 8(2):71, 2018

Yust, C. S. & Crouse, R. S.; Melting at Particle Impact Sites During Erosion of Ceramics; Wear; {Citation}Volume 51; p 193-196; 1978. DOI: [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(78\)90066-2](https://doi.org/10.1016/0043-1648(78)90066-2)

Zainuri, A. M., Patma, T. S., & Setiawan, A. (2020). Numerical studies on furnace water walls failure in water tube boiler applications. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 732, No. 1, p. 012092).

Zhang, H. et al. Properties of titanium carbonitride matrix cermets. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 24, n. 3, p. 236–239, maio 2006.

Zhang, H., Wang, X.Y., Zheng, L.L., Jiang, X.Y., Studies of splat morphology and rapid solidification during thermal spraying, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 44, p. 4576-4592, 2001.

Zhang, H.; Yan, D.; Tang, S. Preparation and properties of ultra-fine TiCN matrix cermets by vacuum microwave sintering. *Rare Metals*, v. 29, n. 5, p. 528– 532, 2010.

Zhang, P. et al. Fracture toughness of graphene. *Nature Communications*, v. 5, p. 1–7, 2014.

Zhang, S. Titanium carbonitride-based cermets: processes and properties. *Materials Science and Engineering, A*, v. 163, p. 141–148, 1993.

Zhang, Z. et al. Crack Propagation and Fracture Toughness of Graphene Probed by Raman Spectroscopy. *ACS Nano*, v. 13, n. 9, p. 10327–10332, 2019.

Zheng, G. et al. Influence of nitridation on the microstructure and corrosion behavior of reactive plasma sprayed TiCN coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 396, p. 125954, 2020.

Zhou, H. et al. Effect of diamond addition on microstructure and mechanical properties of Ti(C,N)-based cermets. *Ceramics International*, v. 47, n. 2, p. 2294– 2302, 2021.

Zum Gahr, Karl-Heinz. *Microstructure and wear of materials*. Tribology series. Amsterdam: Elsevier, 1987, v10

APÊNDICE A – Procedimento Completo da Etapa de Processamento Digital de Imagens

1. Escolha da Imagem:

Dentre as imagens coletadas é necessário escolher uma para ser submetida ao processamento digital. Desta forma, o comando *Open Image* foi utilizado, dentro do software AxioVision, para “carregar” a imagem a ser processada. A Figura 01 mostra a tela aberta para o comando *Open Image*.

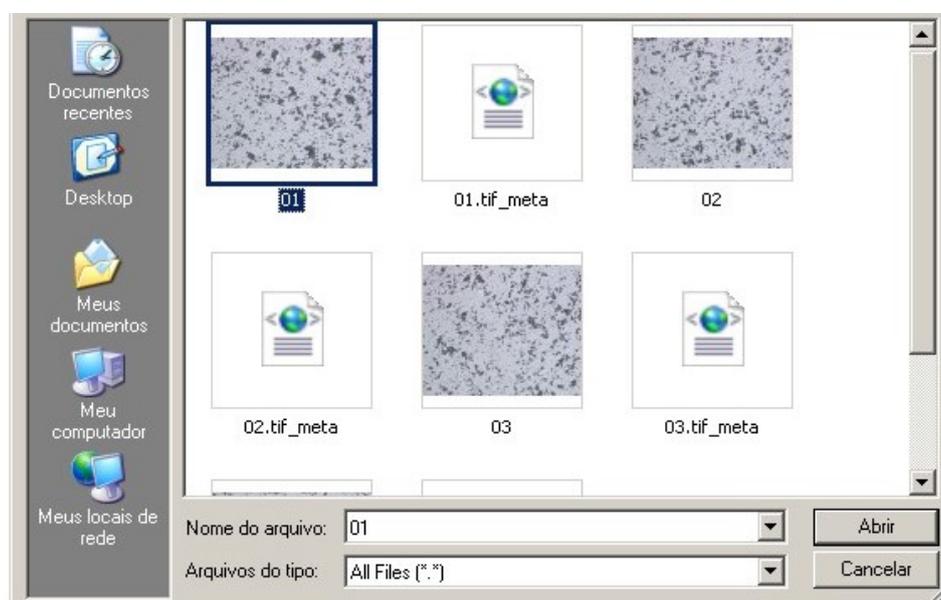


Figura 01: Escolha da imagem a ser processada através do comando *Open Image*.

2. Conversão para escala de cinza:

A segmentação escolhida é aplicável somente em imagens na escala de tons cinza. Sendo assim, para possibilitar o processamento, foi necessário converter a escala de cores da imagem para a tons de cinza apenas. Esta escala tem valores de tons que variam dentro de um padrão 0 (preto total) a 255 (branco total). Os comandos utilizados sobre a imagem original (Figura 01) para esta etapa foram, sequencialmente:

Image Processing* → *Utilities* → *Convert Pixel Format* → *Start

Na etapa *Pixel Format* o parâmetro estava necessariamente em 8 Bits. As Figuras 02, 03 e 04 mostram a tela do software AxioVision com cada um dos comandos usados

realçados em vermelho. A Figura 05 apresenta o resultado da imagem original já transformada para a escala de tons de cinza. A Figura 06 mostra a operação que deve ser realizada após a conversão em tons de cinza, e antes da etapa seguinte, de segmentação.

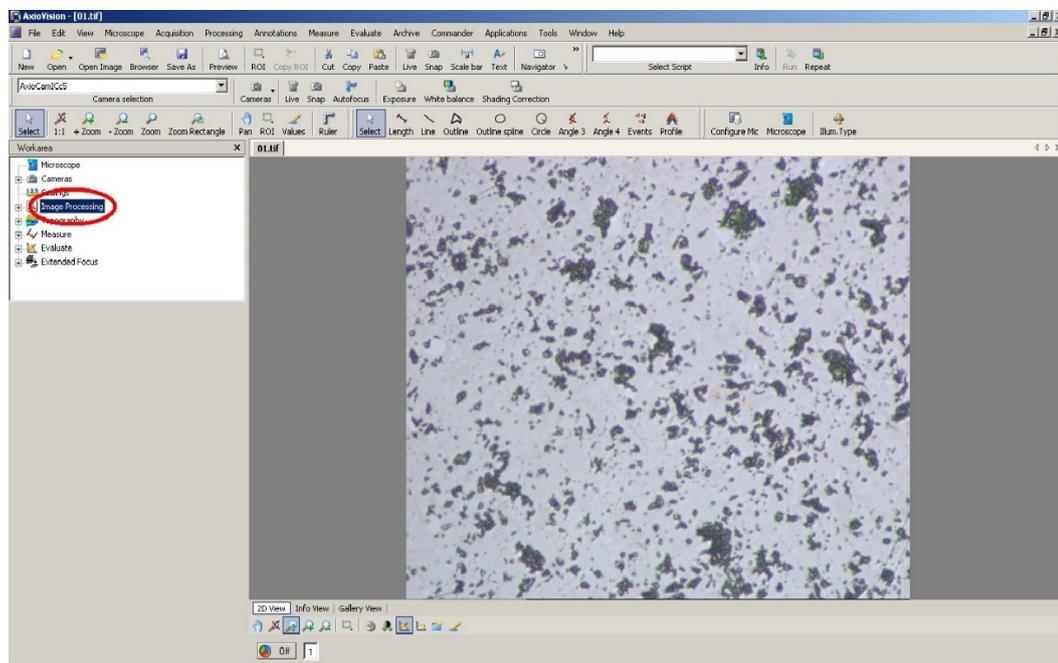


Figura 02: Seleção do comando *Image Processing*.

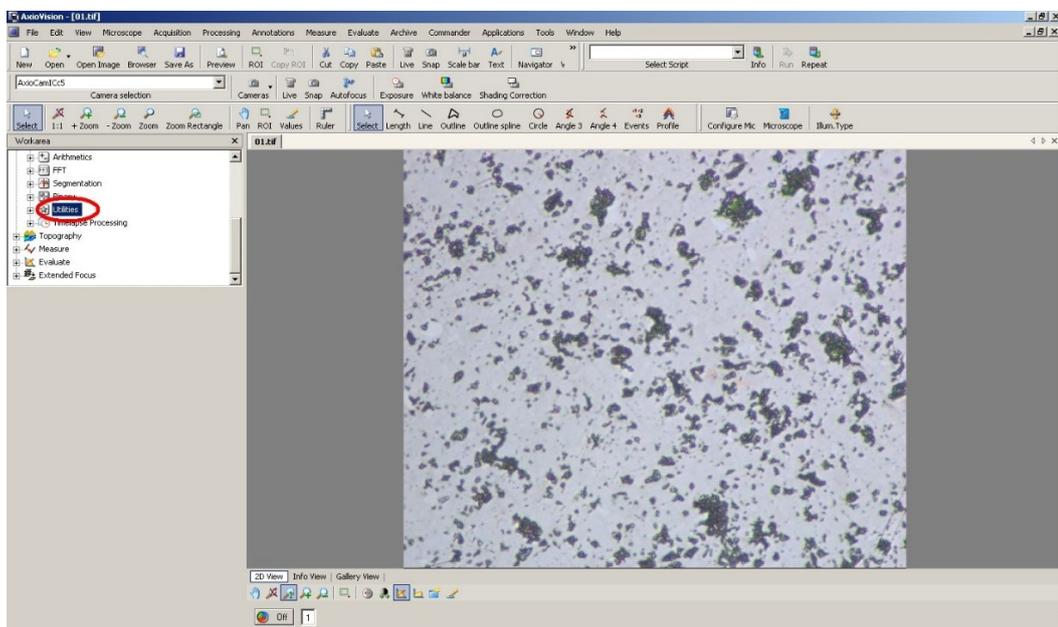


Figura 03: Seleção do comando *Utilities*.

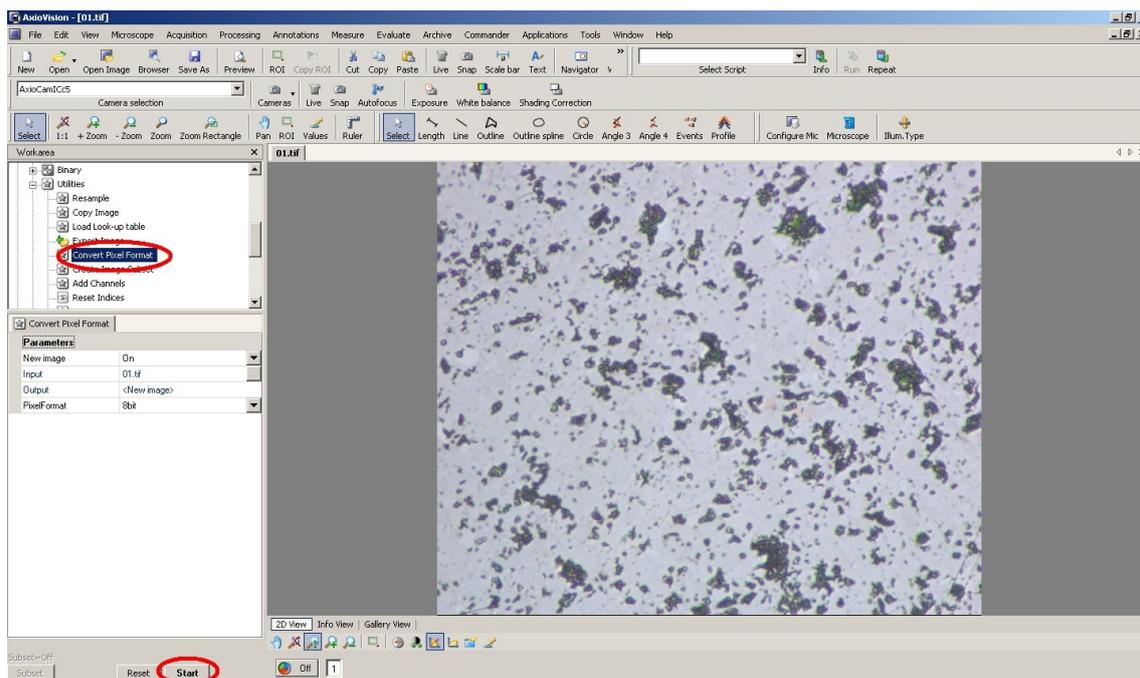


Figura 04: Seleção do comando *Convert Pixel Format*, e em seguida *Start*.

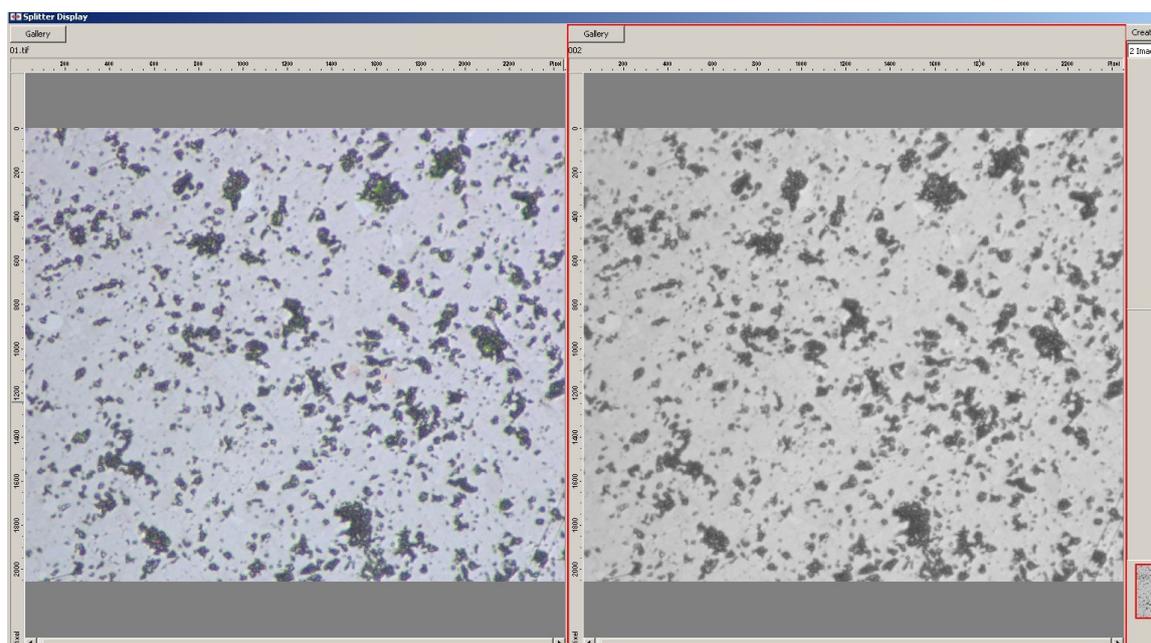


Figura 05: Imagem convertida para escala de cinza (à direita).

Antes de iniciar a etapa de segmentação é necessário selecionar a área da imagem a ser segmentada. Neste caso é utilizada a ferramenta *Circle*. A Figura 06 mostra esta ferramenta para seleção da área da imagem.

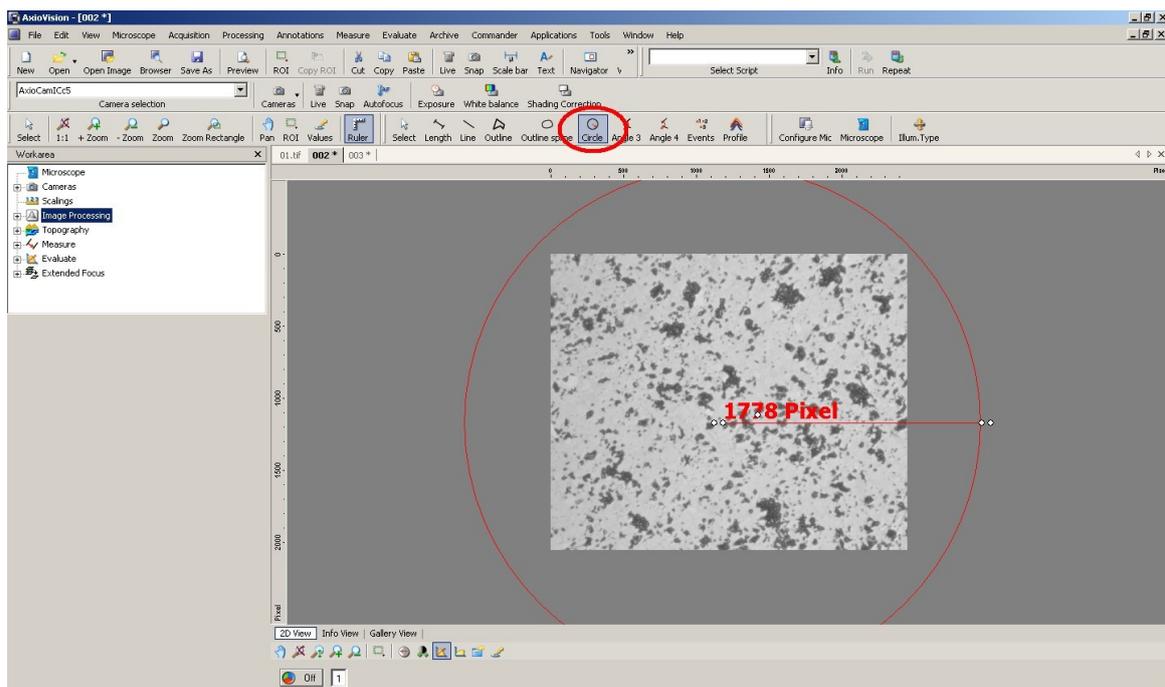


Figura 06: Área selecionada da imagem a ser segmentada.

Nem sempre o mesmo valor de área selecionada será utilizado para todas as imagens processadas. Basta apenas que toda a área da figura esteja contida no espaço selecionado. O fato de a área selecionada ser maior que a imagem adquirida não representa diferenças no resultado do processamento visto que o software reconhece apenas os limites da imagem adquirida. Os valores da área selecionada ($9931456,59 \text{ pixel}^2$) estão ilustrados nas Figuras 07 e 08 e são obtidos através da seleção dos comandos:

View → Properties → Measurement

Através da área selecionada foi possível obter também o histograma dos pixels da região, mostrado na imagem 09. O histograma também foi gerado por meio do comando *Properties* sobre a área selecionada.

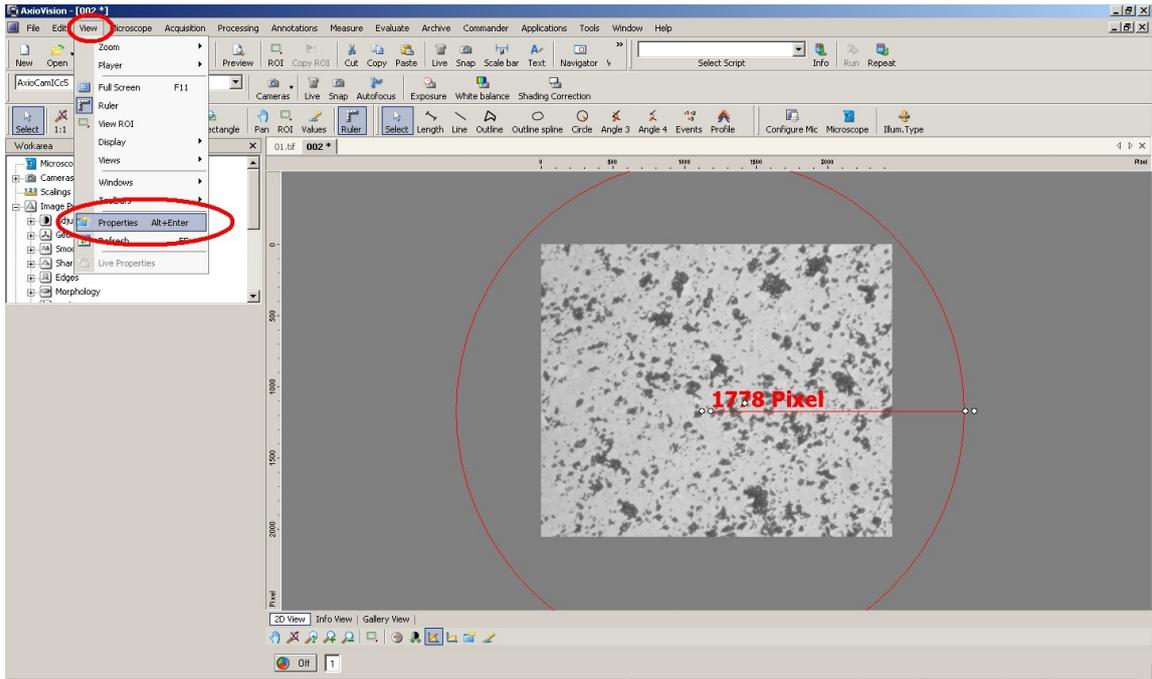


Figura 07: Aplicação dos comandos *View* e *Properties*.

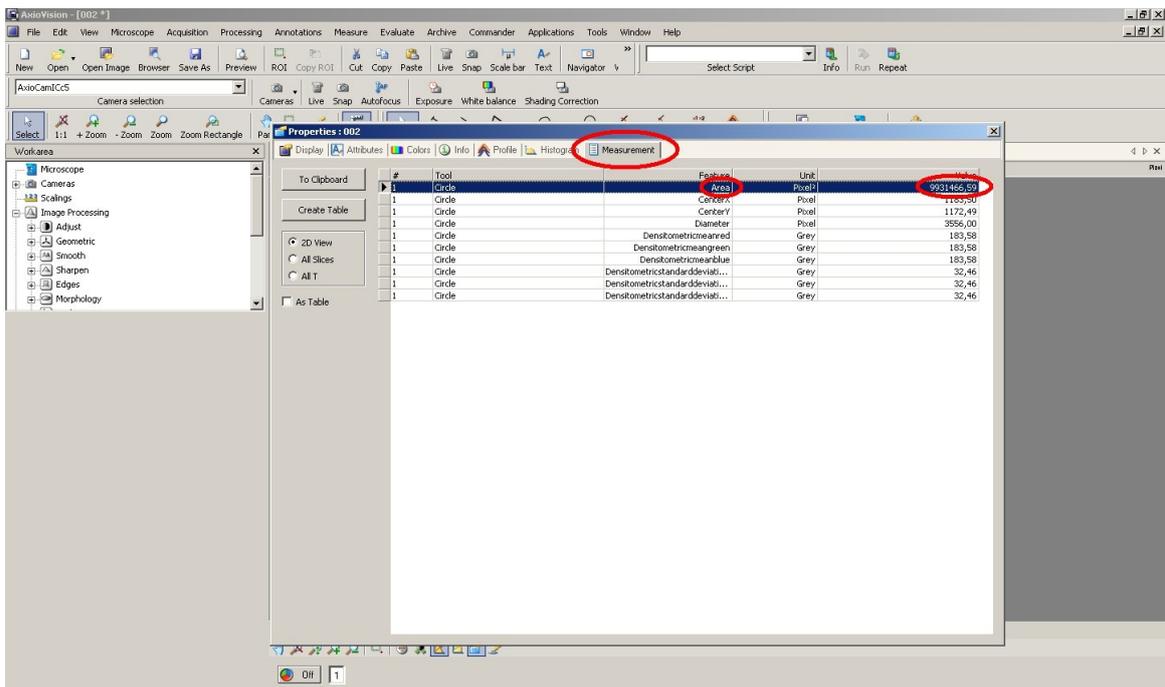


Figura 08: Aplicação do comando *Measurement*.

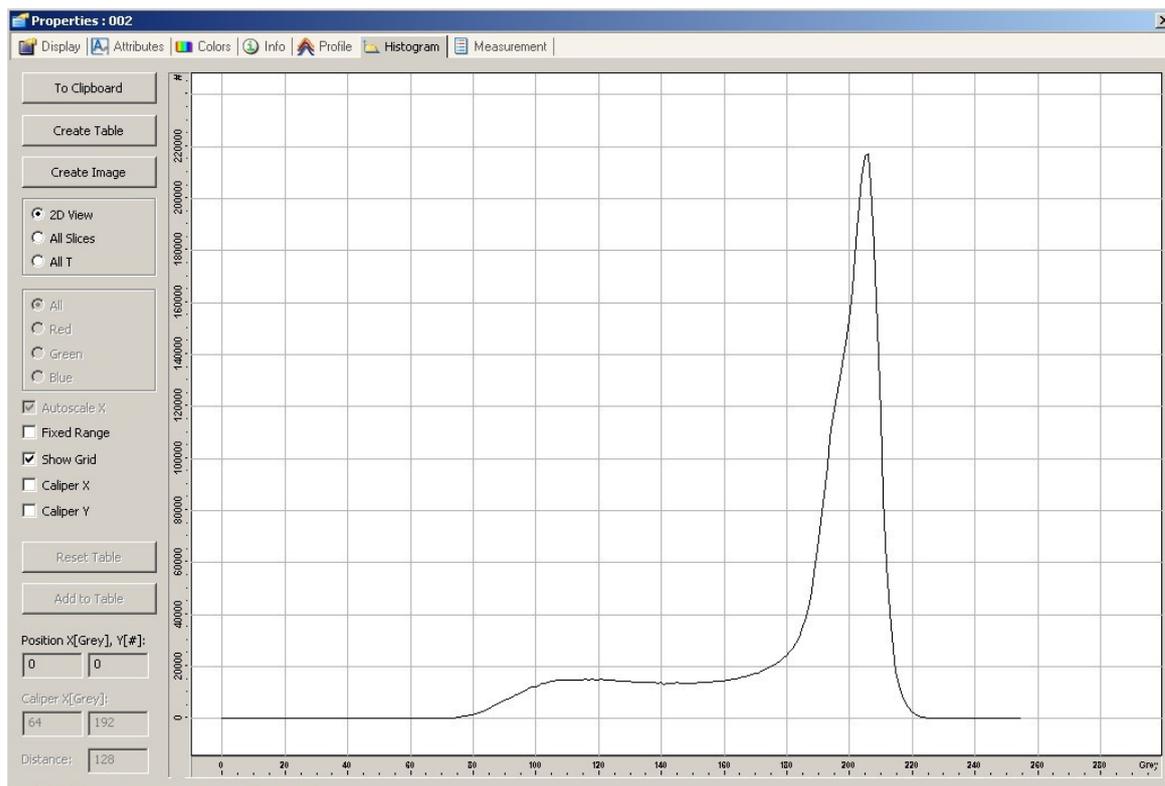


Figura 09: Histograma da região selecionada conforme Figura 49.

3. Segmentação da Imagem:

A segmentação no formato *Automatic* foi utilizada nas imagens deste trabalho, isto é, uma segmentação automática, onde o nível de cinza escolhido para a separação de objetos de interesse na imagem (branco total) e background (preto total) é feita automaticamente através de um algoritmo que converte a imagem digital em duas tonalidades apenas. Esta divisão de cores ocorre a partir de um valor de tonalidade considerado como divisor de tons definido sobre o histograma. A imagem exemplo foi segmentada no valor de aproximadamente 205 e, desta forma, todos os valores inferiores a 205 foram convertidos em 0 (preto) e os valores iguais ou superiores a 205 foram convertidos em 255 (branco). Após esta segmentação, aplicada sobre a imagem do material e mostrada na tela do software da Figura 04, foi obtida a imagem apresentada na Figura 12. As etapas aplicadas sobre a imagem para sua segmentação foram sequencialmente:

Image Processing* → *Segmentation* → *Automatic* → *Start

Os comandos de segmentação da imagem estão ilustrados nas Figuras 10, 11, 12 e 13.

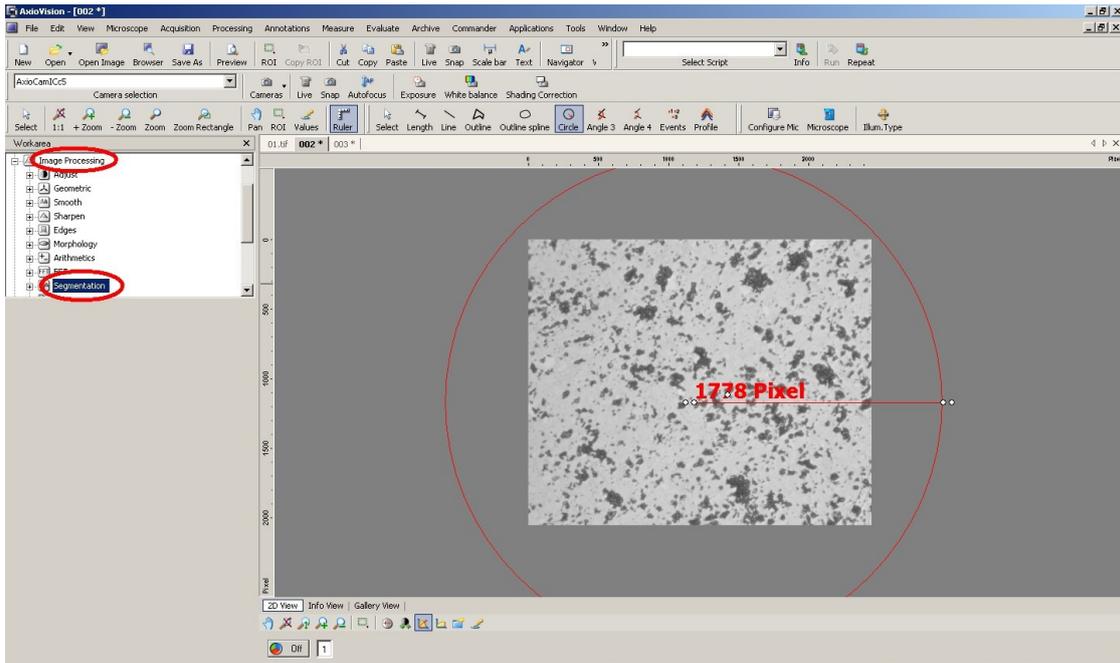


Figura 10: Comandos *Image Processing* e *Segmentation*.

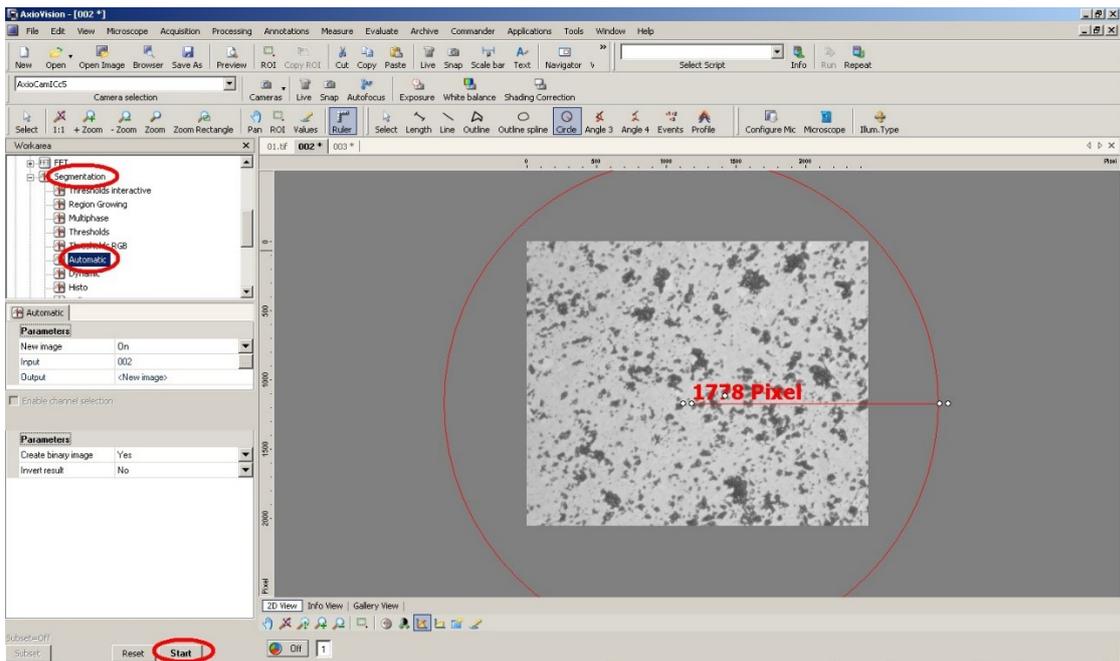


Figura 11: Comandos *Automatic* e *Start*.

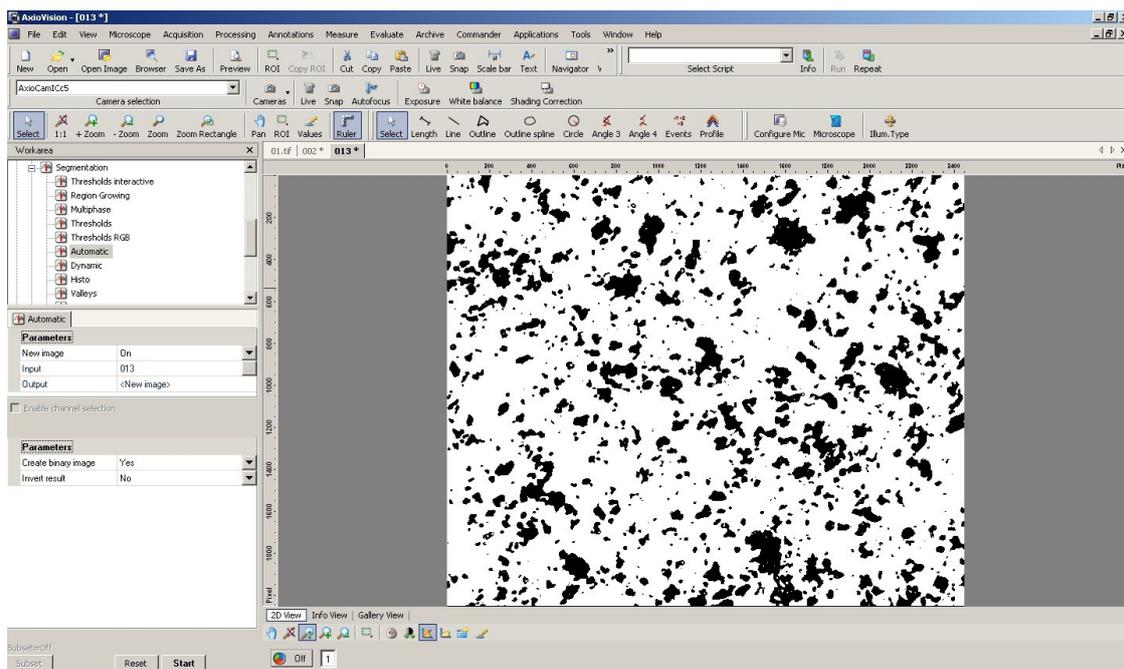


Figura 12: Imagem após etapa de segmentação.

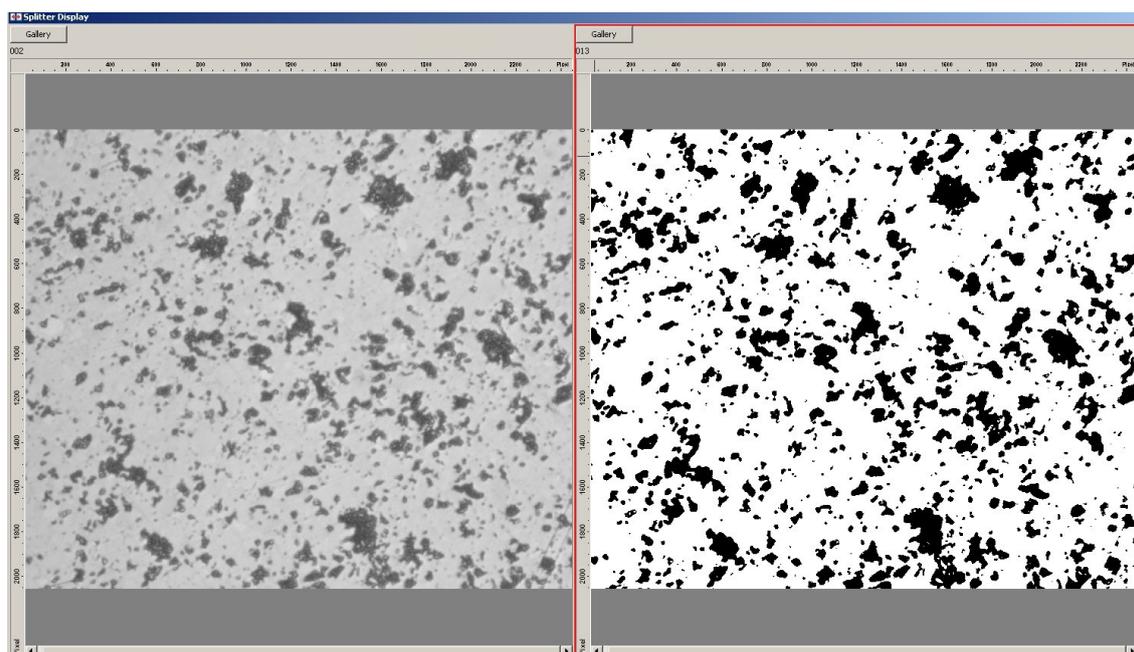


Figura 13: Análise comparativa da imagem antes e após a etapa de segmentação.

Os poros (ou regiões mais escuras na imagem – preto total na imagem segmentada) são o objeto de interesse nesta etapa do trabalho. Sendo assim, a tonalidade destas regiões foi invertida, isto é, o que era preto total passou a ser branco total, uma vez que o *AxioVision* quantifica somente objetos ou regiões brancas. Assim, foi utilizado o comando *Invert* para a inversão de regiões de interesse nas imagens processadas. As Figuras 14 e 15 apresentam as etapas acima descritas para a segmentação com inversão. A Figura 16 fornece um

aspecto comparativo do antes e depois da inversão. Os comandos utilizados foram os seguintes:

Image Processing* → *Adjust* → *Invert

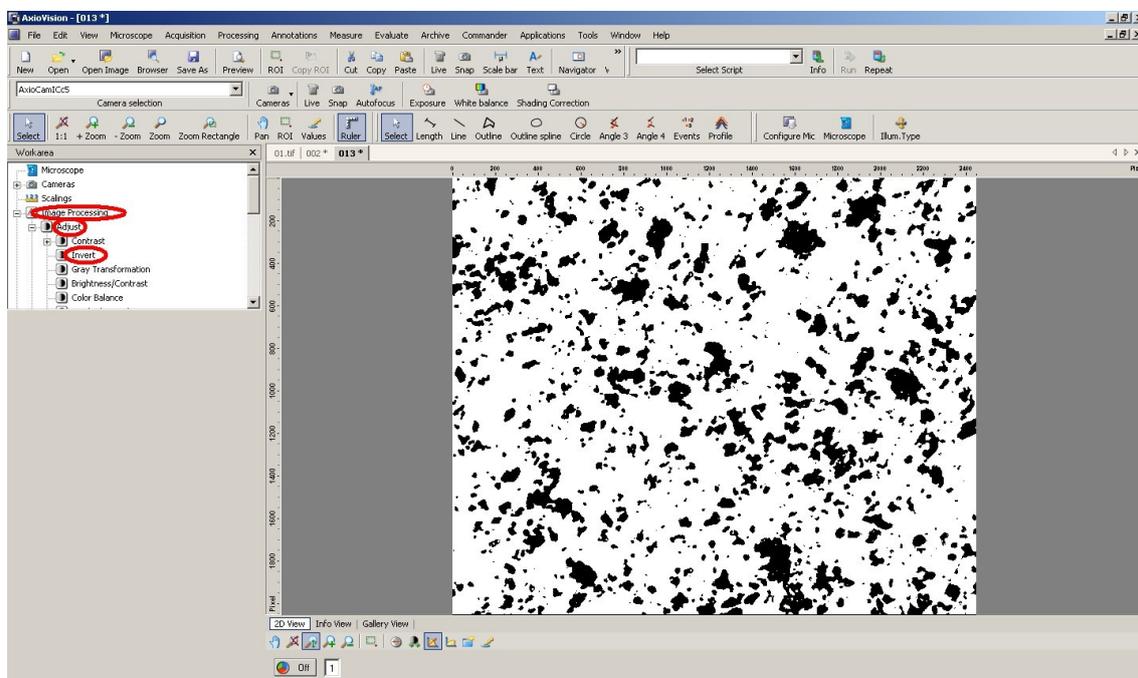


Figura 14 – Aplicação do comando *Invert*.

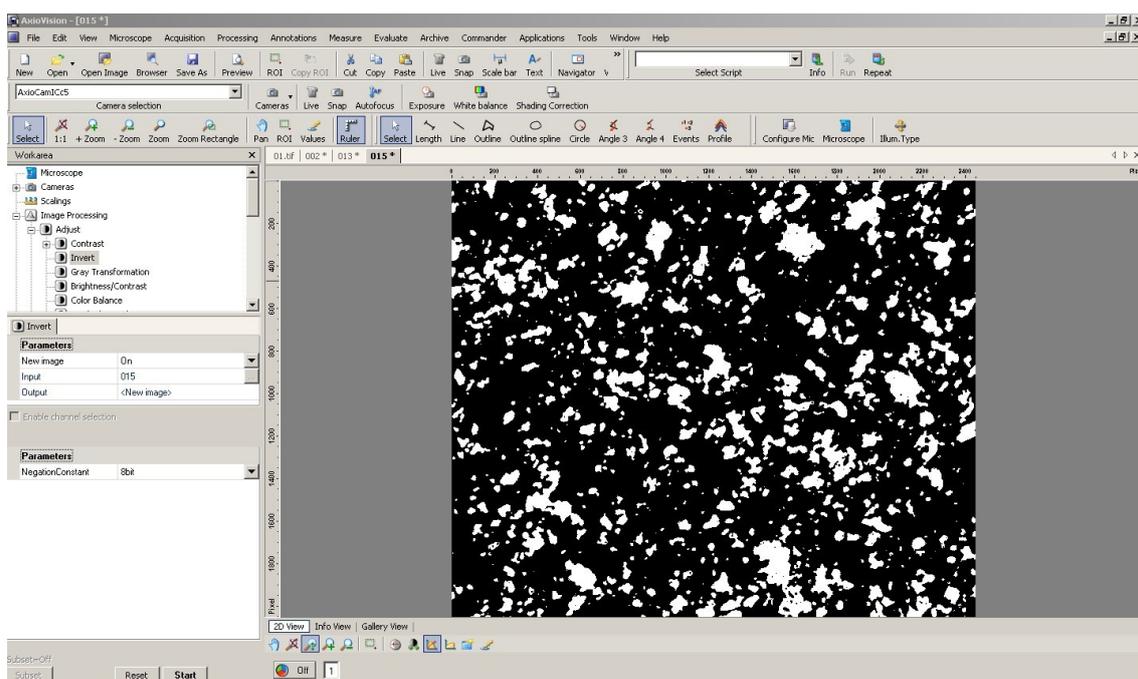


Figura 15: Aspecto da imagem após aplicação do comando *Invert*.

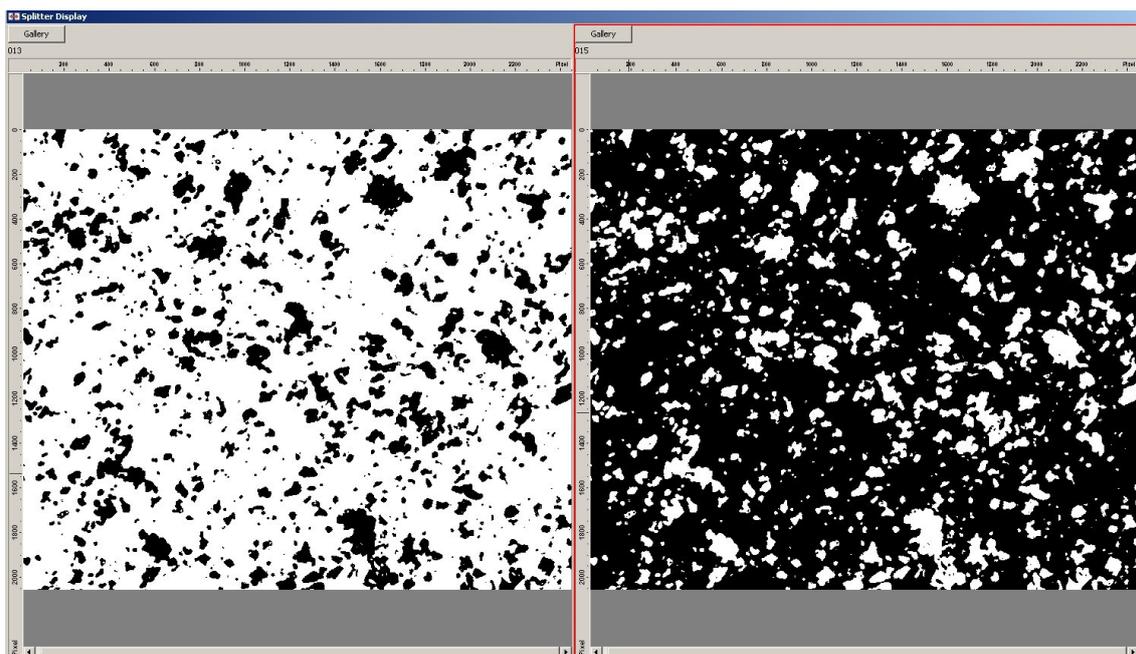


Figura 16: Análise comparativa da imagem segmentada, antes e após a etapa seguinte de inversão.

4. Quantificação de regiões de interesse:

Para quantificar objetos brancos nas imagens foi utilizado o seguinte procedimento sequencial:

Measure → ***Automatic Measurement*** → ***Set Measurement Properties*** → ***Start***

Na etapa *Set Measurement Properties* aparecerá uma nova janela na interface do software, onde deve ser escolhido o que será quantificado. Neste caso, o objeto de quantificação foi a área ocupada pelos objetos de interesse, ou seja, os tons brancos. As Figuras 17, 18 e 19 mostram as interfaces oferecidas pelo software nas etapas sequenciais que possibilitaram a obtenção da área de da região branca.

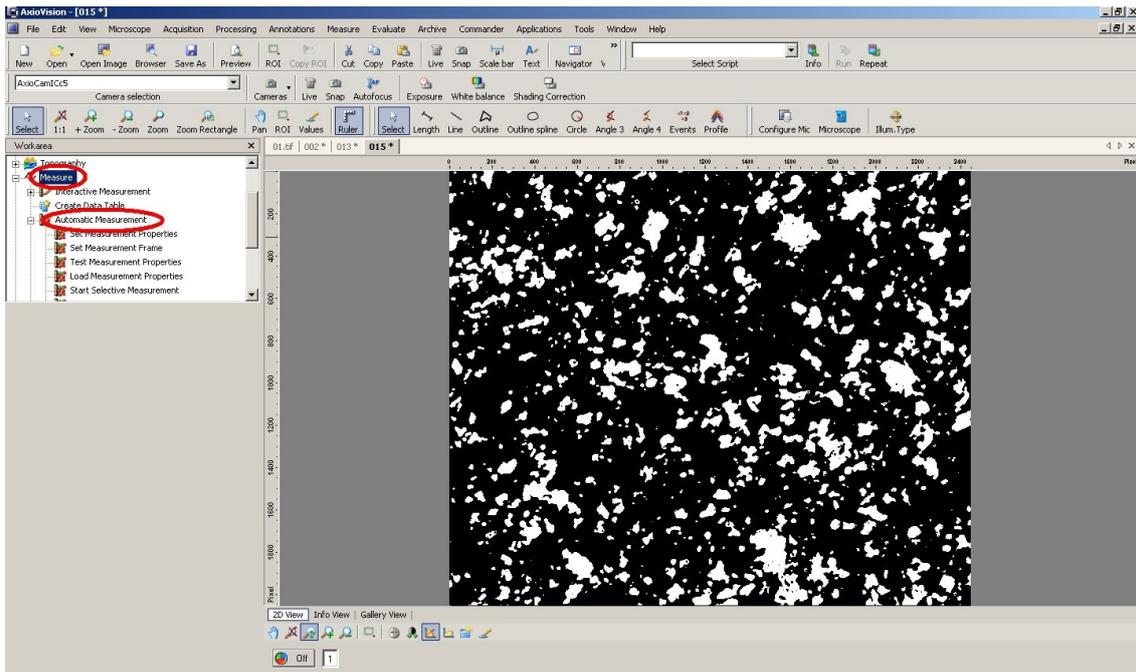


Figura 17: Aplicação dos comandos *Measure* e *Automatic Measurement*.

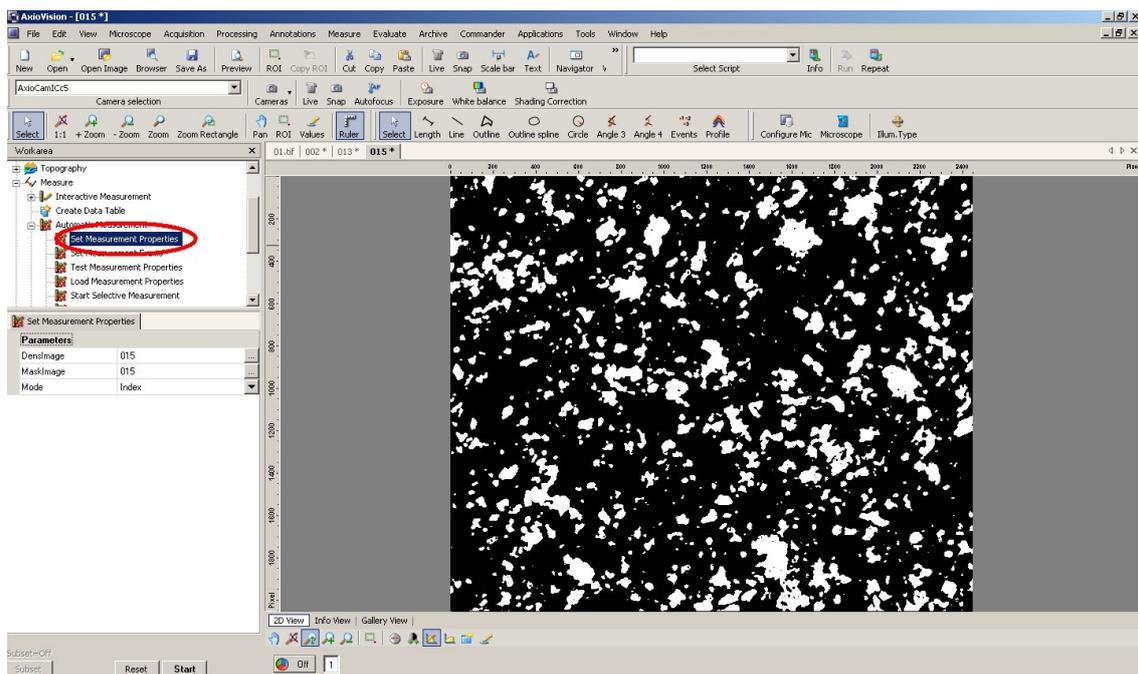


Figura 18: Aplicação do comando *Set Measurement Properties*.

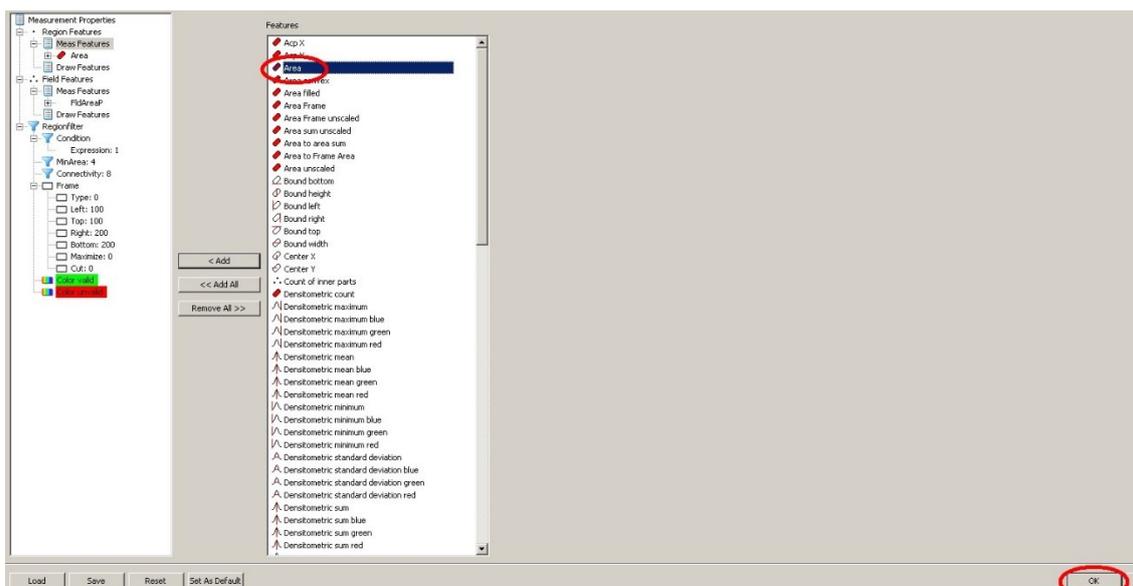


Figura 19: Seleção da opção *Area*, em seguida *Ok*.

Finalmente, para a contagem dos objetos brancos e suas respectivas áreas individuais, seguiu-se a sequencia:

Start Measurement* → *Start

A Figura 20 mostra o comando *Start Measurement*, dentro do *AxioVision*, onde se deve observar que o item *MaskImage* deverá estar sempre com o mesmo valor de *DensImage*.

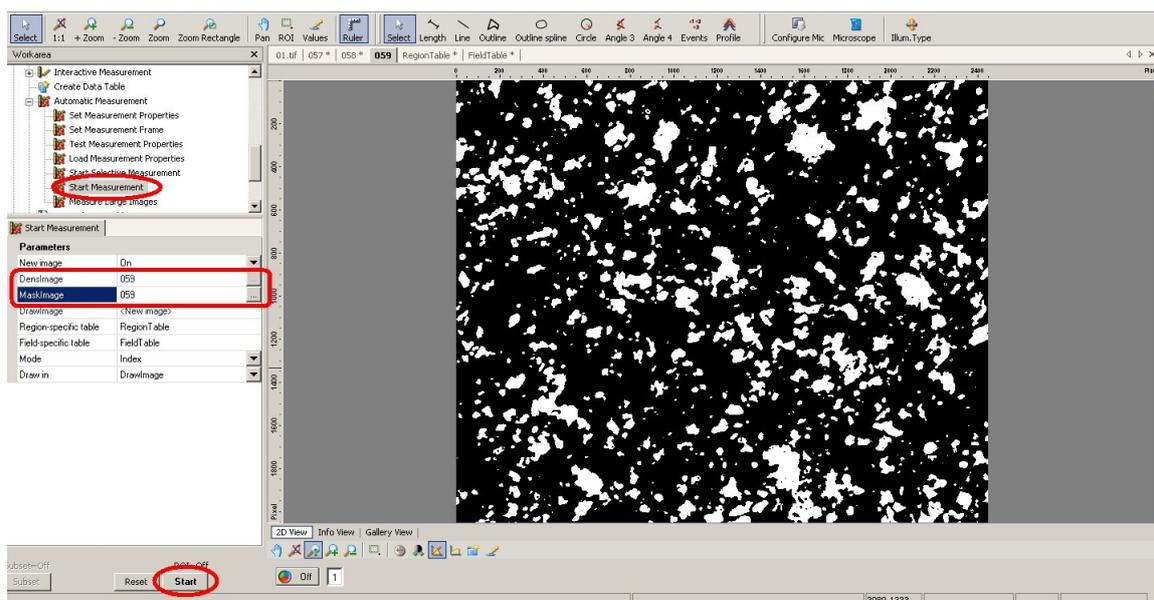


Figura 20: Seleção dos comandos *Start Measurement* e *Start*.

Após a contagem dos objetos, foram geradas automaticamente planilhas no *AxionVision*, para cada imagem processada. Nelas estão discriminados cada um dos objetos e suas respectivas áreas em pixel^2 (*Region Table*) além da área total de regiões brancas em % (*Field Table*). As Figuras 21 e 22 mostram os valores medidos pelos comandos *Field Table* e *Region Table*, respectivamente, para esta imagem exemplo do TiCN.

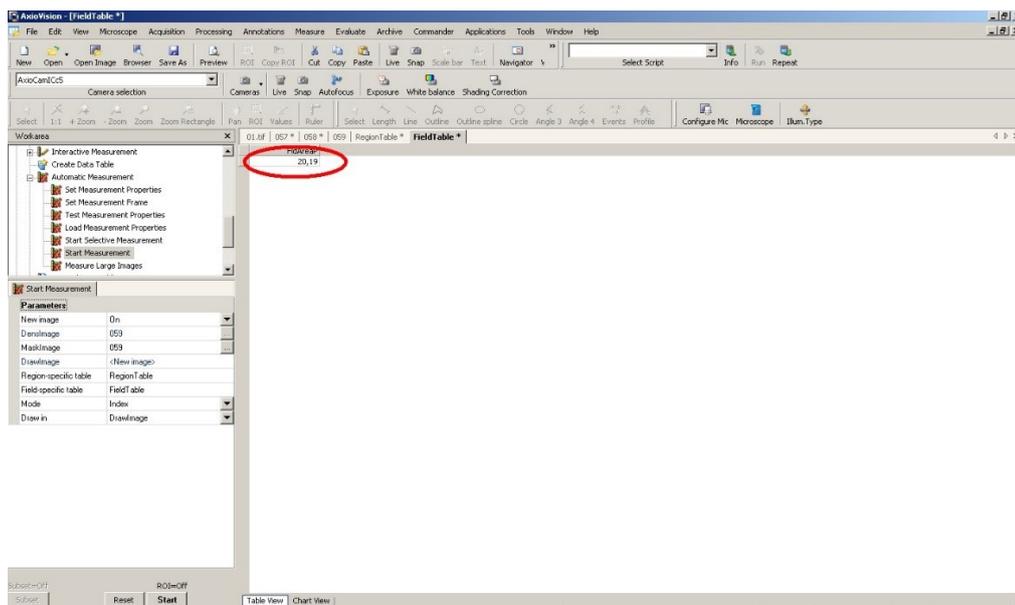


Figura 21: Valor percentual total de toda a área branca presente na imagem exemplo - *Field Table*.

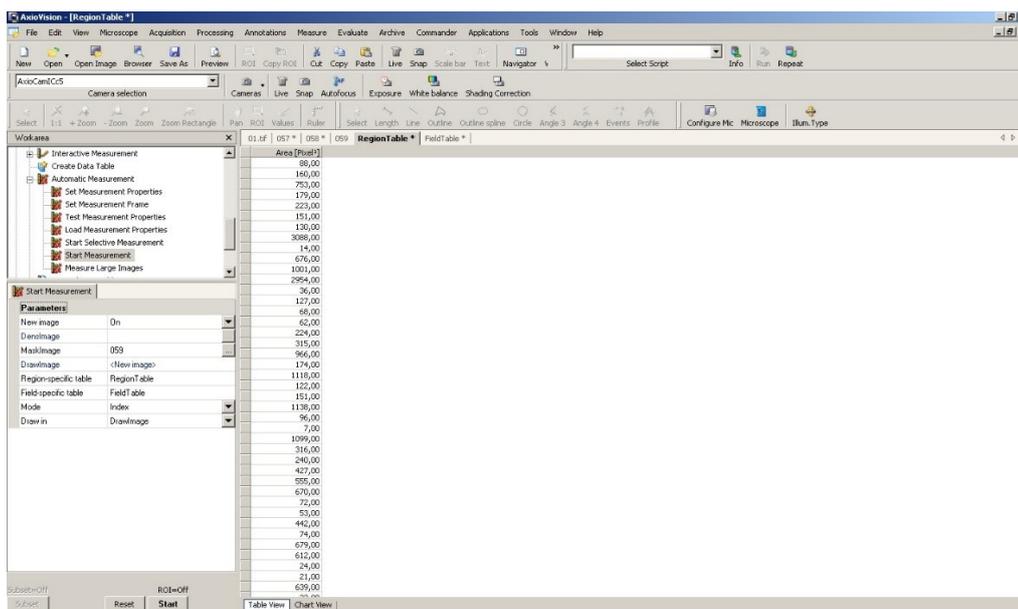


Figura 22: Tabela gerada contendo as áreas individuais de cada área branca presente na imagem exemplo, em pixel^2 - *Region Table*.

Até aqui nos ajudaram o Senhor e Nossa Senhora Aparecida.