

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE BAURU
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO NA MISTURA DE PÓS DE
ALUMÍNIO E FERRO NA FORMAÇÃO DE REVESTIMENTOS
DE ALUMINETO DE FERRO DEPOSITADOS POR ASPERSÃO
TÉRMICA A CHAMA**

Rubens Chinali Canarim

BAURU
2013

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE BAURU
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO NA MISTURA DE PÓS DE
ALUMÍNIO E FERRO NA FORMAÇÃO DE REVESTIMENTOS
DE ALUMINETO DE FERRO DEPOSITADOS POR ASPERSÃO
TÉRMICA A CHAMA**

Rubens Chinali Canarim

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia da UNESP – *campus* de Bauru, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, sob a orientação do Prof. Dr. **Eduardo Carlos Bianchi**.

BAURU
2013

Canarim, Rubens Chinali.

Influência da composição na mistura de pós de alumínio e ferro na formação de revestimentos de alumineto ferro depositados por aspersão térmica a chama / Rubens Chinali Canarim, 2013
162 f.

Orientador: Eduardo Carlos Bianchi

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia, Bauru, 2013

1. Compostos intermetálicos. 2. Alumineto de ferro. 3. Aspersão térmica. 4. Aspersão a chama. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia. II. Título.



ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE RUBENS CHINALI CANARIM, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA, DO(A) FACULDADE DE ENGENHARIA DE BAURU.

Aos 18 dias do mês de julho do ano de 2013, às 10:00 horas, no(a) ANFITEATRO DA SEÇÃO TÉCNICA DE PÓS-GRADUAÇÃO DA FACULDADE DE ENGENHARIA DE BAURU, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. EDUARDO CARLOS BIANCHI do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Bauru - UNESP, Prof. Dr. ALESSANDRO ROGER RODRIGUES do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / Escola de Engenharia de São Carlos - USP, Prof. Dr. CARLOS ALBERTO SOUFEN do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Bauru - UNESP, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de RUBENS CHINALI CANARIM, intitulado "INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO NA MISTURA DE PÓS DE ALUMÍNIO E FERRO NA FORMAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE ALUMINETO DE FERRO DEPOSITADOS POR ASPERSÃO TÉRMICA A CHAMA". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO _____. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. EDUARDO CARLOS BIANCHI

Prof. Dr. ALESSANDRO ROGER RODRIGUES

Prof. Dr. CARLOS ALBERTO SOUFEN

Dedicado a todos os meus familiares que colaboraram direta ou indiretamente na realização desse trabalho: meu pai Nazil, minha mãe Mariza, meu irmão Renato e a minha avó Abigail, sem cujos carinho e dedicação não teria podido chegar até aqui.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, Inteligência Suprema, causa primeira de todas as coisas, pela oportunidade reencarnatória e pela dádiva do trabalho.

Agradeço aos meus pais Nazil e Mariza, pelo amor, carinho, e pela abnegação em favor de minha educação e instrução, sem os quais não poderia ter trilhado o caminho em passos seguros até o presente momento de minha existência. Ao meu irmão Renato, pelos anos de companheirismo e pela amizade incondicionais.

Sou imensamente agradecido ao meu querido orientador Prof. Dr. Eduardo Carlos Bianchi, pela sincera amizade e pelos incentivo e confiança em mim depositados, durante todos esses anos de trabalho juntos, desde o início da graduação.

Agradeço também ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (FEB/UNESP), nas pessoas do coordenador Prof. Dr. Edson Capello e dos servidores Célia Cristina do Espírito Santo Graminha, Gustavo de Oliveira Rodrigues e Gleison Raphael de Andrade.

Aos docentes do Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia de Bauru, que contribuíram para a minha formação pessoal e profissional: Prof. Dr. Vicente Luiz Scalon, Prof. Dr. Luiz Daré Neto e Prof. Dr. João Guarnetti dos Santos. Ao Prof. Dr. Yukio Kobayashi pela amizade sincera e pelas conversas sempre esclarecedoras sobre os mais diversos assuntos. Ao Prof. Dr. Luiz Carlos Casteletti, da EESC-USP, pela contribuição na elaboração do projeto. Ao Prof. Dr. Alessandro Roger Rodrigues, pelas contribuições com a dissertação.

Ao docente do Departamento de Engenharia Elétrica da Faculdade de Engenharia de Bauru, Prof. Dr. Paulo Roberto de Aguiar, que sempre acompanhou e incentivou meus trabalhos desde o início, e sempre se disponibilizou a me ajudar naquilo que eu precisasse.

Ao Eng. Me. Arthur Alves Fiocchi pelas conversas sempre muito proveitosas, e a todos os colegas do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Aos servidores do Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia de Bauru José Marcelo Felix da Silva e Isabel Cristina Fontes Saggiaro.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Soufen, pela solicitude e disponibilização do Laboratório de Materiais (FEB/UNESP). Ao Me. Hamilton José de Mello, pela amizade sincera e pela

experiência comigo compartilhada, em todo o apoio na realização da caracterização dos corpos de prova.

Ao técnico José Augusto Lopes da Rocha, do Grupo de Cristalografia do Instituto de Física de São Carlos (IFSC/USP), pela atenção e realização dos ensaios de Difração de Raios-X.

Ao Dr. Márcio de Paula, da Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP), pelas análises no Microscópio Eletrônico de Varredura.

À Alcoa e à Höganäs do Brasil, pelo fornecimento dos pós de alumínio e ferro, respectivamente.

À Ogramac Metalização, mormente nas pessoas dos Srs. Flávio Morilla Camargo e Rodrigo Bazani, e os engenheiros Octávio Carvalho e Carina Soares, por toda ajuda nos testes preliminares e na medida dos testes de adesão.

À Eutectic Castolin e à Usinatécnica Equipamentos e Peças Ltda., representados pelo Eng. Patrick Jun Iwaki e pelo Sr. Edvaldo Nunes, respectivamente. Ao técnico de aspersão térmica Antonio Napolião Silva, pela deposição dos revestimentos.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa, sem a qual não seria possível a realização do presente trabalho.

*“This above all: to thine ownself be true,
And it must follow, as the night the day,
Thou canst not then be false to any man.”*
(William Shakespeare, Hamlet, I-III, 78-80)

RESUMO

Nos últimos anos, os aluminetos de ferro (FeAl) têm atraído considerável atenção devido ao seu potencial para aplicações estruturais em elevadas temperaturas, seja por serem materiais intermetálicos de baixo custo (ferro e alumínio são metais abundantes e produzidos em larga escala), com uma densidade relativamente baixa ($5,5 \text{ g/cm}^3$), elevados pontos de fusão, e excelente resistência à corrosão em atmosferas oxidantes e sulfetantes, seja por possuírem boas propriedades mecânicas e estabilidade química em altas temperaturas. O presente trabalho objetivou o estudo da formação de revestimentos de Fe-Al depositados por aspersão térmica a chama (*flame spray*), por meio de uma mistura de pós elementares de ferro e alumínio, em três proporções diferentes (Fe - 20 wt.% Al, Fe - 25 wt.% Al e Fe - 30 wt.% Al), com ou sem refusão posterior, e com ou sem base de níquel. A caracterização dos revestimentos foi realizada por meio de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, ensaios de microdureza e adesão por tração. Apesar de ter havido grande oxidação dos pós, foi possível obter a síntese de FeAl_2 , FeAl e FeAl_3 . A base de níquel auxiliou a obtenção de revestimentos mais aderentes, para baixos teores de alumínio. A refusão posterior potencializou a oxidação dos compostos, aumentando com isso a porosidade e prejudicando a aderência. Todavia, o efeito combinado da base de Ni e da refusão manual possibilitaram tanto o aumento de dureza como de aderência do revestimento no substrato.

Palavras-chave: compostos intermetálicos, alumineto de ferro, aspersão térmica, aspersão a chama

ABSTRACT

In last years, iron aluminides have drawn considerable attention due to their potential for structural applications in elevated temperatures, being a low cost intermetallic compound (iron and aluminum are abundant metals, extracted in large scale), with a relatively low density (5.5 g/cm³), high melting points, and outstanding corrosion resistant in oxidizing and sulfidizing environments, and also providing excellent mechanical properties and chemical stability in high temperatures. The present study aimed to evaluate the formation of thermally sprayed Fe-Al coatings, using flame spray, with three different feed mixtures of elemental Fe and Al powders (Fe-20%wt. Al; Fe-25%wt. Al; and Fe-30%wt. Al), with and without posterior remelting and the application of a Ni bond coat. The posterior characterization was leaded through optical and scanning electron microscopy, x-ray diffraction, Vickers microhardness and adhesion. Despite the great feed powder oxidation, the synthesis of FeAl₂, FeAl and FeAl₃ was reached. The nickel bond coat provided more adherent coatings for lower aluminum percentage. The posterior remelting favoured oxidation of the compounds, increasing thus porosity and harming adhesion. However, the combined effect of the Ni bond coat and manual remelting was responsible for increasing both coating hardness and adhesion to the substrate.

Keywords: intermetallic compounds, iron aluminide, thermal spray, flame spray

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Algumas estruturas de intermetálicos simples (SAUTHOFF, 1995 - adaptado).....	22
Figura 2	Algumas estruturas cristalinas dos intermetálicos, derivadas das estruturas CCC e CFC, respectivamente (SAUTHOFF, 1989 - adaptado).....	22
Figura 3	Diagrama Fe-Al (KATTNER e BURTON, 1992 - adaptado).....	28
Figura 4	Estrutura dos aluminetos de ferro (LIU e STIEGLER, 1990).....	29
Figura 5	Sistema de aspersão a chama com pó (ASM INTERNATIONAL, 2004 – adaptado).....	41
Figura 6	Diferentes situações ocorrentes no impacto do <i>splat</i> com o substrato (DOLTSINIS <i>et al.</i> , 1998 – adaptado).....	53
Figura 7	Ilustração da ancoragem mecânica de <i>splats</i> em irregularidades da superfície do substrato (PAWLOWSKI, 2008).	55
Figura 8	Fotomicrografia óptica (em campo claro) de uma secção transversal polida de um revestimento de crômia aspergido por plasma em ar atmosférico (PAWLOWSKI, 2008).....	58
Figura 9	Distribuição dos tamanhos de poros em um revestimento de alumina aspergido por <i>detonation gun</i> (BARTENEY <i>apud</i> PAWLOWSKI, 2008)	60
Figura 10	Microestrutura típica do revestimento de aspersão térmica (ASM INTERNATIONAL, 2004 - adaptado)	61
Figura 11	Liga à base de níquel aspergida a plasma (ASM INTERNATIONAL, 2004).....	62
Figura 12	Zircônia estabilizada por ítria aspergida a plasma em vácuo (ASM INTERNATIONAL, 2004).....	63
Figura 13	Aço de baixo carbono aspergido a arco elétrico (ASM INTERNATIONAL, 2004).....	63
Figura 14	Defeitos típicos de aspersão térmica (ASM INTERNATIONAL, 2004 - adaptado).....	66
Figura 15	Estados do impacto das partículas responsáveis pelas características estruturais do revestimento (ASM INTERNATIONAL, 2004 - adaptado)	67
Figura 16	Porosidade criada pelo sombreamento resultante de aspersão fora do eixo (ASM INTERNATIONAL, 2004 - adaptado).....	69
Figura 17	Porosidade criada pela interferência dos anteparos (ASM INTERNATIONAL, 2004 - adaptado).....	70
Figura 18	Intertravamento de partículas do revestimento (ASM INTERNATIONAL, 2004 - adaptado)	73
Figura 19	Trajetória das partículas em um fluxo de aspersão a plasma (ASM INTERNATIONAL, 2004 - adaptado).....	75
Figura 20	Padrão de aspersão (ASM INTERNATIONAL, 2004 - adaptado).....	76
Figura 21	Microestrutura típica de um revestimento, contendo: (a) partículas não fundidas; (b) óxidos; (c) detritos (particulados); (d) partículas finas (ASM INTERNATIONAL, 2004 - adaptado).	77
Figura 22	Influência da geometria da peça influencia na deposição do revestimento (ASM INTERNATIONAL, 2004 - adaptado).....	78
Figura 23	Posicionamento de um dispositivo de resfriamento a ar (ASM INTERNATIONAL, 2004 - adaptado).....	79
Figura 24	O efeito do grau de fusão da partícula antes ou durante o impacto na forma e estrutura do revestimento. (ASM INTERNATIONAL, 2004 - adaptado).....	80
Figura 25	Efeito da contração do revestimento nas tensões de cisalhamento interfaciais (ASM INTERNATIONAL, 2004 - adaptado)	83
Figura 26	Corpo de prova AISI 1020 (150mm x 25 mm x 12,7 mm).....	89

Figura 27	Tocha de aspersão SuperJet.....	90
Figura 28	Deposição dos revestimentos.....	92
Figura 29	Ensaio de adesão.....	95
Figura 30	Fotomicrografia óptica do revestimento depositado na condição C01.....	96
Figura 31	Fotomicrografia óptica do revestimento depositado na condição C02.....	97
Figura 32	Fotomicrografia óptica do revestimento depositado na condição C03.....	98
Figura 33	Fotomicrografia óptica do revestimento depositado na condição C04.....	99
Figura 34	Fotomicrografia óptica do revestimento depositado na condição C05.....	100
Figura 35	Fotomicrografia óptica do revestimento depositado na condição C06.....	101
Figura 36	Fotomicrografia óptica do revestimento depositado na condição C07.....	102
Figura 37	Fotomicrografia óptica do revestimento depositado na condição C08.....	103
Figura 38	Fotomicrografia óptica do revestimento depositado na condição C09.....	104
Figura 39	Fotomicrografia óptica do revestimento depositado na condição C10.....	105
Figura 40	Fotomicrografia óptica do revestimento depositado na condição C11.....	106
Figura 41	Fotomicrografia óptica do revestimento depositado na condição C12.....	107
Figura 42	Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C01.....	
Figura 43	Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C01.....	109
Figura 44	Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C02.....	110
Figura 45	Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C02.....	110
Figura 46	Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C03.....	111
Figura 47	Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C03.....	112
Figura 48	Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C04.....	113
Figura 49	Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C04.....	113
Figura 50	Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C05.....	115
Figura 51	Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C05.....	115
Figura 52	Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C06.....	116
Figura 53	Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C06.....	117
Figura 54	Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C07.....	118
Figura 55	Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C07.....	118
Figura 56	Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C08.....	119
Figura 57	Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C08.....	120
Figura 58	Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C09.....	121
Figura 59	Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C09.....	121
Figura 60	Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C10.....	122
Figura 61	Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C10.....	123
Figura 62	Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C11.....	124
Figura 63	Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C11.....	124
Figura 64	Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C12.....	125
Figura 65	Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C12.....	126

Figura 66	Espectro de difração de raios X para a condição C01 (Fe-20 wt. % Al, sem base de níquel, sem refusão posterior), com distribuição quantitativa das fases e compostos.....	127
Figura 67	Espectro de difração de raios X para a condição C02 (Fe-20 wt. % Al, sem base de níquel, com refusão posterior), com distribuição quantitativa das fases e compostos.....	128
Figura 68	Espectro de difração de raios X para a condição C03 (Fe-20 wt. % Al, com base de níquel, sem refusão posterior), com distribuição quantitativa das fases e compostos.....	129
Figura 69	Espectro de difração de raios X para a condição C04 (Fe-20 wt. % Al, com base de níquel, com refusão posterior), com distribuição quantitativa das fases e compostos.....	130
Figura 70	Espectro de difração de raios X para a condição C05 (Fe-25 wt. % Al, sem base de níquel, sem refusão posterior), com distribuição quantitativa das fases e compostos.....	131
Figura 71	Espectro de difração de raios X para a condição C06 (Fe-25 wt. % Al, sem base de níquel, com refusão posterior), com distribuição quantitativa das fases e compostos.....	132
Figura 72	Espectro de difração de raios X para a condição C07 (Fe-25 wt. % Al, com base de níquel, sem refusão posterior), com distribuição quantitativa das fases e compostos.....	133
Figura 73	Espectro de difração de raios X para a condição C08 (Fe-25 wt. % Al, com base de níquel, com refusão posterior), com distribuição quantitativa das fases e compostos.....	134
Figura 74	Espectro de difração de raios X para a condição C09 (Fe-30 wt. % Al, sem base de níquel, sem refusão posterior), com distribuição quantitativa das fases e compostos.....	135
Figura 75	Espectro de difração de raios X para a condição C10 (Fe-30 wt. % Al, sem base de níquel, com refusão posterior), com distribuição quantitativa das fases e compostos.....	136
Figura 76	Espectro de difração de raios X para a condição C11 (Fe-30 wt. % Al, com base de níquel, sem refusão posterior), com distribuição quantitativa das fases e compostos.....	137
Figura 77	Espectro de difração de raios X para a condição C12 (Fe-30 wt. % Al, com base de níquel, com refusão posterior), com distribuição quantitativa das fases e compostos.....	138
Figura 78	Resultados da medida de microdureza Vickers, em relação à profundidade do revestimento, para todas as condições de ensaio (C01 a C12).....	139
Figura 79	Resultados da medida de microdureza Vickers, em relação à profundidade do revestimento, para o Grupo 01 (C01 a C04).....	140
Figura 80	Resultados da medida de microdureza Vickers, em relação à profundidade do revestimento, para o Grupo 02 (C05 a C08).....	141
Figura 81	Resultados da medida de microdureza Vickers, em relação à profundidade do revestimento, para o Grupo 03 (C09 a C12).	142
Figura 82	Resultados da medida de microdureza Vickers, em relação à profundidade do revestimento, para o processo de aspersão térmica sem base de níquel e sem refusão (C01, C05, C09).....	143
Figura 83	Resultados da medida de microdureza Vickers, em relação à profundidade do revestimento, para o processo de aspersão térmica sem base de níquel e com refusão (C02, C06, C10).....	144
Figura 84	Resultados da medida de microdureza Vickers, em relação à profundidade do revestimento, para o processo de aspersão térmica com base de níquel e sem refusão (C03, C07, C11).....	145
Figura 85	Resultados da medida de microdureza Vickers, em relação à profundidade do revestimento, para o processo de aspersão térmica com base de níquel e com refusão (C01, C05, C09).....	146
Figura 86	Resultados do valor médio de adesão à tração para cada condição de ensaio, com os respectivos desvios-padrão.	148
Figura 87	Valor médio e desvio-padrão da resistência de adesão à tração (MPa), para cada condição de ensaio do Grupo 01.....	149
Figura 88	Valor médio e desvio-padrão da resistência de adesão à tração (MPa), para cada condição de ensaio do Grupo 02.....	150

Figura 89	Valor médio e desvio-padrão da resistência de adesão à tração (MPa), para cada condição de ensaio do Grupo 03.....	151
Figura 90	Valor médio e desvio-padrão da resistência de adesão à tração (MPa), para cada condição de ensaio do Processo 01.....	152
Figura 91	Valor médio e desvio-padrão da resistência de adesão à tração (MPa), para cada condição de ensaio do Processo 02.....	153
Figura 92	Valor médio e desvio-padrão da resistência de adesão à tração (MPa), para cada condição de ensaio do Processo 03.....	154
Figura 93	Valor médio e desvio-padrão da resistência de adesão à tração (MPa), para cada condição de ensaio do Processo 04.....	155

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Aplicações passadas e presentes dos compostos intermetálicos (SAUTHOFF, 1989 – adaptado).....	24
Tabela 2	Propriedades dos aluminetos de níquel, ferro e titânio (ASM).....	27
Tabela 3	Dados cristalográficos (ASM HANDBOOK 3).....	29
Tabela 4	Diferentes situações ocorrentes no impacto do <i>splat</i> com o substrato (DOLTSINIS <i>et al.</i> , 1998 – adaptado).....	53
Tabela 5	Plano de ensaios.....	87
Tabela 6	Resultados do teste de adesão à tração.....	147

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	18
1.1 Objetivo.....	18
1.2 Justificativa para a realização deste trabalho.....	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1 Compostos intermetálicos.....	21
2.1.1 Definição.....	21
2.1.2 Considerações gerais.....	22
2.1.3 Notas históricas.....	23
2.1.4 Os aluminetos como assunto de pesquisa.....	25
2.1.5 Aluminetos de ferro.....	28
2.1.5.1 Fe ₃ Al.....	32
2.1.5.1.1 <i>Propriedades</i>	32
2.1.5.2 FeAl.....	35
2.1.5.2.1 <i>Propriedades</i>	35
2.2 Aspersão térmica.....	38
2.2.1 Definição.....	38
2.2.2 Processos.....	40
2.2.2.1 Processos a chama.....	40
2.2.2.1.1 Aspersão a chama (<i>flame spray</i>).....	40
2.2.3 Aluminetos de ferro como revestimentos de aspersão térmica.....	42
2.2.3.1 Processos de deposição de Fe-Al.....	43
2.2.3.1.1 <i>HVOF</i>	43
2.2.3.1.2 <i>Detonation gun</i>	48
2.2.3.1.3 <i>Atmospheric Plasma Spray (APS)</i>	49
2.2.3.1.4 <i>Low Pressure Plasma Spray (LPPS)</i>	49
2.2.3.1.5 <i>Arc Spray</i>	49
2.2.3.1.6 <i>Cold Gas Spray (CGS)</i>	50
2.3 Formação de revestimentos.....	50
2.3.1 Impacto das partículas.....	51

2.3.2 Deformação das partículas.....	52
2.3.3 Mecanismos de adesão.....	55
2.3.4 Não homogeneidade dos revestimentos.....	58
2.4 Microestrutura dos revestimentos.....	60
2.4.1 <i>Splat</i>	61
2.4.2 <i>Stringers</i> de óxidos.....	64
2.4.2.1 Minimizando inclusões.....	65
2.4.3 Porosidade.....	65
2.4.3.1 Fontes de porosidade no revestimento.....	68
2.5 Propriedades dos revestimentos depositados por aspersão térmica.....	71
2.6 Operações dos revestimentos.....	74
2.6.1 Padrão de aspersão.....	74
2.6.2 Crescimento do revestimento.....	76
2.6.2.1 Microestrutura típica de um revestimento.....	76
2.6.2.2 Efeito da geometria da peça no crescimento do revestimento.....	77
2.6.2.3 Dispositivos de resfriamento a ar para minimização de detritos.....	78
2.6.2.4 Relação entre fusão de partículas e estrutura do revestimento.....	79
2.6.2.5 Variações do processo.....	81
2.6.2.6 Controle de temperatura do revestimento/substrato.....	82
2.6.2.6.1 <i>Degradação do substrato</i>	82
2.6.2.6.2 <i>Oxidação</i>	82
2.6.2.6.3 <i>Expansão/contração</i>	82
2.6.2.7 Movimentação da tocha e do substrato.....	84
2.6.2.8 Variáveis de controle de movimento.....	84
2.6.2.8.1 <i>Distância de aspersão</i>	84
2.6.2.8.2 <i>Padrão de aspersão normal ao substrato</i>	84
2.6.2.8.3 <i>Consumo de alimentação (taxa de aspersão)</i>	85
2.6.2.8.4 <i>Movimento da peça e da tocha de aspersão</i>	85
2.6.3 Eficiência de deposição.....	86
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	87
3.1 Plano de ensaios.....	87
3.2 Corpos de prova.....	88

3.3 Deposição dos revestimentos.....	89
3.4 Caracterização.....	92
3.4.1 Microscopia óptica e Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	92
3.4.2 Difração de raios X.....	93
3.4.3 Microdureza Vickers (HV)	93
3.4.4 Adesão à tração.....	94
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	96
4.1 Microscopia óptica.....	96
4.1.1 Grupo 01 (Fe - 20 wt.% Al): condições C01 a C04.....	96
4.1.2 Grupo 02 (Fe - 25 wt.% Al): condições C05 a C08.....	100
4.1.3 Grupo 03 (Fe - 30 wt.% Al): condições C09 a C12.....	104
4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	108
4.2.1 Grupo 01 (Fe - 20 wt.% Al): condições C01 a C04.....	108
4.2.2 Grupo 02 (Fe - 25 wt.% Al): condições C05 a C08.....	114
4.2.3 Grupo 03 (Fe - 30 wt.% Al): condições C09 a C12.....	120
4.3 Difração de raios X.....	127
4.3.1 Grupo 01 (Fe - 20 wt.% Al): condições C01 a C04.....	127
4.3.2 Grupo 02 (Fe - 25 wt.% Al): condições C05 a C08.....	130
4.3.3 Grupo 03 (Fe - 30 wt.% Al): condições C09 a C12.....	134
4.4 Microdureza Vickers (HV)	139
4.4.1 Grupo 01 (Fe - 20 wt.% Al): condições C01 a C04.....	139
4.4.2 Grupo 02 (Fe - 25 wt.% Al): condições C05 a C08.....	141
4.4.3 Grupo 03 (Fe - 30 wt.% Al): condições C09 a C12.....	142
4.4.4 Processo 01 (sem refusão, sem base de Ni): condições C01, C05, C09.....	143
4.4.5 Processo 02 (com refusão, sem base de Ni): condições C02, C06, C10.....	144
4.4.6 Processo 03 (sem refusão, com base de Ni): condições C03, C07, C11.....	145
4.4.7 Processo 04 (com refusão, sem base de Ni): condições C04, C08, C12.....	146
4.5 Adesão à tração.....	147
4.5.1 Grupo 01 (Fe - 20 wt.% Al): condições C01 a C04.....	149
4.5.2 Grupo 02 (Fe - 25 wt.% Al): condições C05 a C08.....	150
4.5.3 Grupo 03 (Fe - 30 wt.% Al): condições C09 a C12.....	151
4.5.4 Processo 01 (sem refusão, sem base de Ni): condições C01, C05, C09.....	152

4.5.5 Processo 02 (com refusão, sem base de Ni): condições C02, C06, C10.....	153
4.5.6 Processo 03 (sem refusão, com base de Ni): condições C03, C07, C11.....	154
4.5.7 Processo 04 (com refusão, sem base de Ni): condições C04, C08, C12.....	155
5 CONCLUSÃO.....	157
6 REFERÊNCIAS.....	159

1 INTRODUÇÃO

Os aluminetos de ferro (Fe-Al) são compostos intermetálicos que tem sido considerados como potenciais substitutos aos aços inoxidáveis que estão sujeitos a oxidação e corrosão em elevadas temperaturas. Esses intermetálicos oferecem baixo custo dos materiais de base, e resistência específica mais elevada do que alguns desses aços inoxidáveis. Todavia, como possuem difícil conformabilidade, diversas pesquisas tem estudado a deposição de revestimentos de aluminetos de ferro, a fim de contornar a sua inerente fragilidade à temperatura ambiente.

Os revestimentos de aluminetos de ferro foram submetidos a pesquisas em profundidade nas últimas décadas, em virtude da possibilidade de utilizá-los em materiais menos resistentes, devido ao seu alto teor de alumínio. Atualmente, a proposta de aplicação não se restringe apenas em ambientes que possuem corrosão e em temperaturas elevadas, mas também para aplicações em desgaste.

Processos convencionais de aspersão térmica, dentre eles o processo de aspersão a chama (*flame spray*) são os mais utilizados para a obtenção de revestimentos tradicionais, como WC-Co e NiCr. No entanto, pouco foi estudado em termos de deposição de aluminetos de ferro (FeAl), e menos ainda sobre a obtenção desses revestimentos por meio de uma mistura de pós elementares de Fe e Al, razões pela quais objetiva-se a depositar pós elementares para a formação desses compostos intermetálicos.

1.1 Objetivo

O objetivo principal deste trabalho é analisar a viabilidade de revestimentos intermetálicos de alumineto de ferro (FeAl), depositados por aspersão térmica a chama, por meio de uma reação de síntese *in-situ* a partir dos pós elementares.

Em razão do baixo custo dos materiais do revestimento, espera-se obter, com os ensaios realizados, revestimentos de Fe-Al de baixo custo, com baixa porosidade, satisfatória adesão e valores de microdureza compatíveis com as fases formadas, podendo ser obtidos com alimentação de pós elementares de ferro e alumínio.

1.2 Justificativa para a realização deste trabalho

Os compostos intermetálicos tem sido estudados intensamente, tanto na forma de materiais estruturais como na de revestimentos, por serem substitutos em potencial para as superligas, em aplicações de elevadas temperaturas (usinas de carvão, turbinas de solo ou em motores de aeronaves etc.). Isso se deve às suas excelentes propriedades, entre elas: elevado ponto de fusão, elevada condutividade térmica, baixa densidade (quando comparados com as ligas à base de Fe e Ni), boa resistência específica, e principalmente a excepcional resistência à corrosão e oxidação em elevadas temperaturas. Todavia, as principais desvantagens desse grupo de compostos são a baixa ductilidade e resistência à fluência (GUILMANY *et al.*, 2006).

Os aluminetos de ferro são especialmente atrativos devido ao seu baixo custo e à disponibilidade dos materiais elementares, bem como à sua excelente resistência à oxidação e sulfetação (melhor que qualquer outra liga à base de níquel ou ferro). Tal resistência é creditada à formação de uma camada aderente de alumina na superfície, quando exposta ao ar ou a uma atmosfera de oxigênio (GUILMANY *et al.*, 2006).

Todavia, a fabricação desses materiais por meio dos métodos convencionais apresenta inúmeros desafios, principalmente no que concerne à conformabilidade, em virtude de suas propriedades intermediárias entre metais e cerâmicas, devido ao seu ordenamento a longa distância, razão pela qual muitas pesquisas tem sido empreendidas para sua aplicação em revestimentos (GUILMANY *et al.*, 2006).

Esse outro caminho para o desenvolvimento dos intermetálicos, ou seja, a utilização de suas propriedades excepcionais (resistência à oxidação, sulfetação, desgaste, entre outras), no revestimento de materiais estruturais, pode ser uma solução para os problemas de inerente fragilidade e difícil processamento (CINCA e GUILMANY, 2012).

Os revestimentos de aspersão térmica são realmente versáteis como meios de proteção dos metais contra ambientes agressivos, oxidação e desgaste. Os materiais de revestimentos incluem metais, cerâmicas, polímeros ou combinações desses. Dependendo do material a ser aspergido, uma ou outra técnica poderá ser utilizada, e diversos parâmetros podem ser otimizados para atingir a microestrutura e as propriedades desejadas (CINCA e GUILMANY, 2012).

Dentre esses processos, a aspersão a chama é o mais utilizado atualmente na indústria, pela facilidade de aplicação e pelo custo mais reduzido do processo, permitindo a obtenção de diversos revestimentos (metálicos ou não metálicos) para as mais variadas aplicações.

Os processos de aspersão térmica representam, assim, um meio com satisfatória relação custo-benefício para aplicação de intermetálicos como revestimentos (TOTEMEIER *et al.*, 2004).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica aqui apresentada compreende alguns assuntos principais discutidos neste trabalho, como os compostos e intermetálicos, os revestimentos de alumineto de ferro depositados por inúmeros processos, em termos históricos e de avanços recentes, e o processo de aspersão térmica.

2.1 Compostos intermetálicos

2.1.1 Definição

Intermetálicos são compostos de metais que formam uma classe ampla de materiais, cujas estruturas cristalinas são distintas daquelas dos seus metais constituintes, possuindo super-reticulados com ordenamento a longa distância (LI e GAO, 2008). Nesse grupo, também são inclusas as fases intermetálicas e as ligas ordenadas (SAUTHOFF, 1995).

Diferentemente das ligas de solução sólida, os intermetálicos formam compostos estequiométricos (por exemplo, NiAl, Ni₃Al, TiAl, FeAl) e sua ligação é tipicamente uma combinação das ligações metálicas, iônicas e/ou covalentes. Em termos de propriedades mecânicas e físicas, os intermetálicos ocupam uma posição entre metais e cerâmicas. Como no caso dos sólidos iônicos e covalentes, ligações extremamente fortes existem entre os constituintes distintos, que fazem com que os intermetálicos apresentem números de coordenação (NCs) e densidades menores do que os metais, além de propriedades altamente direcionais, alta rigidez e resistência mecânica, além de boa estabilidade a elevadas temperaturas e sob ataques químicos (WEAVER e STEVENSON, 2000; LI e GAO, 2008). Esses materiais, que possuem intrinsecamente elevadas resistência e módulo de elasticidade, são frequentemente utilizados na forma de precipitados para fortalecimento de ligas comerciais (como Ni₃Al em superligas à base de níquel), e sua reduzida densidade, bem como a elevada estabilidade microestrutural (devido ao ordenamento dos super-reticulados, que diminui a mobilidade de discordâncias e os processos de difusão) os tornam atrativos para uso em aplicações estruturais em elevadas temperaturas, principalmente na indústria aeroespacial (BIANCHI *et al.*, 2002).

Exemplos de alguns compostos intermetálicos típicos estão ilustrados na Figura 1. Dos mais de 25.000 compostos conhecidos, os esforços de pesquisa focaram no desenvolvimento de

ligas à base de NiAl, FeAl, Ni₃Al, TiAl, e MoSi₂ para uso como ligas monolíticas em aplicações estruturais (SAUTHOFF, 1995). Como no caso das cerâmicas e vidros, as mesmas ligações que dão aos intermetálicos elevada resistência, também concedem, para muitos, baixas ductilidade e tenacidade à fratura em temperatura ambiente.

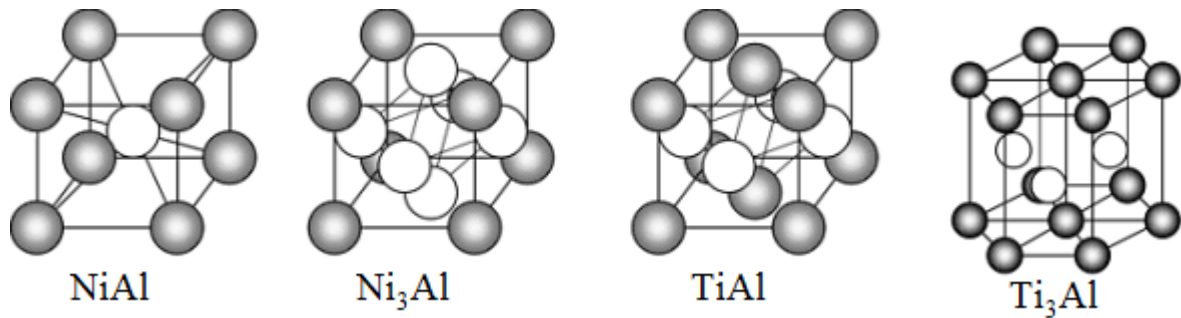


Figura 1: Algumas estruturas de intermetálicos simples (SAUTHOFF, 1995 - adaptado)

2.1.2 Considerações gerais

Os intermetálicos formam-se, em virtude de as forças de ligação entre os átomos dessemelhantes serem maiores do que as que existem entre átomos semelhantes. Consequentemente, formam estruturas cristalinas particulares, com distribuições ordenadas de átomos, cada qual cercado por seus átomos dessemelhantes (SAUTHOFF, 1995). Exemplos de estruturas simples são apresentados na Figura 2.

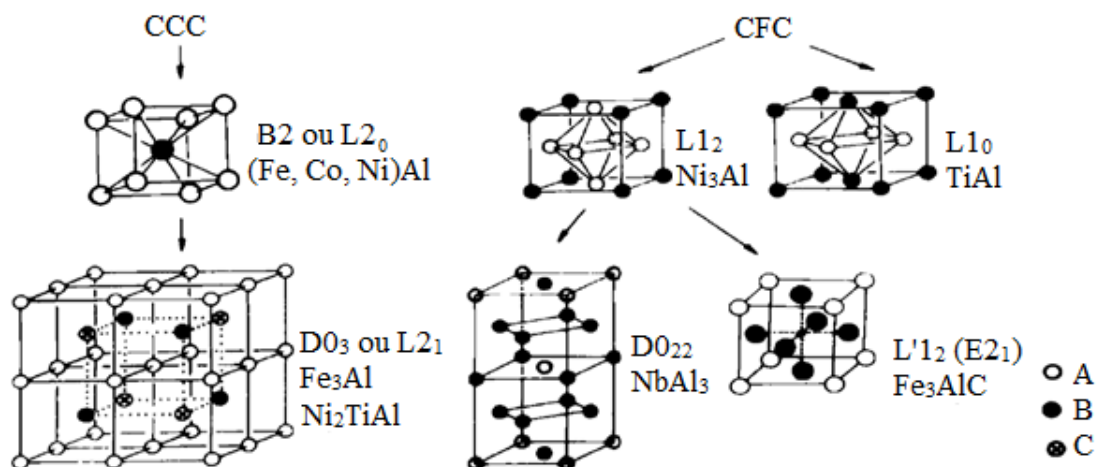


Figura 2: Algumas estruturas cristalinas dos intermetálicos, derivadas das estruturas CCC e CFC, respectivamente (SAUTHOFF, 1989 - adaptado).

A relação entre o tipo de estrutura e as propriedades dos átomos constituintes, todavia, não é simples; dessa forma, vários critérios foram utilizados para correlacionar o tipo de estrutura com o tipo de fase, a fim de prever a estrutura cristalina para uma determinada fase ou grupo de fases (SAUTHOFF, 1995). Em assim sendo, não se pode esperar que todos os intermetálicos apresentem ligações similares aos de seus metais constituintes.

Os intermetálicos não formam um grupo homogêneo de materiais. Ao invés disso, o termo intermetálicos comporta uma grande variedade de fases, que diferem drasticamente com respeito à ligação, estruturas cristalinas e propriedades. Dessa forma, as propriedades dos intermetálicos não podem ser discutidas geralmente com respeito a todos os compostos; podem ser debatidas quando referentes a algum grupo específico de intermetálicos.

Pode ser suposto que a estrutura cristalina particular de um intermetálico reflete de alguma forma o caráter e a resistência de sua ligação. Assim, a estrutura cristalina seria um bom critério para a classificação das fases. Todavia, isso não significa que os intermetálicos com a mesma estrutura cristalina sejam similares com respeito às ligações e às propriedades. Por exemplo, a estrutura B2 é comum aos intermetálicos NiAl e ao sal puramente iônico CsCl, e, no caso dos silicetos de metais de transição com estrutura hexagonal C40, NbSi₂ é metálico enquanto CrSi₂ é um semiconductor (NOWOTNY *apud* SAUTHOFF, 1995). Tendo em vista a complexidade de classificação dos intermetálicos, geralmente agrupam-se de acordo com critérios práticos, que se referem às similaridades de comportamento.

2.1.3 Notas históricas

Os intermetálicos foram utilizados desde o início da metalurgia. Esses materiais resultaram das ligas utilizadas com baixo ponto de fusão, e suas aplicações se apoiaram na excelente dureza e resistência ao desgaste, juntamente com as suas propriedades metálicas (WESTBROOK *apud* SAUTHOFF, 1995). Em virtude de seu comportamento metálico, eles puderam ser polidos, o que resultou também em aplicações com fins decorativos. Exemplos notáveis são os revestimentos de bronze do antigo Egito, e os espelhos utilizados não somente pelos chineses antigos, mas também por etruscos e romanos. Esses exemplos podem ser encontrados na Tabela 1 (WESTBROOK *apud* SAUTHOFF, 1995).

Tabela 1: Aplicações passadas e presentes dos compostos intermetálicos (SAUTHOFF, 1989 – adaptado)

A partir de (aprox.)	Material ou processo	Fase	Aplicação
2500 a.C	Cementação	Cu_3As	Revestimento de ferramentas de bronze, etc. (Egito, Anatólia, Grã-Bretanha)
100 a.C	Bronze amarelo	CuZn	Moedas e peças ornamentais (Roma)
0	Bonze com alto teor de estanho	$\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$	Espelhos (China)
600	Amálgama	$\text{Ag}_2\text{Hg}_3 + \text{Sn}_6\text{Hg}$	Restaurador dental (China)
1500	Amálgama	Cu_4Hg_3	Restaurador dental (Alemanha)
1505	Amálgama	Sn_8Hg	Superfície de espelhos (Veneza)
1540	Metais para tipos	SbSn	Impressão
1910	Acutal	$(\text{Cu}, \text{Mn})_3\text{Al}$	Faca de frutas (Alemanha)
1921	Permalloy	Ni_3Fe	Liga magnética de alta permeabilidade
1926	Permendur	$\text{FeCo}(-2\text{V})$	Liga magnética “mole”
1931	Alnico	NiAl-Fe-Co	Material de ímã permanente
1935	Sendust	$\text{Fe}_3(\text{Si}, \text{Al})$	Material de cabeçote magnético
1938	Cu-Zn-Al Cu-Al-Ni	CuZn-Al $(\text{Cu}, \text{Ni})_3\text{Al}$	Ligas de memória de forma
1950	Revestimento de Pack aluminide	NiAl, CoAl	Revestimento superficial para proteção contra o ambiente
1956	Kanthal Super, Mosilit	MoSi_2	Elementos de aquecimento elétrico
1961	Composto A15	Nb_3Sn	Supercondutores
1962	Nitinol	NiTi	Liga de memória de forma
1967	Ímãs Co-Sm	Co_5Sm	Ímãs permanentes

Intermetálicos foram utilizados no século passado primeira e majoritariamente para aplicações como materiais funcionais. Certamente, as primeiras aplicações industriais se basearam no comportamento magnético especial de algumas fases, e os desenvolvimentos posteriores levaram, por exemplo, ao *Sendust*, detentor de propriedades magnéticas e de resistência ao desgaste, excepcionais, justificadoras de sua ampla utilização em cabeças magnéticas de gravadores (SAUTHOFF, 1995).

Na segunda metade do século, outra aplicação importante resultou do desenvolvimento de novos materiais supercondutores baseados nos compostos A15, que são utilizados para ímãs supercondutores. Um terceiro grupo de materiais funcionais, as ligas com memória de forma,

fizeram uso da transformação de fase martensítica e também encontraram diversas aplicações em engenharia (SAUTHOFF, 1995).

Os intermetálicos não encontraram, no passado, aplicações como materiais estruturais devido à sua fragilidade. A única notável exceção foi o uso contínuo de amálgamas como reconstituintes dentários (WESTBROOK *apud* SAUTHOFF, 1995). Por outro lado, vários intermetálicos foram utilizados como reforços em segundas fases, nas ligas convencionais para aplicações estruturais (WESTBROOK *apud* SAUTHOFF, 1995). Dessa forma, ficou claro que os intermetálicos poderiam ser promissores para aplicações como materiais estruturais em altas temperaturas devido à sua elevada dureza e estabilidade, e então muitas atividades foram iniciadas no começo da década de 1950, a fim de tornar mais claro esse potencial. Várias fases promissoras foram identificadas, mas os respectivos desenvolvimentos dos materiais foram prejudicados pelos problemas de fragilidade ainda não resolvidos, e então essas atividades se extinguíram lentamente durante os anos de 1960 (SAUTHOFF, 1995).

Um fruto dessas atividades foi o desenvolvimento dos elementos de aquecimento elétrico baseados em MoSi_2 , que apresentam elevada resistência à oxidação dessa fase em altas temperaturas. Nesse contexto, os revestimentos superficiais devem ser mencionados, dado haverem sido desenvolvidos no âmbito das superligas para proteger os materiais contra corrosão em elevadas temperaturas, e que primariamente valem-se de intermetálicos como NiAl e CoAl (NICHOLLS e STEPHENSON *apud* SAUTHOFF, 1995).

2.1.4 Os aluminetos como assunto de pesquisa

Os primeiros trabalhos intensivos e bem sucedidos a respeito do assunto foram baseados nos aluminetos de titânio (Ti_3Al e TiAl), tendo início no começo da década de 1970, com estudos fundamentais de deformação, apesar de o potencial dessas fases para aplicações em elevadas temperaturas já ter sido reconhecido durante a década de 1950 (SAUTHOFF, 1995).

Outros materiais também apropriados para aplicações estruturais foram baseados no alumineto de níquel (Ni_3Al), que é uma fase secundária utilizada como reforço em superligas, e que também foi uma fase promissora durante a década de 1950 (LIU E STIEGLER *apud* SAUTHOFF, 1995). Esse desenvolvimento teve um impacto enorme devido à detecção de um

efeito de ductilização, com pequenas adições de boro, acarretando o surgimento de grandes programas de pesquisas em intermetálicos e instigando o interesse geral (e ainda crescente) nesses materiais. Mais e mais grupos de pesquisa começaram a trabalhar com intermetálicos, e, na maioria dos casos o Ni_3Al foi selecionado como assunto de pesquisa (SAUTHOFF, 1995).

Nas últimas décadas, inúmeras atividades de pesquisa estiveram presentes no desenvolvimento dos intermetálicos estruturais para aplicações em altas temperaturas. Algumas ligas baseadas em Ni_3Al e em aluminetos de ferro estão sendo utilizadas atualmente para aplicações em dispositivos elétricos de fornos. Há diversas aplicações em potencial que foram identificadas para as ligas baseadas em TiAl nas indústrias aeroespacial, automotiva e de geração de potência por turbinas. Testes recentes em componentes de motores com ligas à base de TiAl , como pás de turbina de baixa pressão, revelaram que não existem limitações sérias para as aplicações na indústria aeronáutica desse tipo de ligas (YAMAGUCHI *et al.*, 2000). A comunidade automotiva está buscando a qualificação e a introdução de válvulas de exaustão e de rodas de turbinas de turboalimentadores feitos de ligas à base de TiAl , para aplicação em motores. Na última década, as rodas de turbina dos turboalimentadores de TiAl começaram a ser utilizadas em carros comerciais. Dessa forma, esses aluminetos estruturais de altas temperaturas estão entrando a primeira fase das aplicações estruturais.

Dentre os inúmeros materiais que formam a classe dos compostos intermetálicos, os aluminetos de ferro (Fe_3Al e FeAl) tem sido amplamente estudados em virtude do seu baixo custo, baixa densidade, boa resistência ao desgaste, facilidade de fabricação e resistência à oxidação e corrosão. Essas vantagens levaram à identificação de muitos usos em potencial, como elementos aquecedores, tubulações de trocadores de calor, filtros metálicos sinterizados, componentes de válvulas, conversores catalíticos e componentes para aplicações em sais fundidos (STOLOFF, 1998).

Apesar de a excelente resistência à corrosão das ligas Fe-Al ter sido reconhecida primeiramente na década de 1930, os estudos de comportamento mecânico tiveram início apenas nas décadas de 1950 e 1960. Todavia, os maiores problemas que ainda impedem a viabilidade comercial dos aluminetos de ferro são a baixa ductilidade e resistência ao impacto em baixas temperaturas, e a resistência à fluência insatisfatória em elevadas temperaturas (STOLOFF, 1998).

Nos últimos anos, a formação de ligas e a otimização do processamento tem sido empregados para controlar a estrutura cristalina ordenada, as características microestruturais, a estrutura dos contornos de grãos e a composição, a fim de superar o problema da fragilidade dos intermetálicos. O projeto de ligas tem sido centrado primeiramente nos aluminetos de níquel, ferro e titânio (LIU e STIEGLER, 1990). Esses materiais possuem um número de propriedades que os tornam atrativos para aplicações em elevadas temperaturas. Entre elas, está o teor suficiente de alumínio para formar, em ambientes oxidantes, filmes finos de alumina (Al_2O_3) que, muitas vezes, são compactos e protetores. Além disso, possuem densidade reduzida, pontos de fusão relativamente altos, e boas propriedades de resistência mecânica em elevadas temperaturas (LIU e STIEGLER, 1990). Exemplos de outras propriedades estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Propriedades dos aluminetos de níquel, ferro e titânio (ASM)

Liga	Estrutura cristalina	Temperatura crítica de ordenamento (T_c) [°C]	Ponto de fusão (T_m) [°C]	Densidade do material [g/cm ³]	Módulo de Young [GPa]
Ni ₃ Al	L12 (CFC ordenada)	1390	1390	7,50	179
NiAl	B2 (CCC ordenada)	1640	1640	5,86	294
Fe ₃ Al	D0 ₃ (CCC ordenada)	540	1540	6,72	141
	B2 (CCC ordenada)	760	1540	...	...
FeAl	B2 (CCC ordenada)	1250	1250	5,56	261
Ti ₃ Al	D0 ₁₉ (HC ordenada)	1100	1600	4,20	145
TiAl	L1 ₀ (tetragonal ordenada)	1460	1460	3,91	176
TiAl ₃	D0 ₂₂ (tetragonal ordenada)	1350	1350	3,40	...

2.1.5 Aluminetos de ferro

Uma visão geral das fases é dada pelo diagrama binário Fe-Al (Figura 3; Tabela 3). As fases ricas em alumínio, com temperaturas de fusão de aproximadamente 1150°C são interessantes para as ligas de Al, razão pela qual o foco será voltado para as fases Fe_3Al e FeAl , e suas relacionadas.

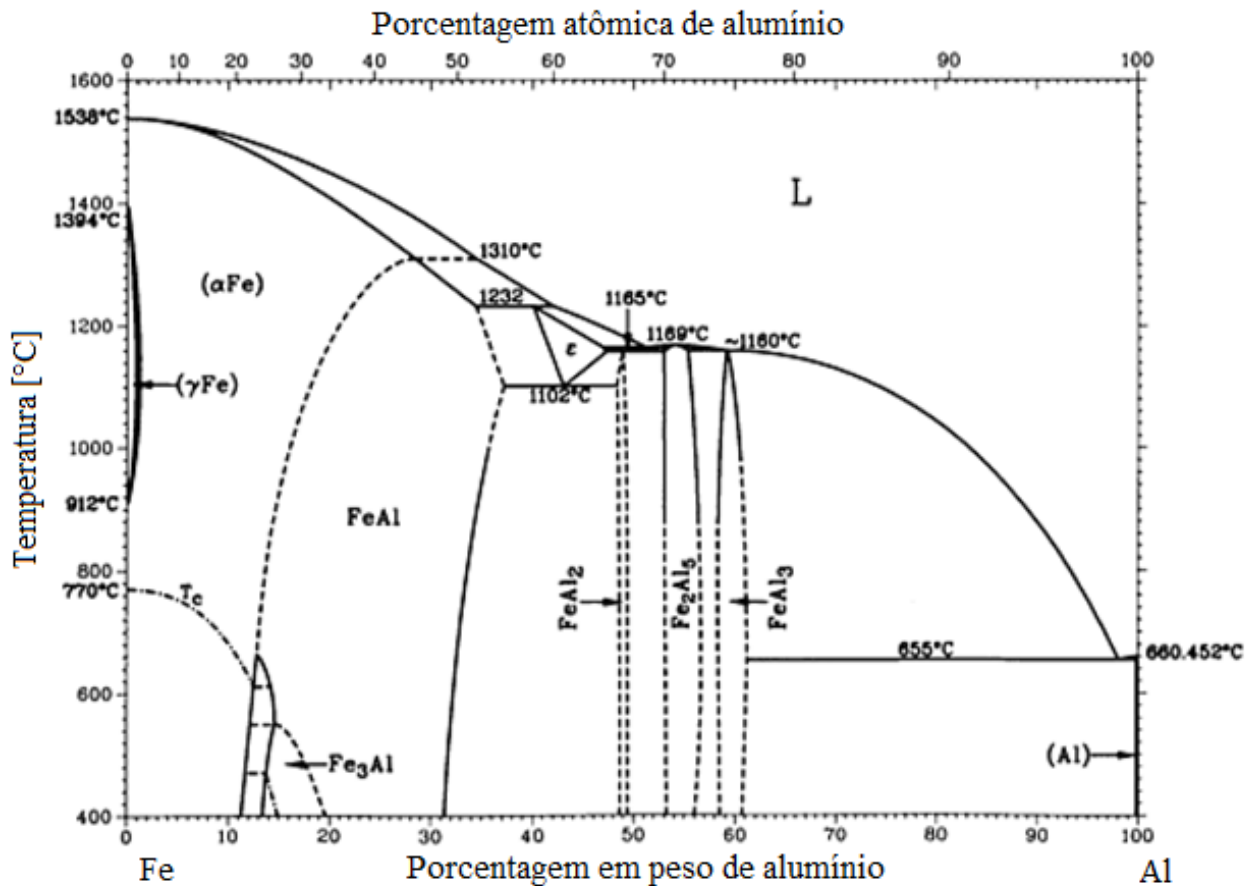


Figura 3: Diagrama Fe-Al (KATTNER e BURTON, 1992 - adaptado)

Tabela 3: Dados cristalográficos (KATTNER e BURTON, 1992)

Fases Composição	wt. % Al
α -Fe	0 – 28 (aprox.)
γ -Fe	0 – 0,6
FeAl	12,8 – 37 (aprox.)
Fe ₃ Al	13 – 20 (aprox.)
ϵ	40 – 47 (aprox.)
FeAl ₂	48 – 49,4 (aprox.)
Fe ₂ Al ₅	53 – 57
FeAl ₃	58,5 – 61,3 (aprox.)
Al	100
Fases metaestáveis	
Fe ₂ Al ₉	68,5
FeAl ₆	74,3

Essas fases foram selecionadas para objetos de pesquisas em virtude de suas propriedades físicas, mecânicas e químicas excepcionais. Sua estrutura está apresentada na Figura 4.

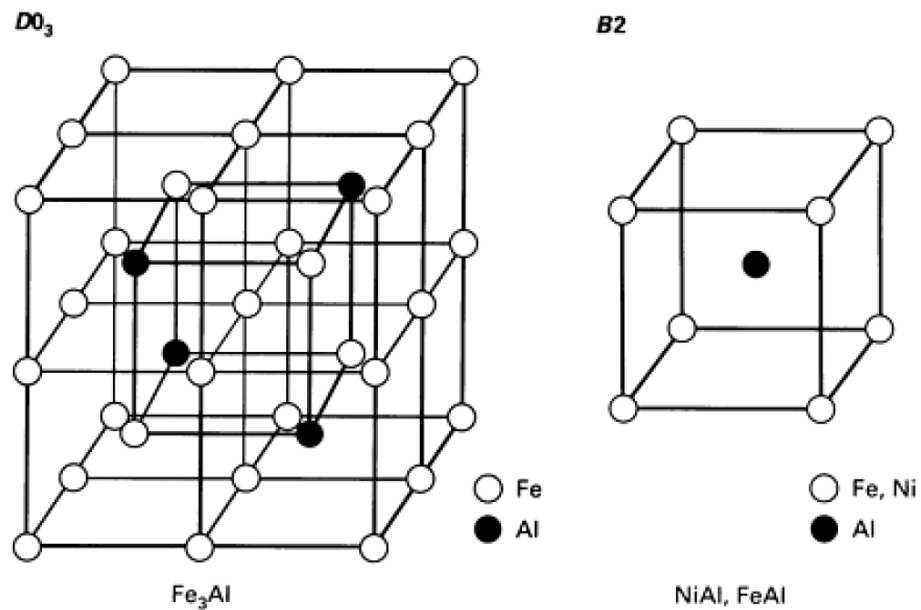


Figura 4: Estrutura dos aluminetos de ferro (LIU e STIEGLER, 1990).

Aluminetos de ferro baseados em Fe_3Al e FeAl são ligas intermetálicas ordenadas que oferecem boa resistência à oxidação, excelente resistência à sulfetação, mesmo em elevadas temperaturas, e custo potencialmente inferior, em comparação a muitos materiais estruturais para aplicações em altas temperaturas. Essas resistências à oxidação e à sulfetação derivam da habilidade dos aluminetos em formar uma cobertura altamente protetora de Al_2O_3 . Ela geralmente aumenta o teor de alumínio; os principais produtos são $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e alguns vestígios de óxidos de ferro quando os aluminetos são oxidados em temperaturas acima de 900°C . Além disso, os aluminetos com mais de 30% de Al são muito resistentes à corrosão em ambientes com nitratos a 650°C (VEDULA, 2000).

Esses intermetálicos possuem valores reduzidos de densidade, no intervalo de 5,4 a $6,7\text{ g/cm}^3$, que é cerca de 30% inferior à dos materiais estruturais para elevadas temperaturas comercialmente disponíveis, como aços inoxidáveis e superligas, e oferecem maior resistência específica. Além disso, possuem o potencial para reduzir o uso de elementos estratégicos como o cromo (Cr) em materiais de aplicações em altas temperaturas. Todavia, a ductilidade limitada à temperatura ambiente, e uma queda brusca na resistência acima de 873 K tem sido os maiores impedimentos à sua aceitação para aplicações estruturais (VEDULA, 2000).

A baixa ductilidade e grande tendência de fratura frágil em temperatura ambiente, bem como o seu modo de fratura também depende da concentração de alumínio. Os aluminetos que possuem menos de 40 at.% Al exibem principalmente fratura por clivagem transgranular, enquanto aqueles com mais de 40% Al possuem essencialmente fratura intergranular frágil. O modo de fratura também é sensível a outros parâmetros como tamanho de grão e impurezas (VEDULA, 2000).

Estudos mostraram que a ductilidade adequada de engenharia (de 15 a 20%) pode ser obtida, pelo menos nas ligas baseadas em Fe_3Al , através do controle de composição e microestrutura. Em virtude desses avanços, o interesse no uso de aluminetos de ferro para uma ampla gama de aplicações tem sido renovado.

Aluminetos de ferro baseados em FeAl são mais difíceis de se considerar para aplicações estruturais (quando comparado com as ligas à base de Fe_3Al), em virtude do seu comportamento mais frágil, que resulta do maior teor de alumínio. No entanto, a vantagem adicional na baixa densidade levou a um grande número de pesquisas recentes nessas ligas também. Porém, antes

das aplicações comerciais, é essencial possuir completo entendimento do seu processamento e dos parâmetros de fabricação (VEDULA, 2000).

Sendo assim, foi descoberto que a ductilidade do FeAl com 40% de Al pode ser substancialmente aprimorada por microadição de elementos de liga; o processo provavelmente reduziu o tamanho de grão, que por sua vez contribuiu para diminuir a tendência de fratura frágil intergranular. A ductilidade dos aluminetos com até 30% Al aumenta com a temperatura de teste, e atinge mais de 40% em 600°C. Aluminetos com mais de 35% Al apresentam um decréscimo na ductilidade acima de 600°C e alcançam um mínimo em uma temperatura próxima de 750°C. Acredita-se que esse decréscimo seja causado por cavitação na região de contorno de grãos, quanto os aluminetos são testados sob tensão (VEDULA, 2000).

Por mais de 40 anos, os aluminetos de ferro têm sido conhecidos por sua fragilidade a temperaturas ambientes; todavia, a maior causa dessa fragilidade foi identificada há não muito tempo. Pesquisadores descobriram que os aluminetos são intrinsecamente dúcteis; porém, a essa baixa ductilidade observada nos testes em ar é devido a um efeito extrínseco – a fragilização ambiental. O limite de elasticidade não é sensível ao ambiente, mas o limite de resistência à tração é geralmente relacionado com a ductilidade, que depende fortemente do ambiente de teste. Os aluminetos testados em ar possuíram uma ductilidade de 2 a 4%. FeAl testado em oxigênio seco apresentou uma ductilidade de 17,6%, e o Fe₃Al testado em vácuo e oxigênio seco apresentou uma ductilidade de 12 a 13%. O teste com vapor d'água confirmou a baixa ductilidade encontrada nos testes em ar, indicando que este último é o agente fragilizador (VEDULA, 2000).

A reação do vapor d'água com átomos de alumínio na ponta das trincas resulta na formação de hidrogênio atômico, que penetra no metal e causa a propagação. O fato de o limite de escoamento ser insensível à ductilidade e à mudança do ambiente de teste torna a suposição consistente com os mecanismos de fragilização por hidrogênio observados em outras ligas intermetálicas ordenadas. Hidrogênio molecular causa muito menos fragilização nos aluminetos, possivelmente em virtude de sua baixa atividade, quando comparada com o hidrogênio atômico produzido pela reação com o vapor d'água (VEDULA, 2000).

2.1.5.1 Fe₃Al

O Fe₃Al é formado, durante o resfriamento, pelas reações de ordenamento no estado sólido, que transformam a solução sólida desordenada CCC, que é estável acima de aproximadamente 800°C, primeiro na fase estável FeAl, com estrutura B2, entre 800 e 550°C, e depois na fase Fe₃Al, que apresenta estrutura DO₃. A temperatura crítica de ordenamento é muito menor que a temperatura de fusão, o que indica uma ligação mais fraca entre átomos dessemelhantes, se comparados com os aluminetos de níquel (SAUTHOFF, 1995).

Recentemente, uma fase transiente B₃₂ foi observada durante o ordenamento. No lado rico em ferro, no diagrama binário, há um equilíbrio bifásico entre Fe₃Al e a solução sólida FeAl CCC, que apresenta um ordenamento à curta distância. No lado rico em alumínio, há uma transição de segunda ordem do Fe₃Al com uma estrutura DO₃, para o FeAl com uma estrutura B2, sem equilíbrio bifásico. A temperatura crítica de ordenamento, que é próxima de 550°C no caso binário, pode ser mudada para temperaturas mais altas em até 250°C pela adição de um elemento de liga, como Cr, Mo, Mn, Ti ou Si (SAUTHOFF, 1995).

2.1.5.1.1 Propriedades

O Fe₃Al exibe uma excelente permissividade magnética, o que torna extremamente útil como um material magnético. Esse comportamento ainda pode ser aprimorado pela substituição parcial de Al por Si, que não modifica a estrutura cristalina. Isso propiciou o desenvolvimento das ligas *Sendust*, baseadas no intermetálico Fe₃(Al, Si) e que foram amplamente utilizadas como materiais de cabeças magnéticas em gravadores (SAUTHOFF, 1995).

Além dessa aplicação como um material funcional, o Fe₃Al está sendo considerado para aplicações estruturais, já que não apenas mostra uma resistência mais elevada do que as ligas de ferro correspondentes, mas também uma resistência à corrosão mais elevada em meios oxidantes e sulfetantes (SAUTHOFF, 1995). Alguns problemas para as aplicações são a baixa ductilidade à temperatura ambiente e a queda de resistência acima da temperatura de ordenamento.

A ductilidade depende sensivelmente do processamento anterior, e a deformação plástica pode diminuir o grau de ordenamento à longa distância. Uma característica especial é a dependência anômala do limite de escoamento com a temperatura, que atinge um máximo logo abaixo da temperatura de ordenamento, atribuída a um decréscimo no ordenamento (desordem

parcial). Todavia, os resultados mostraram que essa anomalia é uma resultante da dependência complexa com a temperatura das mobilidades de discordâncias. Deformação plástica do Fe_3Al sob condições experimentais especiais pode ocasionar pseudoelasticidade e efeito de memória de forma (SAUTHOFF, 1995).

Refinamento da estrutura dos grãos pelo processamento do material e adições de elementos de liga mostraram-se bem úteis para aumentar a ductilidade dos aluminetos Fe_3Al . Adições de diboreto de titânio (TiB_2) nos pós de Fe_3Al são muito efetivos na redução do tamanho de grão, e eles aumentam a ductilidade dos materiais recristalizados de 2% até 7%. O alívio de tensões que se segue à conformação à quente desses materiais resulta em ductilidades que atingem 18%. A presença das partículas de TiB_2 aumenta a temperatura de recristalização de 650 para 1100°C, o que significa que os materiais conformados manterão sua ductilidade à temperatura ambiente até temperaturas próximas de 1000°C. Para esses materiais, a ductilidade é bem elevada em temperaturas próximas de 600°C, e as técnicas convencionais de fabricação a quente podem ser empregadas sem dificuldade (VEDULA, 2000).

As propriedades de resistência desses aluminetos também são sensíveis à microestrutura e à quantidade de alumínio. O limite de escoamento à temperatura ambiente decai abruptamente com um aumento da porcentagem de alumínio acima de 25%. Essa queda é, como mencionado anteriormente, um resultado do aumento da mobilidade das discordâncias emparelhadas, e da eliminação do fortalecimento de partículas da fase CCC desordenada. Adições de TiB_2 , que reduzem o tamanho de grão do material recristalizado e estabilizam a estrutura conformada, aumentam a resistência significativamente, mantendo-a inclusive em altas temperaturas (VEDULA, 2000).

Fe_3Al também ligado com Ni e Cr para aumentar a ductilidade. Boas combinações de resistência e ductilidade foram obtidas com tratamentos termomecânicos, que resultaram em grandes quantidades de fase B_2 . Se as condições das ligas ultrapassam os limites de solubilidade, ocorre a precipitação de segundas fases, como uma fase do tipo *Heusler* com uma estrutura cúbica L_2 , ou uma fase de Laves com uma estrutura hexagonal C_{14} , podendo ser utilizadas para aumentar a resistência do Fe_3Al (SAUTHOFF, 1995).

A ductilidade do Fe_3Al é muito sensível ao ambiente, ou seja, ele é sujeito à fragilização ambiental, que é devida à presença de umidade na atmosfera. Mesmo baixas pressões parciais de vapor são suficientes para a ocorrência desse fenômeno. Esses efeitos não ocorrem somente para

baixos teores de Al, onde o ordenamento à longa distância DO3 não mais ocorre. Apesar dessas desvantagens, esse alumineto de ferro é de grande interesse industrial, e pesquisas foram iniciadas, concentrando-se na otimização da composição e nos tratamentos termomecânicos para melhorar o comportamento mecânico (SAUTHOFF, 1995).

O projeto de uma liga de Fe_3Al mostrou que a ductilidade do alumineto, preparada por fundição e fabricada por laminação a quente pode ser substancialmente aprimorada pelo aumento do teor de alumínio de 25 para 28 ou 30 at.%, e adicionando cromo em um nível de 2 a 6%. O aumento na concentração de alumínio decresce bruscamente o limite de escoamento do alumineto. Esse efeito benéfico do cromo pode ser causado pela modificação da composição superficial, e reduzindo a reação entre o vapor de água e os átomos de alumínio, ou seja, reduzindo a fragilização ambiental.

As propriedades mecânicas das ligas Fe_3Al modificadas por cromo podem ser ainda aprimoradas por tratamentos termomecânicos e adição de elementos como molibdênio e nióbio. Algumas dessas ligas apresentam uma ductilidade de mais de 15% à temperatura ambiente, e um limite de escoamento próximo de 500 MPa a 600°C. Essas ligas dúcteis de Fe_3Al são muito mais resistentes que os aços austeníticos e ferríticos, como o aço inoxidável 315 e o aço Fe-9Cr-1Mo. Os elementos refratários também melhoram as propriedades à fluência das ligas de Fe_3Al (VEDULA, 2000).

Esforços substanciais foram empreendidos para fins de melhoria das propriedades em elevadas temperaturas dos aluminetos Fe_3Al , por adições de elementos como titânio, molibdênio, silício, cromo, níquel, manganês, nióbio e tântalo. Entre esses elementos, titânio, molibdênio e silício foram os mais efetivos no fortalecimento dos aluminetos através de um efeito de endurecimento por solução sólida.

A solubilidade do nióbio, do tântalo, do zircônio e do háfnio é baixa (<1%) nos aluminetos de ferro, sendo que a adição de 1% ou 2% desses elementos melhora substancialmente a resistência à temperatura ambiente e a elevadas temperaturas dos aluminetos de ferro, por meio de um efeito de endurecimento de precipitação (por exemplo, precipitação de partículas de L_{21} no Fe_3Al contendo 2% Nb) (VEDULA, 2000).

Em relação ao processamento, foram estudados a metalurgia do pó e o lingotamento – incluindo fusão a arco (*arc melting*); refusão a arco sob vácuo (*vaccum-arc remelting*); fusão por indução (*induction melting*) em ar e vácuo; e refusão por eletroescória (*electroslag remelting*) – f.

Essas pesquisas apontam para as aplicações de sistemas de exaustão automotivos e elementos de aquecimento por resistência (SAUTHOFF, 1995).

Outras aplicações são discos de turbinas a vapor e tubos de superaquecedores em plantas de potência, filtros de gases quentes em plantas de gasificação de carvão, e equipamentos de processamento químico. A síntese por combustão do Fe_3Al , que foi utilizada para unir compósitos de SiC , foi proposta para revestimento de aços estruturais, devido à resistência ao desgaste e corrosão do Fe_3Al (SAUTHOFF, 1995).

2.1.5.2 FeAl

A fase FeAl é relacionada de uma maneira próxima ao alumineto de níquel NiAl, já que ambos apresentam a estrutura B_2 , e completa miscibilidade mútua. Todavia, o FeAl se funde incongruentemente¹, ao contrário do NiAl, e essa temperatura de fusão é mais baixa, o que indica menos estabilidade e menores forças de ligação atômica. Deve-se notar que uma subdivisão do campo de existência para a fase B_2 no diagrama binário Fe-Al foi proposto de acordo com as mudanças observadas nas propriedades físicas. Todavia, essas mudanças não são relacionadas com as mudanças nas simetrias dos cristais ou ordenamento atômico, então o entendimento da subdivisão do campo de fase B_2 é ainda incerto (SAUTHOFF, 1995).

2.1.5.2.1 Propriedades

Ao contrário do NiAl, o alumineto FeAl apresentou um aumento substancial na resistência e na dureza quando se aproxima da composição estequiométrica. Todavia, a causa para esse comportamento distinto não é ainda muito bem compreendida (VEDULA, 2000). Foi descoberto que a dureza à temperatura ambiente aumenta com o aumento de concentração de vacâncias, e essa aumenta com o acréscimo do teor de Al, através da composição estequiométrica (SAUTHOFF, 1995).

¹ Fusão incongruente é a propriedade exibida quando um sólido não se funde completamente, mas reage e é decomposto para formar outro sólido, além do líquido.

A ductilidade à tensão em baixas temperaturas, bem como a ductilidade à compressão do FeAl policristalino é praticamente nula na composição estequiométrica – o que, mais uma vez, é um contraste ao NiAl – e aumenta com o decréscimo do teor de Al, ou seja, maior desvio da estequiometria.

Deve ser enfatizado que os valores de ductilidade encontrados no FeAl fora da estequiometria são obtidos apenas com espécimes recozidos, isso é, que a deformação a baixas temperaturas é precedida por recozimentos com taxas de resfriamento muito baixas. Esse comportamento é devido provavelmente ao excesso de vacâncias retidas, que aumentam a dureza e a tensão de escoamento, diminuindo a ductilidade, e que não se equilibram após os recozimentos em alta temperatura, com taxas de resfriamento normais (SAUTHOFF, 1995).

O equilíbrio de vacâncias parece ser um processo muito lento, e então o recozimento por várias centenas de horas em uma temperatura de 400°C é recomendado para a obtenção de ductilidade significativa no FeAl fora da estequiometria (SAUTHOFF, 1995).

FeAl foi ligado com diversos elementos a fim de aprimorar o comportamento mecânico. A microadição de B aumenta a resistência e a tenacidade do FeAl significativamente, enquanto a temperatura de transição dúctil-frágil é reduzida apenas levemente (SAUTHOFF, 1995). Esse efeito benéfico do boro não é tão dramático como no Fe₃Al, no entanto ainda é significativo. A ductilidade dos aluminetos de ferro FeAl dopados com boro permanece baixa em virtude de as ligas ainda serem fragilizadas pelo ambiente de teste (ar) (VEDULA, 2000).

Adições de boro também aumentam a resistência a elevadas temperaturas do FeAl, especialmente em combinação com nióbio e zircônio. Por exemplo, a taxa de fluência pode ser reduzida em uma ordem de magnitude a 825 °C pela combinação de 0,1% Zr e 0,2% B. Medidas da energia de ativação para a fluência indicam que as adições atuam no retardamento dos processos difusionais, ao invés de atuarem em reações de precipitação. Substituição parcial de ferro por níquel melhora as propriedades à fluência da liga FeAl em altas temperaturas (VEDULA, 2000).

O alumineto de ferro está sujeito à fragilização ambiental, ou seja, sua ductilidade depende sensivelmente do ambiente de teste. Esse efeito de fragilização é devido à dissolução de hidrogênio nas pontas de trincas do FeAl, e é reduzido pelo aumento da taxa de deformação acima de um determinado valor (SAUTHOFF, 1995).

Propriedades mecânicas dos aluminetos de ferro foram caracterizadas como funções das temperaturas de teste e da composição das ligas em certo número de estudos. No geral, o limite de elasticidade não é sensível às temperaturas abaixo de 600 e 650°C; acima desse intervalo de temperaturas, a resistência apresenta um decaimento agudo com a temperatura. Para materiais com granulações intermediárias e grosseiras, os aluminetos com menos de 40% Al, aproximadamente, geralmente apresentam um leve aumento no limite de elasticidade com a temperatura, alcançando um pico em temperaturas por volta de 550 a 650 °C (VEDULA, 2000).

Para os aluminetos com maiores concentrações de alumínio, o aumento no limite de elasticidade é suprimido, possivelmente em virtude do escorregamento de contornos de grão em elevadas temperaturas (VEDULA, 2000).

Tendo em vistas as propriedades vantajosas encontradas, e a densidade comparativamente baixa, FeAl é tomado como um material estrutural em potencial para aplicações em elevadas temperaturas, e os desenvolvimentos de processamento utilizam lingotamento e metalurgia do pó. Os resultados publicados foram bem promissores, e as composição das ligas de FeAl mostraram boa soldabilidade, e elevada resistência ao desgaste e corrosão em ambientes agressivos (SAUTHOFF, 1995),

Os aluminetos de ferro foram anteriormente excluídos da classe dos materiais estruturais devido à sua fragilidade à temperatura ambiente, além da baixa resistência em temperaturas elevadas. Pesquisas recentes e atividades de desenvolvimento demonstraram que uma ductilidade adequada para fins de engenharia (10 a 15%) pode ser obtida através do controle da microestrutura e da adição de elementos de liga. As resistências mecânicas e à fluência dos aluminetos foram substancialmente aprimoradas pela adição de elementos refratários, que resultaram em endurecimento por solução e reforços por partículas. As ligas de alumineto desenvolvidas são mais resistentes que os aços austeníticos e ferríticos de baixa liga, em temperatura ambiente e em elevadas temperaturas (na faixa de 700 a 800°C) (VEDULA, 2000).

Aplicações em potencial incluem sistemas de sais fundidos para separação química de ar, sistemas de exaustão automotivos, aquecedores de imersão, trocadores de calor, vasos de conversão catalítica, sistemas de produção química, sistemas de conversão de carvão, e outros. Muitas indústrias começaram a preparar suas instalações a fim de comercializar ligas de aluminetos de ferro. Todavia, idealmente deve-se compor uma base de dados (incluindo informações sobre propriedades de resistência mecânica, fluência, tenacidade à fratura, fadiga de

alto e baixo ciclo, crescimento de trinca, e módulo de elasticidade) dos aluminetos mais promissores para aplicações específicas de engenharia (VEDULA, 2000).

2.2 Aspersão térmica

2.2.1 Definição

Aspersão térmica é termo genérico para um grupo de processos utilizado para aplicar revestimentos metálicos ou não metálicos (ASM INTERNATIONAL, 2004), através dos quais partículas – fundidas, semifundidas ou sólidas – são depositadas em um substrato (PAWLOWSKI, 2008).

Esses processos são agrupados em três grandes categorias: aspersão a chama, aspersão a arco elétrico, e aspersão a arco de plasma. Essas fontes de energia são utilizadas para aquecer o material a ser depositado (usualmente em pós, arames ou barras) até um estado fundido ou semifundido. As partículas aquecidas são então aceleradas e projetadas em direção a um substrato preparado, sendo carregadas tanto por meio de gases do processo como jatos de atomização (ASM INTERNATIONAL, 2004). Os revestimentos podem ser construídos apenas se as partículas se deformarem no impacto com esse substrato, razão pela qual os materiais de alimentação são aquecidos e acelerados, conforme citado anteriormente (PAWLOWSKI, 2008).

Ao impacto, forma-se a ligação com a superfície; as partículas subsequentes causam o aumento da espessura do revestimento, e o resultado final é a formação de uma estrutura lamelar. Os *splats*² estão sujeitos a altas taxas de resfriamento, tipicamente superiores a 10^6 K/s (para os metais) (ASM INTERNATIONAL, 2004).

As técnicas de aspersão também podem ser classificadas segundo as demandas técnicas e econômicas, relacionadas com os revestimentos aspergidos. Essas demandas geram os eixos ao redor dos quais as novas técnicas estão sendo desenvolvidas. Esses eixos são relacionados com as técnicas caracterizadas pelos seguintes itens (PAWLOWSKI, 2008):

- Elevada energia cinética das partículas, em contato com jatos ou chamas de alta velocidade, mas possuindo temperatura relativamente baixa. O tempo de voo é

² Partículas do material depositado, deformadas na superfície do substrato.

curto e as partículas impactam o substrato sem estarem fundidas. As técnicas são adaptadas para aspergir materiais com ponto de fusão relativamente baixo, que modificam sua composição química durante a aspersão, como os carbetos (que sofrem descarbonetação); ou fundem-se incongruentemente, formando as fases menos interessantes do ponto de vista da aplicação, como multióxidos, por exemplo, HA³ ou YBCO⁴.

- Atmosfera controlada ao redor do jato ou chama. A atmosfera modifica a composição química do jato ou suas propriedades físicas, tais como, o nível de turbulência do caminho livre médio das espécies. Essas técnicas são adaptadas para aspergir materiais que se oxidam facilmente, como Ti, Ta, NiAl, etc.;
- Alta produtividade com elevado rendimento do material aspergido. Os jatos ou chamas nessas técnicas são usualmente mais volumosos com relação aos outros;
- Aspersão de revestimentos nanoestruturados, permitindo um tamanho de grão inferior a 100nm. Essa família de técnicas produziu modificações nas técnicas existentes, que mantêm o tamanho de grãos (e eventualmente a espessura dos revestimentos) pequeno. Essas técnicas usam pós muito finos (aglomerados ou não) ou precursores como suspensões líquidas, que se transformam, durante a aspersão, no material desejado de revestimento.

A maior vantagem dos processos de aspersão térmica é a extrema variedade de materiais que podem ser depositados. Virtualmente, qualquer material passível de se fundir sem decomposição pode ser aspergido. Uma segunda grande vantagem é a possibilidade, na maior parte dos processos, de depositar revestimentos sem transferência significativa de calor aos substratos. Assim, materiais com altos pontos de fusão, como tungstênio, podem ser aspergidos em peças usinadas e termicamente tratadas, sem modificar suas propriedades e sem distorções térmicas excessivas. Uma terceira vantagem é a possibilidade, em muitos casos, de se remover e recobrir revestimentos danificados, sem modificar as propriedades ou dimensões do substrato (ASM INTERNATIONAL, 2004).

Uma desvantagem é a dependência da ‘linha de visão’ dos processos de aspersão térmica. Eles apenas podem recobrir aquilo que está no alcance da tocha ou da pistola. Além disso,

³ Hidroxiapatita

⁴ Óxido de ítrio, bário e cobre.

também há limitações quanto ao tamanho. É impossível revestir cavidades pequenas e profundas, às quais não é possível ter acesso (ASM INTERNATIONAL, 2004).

2.2.2 Processos

Os membros da família de processos de aspersão térmica são tipicamente agrupados em três grandes categorias: spray a chama, spray a arco elétrico e spray a arco plasma, com um número de subdivisões em cada categoria. Spray a frio (*cold spray*) é uma adição recente à família dos processos de aspersão térmica. Esse processo usualmente utiliza um pré-aquecimento moderado, mas é largamente um processo que utiliza energia cinética.

A seleção do método apropriado de aspersão térmica é tipicamente determinada por fatores como o material de revestimento desejado, os requerimentos de desempenho, o tamanho e a portabilidade do substrato, e as questões que envolvem o custo.

2.2.2.1 Processos a chama

2.2.2.1.1 Aspersão a chama (*flame spray*)

A aspersão a chama convencional foi o primeiro processo de aspersão térmica a ser desenvolvido (aproximadamente em 1910), e ainda se encontra em uso nos dias de hoje. As tochas convencionais sofreram poucas mudanças desde a década de 1950 (ASM INTERNATIONAL, 2004). A aspersão a chama (*flame spray*) utiliza a energia química da combustão de gases combustíveis para gerar calor, podendo as temperaturas de chama alcançar 3000 e 3350 K (PAWLOWSKI, 2008).

Tochas oxiacetilênicas são as mais comuns, utilizando o acetileno como o combustível principal, em combinação com o oxigênio a fim de gerar as maiores temperaturas de combustão. A razão entre os dois gases pode variar, quando se deseja obter uma atmosfera redutora (rica em combustível), ou uma atmosfera oxidante (rica em oxigênio). As vazões e pressões dos gases dependem especificamente do tipo de tocha (PAWLOWSKI, 2008).

Pós, arames ou bastões são introduzidos axialmente através da parte posterior do bocal para o interior da chama. Os materiais de alimentação são fundidos, e as gotículas são aceleradas na direção da superfície do substrato pelo fluxo do gás em expansão e dos jatos de ar (ASM

INTERNATIONAL, 2004). Usualmente, a distância de aspersão se encontra no intervalo de 120 a 250 mm (PAWLOWSKI, 2008).

No processo de chama a pó, o material de alimentação é aspirado para a chama (abastecida por oxigênio), fundido, e carregado pelos jatos (da chama e do ar) para o substrato (Figura 5). A velocidade das partículas é relativamente baixa (menor que 100 m/s), e a adesão dos revestimentos é geralmente menor do que nos processos de alta velocidade. A porosidade pode ser elevada, e a resistência coesiva é geralmente menor (ASM INTERNATIONAL, 2004).

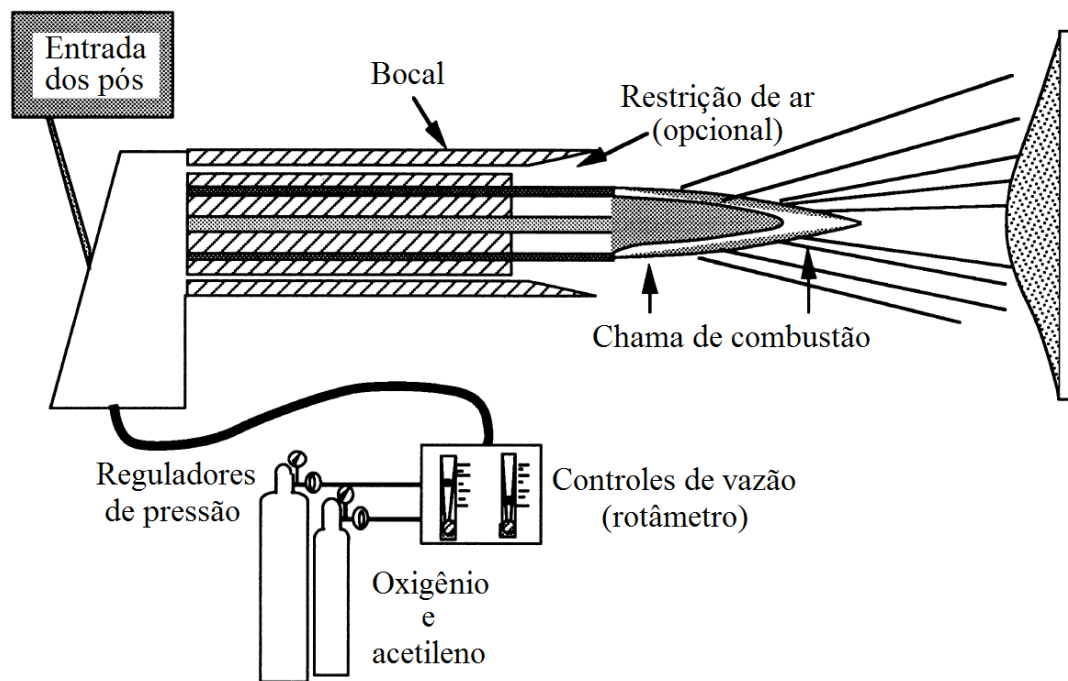


Figura 5: Sistema de aspersão a chama com pó (ASM INTERNATIONAL, 2004 – adaptado)

Metais, ligas e cerâmicas são utilizados na maioria das aplicações, mas polímeros também podem ser depositados. A granulometria recomendada se encontra no intervalo de 5 a 100 μm , com preferência para os grãos esferoidais. Para obter-se maior eficiência na deposição, deve-se alimentar a tocha com pós contendo uma pequena distribuição de tamanho de partículas. (PAWLOWSKI, 2008). A deposição ocorre a uma taxa de 50 a 100 g/min, exceto para os materiais que possuem ponto de fusão muito reduzido, permitindo a deposição em taxas significativamente maiores (ASM INTERNATIONAL, 2004).

Na aspersão de chama com arame (com diâmetro de 3 a 6 mm), a função primária da chama é fundir o material de alimentação, através da combustão de um gás em oxigênio. Um fluxo de ar então atomiza o material fundido e o propela em direção ao substrato (ASM INTERNATIONAL, 2004).

Usualmente, a taxa de aspersão varia de 40 a 650 g/min. No que concerne aos arames, podem ser depositados metais, como Mo, Zn, e Al ou ligas como bronze e aço inoxidável, além de ligas auto-fluxantes, etc. Para a alimentação em bastões, geralmente são aspergidas cerâmicas, como Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$, TiO_2 , Cr_2O_3 , entre outras (PAWLOWSKI, 2008).

Uma vantagem significativa dos arames e bastões sobre os pós reside no fato que o grau de fusão é significativamente maior, produzindo revestimentos mais densos. Além disso, o ar atomizante produz gotículas menores, que, por sua vez, resultam em revestimentos com menor rugosidade (ASM INTERNATIONAL, 2004).

2.2.3 Aluminetos de ferro como revestimentos de aspersão térmica

Primeiramente, do conceito inerente de um composto intermetálico, em suas composições estequiométricas e abaixo de certa temperatura crítica (T_c), geralmente conhecida como a temperatura crítica de ordenamento, os átomos dos elementos individuais ocupam posições preferenciais dentro do retículo cristalino, levando a uma mudança abrupta nas propriedades mecânicas do material. A desordem completa pode ser atingida como um resultado de baixa energia de ordenamento ou a intervenção de algum tratamento externo, como elevada deformação por moagem ou irradiação. Isso é especialmente importante para os aluminetos, que mostram um ordenamento a longa distância até o ponto de fusão, e permanecem sob tal estado a menos que algum dos tratamentos citados seja aplicado, ao contrário de outros sistemas como Cu-Au, que exibem um ordenamento reversível, com uma temperatura T_c muito abaixo da temperatura de fusão (CINCA e GUILMANY, 2012).

Além disso, alguns intermetálicos existem em um grande intervalo de composições, o que implica que os desvios para qualquer lado da estequiometria precisa da razão dos átomos, necessitam de algum desordenamento ou da introdução de vacâncias. Os aluminetos estudados a seguir estão nesse grupo, de tal forma que algumas variações na composição, em relação à fórmula química, irão implicar em desordem, ao invés da formação de qualquer outra fase.

Assim, é previsto que a composição da alimentação e as rotas de processamento dos pós sejam particularmente importantes na aspersão de intermetálicos, porque eles determinam a estrutura cristalina inicial. As pesquisas, todavia, muitas vezes não os correlacionam apropriadamente, dessa forma apenas provando uma melhoria das propriedades com vistas a alguma aplicação específica, sem considerar os estudos detalhados de ordem-desordem dos intermetálicos. Sendo a aspersão térmica uma tecnologia de não equilíbrio, interesse especial pode ser focado em como tal ordenamento é afetado pelo histórico térmico dos pós dentro da chama (CINCA e GUILMANY, 2012).

2.2.3.1 Processos de deposição de Fe-Al

2.2.3.1.1 *High Velocity Oxy-Fuel* (HVOF)

O processo de HVOF tem se tornado o mais comum dentre os de aspersão térmica para a produção de revestimentos de aluminetos de ferro, devido à sua baixa porosidade resultante, baixa oxidação e maiores tensões residuais compressivas, quando comparado com outras tecnologias.

Como no caso de materiais base, onde é feita a adição de um terceiro elemento, para aplicações de resistência à corrosão, em termos de aspersão térmica convencional isso também tem sido feito para os pós de alimentação, promovendo redução das taxas de oxidação, e a melhoria da resistência ao lascamento (*spallation*), sem haver exposição aos ambientes agressivos (CINCA e GUILMANY, 2012).

Dessa forma, as composições seguintes foram precisamente selecionada para fornecer melhor desempenho do material, normalmente baseado nos intermetálicos de Fe₃Al e FeAl: Fe-28%Al-2%Cr (at.%) (TOTEMEIER *et al.*, 2002; TOTEMEIER *et al.*, 2003), Fe-40Al-0,05Zr (at.%) + 50 ppm B + 1 wt.% Y₂O₃ (CINCA *et al.*, 2010; GUILMANY *et al.*, 2009; GUILMANY *et al.*, 2008), Fe-12,5Al-2,93Ni-0,02B (wt.%) (BLACKFORD *et al.*, 1998), Fe-16,8Al-2,25Cr-0,03B-0,07O (wt.%) (LUER *et al.*, 1999), Fe-24,1Al-0,5Mo-0,1Zr (wt.%) (TOTEMEIER *et al.*, 2004), FeAl-xCeO₂ (WANG e YAN, 2006; XIAO e CHEN, 2006) e Fe40Al-xWC (XIANG *et al.*, 2009), em forma de pós.

A adição de dispersóides de boro e ítria possui um interesse especial, pelo efeito de reforço dos contornos de grãos, bem como a melhoria da ductilidade à temperatura ambiente e a resistência à fluência; além disso, a adição de Ce, bem como outros elementos reativos como Y, Hf ou Zr, controla o crescimento de grãos em altas temperaturas e aumentam a resistência ao desgaste e à corrosão, devido à maior dureza, tenacidade, força de ligação e resistência ao choque térmico dos materiais (CINCA e GUILMANY, 2012).

Além da composição do pó de alimentação, a distribuição do tamanho de partículas é também de grande importância nos processos de aspersão térmica. As distribuições de tamanho de partícula até 60 μm foram testadas, produzidas tanto por atomização a gás (TOTEMEIER *et al.*, 2002; WANG *et al.*, 2006), como por atomização a gás seguida de moagem mecânica (CINCA *et al.*, 2010; GUILMANY *et al.*, 2009; GUILMANY *et al.*, 2008). No que concerne ao papel do tamanho de partícula, as pequenas partículas podem se fundir mais facilmente, preenchendo os vazios deixados pelas maiores; ainda, uma distribuição mais estreita irá fornecer uma estrutura mais uniforme. A deposição de partículas abaixo de 25 μm e entre 25-45 μm , com os mesmos parâmetros de aspersão, não forneceu diferença significativa (LUER *et al.*, 1999); todavia, estudos com partículas abaixo de 40 μm , e entre 40 e 60 μm produzem estruturas completamente diferentes, sendo o uso de partículas maiores leva a um menor grau de fusão de partículas, e dessa forma, menor oxidação, o que é importante do ponto de vista da menor depleção de alumínio (GUILMANY *et al.*, 2008).

Em termos de produção dos pós, isso determina a morfologia, diretamente afetando a fluidez. Além disso, o processo de moagem, geralmente conduzido após a atomização a gás, induz nanocristalização dos pós, bem como desordenamento do reticulado cristalino original. Deve-se prestar mais atenção na estrutura de tamanhos de grãos finos, e nenhuma referência na literatura aparece no que concerne a como o ordenamento do reticulado cristalino pode afetar as propriedades finais do material (GUILMANY *et al.*, 2008; GROSDIDIER *et al.*, 2006).

Com respeito às características estruturais, muitos parâmetros de aspersão podem ser modificados para obter a microestrutura adequada. Uma baixa razão oxigênio/combustível é normalmente preferida, a fim de minimizar a oxidação, enquanto uma menor vazão do gás carregador irá fornecer menores velocidades de partícula, e assim maiores tempos de voo (permanência), e maior oxidação (MOSBAH *et al.*, 2005). Foi observado um decréscimo no conteúdo de óxidos e na porosidade do revestimento, quando a pressão de câmara aumentou

(tanto no caso de Fe_3Al e FeAl), porque ela afeta diretamente a velocidade das partículas, e assim o grau de fusão quando ela atinge o substrato; mas as temperaturas de partícula para o FeAl foram menores do que as do pó de Fe_3Al , provavelmente atribuídas à menor condutividade térmica daquele (TOTEMEIER *et al.*, 2002).

As estruturas de revestimento, no geral, resultam em características similares: partículas de FeAl ou Fe_3Al fundidas ou não totalmente fundidas, mais ou menos empobrecidas de alumínio dependendo das condições de aspersão, cercadas por camadas de óxidos e também zonas ricas em ferro nos contornos entre *splats* (CINCA e GUILMANY, 2012). Foi obtida uma estrutura de *splats* policristalina a partir do pó esférico dendrítico, enquanto nanogrãos foram retidos no pó moído de Fe_{40}Al , como aspergido (BLACKFORD *et al.*, 1998). Conclusões similares foram obtidas depositando o mesmo pó, mas em condições levemente diferentes; pequenos grãos equiaxiais foram descobertos em áreas onde não havia ocorrido fusão, enquanto grãos colunares, que são típicos dos processos de solidificação rápida, foram visíveis nas regiões fundidas (GUILMANY *et al.*, 2007; JI *et al.*, 2007). Interessante notar que, como um resultado do histórico térmico das partículas moídas dentro da chama, a fase final FeAl resulta como um reticulado ordenado B_2 , presente em áreas que atingiram o estado fundido, visto que as regiões não completamente fundidas exibem apenas algum ordenamento devido ao início do passo de recristalização.

No que tange às propriedades mecânicas avaliadas para tais revestimentos, essas podem ser aprimoradas através de uma mudança nas condições de aspersão; por exemplo, a microdureza pode ser aprimorada de 314 até 409 HV_{300} e de 350 até 520 HV_{500} pelo aumento da velocidade de partículas nos pós de Fe_3Al (TOTEMEIER *et al.*, 2002) e FeAl (XIANG *et al.*, 2009) atomizados, respectivamente. Além disso, o efeito do tamanho das partículas na microestrutura resultante foi anteriormente discutido, mas resta saber como o tamanho dos grãos afeta o revestimento. Ele é usualmente controlado em materiais base, a fim de melhorar a resistência a elevadas temperaturas, e a sua redução pode também aumentar a ductilidade à temperatura ambiente.

Dessa forma, o refino do tamanho de grãos pode ser benéfico para as propriedades mecânicas, apenas quando o processo de fabricação não envolver desordenamento do reticulado, que pode ser deletério para as outras propriedades. Utilizando um pó nanocristalino, a microdureza pode atingir aproximadamente 400 HV_{300} (JI *et al.*, 2005) e 500 HV_{300} (GUILMANY *et al.*, 2006) no estado como aspergido. O elevado nível de deformação e a

elevada superfície específica dos contornos de grãos são as forças motoras para a recristalização e o reordenamento das partículas nanogranulares moídas. Dessa forma, a dureza diminui se ocorrer a recristalização da estrutura nanocristalina nas partículas moídas retidas, nesse estado como aspergido (XU *et al.*, 2004).

O comportamento à tensão de seus revestimentos de alumineto de ferro, tanto à temperatura ambiente, como a 700 °C também foi estudado (TOTEMEIER *et al.*, 2002; TOTEMEIER *et al.*, 2003) concluindo que uma pequena quantidade de ductilidade foi exibida nesses últimos experimentos, enquanto que todos realizados à temperatura ambiente apresentaram fratura frágil.

Em termos de resistência ao desgaste, o comportamento abrasivo e erosivo é diretamente influenciado pela dureza do revestimento, enquanto que a relação com a taxa de desgaste por deslizamento é menos evidente. Todos os fatores comentados acima que influenciam a estrutura do revestimento irão determinar seu desempenho. Diferentes ensaios de erosão e de desgaste, deslizante e abrasivo, foram realizados (GUILMANY *et al.*, 2008) para dois revestimentos de FeAl, variando-se o tamanho da partícula (abaixo de 40 µm e entre 40 e 60 µm). O revestimento mais duro exibiu a menor taxa de desgaste abrasivo, mas o comportamento de deslizamento a seco não foi diretamente associado à dureza, e foi mais bem explicado pela dependência com os diferentes mecanismos de desgaste, de acordo com a estrutura do revestimento; o uso de partículas com granulometria mais grosseira não produziu delaminação, como no outro caso, e coeficientes de atrito muito mais baixos foram atingidos. Mais ainda, na tentativa de avaliar a influência do ordenamento no reticulado, o pó moído desordenado original foi aquecido para promover o ordenamento antes da aspersão, e o revestimento resultante exibiu um aumento de dureza, e menor taxa de desgaste abrasivo.

O interesse adicional no FeAl para aplicação ao desgaste é a sua elevada resistência à oxidação. Em condições um pouco diferentes, revestimentos de HVAS (*High Velocity Arc Sprayed*) forneceram reduzidas taxas de desgaste e coeficientes de atrito, com o aumento da temperatura (XU *et al. apud* CINCA e GUILMANY, 2012); em estudos avançados, os mesmos autores provaram uma maior melhoria quando da introdução de partículas cerâmicas (XU *et al.*, 2004), em uma tentativa de tornar esses revestimentos competitivos com os *cermets* de WC-Co existentes, da mesma forma que ocorre em materiais base (MOSBAH *et al.*, 2005; AHMADIAN

et al., 2005). Além disso, melhorias na resistência à abrasão e erosão podem ser alcançadas pela adição de CeO_2 (TESTANI *et al. apud* CINCA e GUILMANY, 2012).

Tanto os aluminetos de ferro, bem como os outros aluminetos são considerados como propícios para as aplicações em ambientes hostis. Assim, alguns autores focaram a sua pesquisa no desempenho dos seus revestimentos em condições corrosivas, oxidantes, carburantes e sulfetantes (CINCA e GUILMANY, 2012).

Devido ao elevado teor de Al, eles são bons candidatos para ligas formadoras de alumina. Todavia, quando são expostos a temperaturas acima de 900°C , a formação de óxidos transientes se torna crítica, também promovendo lascamento. A presença de vazios na interface entre o metal e o óxido é deletéria, não sendo capaz de prevenir oxidação posterior. Em alguns casos, a presença de elementos reativos como Cr, Y, Ce, podem induzir a nucleação de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ou mudanças na configuração da camada. Esses aspectos foram extensivamente investigados em uma grande quantidade de corpos de prova, e o que se torna claro é que a resistência à oxidação será aprimorada à medida que a camada de óxido for suficientemente compacta. Em temperaturas mais elevadas, o desempenho em serviço dos revestimentos aspergidos termicamente é seriamente comprometido pela resistência à oxidação, a trincas sob tensões externas ou induzidas termicamente, e à adesão (CINCA e GUILMANY, 2012).

A fim de maximizar o tempo de vida do revestimento, é usualmente desejável minimizar a porosidade do revestimento, já que ela aumenta a área efetiva da superfície. Presumidamente então, revestimentos de FeAl preparados com maiores velocidades de partícula do spray deveriam possuir maior resistência à oxidação do que aqueles aspergidos com velocidades menores. A diferença entre os coeficientes de expansão térmica do revestimento e do substrato pode ser a razão pela qual os revestimentos falham quando se aumenta a temperatura (CINCA e GUILMANY, 2012).

Apesar de ser difícil comparar os experimentos realizados para materiais base e revestimentos, e devido a suas condições distintas (atmosfera e temperaturas), pode-se dizer que, de acordo com resultados publicados, os revestimentos de FeAl apresentaram bom desempenho à oxidação pelo menos até 900°C , dessa forma levando à possibilidade de utilização de um substrato desejado, e aprimorando sua resistência à corrosão.

O comportamento à sulfetação é também interessante, já que simula um ambiente de gases de combustão de carvão. Pela aspersão de tamanhos de partículas um pouco menores, nota-

se maior penetração de enxofre, em comparação às partículas mais grosseiras (LIMA e TREVISAN, 2002). A adição de 2-5 wt.%. CeO_2 é benéfica até mesmo no que concerne à resistência à sulfetação (XIAO e CHEN, 2006).

Estudos provaram que não apenas a resistência à corrosão, mas a resistência ao desgaste é aprimorada pela adição de elementos de terras raras, como o caso de FeAlCr(Y) , onde o ítrio pode melhorar significativamente o seu desempenho em ambientes corrosivos e erosivos (ZHANG e LI, 2000). Tais revestimentos foram até utilizados como revestimentos de ligação em sistemas de barreiras térmicas (ZHU e MILLER, 1998).

2.2.3.1.2 *Detonation gun*

Pelo uso de pulsos discretos (explosões) de misturas de gás combustível e oxigênio, ao invés de um jato contínuo de revestimento como no HVOF, para fundir e propelir os materiais de alimentação no formato de pós, as partículas podem atingir maiores velocidades com esse processo. Otimizando as condições pelas quais as partículas de pó se sujeitam a deformação plástica sem fusão, foram obtidos revestimentos semiordenados, similares àqueles de HVOF com óxidos de espinélio, alcançando valores de dureza próximos a 700 HV_{100} no aço e, ainda maior, próximos de 800 e 900 HV_{100} em camadas intermediárias de NiAl e NiCr (SENDEROWSKI e BOZAR, 2008; SENDEROWSKI e BOZAR, 2009).

Tais autores também tentaram correlacionar as propriedades finais com a estrutura do intermetálico e as características do revestimento, mas quando tentaram reduzir as tensões por meio de recozimento em 950°C por 10h, a estrutura e dureza se desestabilizaram. Concluíram, então, afirmando que a dependência do grau de reforço e da estabilidade térmica do revestimento de FeAl nas propriedades mecânicas do substrato pode se tornar uma ferramenta efetiva para controlar as propriedades mecânicas dos revestimentos.

2.2.3.1.3 Atmospheric Plasma Spray (APS)

Visto que a fase ordenada é obtida nas áreas fundidas, o fornecimento de maior quantidade de calor provou que o APS é mais efetivo para o processo de ordenamento (CORDIER-ROBERT *et al.*, 2006). Revestimentos metálicos aspergidos por plasma são geralmente muito mais complexos do que os de HVOF, já que são caracterizados por maior oxidação e porosidade, bem como com *splats* completamente fundidos, em sua maioria.

Similarmente, o revestimento atingiu valores próximos de 100 HV (pelo uso de um pó de alimentação irregular) com diferentes tochas, muito distante dos valores encontrados por HVOF ou *D-Gun* (DAS *apud* CINCA e GUILMANY, 2012).

Fe₃Al foi também depositado, puro e com partículas de reforço: seu comportamento térmico-mecânico e a distribuição de tensões foram estudados, bem como as propriedades mecânicas de revestimentos de compósitos de Fe₃Al-Al₂O₃, atingindo um máximo de dureza em 700 HV₂₀₀ (75 wt.% Al₂O₃) (ZHANG *et al.*, 2003; YIN *et al.*, 2004).

Quanto à sulfetação, um revestimento de Fe₃Al como aspergido por APS propiciou penetração direta do enxofre no substrato (LUER *et al. apud* CINCA e GUILMANY, 2012).

2.2.3.1.4 Low Pressure Plasma Spray (LPPS)

Na tentativa de diminuir a oxidação do pó de Fe₄₀Al aspergido, uma atmosfera de argônio foi utilizada para a aspersão em plasma, também sendo favorável pela preservação da estrutura ordenada B₂ da alimentação. Dessa forma, a não existência de perdas de Al leva a um desempenho satisfatório em altas temperaturas. Revestimentos de LPPS exibiram um comportamento equivalente à amostra de material base, quando oxidados a 700, 800 e 900 °C, e melhor do que aqueles obtidos em ar (MASAHASHI *apud* CINCA e GUILMANY, 2012).

2.2.3.1.5 Arc Spray

Melhorias na resistência ao desgaste até temperaturas de 650 °C foram obtidas, pela deposição de revestimentos compósitos de Fe₃Al/WC (TIAN *et al. apud* CINCA e GUILMANY, 2012).

2.2.3.1.6 Cold Gas Spray (CGS)

Sendo esta técnica baseada na plasticidade do material sem fusão das partículas, o objetivo principal é reter a estrutura do material de alimentação, bem como reduzir a oxidação. Já que a aspersão direta da fase FeAl é complexa, em virtude de sua baixa ductilidade, a moagem por esferas dos pós elementares foi utilizada para atingir uma estrutura de Fe(Al) viável para a deposição; o revestimento resultante é então recozido a fim de se obter a liga ordenada. Todavia, não foi possível obter estruturas completamente homogêneas (WANG *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2009).

Especialmente em CGS, a composição inicial e as rotas de processamento podem ser críticas. Considerando, primeiramente, a estequiometria exata (Fe- 50at.%Al) ou um teor de alumínio um pouco diferente; pela variação da composição exata da fórmula, não é possível atingir o ordenamento perfeito. Isso torna possível a melhoria da plasticidade do material, facilitando sua aspersão (CINCA e GUILMANY, 2012).

Considerando agora, por exemplo, um pó de Fe₄₀Al simplesmente atomizado, e o pó reforçado com ítria (previamente em HVOF, em muitos trabalhos), é possível notar que o primeiro, possuindo uma morfologia esférica, possuirá um comportamento completamente diferente do segundo, que é irregular; além disso, o reforço irá diminuir a ductilidade do material, tornando a adesão de partículas mais difícil; mesmo se forem aderidas, a estrutura final do revestimento será diferente já que, aspergindo o pó simplesmente moído, um revestimento nanoestruturado poderia ser atingido, possuindo então propriedades mecânicas muito distintas (CINCA e GUILMANY, 2012).

2.3 Formação de revestimentos

Os revestimentos são construídos a partir das partículas individuais que atingem o substrato. Essas podem ser inteira ou parcialmente fundidas, ou sólidas, no momento do impacto. As sólidas vão rebater ou permanecer fracamente ligadas ao resto do revestimento. Tais partículas não são desejáveis, em virtude de deteriorarem muitas das características mecânicas dos revestimentos. É devido a isso que a cuidadosa otimização dos parâmetros de aspersão deve levar à eliminação, ou, ao menos, à redução da presença de partículas não fundidas no

revestimento. No início da formação do revestimento, as partículas impactam diretamente o substrato. O fenômeno que ocorre nesse estágio determina a adesão do revestimento no substrato. As partículas fundidas se deformam, transformam-se em lamelas e solidificam em cristais colunares ou equiaxiais de granulometria fina. A tocha de aspersão se move sobre o substrato, e a primeira camada acaba sendo usualmente composta de 5 a 15 lamelas, dependendo dos parâmetros de processamento, como: taxa de alimentação dos pós, distância de aspersão, tamanho de partículas e velocidade linear da tocha (PAWLOWSKI, 2008).

O fenômeno ocorrente dentro da camada gerada determina a estrutura e o tamanho dos cristais, a formação de porosidades e de microtrincas. A tocha retorna após um curto período de tempo, dependendo do tamanho do corpo de prova, ao mesmo lugar. Enquanto isso, a superfície da camada está sujeita à ação do ambiente, ou seja, oxidação (para metais e ligas) e/ou resfriamento. Esse resfriamento leva à geração de tensões residuais, que podem, eventualmente, causar a trinca do revestimento (PAWLOWSKI, 2008).

Durante a aspersão de uma camada do revestimento, a tocha também aquece a camada previamente depositada por convecção. Fluxos de calor adicionais resultam da solidificação das partículas e seu resfriamento à temperatura de equilíbrio. A espessura final do revestimento é atingida em algumas dezenas até algumas centenas de passes da tocha sobre o substrato. Posteriormente, o revestimento é resfriado à temperatura ambiente. Esse último estágio da formação é crucial, em virtude da geração de tensões térmicas, que muitas vezes causam descolamento do revestimento inteiro em relação ao substrato (PAWLOWSKI, 2008).

2.3.1 Impacto das partículas

As partículas, no impacto com um substrato (ou com uma camada previamente depositada do revestimento) se transformam em lamelas. Essa transformação é associada com os processos de deformação e solidificação, sendo, por sua vez, dependente de fatores tais como (PAWLOWSKI, 2008):

- Velocidade, tamanho e conteúdo de fase das partículas (totalmente líquida, parcialmente líquida etc.) no impacto;
- Propriedades do material da partícula no estado líquido (viscosidade, tensão superficial etc.);

- Molhabilidade das partículas líquidas, em relação ao substrato;
- Temperatura do substrato; e
- Rugosidade superficial

Os processos de solidificação e deformação ocorrem mais ou menos simultaneamente. A temperatura na interface da partícula com o substrato, durante o impacto, chamada de temperatura de contato, influencia a adesão da lamela e, conseqüentemente, do revestimento no substrato. Os mecanismos de adesão podem ser, mais provavelmente, ancoragem mecânica ou, menos provavelmente, ligações metalúrgicas. A temperatura das partículas, que pode presentemente ser medida pela utilização de sensores de alta velocidade e sensibilidade, influencia significativamente na microestrutura dos revestimentos. Em primeiro lugar, sua evolução com o tempo determina as taxas de solidificação e resfriamento do material, que, por sua vez, influenciam a formação de fases cristalinas e o tamanho dos cristais (PAWLOWSKI, 2008).

2.3.2 Deformação das partículas

A deformação das partículas, associada com a sua solidificação, é o problema fundamental da aspersão térmica. Esse problema é muito importante, devido às seguintes razões (PAWLOWSKI, 2008):

- A deformação é independente da maneira pela qual uma partícula em impacto foi anteriormente acelerada e aquecida, ou seja, independente do método de aspersão. O que deve ser levado em conta é a velocidade no impacto, e o conteúdo das fases de cada partícula (e, de certa forma, a distribuição de temperatura dentro das fases) no momento de impacto.
- A microestrutura lamelar, característica de revestimentos aspergidos termicamente, sem tratamentos posteriores, resulta da deformação das partículas. Uma das primeiras exceções conhecida cientificamente vem de revestimentos aspergidos por suspensão e solução (TOMASZEK *et al.*, 2005). Esses revestimentos possuem uma microestrutura que pode incluir grãos levemente deformados; grãos ocos e outras características, tendo sido intensamente estudados.

- Finalmente, o desenvolvimento de ferramentas numéricas e experimentais permite analisar profundamente os problemas relacionados à deformação. Consequentemente, uma gama de dados teóricos e experimentais foi gerada na última década.

No estudo realizado por Doltsinis et al. (1998), pode-se observar, pela Figura 6 e pela Tabela 4, abaixo apresentadas, que diversas situações podem ocorrer quando o *splat* sofre impacto no substrato do revestimento:

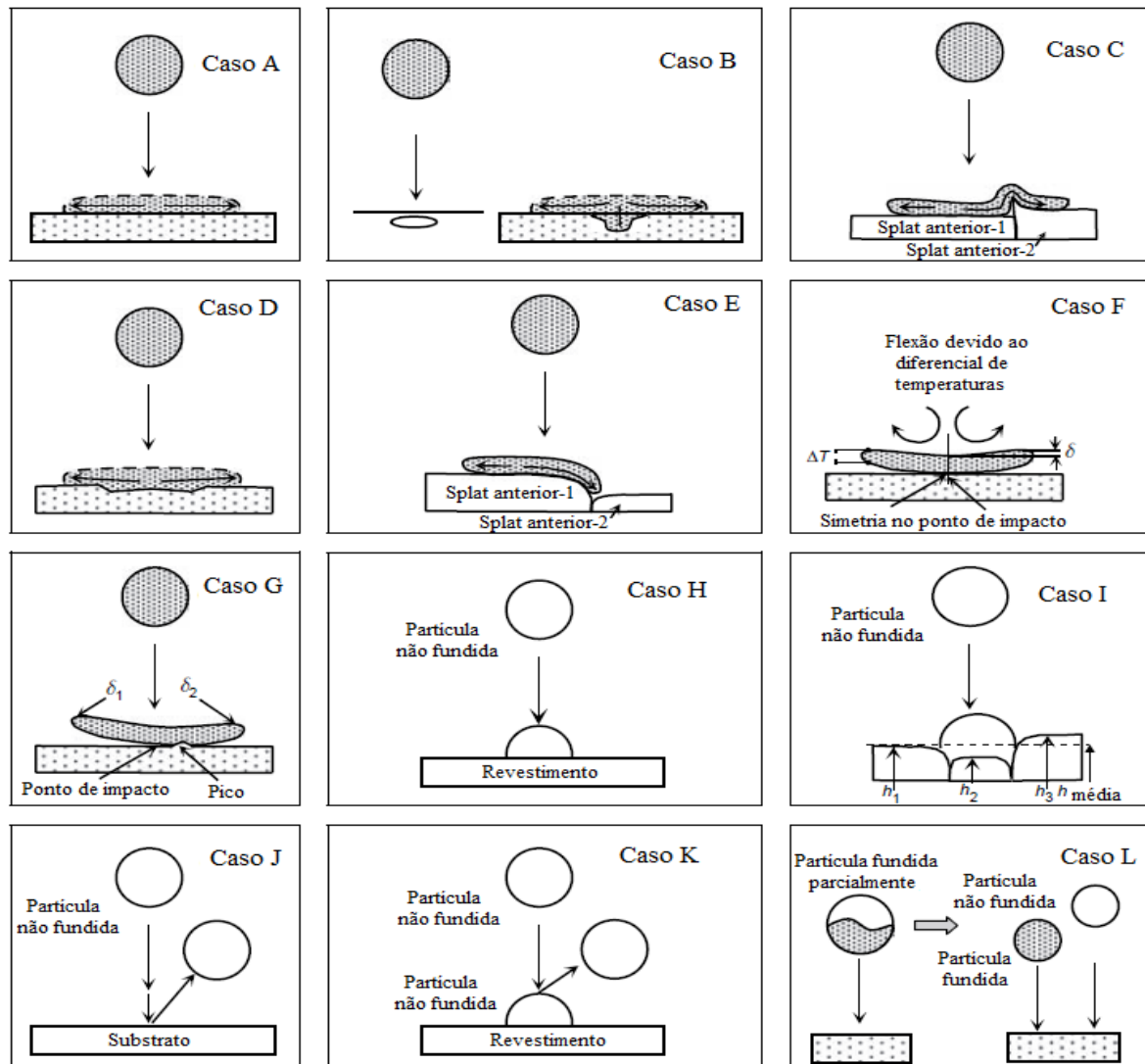


Figura 6: Diferentes situações ocorrentes no impacto do *splat* com o substrato (DOLTSINIS et al., 1998 – adaptado).

Tabela 4: Diferentes situações ocorrentes no impacto do *splat* com o substrato (DOLTSINIS *et al.*, 1998 – adaptado).

CASO	REGRA
A	O <i>splat</i> é formado na superfície. A forma da superfície logo abaixo é mantida.
B	A porosidade sob o <i>splat</i> abaixo da camada mais superior, na região de impacto, é martelada até a próxima camada. O poro é destruído e o <i>splat</i> segue a superfície.
C	O <i>splat</i> encontra um caminho sem saída, preenche o espaço disponível e então flui por sobre a superfície superior (mecanismo de intertravamento).
D	O <i>splat</i> cobre a rugosidade criada por outros <i>splats</i> .
E	O <i>splat</i> sofre uma queda vertical, escorrendo até encontrar a superfície mais próxima.
F	O <i>splat</i> fica curvado, quando se localiza na camada mais superior.
G	A região inferior contém um largo pico, no qual o <i>splat</i> é ‘furado’, e ocorre o encurvamento em relação a esse pico.
H	As partículas não fundidas formam hemisférios no revestimento.
I	Assume-se que o hemisfério está na ‘linha média’ da superfície, e as cavidades inferiores são preenchidas.
J	As partículas não fundidas não aderem à superfície do substrato. No impacto, elas sofrem um rebatimento.
K	As partículas não fundidas não aderem a outras partículas não fundidas. Se elas as atingem, também sofrem rebatimento.
L	Uma particular parcialmente fundida é dividida em duas partes: a parte fundida segue as regras de A até G, e a não fundida segue as regras I, J e K

2.3.3 Mecanismos de adesão

O mecanismo mais óbvio e comum de adesão dos revestimentos aspergidos é a ancoragem mecânica dos *splats* em irregularidades do substrato, como pode ser apresentado na Figura 7. Essas irregularidades resultam do jateamento com areia ou de outros métodos de preparação pré-aspersão (LASZLO *apud* PAWLOWSKI, 2008). Na solidificação, o *splat* se une ao substrato devido à força resultante da contração líquida.

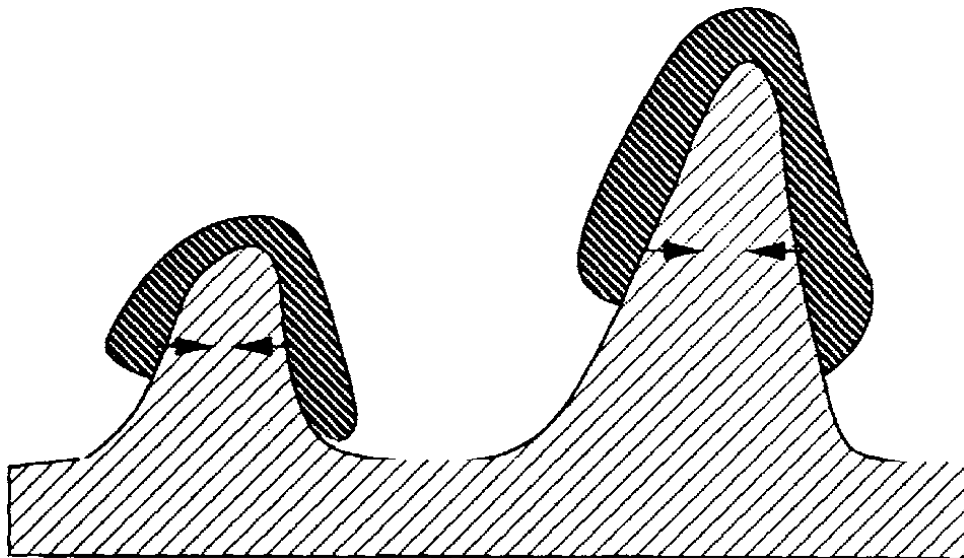


Figura 7: Ilustração da ancoragem mecânica de *splats* em irregularidades da superfície do substrato (PAWLOWSKI, 2008).

Deve-se notar, todavia, que o *splat* não entra em contato com o substrato em toda a sua superfície. Isso é mais evidente nos casos de lamelas do tipo flor, e também para os *splats* semelhantes a panquecas, com arredondamentos (caso F). As zonas em contato são muitas vezes chamadas de pontos de soldagem (KUDINOV *apud* PAWLOWSKI, 2008) ou zonas ativas (STEFFENS *et al.*, 1991a) e correspondem a uma pequena fração da área do *splat* (20-30%, na opinião de McPherson e Cheang (1989)). Claramente, há uma melhoria da adesão dos revestimentos, se a área da zona ativa aumenta, como, por exemplo, pela formação de *splats* de tipo panqueca. Consequentemente, seguindo a teoria de Fukumoto *et al.* (2002), um acréscimo na temperatura do substrato promoveria a formação de tal tipo de *splat* que, consequentemente, deveria melhorar a adesão. Isso foi, de fato, provado por Pershin *et al.* (2003) para revestimentos de níquel depositados por aspersão a plasma. Esses autores encontraram que um aumento da

temperatura do substrato de 300 a 920K resulta em um aumento da tensão de adesão de 10 para 74 MPa, medido com o teste ASTM C633-79.

As áreas das zonas ativas são reduzidas por (PAWLOWSKI, 2008):

- Óxidos em revestimentos de metais e suas ligas;
- Ar e/ou gás de trabalho dissolvido em partículas líquidas ‘em voo’; ou
- Poros contendo ar e/ou gases de trabalho retidos após a solidificação (caso E).

A adição de um elemento desoxidante na alimentação inicial pode, pela redução do conteúdo de óxidos, aumentar as áreas das zonas ativas. Esse experimento foi conduzido e provado para um revestimento de Ni + 5 wt% Al. O alumínio se torna mais facilmente oxidado que o Ni, prevenindo-o então contra a oxidação. O pó foi aspergindo a plasma em ar, e o revestimento obtido realmente continha menos conteúdo de óxidos, em relação àquele aspergido com Ni puro. Além disso, os *splats* analisados estavam principalmente em formato de panqueca, em comparação com as flores no depósito de Ni (MCPHERSON e CHEANG, 1989).

Outra maneira de aumentar a zona ativa é a deposição em uma atmosfera com baixo teor de oxigênio (inerte ou com baixa pressão). A aspersão de baixa pressão também reduz a quantidade de gases de trabalho absorvidas pela partícula líquida em voo. De fato, as interfaces entre o substrato metálico e os revestimentos de metais e ligas aspergidos a vácuo não apresentam poros. Por outro lado, os óxidos podem se formar da oxidação do substrato que pode ter ocorrido na formação da rugosidade. A aspersão a plasma em vácuo oferece a possibilidade de limpar o substrato pela ação do arco. Outras técnicas de aspersão não permitem que isso ocorra, e o substrato está sempre levemente oxidado durante o tempo entre a formação de rugosidade e o início da deposição (PAWLOWSKI, 2008). Os locais oxidados podem:

- Agir como pontos de ancoragem;
- Ser dissolvidos em lamelas líquidas como o mesmo óxido; ou
- Reagir com outros óxidos para formar um espinélio.

Dentro das zonas ativas, a adesão pode ser realizada por um dos seguintes mecanismos (PAWLOWSKI, 2008):

- Interação física;
- Interação metalúrgica; ou

- Outros tipos de interações, como, por exemplo, epitaxia.

A epitaxia é um mecanismo particular que pode ocorrer se o material aspergido possui uma estrutura cristalina similar ou semelhante.

A interação física entre átomos da lamela e do substrato resultam da ação de forças de van der Waals (STEFFENS e MÜLLER *apud* PAWLOWSKI, 2008) e podem ocorrer apenas se há um contato próximo e constante. As superfícies devem se aproximar a ponto de atingirem o alcance do campo de atração dos átomos, ou seja, menos de 1 nm. Os pré-requisitos para a interação física entre as superfícies em contato são os seguintes (ZAAT, 1983):

- Limpeza das superfícies;
- Ativação das superfícies por deformação plástica, por exemplo; e
- Proximidade de contato.

A interação metalúrgica pode ser causada por dois mecanismos:

- Difusão; ou
- Reações químicas entre as lamelas e o substrato.

A difusão ocorre pela enorme concentração de vacâncias geradas em lamelas solidificadas rapidamente. A difusão pode ser ativada por uma alta temperatura de contato. Isso foi experimentalmente observado pela primeira vez por Kitahara e Hasui (1974), na interface entre revestimento de molibdênio e tungstênio, aspergidos em um substrato de alumínio. Isso pode ser explicado pelos elevados pontos de fusão do molibdênio ($T_m = 2893\text{K}$) e do tungstênio ($T_m = 3668\text{K}$) que podem ter induzido uma elevada temperatura de contato na solidificação. Essa temperatura de contato foi provavelmente mais elevada que o ponto de fusão do substrato de alumínio ($T_m=933\text{ K}$). A temperatura de contato pode aumentar devido a reações exotérmicas ocorrentes no impacto. Ingham (1975) discutiu as reações exotérmicas em dois tipos de pós de Ni-Al (Al coberto por uma densa camada de Ni, e uma camada porosa de Al ao redor de um núcleo de Ni) durante o voo das partículas dos pós. Essa reação resultou em uma formação de NiAl ou Ni_3Al . Sampath *et al.* (1987) indicaram que os componentes dos pós de Ni-Al reagiriam (em voo, sob condições de voo de atmosfera aberta na aspersão) com o oxigênio (para formar NiO ou Al_2O_3), em vez de reagirem entre si.

Em relação à reação química durante o impacto, sua probabilidade permanece pequena, devido ao curto tempo de solidificação. A formação de um composto químico entre materiais da partícula aspergida e do substrato pode também resultar em fortes ligações metalúrgicas. A formação de muitas fases intermetálicas foi observada por Kitahara e Hasui (1974) enquanto aspergiram diferentes metais em substratos de alumínio. Compostos intermetálicos, tais como FeMo, Fe₂Mo e Fe₂W, Fe₇W₆, foram formados em revestimentos de Mo e W, aspergidos por plasma em ar atmosférico, em substratos de aço médio carbono. Similarmente, Zhuang *et al.* *apud* Pawlowski (2008) registraram a formação de uma fase intermetálica entre o revestimento de Mo e um substrato de aço.

2.3.4 Não homogeneidade dos revestimentos

Os revestimentos não são homogêneos, em virtude de serem aspergidos com pós de tamanhos diferentes. Além disso, as partículas de pós não são idênticas na sua morfologia, nem na composição química e/ou fases. Por exemplo, pós de crômia (Cr₂O₃) contendo partículas que são levemente reduzidas em relação ao óxido, irão resultar em um revestimento possuindo inclusões de cromo metálico (Figura 8) (PAWLOWSKI, 2008).

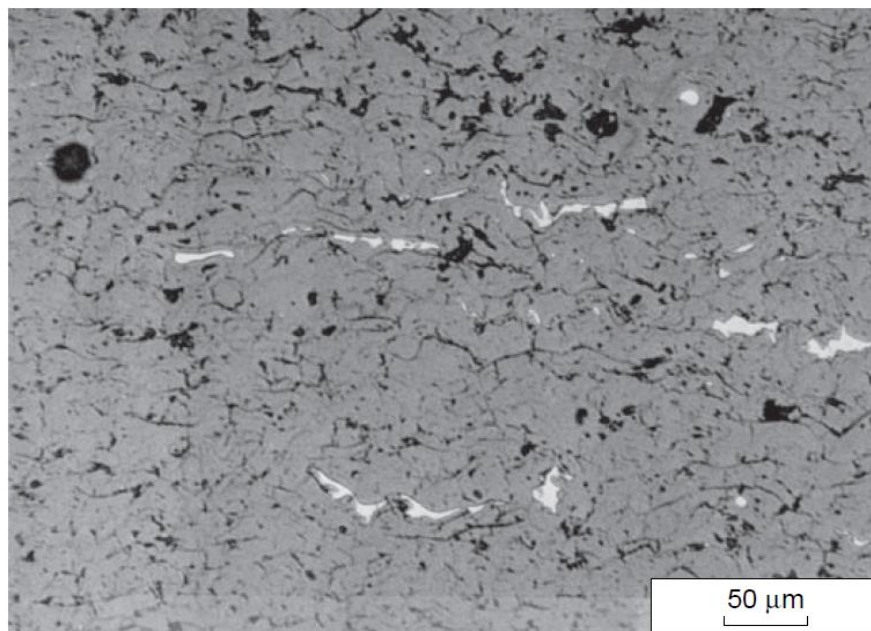


Figura 8: Fotomicrografia óptica (em campo claro) de uma secção transversal polida de um revestimento de crômia aspergido por plasma em ar atmosférico (PAWLOWSKI, 2008).

Além disso, os alimentadores de pós não fazem a condução dos pós de uma maneira constante para a tocha. De maneira similar, nas técnicas de aspersão que utilizam arames, as partículas formadas na ponta do arame possuem tamanhos que variam de 5 a 200 μm (HÖHLE *et al.*, 1983). O arco elétrico utilizado nos processos de aspersão a plasma em ar, e aspersão a plasma em vácuo move-se dentro do bocal, que resulta em instabilidades de velocidade e temperatura da chama, em relação ao tempo. A injeção radial de pós, associada com a distribuição de tamanho das partículas, acaba também causando variações nas temperaturas e velocidades de partículas em jatos e chamas.

Em virtude de todos esses fatores, as partículas que chegam ao substrato possuem diferentes velocidades, podendo ser:

- fundidas;
- parcialmente fundidas; ou
- sólidas.

As partículas sólidas ou parcialmente fundidas não conseguem se adaptar satisfatoriamente ao revestimento previamente depositado. Na verdade, contato com tais lamelas, poros de poucos micrômetros são gerados. A distribuição dos tamanhos de poros, desse modo, é bimodal (Figura 9) e torna-se monomodal e centrada ao redor de 0,01-0,1 μm , se os parâmetros de aspersão são otimizados de tal modo que ocorra a fusão da maioria das partículas impactantes (PAWLOWSKI, 2008).

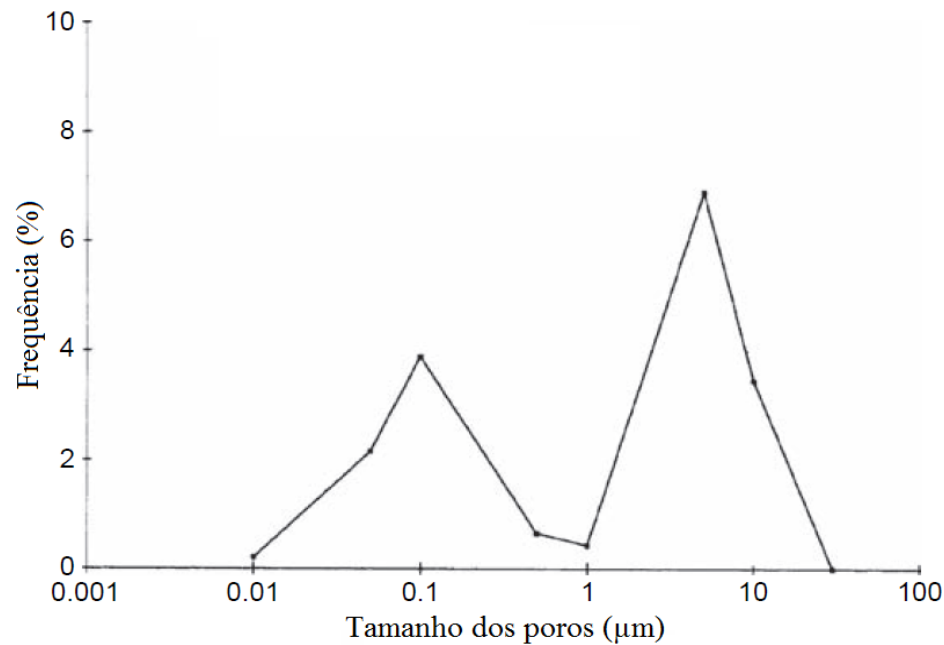


Figura 9: Distribuição dos tamanhos de poros em um revestimento de alumina aspergido por *detonation gun* (BARTENEY, 1977 apud PAWLOWSKI, 2008 - adaptado)

Como observado por Bartenev *apud* Pawlowski (2008), em relação à distribuição bimodal dos tamanhos de poros nos revestimentos de alumina aspergidos por *detonation gun*, pode-se supor que tal distribuição é característica para todos os revestimentos de aspersão térmica.

2.4 Microestrutura dos revestimentos

Importantes características do revestimento depositado por aspersão térmica são combinadas para determinar as propriedades de um revestimento, incluem a estrutura lamelar ou de camadas de *splats*, partículas não fundidas ou resolidificadas que ficam presas no revestimento, poros, inclusões de óxidos, grãos, fases, trincas, e interfaces de união. A Figura 10 ilustra esquematicamente as características típicas de um revestimento, e uma microestrutura representativa de uma deposição por aspersão térmica (ASM INTERNATIONAL, 2004).

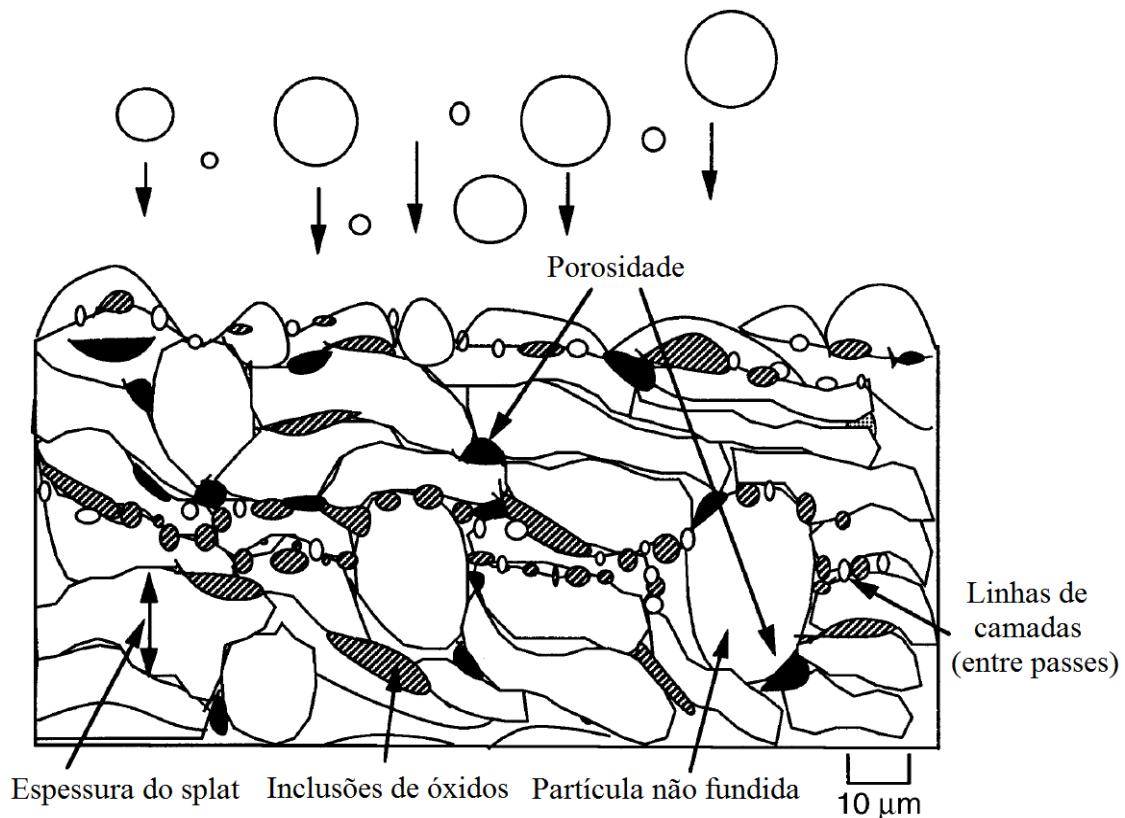


Figura 10: Microestrutura típica do revestimento de aspersão térmica (ASM INTERNATIONAL, 2004 – adaptado)

2.4.1 Splat

Splat é o termo dado a uma única particular/gotícula que sofre impacto no substrato, ou em uma camada previamente depositada. Muitos *splats* sobrepostos (ilustrados em seção transversal, na Figura 11) solidificam e aderem uns aos outros, para formar uma camada contínua de revestimento. Dessa forma, o *splat* é o bloco estrutural mais básico de construção de um revestimento de aspersão térmica. Eles são criados quando as partículas fundidas e aceleradas atingem uma superfície devidamente preparada. As gotículas fundidas, quando estão próximas do substrato, são geralmente esféricas, e no impacto com a superfície acabam por se deformar e espalhar, preenchendo os interstícios do substrato. As gotículas se tornam achatadas, com uma forma próxima de um disco, que, quando apresentadas em seção transversal, após o polimento (Figura 11). Nessas imagens, só é possível ver a borda dos *splats*, revelando a característica de estrutura lamelar do revestimento de aspersão térmica (YANG *et al.*, 2013).

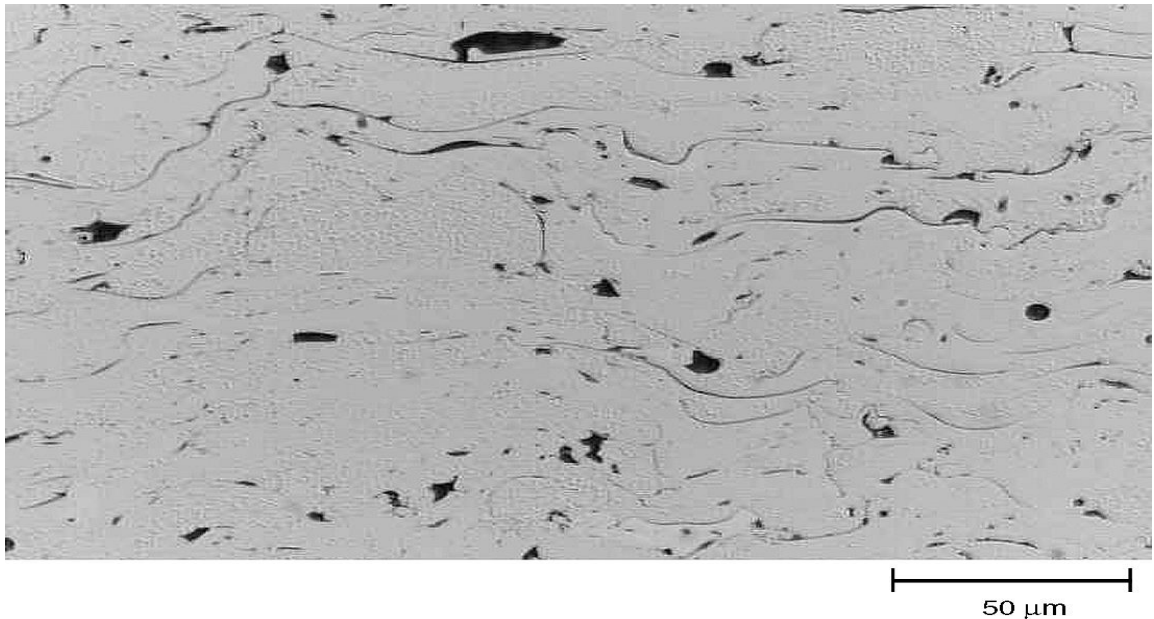


Figura 11: Liga à base de níquel aspergida a plasma (ASM INTERNATIONAL, 2004)

As Figuras 12 e 13 apresentam micrografias de um revestimento cerâmico de 8 wt.% YSZ (zircônia estabilizada com ítria) e um revestimento de aço com baixo carbono aspergido por arco elétrico, respectivamente. Deve-se notar que esses revestimentos exibem a estrutura lamelar característica. A estrutura de *splats* em microestruturas de revestimentos é indicativa do grau de fusão das partículas atingido no voo. Em revestimentos de aspersão a arco elétrico, as microestruturas lamelares são também típicas, e indicam que as gotículas atomizadas ainda não solidificaram antes do impacto. O grau de fusão na estrutura do revestimento, como indicado pelas lamelas, determina preponderantemente a coesão, porosidade, e as propriedades subsequentes do revestimento (ASM INTERNATIONAL, 2004).

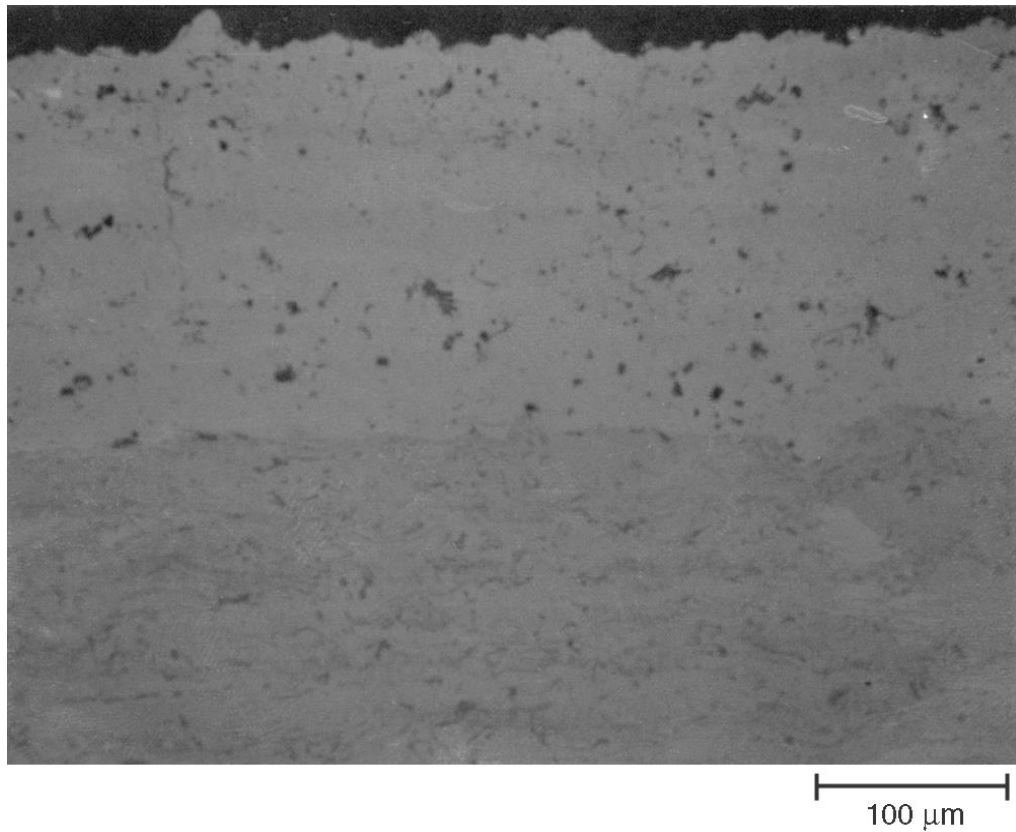


Figura 12: Zircônia estabilizada por ítria aspergida a plasma em vácuo (ASM INTERNATIONAL, 2004)

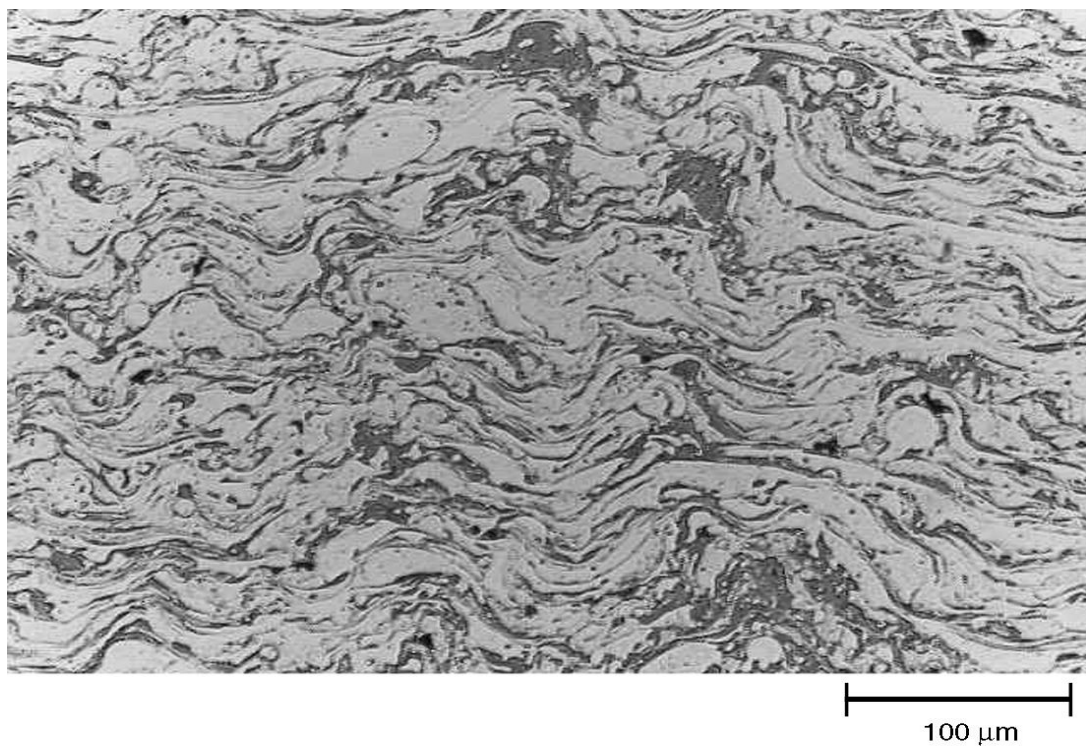


Figura 13: Aço de baixo carbono aspergido a arco elétrico (ASM INTERNATIONAL, 2004)

Os processos de aspersão térmica são também caracterizados pela rápida solidificação. Na medida em que as partículas relativamente pequenas sofrem impacto com a superfície, detentora de uma massa muito maior, o calor é rapidamente liberado delas. As taxas de solidificação (para metais) estão no intervalo de 10^5 a 10^8 °C/s. Tais taxas elevadas de resfriamento produzem uma ampla gama de estados dos materiais de amorfos a metaestáveis. Duas estruturas são geralmente presentes dentro de um revestimento: estruturas de *splat* e *intrasplat*. Dentro dos *splats*, a solidificação rápida proveniente da aspersão térmica cria tamanhos de grão menores que 5 μm , e muitas vezes privam os materiais de atingir suas fases de equilíbrio, resultando em propriedades anisotrópicas dos revestimentos. Na maioria dos revestimentos de aspersão térmica, as propriedades nos planos paralelos à superfície do substrato são as mesmas. Todavia, no plano perpendicular ao substrato, as propriedades podem variar significativamente das dos outros planos. Além da possibilidade das inclusões de óxidos nos revestimentos, os rápidos processamento térmico e solidificação nos revestimentos depositados por aspersão térmica levam a uma homogeneidade de composições que é representativo das composições dos materiais de alimentação (ASM INTERNATIONAL, 2004).

2.4.2 *Stringers* de óxidos

Inclusões de óxidos (*stringers*) em revestimentos metálicos são geralmente vistas como fases escuras e alongadas, que parecem cordas na seção transversal do revestimento, paralelas ao substrato. Os óxidos são produzidos pela interação entre as partículas e a atmosfera, e/ou por aquecimento da superfície do revestimento durante a deposição. A interação das partículas quentes com o ambiente ao seu redor, usualmente ar atmosférico, leva à formação de filmes de óxidos e/ou nitretos nas superfícies das partículas. Tempos maiores de reação e temperaturas mais elevadas das partículas aumentam a espessura das camadas de óxidos ou nitretos nas partículas, produzindo concentrações mais elevadas de *stringers* dentro do revestimento. Na medida em que as partículas se espalham no impacto, os filmes superficiais fraturam com o metal fluente e acabam se incluindo no depósito, conforme as gotículas vão se solidificando em *splats* (Figuras 11 e 13).

Foi descoberto que essas inclusões de óxidos aumentam a dureza do revestimento, já que os óxidos possuem durezas acima de 1000 DPH. Dessa forma, a mistura compósita de metais e

óxidos metálicos torna-se mais dura do que o revestimento metálico por si só. Esse aumento na dureza pode levar à fragilização dos revestimentos, já que os óxidos fraturam facilmente. Se estiverem muito concentrados, podem interferir na coesão entre *splats*, levando a uma reduzida resistência coesiva do revestimento. Inclusões de óxidos ou nitretos são usualmente consideradas deletérias às propriedades do revestimento. Todavia, em algumas aplicações, as inclusões de óxidos são desejáveis, em virtude do aumento da resistência ao desgaste ou da menor condutividade térmica (ASM INTERNATIONAL, 2004).

2.4.2.1 Minimizando inclusões

Geralmente as inclusões devem ser minimizadas. Alguns parâmetros que tendem a minimizar as inclusões são (ASM INTERNATIONAL, 2004):

- Remoção do ambiente reativo, através do uso de câmaras de gases inertes;
- Redução da temperatura média das partículas, pela redução da capacidade de aquecimento dos jatos de aspersão;
- Redução do tempo de permanência em voo das partículas pela minimização das distâncias de aspersão, ou pelo aumento da velocidade;
- Redução da temperatura do substrato/revestimento, utilizando jatos de ar para resfriamento, ou aumentando a velocidade do dispositivo de aspersão térmica na varredura da superfície (velocidade superficial), minimizando a oxidação na superfície do revestimento; ou
- Utilização do tamanho de partículas apropriado para alimentação da pistola de aspersão. Partículas maiores possuem uma menor razão entre área superficial e volume, o que minimiza o conteúdo geral de óxidos.

2.4.3 Porosidade

Porosidade é outra característica importante dos revestimentos, que influencia muito em suas propriedades. Como as inclusões de óxidos, a porosidade pode muitas vezes ser desejável. Todavia, ela cria baixa coesão do revestimento, e faz com que haja maiores taxas de desgaste e

corrosão. A porosidade é geralmente associada com um elevado número de partículas não fundidas ou re-solidificadas, que ficam retidas no revestimento, como mostrado nas Figuras 14 e 15. Baixa coesão entre *splats* e partículas contribui para a ocorrência de fenômenos prematuros de trincamento, delaminação ou lascamento do revestimento (PAWLOWSKI, 2008). Porosidade aberta pode interconectar até a superfície do revestimento, permitindo o ataque de elementos corrosivos ou oxidantes no material base. Ela pode, portanto, promover um curto-circuito em relação à inerente resistência à corrosão de um revestimento. Para aqueles que visam à resistência ao desgaste, detentores de elevada dureza, a porosidade reduz a dureza do revestimento e contribui para acabamentos superficiais não satisfatórios, reduzindo a resistência ao desgaste (ASM INTERNATIONAL, 2004).

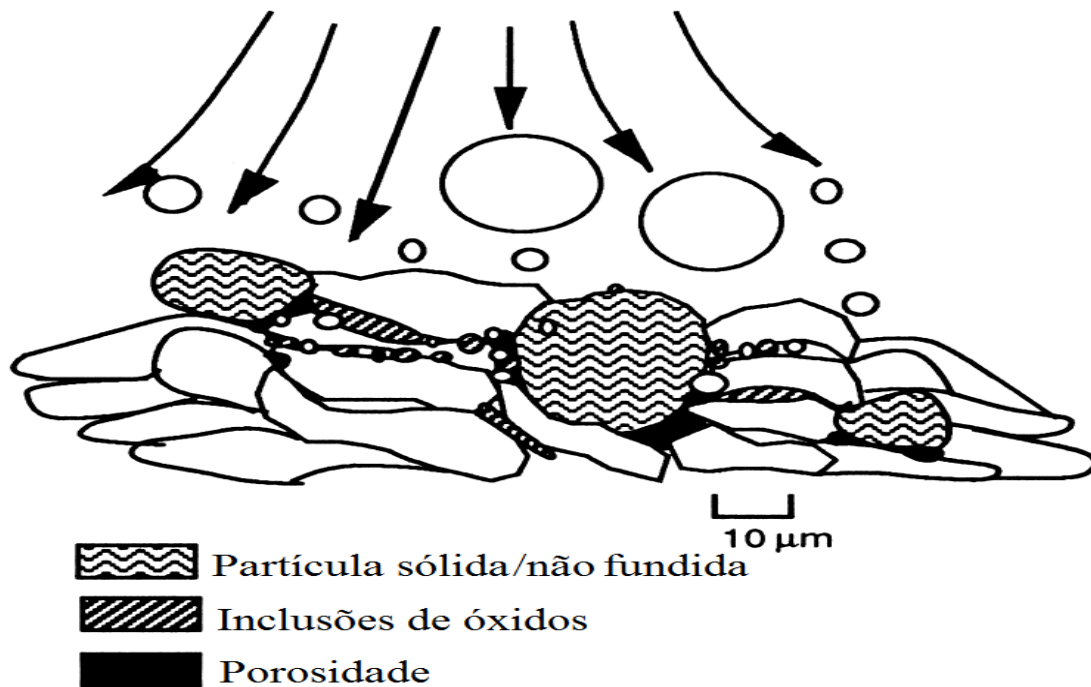


Figura 14: Defeitos típicos de aspersão térmica (ASM INTERNATIONAL, 2004 - adaptado)

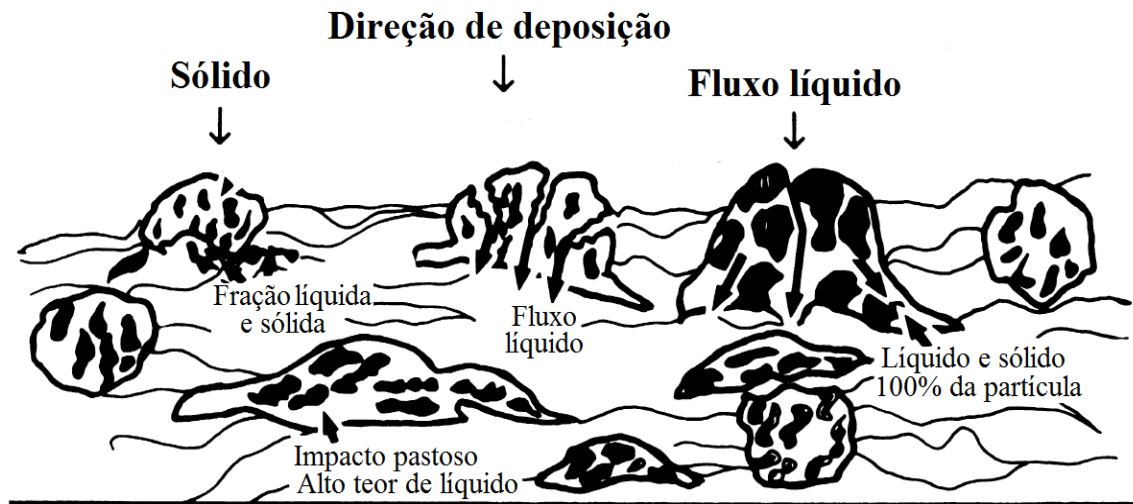


Figura 15: Estados do impacto das partículas responsáveis pelas características estruturais do revestimento (ASM INTERNATIONAL, 2004 - adaptado)

A porosidade em revestimentos para aplicações contra desgaste podem também levar à geração de fragmentos de revestimento que se quebram e tornam-se agentes de corte abrasivo, aumentando as taxas de desgaste do revestimento.

Em muitas aplicações, o acabamento superficial rugoso (sem nenhum processamento após a aspersão) típico dos revestimentos de aspersão térmica deve ser usinado antes da aplicação em serviço. A retificação geralmente produz acabamentos abaixo de $1\ \mu\text{m}$. Em algumas superfícies de rolamentos, os revestimentos devem ser brunidos até abaixo de $0,1\ \mu\text{m}$, produzindo acabamentos espelhados. A elevada porosidade dos revestimentos previne a obtenção de tais acabamentos, e resulta em *pitting* na superfície, e acabamentos não uniformes. Além de reduzir a coesão dos revestimentos, e da proteção à corrosão, a porosidade pode muitas vezes não ser deletéria. Rolamentos impregnados com óleos/graxas/lubrificantes sólidos podem ser produzidos pela criação de 10 a 30% de porosidade do revestimento, no qual os lubrificantes podem se infiltrar (ASM INTERNATIONAL, 2004).

A porosidade também é desejável em revestimentos cerâmicos de barreiras térmicas⁵, amplamente utilizados em turbinas e motores a diesel. Os revestimentos de barreiras térmicas são geralmente compostos de óxidos cerâmicos, que são inerentes isolantes térmicos; a inclusão de 8 a 15% de porosidade também aumenta as propriedades isolantes. A porosidade também pode aumentar a resistência a choques e ciclos térmicos. Próteses para implantes médicos são outra aplicação de revestimentos porosos, onde até 40% de porosidade é incluída intencionalmente. A

⁵ Thermal Barrier Coatings (TBC)

porosidade é utilizada em revestimentos para implantes, a fim de permitir o crescimento da matéria óssea dentro do revestimento (osteointegração), acelerando a cura do paciente e reduzindo o tempo de recuperação (ASM INTERNATIONAL, 2004).

2.4.3.1 Fontes de porosidade no revestimento

Em virtude de a porosidade ser uma característica microestrutural de grande importância, sua origem deve ser entendida e controlada. A porosidade pode originar do seguinte (ASM INTERNATIONAL, 2004):

- Retração do material no resfriamento, a partir do estado líquido;
- Presença de partículas não fundidas, parcialmente fundidas ou re-solidificadas, que ficam retidas no revestimento, levando à formação de vazios;
- Sombreamento das partículas não fundidas criando vazios (a depender do processo da linha de visão) que não são preenchidos pelas gotículas que se espalham;
- Baixa coesão *intrasplat*, levando à separação de *splats*;
- Baixa molhabilidade em superfícies adjacentes, ou *splats* que podem resultar de partículas resfriadas ou de lenta movimentação, ou de fenômenos de tensão superficial;
- Trincas *intrasplat* ou *intersplat*;
- Elevados ângulos de deposição, que podem levar à obstrução do jato ou à formação de rugas na superfície;
- Rebatimento de partículas oriundas da colocação de máscaras ou ferramentas, que permite que as partículas resfriem antes de sofrerem impacto na superfície do revestimento;
- Obstrução do jato por superfícies adjacentes (máscaras); ou
- Porosidade inerente ao processo de fabricação dos pós de alimentação.

Dessa lista, a fonte mais comum da porosidade do revestimento são as partículas não fundidas, re-solidificadas ou retidas. Dependendo das temperaturas das partículas, as gotículas que chegam podem cobrir o completo intervalo dos estados de líquido a sólido. As partículas em estado líquido fluem facilmente e preenchem a maioria dos vazios, como mostrado na Figura 17.

As partículas sólidas, algumas das quais são refletidas da superfície sólida, podem aderir localmente, ou ficarem presas às rugosidades do revestimento. Essas partículas não estão muito bem ligadas, nem em contato próximo com o *splat* abaixo, o que promove a criação de vazios que não estão abertos a uma linha de visão direta. Como mencionado anteriormente, a aspersão térmica é dependente da linha de visão; desse modo, as próximas partículas não poderão preencher os vazios adjacentes às partículas sólidas retidas. Isso é mostrado nas Figuras 12, 16 e 17. Em outros casos, mesmo no mesmo instante, algumas partículas parcialmente fundidas podem se deformar e ser completamente densificadas, se houver líquido suficiente para preencher os vazios que se formam ao redor da pequena quantidade de núcleo sólido existente. É também possível que as partículas parcialmente fundidas ajam de maneira similar às partículas sólidas, deixando vazios retidos ao redor de suas porções sólidas (ASM INTERNATIONAL, 2004).

O ângulo de incidência do jato de aspersão é outra fonte de porosidade, devido à obstrução do caminho do jato. A Figura 16 ilustra o tipo de obstrução geralmente associado com revestimentos aspergidos em ângulos abaixo de 45° a partir do ângulo ótimo de incidência (normal). A porosidade decresce (ou seja, a densidade aumenta) na medida em que o ângulo de aspersão se aproxima de 90° , isso é, normal à superfície sendo revestida. A Figura 16 mostra como as protrusões na superfície se acumulam e então obstruem os interstícios ou vazios adjacentes e atrás das protrusões. Essas protrusões obstruem ainda mais o caminho, particularmente quando o ângulo de incidência é menor relativo à superfície, isso é, $<90^\circ$ (ASM INTERNATIONAL, 2004).

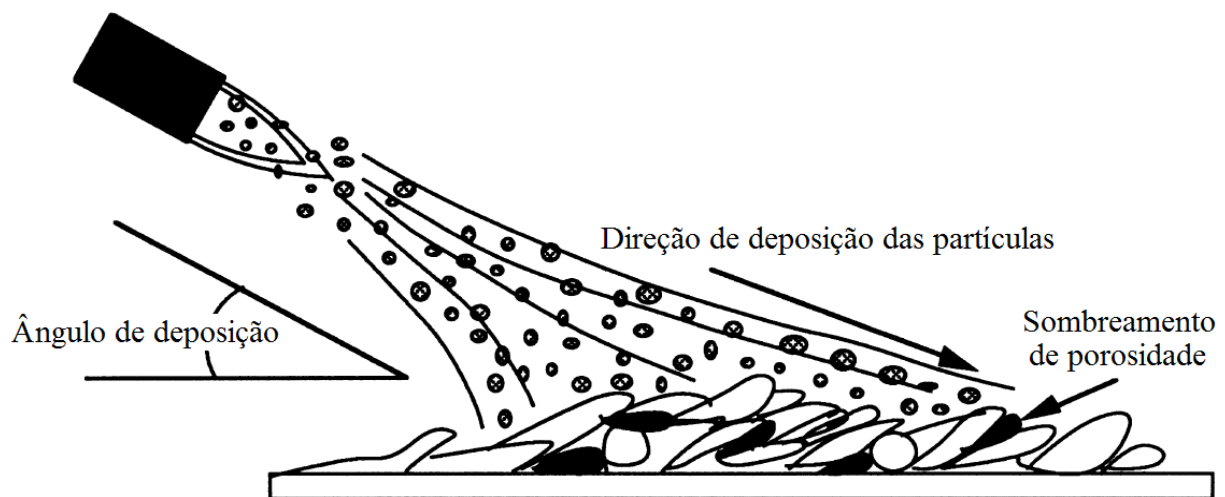


Figura 16: Porosidade criada pelo sombreamento resultante de aspersão fora do eixo (ASM INTERNATIONAL 2004 - adaptado)

O mascaramento, a presença de ferramentas ou arestas, e raios de curvatura podem também contribuir para porosidade localizada, como mostrado na Figura 17. Partículas mais frias e sólidas, que normalmente seriam expulsas da superfície pelo processo ou por jatos de ar refrigerante podem ricochetear nos obstáculos e voltar para o revestimento. Essas partículas sólidas retidas levam a uma elevada, porém localizada porosidade. Uma notável exceção a essa regra são os processos de elevada energia cinética, como, por exemplo HVOF. Nesses casos, apesar de a eficiência de deposição (DE, *deposition efficiency*) diminuir à medida que o jato de aspersão é movido para fora do eixo, a qualidade do revestimento é mantida por uma ampla gama de ângulos de incidência. Com HVOF, bons revestimentos podem ser produzidos em ângulos até 45° fora do eixo.

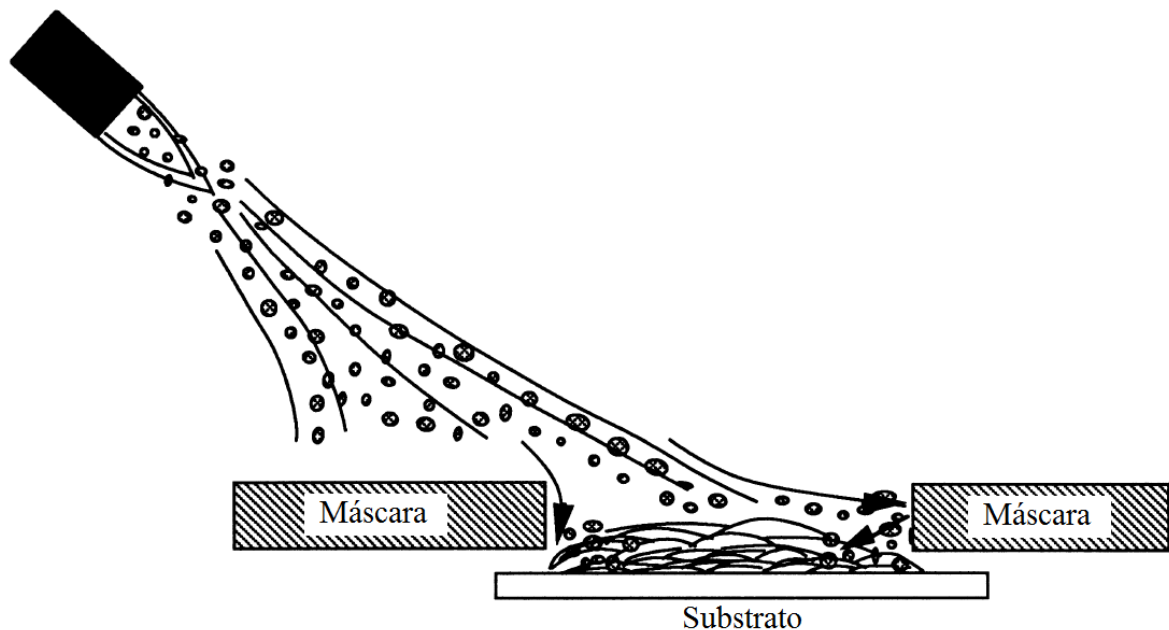


Figura 17: Porosidade criada pela interferência dos anteparos (ASM INTERNATIONAL, 2004 - adaptado)

A porosidade também pode ser causada por tensões térmicas que resultam em retração localizada no revestimento, ou por camadas de oxidação entre *splats* que se separam durante o resfriamento. Nesses casos, as próximas partículas líquidas que atingem a superfície não podem preencher os vazios, levando à porosidade. Óxidos podem causar porosidade em razão da baixa molhabilidade durante o espalhamento de *splats*, o que leva ao erguimento das bordas dos *splats*, produzindo vazios. Tensões residuais, causadas pela contração ou diferenças de coeficiente de expansão térmica, podem contribuir para esses efeitos locais de *splats* ou agir em mais larga escala, levando à formação de macrotrincas ou trincamento *intersplat* do revestimento.

Controle de porosidade é uma função da distribuição do tamanho de partículas, o método de manufatura do pó, o grau de fusão das gotículas aspergidas, e o seu ângulo de impacto. Com esses fatores controlados, a porosidade do revestimento pode ser monitorada. A fusão das partículas é controlada por (ASM INTERNATIONAL, 2004):

- Temperatura do jato e distribuição de entalpia;
- Efetividade na transferência de calor entre o gás e as partículas, além das propriedades do gás/jato;
- Tamanho e distribuição do tamanho das partículas;
- Morfologia das partículas;
- Propriedades térmicas das partículas;
- Tempo de permanência em voo;
- Distribuições de trajetória das partículas; ou
- Em caso de aspersão por arco elétrico: tensão, corrente, e vazão do gás de atomização.

Esses fatores determinam o estado fundido das partículas no impacto, e o grau de oxidação das partículas antes do impacto da próxima partícula que, como anteriormente discutido, controla os níveis finais de porosidade do revestimento.

2.5 Propriedades dos revestimentos depositados por aspersão térmica

Os revestimentos de aspersão térmica são utilizados para um número cada vez mais crescente de aplicações de superfície. Suas propriedades são usualmente expressas em termos de:

- Adesão;
- Dureza;
- Resistência à corrosão/oxidação;
- Propriedades térmicas;
- Propriedades elétricas, como condutividade, resistividade, e resistência dielétrica;
- Propriedades ópticas e magnéticas, como absorvidade e refletividade; ou
- Usinabilidade para acabamento.

A importância relativa dessas propriedades é baseada na função proposta para o revestimento. Como acima mencionado, as características do revestimento como porosidade, coesão entre *splats*, e conteúdo de óxidos possuem importância significativa nessas propriedades.

Adesão do revestimento a um substrato e coesão entre *splats* consecutivos são afetadas, em uma ordem aproximada, por (ASM INTERNATIONAL, 2004):

- Tensões residuais no revestimento;
- Fusão e formação de ligas localizada nas superfícies de contato entre partículas, e entre o substrato e partículas adjacentes;
- Difusão de elementos através dos contornos de *splats*;
- Forças atrativas em nível atômico (forças de van der Waals); e
- Travamento mecânico;

A resistência à adesão do revestimento é controlada pela tensão residual. Tipicamente, mesmo quando a falha do revestimento parece ocorrer na interface com o substrato, material residual do revestimento é encontrado aderido ao substrato. Falhas de revestimento adesiva e coesiva são usualmente atribuídas às tensões dentro da estrutura do revestimento. A maioria das falhas ocorre na interface entre o revestimento e o substrato, em virtude de haver a maior descontinuidade entre o sistema de materiais. Onde os materiais são compatíveis e as superfícies adequadamente preparadas, a adesão entre a primeira camada de *splats* e o substrato é muito satisfatória, devido aos fenômenos anteriormente citados.

A formação de rugosidades na superfície é geralmente utilizada para aumentar a área superficial, que aumenta a probabilidade de ocorrência dessas interações favoráveis.

A ancoragem mecânica, como ilustrado na Figura 18, foi visto historicamente como o mecanismo principal de adesão dos revestimentos de aspersão térmica. Ele tem sua parte na adesão e na coesão, quando as superfícies revestidas possuem certas características que permitem o material fundido fluir e preencher as reentrâncias, ou quando a peça possui reentrâncias, como eixos. Nesse caso, a ligação entre as partículas incidentes e a superfície é estabelecida principalmente através do impacto dessas partículas, que fluem e se solidificam ao redor das asperezas da superfície do substrato. Essas reentrâncias podem ser formadas por jateamento abrasivo ou outras técnicas de preparação mecânica da superfície, ou por irregularidades induzidas por processo na superfície do revestimento (ASM INTERNATIONAL, 2004).

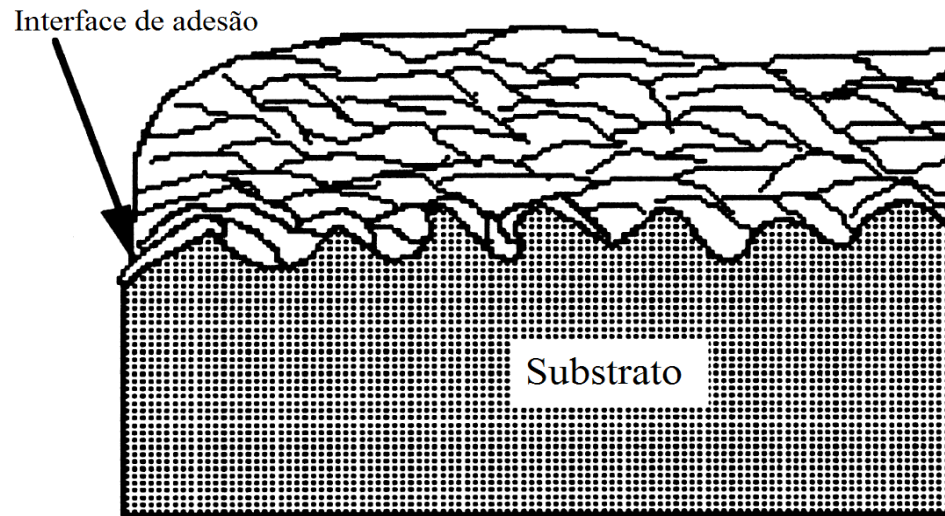


Figura 18: Intertravamento de partículas do revestimento (ASM INTERNATIONAL, 2004 - adaptado)

Óxidos, poeira e/ou óleos no substrato usualmente interferem com a formação de *splats*, e irão reduzir ou evitar a adesão local. O grau de adesão do revestimento determina sua confiabilidade sob tensões térmicas ou mecânicas. Desse modo, a preparação da superfície, a limpeza e a formação de rugosidades são passos muito importantes antes do processo de aspersão. A adesão do revestimento continua sendo uma das principais fontes de falha do revestimento. Muitas falhas resultam da falta de atenção com o projeto do substrato, incorreta seleção de materiais, e inadequado projeto dos passos de processamento (ASM INTERNATIONAL, 2004).

Após a deposição da camada inicial do revestimento, que está em contato direto com o substrato, os *splats* da próxima camada irão se unir através do que é denominado “coesão”, à medida que as novas gotículas sofrem impacto nas partículas previamente solidificadas. A coesão é simplesmente a adesão entre partículas de *splat*. A resistência do revestimento é determinada por sua resistência coesiva (controlada por muitos dos mesmos fatores de união relacionados com o substrato e o revestimento), mas também é influenciada por porosidades, inclusão de óxidos, e partículas não fundidas dentro do revestimento. Partículas não fundidas diminuem a área de contato entre *splats*, que faz com que haja a redução na coesão das partículas e a redução local da transferência de calor, levando a não homogeneidades locais do revestimento. Falhas coesivas locais, causadas por baixa adesão do revestimento, trincas térmicas e baixa molhabilidade entre partículas, acabam determinando a resistência e as propriedades físicas do revestimento. Apesar de

revestimentos de aspersão térmica exibirem limitada ductilidade ou tenacidade, eles possuem intrinsecamente elevada resistência, e muitas vezes exibem elevados valores de dureza.

O comportamento do revestimento é ultimamente a média de todas as características e propriedades estruturais locais. Porosidade, inclusões de óxidos, contato coesivo entre *splats*, e várias inclusões de fase contribuem para as macropropriedades do revestimento, e dessa forma, definem sua adequação para uma dada aplicação (ASM INTERNATIONAL, 2004).

2.6 Operações dos revestimentos

As operações do revestimento e os parâmetros/variáveis do processo descritos a seguir incluem (ASM INTERNATIONAL, 2004):

- Padrão de aspersão;
- Crescimento do revestimento;
- Variações do processo;
- Controle de temperatura do substrato/revestimento;
- Movimento da tocha e do substrato; e
- Eficiência de deposição.

2.6.1 Padrão de aspersão

O padrão de aspersão, seu desenvolvimento, suas configuração e variações são fundamentais para entender os revestimentos de aspersão térmica. Independente do material de alimentação ou do equipamento utilizados, todos os processos de aspersão envolvem gotículas/partículas fundidas (ou semifundidas), que percorrem a determinada velocidade um fluxo de gás, e sofrem impacto em um substrato para formar o revestimento. A trajetória, tamanho, temperatura e o grau de fusão das partículas em qualquer momento no tempo, dentro do fluxo de gás constituem o padrão de aspersão.

A Figura 19 apresenta as trajetórias das partículas em um jato de plasma. Enquanto há partículas entrando no fluxo do gás radialmente, elas poderiam bem ser introduzidas ao longo da linha central do jato, ou ser geradas por atomização, como a aspersão a arco elétrico utilizando arames.

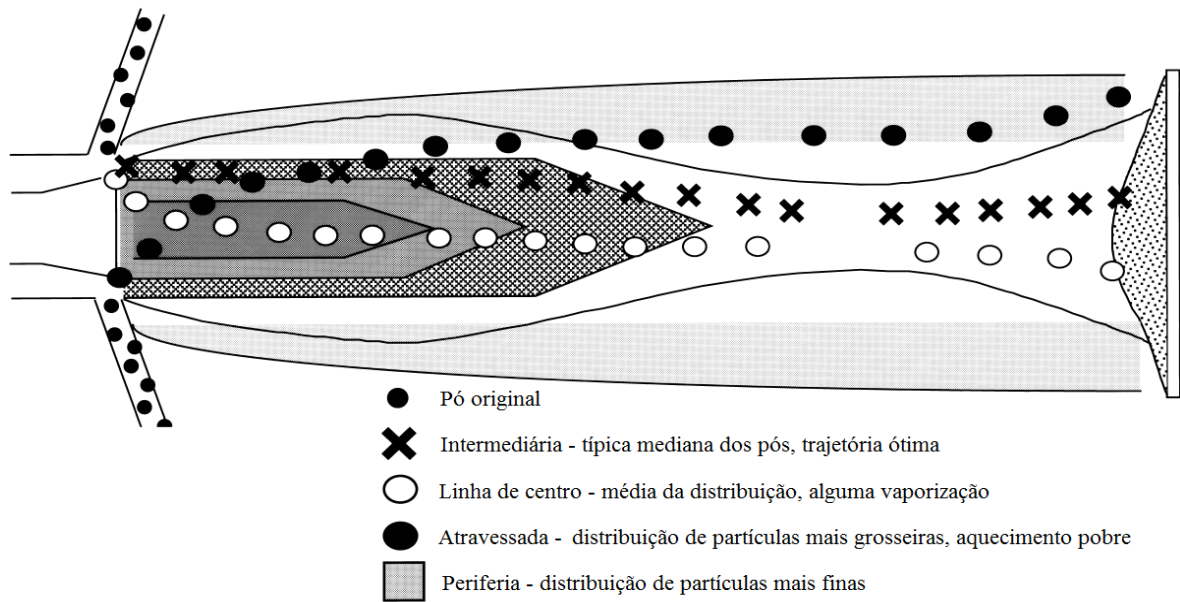


Figura 19: Trajetória das partículas em um fluxo de aspersão a plasma (ASM INTERNATIONAL, 2004 – adaptado)

Algumas partículas percorrem a linha central do jato, outras se localizam em uma posição intermediária, e outras são levadas pela parte periférica do jato. Partículas finas nessa periferia podem, de fato, nunca entrar no jato principal, e as partículas mais grosseiras podem fluir através do jato e tomar uma posição mais exterior, do lado oposto do seu ponto de injeção. Com o impacto no substrato, partículas de todas as posições do jato de gás são depositadas virtualmente ao mesmo tempo, formando o que é chamado de padrão de aspersão (ASM INTERNATIONAL, 2004).

A Figura 20 mostra o padrão de aspersão em secção transversal. Em uma vista planar, paralela ao substrato, o padrão de aspersão é circular ou oval. Os depósitos mais rápidos e mais densos irão se acumular no centro do jato, por onde a maioria das partículas é levada e onde ocorre a maior parte da fusão. Movendo-se radialmente para fora do centro (onde menos partículas estão presentes, e onde elas tendem a ser mais grosseiras e talvez semifundidas), combinado com um impacto em ângulos menores que 90° , resulta em aumento da porosidade. Nos pontos periféricos do jato, as partículas mais finas oxidam prontamente devido ao ar retido da atmosfera ao redor, e de depósitos como sujeita. Pequenas partículas oxidam rapidamente, muitas vezes completamente, para formar a maior fonte de inclusões de óxidos nos revestimentos aspergidos (ASM INTERNATIONAL, 2004).

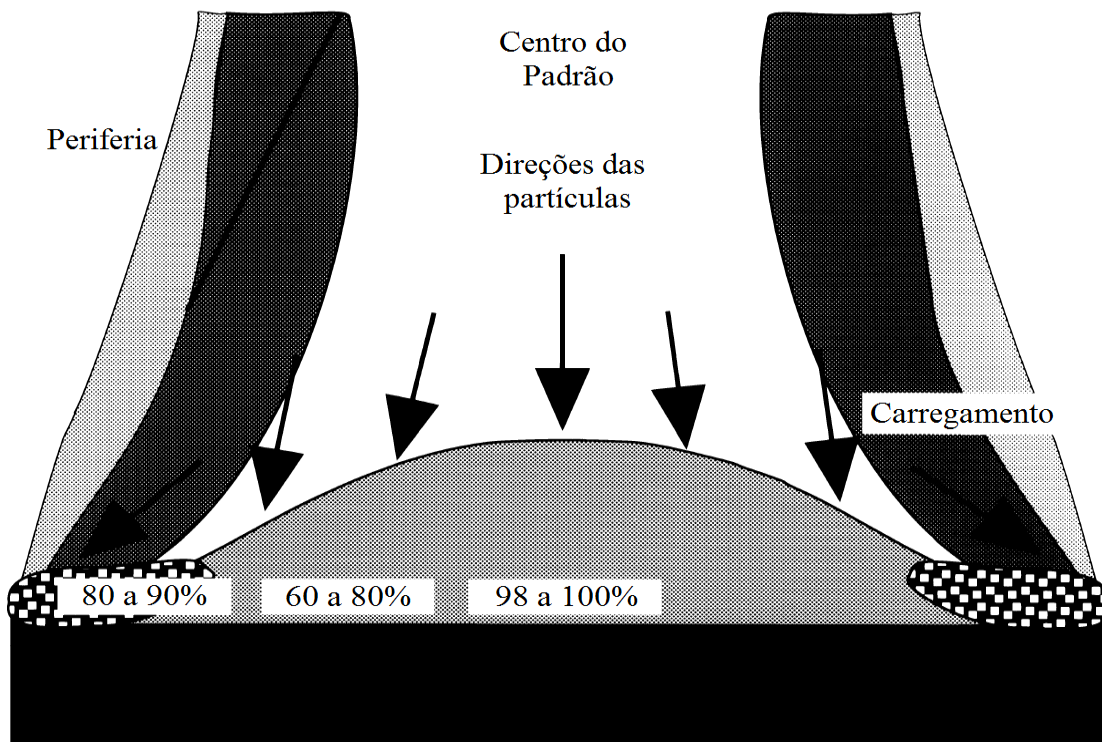


Figura 20: Padrão de aspersão (ASM INTERNATIONAL, 2004 - adaptado)

O fenômeno de padrão de aspersão descrito e mostrado nas Figuras 19 e 20 se aplicam a todos os processos de aspersão térmica. Variáveis de entradas comuns a cada processo – como tipo de gás, densidade e velocidade, energia térmica, distribuição de tamanho de partículas, gravidade específica, e vazão dos gases carregadores de pós – podem, todavia, se combinarem para mudar a distribuição de porosidade, partículas não fundidas, e óxidos, de uma maneira quantitativa. O tamanho e a geometria gerais do padrão de aspersão também podem variar durante os processos.

2.6.2 Crescimento do revestimento

2.6.2.1 Microestrutura típica de um revestimento

Na medida em que as partículas dentro de um padrão de aspersão típico se deslocam sobre um substrato sendo revestido, tanto áreas boas e densas como detritos encontrados na periferia do padrão são depositados durante cada passe. Após muitos passes, o resultado final é um revestimento tal como o mostrado na Figura 21. Essa figura contém cada um dos tipos de

partícula e outros fenômenos normalmente encontrados no padrão de aspersão: porosidade, partículas não fundidas, óxidos, detritos/sujeira, e pequenas partículas periféricas distribuídas a partir da interface do substrato através da largura e espessura do revestimento (ASM INTERNATIONAL, 2004).

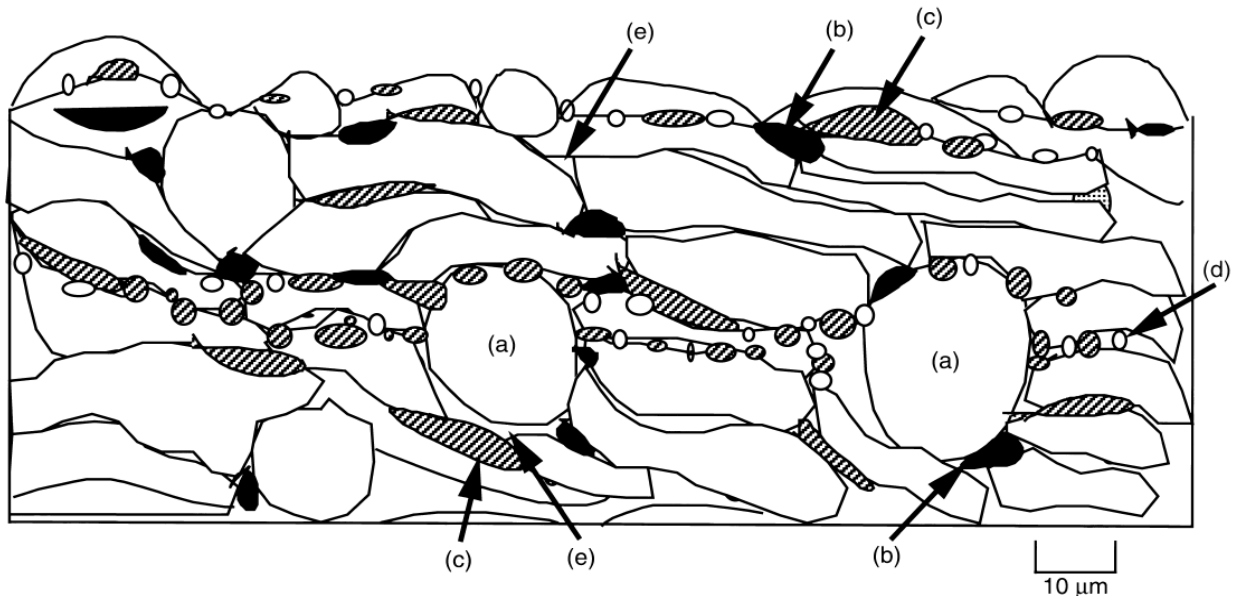


Figura 21: Microestrutura típica de um revestimento, contendo: (a) partículas não fundidas; (b) óxidos; (c) detritos (particulados); (d) partículas finas (ASM INTERNATIONAL, 2004 - adaptado).

2.6.2.2 Efeito da geometria da peça no crescimento do revestimento.

Detritos e óxidos periféricos são reduzidos quando a aspersão é realizada em pequenas áreas. Esse efeito é ilustrado na Figura 22a. O diâmetro do eixo é menor do que o diâmetro do padrão de aspersão; consequentemente, metade dos detritos periféricos não atinge o substrato e nunca é depositada. A área alvo maior, mostrada na Figura 22b, todavia, captura o padrão de aspersão inteiro no substrato, quando percorre a sua superfície em sentido horizontal ou vertical.

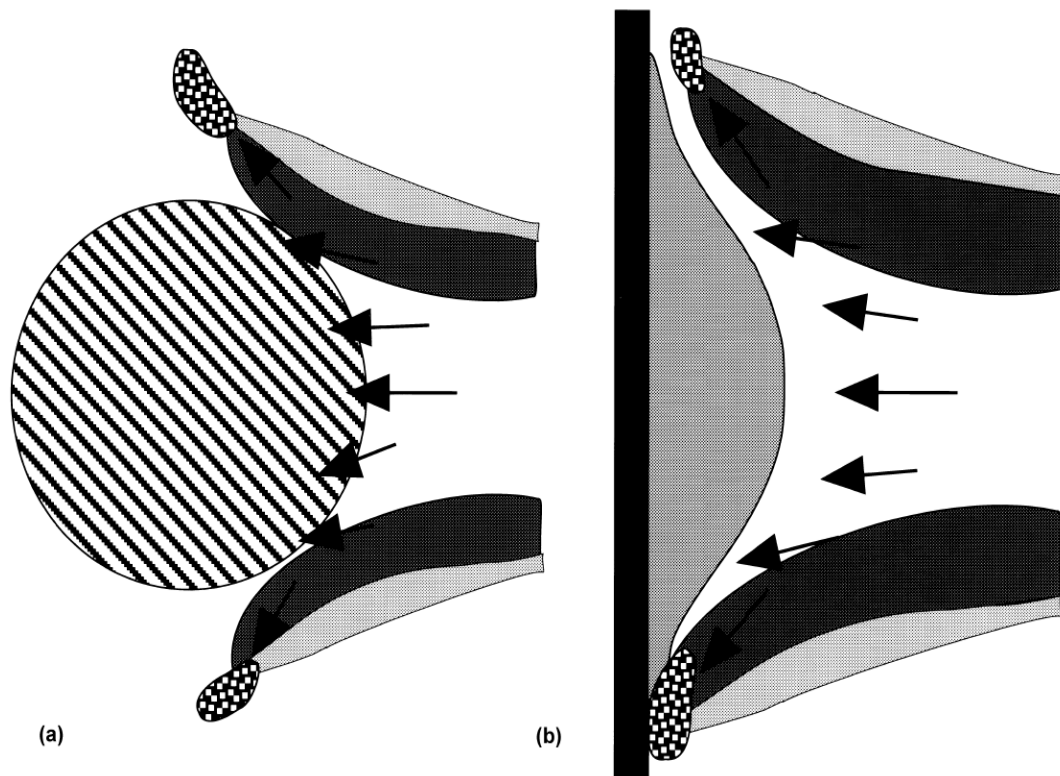


Figura 22: Influência da geometria da peça na deposição do revestimento (ASM INTERNATIONAL, 2004 - adaptado)

2.6.2.3 Dispositivos de resfriamento a ar para minimização de detritos.

A fim de se aspergir em grandes áreas, um dispositivo auxiliar de resfriamento a ar pode ser acoplado à tocha de aspersão, de forma que um fluxo de ar comprimido afaste os detritos periféricos da superfície do substrato com o avanço do jato de aspersão transversal. A Figura 23 mostra um desses dispositivos posicionado para aspergir um eixo de grandes dimensões. Os detritos são expelidos da superfície antes que tenham aderência e se comportem como material de aspersão, sendo incorporados permanentemente no revestimento. Quando superfícies planas estão sendo revestidas, como mostrado na Figura 22b, resfriadores a ar devem ser posicionados dos dois lados do jato de aspersão, a fim de auxiliar na remoção de detritos. Esses resfriadores são usualmente ajustados para anteceder e suceder a tocha de aspersão ao longo da direção transversal. Enquanto o ar é utilizado para expelir os detritos soltos da superfície, ele ajuda a resfria-la (ASM INTERNATIONAL, 2004).

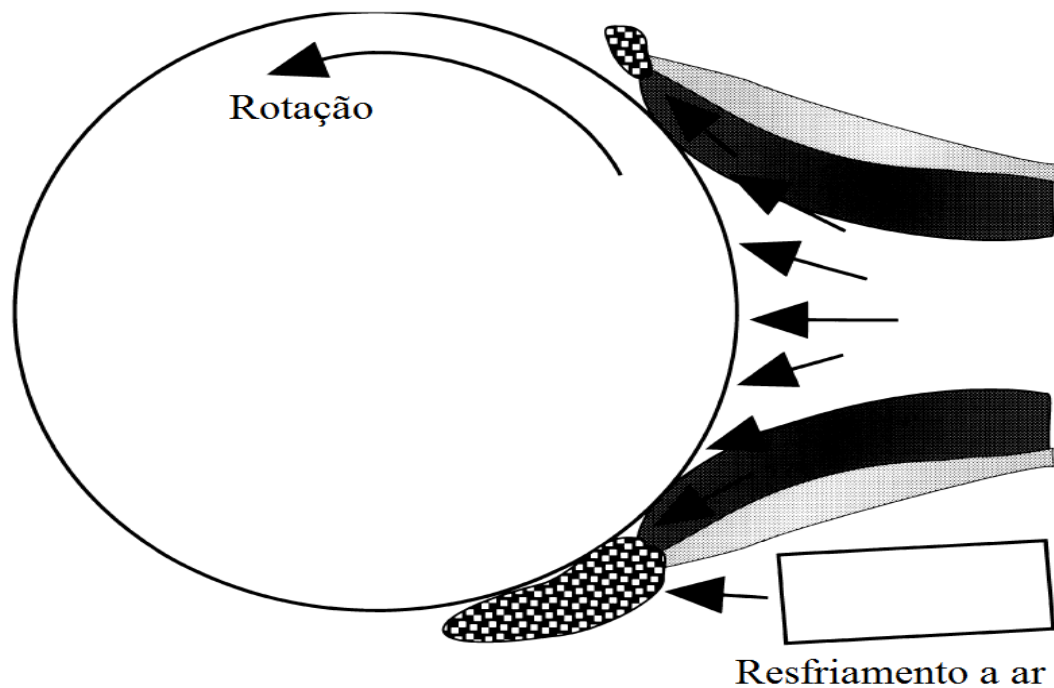


Figura 23: Posicionamento de um dispositivo de resfriamento a ar (ASM INTERNATIONAL 2004 - adaptado)

2.6.2.4 Relação entre fusão de partículas e estrutura do revestimento.

Além dos efeitos das partículas periféricas influenciando no padrão de aspersão, deve-se atentar para as partículas do jato central de aspersão, e como as variações no grau de fusão afetam a estrutura do revestimento. Partículas no centro do padrão de aspersão podem incluir um ou todos dos seguintes estados, quando acontece o impacto (ASM INTERNATIONAL, 2004):

- Totalmente fundidas, ou logo acima da temperatura de fusão do material;
- Superaquecidas, muito acima da temperatura de fusão e talvez perto do ponto de vaporização;
- Semifundidas, com o exterior líquido, mas o núcleo ainda sólido; ou
- Fundida, e depois ressolidificada no percurso antes do impacto.

Partículas completamente fundidas na temperatura de fusão, ou logo acima dela, aproximam-se do substrato, sofrem impacto, fluem, e se achatam (Figura 24). O material da partícula se espalha e resfria rapidamente à medida que o calor é conduzido para o substrato. A morfologia lamelar clássica dos *splats* é então atingida (Figura 24b). A espessura da partícula

lamelar depende de sua velocidade, da tensão superficial do substrato, do tamanho inicial da partícula, e da temperatura do substrato. Partículas superaquecidas podem se achatar no impacto, emitindo espalhamentos de pequenas partículas – geralmente esféricas – que acabam no revestimento como satélites ou detritos (Figura 24c). Os detritos formados desse modo são diferentes daqueles produzidos no jato, já que se alojam no revestimento, no primeiro obstáculo que encontrar, após o espalhamento, e não podem ser removidos pelo jato de ar. O superaquecimento é uma condição que geralmente deve ser evitada. Partículas que são ressolidificadas durante o trajeto do gás, após serem fundidas, podem não ser depositadas; se o forem, podem aparecer como partículas não fundidas, mas com camadas de óxidos claramente discerníveis nas superfícies da partícula (Figura 24a) (ASM INTERNATIONAL, 2004).

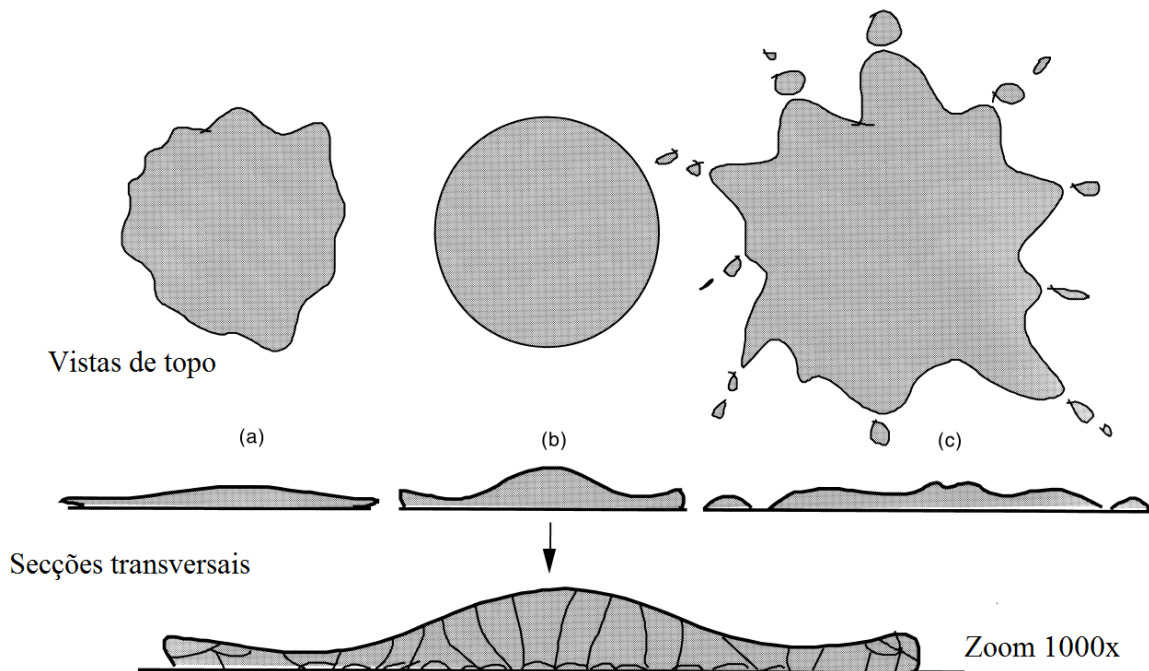


Figura 24: O efeito do grau de fusão da partícula antes ou durante o impacto na forma e estrutura do revestimento. (ASM INTERNATIONAL, 2004 - adaptado)

Revestimentos aspergidos devem ser examinados metalograficamente em seções transversais, para que esse efeito possa ser apreciado. É muito aconselhável conhecer a morfologia original das partículas de pó antes de dar início à aspersão, a fim de avaliar com mais precisão o que é ou não uma partícula não fundida. As microestruturas das partículas são usualmente distintas, e refletem seu histórico de processamento térmico.

2.6.2.5 Variações do processo

Os parâmetros controláveis para cada um dos principais tipos de processos térmicos são diferentes, mas todos compartilham alguns fundamentos. A conversão de material de alimentação (pós, arames ou barras) em revestimentos requer (PAWLOWSKI, 2008):

- Energia em forma de calor para fusão
- Um fluxo de gás para atomização e/ou aceleração de partículas para propeli-las na direção do substrato

Quando a energia de entrada, menos a energia dos gases de resfriamento (tais como os gases carregadores ou de atomização), é suficiente para fundir o material de entrada, e o fluxo de gás é suficiente para propelir as partículas fundidas e semifundidas para o substrato, então um balanço apropriado é atingido, para ser criado um revestimento de aspersão térmica. O controle da energia térmica de entrada afeta diretamente as seguintes variáveis de saída (ASM INTERNATIONAL, 2004):

- Temperaturas da chama, do plasma ou do jato;
- Velocidades da chama, do plasma ou do jato;
- Temperatura, velocidade e trajetória das partículas; e
- Temperatura do depósito.

Cada variável afeta a formação do padrão de aspersão e o aquecimento das partículas de uma forma diferente. No geral, revestimentos aspergidos a arco com pós ou arames são gerados com elevada entrada térmica e baixa velocidade de partículas. Esses revestimentos tendem a exibir elevado teor de óxidos, um grande número de partículas esféricas e espalhadas, e porosidade relativamente alta. Revestimentos aspergidos a plasma tendem superaquecer muitas partículas, e o espalhamento de partículas menores (*splashing*) é sempre evidente. Como um resultado da maior velocidade das partículas, elas tendem a ser mais achatadas do que nos revestimentos aspergidos por combustão. Os revestimentos resultantes são também mais densos, com menor teor de porosidade. Sistemas com velocidade muito mais elevada (como D-Gun e HVOF), combinada com baixos níveis de energia térmica de entrada, irão tipicamente produzir revestimentos muito densos e sem *splashing*, não atingidos por outros processos. Além disso,

além dos parâmetros de entrada da aspersão, que controlam o padrão de aspersão, o aquecimento e a velocidade das partículas, o controle da temperatura do substrato e do movimento relativo entre a tocha e o substrato são críticos para produzir os revestimentos desejados (ASM INTERNATIONAL, 2004).

2.6.2.6 Controle de temperatura do revestimento/substrato

Quando o pré-aquecimento do substrato foi completado, e a aspersão tem início, é necessário controlar a temperatura do revestimento aspergido e do substrato, a fim de evitar degradação do substrato, oxidação e deformações (expansões e contrações).

2.6.2.6.1 Degradação do substrato

Para aqueles materiais suscetíveis de mudanças físicas em elevadas temperaturas, um dano irreparável pode ser ocasionado quando a temperatura não é controlada. Propriedades físicas, como dureza, por exemplo, estabelecidas durante o tratamento térmico são as passíveis de mudanças.

2.6.2.6.2 Oxidação

Camadas de revestimento depositadas e suscetíveis de alcançar elevadas temperaturas durante a aspersão irão se oxidar, e adquirir uma coloração mais escura. Óxidos superficiais formados irão deixar um plano enfraquecido no revestimento, e podem levar à delaminação sob tensão. A temperatura de oxidação crítica para cada material varia; todavia, manter as temperaturas superficiais entre 150 e 205°C, no máximo, é uma boa regra geral quando se asperge em ar atmosférico (ASM INTERNATIONAL, 2004).

2.6.2.6.3 Expansão/contração

Revestimentos aspergidos tendem a contrair-se com o resfriamento, exercendo considerável tensão de cisalhamento no substrato, levando a empenamentos e possíveis

descolamentos (Figura 25). Materiais do substrato que possuem elevado coeficiente de expansão térmica, aos quais é permitido expandir-se devido às elevadas temperaturas durante o processo, irão sofrer maior descolamento na interface entre o substrato e o revestimento (ASM INTERNATIONAL, 2004).

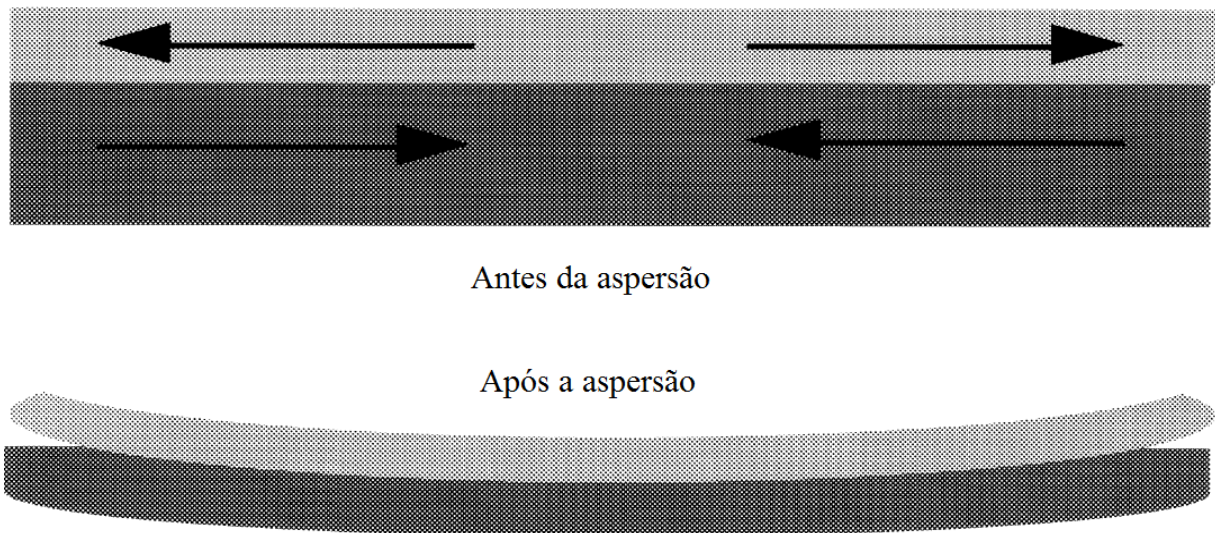


Figura 25: Efeito da contração do revestimento nas tensões de cisalhamento interfaciais (ASM INTERNATIONAL 2004 - adaptado)

A técnica normal para resolver o sobreaquecimento do substrato e do revestimento é o uso de resfriadores a ar. Quando apropriadamente posicionados, com o ar frio dirigido de modo a não perturbar o material sob ação da linha de centro do jato de aspersão, as temperaturas do substrato e do revestimento são facilmente controladas (Figura 23). Ar resfriado direcionado ao substrato durante a aspersão não apenas remove detritos superficiais, mas também pode ser utilizado para controlar a temperatura. O dióxido de carbono líquido, ou mesmo o nitrogênio líquido podem ser utilizados quando condições extremas de resfriamento são requeridas. Quando a aspersão ocorre em ambientes de gás inerte (com escudos ou câmaras fechadas), o gás inerte, ao invés do ar, deve ser utilizado para remover os detritos e controlar a temperatura (ASM INTERNATIONAL, 2004).

2.6.2.7 Movimentação da tocha e do substrato

A aspersão térmica é um processo de linha de visão, dependente da orientação do jato e dos obstáculos no caminho. Dessa forma, para uma deposição ótima dos revestimentos, a área alvo do substrato deve ser normal ao jato de aspersão. O objetivo fundamental da movimentação da tocha e do substrato, durante a deposição, é disponibilizar a área alvo ao jato de aspersão de um modo estacionário, consistente e passível de repetição, mantendo o mesmo ângulo de aspersão, a distância de aspersão, e o movimento relativo. Isso pode ser simples, no caso de a peça estar em rotação, enquanto a tocha permanece estática, ou também movimentando horizontalmente a uma velocidade fixa (PAWLOWSKI, 2008).

2.6.2.8 Variáveis de controle de movimento

Movimento relativo da tocha (padrão de aspersão) e da área alvo (substrato) é crítico para a formação de camadas de deposição contínuas e cumulativas. As variáveis críticas no controle do movimento são apresentadas a seguir.

2.6.2.8.1 *Distância de aspersão*

Uma vez que a distância de aspersão é estabelecida, deve ser mantida constante por toda a operação, não importando os movimentos que façam a peça e a tocha. O controle da distância de aspersão garante que, essencialmente, o mesmo revestimento será depositado através de toda a área alvo, e por toda a espessura (PAWLOWSKI, 2008).

2.6.2.8.2 *Padrão de aspersão normal ao substrato*

A aspersão no sentido normal ao substrato é desejável, mas independentemente do ângulo escolhido, deve ser mantido constante por toda a operação de aspersão, não importando os movimentos da peça e da tocha. Tipicamente, uma variação de $90^\circ \pm 20^\circ$ é aceitável, caso seja necessária (ASM INTERNATIONAL, 2004).

2.6.2.8.3 Consumo de alimentação (taxa de aspersão)

Essa variável estabelece a taxa de deposição do revestimento à medida que o padrão de aspersão percorre o substrato. Se a taxa de deposição varia durante o processo, a espessura do revestimento não será uniforme, e as propriedades do revestimento irão variar. A taxa de aspersão deve ser balanceada com a energia de entrada, a fim de se atingir as propriedades ótimas do revestimento. Uma mudança na taxa de aspersão, para uma mesma energia de entrada, poderá afetar a fusão e o impacto das partículas, o conteúdo de óxidos, porosidade, adesão e eficiência de deposição.

2.6.2.8.4 Movimento da peça e da tocha de aspersão

Movimento simultâneo da peça e da tocha deve ser administrado para que uma espessura constante do revestimento seja mantida após cada camada aplicada no substrato alvo. Como uma regra geral, 25 μm de espessura do revestimento devem ser aplicados por passe; dessa forma, um revestimento com 250 μm de espessura irá requerer 10 passes. A espessura escolhida do passe pode variar, e muitas vezes, tem que se adaptar ao tipo de pó, tamanho do componente, e o processo de aspersão utilizado. Por exemplo, menos que 12,5 $\mu\text{m}/\text{passe}$ é utilizado para revestimentos contra desgaste, e até 125 $\mu\text{m}/\text{passe}$ é utilizado para revestimentos abrasíveis porosos e zinco aspergido a arco por meio de arame.

A fim de se determinar a velocidade da peça em relação ao movimento da tocha, deve-se considerar que cada passe da tocha sobre a superfície deixa uma camada de revestimento depositada. Uma espessura de camada constante resulta quando o padrão de aspersão é depositado de maneira uniforme na superfície alvo. Ajustando o movimento relativo da tocha e do substrato, de modo que o padrão de aspersão é aproximadamente metade do diâmetro do padrão de aspersão, para cada passe sobre a área alvo, fará com que haja uma sobreposição desses padrões para produzir uma camada contínua.

Um ciclo pela superfície do substrato completa uma camada, e múltiplas camadas resultam na espessura desejada. Em uma superfície plana, isso pode ser realizado pelo movimento da tocha em uma superfície estacionária. Após a tocha ser transladada na direção x, através da superfície, é deslocada na direção y (também no sentido da superfície) para o passe

adjacente, e continuamente a fim de se cobrir a área superficial total do substrato. Para uma peça em rotação (como quando pretende se revestir um eixo), a tocha deve ser movida continuamente em uma direção x ou y , ao longo do eixo, de modo que para cada revolução do substrato, a tocha consegue depositar metade do diâmetro do padrão de aspersão. Se as velocidades do substrato e da tocha são selecionadas imprópriamente, o revestimento pode apresentar uma espessura muito reduzida, ou muito elevada (ASM INTERNATIONAL, 2004).

2.6.3 Eficiência de deposição

Cada uma das variáveis discutidas, quando combinadas com os parâmetros do processo de aspersão térmica e a geometria do substrato, influenciam diretamente a taxa de deposição e a qualidade do revestimento. Eficiência de deposição é uma medida ideal da porcentagem de partículas introduzida no jato de aspersão que realmente são depositadas em um substrato plano sem considerações de sobreposição.

A sobreposição é eliminada pela manutenção da tocha de aspersão normal à superfície do substrato, em movimento circular, sem permitir que o padrão de aspersão se mova para fora das arestas. A eficiência de deposição somente é útil na medida em que serve para otimizar os parâmetros do processo. Uma elevada eficiência é desejável, já que garante que o revestimento depositado em condições ideais reflete a intenção de projeto do pó inicial. Baixa eficiência de deposição sugere que alguma porção do pó de alimentação não está sendo depositada. Essa porção pode consistir de partículas com granulometria maior ou menor do que o ideal, ou mesmo uma mistura das duas. Isso também leva a prejuízos econômicos, que fazem com que o custo e o tempo de operação do equipamento sejam muito elevados para produzir um revestimento espesso.

Quando a geometria do substrato, o tamanho e a sobreposição são levados em conta, a eficiência ideal diminui substancialmente, mostrando a eficiência de deposição real. Esse valor é denominado eficiência alvo, e deve ser utilizado para estimar os requerimentos de custos e consumo de pós (ASM INTERNATIONAL, 2004).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido baseado numa metodologia de experimentação, para assim verificar e analisar os diversos parâmetros envolvidos. Uma série de ensaios preliminares foi realizada para determinação das melhores condições de deposição.

3.1 Plano de ensaios

A intenção de estudar os revestimentos de Fe-Al, depositados por aspersão térmica a chama (*flame spray*), dentro da composição onde a formação do alumineto de ferro FeAl seria possível, resultou na seguinte configuração dos experimentos, apresentada na Tabela 5.

Tabela 5: Plano de ensaios

Grupo	Processo	Condição	Composição	Base de Ni	Refusão	Símbolo
01	01	C01	Fe-20 wt. % Al			Fe20Al
	02	C02	Fe-20 wt. % Al			Fe20Al-R
	03	C03	Fe-20 wt. % Al			Fe20Al-N
	04	C04	Fe-20 wt. % Al			Fe20Al-RN
02	01	C05	Fe-25 wt. % Al			Fe25Al
	02	C06	Fe-25 wt. % Al			Fe25Al-R
	03	C07	Fe-25 wt. % Al			Fe25Al-N
	04	C08	Fe-25 wt. % Al			Fe25Al-RN
03	01	C09	Fe-30 wt. % Al			Fe30Al
	02	C10	Fe-30 wt. % Al			Fe30Al-R
	03	C11	Fe-30 wt. % Al			Fe30Al-N
	04	C12	Fe-30 wt. % Al			Fe30Al-RN

A utilização da base de Níquel, em metade dos casos, foi motivada pela capacidade de prover uma camada intermediária, depositada antes do revestimento de Fe-Al, que proporcionasse uma aderência mais satisfatória, já que o intermetálico FeAl é um material de elevada dureza, e poderia ocasionar descolamento e lascamento do revestimento, quando em serviço, e na caracterização (teste de aderência), devido à sua incompatibilidade com um material com dureza significativamente menor (AISI 1020). Além disso, há a possibilidade de constatar a reatividade do alumínio com a camada de níquel, previamente depositada, que reagem vigorosamente em uma reação exotérmica, em contraste com a sua reatividade com o ferro, com o qual é juntamente aspergido.

Em relação à refusão por chama posterior (caldeamento), busca-se manter uma homogeneidade das fases do revestimento, fazendo com que haja uma maior uniformidade pela continuidade das reações das fases metaestáveis, nas fases mais estáveis (Fe_3Al e FeAl).

3.2 Corpos de prova

Os corpos de prova selecionados para o trabalho foram chapas de aço AISI 1020, com dimensões de 150 mm x 25 mm x 12,7 mm. A escolha do material se justifica por duas razões: a primeira, a de ser um material acessível, com boa tenacidade e trabalhabilidade, no qual se pretendeu depositar um revestimento de baixo custo, que atenda às necessidades de serviço. As dimensões, notadamente a espessura, foram tais que permitissem um recobrimento adequado, sem que houvesse empenamento devido às distorções térmicas inerentes do processo. As tensões residuais, no caso de uma chapa com espessura menor, poderiam danificar – ou mesmo destacar – o revestimento. Um exemplo de corpo de prova está apresentado na Figura 26, onde é possível ver a superfície na qual foram depositados os revestimentos (150 mm x 25 mm). Seis corpos de prova foram utilizados para cada condição de ensaio.

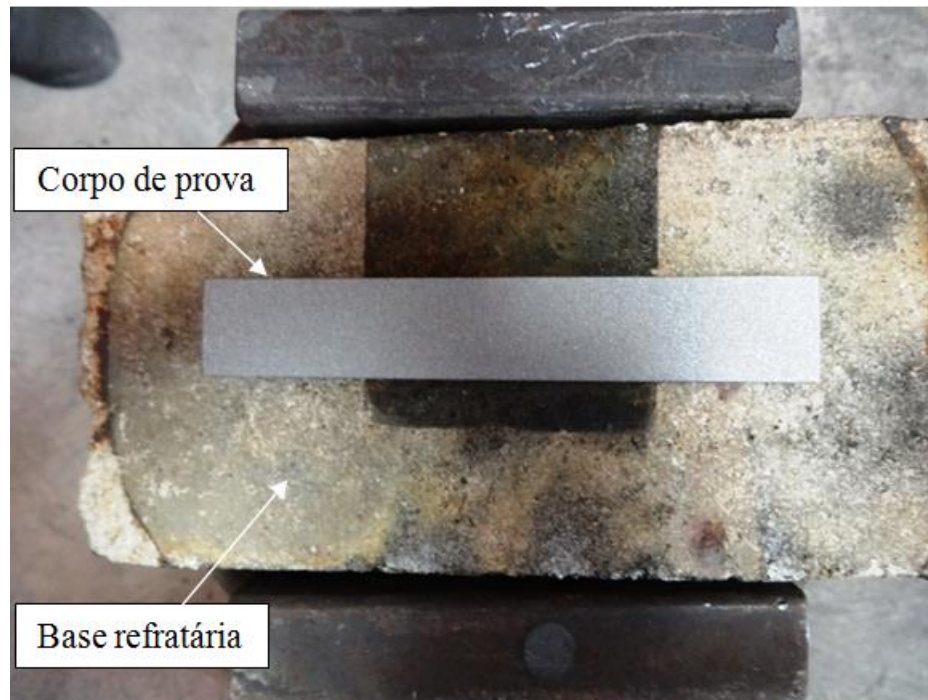


Figura 26: Corpo de prova AISI 1020 (150 mm x 25 mm x 12,7 mm)

3.3 Deposição dos revestimentos

Os revestimentos foram depositados pela empresa Usinatécnica Peças e Equipamentos Ltda, parceira da Eutectic Castolin, onde foram realizados os ensaios preliminares e adotadas as condições de ensaio. Para cada uma das 12 condições, 6 corpos de prova foram revestidos simultaneamente, resultando em um total de 72 corpos de prova. Para fazer o revestimento, procurou-se manter a deposição uniforme por toda a amostra, com movimentos alternados da tocha, tanto em sentido transversal, com deslocamento longitudinal, como em sentido longitudinal, com deslocamento transversal.

O equipamento utilizado para aspersão a chama (*flame spray*) foi o Eutectic SuperJet, apresentado na Figura 27.

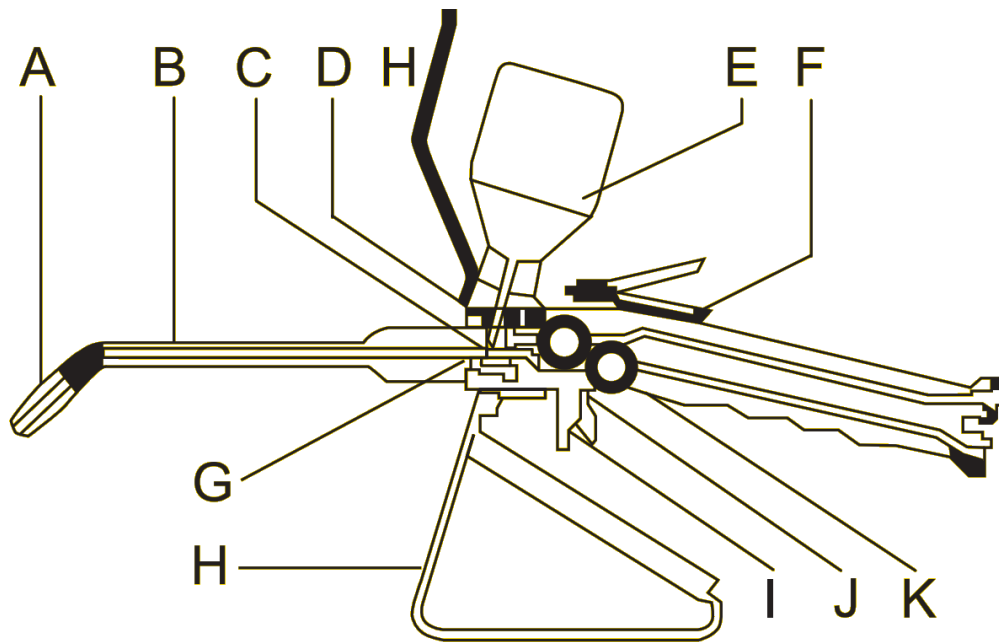


Figura 27: Tocha de aspersão SuperJet (EUTECTIC CASTOLIN)

Os componentes da tocha de aspersão são:

- A: Bocal da tocha;
- B: Conjunto da ponta rotativo e intercambiável;
- C: Injetor de pós;
- D: Válvula de alimentação dos pós;
- E: Módulo dos pós Eutalloy;
- F: Alavanca de controle de alimentação dos pós;
- G: Misturador de gás;
- H: Escudo de proteção térmica;
- I: Gatilho de desligamento rápido;
- J: Válvula de acetileno;
- K: Válvula de oxigênio.

Os parâmetros de aspersão utilizados na deposição foram:

- Taxa de deposição da mistura de pós (g/min) com a lança utilizada (C5): de 4,0 a 6,0 kg/h = 65,0 a 100 g/min;

- Tempo e rotação da mistura (no torno/eixo giratório): 20 RPM, no mínimo 15 minutos;
- Distância (*stand-off*) de aspersão em cada etapa: 70mm para pulverização e deposição; 25mm para caldeamento e aquecimento;
- Vazão e pressão dos gases (oxigênio, acetileno): 4,0 bar (O₂) e 1,0 bar (acetileno);
- Pó de alumínio Alcoa 101 (23-48 µm, 99,5 % Al, atomizado a ar);
- Pó de ferro Höganäs NF-325 (<45 µm, 99,8% Fe, pó de ferro esponja reduzido por H₂);

Os procedimentos para aspersão dos revestimentos foram:

1. Preparação dos corpos de prova: criação da rugosidade com jateamento abrasivo de óxido de alumínio (30s por peça);
2. Aquecimento do substrato até aproximadamente 200°C (30s por peça);
3. Pulverização de uma camada de 0,1 a 0,2 mm de revestimento para proteger, e voltar a aquecer o substrato até aproximadamente 500 °C (10s por peça);
4. Chegando à temperatura, é feita a aplicação do pó até a espessura desejada (1min por peça, aproximadamente).

Esse procedimento foi realizado para cada um dos quatro casos. As particularidades foram:

- Com caldeamento e sem níquel: Após atingir a camada definida, a peça foi aquecida até aproximadamente 1000 °C, até a fusão da liga aplicada (aproximadamente 30s por peça);
- Sem caldeamento e sem níquel: O procedimento se encerra na etapa 4;
- Com caldeamento e com níquel: Procedimento seguido até a etapa 3, utilizando o pó de níquel (PE 8418). Posteriormente, foi aplicada mistura de pós do estudo (Fe + Al) até atingir a camada requerida (etapa 4) (1min por peça). Após atingir a camada definida, o revestimento foi aquecido até aproximadamente 1000 °C, até a fusão da liga aplicada (30s por peça);
- Sem caldeamento e com níquel: O procedimento foi seguido até a etapa 3, utilizando o pó de níquel (PE 8418). Posteriormente, a mistura de pós do estudo

(Fe + Al) foi aplicada, até atingir a camada requerida (etapa 4) (aproximadamente 1 min por peça, 200 a 500 μm).

Para fins ilustrativos, a Figura 28 apresenta uma imagem do momento de deposição de um dos revestimentos:



Figura 28: Deposição dos revestimentos de Fe-Al

3.4 Caracterização

3.4.1 Microscopia óptica e Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de microscopia óptica da seção transversal foi realizada no Laboratório de Materiais da Faculdade de Engenharia de Bauru (FEB/UNESP), em um equipamento Olympus BX1, com câmera Leica EC3 e software Leica Application Suite – LAS, utilizando as fotografias em campo claro.

Para tanto, as amostras foram cortadas em uma serra policorte e embutidas em baquelite com o equipamento Teclago EM30D. A seguir, foram lixadas com lixas d'água de granulometria progressivamente mais fina: 80, 120, 220, 320, 400, 500, 600 e 1000, dos fabricantes Norton e

3M, sendo posteriormente polidas com pasta de alumina 1 μm na máquina politriz Struers AP2, durante 4 minutos. Por fim, foram atacadas com Nital 2% e depois secadas, após a limpeza com álcool etílico (CALIXTO, 2010).

As fotomicrografias de MEV foram obtidas, após a remoção manual do embutimento de baquelite, na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP), em um equipamento ZEISS LEO 440, operando com feixe de elétrons de 15kV. Imagens obtidas com elétrons retroespalhados foram obtidas utilizando o detector *Four Quadrant Backscattered Electron Detector Type 400*. Análise de Energia Dispersiva (EDS) foi realizada em um equipamento EDX Link Analytical, (Isis System Series 200), com detector de *SiLi Pentafet*, janela ultrafina ATW II (*Atmosphere Thin Window*), de resolução de 133eV à 5,9keV, acoplado ao Microscópio Eletrônico LEO 440. Utilizou-se padrão de Co para calibração, feixe de elétrons de 15 kV, distância focal de 19 mm, *dead time* de ~30%, corrente de 2,82A e *I probe* de 950pA.

3.4.2 Difração de raios X

A difração de raios X foi realizada em amostras cortadas, no Instituto de Física de São Carlos (IFSC), da Universidade de São Paulo (USP), para verificar as fases encontradas no revestimento. O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku Rotaflex RU200B, com Câmara Multipurpose - Goniômetro Horizontal. As seguintes especificações foram usadas. Ânodo de Cu com comprimento de onda 1.542Å, Tensão 40 kV e 80 mA, velocidade 2°/min, passo 0,02 e 2 θ / θ de 40° a 110°. A utilização de um ângulo rasante permite que se estude camadas finas de revestimento, sem interferência significativa do material do substrato na análise do espectro.

3.4.3 Microdureza Vickers (HV)

As medidas de microdureza foram realizadas no Laboratório de Materiais da Faculdade de Engenharia de Bauru (FEB/UNESP), em um equipamento Mitutoyo Microwizhard. Para tanto, as amostras foram cortadas em uma serra policorte, polidas com lixas de granulometria

progressivamente mais fina (80, 120, 220, 320, 400, 500, 600 e 1000), e posteriormente polidas com alumina 1 μm na máquina politriz, durante 4 minutos. A seguir, foram atacadas com Nital 2% e depois secadas, após a limpeza com álcool.

As primeiras tentativas de medir-se a microdureza foram realizadas com uma carga de 100g no indentador. Todavia, os valores obtidos não revelaram uma dureza do revestimento coerente com as fases de intermetálicos e óxidos, em razão de o excesso de carga estar cobrindo regiões porosas. Na maioria das medidas, o valor encontrado era muito inferior ao do substrato (AISI 1020), que já possui dureza relativamente baixa. A solução foi reduzir a carga do indentador para 20g, a partir da qual foi possível obter valores compatíveis com a literatura, sem prejudicar a leitura por um tamanho menor da impressão.

Para cada condição de ensaios, foram colhidos 50 valores de microdureza Vickers, em diversos pontos da profundidade do revestimento, em sua seção transversal, até chegar-se ao substrato, a partir de onde foi possível constatar tanto a mudança na fase e morfologia dos grãos, como uma dureza sensivelmente menor. Um ajuste polinomial de grau 2 foi posteriormente realizado no software MATLAB, a fim de tornar possível a construção dos gráficos referentes a cada condição, e a observação da tendência dos valores de microdureza em relação à profundidade do revestimento.

3.4.4 Adesão à tração

Para os ensaios de tração, realizados na empresa Ogramac Metalização, foi utilizado um equipamento de ensaio que permita a medição da tração em modo sobrecabeça, permitindo o autoalinhamento do pino-garra em relação à superfície. Utiliza força motriz hidráulica ou pneumática, atendendo aos requisitos da norma ASTM D 4541.

Os dispositivos de fixação (pinos) foram colados à superfície revestida com adesivo adequado. Após a secagem e cura da cola, os pinos foram tracionados pelo equipamento até o rompimento do revestimento, e o valor da tensão de tração registrado. Para cada condição de ensaio, seis medidas foram coletadas. Na Figura 29, é possível observar uma fotografia do ensaio.

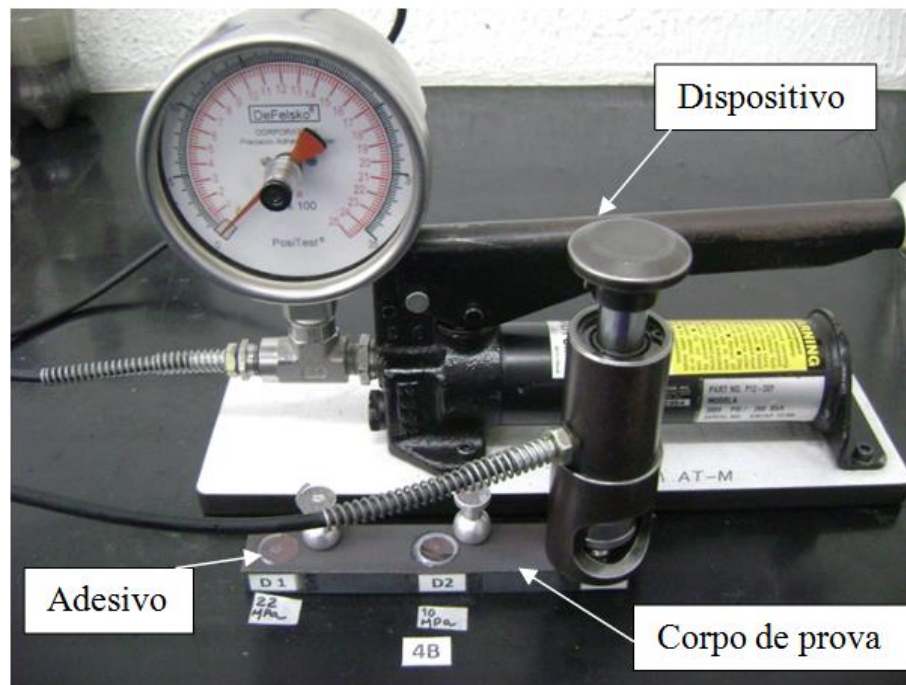


Figura 29: Ensaio de adesão

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Microscopia óptica

4.1.1 Grupo 01 (Fe - 20 wt.% Al): condições C01 a C04

A seguir, são apresentadas as imagens capturadas no microscópio óptico, para as condições de C01 a C04 (Fe – 20wt. % Al), tais quais permitam a clara visualização do revestimento como um todo, e dos detalhes pertinentes.

A Figura 30 apresenta a microscopia óptica para a condição C01 (Fe20Al).

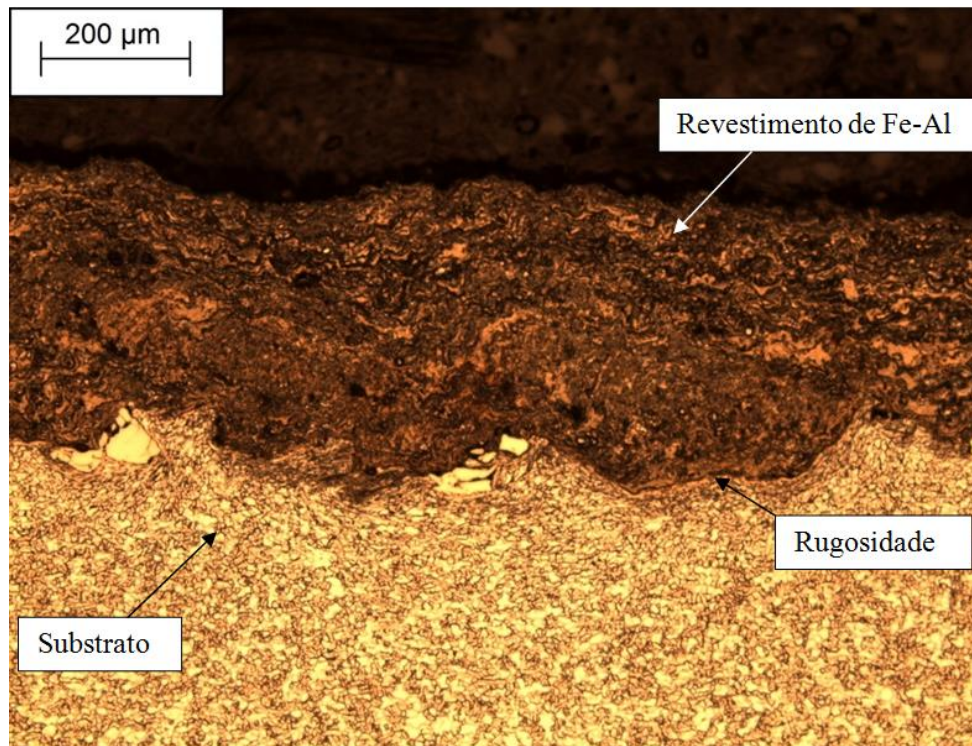


Figura 30: Fotomicrografia óptica do revestimento depositado na condição C01

Nota-se que a condição C01 mostrou-se de certa forma homogênea, quando observada na fotomicrografia óptica. Pode-se observar a formação da rugosidade devida ao jateamento abrasivo do substrato (representado pela parte clara da figura), e a aderência do revestimento (parte escura) nessas irregularidades. Observa-se também, na Figura 30, que o revestimento não aparenta grandes porosidades ou descontinuidades ao longo de sua espessura, oriundos da

deposição manual, o que pode ter sido auxiliado pelo menor teor de alumínio na mistura depositada.

A Figura 31 apresenta a microscopia óptica para a condição C02 (Fe20Al-R).

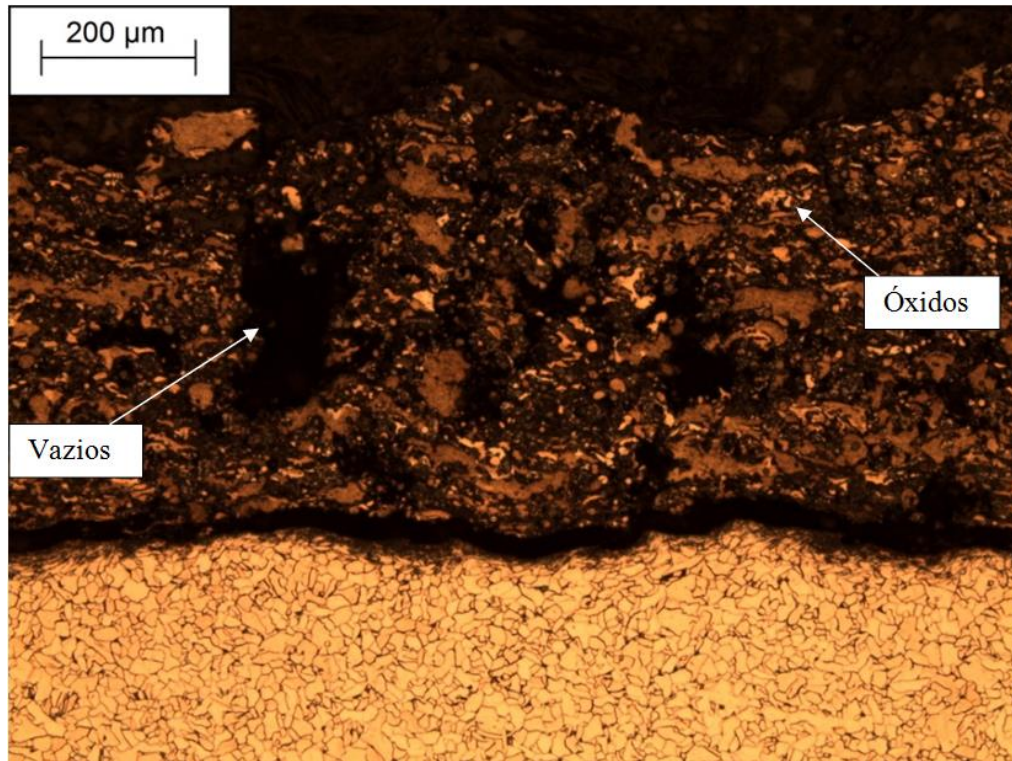


Figura 31: Fotomicrografia óptica do revestimento depositado na condição C02

Observando a micrografia óptica, percebe-se que a refusão propiciou maior formação de óxidos (regiões com a tonalidade mais clara), também resultando em um revestimento com alguns vazios (partes mais escuras da Figura 31). A oxidação, por sua vez, tende a aumentar os valores de dureza do revestimento, bem como prejudicar a adesão e a coesão.

Uma heterogeneidade no revestimento, em termos dos compostos formados, torna-se mais evidente com a refusão. Percebe-se que a diferença nas tonalidades é indicativa da formação de diversas fases intermetálicas com composições diferentes, bem como a presença de partículas não fundidas.

A Figura 32 apresenta a microscopia óptica para a condição C03 (Fe20Al-N).

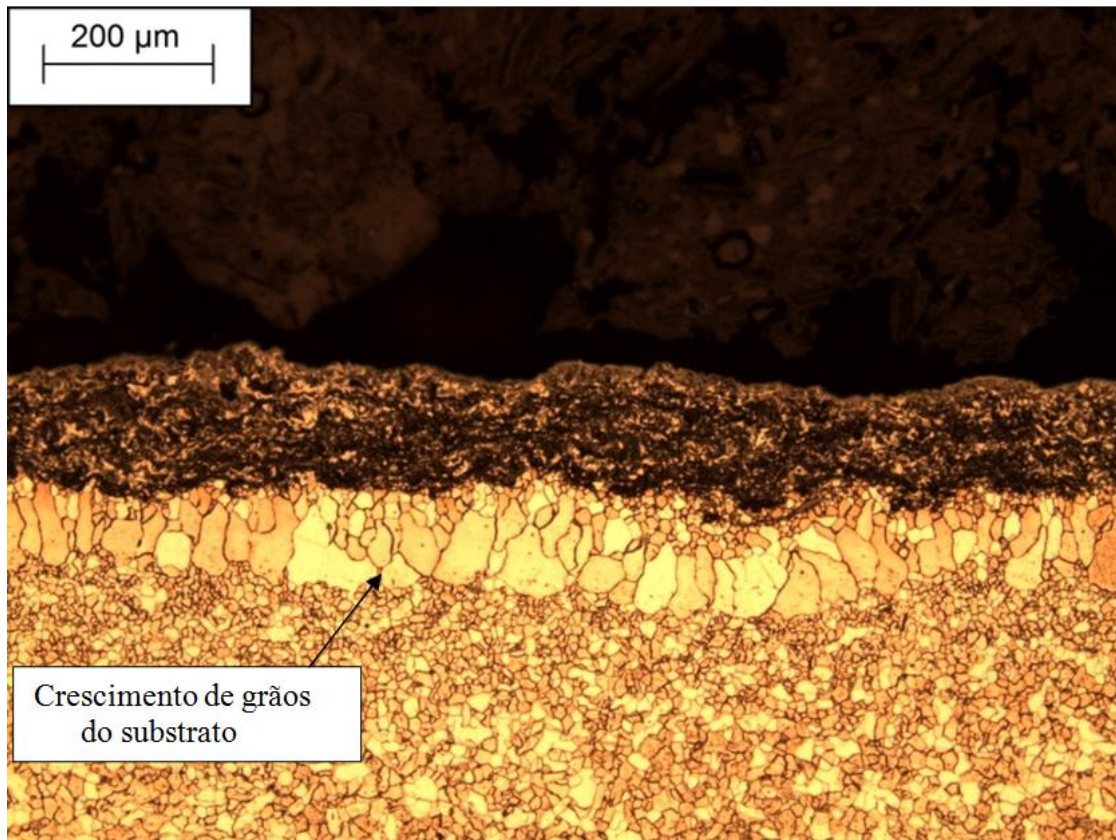


Figura 32: Fotomicrografia óptica do revestimento depositado na condição C03

A partir da Figura 32, é possível observar que a base de Ni não está claramente visível como uma camada sob o revestimento, em virtude de ter sido depositada com espessura mais reduzida.

Nota-se, também, que há certa heterogeneidade das fases, na profundidade onde só deveria haver Ni, havendo mistura da mistura de fases com a mistura Fe-Al, e seus respectivos óxidos. Isso é devido à menor coesão entre os *splats* da base de níquel, pela pouca espessura depositada, não sendo possível detectá-la na presente ampliação.

A Figura 33 apresenta a microscopia óptica para a condição C04 (Fe20Al-RN).

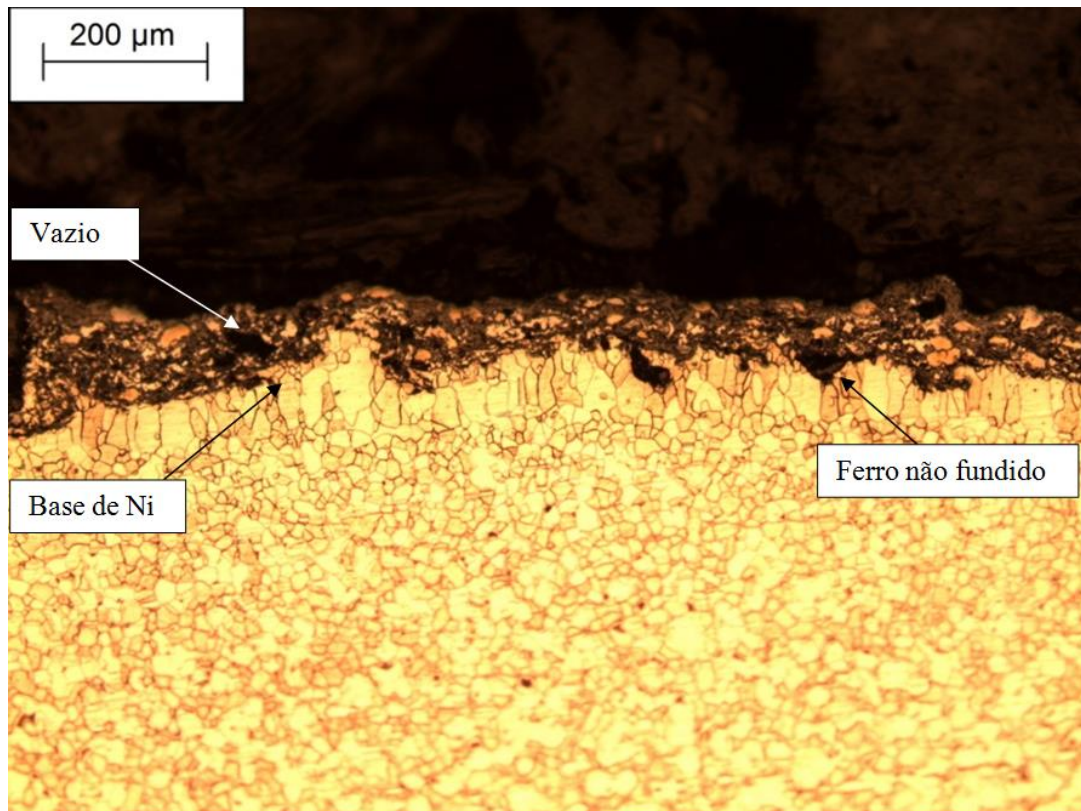


Figura 33: Fotomicrografia óptica do revestimento depositado na condição C04

Pode-se observar que houve a mistura da base de Ni (regiões mais claras que o substrato) no interior do revestimento, provavelmente causada por uma baixa espessura da primeira camada, ou pela elevada temperatura da região devido à refusão posterior, suficiente para fundir o níquel (Figura 33).

Regiões mais escuras no revestimento representam vazios, e as regiões escuras na interface entre o revestimento e o substrato representam ferro não fundido. Isso provavelmente implicaria em um desempenho no que concerne à adesão, já que haveria incompatibilidade entre as fases do revestimento/base com os vazios, e também com o ferro elementar não fundido.

4.1.2 Grupo 02 (Fe - 25 wt.% Al): condições C05 a C08

A seguir, são apresentadas as imagens capturadas no microscópio óptico, para as condições de C05 a C8 (Fe – 25wt. % Al), tais quais permitam a clara visualização do revestimento como um todo, e dos detalhes pertinentes.

A Figura 34 apresenta a microscopia óptica para a condição C05 (Fe25Al).

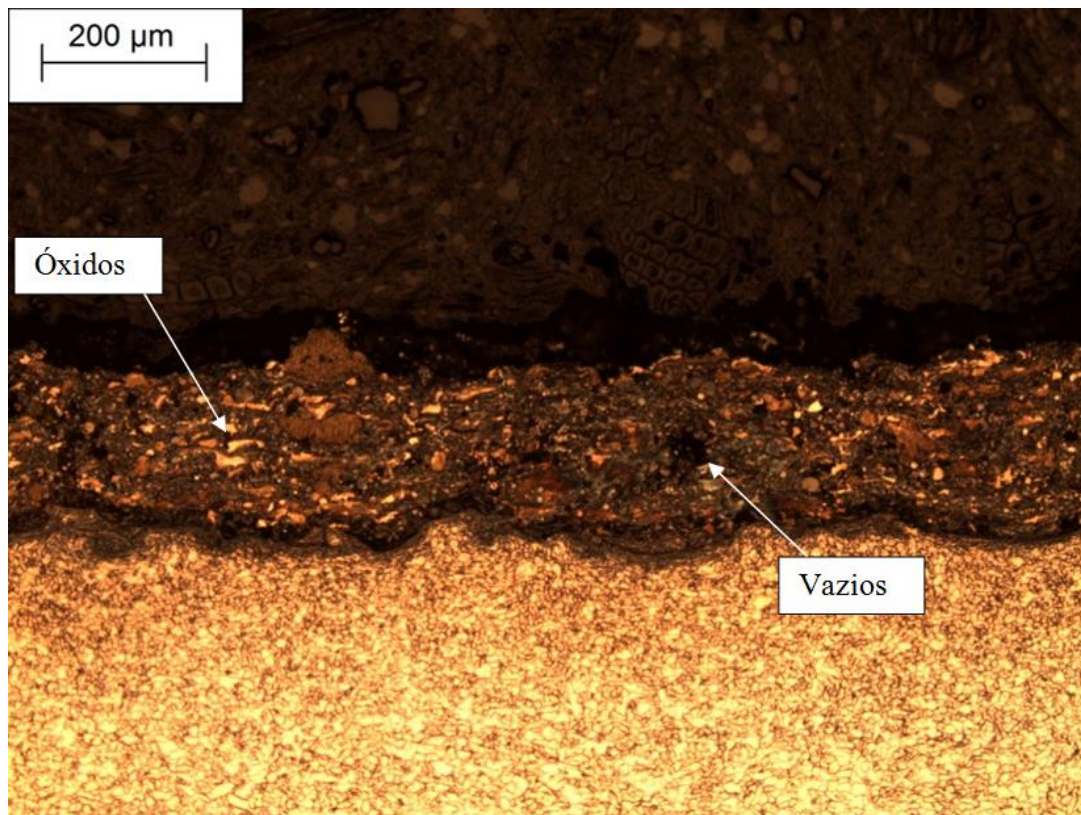


Figura 34: Fotomicrografia óptica do revestimento depositado na condição C05

Para a condição C05, pode-se observar que o maior teor de alumínio provocou um aumento da coloração mais clara do revestimento, que significa a presença de mais óxidos formados (como será demonstrado pelos resultados de microdureza, apresentados adiante). Nota-se que o revestimento é bastante heterogêneo, em termos de fases, e a presença dessas tonalidades claras (óxidos) são uma constante ao longo de toda a espessura do revestimento. Muito do alumínio presente da composição da mistura transforma-se em alumina, o que prejudica a adesão e a coesão do revestimento, em vista da incompatibilidade dos valores de dureza entre esse

composto, os intermetálicos formados (aluminetos de ferro, nos diversos tons de cinza) e do material do substrato (AISI 1020).

Próximo ao substrato, pode-se notar o efeito do jateamento abrasivo nas irregularidades da superfície, além de uma heterogeneidade de fases nessa interface, que pode acabar sendo deletéria para a adesão do revestimento no substrato.

A Figura 35 apresenta a microscopia óptica para a condição C06 (Fe25Al-R).

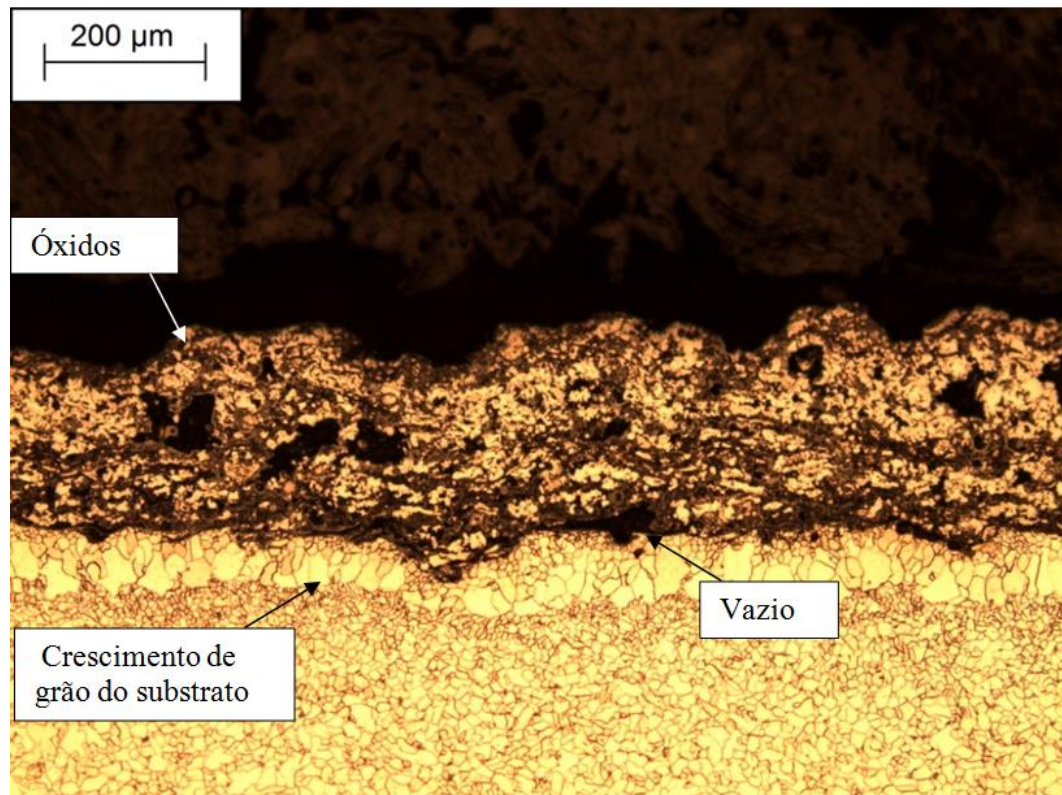


Figura 35: Fotomicrografia óptica do revestimento depositado na condição C06

Tem-se que, para a condição C06, há um revestimento consideravelmente mais poroso do que a condição C05 (Fe25Al), possivelmente devido à refusão, que propicia a formação de óxidos, tanto de ferro como alumínio.

A coloração mais clara indica a presença de óxidos de alumínio e ferro, dispersos pela matriz do revestimento, enquanto os tons mais escuros indicam a formação de intermetálicos Fe-Al. A linha escura na Figura 35, na interface entre o revestimento e o substrato, indicativo de vazios, pode conter óxidos, prejudiciais em termos de adesão, bem como no desempenho em serviço.

A Figura 36 apresenta a microscopia óptica para a condição C07 (Fe25Al-N).

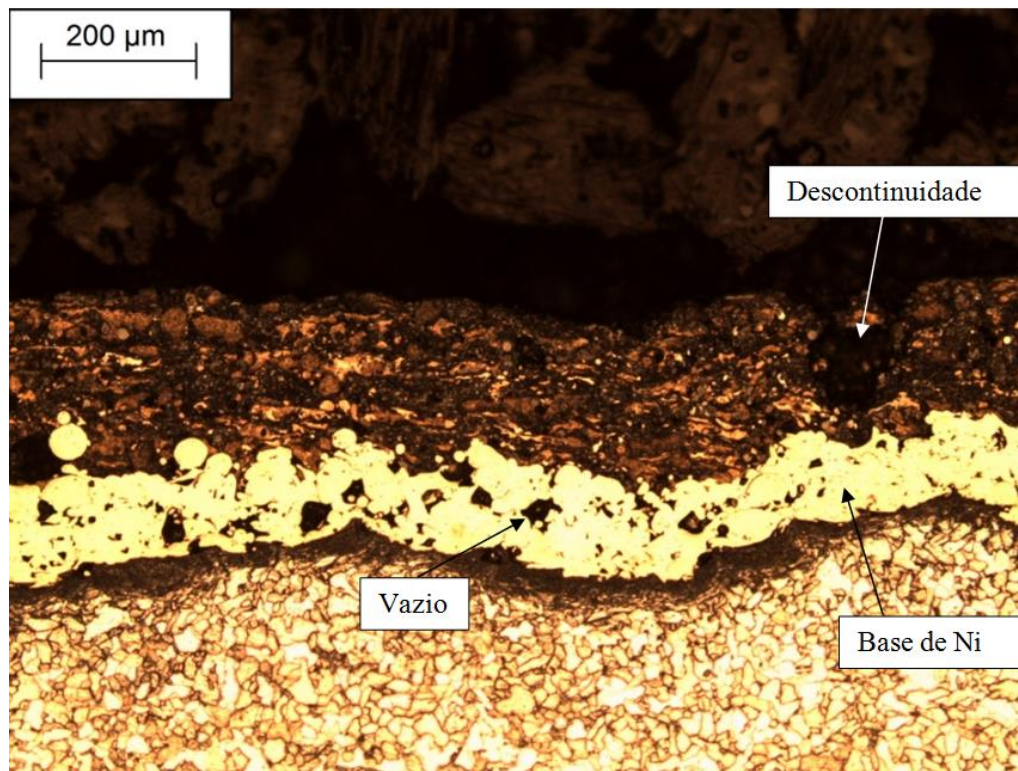


Figura 36: Fotomicrografia óptica do revestimento depositado na condição C07

Tem-se que, para a condição C07 foi possível obter um revestimento relativamente pouco poroso, com alguns vazios aparecendo apenas na base de Ni. Nota-se que as tonalidades mais claras representam a formação de óxidos (tanto de alumínio como de ferro), o que seria esperado de um revestimento com um maior teor de alumínio, quando comparado com C03 (Fe20Al-N) (Figura 32).

O processo manual está sujeito a irregularidades, como pode ser visto na Figura 36. A aspersão do revestimento de Fe-Al pode não ter recoberto toda a superfície do substrato, o que é deletério em termos de adesão. Todavia, um descolamento também pode ter sido causado pela maior fragilidade oriunda do maior teor de alumínio.

Algumas descontinuidades aparecem na interface entre o substrato e a base de Ni, mas, ao longo do comprimento, percebe-se que a base teve boa aderência na superfície da amostra, enquanto o revestimento de Fe-Al aparenta possuir muito mais poros na interface com a base.

A Figura 37 apresenta a microscopia óptica para a condição C08 (Fe25Al-RN).

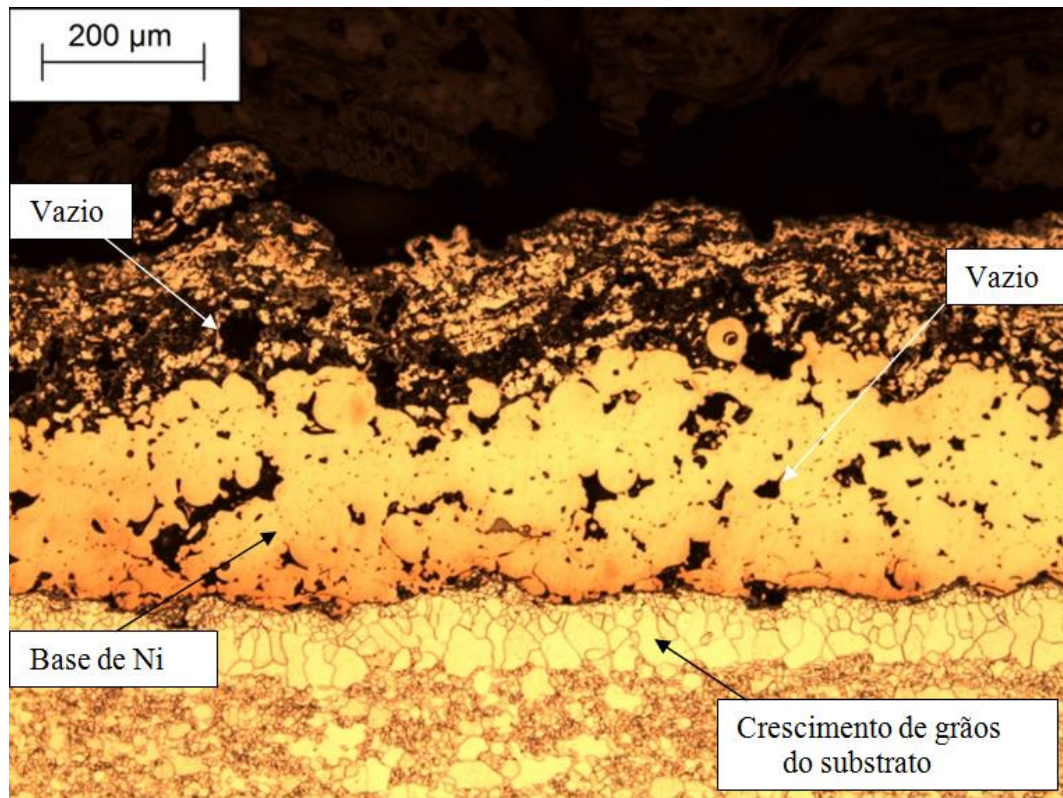


Figura 37: Fotomicrografia óptica do revestimento depositado na condição C08

Nota-se que, para a condição C08 o revestimento possui uma coloração mais clara (Figura 37), indicativo da formação de óxidos, resultante do teor de alumínio e auxiliada pela refusão manual posterior. Também é possível observar certa porosidade, inerente ao processo de aspersão a chama, e também induzida pela refusão manual posterior.

A aplicação da base de Ni também propiciou, ao longo da sua espessura, a formação de porosidades, que são deletérias do ponto de vista da coesão e da adesão do revestimento. Esses vazios também podem ser induzidos pela refusão posterior do revestimento, ou ser oriundos do processo de deposição, afetando negativamente a aderência ao substrato.

4.1.3 Grupo 03 (Fe - 30 wt.% Al): condições C09 a C12

A seguir, são apresentadas as imagens capturadas no microscópio óptico, para as condições de C09 a C12 (Fe – 30wt. % Al), tais quais permitam a clara visualização do revestimento como um todo, e dos detalhes pertinentes.

A Figura 38 apresenta a microscopia óptica para a condição C09 (Fe30Al).

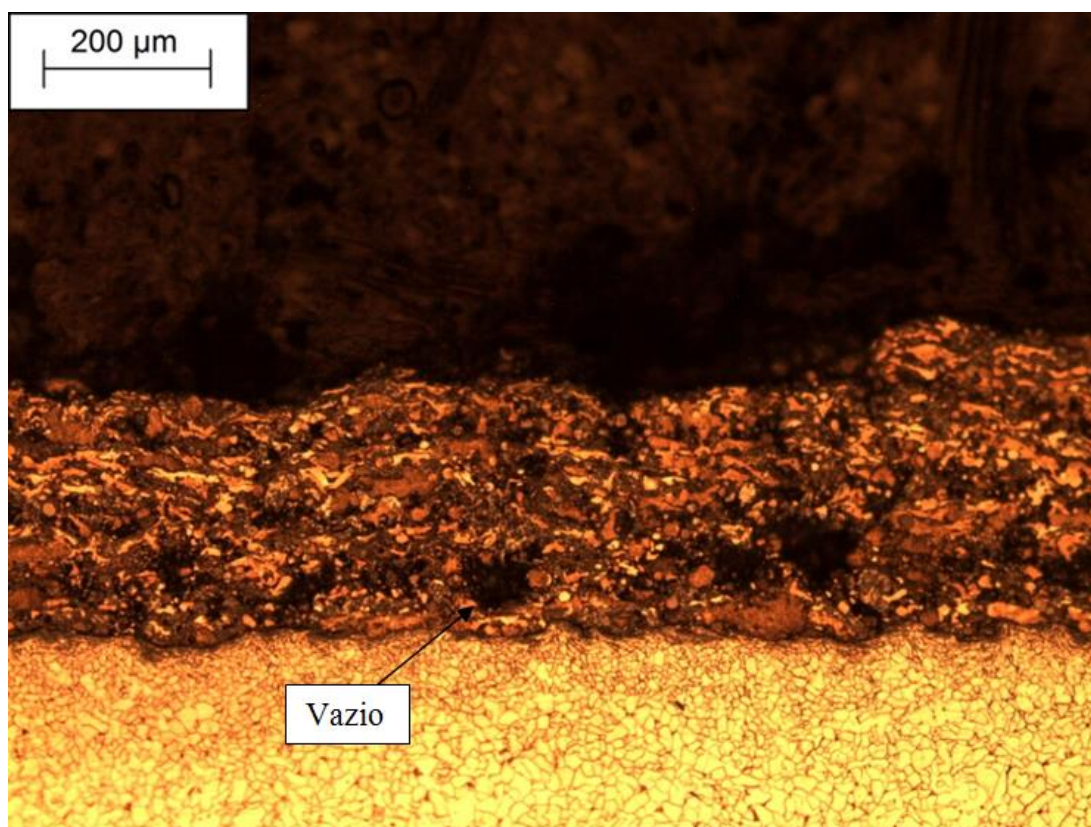


Figura 38: Fotomicrografia óptica do revestimento depositado na condição C09

Para o revestimento depositado com a condição C09, nota-se a grande variação nas tonalidades acinzentadas presentes na Figura 38. Ao mesmo tempo em que o maior teor de alumínio propicia maior formação de óxidos de alumínio, há também maior probabilidade de haver síntese junto ao ferro.

De maneira geral, o revestimento apresenta-se com espessura uniforme ao longo do seu comprimento, havendo apenas a presença esporádica, segundo a Figura 38, de locais onde há vazios (regiões mais escuras no interior do revestimento). Na interface com o metal base, nota-se a continuidade do revestimento na amostra, favorecendo a aderência.

A Figura 39 apresenta a microscopia óptica para a condição C10 (Fe30Al-R).

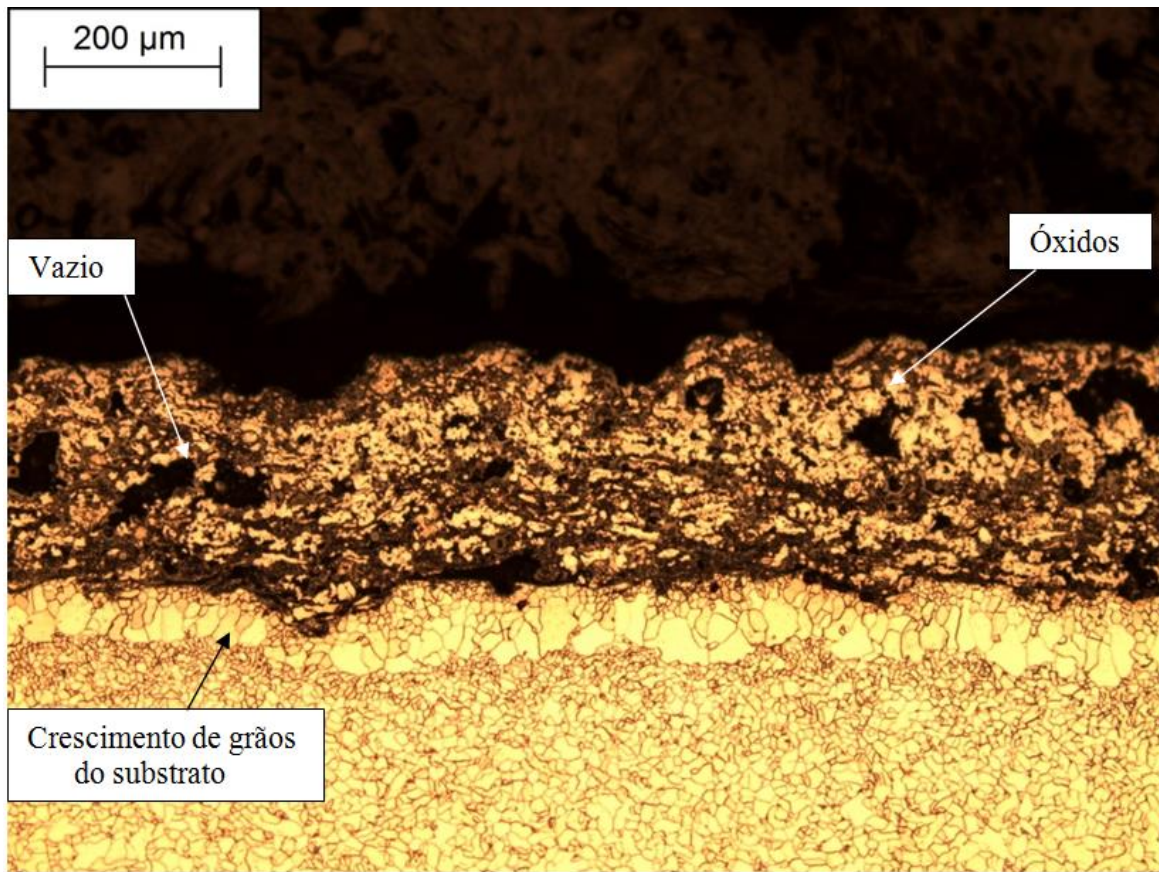


Figura 39: Fotomicrografia óptica do revestimento depositado para a condição C10

Para o revestimento depositado com a condição C10, nota-se um grande número de poros ao longo da espessura do revestimento, identificados pelas regiões mais escuras. A coloração mais escura indica a formação de óxidos, propiciada pela refusão posterior, já que eleva a temperatura do revestimento por um determinado intervalo de tempo.

Próxima ao substrato, uma linha escura indicativa da formação de vazios, que podem estar preenchidos por óxidos, ou mesmo impurezas, prejudica a resistência à adesão do revestimento. Além disso, as discontinuidades das fases dentro do revestimento, visíveis na Figura 41 pela diversidade de tons ao longo do corpo de prova, acabar fragilizando-o, prejudicando também a coesão.

A Figura 40 apresenta a microscopia óptica para a condição C11 (Fe30Al-N).

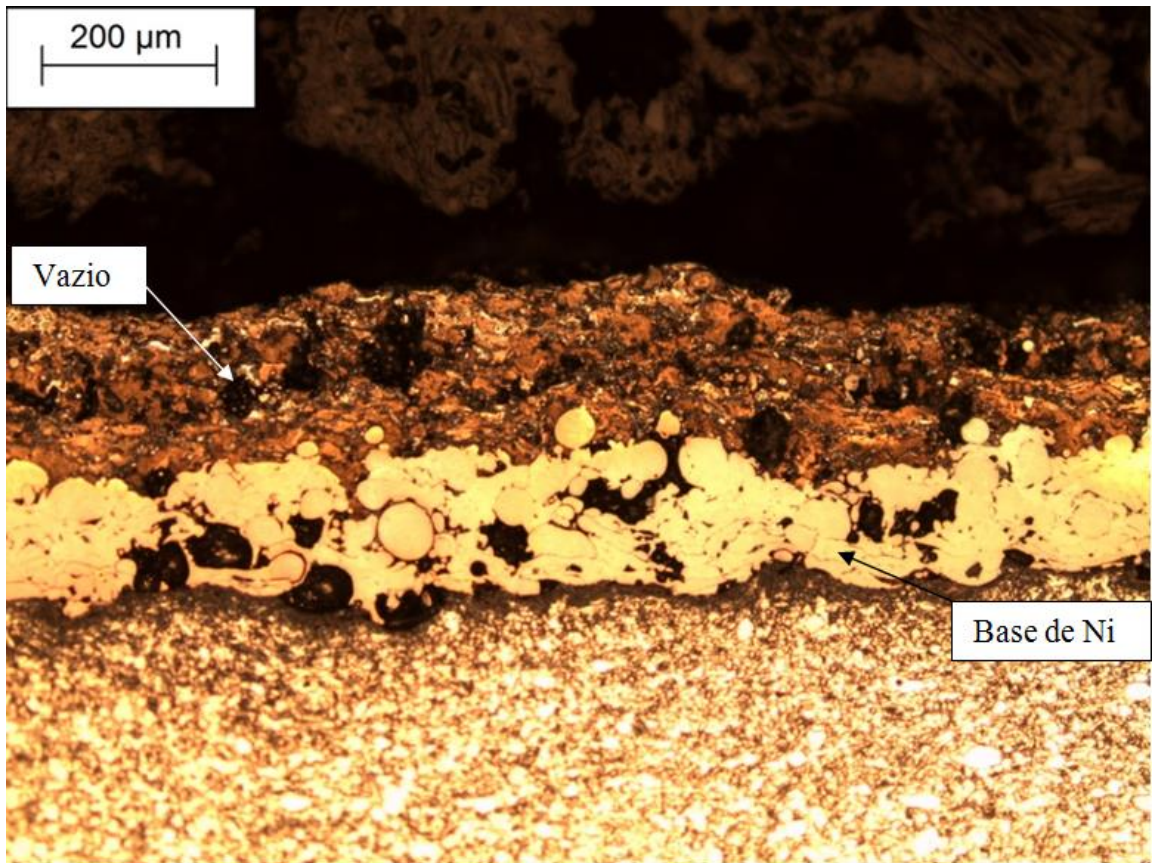


Figura 40: Fotomicrografia óptica do revestimento depositado na condição C11

A condição C11 proporcionou um revestimento bem heterogêneo, como os anteriores, mas com a presença de um nível de porosidades maior, quando comparado à condição C07 (Fe25Al-N), devido provavelmente ao maior teor de alumínio, que tende a se oxidar e transformar-se em alumina (Figura 40). Todavia, a ausência da refusão tende a diminuir a formação de vazios, oriundos da oxidação pela elevada entrada térmica.

Já na base de Ni, tem-se a presença de alguns vazios, representados pelas regiões mais escuras. Isso prejudica a adesão com o substrato, para aqueles em contato com o metal base, e a coesão entre fases, para os vazios dentro do *splat*.

A Figura 41 apresenta a microscopia óptica para a condição C12 (Fe30Al-RN).

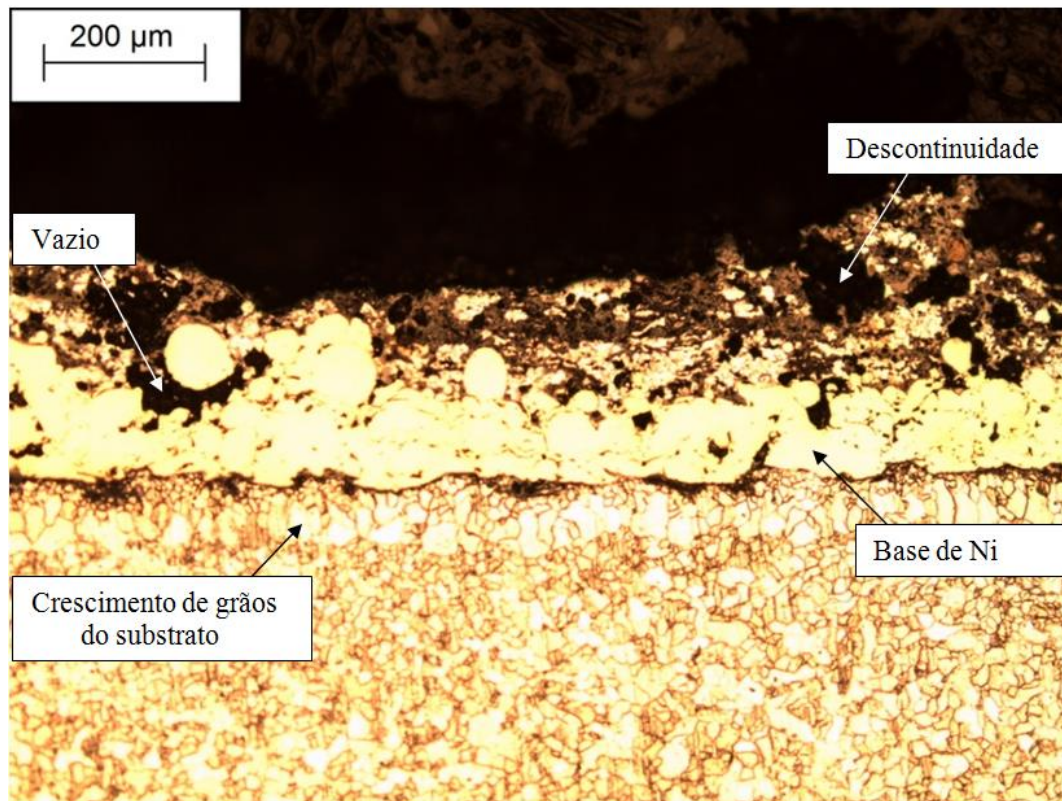


Figura 41: Fotomicrografia óptica do revestimento depositado na condição C12

Na condição C12, pode-se notar que o revestimento apresentou-se um pouco mais poroso (Figura 41), na parte em que existe a mistura Fe-Al, sendo os poros as regiões escuras. Além disso, mais uma vez é possível observar o crescimento de grãos do substrato, devido às elevadas temperaturas.

A presença de alguns vazios, tanto na base de Ni quanto no revestimento podem prejudicar a coesão entre fases, e, conseqüentemente, a resistência à adesão. Nota-se que há uma continuidade na linha que une a base de Ni ao substrato, o que mostra que a aderência deverá ser bem maior do que quando há a presença de vazios nessa interface.

4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

4.2.1 Grupo 01 (Fe - 20 wt.% Al): condições C01 a C04

A seguir, são apresentadas as imagens capturadas no microscópio eletrônico de varredura, para as condições de C01 a C04 (Fe – 20wt. % Al), tais quais permitam a clara visualização do revestimento como um todo, e dos detalhes pertinentes. A diferença nas escalas, em relação à microscopia óptica, deve-se à utilização de corpos de prova diferentes dos daquela análise.

As Figuras 42 e 43 apresentam as fotomicrografias eletrônicas de varredura para a condição C01 (Fe20Al).

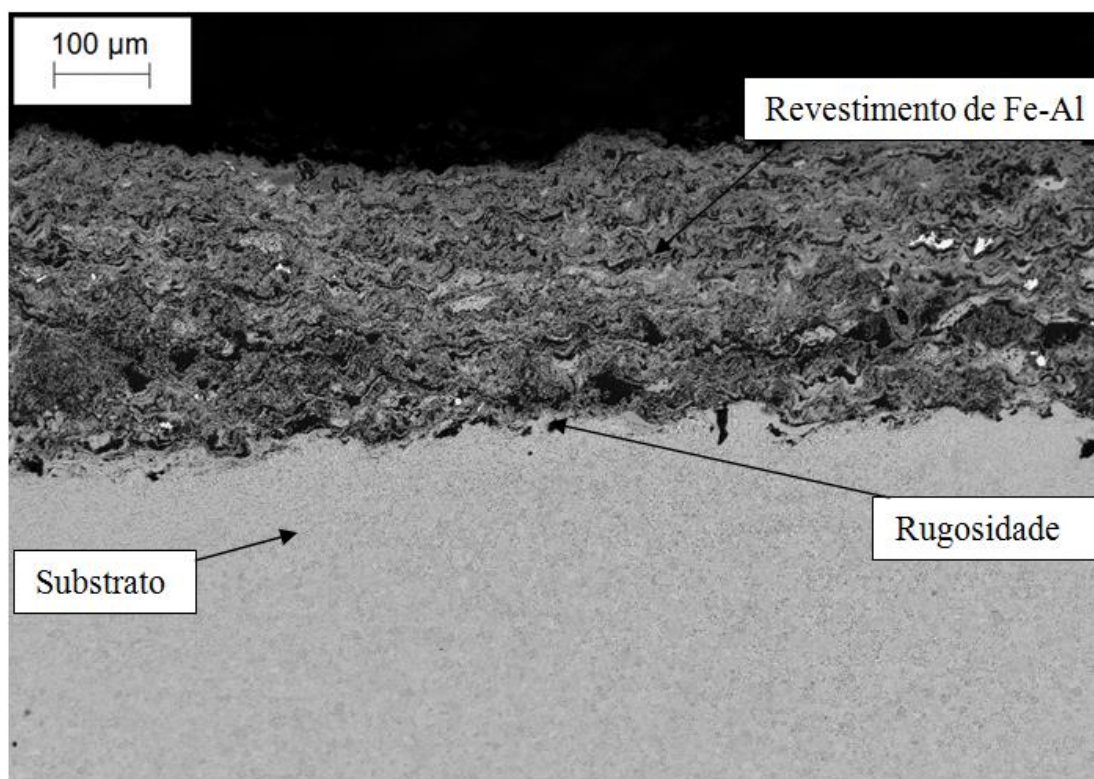


Figura 42: Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C01

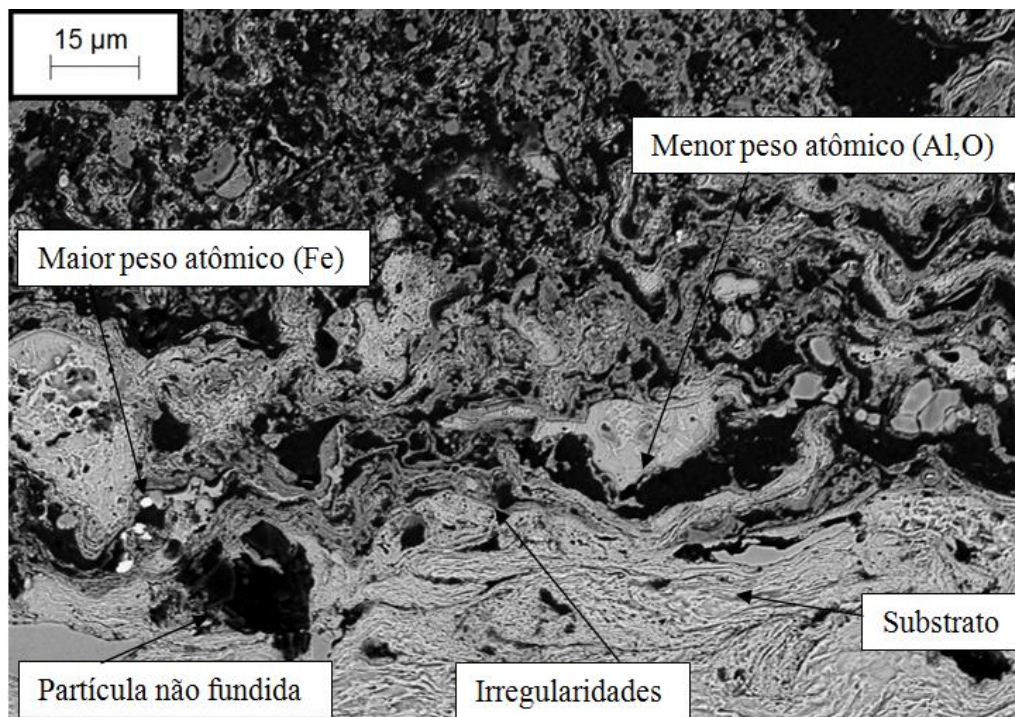


Figura 43: Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C01

Nota-se que a condição C01 mostrou-se de certa forma homogênea (Figura 42), ao longo do comprimento da amostra. Pode-se observar a formação da rugosidade devida ao jateamento abrasivo do substrato, e a aderência do revestimento nessas irregularidades (Figura 43).

Foi constatado, através de um exame de EDS pontual, que as partículas mais escuras correspondem aos elementos de peso atômico menor (Al e O, no caso). Conforme a tonalidade vai se tornando mais clara, tende-se a encontrar elementos mais pesados, como o Fe (para a presente situação). Na Figura 42, a tonalidade mais clara, na região inferior, representa o substrato, e os tons intermediários na parte superior podem ser divididos em compostos intermetálicos (mais escuros) e óxidos (mais claros).

Observa-se também que o revestimento não aparenta grandes porosidades ou descontinuidades ao longo de sua espessura, em razão do teor de alumínio relativamente baixo (Figura 42) para as condições experimentais. Além disso, os corpos mais escuros próximos ao revestimento (Figura 43) podem indicar a presença de ferro não fundido, em razão do próprio processo de aspersão a chama não possuir elevada temperatura em toda a chama.

As Figuras 44 e 45 apresentam as fotomicrografias eletrônicas de varredura para a condição C02 (Fe₂₀Al-R).

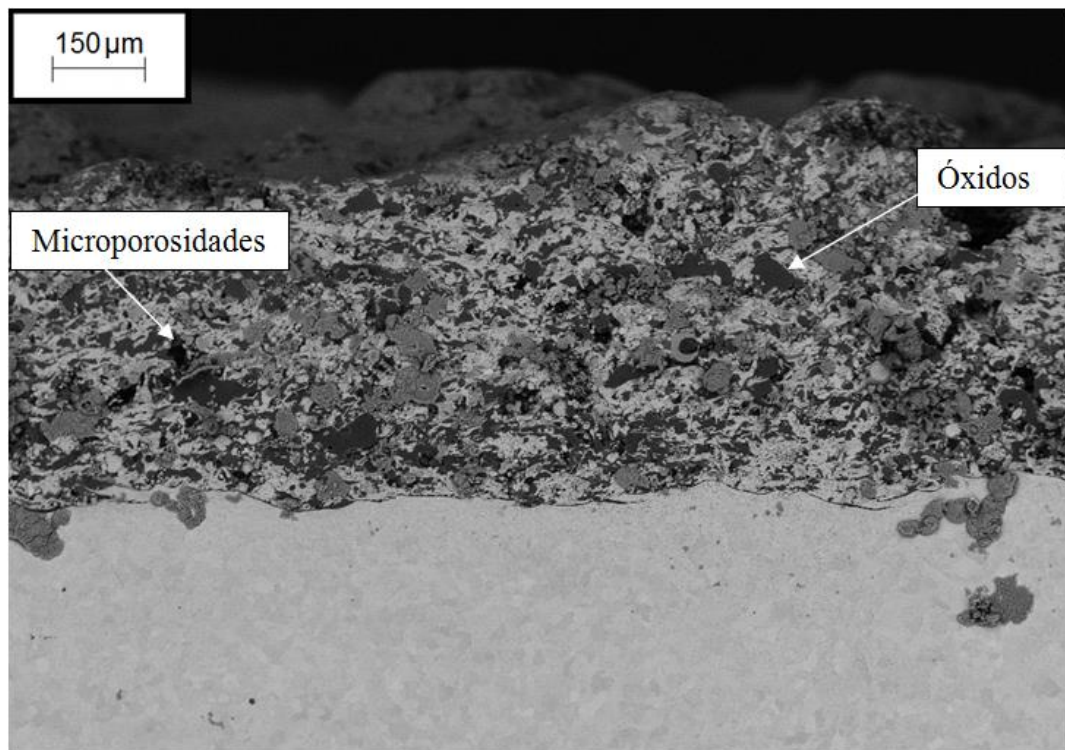


Figura 44: Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C02

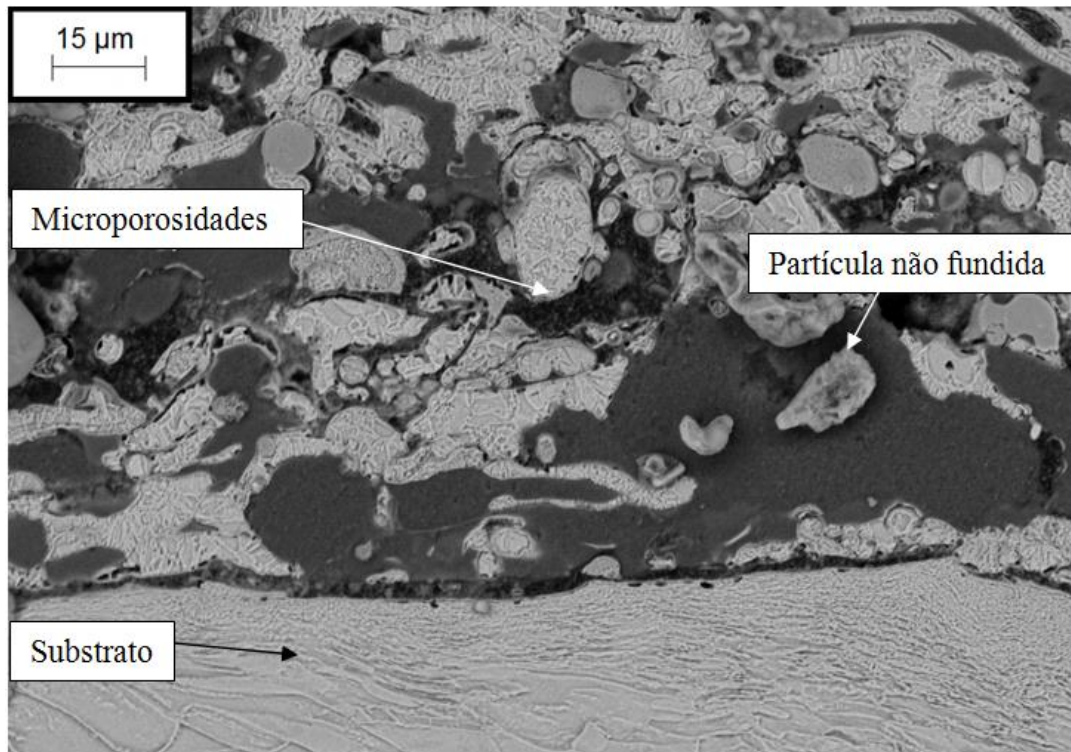


Figura 45: Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C02

Nota-se, observando as fotomicrografias do microscópio eletrônico de varredura, que a refusão propiciou maior formação de microporosidades (Figura 44). As tonalidades próximas do cinza escuro também representam óxidos, formados a partir do alumínio ou ferro elementares (Figura 45).

Uma heterogeneidade no revestimento, em termos dos compostos formados, torna-se mais evidente com a refusão. Claramente é possível distinguir a formação de intermetálicos Fe-Al, os compostos com alto teor de alumínio (mais escuros), e onde há maior concentração de ferro (mais claros). A tendência, com o aumento da oxidação, é ter um revestimento de coloração mais escura. Essa presença de óxidos tende a aumentar os valores de dureza do revestimento, bem como diminuir a adesão e a coesão, em vista da incompatibilidade dos materiais mais duros (óxidos) com os relativamente menos duros (fases intermetálicas e substrato de aço com baixo teor de carbono).

As Figuras 46 e 47 apresentam as fotomicrografias eletrônicas de varredura para a condição C03 (Fe20Al-N).

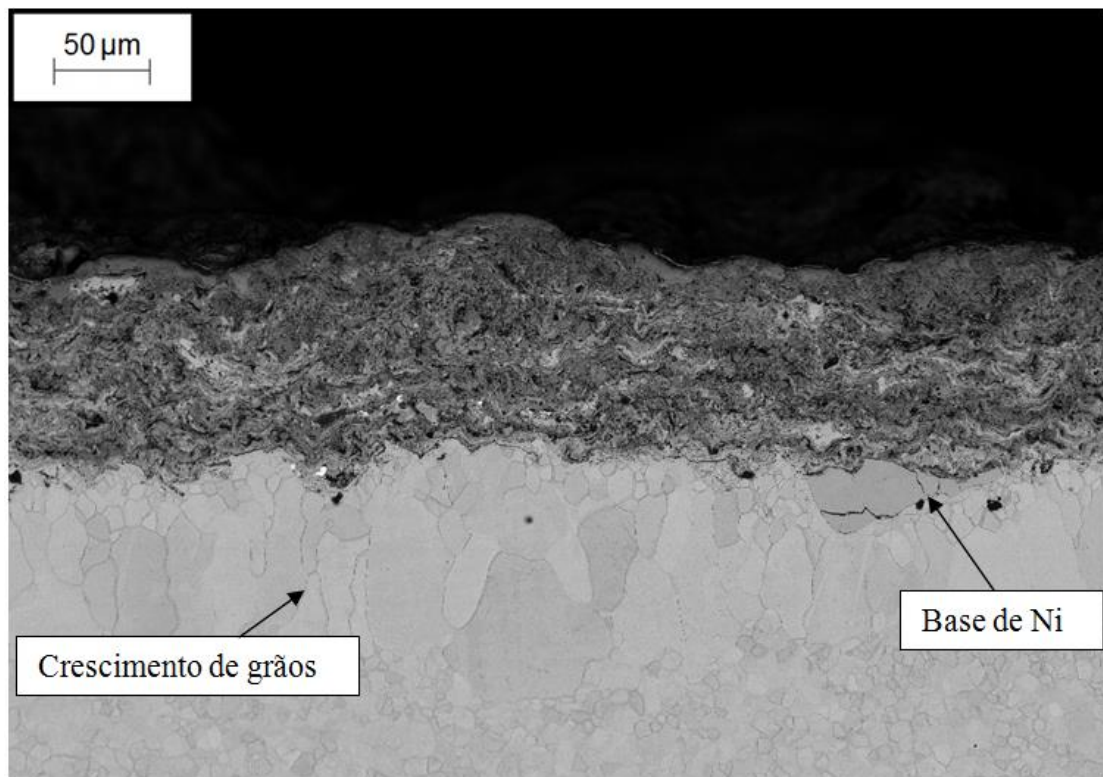


Figura 46: Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C03

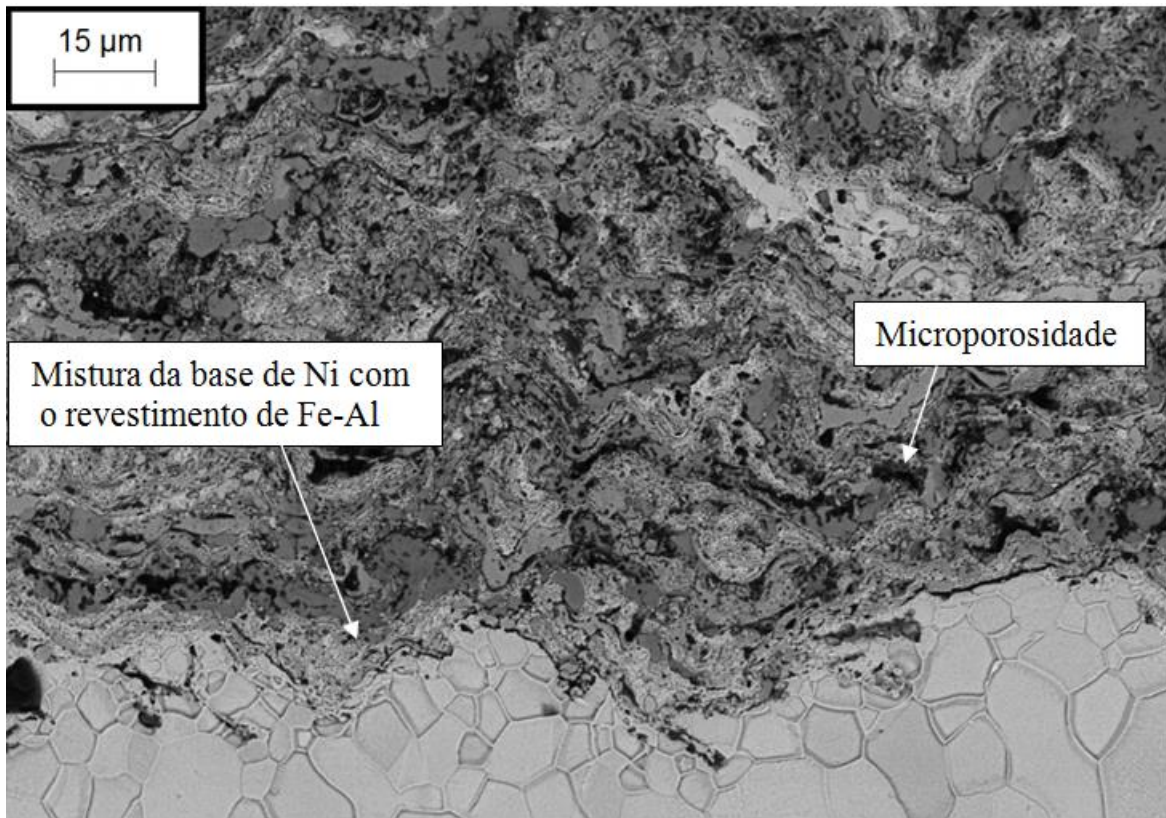


Figura 47: Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C03

A partir das figuras acima, é possível observar que a base de Ni não foi depositada com espessura muito considerável (Figura 46), mas pode ser vista como a região mais clara logo acima do substrato, antes do revestimento. Nota-se que há certa heterogeneidade das fases, na profundidade onde só haveria Ni, havendo mistura da mistura de fases com a mistura Fe-Al, e seus respectivos óxidos.

Pode-se observar também, que houve grande formação de óxidos de alumínio, que apresentam a cor mais escura, e de intermetálicos Fe-Al, que estão representados pela tonalidade um pouco mais clara. É provável que, de acordo com as Figuras 46 e 47, as regiões mais claras que o revestimento sejam a base de Ni que se misturou na matriz do revestimento. Isso pode ter se dado com uma pequena camada de Ni depositada, que foi aquecida acima de seu ponto de fusão, durante a deposição da mistura Fe-Al, e vai se misturar aos compostos intermetálicos e óxidos formados logo acima. Esse fator pode ter sido prejudicial em termos da adesão do revestimento, já que as heterogeneidades prejudicam a coesão entre as fases próximas ao substrato, e conseqüentemente, acabam interferindo negativamente na aderência.

As Figuras 48 e 49 apresentam as fotomicrografias eletrônicas de varredura para a condição C04 (Fe20Al-RN).

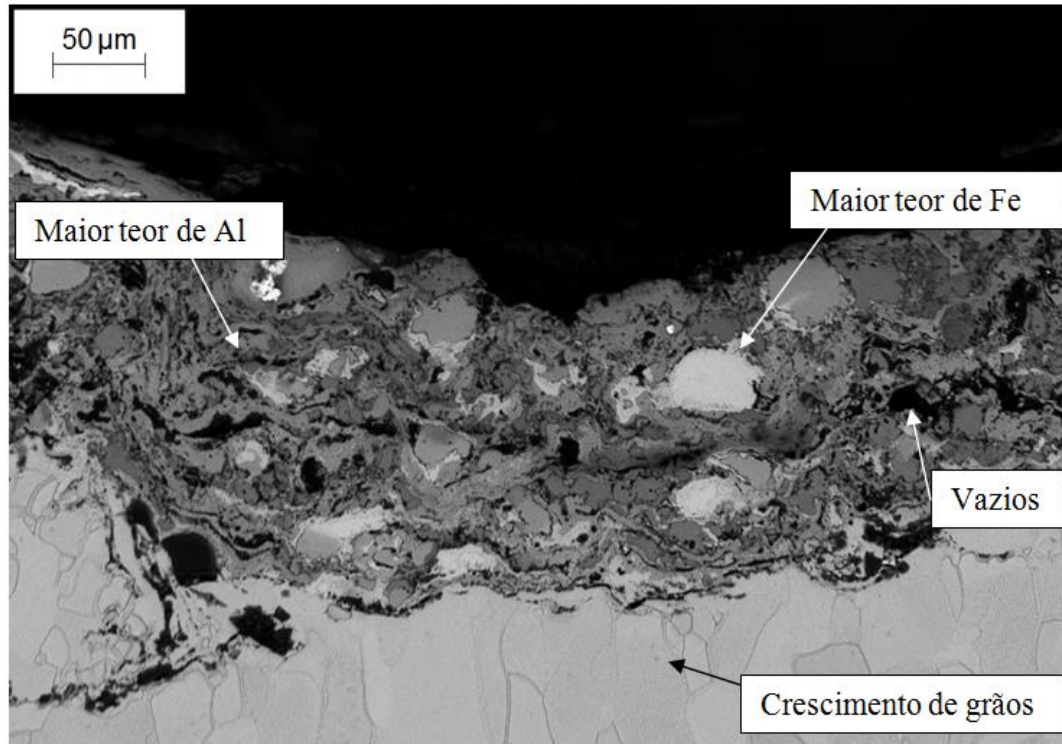


Figura 48: Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C04

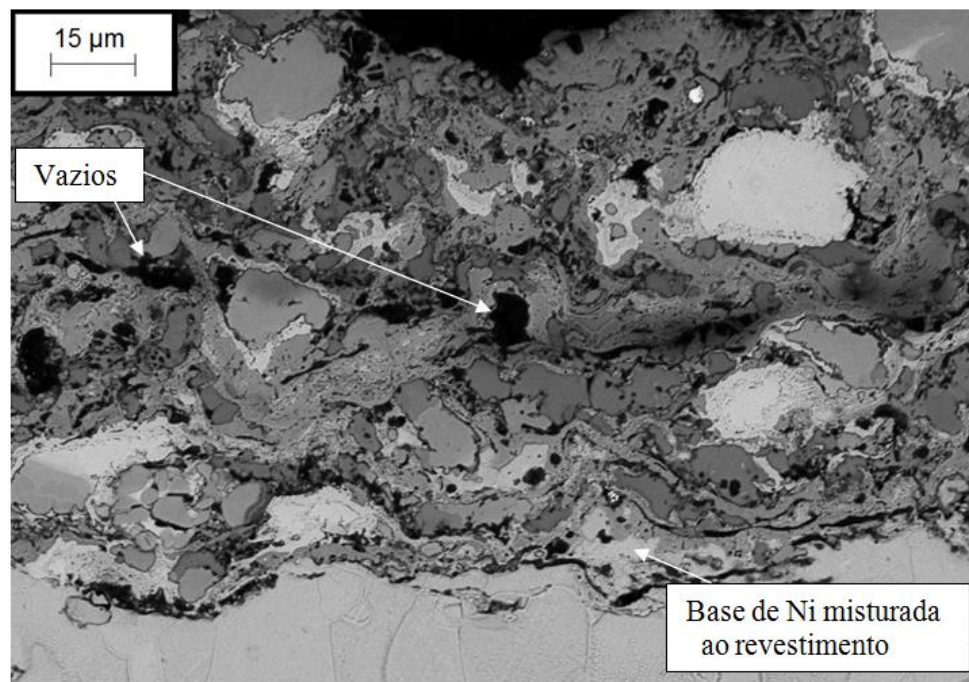


Figura 49: Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C04

Pode-se observar que houve a mistura da base (regiões mais claras que o substrato) no interior do revestimento, causada por uma baixa espessura dessa primeira camada, durante a deposição manual, ou pela elevada temperatura da região devido à refusão (Figura 49), suficiente para a fusão do níquel.

Além disso, nota-se, nas proximidades do substrato, uma linha de coloração mais escura, que pode representar a formação de óxidos nessa região de certa porosidade. Isso implica em um desempenho pior no que concerne à adesão, já que a elevada dureza dos óxidos de alumínio e ferro prejudicaria a adesão do revestimento, e a coesão das fases.

A formação de intermetálicos é representada pelos tons acinzentados, nos quais o maior teor de alumínio tende a fornecer tons mais escuros, enquanto que o ferro contribui na presença de *splats* com tons mais claros.

A Figura 48 mostra que houve crescimento de grãos nas proximidades da superfície, provavelmente em decorrência da refusão manual. Além disso, nota-se que as irregularidades oriundas da formação de rugosidade contribuíram na formação de um revestimento com espessura não uniforme, ao longo de seu comprimento.

4.2.2 Grupo 02 (Fe - 25 wt.% Al): condições C05 a C08

A seguir, são apresentadas as imagens capturadas no microscópio eletrônico de varredura, para as condições de C05 a C8 (Fe – 25wt. % Al), tais quais permitam a clara visualização do revestimento como um todo, e dos detalhes pertinentes.

As Figuras 50 e 51 apresentam as fotomicrografias eletrônicas de varredura para a condição C05 (Fe₂₅Al).

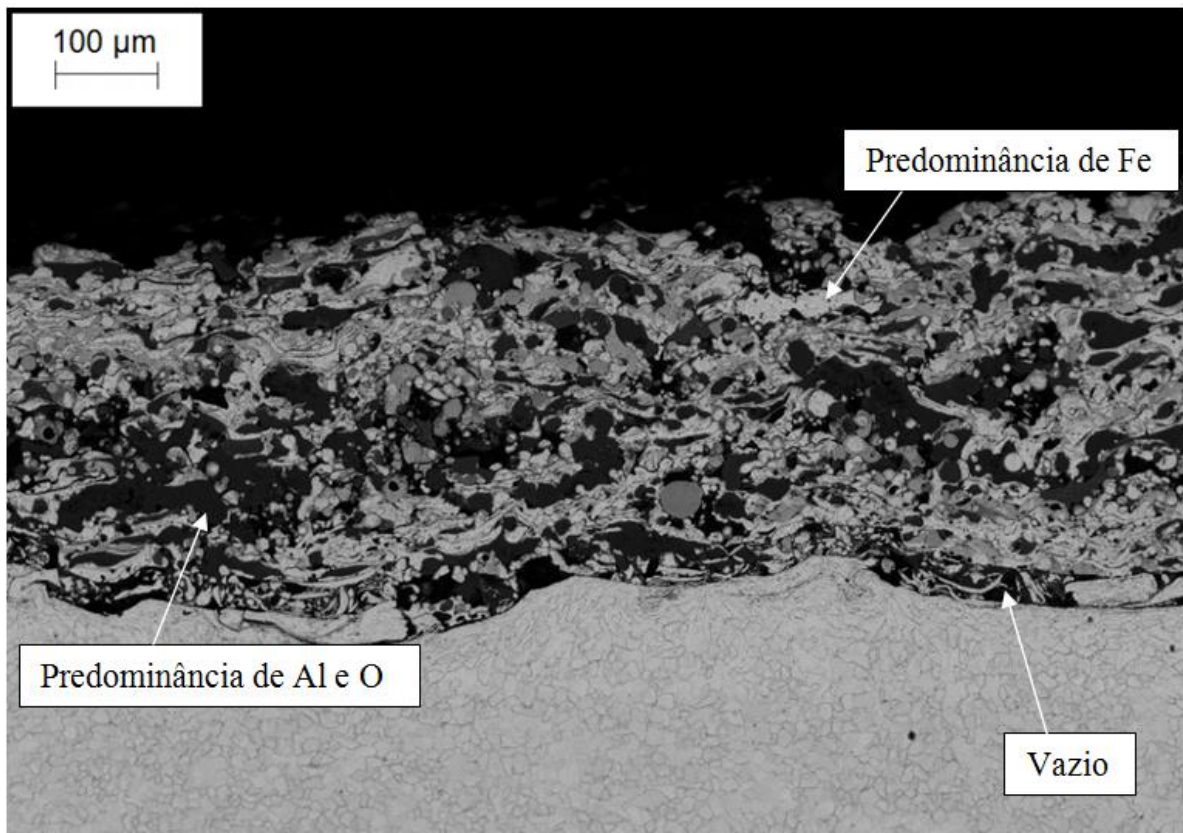


Figura 50: Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C05

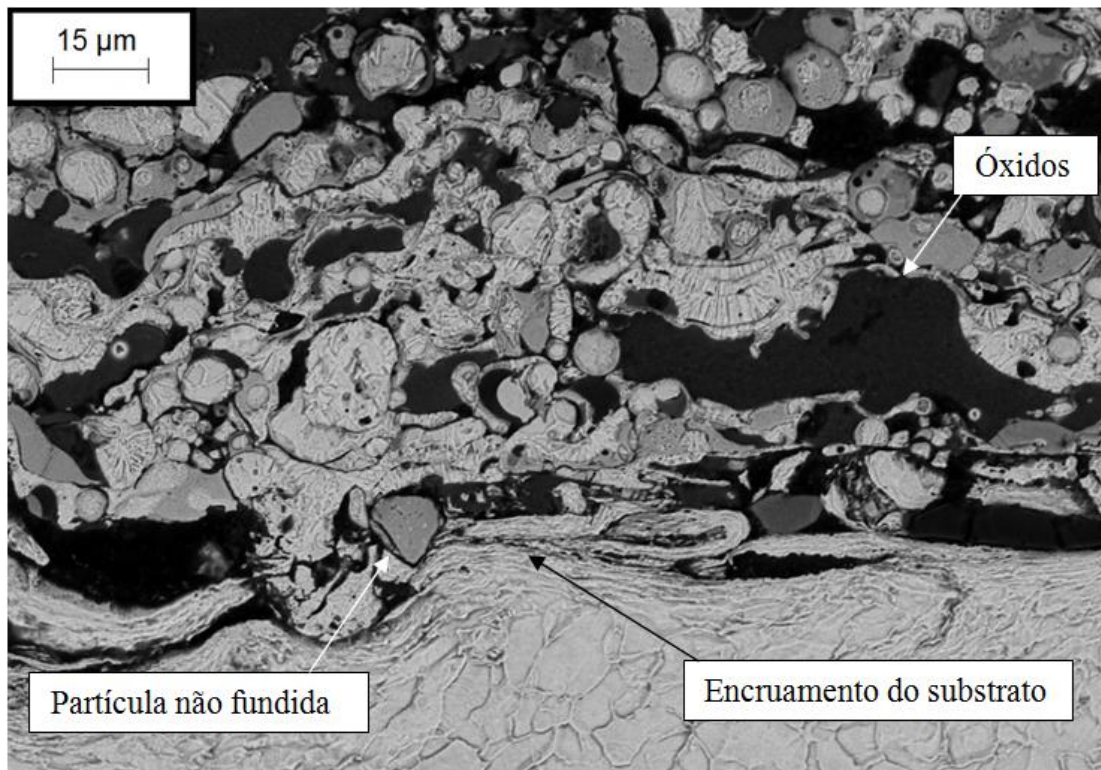


Figura 51: Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C05

Para a condição C05, pode-se observar que o maior teor de alumínio provocou um escurecimento da coloração do revestimento, que pode significar a presença de mais óxidos (principalmente de alumínio) formados. Nota-se, na Figura 50, que o revestimento é bastante heterogêneo em suas fases, e a presença dessas tonalidades escuras (óxidos) é uma constante ao longo de toda a espessura.

Próximo ao substrato (Figura 51), pode-se notar o efeito do jateamento abrasivo nas irregularidades da superfície, além de uma heterogeneidade de fases nessa interface, que pode acabar sendo deletéria para a adesão do revestimento no substrato. Além disso, também é nítida a presença de partículas não fundidas, em virtude de não ter havido deformação considerável sob a forma de *splats*, mas sim conservação do formato original dos pós aspergidos.

As Figuras 52 e 53 apresentam as fotomicrografias eletrônicas de varredura para a condição C06 (Fe25Al-R).

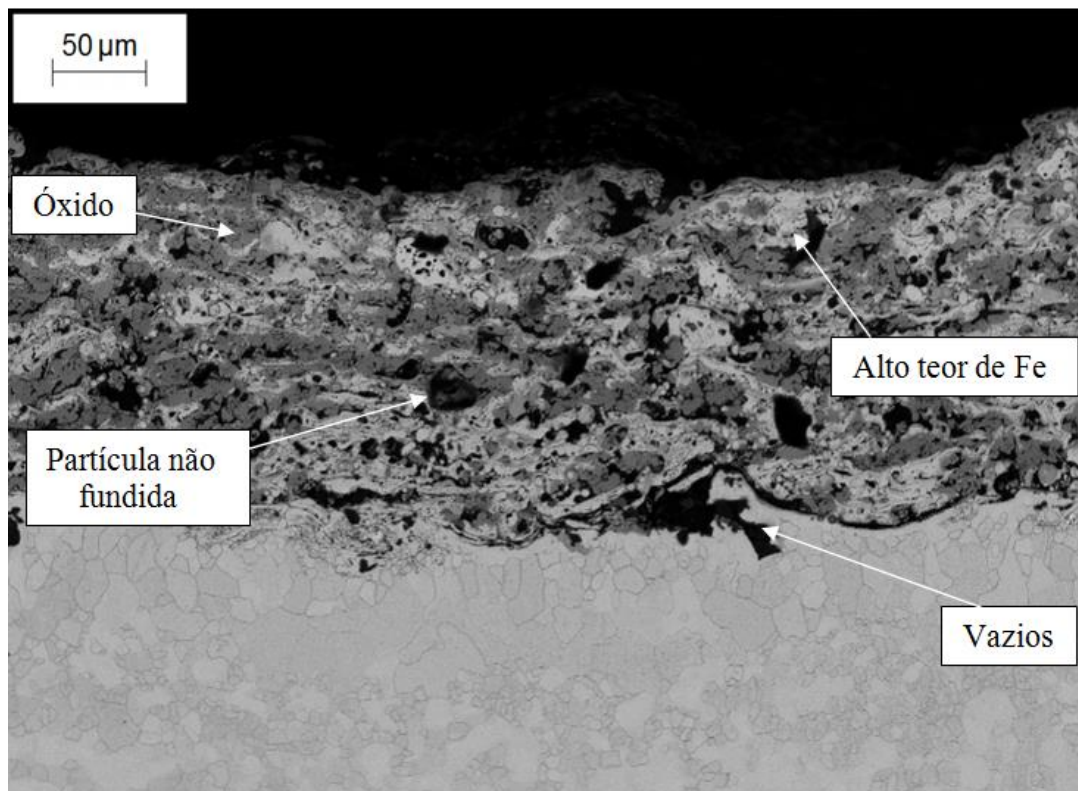


Figura 52: Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C06

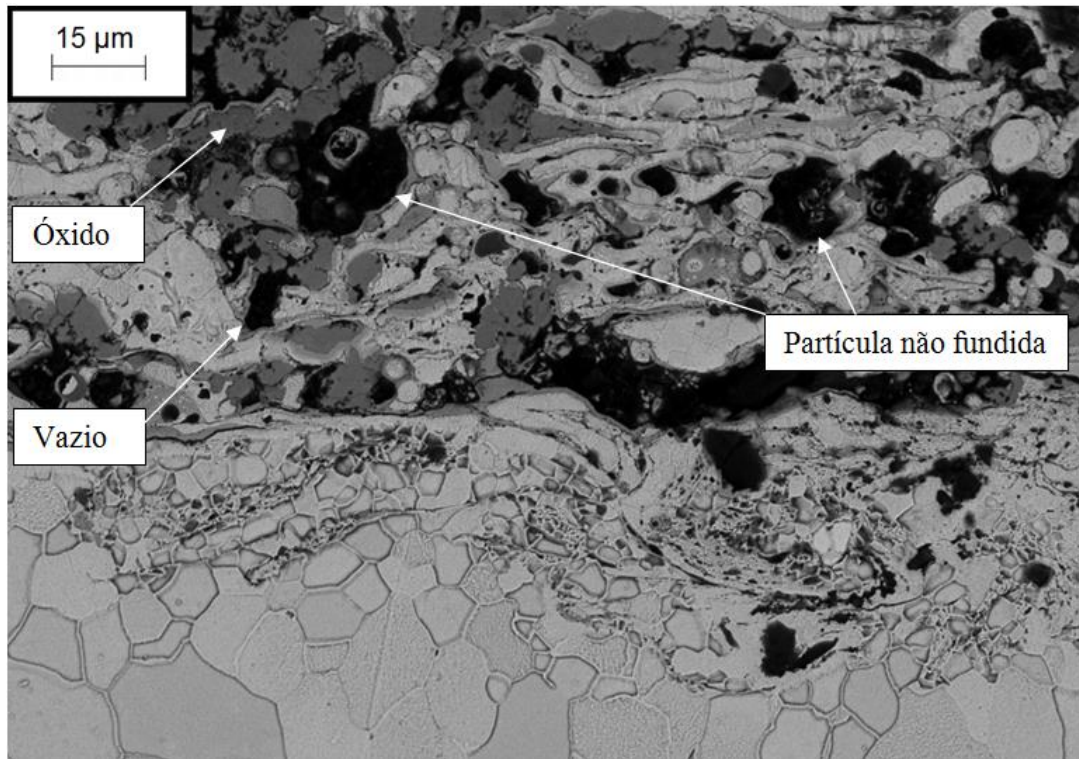


Figura 53 Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C06

Tem-se que, para a condição C06, há um revestimento consideravelmente mais poroso do que a condição C05 (Fe25Al) (Figuras 50 e 51) devido à refusão, que propicia a formação de óxidos de ferro como alumínio, pela elevada entrada térmica, podendo inclusive favorecer a inclusão de vazios.

A coloração mais escura indica a presença de óxidos de alumínio e ferro, dispersos pela matriz do revestimento, enquanto os tons mais claros indicam a formação de intermetálicos Fe-Al. A linha escura na Figura 53, que separa o revestimento do substrato, representa a formação de vazios, contaminados ou oxidados. Em ambos os casos, a sua presença é deletéria em termos de adesão, podendo prejudicar a operação do revestimento em serviço.

As Figuras 54 e 55 apresentam as fotomicrografias eletrônicas de varredura para a condição C07 (Fe25Al-N).

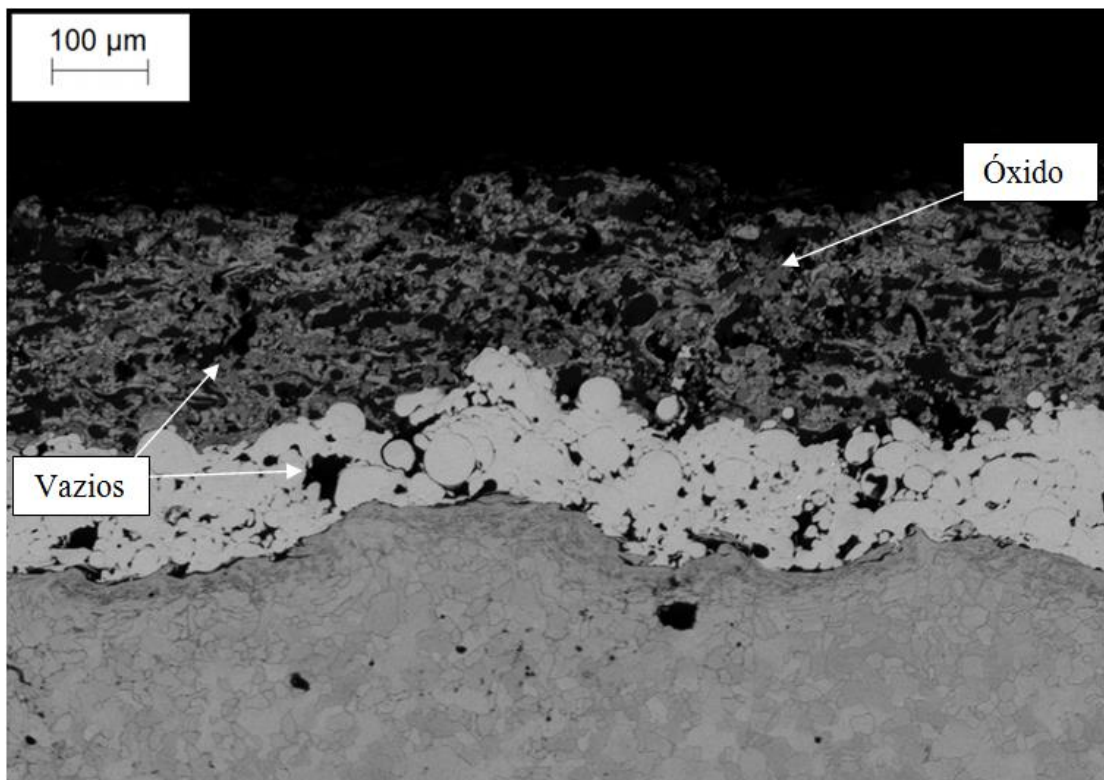


Figura 54: Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C07

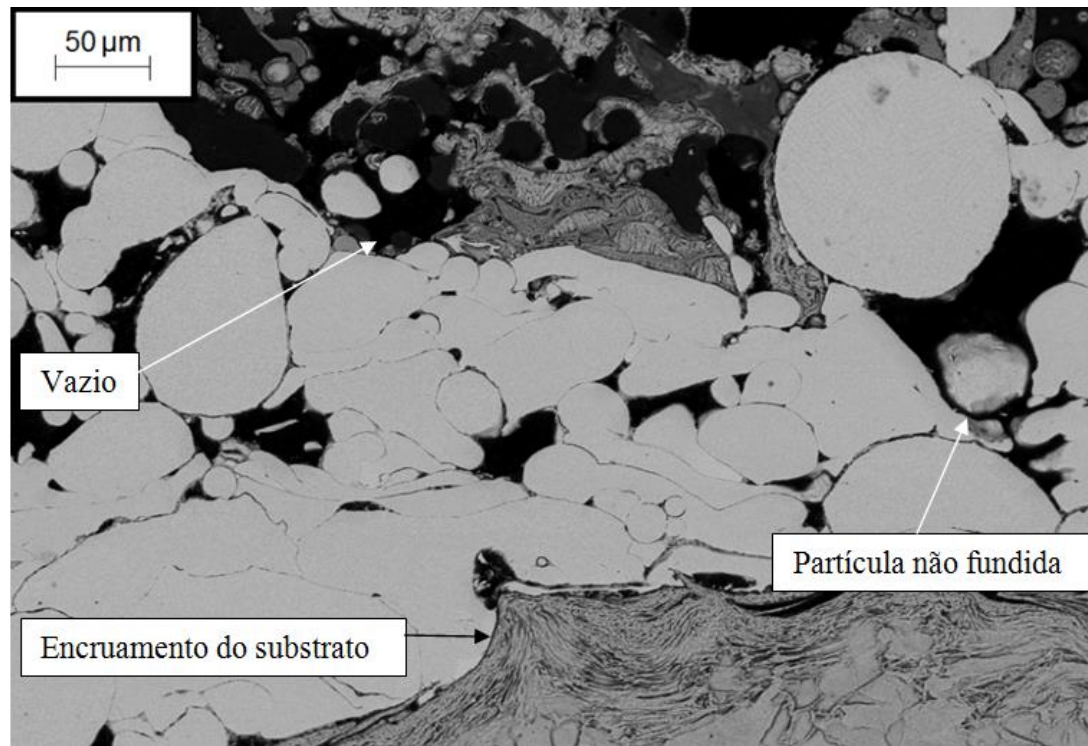


Figura 55: Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C07

Tem-se que, para a condição C07, foi possível obter um revestimento não muito poroso, com alguns vazios aparecendo principalmente na base de Ni (Figura 55). Nota-se que o tom mais escuro pode representar a maior formação de óxidos (tanto de alumínio como de ferro), o que seria esperado de um revestimento com um maior teor de alumínio, quando comparado com C03 (Fe20Al-N) (Figuras 46 e 47).

Algumas descontinuidades aparecem na interface entre o substrato e a base de Ni (Figura 55), mas, ao longo do comprimento, percebe-se que a base teve boa aderência na superfície da amostra (Figura 54), enquanto o revestimento de Fe-Al aparenta possuir muito mais poros na interface com a base (Figura 55).

As Figuras 56 e 57 apresentam as fotomicrografias eletrônicas de varredura para a condição C08 (Fe25Al-RN).

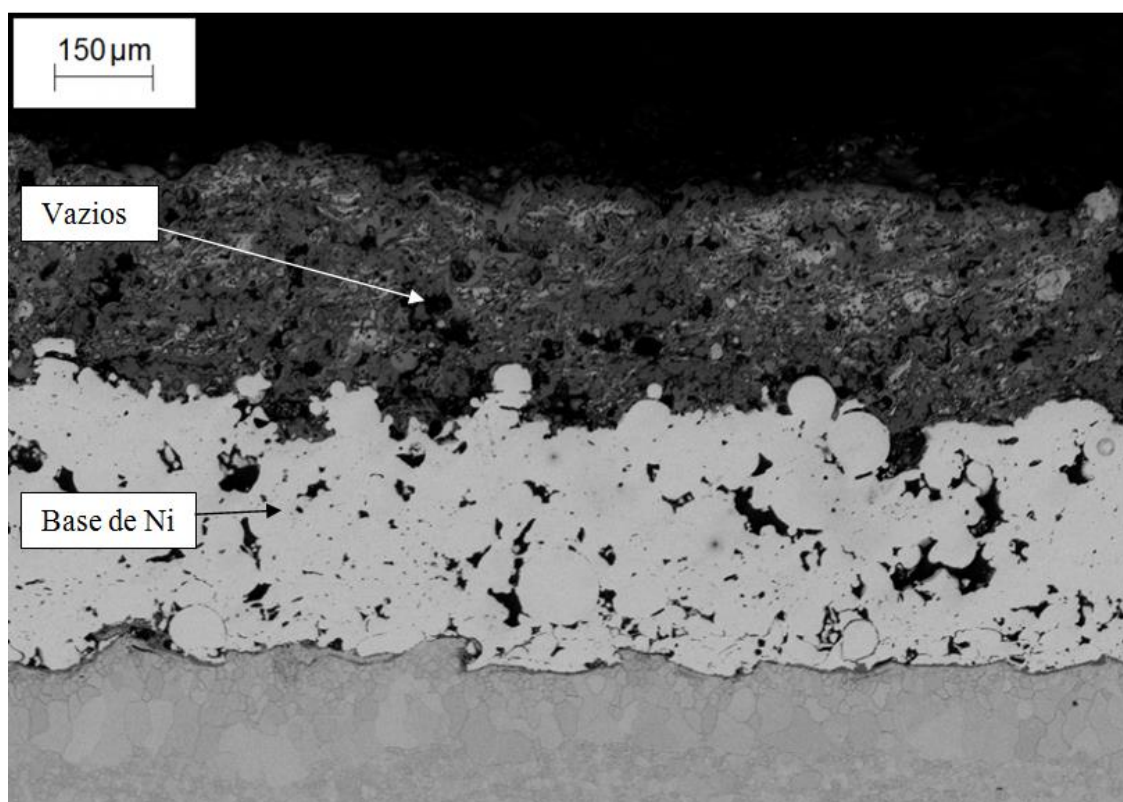


Figura 56: Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C08

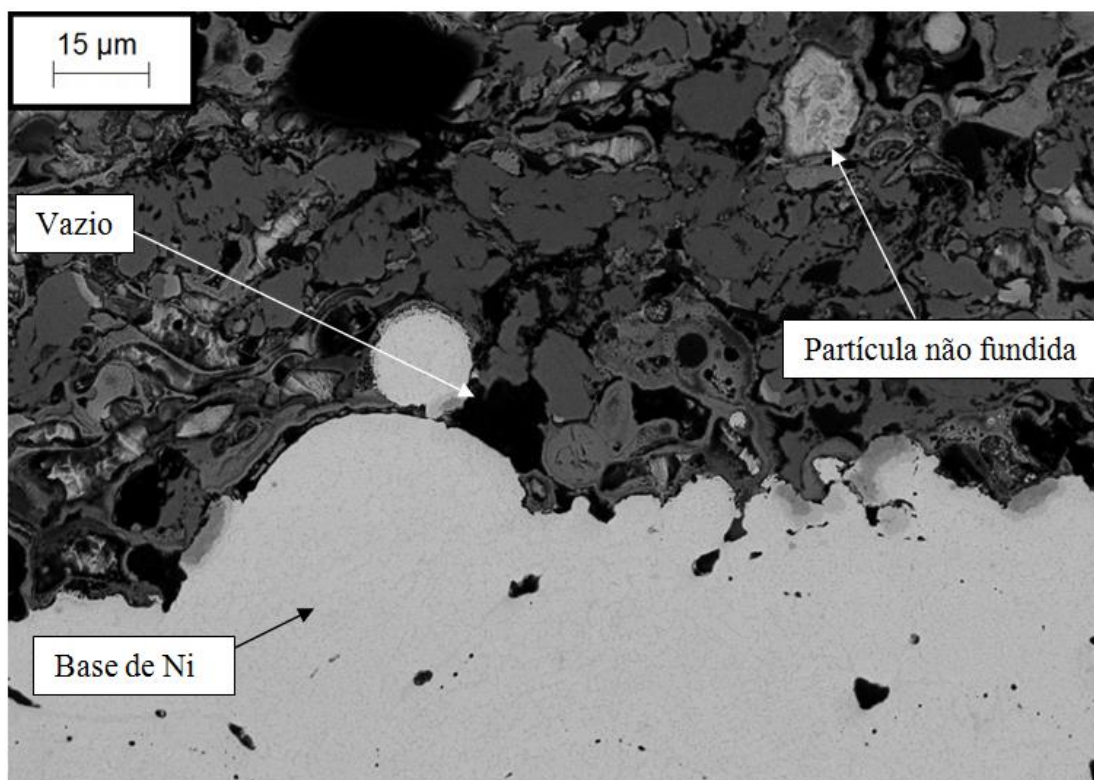


Figura 57: Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C08

Nota-se que, para a condição C08, o revestimento possui uma coloração mais escura (Figura 56), o que é indicativo da maior formação de óxidos (de alumínio e ferro), bem como a formação de intermetálicos pode ser representada pelas regiões de coloração cinza mais claro.

Também é possível observar certa porosidade, inerente ao processo de aspersão a chama, induzida pela refusão manual posterior, que propicia a formação de óxidos no interior do revestimento (Figura 56). A aplicação da base de Ni também propiciou, ao longo de sua espessura, a formação de porosidades, que são deletérias do ponto de vista da coesão e da adesão do revestimento. Esses vazios podem ser induzidos pela refusão posterior do revestimento, ou ser oriundos do processo de deposição (Figura 57).

4.2.3 Grupo 03 (Fe - 30 wt.% Al): condições C09 a C12

A seguir, são apresentadas as imagens capturadas no microscópio eletrônico de varredura, para as condições de C09 a C12 (Fe – 30wt. % Al), tais quais permitam a clara visualização do revestimento como um todo, e dos detalhes pertinentes.

As Figuras 58 e 59 apresentam as fotomicrografias eletrônicas de varredura para a condição C09 (Fe30Al).

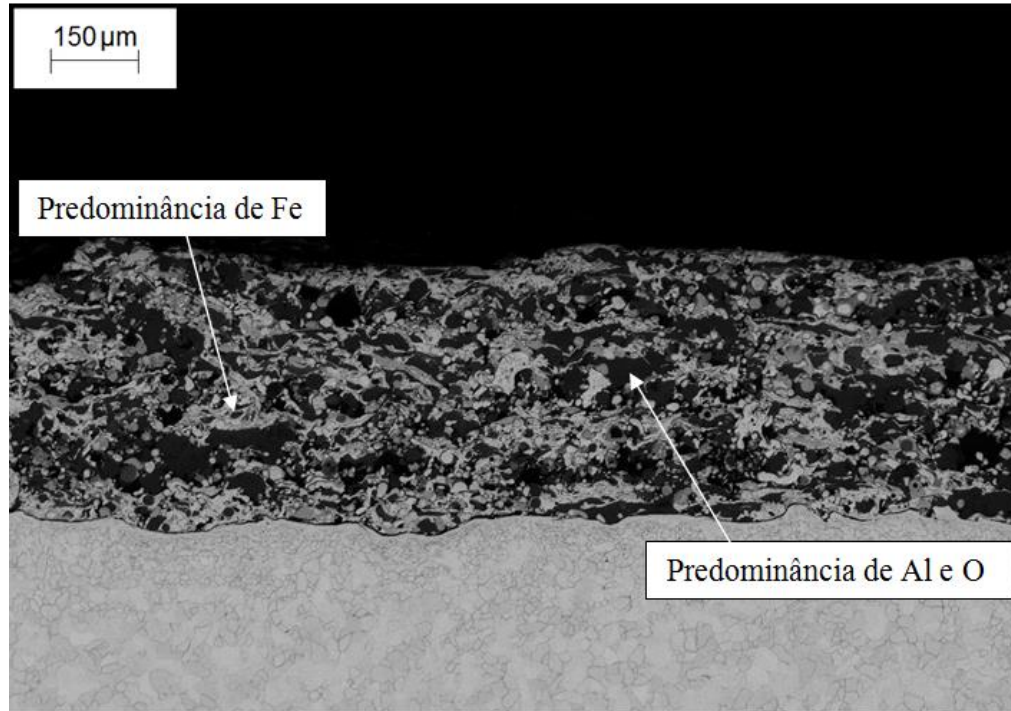


Figura 58: Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C09

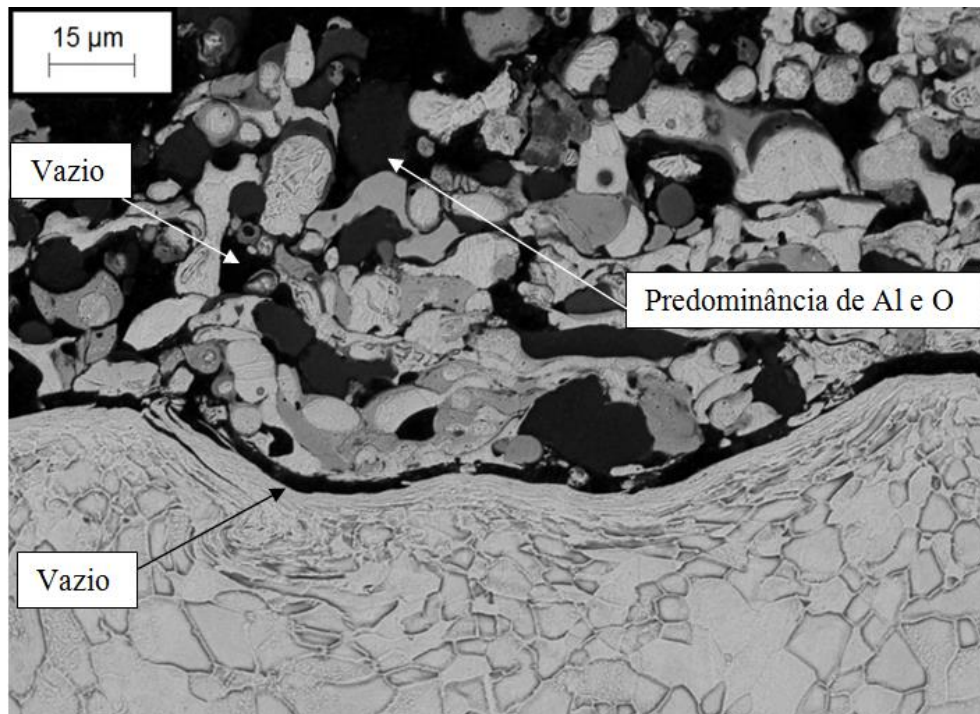


Figura 59: Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C09

Para o revestimento depositado com a condição C09, nota-se a grande variação nas tonalidades acinzentadas presentes nas Figuras 58 e 59. Ao mesmo tempo em que o maior teor de alumínio propicia maior formação de óxidos, há também maior probabilidade de haver reação de síntese junto ao ferro, formando aluminetos. Os tons mais escuros representam compostos com predominância de alumínio, enquanto os tons mais claros vão demonstrando a presença do elemento Fe na formação de intermetálicos intermediários, ou mesmo a presença de óxidos de ferro em tons de cinza mais escuro, oriundos da oxidação durante a aspersão (Figura 58).

Nota-se que o revestimento possui uma linha escura entre o revestimento e o substrato, encruado devido ao jateamento abrasivo. Essa tonalidade indica a presença de vazios, que podem estar contaminados ou oxidados. Em ambos os casos, há um prejuízo para a adesão, já que os aluminetos de ferro possuem elevada dureza (e consequente fragilidade), estando em contato com o substrato (de baixa dureza).

As Figuras 60 e 61 apresentam as fotomicrografias eletrônicas de varredura para a condição C10 (Fe30Al-R).

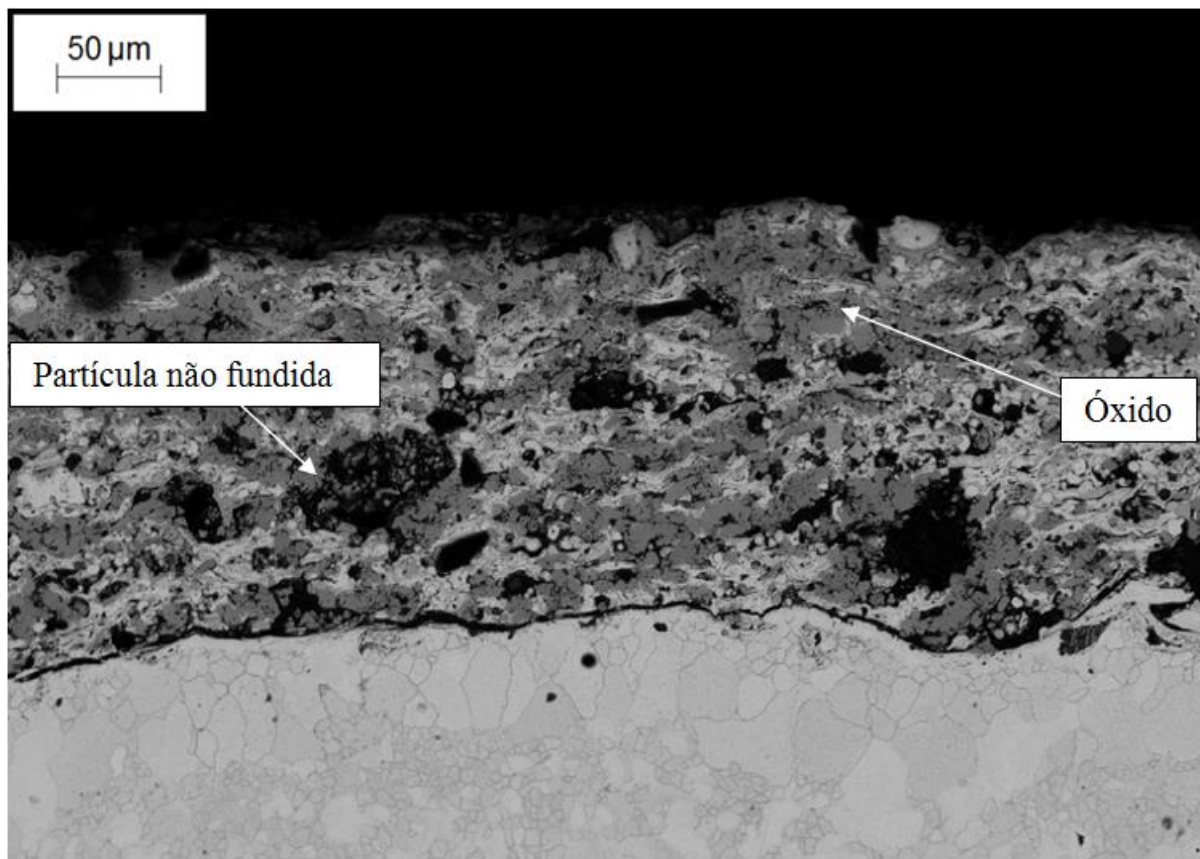


Figura 60: Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C10

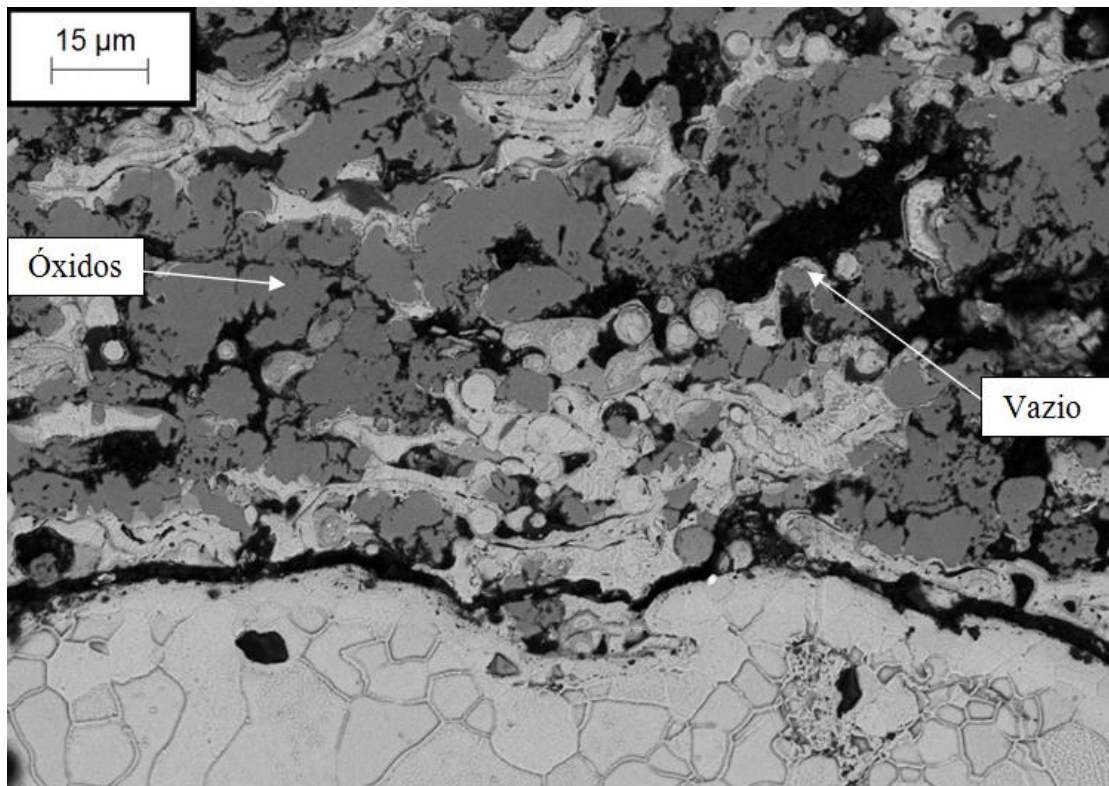


Figura 61: Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C10

Para o revestimento depositado com a condição C10, nota-se um grande número de poros ao longo da espessura do revestimento (Figura 60).

Próxima ao substrato (Figura 61), a linha escura pode representar a formação de vazios, que sofreram contaminação por material estranho, ou mesmo oxidação, o que acarreta a perda da resistência à adesão do revestimento. Além disso, as discontinuidades das fases dentro do revestimento podem acabar fragilizando-o, prejudicando também a coesão.

De certa forma, a deposição mostrou-se homogênea ao longo do comprimento da amostra (Figura 60). Contudo, a elevada quantidade de poros, e a grande formação de óxidos podem indicar a formação de um revestimento com maior dureza, devido ao maior teor de alumínio, e menos aderente, consequência da porosidade e da formação de óxidos.

As Figuras 62 e 63 apresentam as fotomicrografias eletrônicas de varredura para a condição C11 (Fe₃₀Al-N).

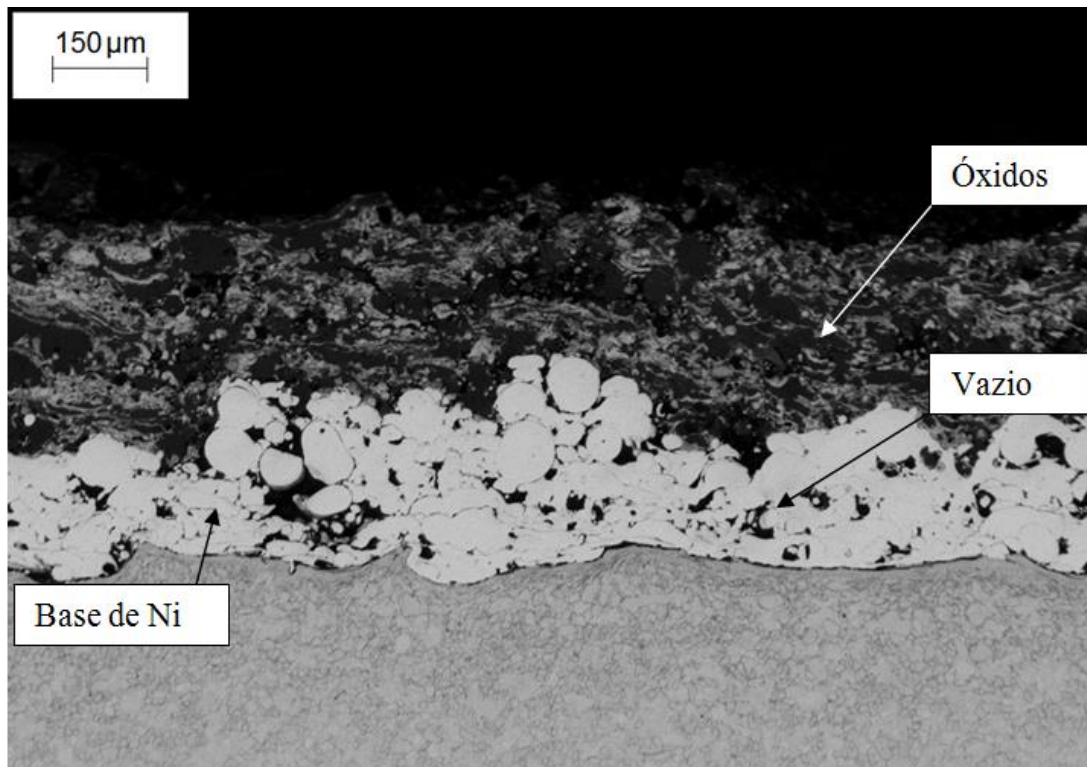


Figura 62: Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C11

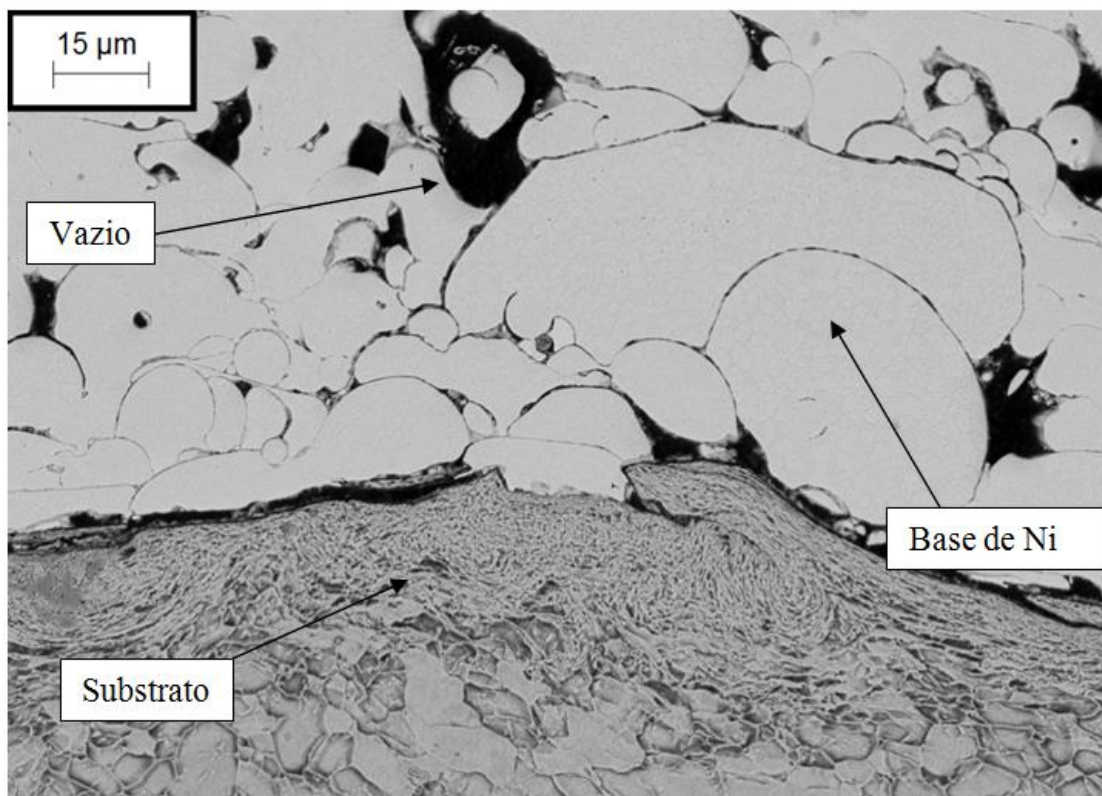


Figura 63: Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C11

A condição C11 proporcionou um revestimento bem heterogêneo, como os anteriores, mas com a presença de um nível de porosidades ainda maior (Figura 62), quando comparado à condição C07 (Fe25Al-N) (Figuras 54 e 55), devido ao maior teor de alumínio, que tende a se oxidar, transformando-se em alumina. Todavia, a ausência da refusão tende a diminuir a formação de vazios.

O teor mais escuro das fases do revestimento, predominante em toda a sua espessura, indica a presença de óxidos (de alumínio ou ferro), enquanto os tons mais acinzentados vão representando compostos intermetálicos, objetivo do presente trabalho (Figura 62). O níquel, material da base, aparece em uma tonalidade mais clara, devido ao maior peso atômico.

Em relação à adesão, nota-se que a base de níquel também apresenta certa porosidade (Figura 63), o que pode ser deletério para a coesão e adesão do revestimento. Mesmo assim, os *splats* conformaram-se de maneira adequada na superfície do substrato, seguindo o perfil de rugosidades do jateamento abrasivo.

As Figuras 64 e 65 apresentam as fotomicrografias eletrônicas de varredura para a condição C12 (Fe30Al-RN).

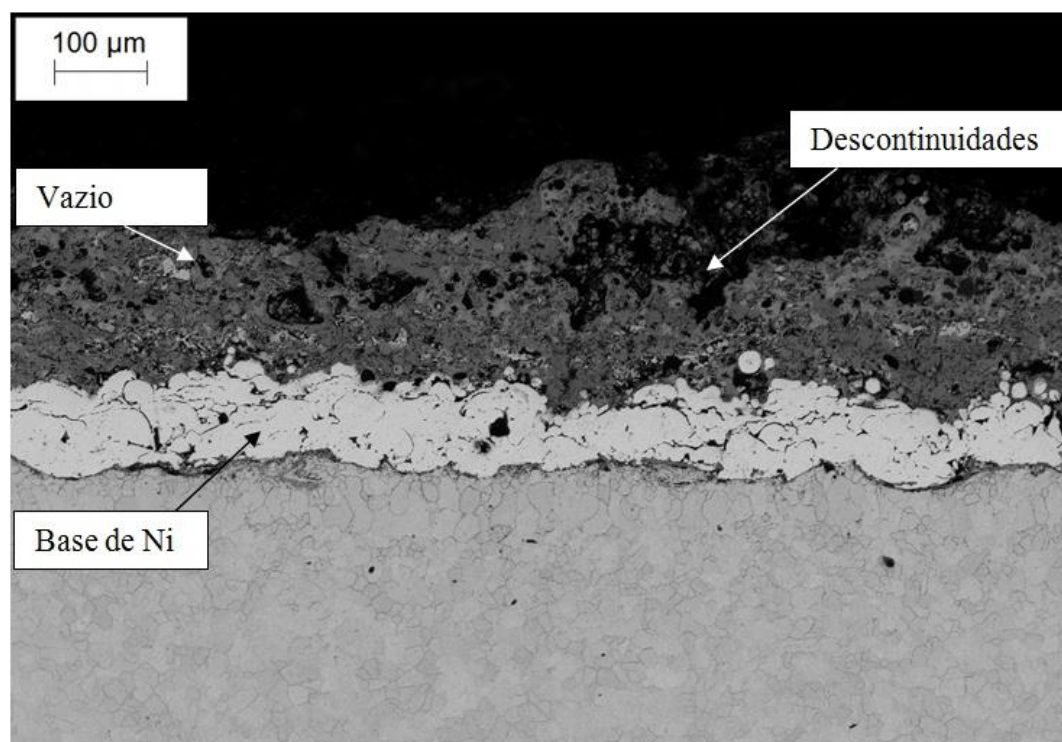


Figura 64: Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C12

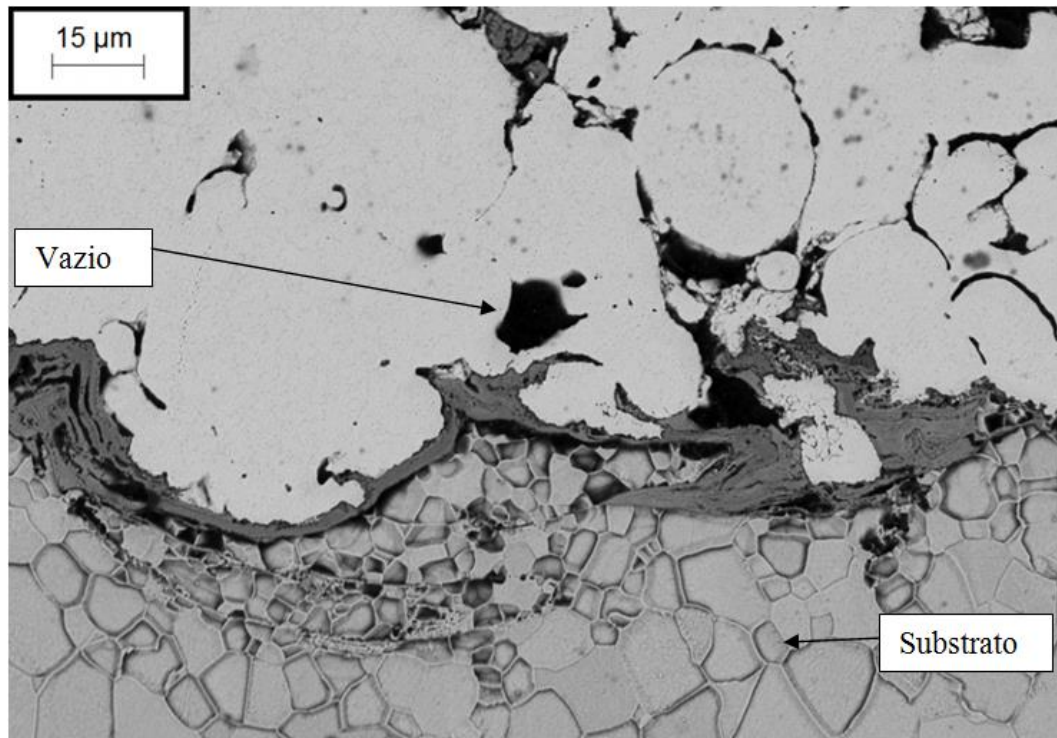


Figura 65: Fotomicrografia eletrônica de varredura do revestimento depositado na condição C12

Na condição C12, pode-se notar que o revestimento apresentou-se um pouco mais poroso (Figura 64), na parte em que existe a mistura Fe-Al (cinza escuro). Além disso, mais uma vez é possível observar o crescimento de grãos no substrato, devido ao processo de refusão posterior do corpo de prova.

Nota-se que a base de Ni, presente em detalhe na Figura 65, nos trechos mais claros, foi capaz de preencher as reentrâncias oriundas do processo de jateamento abrasivo, anterior ao processo de deposição, propiciando elevada aderência ao revestimento. Apesar de muitos *splats* se encontrarem ainda no formato esferoidal, pode-se perceber que houve boa coesão na camada de Ni, e adesão satisfatória entre essa e o revestimento (Figura 65).

A tonalidade acinzentada e homogênea do revestimento indica a presença de óxidos e intermetálicos em grande quantidade, provavelmente devido ao processo de refusão, que permite sua formação devido à grande entrada térmica do processo (Figura 64).

4.3 Difração de raios X

4.3.1 Grupo 01 (Fe - 20 wt.% Al): condições C01 a C04

A seguir, são apresentados os espectros de difração, para as condições de C01 a C04 (Fe – 20wt. % Al), e suas respectivas distribuições de fase, tais quais permitam a clara visualização dos compostos (óxidos, intermetálicos) formados durante e após a deposição.

A Figura 66 apresenta o espectro de difração de raios X para a condição C01 (Fe20Al).

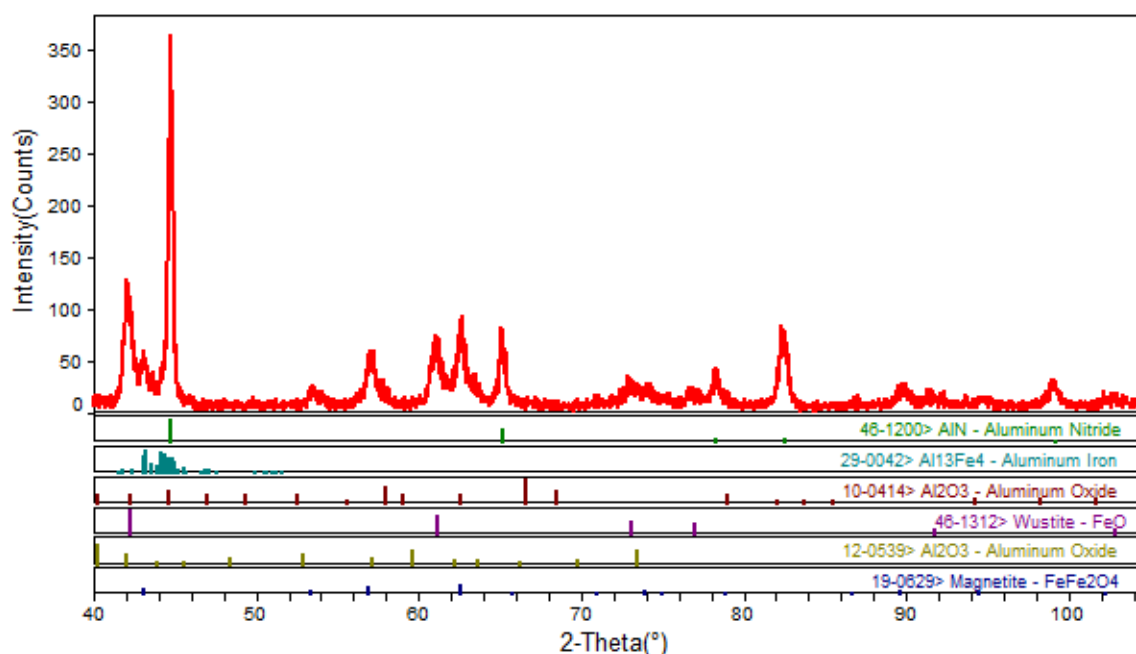


Figura 66: Espectro de difração de raios X para a condição o C01 (Fe20Al), com distribuição quantitativa das fases e compostos.

Pode-se observar que houve grande formação do composto intermetálico $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$, também denominado FeAl_3 , através da síntese decorrente da fusão dos elementos (Fe e Al) durante a aspersão. Além disso, uma parte do pó de alumínio reagiu com o oxigênio, presente no gás de aspersão e no ar, formando o óxido de alumínio (Al_2O_3), e uma parte do ferro também acabou se oxidando, formando assim wustita (FeO) e magnetita (Fe_3O_4).

Em relação ao nitreto de alumínio, tem-se que sua síntese pode ter-se dado pela combustão em ar dos pós de alumínio. Assim, não havendo completa oxidação, pode também ocorrer formação de nitretos (GROMOV e VERESHCHAGIN, 2004).

A Figura 67 apresenta o espectro de difração de raios X para a condição C02 (Fe20Al-R).

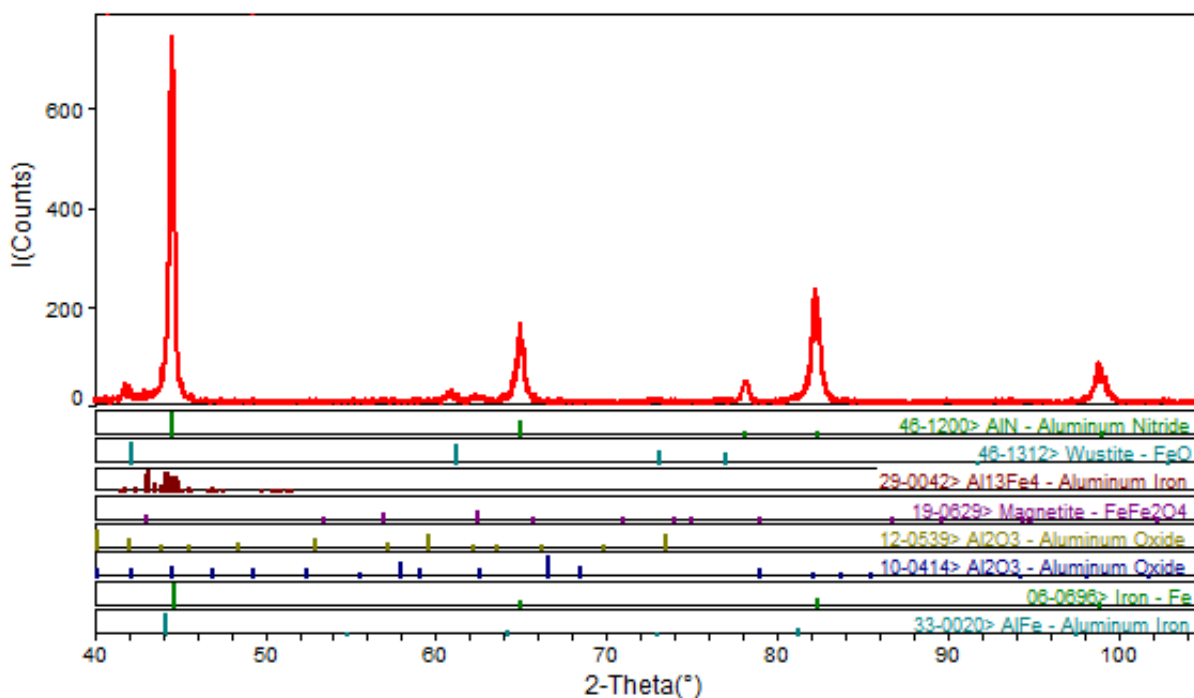


Figura 67: Espectro de difração de raios X para a condição C02 (Fe20Al-R), com distribuição quantitativa das fases e compostos.

Para a condição C02, que fez uso da refusão posterior, tem-se que houve o início da formação de alumineto de ferro FeAl , além da formação massiva de $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ (FeAl_3), previamente observada para a condição C01 (Fe20Al) (Figura 66). A oxidação dos pós elementares de Fe e Al manteve-se para essa condição, havendo formação de compostos como wustita (FeO), magnetita (Fe_3O_4) e alumina (Al_2O_3). Observa-se também, a presença de um pico de ferro puro (Fe) não fundido, bem como traços de nitreto de alumínio, resultantes da combustão.

A Figura 68 apresenta o espectro de difração de raios X para a condição C03 (Fe20Al-N).

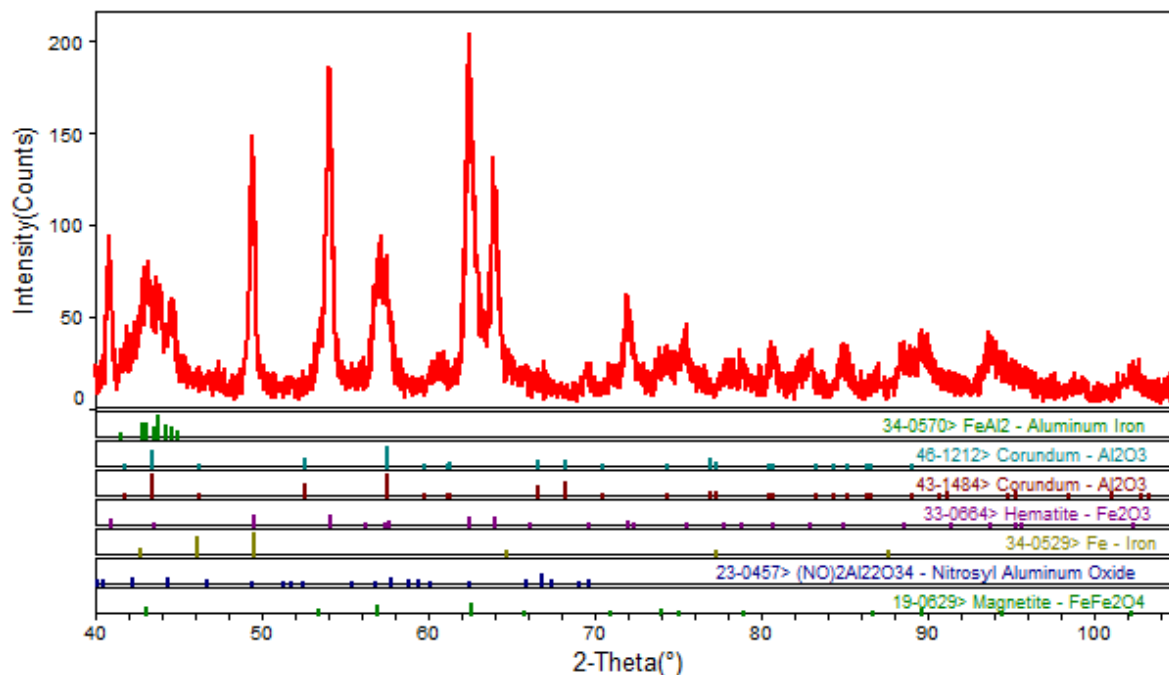


Figura 68: Espectro de difração de raios X para a condição C03 (Fe20Al-N), com distribuição quantitativa das fases e compostos.

Pode-se observar a presença de coríndon (Al_2O_3), com picos de intensidade elevada, e outros compostos com menor intensidade, como hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) e alumina nitrosa ($(\text{NO})_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$), resultante da oxidação dos compostos elementares.

Apesar de a condição de ensaio ter utilizado base de Ni, não houve detecção de nenhum composto que envolvesse esse elemento. Na Figura 32, da microscopia óptica, nota-se que não houve uma deposição eficiente da camada, havendo uma descontinuidade da base de Ni ao longo da espessura. Isso pode justificar a ausência de detecção dos compostos de níquel. Além disso, nota-se também que há ferro elementar, indicativo de uma oxidação apenas superficial das partículas, ou mesmo de um aglomerado de partículas.

A Figura 69 apresenta o espectro de difração de raios X para a condição C04 (Fe20Al-RN).

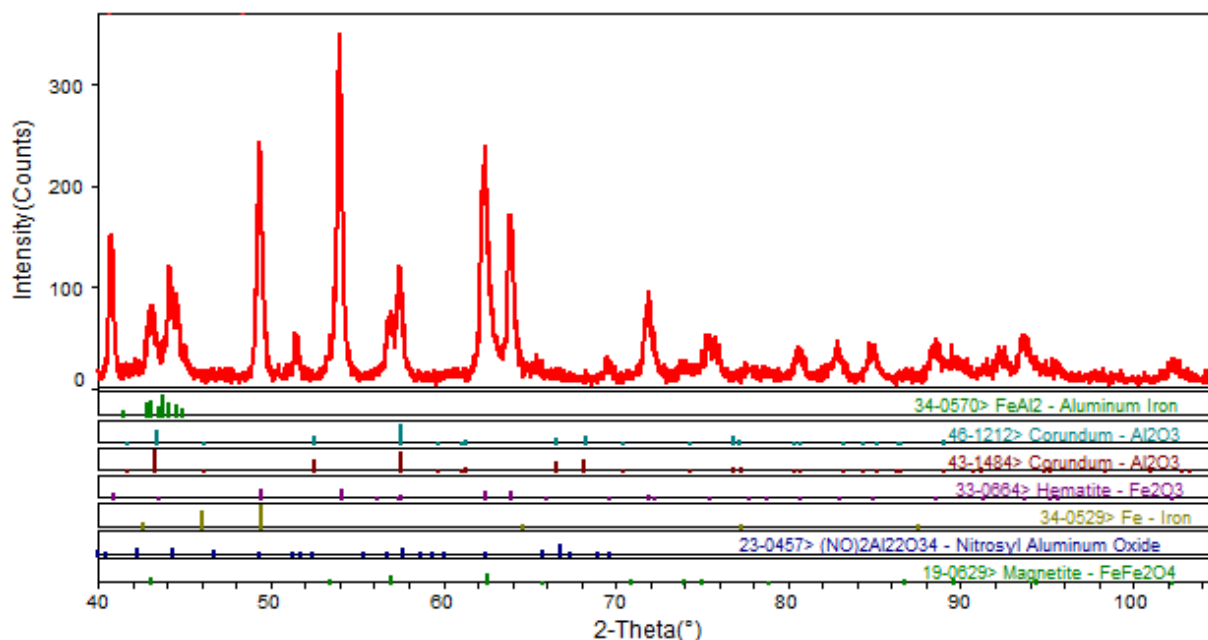


Figura 69: Espectro de difração de raios X para a condição C04 (Fe20Al-RN), com distribuição quantitativa das fases e compostos.

A condição C04, que fez uso da refusão posterior e da base de níquel, apresenta os mesmos compostos anteriores (Figura 68), com destaque à formação do alumineto de ferro FeAl_2 , e os produtos de oxidação como coríndon (Al_2O_3), com picos de grande intensidade, e dureza maior que os outros compostos como: hematita (Fe_2O_3), alumina nitrosa ($(\text{NO})_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$) e magnetita (Fe_3O_4), presentes em quantidade muito mais reduzida.

Mais uma vez, não houve o rastreamento de nenhum composto formado por níquel, em virtude de a base de Ni não estar muito bem uniforme ao longo do comprimento da amostra, como demonstra a microscopia óptica, na Figura 33.

4.3.2 Grupo 02 (Fe - 25 wt.% Al): condições C05 a C08

A seguir, são apresentados os espectros de difração, para as condições de C05 a C08 (Fe – 25wt. % Al), e suas respectivas distribuições de fase, tais quais permitam a clara visualização dos compostos (óxidos, intermetálicos) formados durante e após a deposição.

A Figura 70 apresenta o espectro de difração de raios X para a condição C05 (Fe25Al).

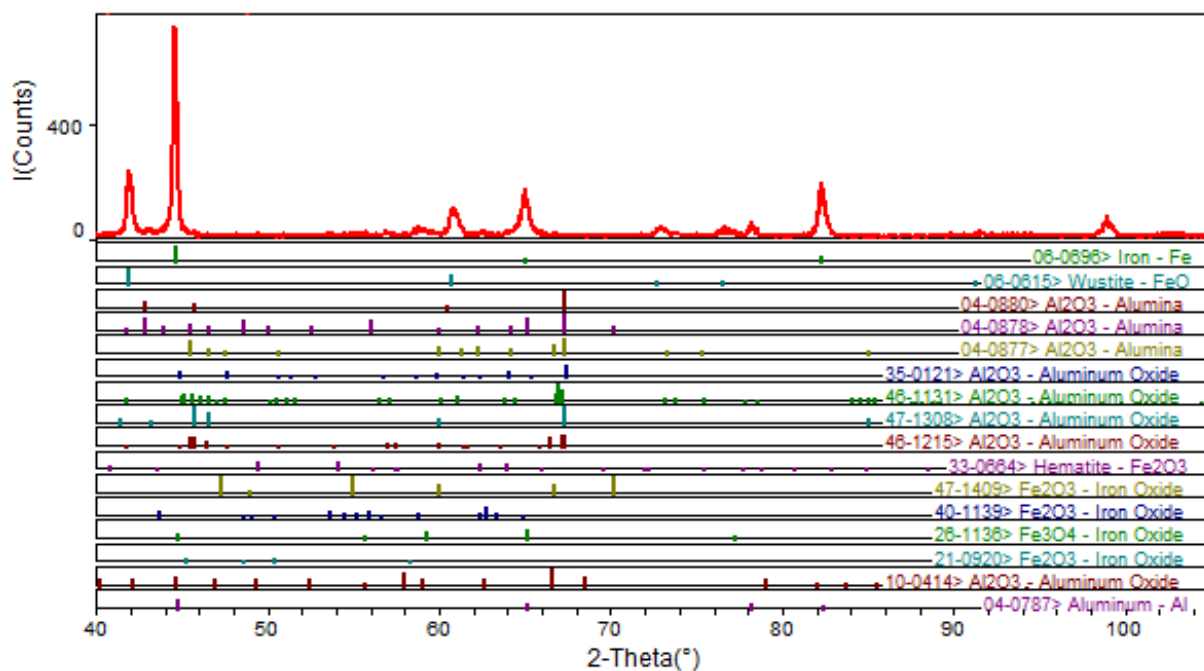


Figura 70: Espectro de difração de raios X para a condição C05 (Fe25Al), com distribuição quantitativa das fases e compostos.

Nota-se que na condição C05 houve maior formação de óxidos (principalmente alumina). O maior teor de alumínio, metal mais reativo que o ferro, favorece a formação desses compostos, e torna o revestimento mais frágil e poroso (à maneira dos materiais cerâmicos). Todavia, nota-se que, para essa leitura da difração de raios X, não foi possível encontrar compostos intermetálicos de Fe-Al, o que pode significar que uma camada de óxidos de espessura considerável foi formada próximo à superfície do revestimento, já que o teor de alumínio utilizado foi maior.

A Figura 71 apresenta o espectro de difração de raios X para a condição C06 (Fe25Al-R).

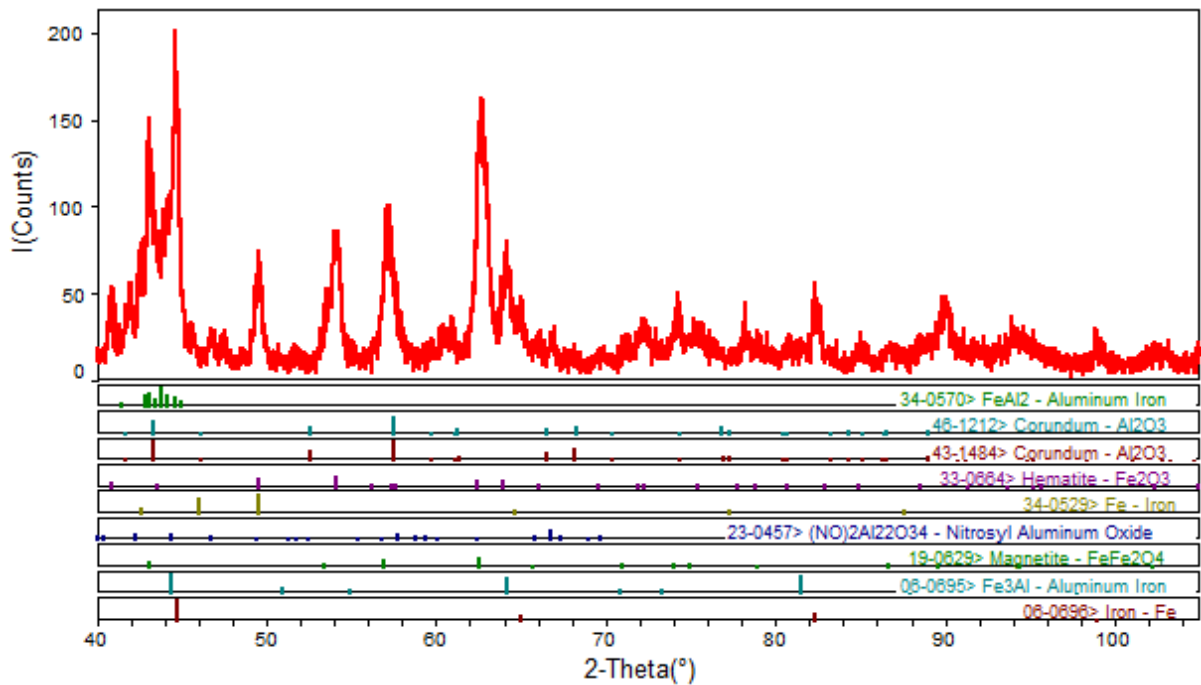


Figura 71: Espectro de difração de raios X para a condição C06 (Fe₂₅Al-R), com distribuição quantitativa das fases e compostos.

Como é possível observar, a condição C06 permite a formação de óxidos de alumínio e ferro, representados pelos compostos coríndon (Al₂O₃), hematita (Fe₂O₃), alumina nitrosa ((NO₂)Al₂₂O₃₄) e magnetita (Fe₃O₄). Há também a formação de intermetálicos Fe₃Al e FeAl₂, sendo que o primeiro está presente em maior quantidade, para essa leitura do espectro de raios X. Um pouco de ferro elementar não fundido também está presente no espectro.

A Figura 72 apresenta o espectro de difração de raios X para a condição C07 (Fe₂₅Al-N).

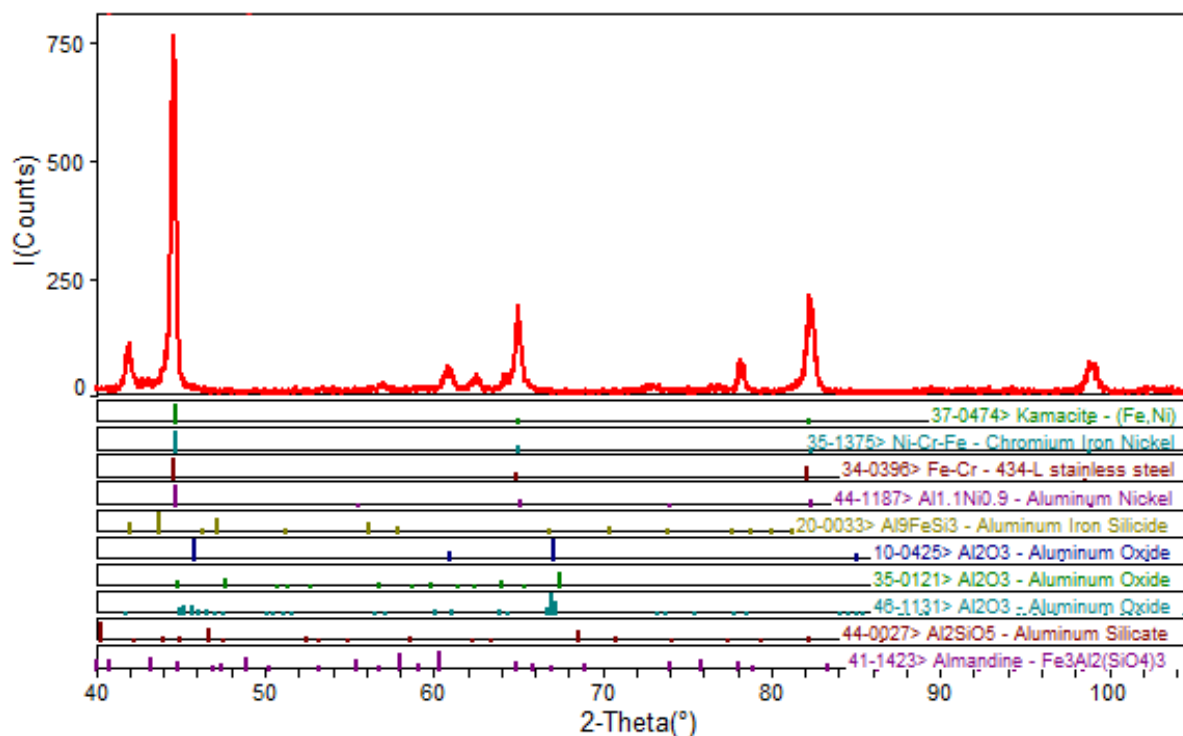


Figura 72: Espectro de difração de raios X para a condição C07 (Fe₂₅Al-N), com distribuição quantitativa das fases e compostos.

Para a condição C07, houve a formação de óxidos de alumínio (Al₂O₃), e também de compostos que envolvem níquel, como Ni-Cr-Fe e Ni₉Al₁₁. A presença do níquel é justificada pela utilização da base como primeira camada, que pode ter reagido com os elementos mais próximos a superfície (Fe e Al), permitindo a formação desses outros. Ou então, como o processo de deposição foi sequencial, um pouco do Ni elementar que estava na pistola de aspersão (ou no alimentador) pode ter provocado uma reação em voo, da mesma maneira que também podem ser formados os aluminetos de ferro. Os compostos de silício são resultantes de contaminação do processo.

A Figura 73 apresenta o espectro de difração de raios X para a condição C08 (Fe₂₅Al-RN).

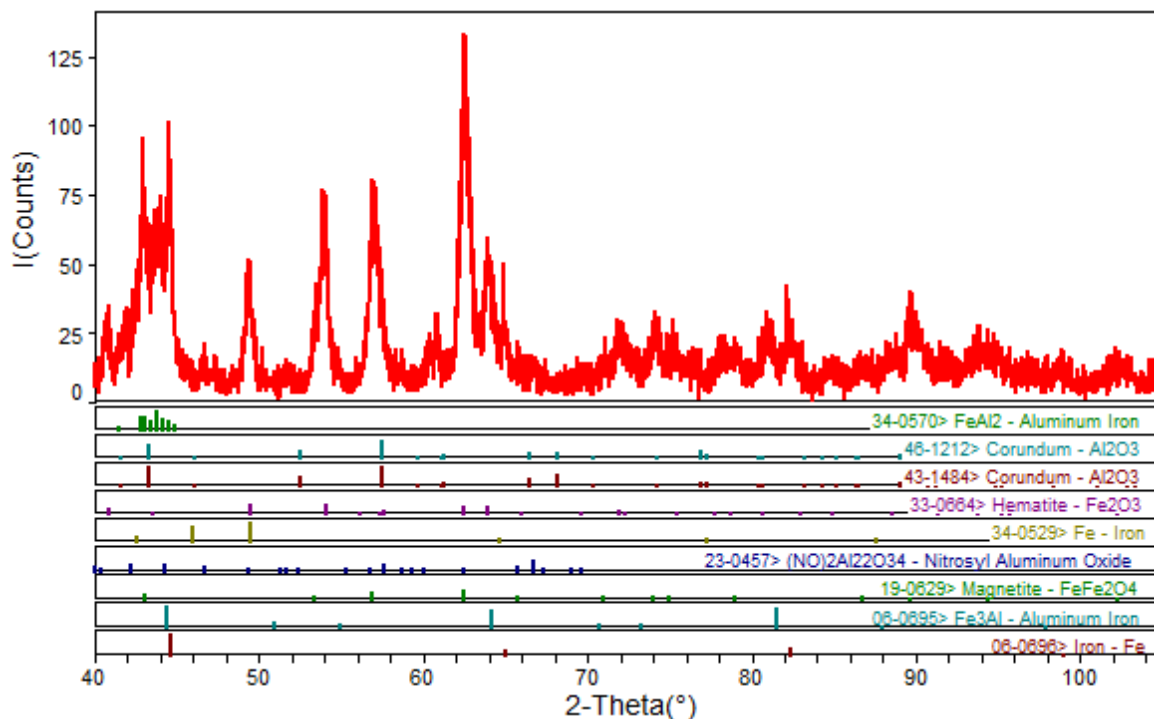


Figura 73: Espectro de difração de raios X para a condição C08 (Fe25Al-RN), com distribuição quantitativa das fases e compostos.

Na condição C08, que apresenta refusão posterior e uso da base de níquel, constata-se formação de compostos intermetálicos Fe_3Al e FeAl_2 , este último em grande quantidade. Os produtos da oxidação vistos anteriormente também são formados nessa condição: coríndon (Al_2O_3), hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) e alumina nitrosa ($(\text{NO})_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$). Nessa condição, há também pouco ferro elementar que não reagiu, devido à oxidação superficial dos pó, ou de um aglomerado de partículas.

4.3.3 Grupo 03 (Fe - 30 wt.% Al): condições C09 a C12

A seguir, são apresentados os espectros de difração, para as condições de C9 a C12 (Fe – 30wt. % Al), e suas respectivas distribuições de fase, tais quais permitam a clara visualização dos compostos (óxidos, intermetálicos) formados durante e após a deposição.

A Figura 74 apresenta o espectro de difração de raios X para a condição C09 (Fe30Al).

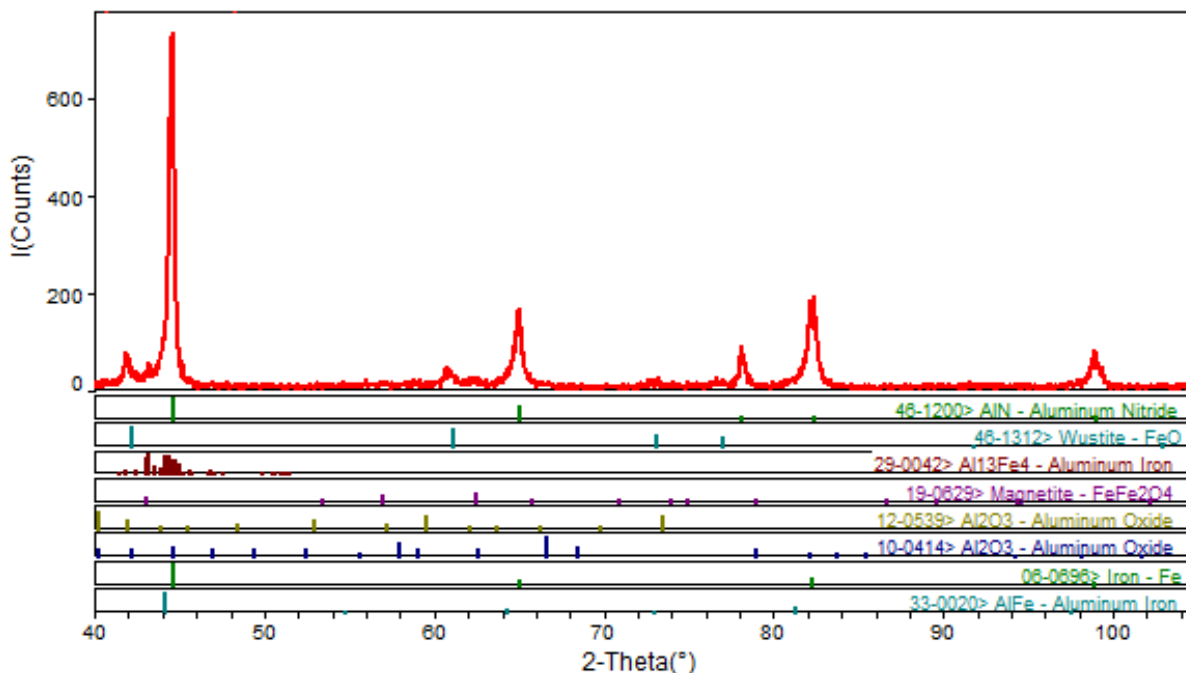


Figura 74: Espectro de difração de raios X para a condição C09 (Fe₃₀Al), com distribuição quantitativa das fases e compostos.

Para a condição C09, pode-se observar a tendência de grande formação de Fe₄Al₁₃ (FeAl₃), como anteriormente foi notado para os outros revestimentos. Nota-se também a formação de FeAl e AlN, bem como os compostos oriundos da oxidação, como wustita, magnetita e alumina (Figura 74).

Ao mesmo tempo em que houve a oxidação das partículas elementares de Fe e Al, devido à elevada temperatura do processo, também foi possível a síntese dos intermetálicos, objetivo do presente trabalho. O ferro elementar, do qual se podem observar alguns picos nessa leitura do espectro de raios X, pode ser resultante da oxidação superficial dos pós ou de aglomerados dos pós, que impede a fusão e reação do ferro elementar com o alumínio.

A Figura 75 apresenta o espectro de difração de raios X para a condição C10 (Fe₃₀Al-R).

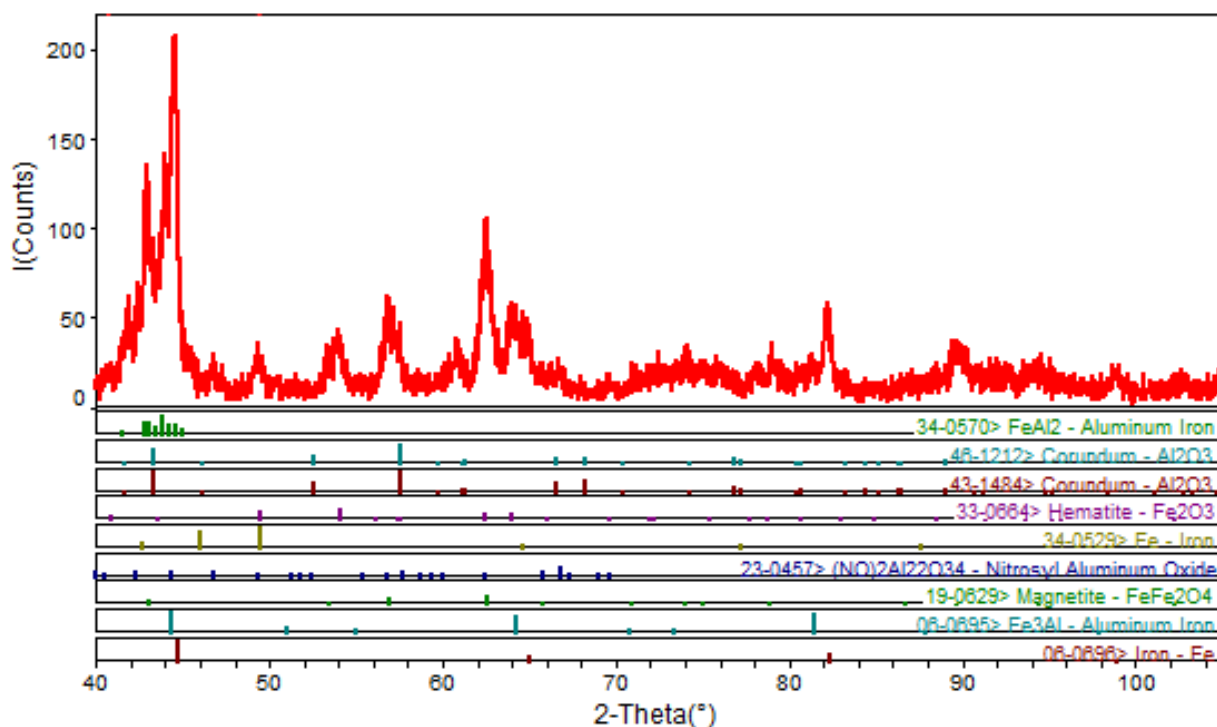


Figura 75: Espectro de difração de raios X para a condição C10 (Fe30Al-R), com distribuição quantitativa das fases e compostos.

Nota-se que, para a condição C10, o composto intermetálico mais formado foi FeAl_2 , ao invés de $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ (FeAl_3), que aparece em menor quantidade, ao contrário da condição anterior (C09). Além disso, foram formados óxidos como coríndon (Al_2O_3), hematita (Fe_2O_3) e alumina nitrosa ($(\text{NO})_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$). Traços de magnetita (Fe_3O_4), e quantidade considerável de ferro elementar também são encontrados, provavelmente devido a não fusão do ferro, durante o processo de aspersão.

A Figura 76 apresenta o espectro de difração de raios X para a condição C11 (Fe30Al-N).

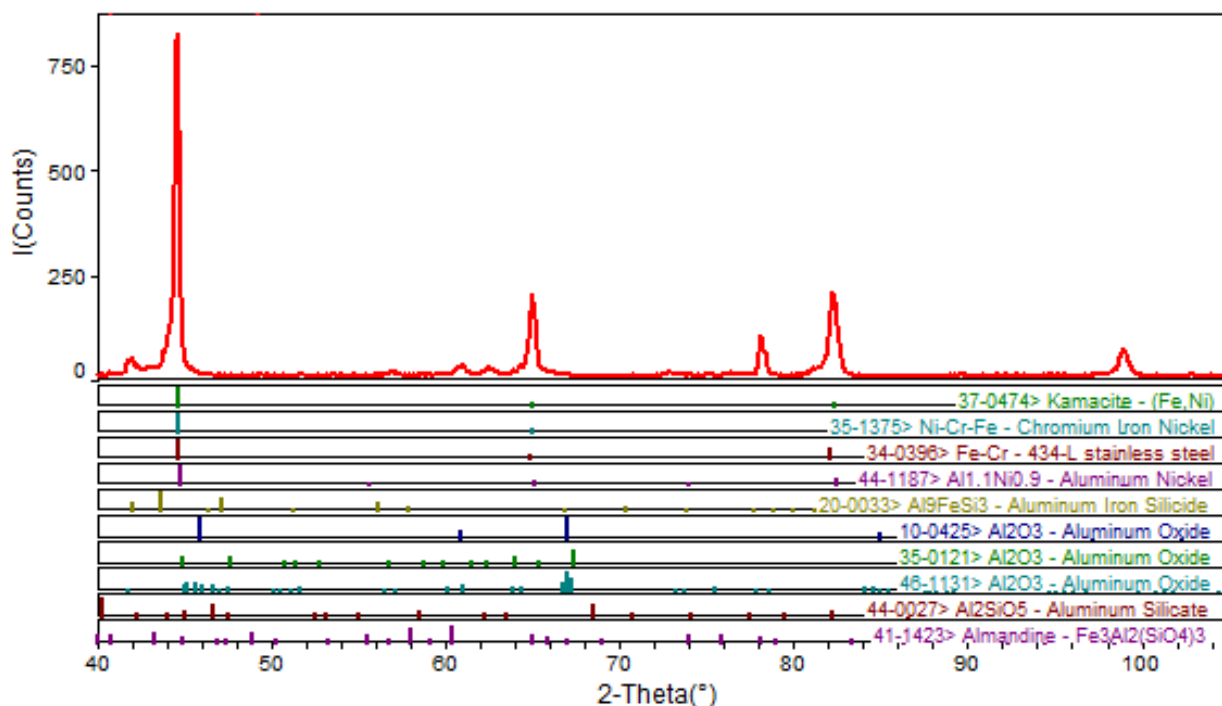


Figura 76: Espectro de difração de raios X para a condição C11 (Fe30Al-N), com distribuição quantitativa das fases e compostos.

No revestimento da condição C11, observa-se a presença de compostos envolvendo níquel, como $\text{Ni}_9\text{Al}_{11}$, que podem ser produto da reação da base com o revestimento. O níquel presente na base pode ter reagido com os compostos da aspersão, podendo formar a kamacita.

Na leitura desse espectro, pode-se observar que há grande quantidade de alumina (Al_2O_3), resultante da oxidação do alumínio e de possíveis reações térmicas, que fazem a redução do ferro. O silício presente é devido à contaminação durante o processo, e pode-se notar que houve reação de síntese com alumínio e ferro.

A Figura 77 apresenta o espectro de difração de raios X para a condição C12 (Fe30Al-RN).

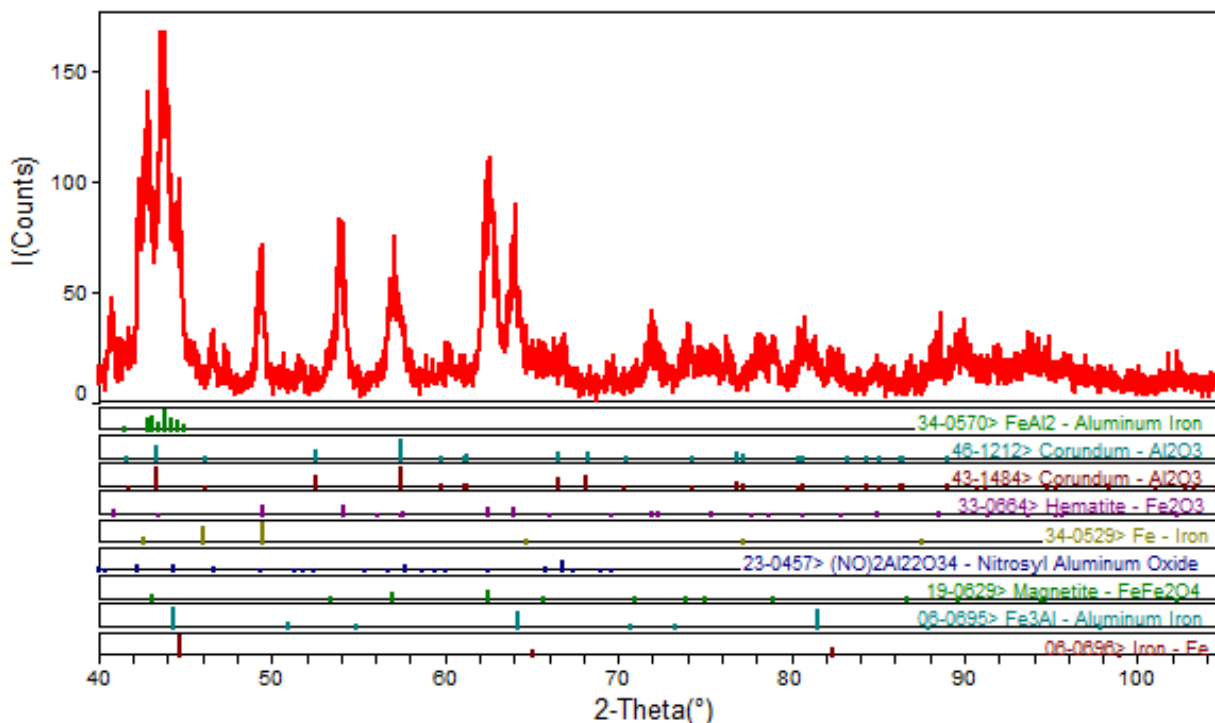


Figura 77: Espectro de difração de raios X para a condição C12 (Fe₃₀Al-RN), com distribuição quantitativa das fases e compostos.

Pode-se observar na Figura 77 que, para a condição C12, houve considerável formação do composto intermetálico FeAl₂, bem como a formação de Fe₃Al. Os compostos oriundos da oxidação foram: coríndon (Al₂O₃), hematita (Fe₂O₃) e óxido de alumínio nitroso ((NO)₂Al₂₂O₃₄), como já observado para as condições anteriores, sendo que os dois primeiros foram formados em quantidade muito maior. O ferro elementar representado no espectro diz que uma parte do pó elementar não reagiu, devido à oxidação superficial das partículas (ou de um aglomerado delas).

4.4 Microdureza Vickers (HV)

Na Figura 78, são apresentados os resultados de microdureza Vickers para todas as condições de ensaio (C01 a C12), em relação à espessura do revestimento. O ajuste quadrático serve apenas para fins de comparação entre as condições de ensaio.

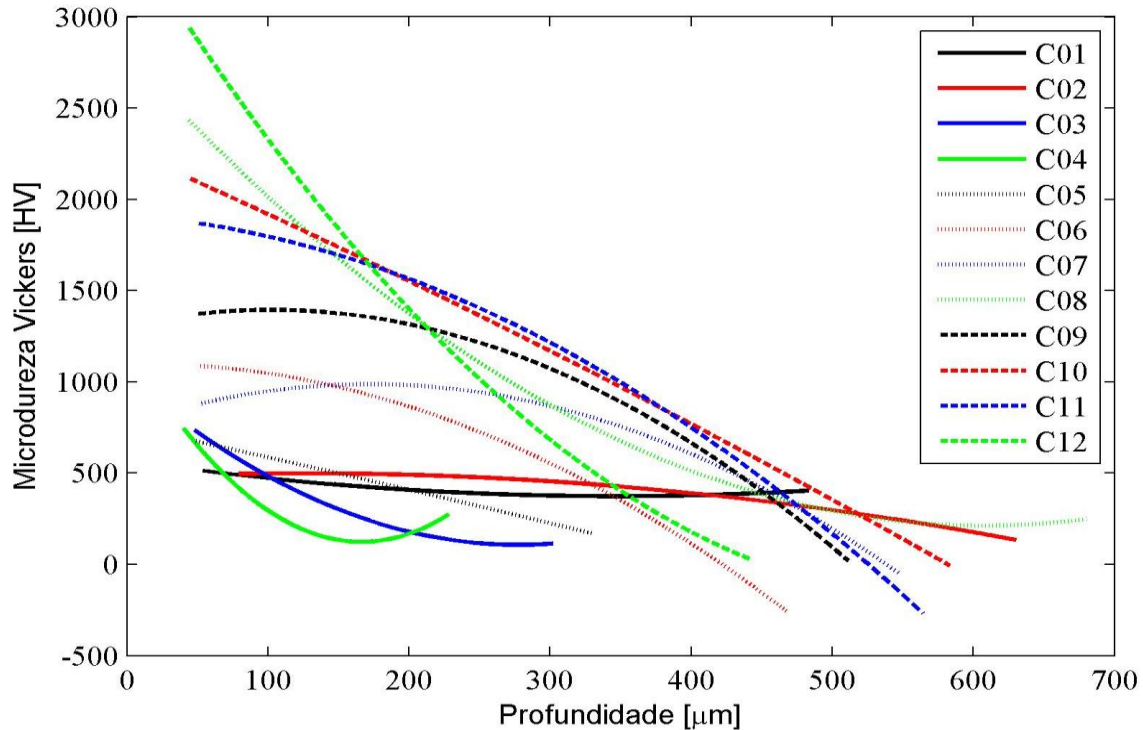


Figura 78: Microdureza Vickers, em relação à espessura do revestimento, para todas as condições de ensaio (C01 a C12)

Para melhor visualização e análise, são apresentadas figuras a seguir, com os gráficos do perfil de microdureza das condições de ensaio separadas por grupos (baseados na composição da mistura dos pós), e por processo de aspersão (presença ou ausência de base de níquel e refusão manual).

4.4.1 Grupo 01 (Fe - 20 wt.% Al): condições C01 a C04

A Figura 79 apresenta os resultados de microdureza Vickers na seção transversal do revestimento, para as condições C01 a C04, em relação à espessura.

As oscilações nas curvas devem-se tanto à heterogeneidade do revestimento, que apresenta óxidos, metais e compostos intermetálicos, como pela presença de porosidade inerente ao processo. A disparidade nas linhas das condições de ensaio, no que concerne à profundidade máxima dos pontos, deve-se à deposição do revestimento ter sido manual, o que promove variações na espessura do revestimento depositado.

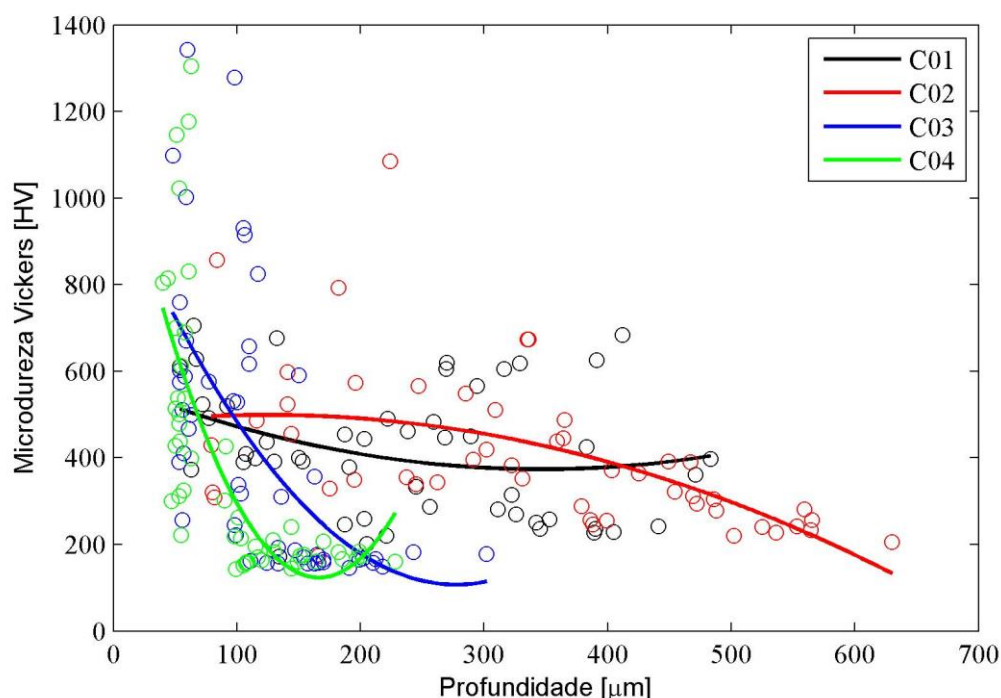


Figura 79: Microdureza Vickers, em relação à espessura do revestimento, para o Grupo 01 (C01 a C04)

Para o Grupo 01 (C01 a C04), temos que os valores de dureza foram os menores apresentados, em virtude do menor teor de alumínio de mistura (Fe - 20 wt.% Al), proporcionando a menor formação de óxidos, que possuem elevada dureza.

No caso da condição C01 (Fe20Al), a microdureza do revestimento manteve-se bem homogênea, ao longo do perfil. Pode-se identificar a formação de intermetálicos pela presença valores relativamente elevados (400-500 HV), o que corroboram com o fato de ter havido a formação de FeAl_3 (820-980 HV) e de outros óxidos, de dureza mais elevada, como a magnetita (680-790 HV), hematita (1000-1100 HV), AlN (1100 HV), e Al_2O_3 (2600 HV). Os valores encontrados confirmam o espectro da difração de raios X, no sentido de que houve predominância da formação de FeAl_3 (Figura 66).

A condição C02 (Fe20Al-R) apresentou perfil de dureza similar ao da condição C01 (Fe20Al). Os pontos demonstram que houve também a presença de óxidos de elevada dureza (acima de 800 HV) e também pontos com baixa dureza (300 HV).

As condições C03 (Fe20Al-R) e C04 (Fe20Al-N) apresentaram comportamento similar, com valores de dureza mais elevados, atingido pela formação de FeAl_2 , composto que apresenta dureza média de 1000 a 1050 HV, ao invés de FeAl_3 , formado nas duas primeiras condições (C01 e C02). Consequentemente, o gradiente de dureza foi mais elevado para essas últimas condições, até o encontro do revestimento com o substrato.

A regressão quadrática do perfil de microdureza também pode ter ocasionado comportamento de pontos mínimos e máximos nas curvas ajustadas que não correspondem à realidade. Vale lembrar que o procedimento foi realizado com o intuito de visualizar a tendência dos pontos obtidos das leituras de microdureza, ao longo da espessura do material.

4.4.2 Grupo 02 (Fe - 25 wt.% Al): condições C05 a C08

A Figura 80 apresenta os resultados de microdureza Vickers na secção transversal do revestimento, para as condições C05 a C08, em relação à espessura.

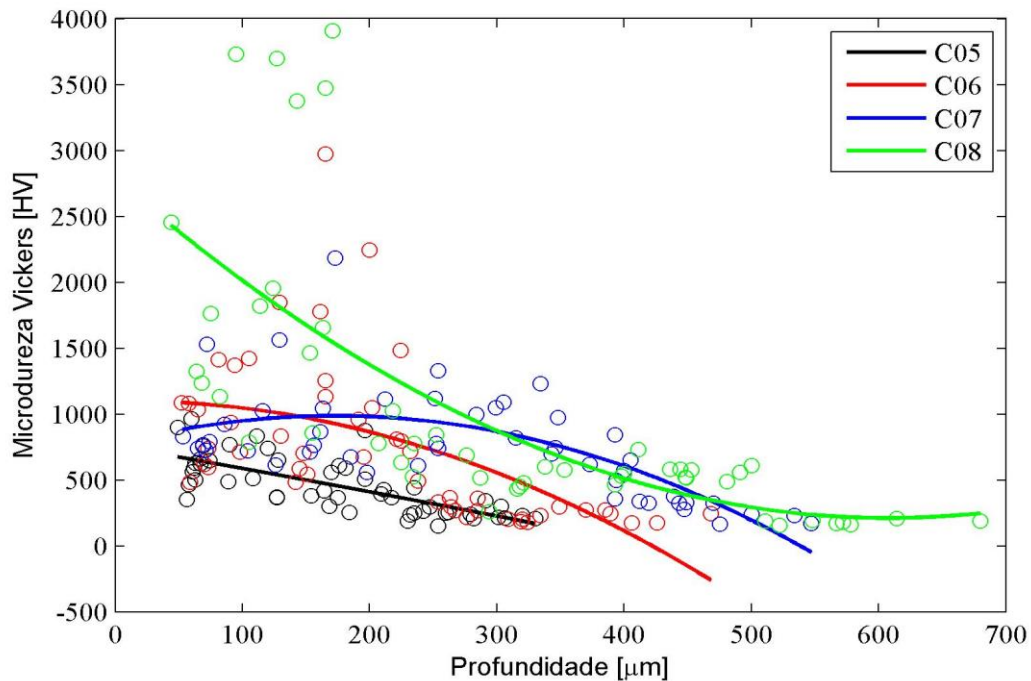


Figura 80: Microdureza Vickers, em relação à espessura do revestimento, para o Grupo 02 (C05 a C08)

Para o Grupo 02, pode-se notar que os valores de dureza são consideravelmente maiores do que os do Grupo 01, justificado pelo maior teor de alumínio na mistura, que possibilita maior capacidade de formação de óxidos. A condição C08 (Fe25Al-RN) apresentou os maiores valores de dureza, seguida por C07 (Fe25Al-N) e C06 (Fe25Al-R), que possuem valores similares e, por fim, C05 (Fe25Al). Esses maiores valores de dureza podem ter-se dado em virtude de a base de Ni acomodar melhor as partículas do revestimento, evitando a formação de porosidade.

Apesar de a condição C06 (Fe25Al-R) apresentar dureza próxima à superfície sutilmente maior do que C07 (Fe25Al-N), seu decaimento acaba sendo mais acentuado ao longo da espessura, o que pode indicar a formação de compostos mais duros na região mais próxima da superfície, consequência de uma refusão apenas superficial.

4.4.3 Grupo 03 (Fe - 30 wt.% Al): condições C09 a C12

A Figura 81 apresenta os resultados de microdureza Vickers na secção transversal do revestimento, para as condições C09 a C12, em relação à espessura.

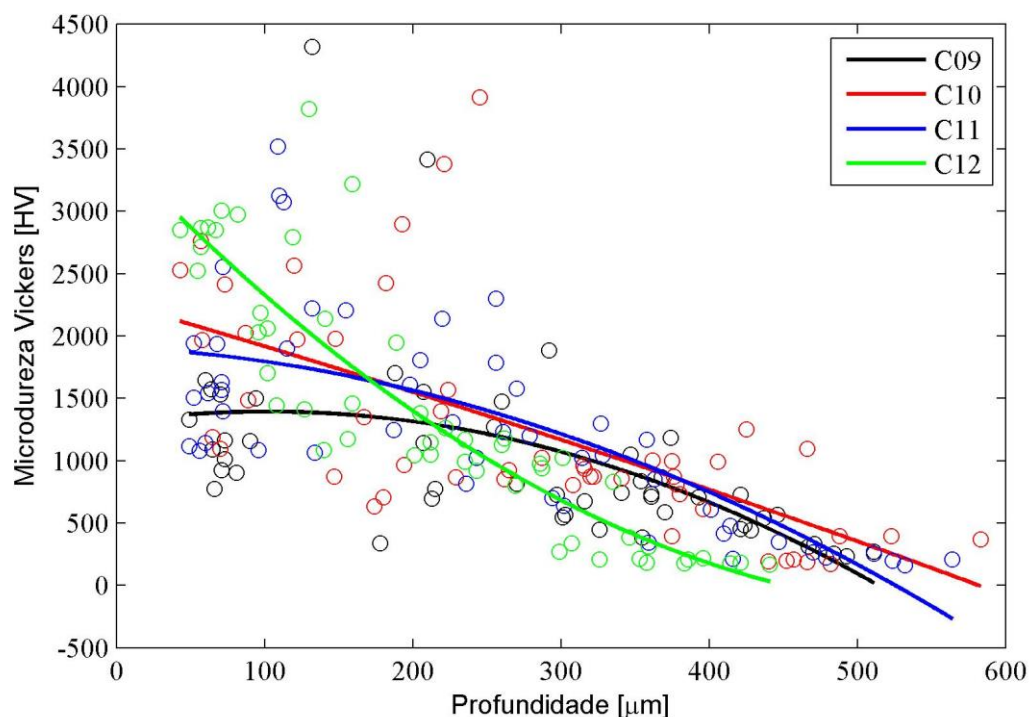


Figura 81: Microdureza Vickers, em relação à profundidade do revestimento, para o Grupo 03 (C09 a C12)

O Grupo 03 foi aquele que apresentou os maiores valores de dureza, em virtude do maior teor de alumínio (30 wt.%), o que facilita a formação de óxidos em virtude da alta reatividade de alumínio em ar, e em exposição a elevadas temperaturas. Tem-se que C12 (Fe30Al-RN) forneceu a dureza mais elevada, seguida por C11 (Fe30Al-N) e C10 (Fe30Al-R), com valores muito similares, e, por fim, C09 (Fe30Al). A refusão posterior auxilia na formação de óxidos, à medida que fornece calor ao revestimento, aumentando. Combinada com a aplicação da base de Ni, a refusão sempre forneceu os maiores resultados de dureza.

Os elevados valores apresentados nas condições do Grupo 03 mostram a grande heterogeneidade das fases presentes ao longo da espessura do revestimento, razão pela qual há pontos de altíssima dureza (óxidos) e pontos de dureza intermediária ou baixa (fases intermetálicas, interferência de poros). Vale lembrar que a utilização do ajuste quadrático apenas facilita a visualização, e a comparação entre as diferentes condições.

4.4.4 Processo 01 (sem refusão, sem base de Ni): condições C01, C05, C09

A Figura 82 apresenta os resultados de microdureza Vickers na secção transversal do revestimento, para as condições C01, C05 e C09, em relação à espessura.

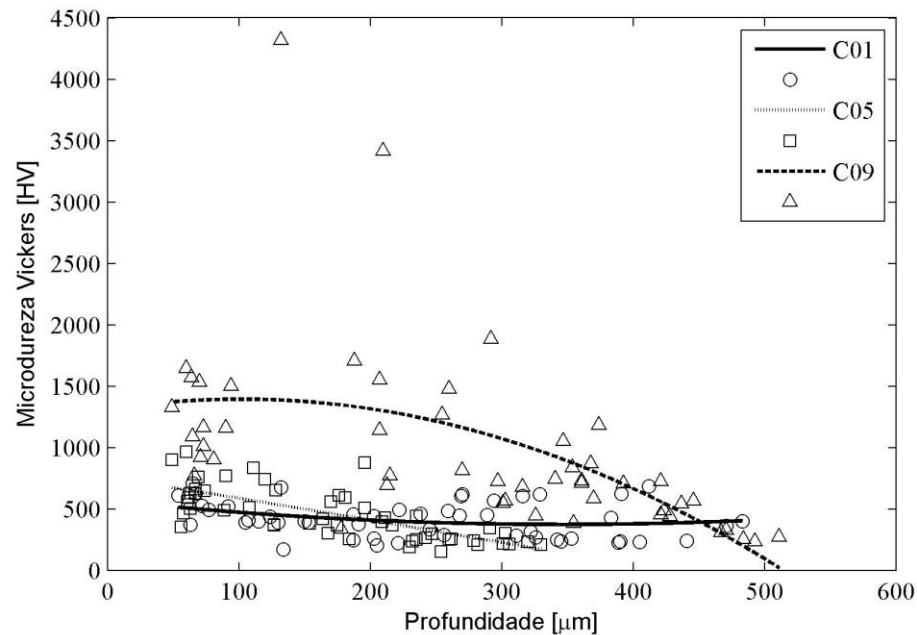


Figura 82: Microdureza Vickers, em relação à profundidade do revestimento, para as condições sem base de níquel e sem refusão (C01, C05, C09)

Pode-se notar que, mediante observação da Figura 82, o processo sem refusão posterior e sem aplicação da base de níquel promoveu os menores valores de dureza de cada grupo, ao longo da espessura do revestimento. Nota-se que, com um primeiro aumento do teor de alumínio (20 wt.% para 25 wt.%, de C01 para C05), os valores de dureza mantiveram-se praticamente os mesmos, com leve aumento para C05 (Fe25Al), próximo à superfície. Todavia, quando o teor de alumínio foi o maior (C09 – Fe30Al), houve um aumento brusco na microdureza Vickers (acima de 1000 HV), praticamente o dobro das condições anteriores. O maior teor de alumínio promove maior formação de óxidos, que resulta na dureza sensivelmente maior do que em relação às condições anteriores, nas quais a formação de intermetálicos (de menor dureza) foi mais presente, como pode ser notado pelos espectros de difração de raios X (Figuras 66 e 70).

4.4.5 Processo 02 (com refusão, sem base de Ni): condições C02, C06, C10

A Figura 83 apresenta os resultados de microdureza Vickers na secção transversal do revestimento, para as condições C02, C06 e C10, em relação à espessura.

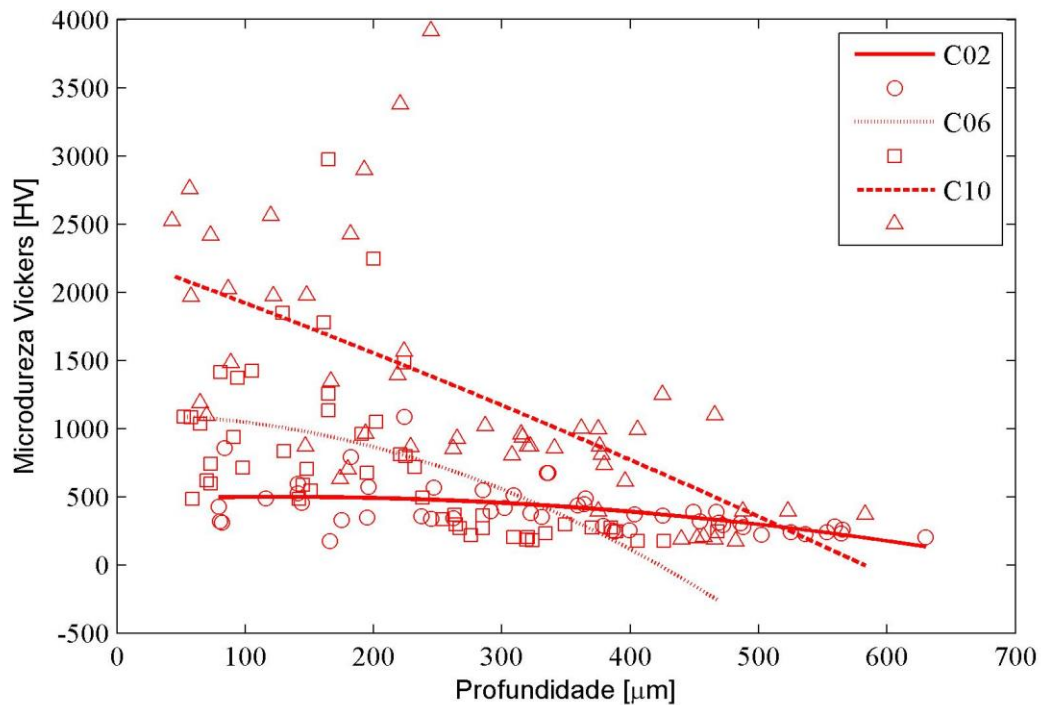


Figura 83: Microdureza Vickers, em relação à profundidade do revestimento, para as condições sem base de níquel e com refusão (C02, C06, C10)

Para o processo no qual houve a refusão posterior, mas sem a aplicação da base de níquel, pode-se constatar que houve progressivo aumento da formação de óxidos, devido ao próprio processo de refusão, que expõe o material do revestimento a elevadas temperaturas, por um determinado período de tempo. Isso ocorreu tanto quando o teor de alumínio foi aumentado de 20 wt% a 25 wt% (C02 a C06), quando houve o aumento de 25 wt% para 30 wt% (C06 a C10).

O ajuste feito principalmente para observar uma tendência no perfil de durezas acaba por não apresentar os valores reais da dureza de C10 (Fe30Al-R), que foram muito mais elevados do que os das outras condições, indicativos da grande formação de óxidos. Em razão de o revestimento conter maior teor de alumínio (e com isso maior teor de óxidos e porosidade), há maior chance de se obter uma medição cujo valor não represente a fase exata no local.

4.4.6 Processo 03 (sem refusão, com base de Ni): condições C03, C07, C11

A Figura 84 apresenta os resultados de microdureza Vickers na secção transversal do revestimento, para as condições de ensaio C03, C07 e C11, em relação à espessura.

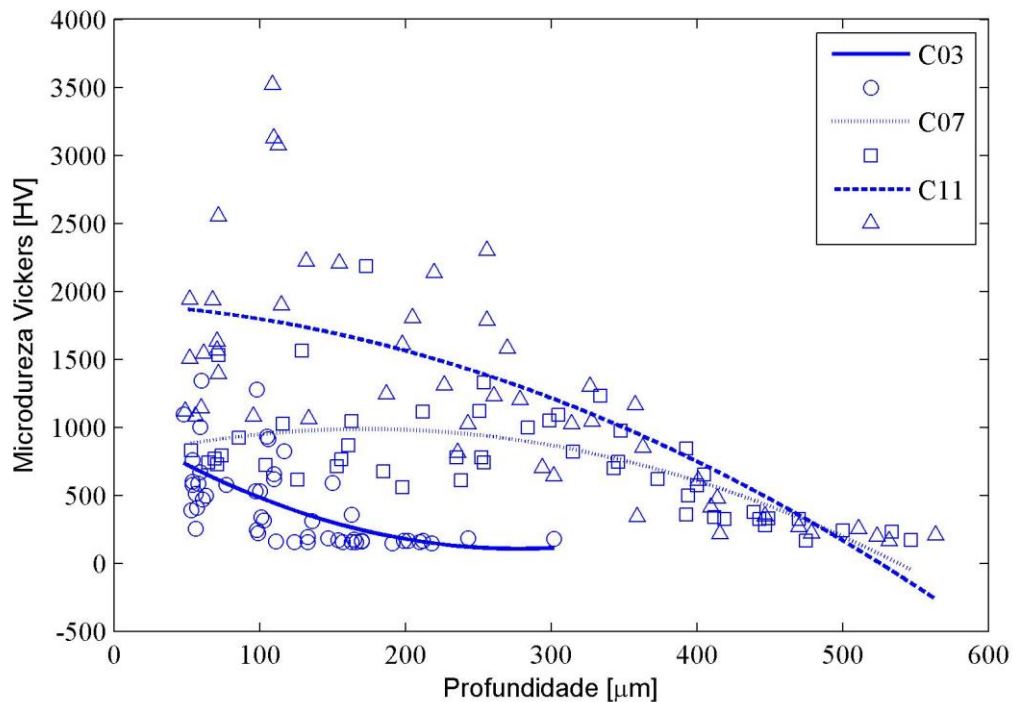


Figura 84: Microdureza Vickers, em relação à profundidade do revestimento, para as condições com base de níquel e sem refusão (C03, C07, C11)

Pode-se notar, a partir do gráfico acima, que o processo com base de níquel e sem refusão posterior também forneceu os maiores valores de dureza para o maior teor de alumínio (Fe - 30 wt. % Al), em que alguns pontos chegaram a uma altíssima dureza (3500 HV). Nota-se que, ao longo da espessura do revestimento, as condições C03 (Fe20Al-N) e C07 (Fe25Al-N) são sempre aquelas que apresentaram os menores gradientes de microdureza, com relação à espessura depositada, favorecendo sua adesão ao substrato. Já o nível de dureza de C11 (Fe30Al-N), próximo do dobro de C07 (Fe25Al-N) (Figura 84), naturalmente teria que apresentar considerável gradiente, refletindo negativamente nos valores de adesão.

Apesar da importância relativa do gradiente de dureza, e sua influência na adesão, deve-se levar em conta que a distribuição dos pontos de medida é representativa principalmente da heterogeneidade do revestimento, deletéria quando se fala de adesão e coesão entre fases. Todavia, esperou-se que, com a base de níquel, houvesse algum tipo de melhorias no que concerne a esses parâmetros.

4.4.7 Processo 04 (com refusão, com base de Ni): condições C04, C08, C12

A Figura 85 apresenta os resultados de microdureza Vickers na secção transversal do revestimento, para as condições C04, C08 e C12, em relação à espessura.

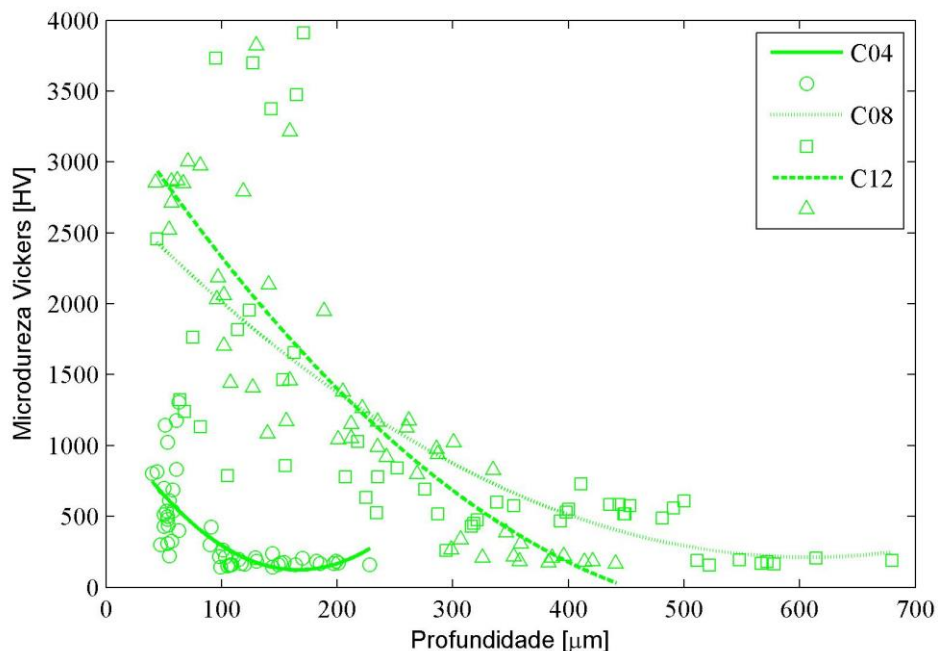


Figura 85: Microdureza Vickers, em relação à profundidade do revestimento, para as condições com base de níquel e com refusão (C01, C05, C09)

A Figura 85, que representa os resultados do perfil de microdureza Vickers para as condições nas quais houve a deposição da base de níquel, e que fizeram uso da refusão posterior, demonstra que essa condição foi a que permitiu aos revestimentos a obtenção dos maiores valores de dureza, para cada grupo (com base no teor de alumínio).

Para a condição C04 (Fe30Al-RN), pode-se notar que, apesar de a curva demonstrar uma tendência de valores próximos a 1000 HV na superfície, o gráfico revela pontos próximos 1300 HV. Como o revestimento é heterogêneo, conforme visto nas figuras anteriores, tem-se que fases distintas são produzidas, e pontos de elevada dureza podem acabar prejudicando a adesão.

Para as condições C08 (Fe25Al-RN) e C12 (Fe30Al-RN), observa-se certa similaridade nos valores de dureza. Todavia, C12 forneceu os maiores valores, devido à considerável oxidação proveniente da deposição, em virtude do alto teor de alumínio.

4.5 Adesão à tração

Na Tabela 6 são apresentadas as médias das seis leituras do ensaio de adesão, para cada condição.

Tabela 6: Resultados do teste de adesão à tração

TABELA DE RESULTADOS [MPa]						
Grupo	Processo	Condição	Símbolo	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	VARIAB. [%]
01	01	C01	Fe20Al	39,3	3,72	9,5
01	02	C02	Fe20Al-R	24	10,43	43,4
01	03	C03	Fe20Al-N	37	3,52	9,5
01	04	C04	Fe20Al-RN	21,3	5,75	27,0
02	01	C05	Fe25Al	17,3	6,53	37,7
02	02	C06	Fe25Al-R	31	11,08	35,7
02	03	C07	Fe25Al-N	16,7	4,68	28,0
02	04	C08	Fe25Al-RN	26,7	7,87	29,5
03	01	C09	Fe30Al	11,3	3,01	26,6
03	02	C10	Fe30Al-R	14	3,79	27,1
03	03	C11	Fe30Al-N	11,3	2,07	18,3
03	04	C12	Fe30Al-RN	31	6,03	19,9

Com base nos dados da tabela, o valor médio da adesão à tração foi plotado em um gráfico, apresentando o desvio-padrão de cada condição de aspersão. Esse gráfico está representado na Figura 86.

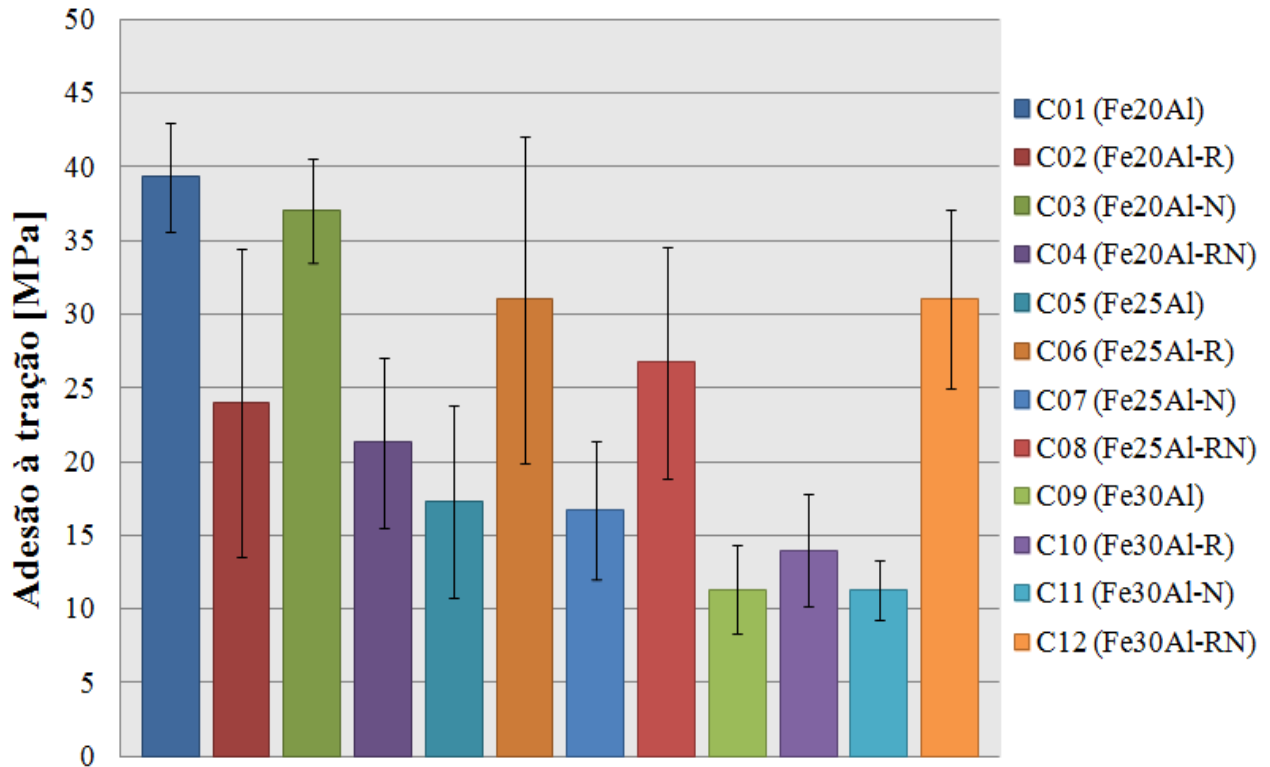


Figura 86: Valor médio e desvio-padrão da resistência de adesão à tração (MPa), para cada condição de ensaio

De uma maneira geral, observa-se na Figura 86 uma grande disparidade nos resultados das diversas condições de ensaio. A heterogeneidade do revestimento, formado pela mistura de pós elementares de Fe e Al, com ou sem a presença da base de Ni, contribui para essas discontinuidades entre as fases. Todavia, é possível traçar algumas observações de tendência, ao se observar as condições de ensaio por grupos (teor de alumínio), ou por processos de deposição (com ou sem refusão manual, com ou sem base de Ni).

4.5.1 Grupo 01 (Fe - 20 wt.% Al): condições C01 a C04

A Figura 87 apresenta os resultados dos ensaios de resistência à adesão à tração, para o Grupo 01 (Fe - 20 wt.% Al), representado pelas condições C01 a C04.

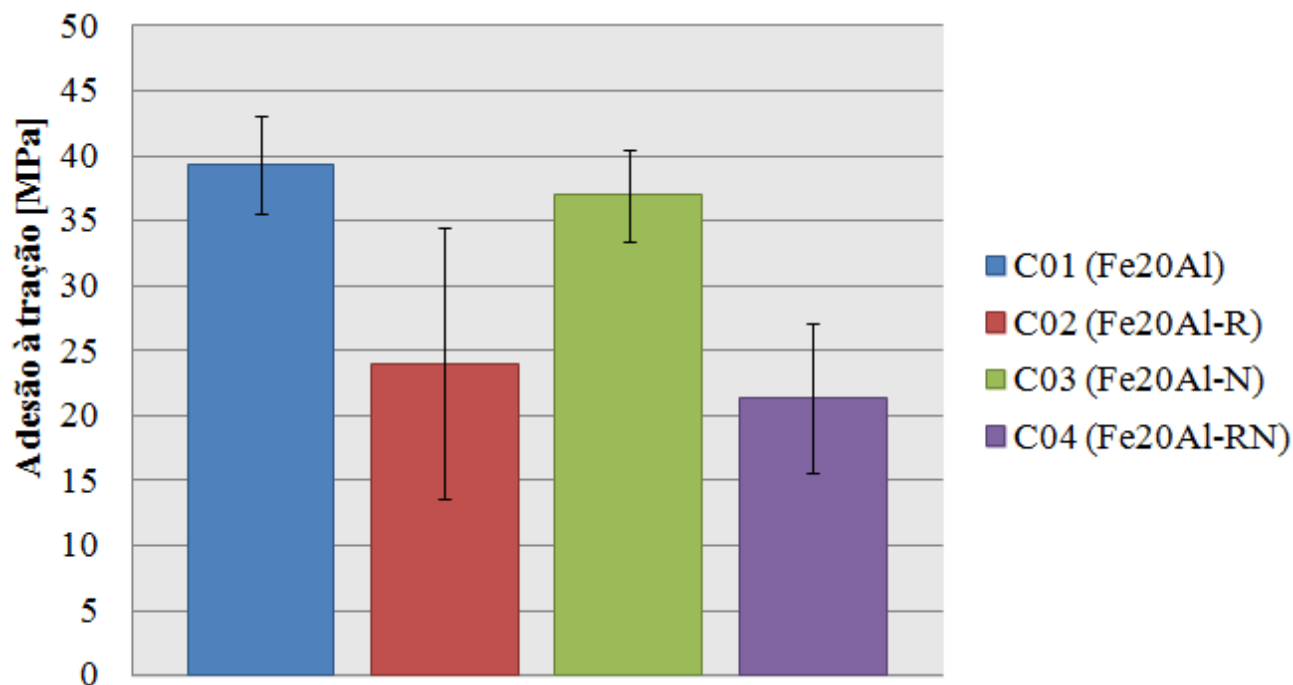


Figura 87: Valor médio e desvio-padrão da resistência de adesão à tração (MPa), para cada condição de ensaio do Grupo 01

Pode-se notar que, para as amostras do Grupo 01, os processos com refusão manual (C02 e C04) apresentaram os maiores valores de desvio padrão (Figura 87). Isso se deve à maior porosidade e oxidação das fases propiciadas por esse procedimento, que faz uso de uma entrada térmica elevada, sem deposição de pós do revestimento.

A presença da base de Níquel não teve papel relevante na melhoria de adesão dos revestimentos, já que os resultados para as condições C01 e C03 foram muito próximos. A deposição de um revestimento com baixo teor de alumínio (Fe – 20wt.% Al), em comparação com as condições dos demais experimentos, visto nos itens 4.5.2 e 4.5.3, favoreceu a formação de revestimentos satisfatoriamente aderentes no substrato.

4.5.2 Grupo 02 (Fe - 25 wt.% Al): condições C05 a C08

A Figura 88 apresenta os resultados dos ensaios de resistência à adesão à tração, para o Grupo 02 (Fe - 25 wt.% Al), representado pelas condições C05 a C08.

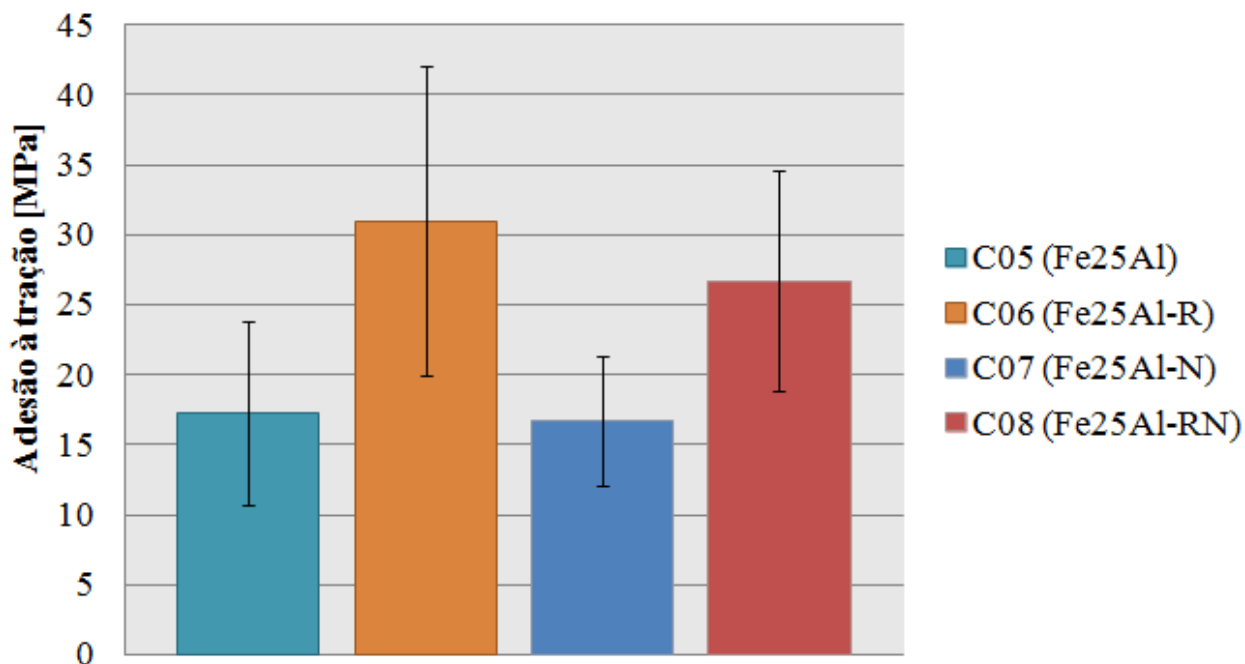


Figura 88: Valor médio e desvio-padrão da resistência de adesão à tração (MPa), para cada condição de ensaio do Grupo 02

Nota-se que, para as amostras do Grupo 02, o aumento do teor de alumínio (de 20 wt% para 25 wt%) promoveu uma queda significativa na adesão dos revestimentos, principalmente para aqueles que não sofreram refusão manual (C05 e C07). Já as condições nas quais a refusão foi feita (C06 e C08), não houve mudanças significativas da resistência à adesão, quando comparadas com C02 e C04 (Fe20Al-R e Fe20Al-RN, respectivamente) (Figura 88).

Pode-se observar também que o desvio-padrão dos valores de adesão, para as amostras que sofreram refusão posterior (C06 e C08) foram maiores para as condições desse grupo. Isso é devido ao fato de a refusão posterior, inicialmente intencionada para buscar a uniformização dos compostos no interior revestimento, também favorece a oxidação dos *splats*, e com isso, contribui para a heterogeneidade das fases.

4.5.3 Grupo 03 (Fe - 30 wt.% Al): condições C09 a C12

A Figura 89 apresenta os resultados dos ensaios de resistência à adesão à tração, para o Grupo 03 (Fe - 30 wt.% Al), representado pelas condições C09 a C12.

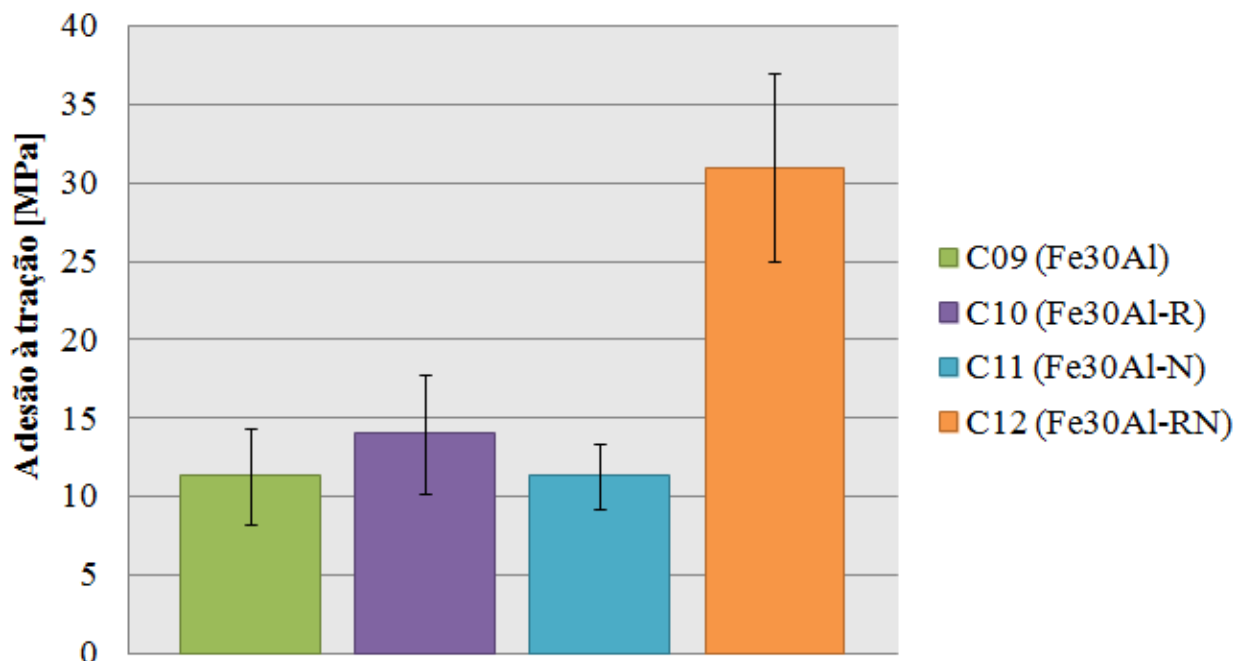


Figura 89: Valor médio e desvio-padrão da resistência de adesão à tração (MPa), para cada condição de ensaio do Grupo 03

Nota-se que, no Grupo 03, o aumento do teor de alumínio (de 25 wt% para 30 wt%) continuou a reduzir a resistência à adesão dos revestimentos, para as condições C09 (Fe30Al), C10 (Fe30Al-R) e C11 (Fe30Al-RN) (Figura 89). A condição C12 (Fe30Al-RN) é a única que apresenta valores comparáveis aos maiores resultados encontrados na Figura 86. O teor de alumínio mais elevado favorece a oxidação dos pós e dos *splats*, e faz com que haja maior fragilidade do revestimento, prejudicando a coesão entre as fases e a aderência ao substrato.

Tem-se que os efeitos da refusão posterior e da base de níquel, isoladamente, não promovem grande alteração nos resultados, quando se trata da resistência à adesão por tração do revestimento. Todavia, o efeito combinado desses dois procedimentos provoca uma melhoria na aderência, para a mistura Fe – 30 wt% Al. Isso é devido ao fato de a base de Ni acomodar melhor

o revestimento depositado, e a refusão ter propiciado um revestimento mais homogêneo, com melhor coesão entre as fases, além da adesão com a base.

4.5.4 Processo 01 (sem refusão, sem base de Ni): condições C01, C05 e C09

A Figura 90 apresenta os resultados dos ensaios de resistência à adesão à tração, para o Processo 01 (sem refusão, sem base de Ni), representado pelas condições C01, C05 e C09.

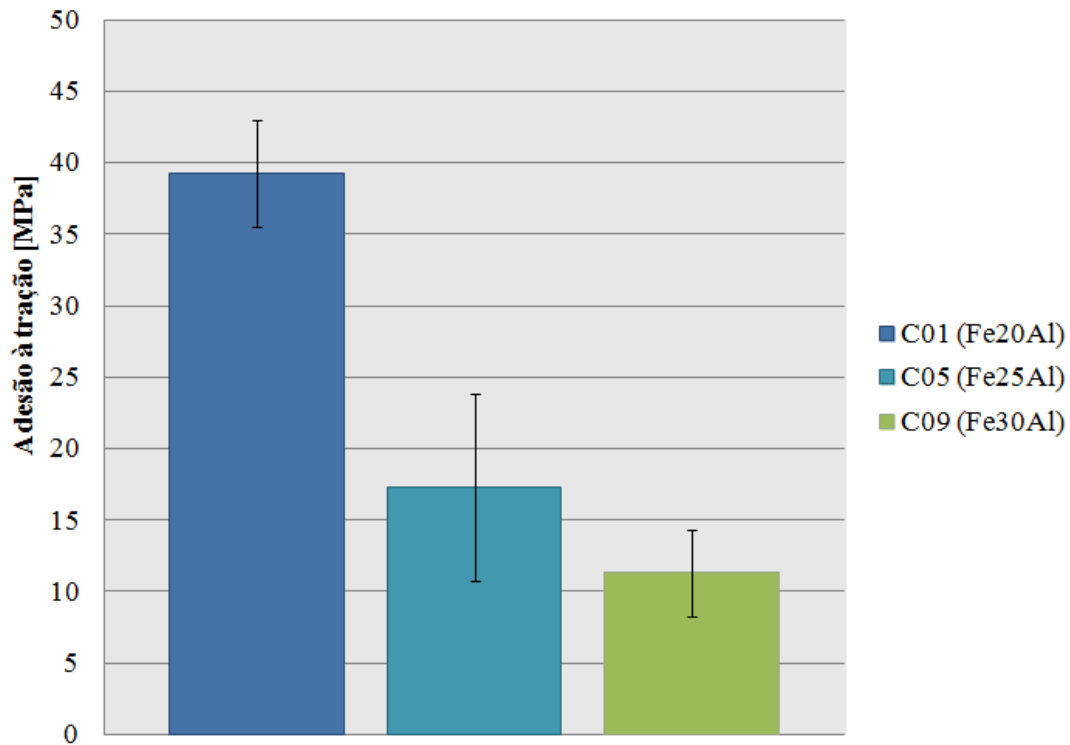


Figura 90: Valor médio e desvio-padrão da resistência de adesão à tração (MPa), para cada condição de ensaio do Processo 01

Para as amostras do Processo 01 (sem refusão, sem base de Ni), pode-se notar a presença da tendência natural do processo, com o aumento de teor de alumínio, em virtude da maior oxidação e dureza dos componentes formados (Figura 90). Da condição C01 (Fe20Al), na qual houve uma resistência de adesão de 39,3 MPa, ao utilizar-se uma porcentagem mais elevada de alumínio (Fe25Al) houve um decréscimo acentuado para 17,3 MPa (condição C05). Já para C09 (Fe30Al), a resistência foi de apenas 11,3 MPa, e os valores de desvio-padrão acabaram por não revelar muita variação de C01 para C05, e de C05 para C09.

O comportamento decrescente era esperado, já que a única variável que diferencia uma condição da outra é a porcentagem de alumínio na mistura. Conforme o seu aumento, há maior

tendência de formação de compostos óxidos, de elevada dureza, que acabam por fragilizar o revestimento, prejudicando tanto a coesão entre as fases, como a aderência ao substrato.

4.5.5 Processo 02 (com refusão, sem base de Ni): condições C02, C06, C10

A Figura 91 apresenta os resultados dos ensaios de resistência à adesão à tração, para o Processo 02 (com refusão, sem base de Ni), representado pelas condições C02, C06 e C10.

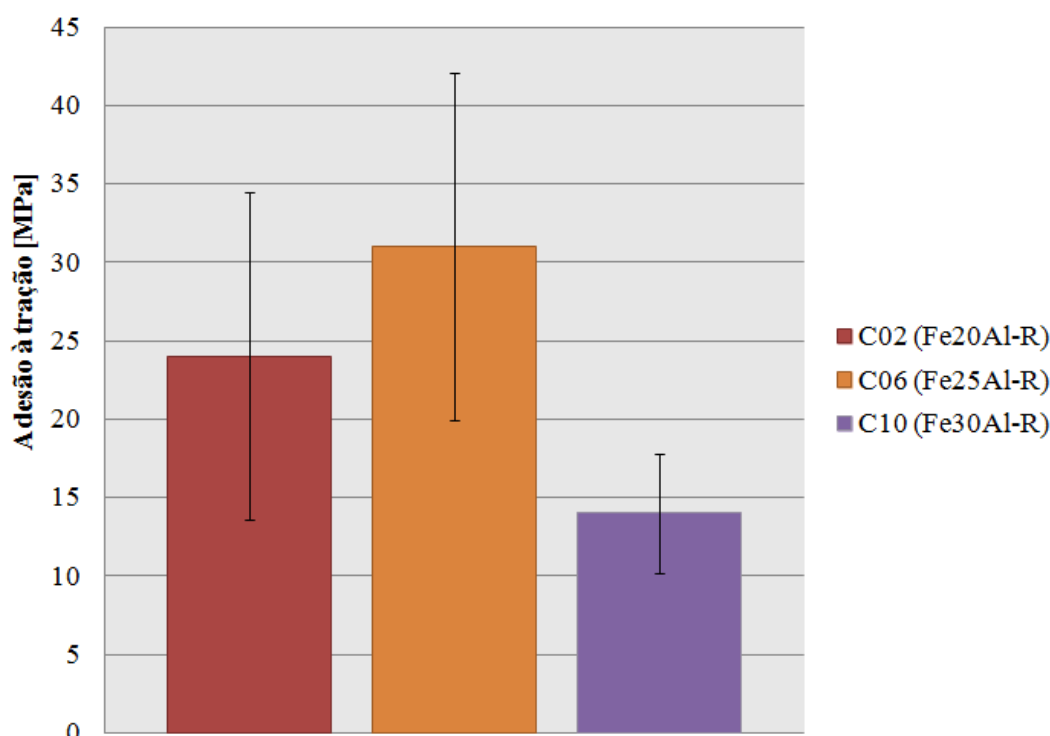


Figura 91: Valor médio e desvio-padrão da resistência de adesão à tração (MPa), para cada condição de ensaio do Processo 02

Para as amostras do Processo 02 (com refusão, sem base de Ni), pode-se notar que a tendência com o aumento do alumínio é a redução da resistência à adesão apenas para a condição C10 (Fe30Al-R), já que os desvios-padrão de C02 e C06 (Fe20Al-R e Fe25Al-R, respectivamente) levam a inferir que não há diferença significativa nos resultados (Figura 91).

O processo de refusão a chama, da mesma forma que a deposição do revestimento, foi manual, e por isso mesmo dependente do operador. Dessa forma, a heterogeneidade do revestimento ao longo do comprimento da amostra é uma característica intrínseca dos ensaios. Além disso, a refusão manual pode não haver fundido toda a camada depositada, de maneira

uniforme, prejudicando a coesão entre as partículas de seu interior, e reduzindo o valor da resistência à tração. Essas instabilidades prejudicam o desempenho do processo, como pode ser visto pelos resultados de adesão à tração (Figura 86).

A redução no valor de adesão, para C10, em comparação com as outras amostras do Processo 03, indica que a grande formação de óxidos, resultante do maior teor de alumínio do revestimento, prejudicou a coesão entre as fases, e mesmo a aderência do revestimento no substrato, já que foram encontrados grandes valores de dureza, ao longo da espessura (Figura 84).

4.5.6 Processo 03 (sem refusão, com base de Ni): condições C03, C07, C11

A Figura 92 apresenta os resultados dos ensaios de resistência à adesão à tração, para o Processo 03 (sem refusão, com base de Ni), representado pelas condições C03, C07 e C11.

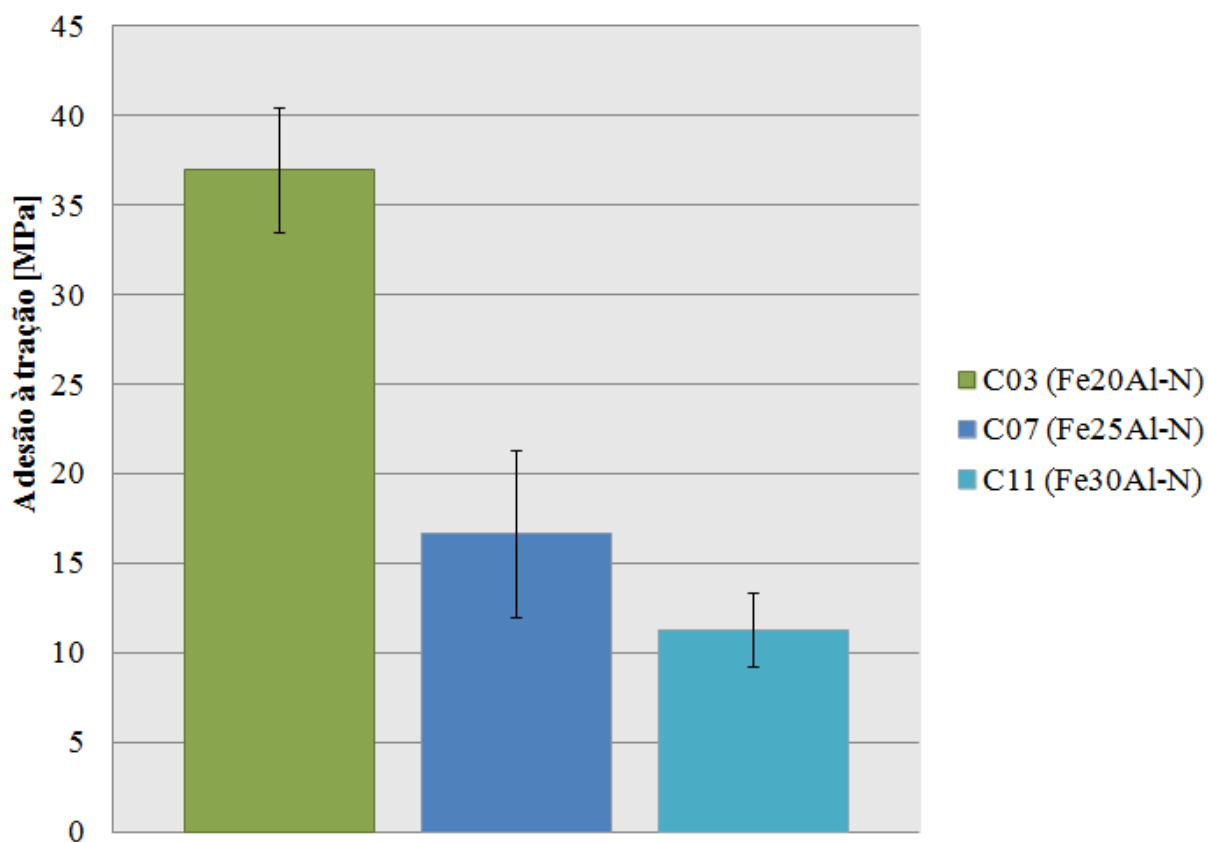


Figura 92: Valor médio e desvio-padrão da resistência de adesão à tração (MPa), para cada condição de ensaio do Processo 03

Para as amostras do Processo 03 (sem refusão, com base de Ni), pode-se notar que a tendência com o aumento do teor de alumínio é a redução drástica da resistência à adesão, passando de valores como 37 MPa, na condição C03 (Fe20Al-N) para 16,7 MPa, na condição C07 (Fe25Al-N), e mesmo 11,6 MPa, na condição C11 (Fe30Al-N) (Figura 92). Isso se deve à maior oxidação do alumínio, o que torna o revestimento mais frágil, e prejudica a coesão entre as fases.

O efeito da base de níquel na melhoria da adesão não consegue superar a crescente fragilização oriunda do acréscimo de alumínio, que tende a se oxidar, fazendo com que haja uma diminuição da coesão do revestimento, prejudicando também sua aderência no substrato.

4.5.7 Processo 04 (com refusão, com base de Ni): condições C04, C08, C12

A Figura 93 apresenta os resultados dos ensaios de resistência à adesão à tração, para o Processo 04 (com refusão, com base de Ni), representado pelas condições C04, C08 e C12.

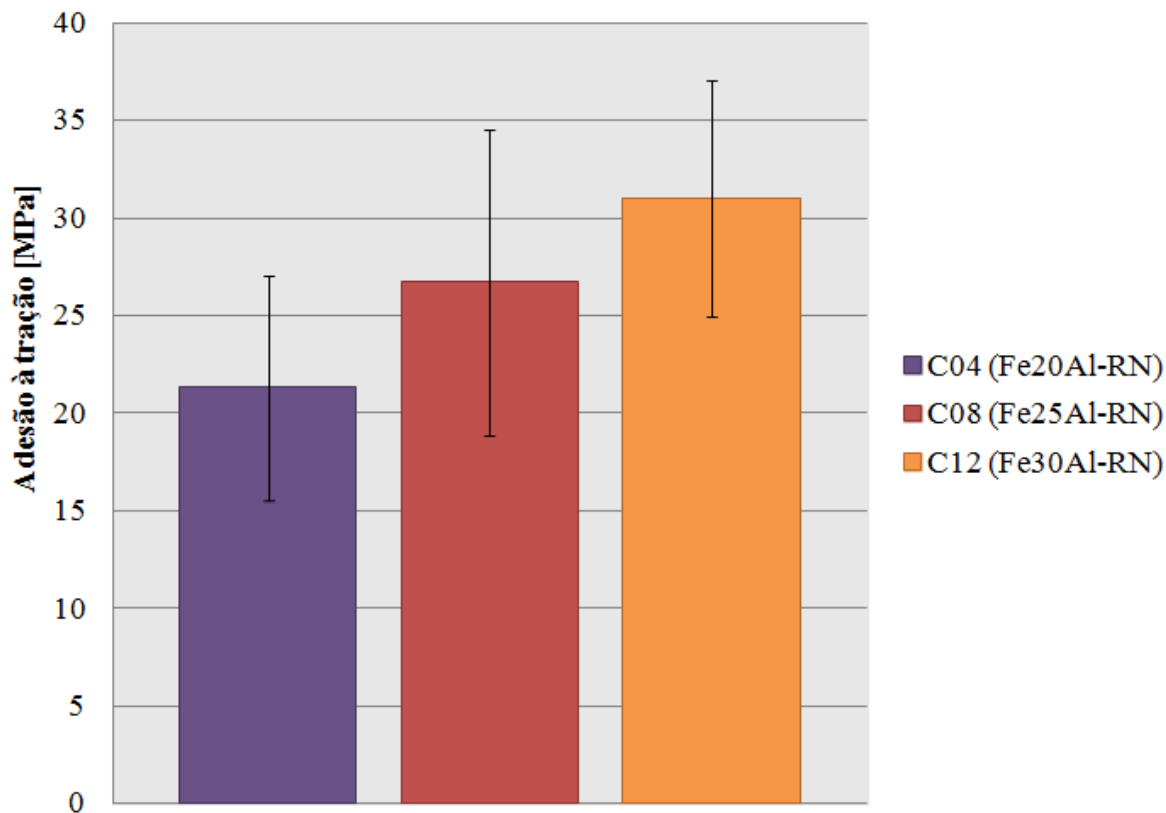


Figura 93: Valor médio e desvio-padrão da resistência de adesão à tração (MPa), para cada condição de ensaio do Processo 04

Em relação ao Processo 04 (com base de níquel, com refusão manual), pode-se observar que, enquanto para os outros processos há uma tendência de decréscimo, com o aumento do teor de alumínio, na resistência à adesão, ocorre o contrário com a utilização de refusão posterior e da camada base de níquel, presente nas condições C04 (Fe20Al-RN), C08 (Fe25Al-RN) e C12 (Fe30Al-RN) (Figura 93). Mesmo com o elevado desvio-padrão apresentado na figura, o processo combinado de refusão manual posterior com aplicação prévia de base de níquel favorece a formação de revestimentos com fases de elevada dureza, para maiores teores de alumínio, além da maior compatibilização da base com o revestimento, ou do revestimento por si só, melhorando a coesão entre as fases, ou a adesão entre a fase e o substrato.

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho objetivou o estudo da formação de revestimentos de Fe-Al depositados por aspersão térmica a chama (*flame spray*), por meio de uma mistura de pós elementares de ferro e alumínio, em três proporções diferentes (Fe - 20 wt.% Al, Fe - 25 wt.% Al e Fe - 30 wt.% Al), com ou sem refusão posterior, e com ou sem base de níquel.

Apesar de ter havido grande oxidação dos pós elementares, o que seria esperado já que o tamanho das partículas é bastante pequeno (até 45 μm), foi possível obter a síntese dos compostos intermetálicos FeAl_2 , FeAl e FeAl_3 , nas diversas condições testadas. A síntese pode ter ocorrido durante o voo na chama, durante a deposição, ou pela refusão posterior, que também favorece a oxidação dos elementos principais.

Houve grande variação em termos de homogeneidade e espessura, para cada condição estudada, em virtude de a deposição ter sido manual. A base de níquel, contudo, auxiliou a obtenção de revestimentos mais aderentes, para baixos teores de alumínio.

Para maiores teores de alumínio, os revestimentos formados foram sempre mais duros e porosos, resultantes oxidação do alumínio e do ferro. A refusão posterior potencializou a oxidação dos compostos, aumentando com isso a porosidade. Isso resultou em maior fragilidade do revestimento, nos testes de adesão, para as condições que não receberam a base de Níquel. Quando combinada com a refusão posterior, contudo, propiciou os maiores valores de dureza (C04, C08 e C12).

Além dos elevados valores de dureza, as condições aspergidas com base de Ni e refusão posterior tornaram-se progressivamente mais aderentes com o aumento do teor de alumínio. A adesão poderia também ser aumentada com otimização dos parâmetros do processo, fazendo com que haja maior energia cinética das partículas, e melhor ancoramento mecânico dos splats da deposição.

O objetivo do presente trabalho foi atingido, que foi a formação *in-situ* de revestimentos de Fe-Al depositados por aspersão térmica a chama (*flame spray*). Todavia, houve grande oxidação dos pós-elementares, principalmente devido à elevada temperatura e ao pequeno tamanho das partículas, bem como a formação de revestimentos heterogêneos em termos de fase.

Os melhores revestimentos obtidos no estudo foram o C01 (Fe₂₀Al), que apresentou o maior valor de adesão, com uma baixa dureza superficial e o C12 (Fe₃₀Al-RN), que apresentou a combinação de uma dureza elevada com valores satisfatórios de adesão, próximos aos de C01. Ambos propiciaram a formação dos intermetálicos Fe-Al, em suas diversas fases.

Melhorias podem ser obtidas com a otimização do tamanho das partículas, e dos parâmetros de processamento, a fim de se obter um revestimento de elevado desempenho e baixo custo. Contudo, deixa-se isso como sugestão para trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS

AHMADIAN M, WEXLER D, CHANDRA T, CALKA A. Abrasive wear of WC-FeAl-B and WC-Ni₃Al-B composites. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 23, n. 3, p. 155-159, 2005.

ASM INTERNATIONAL. **Handbook of Thermal Spray Technology**. Ohio: J.R. Davis - ASM International, 2004.

BIANCHI E C, SILVA E J, VARGAS V L, MAGAGNIN T C, MONICI R D, VICARI FILHO O, AGUIAR P R. The Grinding Wheel Performance in the Transverse Cylindrical Grinding of an Eutectic Alloy. **Materials Research** (São Carlos), v. 5, n. 4, p. 433-438, 2002.

BLACKFORD JR, BUCKLEY RA, JONES H, SELLARS CM, MCCARTNEY DG, HORLOCK AJ. Spray deposition of an iron aluminide. **Journal of Materials Science**, v. 33, n. 17, p. 4417-4421, 1998.

CALIXTO A. **Desenvolvimento “in situ” de intermetálicos Fe-Al em superfícies de aço carbono através da aplicação por aspersão térmica de pós de ferro e alumínio misturados**. 2010. 100 p. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná, 2010.

CINCA N, DOSTA S, GUILMANY, JM. Nanoscale characterization of FeAl-HVOF coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 4, 967-973, 2010.

_____. GUILMANY, JM, Thermal spraying of transition metal aluminides: An overview. **Intermetallics**, v. 24, p. 60-72, 2012.

CORDIER-ROBERT C, GROSDIDIER T, JI G, FOCT J. Mössbauer and X-ray diffraction characterization of Fe₆₀Al₄₀ coatings prepared by thermal spraying. **Hyperfine Interactions**, v. 168, n. 1-3, p. 951-957, 2006.

CRANE, CA, COLLINS ES, PANTOYA BL. Nanoscale investigation of surfaces exposed to a thermite spray. **Applied Thermal Engineering**, v. 31, n. 6-7, p. 1286-1292, 2011.

DOLTSINIS LS, HARDING J, MARCHESE M. Modeling the production and performance analysis of plasma-sprayed ceramic thermal barrier coatings. **Archives of Computational Methods in Engineering**, v. 5, n. 2, p. 59-166, 1998.

FUKUMOTO M, NISHIOKA E, MATSUBARA T. Effect of interface wetting on flattening of freely fallen metal droplet onto flat substrate surface. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 11, n. 1, p. 69-74, 2002.

GROMOV A, VERESHCHAGIN V. Study of aluminum nitride formation by superfine aluminum powder combustion in air. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 9, p. 2879-2884, 2004.

GROSDIDIER T, JI G, BOZZOLO N. Hardness, thermal stability and yttrium distribution in nanostructured deposits obtained by thermal spraying from milled-Y₂O₃ reinforced – or atomized FeAl powders. **Intermetallics**, v. 14, n. 7, p. 715-721, 2006.

GUILEMANY J, CINCA N, CASAS LL, MOLINS E. Ordering and disordering processes in MA and MM intermetallic iron aluminide powders. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 8, p. 2152-2161, 2009.

_____. DOSTA S, LIMA CRC. High temperature corrosion of Fe-40Al coatings. **Intermetallics**, v. 15, n. 10, p. 1384-1394, 2007.

_____. FERNÁNDEZ J, SAMPATH S. Erosion, abrasive and friction wear behaviour of iron aluminide coatings sprayed by HVOF. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 17, n. 5-6, p. 762-773, 2008.

_____. LIMA, C.R.C.; CINCA, N.; MIGUEL, J.R. Studies of Fe-40Al coatings obtained by high velocity oxy-fuel. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 5, p. 2072-2079, 2006.

JI G, GROSDIDIER T, LIAO HL, MORNIROLI J, CODDET C. Spray forming thick nanostructured and microstructured FeAl deposits. **Intermetallics**, v. 13, n. 6, p. 596-607, 2005.

_____. MORNIROLI J. Microstructure of a high-velocity oxy-fuel thermal-sprayed nanostructured coating obtained from milled powder. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 38, n. 10, p. 2455-2463, 2007.

INGHAM JR HS. Bonding of flame sprayed Ni-Al. **Journal of Vacuum Science and Technology**, v. 12, n. 4, p. 773-776, 1975.

KATTNER, U. R.; BURTON, B. P. Binary alloy phase diagrams. In: **ASM HANDBOOK: Alloy Phase Diagrams**. Ohio, ASM International, v.3, 1992.

KITAHARA S, HASUI A. A study of bonding mechanism of sprayed coatings. **Journal of Vacuum Science and Technology**, v. 11, n. 4, p. 747-753, 1974.

LI, Z, GAO, W. High Temperature Corrosion of Intermetallics in: **Intermetallics Research Progress** Yakov N. BERDOVSKY EDITOR, **Nova Science Publishers, Inc.** New York p. 1-64, 2008

LIMA CC, TREVISAN R. In: **Aspersão Térmica: fundamentos e aplicações**. São Paulo: Artliber, 2002.

LIU, CT, STIEGLER, J.O. Ordered Intermetallics. In: ASM INTERNATIONAL, **ASM Metals Handbook** Volume 2 - Properties and Selection Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials, 1992

LUER K, DU PONT J, MARDER A. High temperature sulphidation of Fe₃Al and NiCr thermal spray coatings at 600 °C. **Corrosion 1999** (CONGRESSO), [paper number 298], 1999.

MCPHERSON R, CHEANG P. Microstructural analysis of Ni-Al plasma sprayed coatings. **Proceedings of the 12th International Thermal Spray Conference**, The Welding Institute, Cambridge, UK, Paper 17, 1989.

MOSBAH AY, WEXLER D, CALKA A. Abrasive wear of WC-FeAl composites. **Wear**, v. 258, n. 9, p. 1337-1341, 2005.

PAWLOWSKI, L. Materials Used for Spraying, in **The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings**, Second Edition, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK. (2008).

PERSHIN V, LUFITHA S, CHANDRA S, MOSTAGHIMI J. Effect of substrate temperature on adhesion strength of plasma-sprayed nickel coatings. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 12, p. 370-376, 2003.

SENDEROWSKI C, BOJAR Z. Influence of detonation gun spraying conditions on the quality of Fe-Al intermetallic protective coatings in the presence of NiAl and NiCr interlayers. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 18, n. 3, p. 435-447, 2009.

_____. Gas detonation spray forming of Fe-Al coatings in the presence of interlayer. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 15, p. 3538-3548, 2008.

SAUTHOFF, G. **Intermetallics**. Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1995.

SAMPATH S, HERMAN H, RANGASWAMY S. Ni-Al re-evaluated. In: **Thermal Spray: Advances in Coating Technology**. HOUCK DL (Ed.), ASM International, Materials Park, OH, USA, p. 47-53, 1987.

STEFFENS HD, WIELAGE B, DROZAK J. Interface phenomena and bonding mechanism of thermally sprayed metal and ceramic composites. **Surface and Coatings Technology**, v. 45, n. 1-3, p. 299-308, 1991.

STOLOFF, N.S. Iron aluminides: present status and future prospects. **Materials Science and Engineering: A**, v. 258, n. 1-2, p. 1-14, 1998.

TOMASZEK R, PAWLOWSKI L, GENGEMBRE L, LAUREYNS J, ZNAMIROWSKI Z, ZDANOWSKI J. Microstructural characterization of plasma sprayed TiO₂ functional coating with gradient of crystal grain size. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 1-2, p. 45-56, 2005.

TOTEMEIER T, WRIGHT R, SWANK WD. Mechanical and physical properties of high-velocity oxy-fuel-sprayed iron aluminide coatings. **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 34A, p. 2223-2231.

TOTEMEIER TC, WRIGHT RN, SWANK WD. FeAl and Mo-Si-B intermetallic coatings prepared by thermal spraying. **Intermetallics**, v. 12, n. 12, p.1335-1344, 2004.

_____. Microstructure and stresses in HVOF sprayed iron aluminide coatings. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 11, n. 3, p. 400-408, 2002.

VEDULA, K. FeAl and Fe₃Al. in: J. H. Westbrook R. L Fleischer **Intermetallic Compounds – Structural applications of intermetallic compounds**. [...]: John Wiley & Sons Ltd, v.3, 2000.

WANG H-T, LI C-J, YANG G-J, LI C-X. Cold spraying of Fe/Al powder mixture: coating characteristics and influence of heat treatment on the phase structure (Parte 1). **Applied Surface Science**, v. 255, n. 5, p. 2538-2544, 2008.

_____. Effect of heat treatment on the microstructure and property of cold-sprayed nanostructured FeAl/Al₂O₃ intermetallic composite coating. **Vacuum**, v. 83, n. 1, p. 146-152, 2009.

WANG Y, YAN M. The effect of CeO₂ on the erosion and abrasive wear of thermal sprayed FeAl intermetallic alloy coatings. **Wear**, v. 261, n. 11-12, p. 1201-1207, 2006.

XIANG J, ZHU X, CHEN G, DUAN Z, LAN Y, LIU Y. Oxidation behaviour of Fe₄₀Al-xWC composite coatings obtained by high-velocity oxygen spray. **Transactions of Nonferrous Metals Society in China**, v. 19, n. 6, p. 1545-1550, 2009.

XIAO C, CHEN W. Sulfidation resistance of CeO₂-modified HVOF sprayed FeAl coatings at 700 °C. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 6, p. 3625-3632, 2006.

XU B, ZHU Z, MA S, ZHANG W, LIU W. Sliding wear behavior of Fe-Al and Fe-Al/WC coatings prepared by high velocity arc spraying. **Wear**, v. 257, n. 11, p. 1089-1095, 2004.

YANG K, FUKUMOTO M, YASUI T, YAMADA M. Role of substrate temperature on microstructure formation in plasma-sprayed splats. **Surface and Coatings Technology**, v. 14, n. 15, p. 138-143, 2013.

YIN Y, ZHANG J, LI J, CHEN Y. Mechanical properties of Fe₃Al/Al₂O₃ composite graded coatings. **Applied Surface Science**, v. 221, n. 1-4, p. 384-391, 2004.

ZAAT JH. A quarter of century of plasma spraying. **Annual Review of Materials Science**, v. 13, p. 9-42, 1983.

ZHANG J, YIN Y, LI J, ZHANG H. Fabrication and properties of Fe₃Al-Al₂O₃ graded coatings. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 134, n. 2, p. 206-209, 2003.

_____. LI DY. Effects of yttrium on corrosive erosion and dry sand erosion of FeAlCr(Y) diffusion coatings on 1030 steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 277, n. 1-2, p. 18-24, 2000.

ZHU D, MILLER RA. Investigation of thermal high cycle and low cycle fatigue mechanisms of thick thermal barrier coatings. **Materials Science and Engineering: A**, v. 245, n. 2, p. 212-223, 1998.