

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CRISTIANO BRUNETTI

**INTERMETÁLICOS NiAl PROCESSADOS IN-SITU POR PLASMA ARCO
TRANSFERIDO: EFEITO DA DILUIÇÃO NAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS E NO COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO**

CURITIBA

2012

CRISTIANO BRUNETTI

**INTERMETÁLICOS NiAl PROCESSADOS IN-SITU POR PLASMA ARCO
TRANSFERIDO: EFEITO DA DILUIÇÃO NAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS E NO COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Mecânica do Curso de Doutorado em Engenharia mecânica da Universidade Federal do Paraná, na área de concentração Manufatura.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Sofia Clímaco Monteiro D'Oliveira
Co-orientador: Prof. Dr. Giuseppe Pintaúde

CURITIBA

2012

Brunetti, Cristiano

Intermetálicos NiAl processados *in-situ* por plasma arco transferido: efeito da diluição nas propriedades mecânicas e no comportamento tribológico

/ Cristiano Brunetti. – Curitiba, 2012.

105 f. : il.; graf., tab.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Orientadora: Ana Sofia C. Monteiro D'Oliveira

Coorientador: Giuseppe Pintaúde

1. Níquel - Compostos intermetálicos. 2. Compostos de níquel. I. D'Oliveira, Ana Sofia C. Monteiro. II. Pintaúde, Giuseppe. III. Título.

CDD 669.7332

TERMO DE APROVAÇÃO

CRISTIANO BRUNETTI

INTERMETÁLICOS NIAL PROCESSADOS IN-SITU POR PLASMA ARCO
TRANSFERIDO: EFEITO DA DILUIÇÃO NAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS E NO COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO

Tese aprovada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutor em Engenharia Mecânica, área de concentração Manufatura, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Amilton Sinatora
Universidade de São Paulo
Examinador externo

Prof. Dr. Ricardo Diego Torres
Pontifícia Universidade Católica do Paraná
Examinador externo

Prof. Dr. Sergio Luis Henke
Universidade Federal do Paraná
Examinador interno

Prof. Dr. Ramón Sigefredo Cortés Paredes
Universidade Federal do Paraná
Examinador externo

Prof^a. Dr^a. Ana Sofia Clímaco Monteiro D'Oliveira
Universidade Federal do Paraná
Presidente

Curitiba, 30 de outubro de 2012.

*Dedico este trabalho a todos os meus familiares que,
incondicionalmente, me apoiaram e estiveram sempre ao
meu lado.*

AGRADECIMENTOS

À professora Ana Sofia pela orientação, pela paciência, pela confiança e por toda a compreensão devotada às dificuldades pertinentes à tese ou não;

Ao meu mentor, professor e amigo Giuseppe Pintaúde, pela presença incomensurável em todos os aspectos do trabalho;

Ao professor Irineu Mazzaro pelas discussões e sugestões sempre valiosas;

Ao Marcio B. Tenório, sinônimo de competência e dedicação devotadas à secretaria do PGMEC, por ter sido o facilitador e mediador nas tantas rotinas burocráticas;

Sou eternamente grato a minha amiga Alba Turin, que apesar da rotina turbulenta e atarefada, gentilmente cedeu seu tempo na obtenção de parte das imagens e análises químicas apresentadas neste trabalho;

Aos meus amigos Sidnei Schmitz, Rafael Senk, Algacyr Breda, Tais Ital e Fabio Avante, por terem aberto as portas da Renault do Brasil sempre que eu precisei;

Aos professores e amigos da UTFPR, Paulo Borges, Carlos Henrique, Eduardo, Júlio Klein e Marcio Mafra, pela colaboração e permissão para utilização da estrutura laboratorial;

Ao Diogo, ao Felipe, ao Luca e à Maryelem por toda responsabilidade e seriedade na condução dos trabalhos;

Aos companheiros de laboratório Edson, Rafaela, Giovana, Daniel (*in memoriam*), Wesley, José, Cristiano, Adriano e a todos os demais que, não menos importantes, eventualmente não figuram aqui, por terem me suportado esse tempo todo;

Ao Fabiano por compartilhar as angústias, as dúvidas e pelas discussões nos diversos sábados e domingos iluminados pelo sol e pela tocha do plasma;

Aos meus amigos Euclides e Mário Vitor, que, apesar da distância, sempre estiveram perto;

Aos meus amigos do IFPR, especialmente ao Ricardo e ao Siedro por terem absorvido parte de minhas preocupações quando necessitei e por terem muito colaborado;

À ALCOA S/A pela doação do pó de alumínio utilizado neste trabalho.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) – UFPR pela realização da espectroscopia Raman;

À Geiza e ao Bruno, pela compreensão nos momentos que estive ausente, pela paciência nas horas difíceis e nos meus momentos de negligência;

Aos meus pais, Carme e Olivio, fonte da minha inspiração e perseverança e ao Andrei, meu irmão, por terem sido a base sólida onde sempre me apoiei;

Ao Marcelo e a Andréa por todo apoio que, de muita valia, permitiu que eu continuasse;

A todos os meus amigos e familiares que, entusiastas, torceram por mim;

Agradeço a todos os que aqui não estão citados, mas fortuitamente contribuíram para a concretização deste trabalho;

E, por fim, agradeço a CAPES pela concessão da bolsa durante o período de desenvolvimento da tese.

“De hoc, multi noscunt multa, omnes aliquid Nemo satis”

*“A respeito disso, muitos sabem muito, cada um
um pouco, ninguém o suficiente”.*

(Epígrama latino anônimo)

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a produção *in-situ* de intermetálicos do sistema Ni-Al através da deposição de pós elementares de níquel e de alumínio utilizando a técnica plasma a arco transferido (PTA). O objetivo do trabalho foi determinar o efeito da mistura dos elementos presentes no material do substrato no desenvolvimento e no comportamento mecânico e tribológico dos revestimentos formados. Para tanto, as misturas de pós foram depositadas sobre substratos de aço AISI 1020 e substratos de aço AISI 304. Com intuito de produzir diferentes níveis de diluição com o material do substrato, diferentes intensidades de corrente foram utilizadas (70-120A). As deposições foram efetuadas na forma de cordões lineares, os quais foram utilizados para a caracterização das propriedades mecânicas. Também foram produzidos cordões circulares, que foram utilizados em ensaios de deslizamento a seco realizados nas temperaturas de 25°C e 710°C. Verificou-se que para ambas as geometrias de revestimento houve a síntese dos compostos intermetálicos NiAl-Fe e NiAl-Fe-Cr nos substratos de aço AISI 1020 e de aço AISI 304, respectivamente. A dureza e o módulo de elasticidade dos revestimentos, em ambos os substratos, aumentaram com a diluição e baseado em modelos da literatura esse comportamento foi atribuído a estrutura de imperfeições cristalinas da fase intermetálica. O comportamento tribológico dos revestimentos processados sobre substratos de aço AISI 1020 na temperatura ambiente foi dominado pela dureza dos revestimentos. Nesse caso, abrasão foi o principal mecanismo identificado. À 710°C, as taxas desgaste foram reduzidas em uma ordem de grandeza e em virtude da elevada diluição observada nestes revestimentos, houve a formação de hematita na superfície dos revestimentos e a oxidação foi o mecanismo de desgaste dominante. Na temperatura ambiente, a adesão excessiva não permitiu a realização dos ensaios de desgaste nos revestimentos processados sobre substratos de aço AISI 304 e à 710°C, o desgaste foi dominado por deformação plástica resultando em taxas de desgaste elevadas.

Palavras-chave: aluminetos de níquel. Intermetálicos. Comportamento mecânico. Desgaste. Plasma arco transferido (PTA).

ABSTRACT

The “*in-situ*” development of the Ni-Al intermetallics was carried out by depositing mixtures of aluminum and nickel elemental powders using the plasma transferred arc (PTA) hardfacing. The aim of this study was to evaluate the effects of incorporation of substrate elements on the development, mechanical and tribological behavior of the coatings. Powders mixtures were deposited on the substrates of AISI 1020 and AISI 304 steels, respectively. In order to produce different levels of dilution with the substrate material, different depositions current were used (70-120A). The depositions as the linear coatings were used for the characterization of mechanical properties while as circular coatings were used to perform dry sliding tests at 25 °C and 710 °C. For both geometries of coating, the intermetallics compounds NiAl-Fe and NiAl-Fe-Cr were synthesized on the substrates of AISI 1020 steel and on the substrates of AISI 304 steel, respectively. The hardness and elastic modulus of the coatings processed on both substrates, increased with increases dilution and based on literature models this behavior was attributed to crystalline imperfections of the intermetallic phase. At room temperature the tribological behavior of the coatings processed on the AISI 1020 steel was dominated by the hardness and the abrasion was the main wear mechanism. At 710 °C the wear rates were reduced by one order of magnitude and the high dilution measured accounted for the formation of hematite at surface of the coatings. The oxidation was the dominant mechanism. At room temperature the excessive adhesion did not allow to perform wear tests in the coatings processed on the AISI 304 steel and at 710°C, plastic deformation was the dominant mechanism resulting in higher wear rates for these coatings.

Keywords: Nickel aluminides. Intermetallics. Mechanical behavior. Wear. Plasma transferred arc (PTA).

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2.1 – Representação esquemática de: a) composto intermetálico ordenado; b) liga convencional desordenada. (adaptado de PORTER e EASTERLING, 1981) | 24 |
| Figura 2.2 – Diagrama de fases Ni-Al (NASH <i>et al.</i> , 1992) | 26 |
| Figura 2.3 – Estruturas cristalinas dos intermetálicos NiAl (CCC ordenada (B2)) e Ni ₃ Al (CFC ordenada (L12)). (Adaptado de LIU e POPE, 2000) | 27 |
| Figura 2.4 – Aspecto microestrutural do compósito Ni-Al-Mo produzido por solidificação direcional (BEI e GEORGE, 2005) | 30 |
| Figura 2.5 – Propriedades mecânicas em tração em função da temperatura para o compósito Ni-Al-Mo produzido por solidificação direcional (BEI e GEORGE, 2005) | 30 |
| Figura 2.6 – Microestrutura do intermetálico NiAl monolítico (OZDEMIR <i>et al.</i> , 2008) | 32 |
| Figura 2.7 – Microestrutura das ligas Ni-15Al e Ni-40Al evidenciando as estruturas de solidificação dendrítica e colunar, respectivamente (ALMEIDA <i>et al.</i> , 2010). | 34 |
| Figura 2.8 – Concentração de Fe no revestimento. Misturas Ni ₁₅ Al e Ni ₃₀ Al depositadas por PTA. (Resultados do grupo de Engenharia de Superfícies da UFPR. Não publicados) | 35 |
| Figura 2.9 – Comparação das propriedades em tração do NiAl com composição estequiométrica com o NiAl-0.4% at. Mo (LIU <i>et al.</i> , 1993) | 37 |
| Figura 2.10 – Fractografia da liga NiAl-0.4% at. Mo recozida por 1 hora a 1200 °C. (LIU <i>et al.</i> , 1993) | 38 |
| Figura 2.11 – Porcentagem de ocupação dos sítios do Al pelo Fe no composto NiAl. Determinações experimentais obtidas por ANDERSON <i>et al.</i> , (1999) | 41 |
| Figura 2.12 –. Variação dos coeficientes de desgaste e atrito com a composição química das ligas NiAl (JOHNSON <i>et al.</i> , 1996) | 43 |
| Figura 2.13 –. Variação da taxa de desgaste em função da carga aplicada (JIN e STEPHENSON 1998) | 44 |
| Figura 2.14 –. Comparação entre os coeficientes de atrito do NiAl extraídos de dois trabalhos da literatura | 46 |
| Figura 2.15 – Comparação entre os coeficientes de desgaste do NiAl em função da composição química extraídos de dois trabalhos da literatura | 47 |

| | |
|---|----|
| Figura 2.16 – Coeficientes de desgaste em função do teor de ferro da liga NiAl-Fe (MUNROE <i>et al.</i> , 2002) | 48 |
| Figura 2.17 – Energia livre por unidade de volume em função da temperatura para as fases sólida e líquida (adaptado de PORTER e EASTERLING, 1981) | 53 |
| Figura 2.18 – Indicação da região com super-resfriamento constitucional: (a) Perfil de acumulação de soluto à frente da interface S/L; e (b) Perfil inverso de temperatura liquidus correspondente à região super-resfriada constitucionalmente (Adaptado de KOU, 2003) | 54 |
| Figura 2.19 – Ilustração esquemática do tipo de crescimento da interface em virtude do grau de SRC. Adaptado de KOU, 2003..... | 55 |
| Figura 2.20 – Tipo de interface na frente de solidificação . a) planar, b) celular, c) dendrítica; d) equiaxial dendrítica | 55 |
| Figura 3.1 – Morfologia dos Pós de Ni e Al | 57 |
| Figura 3.2 – Aspecto dos cordões depositados com as misturas de pós M1 e M2. As manchas ao redor e sobre os cordões são resultado do ensaio de líquido penetrante, evidenciando a presença de trincas nos cordões | 59 |
| Figura 3.3 – Representação esquemática da deposição de cordões lineares | 60 |
| Figura 3.4 – (a) Dispositivo utilizado para deposição de cordões circulares, (b) representação esquemática da deposição circular e do diâmetro de deposição | 61 |
| Figura 3.5 – Representação esquemática do ângulo de molhamento, onde (a) há molhamento ; (b) onde não há molhamento..... | 63 |
| Figura 3.6 – (a) áreas utilizadas no cálculo da diluição; (b) representação esquemática da largura e reforço dos cordões | 63 |
| Figura 3.7 – Representação esquemática da determinação dos perfis de composição química por EDS e de microdureza | 65 |
| Figura 3.8 – Esquema das amostras para realização dos ensaios de DRX..... | 66 |
| Figura 3.9 – Geometria das amostras utilizadas nos ensaios de exposição à alta temperatura..... | 67 |
| Figura 3.10 – (a) Aspecto do cordão circular (120 A) como depositado. (b) Aspecto do cordão circular (120 A) após preparação da superfície para ensaios de desgaste..... | 68 |
| Figura 4.1 – Seção transversal dos cordões lineares depositados em placas de aço AISI 1020; | 72 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.2 – Seção transversal dos cordões lineares depositados em placas de aço AISI 304 | 73 |
| Figura 4.3 – Diluições calculadas para as ligas formadas sobre placas de aço (a) AISI 1020 e (b) aço AISI 304 | 75 |
| Figura 4.4 Representação esquemática de deposição de ligas que apresentam (a) pequeno intervalo de solidificação e (b) ligas que apresentam grande intervalo de solidificação (ALMEIDA <i>et al.</i> , (2010))..... | 77 |
| Figura 4.5 – Difractogramas dos cordões lineares processados sobre placas de aço AISI 1020 e aço AISI 304 em função da corrente de deposição | 78 |
| Figura 4.6 – a) Composições das ligas formadas sobre placas de aço AISI 1020; b) Diagrama de entalpias de formação dos intermetálicos Ni-Al-Fe em função da composição química (HU <i>et al.</i> , 2007). | 79 |
| Figura 4.7 – Microestrutura das ligas formadas sobre placas de aço AISI 1020 e composição química determinada na seção transversal por EDS. | 80 |
| Figura 4.8 – Microestrutura das ligas formadas sobre placas de aço AISI 304 e composição química determinada na seção transversal por EDS.transversal... | 81 |
| Figura 4.9 – Composição química geral determinada por EDS em função da corrente de deposição dos revestimentos processados em placas de aço AISI 1020 e de aço AISI 304..... | 83 |
| Figura 4.10 – Microdureza dos revestimentos processados sobre placas de aço AISI 1020 e aço AISI 304 em função da corrente de deposição..... | 84 |
| Figura 4.11 – Comparação entre os valores de dureza dos revestimentos obtidos nos placas de aço AISI 1020 e de aço AISI 304. | 91 |
| Figura 4.12 – Módulos de elasticidade dos revestimentos processados sobre placas de aço AISI 1020 e de aço AISI 304, respectivamente. | 92 |
| Figura 4.13 – Cordão circular processado sobre placa de aço AISI 1020 com corrente de 80A. Observa-se a falta de continuidade ao longo do cordão..... | 94 |
| Figura 4.14 – Cordões circulares processados sobre placas de aço AISI 1020 com correntes de 100, 120 e 150 A, respectivamente; Seção transversal dos respectivos cordões | 95 |
| Figura 4.15 – Cordões circulares processados sobre placas de aço AISI 304 com correntes de 100, 120 e 150 A, respectivamente; Seção transversal dos respectivos cordões | 95 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.16 – Diluições calculadas para os revestimentos circulares processados sobre placas de aço AISI 1020 e de aço AISI 304 | 96 |
| Figura 4.17 – Difractogramas dos revestimentos circulares processados sobre placa de aço AISI 1020 e aço AISI 304 em função da corrente de deposição | 97 |
| Figura 4.18 – Microestruturas e composição química dos revestimentos circulares processados sobre placas de aço AISI 1020 e de aço AISI 304, respectivamente | 98 |
| Figura 4.19 – Perfis de microdureza dos revestimentos circulares processados sobre placas de aço AISI 1020 e de aço AISI 304 em função da corrente de deposição..... | 99 |
| Figura 4.20 –Análise da intensidade do pico principal da difração de raios-X da fase \square para os revestimentos circular e linear processados sobre placas de aço AISI 1020 e aço AISI 304 com corrente de 150A..... | 101 |
| Figura 4.21 – Trilhas de desgaste dos revestimentos depositados sobre aço AISI 1020 ensaiados à temperatura ambiente. Microscopia laser confocal..... | 102 |
| Figura 4.22 – Coeficientes de desgaste em função da carga aplicada dos revestimentos ensaiados à temperatura ambiente..... | 103 |
| Figura 4.23 – Curvas de atrito em função da carga aplicada e distância percorrida dos revestimentos ensaiados à temperatura ambiente | 104 |
| Figura 4.24 – Coeficientes médios de atrito em função da força normal de ensaio dos revestimentos processados sobre placas de aço AISI 1020 ensaiados à temperatura ambiente | 105 |
| Figura 4.25 – Trilhas de desgaste dos revestimentos depositados sobre aço AISI 1020 ensaiados à temperatura ambiente. Imagens de MEV..... | 106 |
| Figura 4.26 – Partículas aderidas nas trilhas de desgaste dos revestimentos depositados sobre aço AISI 1020 ensaiados à temperatura ambiente. a) 100A_1N; b) 150A_1N. | 107 |
| Figura 4.27 – Difractogramas dos revestimentos processados sobre placas de aço AISI 1020 após exposição a 710°C por 1 hora. | 109 |
| Figura 4.28 – Seção transversal dos revestimentos expostos a 710°C por 1 hora. a) 100 A e b) 120 A; Microscopia laser confocal, sem ataque químico; c) 150 A, MEV após ataque químico e EDS da camada de óxidos..... | 110 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.29 – Espectroscopia Raman (laser com $\lambda = 532$ nm) da superfície do revestimento processado com 150A após exposição a 710°C por 1 hora em forno..... | 111 |
| Figura 4.30 – Trilhas de desgaste dos revestimentos depositados sobre placas de aço AISI 1020 ensaiados à temperatura de 710 °C. | 114 |
| Figura 4.31 – Curvas de atrito.em função da carga aplicada e distância percorrida dos revestimentos depositados sobre placa de aço AISI 1020 ensaiados à 710°C | 115 |
| Figura 4.32 – Coeficientes médios de atrito em função da carga aplicada dos revestimentos processados sobre placas de aço AISI 1020 ensaiados à temperatura de 710°C | 116 |
| Figura 4.33 – Coeficientes de desgaste dos revestimentos depositados sobre placas de aço AISI 1020 ensaiados à 710°C..... | 117 |
| Figura 4.34 – Trincas observadas na superfície da camada de óxidos dos revestimentos processados com 100 e 120 A, respectivamente, ensaiados sob força normal de 5 N..... | 119 |
| Figura 4.35 – Trilhas de desgaste dos revestimentos depositados sobre aço AISI 304 ensaiados à temperatura de 710°C. Microscopia laser confocal..... | 121 |
| Figura 4.36 – Coeficientes de desgaste dos revestimentos processados sobre placas de aço AISI 304 ensaiados a 710°C..... | 122 |
| Figura 4.37 – Trilhas de desgaste dos revestimentos depositados sobre placas de aço AISI 304 ensaiados à 710°C..... | 123 |
| Figura 4.38 – Material do revestimento processado em aço AISI 304 aderido na superfície da esfera em diferentes forças de ensaio. | 124 |
| Figura 4.39 – Deformação plástica na trilha de desgaste dos revestimentos processados sobre aço AISI 304 ensaiados a 710°C. Ampliações das regiões destacadas na Figura 4.37..... | 124 |
| Figura 4.40 – Curvas de atrito dos revestimentos em função da carga aplicada e distância percorrida dos revestimentos ensaiados à temperatura ambiente.... | 125 |
| Figura 4.41 – Coeficientes médios de atrito em função da carga aplicada dos revestimentos processados sobre placas de aço AISI 304 ensaiados a 710°C | 125 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1 – Propriedades físicas dos intermetálicos NiAl e Ni ₃ Al | 27 |
| Tabela 2.2 – Composição química utilizada, microestrutura e dureza obtidas por SIERRA e VÁZQUEZ (2006)..... | 31 |
| Tabela 2.3 - Composição química utilizada, microestrutura e dureza obtidas por JIN e STEPHENSON (1998) | 31 |
| Tabela 2.4 – Tipos de imperfeições cristalinas encontrados em intermetálicos com estrutura B2 e seus respectivos efeitos de endurecimento determinados experimentalmente por PIKE <i>et al.</i> , (1997) | 42 |
| Tabela 2.5 – Revisão dos ensaios de desgaste por deslizamento..... | 50 |
| Tabela 3.1 – Composição química dos pós elementares de Ni e Al conforme certificado dos fornecedores (% em peso) | 56 |
| Tabela 3.2 – Composição química nominal dos substratos de aço utilizados (% em peso) | 57 |
| Tabela 3.3 – Misturas de pós de Ni e Al (% em peso). | 58 |
| Tabela 3.4 – Parâmetros de deposição da mistura de pós de Ni e Al..... | 60 |
| Tabela 3.5 – Reagentes químicos utilizados para revelação microestrutural dos revestimentos..... | 62 |
| Tabela 3.6 – Parâmetros utilizados para realização dos ensaios de DRX | 66 |
| Tabela 3.7 – Especificações para realização dos ensaios de desgaste por deslizamento | 69 |
| Tabela 4.1 – Composições químicas determinadas por EDS e durezas médias dos revestimentos processados sobre os placas de aço AISI 1020 | 85 |
| Tabela 4.2 – Composição química da matriz dos revestimentos processados sobre placas de aço AISI 1020 e distribuição dos átomos de Fe na estrutura das ligas formadas segundo extrapolação de modelo da literatura (ANDERSON, et al., 1999)..... | 86 |
| Tabela 4.3 – Comparação dos resultados de dureza determinados experimentalmente com os valores calculados para os revestimentos processados sobre placas de aço AISI 1020 | 87 |
| Tabela 4.4 – Composição química da matriz dos revestimentos processados sobre placas de aço AISI 304 e resultados de dureza determinados experimentalmente..... | 90 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 4.5 – Composição química e resultados de dureza determinados experimentalmente dos revestimentos circulares processados sobre placas de aço AISI 1020 e de aço AISI 304, | 100 |
| Tabela 4.6 – Identificação da posição dos picos no espectro Raman da Figura 4.40 e comparação com dados da literatura | 111 |
| Tabela 4.7 – Valores de microdureza (HV0.3) dos revestimentos circulares processados sobre placa de aço AISI 1020 após exposição a 710°C. | 113 |
| Tabela 4.8 – Valores de microdureza (HV0.3) dos revestimentos circulares processados sobre placas de aço AISI 304 após exposição a 710°C..... | 120 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|---------|--|
| ALCHEMI | <i>Atom location by channeling-enhanced microanalysis)</i> |
| AISI | <i>American Iron and Steel Institute</i> |
| ASM | <i>American Society for Metals</i> |
| ASTM | <i>American Society for Testing Materials</i> |
| CCC | <i>Cúbica de corpo centrado</i> |
| CCD | <i>Dispositivo de carga acoplada</i> |
| CFC | <i>Cúbica de face centrada</i> |
| DRX | <i>Difração de Raios-X</i> |
| EDS | <i>Espectrometria de energia dispersiva</i> |
| IMC's | <i>Intermetallic matrix composites</i> |
| ISO | <i>International Organization for Standardization</i> |
| MC | <i>Microscopia confocal</i> |
| MEV | <i>Microscopia eletrônica de varredura</i> |
| MO | <i>Microscopia óptica</i> |
| OLA | <i>Ordenação de longo alcance</i> |
| PACS | <i>Síntese por combustão auxiliada por pressão</i> |
| PTA | <i>Plasma Transferred Arc</i> |
| RSHIP | <i>Síntese reativa auxiliada por pressão isostática a quente</i> |
| S/L | <i>Interface Sólido-Líquido</i> |
| SHS | <i>Self-propagation high-temperature synthesis</i> |
| SRC | <i>Super-resfriamento constitucional</i> |
| TIG | <i>Tungsten inert gas</i> |
| TTDF | <i>Temperatura de transição dúctil-frágil</i> |
| UFPR | <i>Universidade Federal do Paraná</i> |
| UTFPR | <i>Universidade Tecnológica Federal do Paraná</i> |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|-------------------|--|
| β | Fase intermetálica do sistema Ni-Al com razão estequeométrica 1:1 (NiAl) |
| γ' | Fase intermetálica do sistema Ni-Al com razão estequeométrica 3:1 (Ni ₃ Al) |
| $B2$ | Estrutura cristalina do CsCl |
| $L1_2$ | Estrutura cristalina do Cu ₃ Au. |
| χ | Efeito endurecedor |
| H | Dureza |
| c | Concentração de imperfeições na estrutura cristalina do intermetálico |
| G | energia livre de Gibbs |
| T_s | Temperatura de solidificação |
| C_0 | Concentração de soluto |
| T_l | Temperatura <i>liquidus</i> |
| S/L | Interface sólido-líquido |
| θ | Ângulo de molhamento |
| ∂ | Diluição (método das áreas) |
| ∂_{quim} | Diluição (método da composição química) |
| k | Coeficiente de desgaste |
| $K_{500^\circ C}$ | Condutividade térmica a 500°C |
| $K_{425^\circ C}$ | Condutividade térmica a 425°C |
| λ | Comprimento de onda do laser da espectroscopia Raman, (nm) |
| τ_i | Resistência ao cisalhamento da interface |
| τ_r | Resistência ao cisalhamento do revestimento |

SUMÁRIO

| | | |
|-------|--|-----|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 21 |
| 1.1 | OBJETIVO GERAL..... | 22 |
| 1.2 | OBJETIVO ESPECÍFICOS | 22 |
| 1.3 | HIPÓTESE | 22 |
| 2 | REVISÃO DA LITERATURA..... | 24 |
| 2.1 | Intermetálicos ordenados..... | 24 |
| 2.2 | Produção de intermetálicos Ni-Al | 27 |
| 2.3 | Efeito da adição de elementos de liga em compostos intermetálicos Ni-Al | 35 |
| 2.4 | Comportamento tribológico dos compostos intermetálicos Ni-Al..... | 42 |
| 2.5 | Processo de solidificação..... | 53 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 56 |
| 3.1 | Materiais..... | 56 |
| 3.2 | Condições de processamento..... | 58 |
| 3.2.1 | Seleção da mistura elementar de pós Ni-Al..... | 58 |
| 3.2.2 | Deposição por PTA..... | 59 |
| 3.3 | Análise e caracterização dos revestimentos..... | 61 |
| 3.4 | Microscopia óptica (MO) | 62 |
| 3.5 | Molhabilidade | 62 |
| 3.6 | Diluição, largura e reforço | 63 |
| 3.7 | Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) | 64 |
| 3.8 | Ensaio de microdureza instrumentada | 65 |
| 3.9 | Difração de Raios-X..... | 65 |
| 3.10 | Exposição à alta temperatura..... | 66 |
| 3.11 | Ensaio de desgaste | 67 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 71 |
| 4.1 | Deposições lineares em placas de aço AISI 1020 e de aço AISI 304. | 72 |
| 4.2 | Deposições circulares em placas de aço AISI 1020 e de aço AISI 304..... | 94 |
| 4.3 | Ensaio Tribológicos..... | 102 |
| 4.3.1 | Ensaio de deslizamento a seco em temperatura ambiente: Revestimentos depositados sobre placas de aço AISI 1020 | 102 |
| 4.3.2 | Ensaio de deslizamento a seco e exposição à 710°C: Revestimentos depositados placas de aço AISI 304..... | 119 |
| 5 | CONCLUSÕES..... | 127 |
| 6 | SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS | 129 |
| | REFERÊNCIAS..... | 130 |
| | APÊNDICE A – Lista de reagentes para ataque metalográfico de ligas Ni-Al..... | 140 |

1 INTRODUÇÃO

A tendência generalizada para aumentar a eficiência dos processos produtivos com redução concomitante nos custos produtivos e passivos ambientais, tem norteado muitas pesquisas na busca de novos materiais e processos que possam aumentar a resistência às solicitações em serviço e prolongar a vida útil do componente. Dentro dessa perspectiva, muitos estudos têm sido devotados aos compostos intermetálicos do sistema Ni-Al, principalmente o NiAl e Ni₃Al (LIU *et al.*, 1992; SIKKA *et al.*, 1997; ALBITER, *et al.*, 2002). Esses compostos, tal como outros intermetálicos, apresentam ordem de longa distância na rede cristalina, o que confere propriedades ímpares e de grande interesse para engenharia de componentes utilizados em ambientes agressivos sob temperaturas elevadas (SIKKA *et al.*, 1997; MIRACLE e DAROLIA, 2000).

O intermetálico NiAl tem sido considerado como um material promissor para aplicações em ambientes hostis sob temperaturas elevadas. Isto é devido a sua elevada temperatura de fusão, elevado módulo de elasticidade, baixa densidade, alta condutividade térmica e a excelente resistência a oxidação acima de 1000 °C (MIRACLE e DAROLIA, 2000). Apesar disso, o uso desse composto em aplicações estruturais tem sido limitado devido a sua baixa ductilidade e tenacidade à temperatura ambiente (DAROLIA, 2000; MUNROE *et al.*, 2002).

O entendimento do comportamento frágil do NiAl e a busca por mecanismos que possam reduzir a fragilidade desse composto ainda são limitados, mas alguns trabalhos (MISRA *et al.*, 1997; CUI *et al.*, 2002; ALBITER *et al.*, 2003) têm abordado a adição controlada de elementos de liga com intuito de melhorar as propriedades mecânicas, principalmente a ductilidade à temperatura ambiente, do intermetálico NiAl. Além disso, essa prática também tem sido utilizada com vistas à obtenção de propriedades tribológicas diferenciadas (MUNROE *et al.*, 2002). No entanto, diferentemente do que ocorre em alguns processos de obtenção de intermetálicos (ALBITER *et al.*, 2002; MUNROE *et al.*, 2002), nos quais a adição de elementos de liga pode ser precisamente controlada, no desenvolvimento de ligas intermetálicas *in-situ* através de processos tais como *laser* (CHEN e WANG, 2003) ou plasma arco transferido (PTA) (ALMEIDA *et al.*, 2010), o controle rígido da composição química da liga produzida não é trivial em virtude da fusão do substrato,

pois depende de uma série de variáveis do processo de deposição e também da mistura inicial de pós que está sendo depositada.

Na formação de ligas *in-situ* através de processos de soldagem a mistura com elementos do substrato pode interferir no desenvolvimento do composto intermetálico e/ou na microestrutura resultante, afetando as propriedades mecânicas (ALMEIDA *et. al.*, 2010) e o desempenho da liga (BENEGRA,2010). Contudo, na literatura há ainda escassez de estudos dessa natureza sobre ligas intermetálicas processadas *in-situ* por processos de soldagem.

É dentro desse contexto que se insere o presente trabalho, que almeja os seguintes objetivos:

1.1 OBJETIVO GERAL

- ➔ Determinar o efeito da mistura de elementos do substrato no desenvolvimento e no comportamento mecânico e tribológico de intermetálicos Ni-Al produzidos *in-situ*.

1.2 OBJETIVO ESPECÍFICOS

- ➔ Determinar conjunto de parâmetros de processamento que garantam o desenvolvimento de matriz intermetálica com diferentes níveis de mistura com o substrato;
- ➔ Verificar a aplicabilidade de modelos existentes na literatura para explicar o comportamento mecânico das ligas;
- ➔ Avaliar o comportamento tribológico das ligas formadas.

1.3 HIPÓTESE

Dois pressupostos do estudo anteciparam que as propriedades mecânicas das ligas intermetálicas Ni-Al podem ser melhoradas (PIKE *et al.*, 1997, COTTON *et al.*, 1993) *i*) pela adição de elementos de liga que contribuem para diminuir a fragilidade e aumento da dureza e *ii*) pela formação de compósitos de matriz intermetálica (*intermetallic matrix composites – IMC's*), nos quais uma segunda fase ou mais fases estão presentes juntamente com o composto intermetálico (TORRES *et al.*, 2009).

A adição controlada de elementos de liga é responsável pela alteração da estrutura eletrônica e de imperfeições na rede cristalina dos intermetálicos Ni-Al,

interferindo diretamente na ductilidade e resistência mecânica. Adições de Fe, Cr, Co ou Mo apresentaram um efeito benéfico na redução da fragilidade à temperatura ambiente (KOVALEV *et al.*, 2003)

Por outro lado, os compósitos de matriz intermetálica também apresentam propriedades melhoradas podendo ser comparados às superligas de Ni no que tange ao alto ponto de fusão, baixas densidades, alta condutividade térmica, boa resistência a oxidação (SAUTHOFF, 2000). Além disso, as propriedades tribológicas são otimizadas pela presença de uma segunda fase¹ (HAWK e ALMAN, 1999, ZHU *et al.*, 2012),

A literatura mostra ainda que adições de Fe e de Cr tem um efeito significativo na dureza e propriedades em compressão (PIKE *et al.*, 1997, COTTON *et al.*, 1993). No caso específico do Fe este elemento pode substituir tanto o Al quanto o Ni na rede cristalina, produzindo, dependendo da quantidade adicionada, um efeito endurecedor de mais de 30% (PIKE *et al.*, 1997). O Cr reduz a fragilidade, tem efeito endurecedor pronunciado e aumenta as propriedades em tração (COTTON *et al.*, 1993). Assim, se as propriedades mecânicas das ligas Ni-Al podem ser melhoradas pela adição de outros elementos, a incorporação de elementos do substrato durante a produção de ligas *in-situ* desse sistema se converterá numa vantagem, uma vez que haverá um ganho na ductilidade e dureza. De um modo particular a produção de ligas *in-situ* pelo processo plasma a arco transferido permitirá contornar as dificuldades de processamento de ligas intermetálicas, bastando para isso eleger o substrato que contenha os elementos de interesse. Considerando o potencial de aplicações dos compostos intermetálicos e também do processo de deposição por plasma a arco transferido, busca-se a formação de ligas com matriz predominantemente intermetálica quando depositados sobre substratos de aços. Deve-se ponderar que a deposição de ligas Ni-Al tem sido pouco estudada com esse processo (ALMEIDA *et al.*, 2010; BENEGRÁ 2010), tampouco existem estudos que relacionem o efeito da mistura dos elementos do substrato com as propriedades mecânicas (*e.g.*, dureza e módulo de elasticidade) das ligas formadas. Também não há estudos sobre o desempenho frente ao desgaste dessas ligas.

¹ No ano de 2003 a Bethlehem Steel's Company (ISG) juntamente com o OAK Ridge National Laboratory publicaram um relatório com os resultados de desempenho de rolos para fornos de rea aquecimento da usina. Trinta rolos de 356 mm × 4166 mm foram fabricados com uma liga experimental a base de níquel e instalados em um forno para operar a 910°C. Após um ano de operação, a excelente resistência ao desgaste e resistência a deflexão dos novos rolos quando comparada a rolos convencionais fabricados em aço, representou uma redução nos custos com paradas, redução dos problemas de qualidade das chapas e aumento da eficiência energética da companhia.

é constituído essencialmente por ligação covalente com algum carácter metálico e nenhum carácter iónico (FOX e TABBERNOR, 1991).

Devido ao reticulado ordenado, as ligas intermetálicas ordenadas apresentam restrição considerável à movimentação de discordâncias. Essas ligas também apresentam baixa mobilidade atômica, uma característica relevante principalmente em processos controlados por difusão, tal como a fluência. É por essas razões que os intermetálicos ordenados exibem propriedades muito atrativas em temperaturas elevadas. Em alguns casos como, por exemplo, o do composto Ni_3Al , há um aumento da tensão de escoamento com o aumento da temperatura (LIU *et al.*, 1993). Além disso, compostos intermetálicos ordenados, tais como os aluminetos e silicetos, são muito resistentes a oxidação, pois são capazes de formar filmes de óxidos superficiais muito compactos e aderentes.

Devido a sua extrema fragilidade intergranular os compostos intermetálicos ainda não têm sido intensivamente utilizados como componentes estruturais. No entanto, progressos significativos foram alcançados nos últimos anos e a ductilidade e a tenacidade dessas ligas foi melhorada consideravelmente (DAROLIA, 2000).

Muitos estudos têm sido conduzidos em diversos intermetálicos com vistas à aplicações comerciais. O campo de utilização é vasto e se estende desde a aplicação em componentes de motores e máquinas térmicas de alto desempenho (FU *et al.*, 2008; DAROLIA, 2000) até a utilização como revestimentos resistentes à carburização (CANGUE, 2009). Os compostos intermetálicos também tem se mostrado adequados às solicitações de desgaste. Alguns trabalhos apontam a potencialidade desses compostos em situações de desgaste abrasivo (HAWK e ALMAN, 1999), desgaste erosivo (WANG *et al.*, 2003) e desgaste por deslizamento (JIN *et al.*, 1998). No caso do sistema Ni-Al, tanto o composto NiAl quanto o Ni_3Al , são promissores para algumas dessas aplicações.

Como pode ser visto no diagrama Ni-Al apresentado na Figura 2.2, há cinco compostos intermetálicos nesse sistema: NiAl_3 , Ni_2Al_3 , $\beta\text{-NiAl}$, Ni_5Al_3 , $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$.

O composto $\beta\text{-NiAl}$ vêm sendo estudado como fase de reforço em alguns sistemas de ligas (ZHU *et al.*, 1998; SATYANARAYANA *et al.*, 2001). O $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ é a fase de reforço de uma grande quantidade de superligas a base de níquel (LIU e POPE, 2000). O composto NiAl é obtido com concentrações entre 24 a 36%

em peso de alumínio e o Ni₃Al e com concentrações entre 12 a 14% em peso de alumínio.

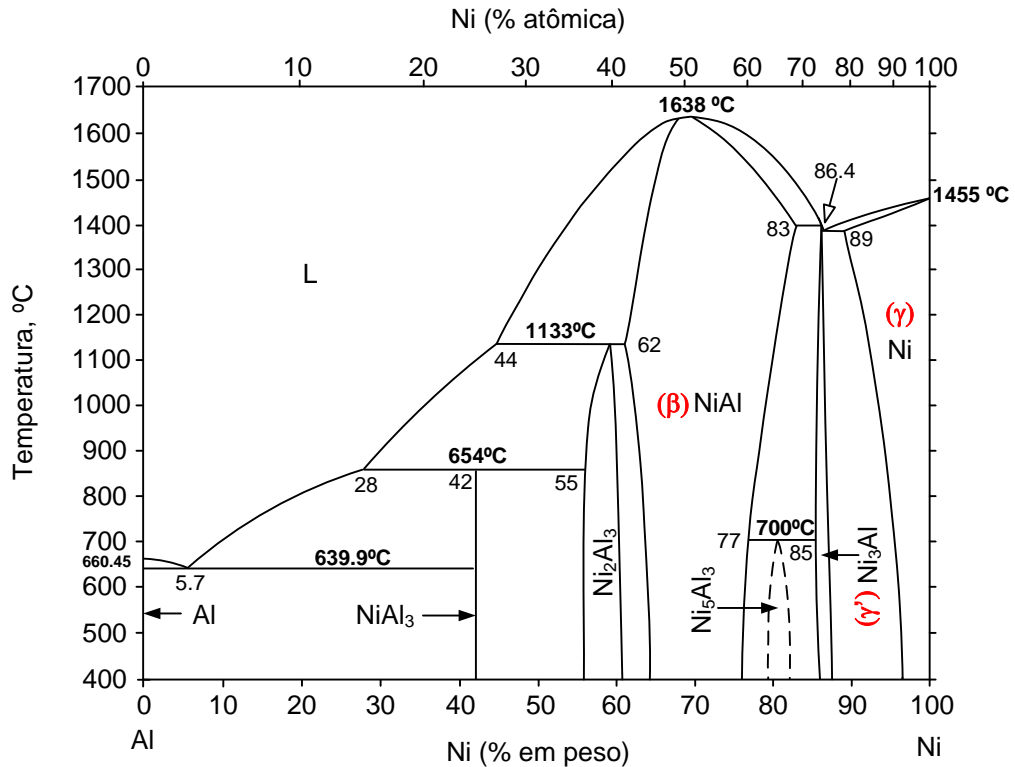


Figura 2.2 – Diagrama de fases Ni-Al (NASH *et al.*, 1992)

Ambos os intermetálicos, NiAl e Ni₃Al, apresentam estruturas cristalinas derivadas do sistema cúbico. O NiAl apresenta estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), Nesse composto os átomos de níquel ocupam os vértices, enquanto o alumínio está situado no centro do cubo, Figura 2.3a. Já o Ni₃Al apresenta estrutura cúbica de face centrada (CFC), onde os átomos de níquel estão situados nas faces e o alumínio ocupa os vértices do cubo, Figura 2.3b

Comumente na literatura os compostos intermetálicos são referenciados pela designação *Strukturbericht* (DE GRAEF e McHENRY, 2007), na qual materiais que apresentam estruturas cristalinas com mesma simetria recebem a mesma denominação. Segundo esse sistema, o composto NiAl apresenta estrutura designada pela sigla B2, a mesma do CsCl, e o Ni₃Al a estrutura L1₂, a mesma do Cu₃Au.

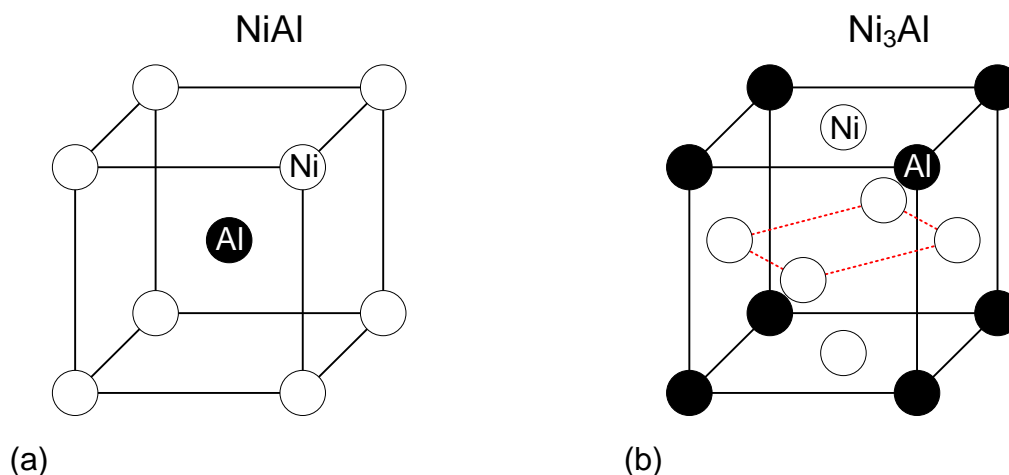


Figura 2.3 – Estruturas cristalinas dos intermetálicos NiAl (CCC ordenada (B2)) e Ni₃Al (CFC ordenada (L12)). (Adaptado de LIU e POPE, 2000)

As diferenças observadas nas estruturas cristalinas são responsáveis pelas variações nas propriedades físicas, Tabela 2.1, e no comportamento mecânico dos dois compostos.

Tabela 2.1 – Propriedades físicas dos intermetálicos NiAl e Ni₃Al

| | Estrutura Cristalina | Temp.de ordenamento (°C) | Temp.de Fusão (°C) | Densidade (g.cm ⁻³) | Condutividade Térmica (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)* | Módulo de Elasticidade (GPa)** |
|--------------------|------------------------------|--------------------------|--------------------|---------------------------------|--|--------------------------------|
| NiAl | B2 ^a | 1638 ^a | 1638 ^a | 5.86 ^a | 76 ^b | 188 ^b |
| Ni ₃ Al | L1 ₂ ^a | 1395 ^a | 1395 ^a | 7.50 ^a | 20 ^c | 179 ^d |

* à 100 °C;

** Amostras policristalinas

[a] LIU e STIEGLER (1992);

[b] MIRACLE e DAROLIA (2000)

[c] ANDERSEN *et al.* (2002);

[d] RINKEVICH *et al.* (2008).

2.2 Produção de intermetálicos Ni-Al

Diferentemente das ligas e superligas que formam soluções sólidas, os intermetálicos aluminetos requerem certos cuidados quando processados. Devem-se levar em conta as diferenças entre as temperaturas de fusão do alumínio e do metal de transição (no caso níquel ou ferro), que os compõe. A grande quantidade de

alumínio presente nos intermetálicos e a natureza exotérmica em sua formação, (DEEVI *et al.*, 1991).

Diversos métodos de produção têm sido utilizados para obtenção do intermetálico NiAl monolítico, dentre eles fundição e extrusão, metalurgia do pó e solidificação direcional.

Alguns estudos têm tratado da formação *in-situ* do intermetálico NiAl sobre substratos de propriedades distintas utilizando técnicas como aspersão térmica, laser, deposição física de vapor e síntese de auto-propagação a alta temperatura. A utilização dessas técnicas, em geral, resulta em camadas relativamente delgadas, com espessuras da ordem de 10^{-6} m, mas muitas aplicações práticas exigem camadas mais espessas (10^{-3} m). Dentro desta perspectiva o processo PTA pode ser utilizado. No entanto, na literatura existem poucas informações sobre o processamento de ligas do sistema Ni-Al através dessa técnica de deposição.

Na sequência segue-se uma revisão sobre alguns processos utilizados para a produção de intermetálicos Ni-Al e as características microestruturais e mecânicas obtidas com cada um deles.

Para facilitar a fluidez da leitura, deixa-se explícito: *i)* as composições químicas serão sempre dadas em % atômica ou serão claramente indicadas quando dadas em % em peso, *ii)* este trabalho tratará da formação de ligas *in-situ* através da deposição de pós elementares. No entanto, a técnica PTA é reconhecidamente utilizada para a deposição de revestimentos, assim no decorrer deste trabalho os termos “liga *in-situ*”, e/ou “revestimento” possuirão o mesmo significado sem prejuízo ao entendimento; *iii)* o termo diluição será empregado no decorrer do texto para designar a mistura do material do substrato no revestimento.

Com o objetivo de estudar o efeito da adição de Cr ao intermetálico NiAl TIWARI *et al.*, (1995) utilizaram fundição e extrusão posterior a 1400 K. Com esses processos obtiveram as ligas Ni-43Al-9.7Cr e a liga Ni-46Al. Verificaram que a composição química desempenhou papel importante na microestrutura das duas ligas. A liga contendo Cr resultou numa matriz de NiAl alinhada com o eixo da extrusão apresentando o eutético NiAl-Cr intergranular. O tamanho de grão observado para essa liga foi de aproximadamente 15 μ m e, segundo os autores, não houve indícios de recristalização. Já a liga Ni-46Al resultou numa matriz com grãos

equiaxiais e como resultado da recristalização durante e subsequentemente à extrusão o seu tamanho observado foi maior, situando –se entre 25 – 50 μm .

JOHNSON *et al.*, (1996) produziu o NiAl monolítico utilizando três composições químicas próximas a estequiometria (50.2, 48.1 e 45% Al) com o objetivo de avaliar o efeito da composição nas características de desgaste dessas ligas. As ligas foram extrudadas em dois passes em matriz de aço e tratamento térmico posterior a 900 °C por 200 min. Verificaram que o tamanho de grão das amostras variou com a composição química, sendo de 22, 33 e de 37 μm para as amostras Ni-50Al, Ni-48Al e Ni-45Al, respectivamente. Observou-se também que a dureza aumentou com a diminuição do teor de Al, ou seja, as ligas mais ricas em níquel apresentaram os maiores valores de dureza, mas também o maior tamanho de grão. Embora os autores não tenham indicado qual método foi utilizado para a determinação da tenacidade à fratura das ligas, os valores encontrados variaram entre 6 e 11 $\text{MPa m}^{1/2}$, valores relativamente baixos para a utilização em projetos de componentes estruturais.

A utilização de fundição e extrusão seguidas de tratamentos térmicos para produção do composto NiAl também foi utilizada por MUNROE *et al.* (2002) que adicionaram diferentes porcentagens de Fe ao NiAl a fim de verificar o efeito desse elemento na ductilidade do intermetálico. Os resultados desses pesquisadores apontam para solubilidade relativamente alta no composto NiAl. Para as porcentagens de 10 e 20% Fe o intermetálico apresentou uma única fase com estrutura ordenada cúbica de corpo centrado (B2). Para as porcentagens de 30 e 44% de Fe as ligas apresentaram duas fases, sendo a matriz de NiAl com estrutura ordenada cúbica de corpo centrado (B2) e precipitados esféricos ricos em Fe.

Utilizando solidificação direcional BEI e GEORGE (2005) produziram o intermetálico NiAl com adição de 9% de Mo. A estrutura obtida por eles foi uma matriz de NiAl contendo aproximadamente 14% em volume de fibras de seção quadrada de Mo. Verificaram que a composição química das fibras consistiu de uma solução sólida de Mo com composição química Mo 10.1Al 3.9Ni e a matriz apresentou composição química Ni-45.2Al (<0.1Mo). Através de nanodureza verificaram que a matriz apresentou módulo de elasticidade de 180 GPa e dureza de

2.9 GPa e as fibras apresentaram módulo de 270 GPa e dureza de 4.8 GPa .O aspecto microestrutural da liga pode ser observado na Figura 2.4.

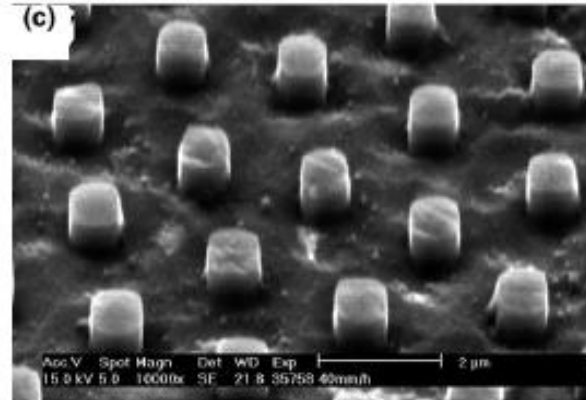


Figura 2.4 – Aspecto microestrutural do compósito Ni-Al-Mo produzido por solidificação direcional (BEI e GEORGE, 2005)

Quanto ao comportamento mecânico, verificaram que na temperatura ambiente o compósito NiAl-Mo se comportou fragilmente. Com o aumento da temperatura de 600 até 1000 °C a ductilidade em tração aumentou, passando de 4 para 28% de alongamento até a fratura, Figura 2.5, enquanto a resistência a tração diminuiu de 487 para 289 MPa. Quando comparada a monocristais de NiAl a resistência ao escoamento do NiAl-Mo foi 25-30% maior nessa faixa de temperatura.

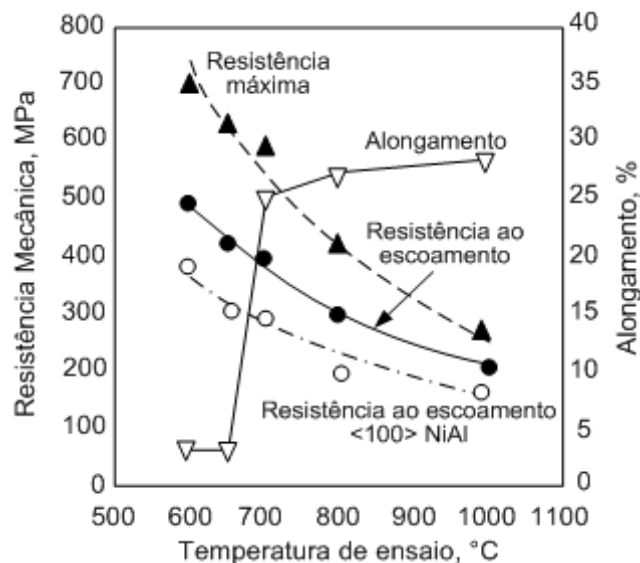


Figura 2.5 – Propriedades mecânicas em tração em função da temperatura para o compósito Ni-Al-Mo produzido por solidificação direcional (BEI e GEORGE, 2005)

Utilizando síntese de auto-propagação a alta temperatura (*self-propagation high-temperature synthesis—SHS*), SIERRA e VÁZQUEZ (2006) produziram revestimentos intermetálicos NiAl sobre substratos de aço carbono. Variaram os teores de níquel e alumínio com o intento de obter outros intermetálicos além do NiAl e obtiveram os resultados sumarizados na Tabela 2.2. Porém, em nenhum caso os autores informaram a espessura e a porosidade dos revestimentos.

Tabela 2.2 – Composição química utilizada, microestrutura e dureza obtidas por SIERRA e VÁZQUEZ (2006)

| Composição química (% at) | Microestrutura obtida | Dureza (HV) |
|---------------------------|---|-------------|
| Ni-55Al | Ni ₂ Al ₃ , NiAl, | 132 |
| Ni -50Al | NiAl | 120 |
| Ni-45Al | NiAl | 134 |
| Ni-40Al | NiAl, Ni ₃ Al | 129 |
| Ni-35Al | Ni ₃ Al, NiAl, Ni | 89 |
| Ni-30Al | Ni ₃ Al, NiAl, Ni | 103 |
| Ni-25Al | Ni, Ni ₃ Al, NiAl | 75 |

JIN e STEPHENSON (1998) utilizando síntese reativa auxiliada por pressão isostática a quente (RSHIP) produziram o intermetálico NiAl com diferentes composições químicas variando o percentual de alumínio entre 30 e 55 % e obtiveram os resultados sumarizados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Composição química utilizada, microestrutura e dureza obtidas por JIN e STEPHENSON (1998)

| Composição química (% at) | Microestrutura obtida | Dureza (HV) |
|---------------------------|--------------------------|-------------|
| Ni-55Al | NiAl | 570 |
| Ni -50Al | NiAl | 270 |
| Ni-45Al | NiAl | 310 |
| Ni-40Al | NiAl | 420 |
| Ni-35Al | NiAl, Ni ₃ Al | 385 |
| Ni-30Al | Ni ₃ Al | 325 |

Provavelmente devido às particularidades de cada processo de fabricação e diferenças na cinética de solidificação os resultados de JIN e STEPHENSON (1998) diferem dos obtidos por SIERRA e VÁZQUEZ (2006) mesmo para composições idênticas como pode ser observado nas Tabelas 2.2 e 2.3.

OZDEMIR *et al.*, (2008) produziram o intermetálico NiAl monolítico, Figura 2.6, com composição estequiométrica (Ni-50Al) utilizando síntese por combustão auxiliada por pressão (PACS). Esse método de produção resultou em amostras altamente densificadas (5.63 g.cm^{-3}) e com dureza de 367 HV.

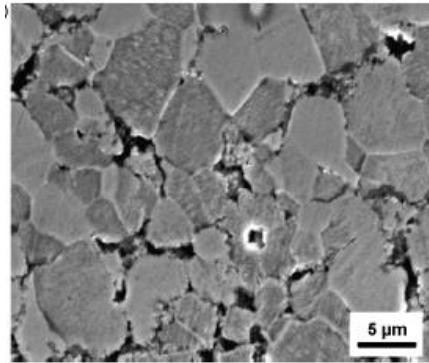


Figura 2.6 – Microestrutura do intermetálico NiAl monolítico (OZDEMIR *et al.*, 2008)

A produção *in-situ* dos intermetálicos pode ocorrer principalmente por dois mecanismos: (i) pela fusão de uma camada pré-depositada; (ii) pela deposição de pós, vapor ou íons sobre um substrato.

No primeiro caso, um material é pré-depositado no substrato, por exemplo, por meio de uma pintura, e posteriormente, faz-se a fusão por laser. Desta forma, a camada que se deseja desenvolver é formada *in-situ* por diluição e difusão dos elementos. Os revestimentos apresentam-se mais homogêneos e com menor porosidade, porém o processo é mais caro e menos competitivo, pois envolve duas etapas.

A técnica de deposição de pós diretamente sobre o substrato é amplamente utilizada nos processos a laser e PTA. O PTA tem vantagem sobre o laser por apresentar taxas de resfriamento menores o que faz com que os precipitados sejam mais estáveis quando submetidos a altas temperaturas, além de ser um processo economicamente mais viável. Em relação aos outros processos de soldagem, tem a vantagem de utilizar menor quantidade de calor no processamento diminuindo a diluição e a zona termicamente afetada, apresenta alta qualidade dos revestimentos, sendo eles mais homogêneos, apresenta boa taxa de deposição com rendimento do material de adição de até 95%, além de permitir flexibilidade na escolha do material a ser depositado, pois utiliza metal de adição em forma de pó (SUCHENTRUNK *et al.*, 1997).

Os processos de aspersão térmica e deposição física e química de vapor também podem formar intermetálicos *in-situ* pela deposição de pós, vapor ou íons em um substrato. As camadas geradas nesses processos são mais finas do que as obtidas no PTA e frequentemente precisam ser refundidas após a deposição para que ocorra ligação metalúrgica entre o revestimento e o substrato (LIANG e SU, 2000).

CHEN e WANG (2004) utilizaram laser *cladding* e a partir de pós elementares de Ni-Al-Ti-C (Ni-20Al-15Ti-15C) produziram revestimento IMCs sobre substratos de níquel. Verificaram que o revestimento não apresentou trincas e poros e apresentou boa ligação metalúrgica com o substrato de níquel. A microestrutura foi composta por NiAl-Ni₃Al e partículas de TiC. Um estudo com espectrometria de energia dispersiva (EDS) revelou que tanto o NiAl quanto o Ni₃Al apresentaram C e Ti em solução sólida. Obtiveram dureza de 750 HV e a espessura do revestimento foi da ordem de 900 μm .

Um aspecto interessante a respeito do trabalho de CHEN e WANG (2004) é que a mistura inicial de pós foi depositada sobre substratos de níquel. Nesse caso não há interferência de outros elementos químicos no desenvolvimento do revestimento em função da diluição, tal como poderia ocorrer caso a deposição fosse realizada em um substrato dissimilar ao material que está sendo depositado.

Utilizando o processo PTA, ALMEIDA *et al.* (2010) estudaram o efeito da composição química dos pós na produção do intermetálico NiAl *in-situ* sobre substratos de aço 0.20% C em peso. As ligas foram obtidas a partir da mistura de pós elementares de Ni e Al (% em peso) e cinco composições foram estudadas: Ni-15Al, Ni-25Al, Ni-30Al, Ni-40Al e Ni-50Al. Segundo eles, os revestimentos apresentaram boa qualidade, porém para as composições mais ricas em Al os depósitos apresentaram trincas transversais. Para todas as composições estudadas verificou-se a formação *in-situ* do composto NiAl e o intermetálico Ni₃Al para a composição com 15% de Al.

Estes autores verificaram que o desenvolvimento da microestrutura dos revestimentos foi dependente da quantidade de Al adicionada à mistura de pós, conforme pode ser visto na Figura 2.7. Essas diferenças foram atribuídas às diferenças de temperatura na interface sólido/líquido. Para maiores teores de Al a energia liberada durante a formação do NiAl diminui o gradiente de temperatura conduzindo ao desenvolvimento de uma estrutura de solidificação colunar. Para a

liga contendo 15% em peso de Al, o gradiente de temperatura na interface sólido/líquido é muito maior conduzindo a estrutura de solidificação dendrítica.

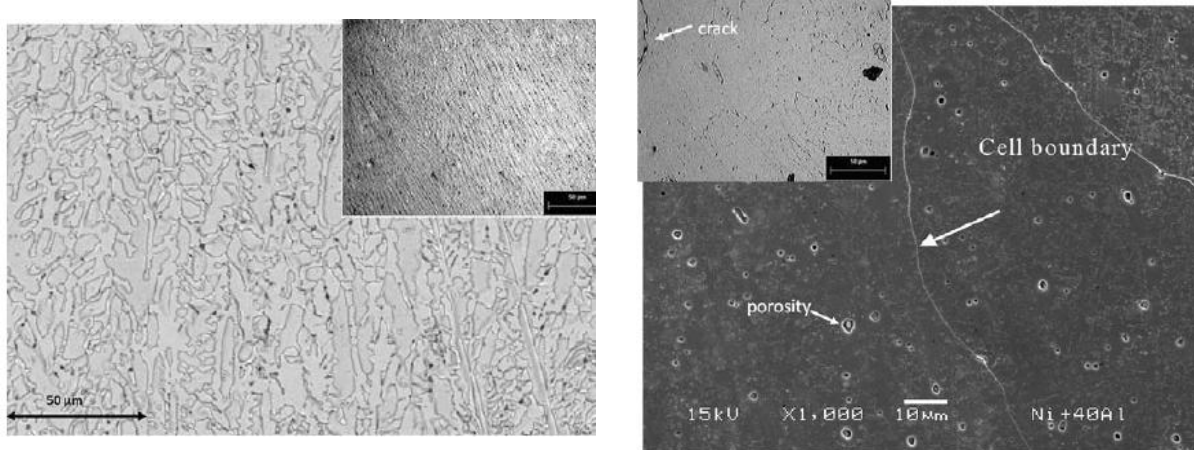


Figura 2.7 – Microestrutura das ligas Ni-15Al e Ni-40Al evidenciando as estruturas de solidificação dendrítica e colunar, respectivamente (ALMEIDA *et al.*, 2010).

Os autores reportaram que a diluição (medida pelo método das áreas) situou-se entre 39 a 51%, o que, em outras palavras, significa extensa mistura com o material do substrato. Propuseram que o alto valor de diluição foi causado por dois efeitos:

- i) A natureza exotérmica da reação Ni-Al
- ii) A interação entre o arco plasma e o material do substrato.

Com base no segundo efeito e apoiados nas observações durante as deposições e nas características de solidificação das ligas, propuseram um modelo físico para explicar a profundidade de penetração e a diluição dos revestimentos.

A extensa diluição observada nessas ligas processadas por PTA é mostrada na Figura 2.8 que apresenta os resultados de análises de EDS (linhas) para o Fe presente nos revestimentos das composições Ni-15Al e Ni-30Al. Nessa Figura também são mostrados os valores de dureza (barras) obtidos para cada uma das ligas.

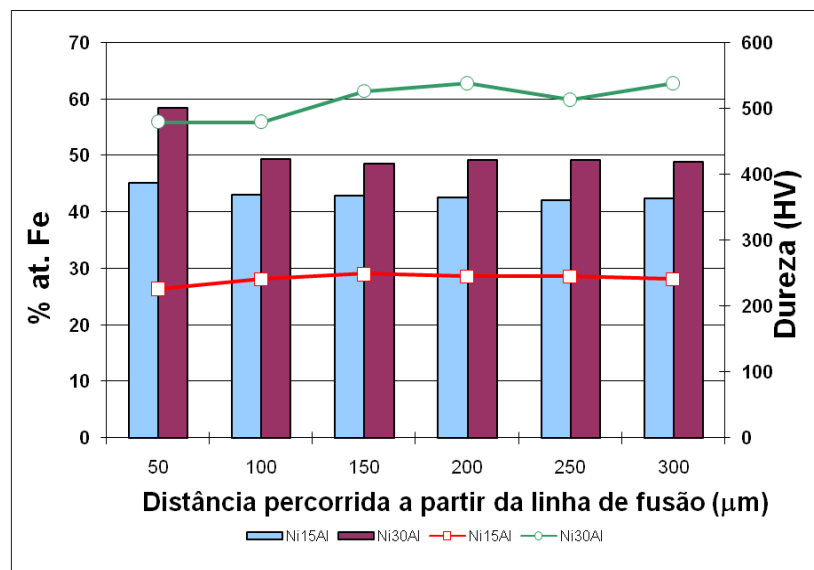


Figura 2.8 – Concentração de Fe no revestimento. Misturas Ni15Al e Ni30Al depositadas por PTA. (Resultados do grupo de Engenharia de Superfícies da UFPR. Não publicados).

Pode-se notar na Figura 2.8 que a concentração de Fe se mantém elevada mesmo para pontos mais afastados da linha de fusão e que o revestimento que apresentou maior diluição apresentou os maiores valores de dureza.

A mistura com o substrato pode comprometer o desenvolvimento e o comportamento mecânico do intermetálico de diversas maneiras. Os elementos Fe, C e Mn presentes no substrato do aço AISI 1020 são solúveis no composto NiAl. O Mn altera os sistemas de deslizamento, mas não tem efeito sobre a ductilidade do NiAl (MIRACLE *et al.*, 1989 *apud* LIU *et al.*, 1993). O carbono também não melhora a ductilidade, mas aumenta a resistência por solução sólida (LIU *et al.*, 1993). Já foi mostrado que adições de até 6 % Fe melhoram a ductilidade em compressão do NiAl na temperatura ambiente (ALBITER, 2003). No entanto, a ductilidade em tração na temperatura ambiente para adições de até 2% Fe foi prejudicada (LIU *et al.*, 1993) e adições de até 44% Fe também não produziram nenhum efeito na ductilidade (MUNROE *et al.*, 2002.).

2.3 Efeito da adição de elementos de liga em compostos intermetálicos Ni-Al

Muitos trabalhos têm sido conduzidos com vistas à melhoria das propriedades mecânicas de intermetálicos Ni-Al através de refino de grão (HU *et al.*, 2008), macro

ou micro adição de elementos de liga (KOVALEV *et al.*, 2003) bem como a adição de uma segunda fase mais dúctil (INOUE *et al.*, 2000).

Monocristais de NiAl tem alongamento da ordem de 1-2%, mas este valor é muito dependente da orientação. Trabalhos recentes têm mostrado que pequenas adições de ferro, molibdênio e gálio fornecem alguma ductilidade adicional aos monocristais. Amostras policristalinas de NiAl mostram pequena ductilidade (1-2%) se a composição é precisamente estequiométrica. Desvios da estequiometria induzirão extrema fragilidade e em todos os casos o modo de fratura é intergranular (MIRACLE e DAROLIA, 2000).

LIU *et al.* (1993) conduziram um estudo extenso sobre o efeito da adição de elementos de liga nas propriedades mecânicas do intermetálico NiAl. Verificaram, utilizando espectroscopia Auger, que os contornos de grão do NiAl não apresentaram impurezas. Baseados nisso, avaliaram o potencial do elemento boro na redução da fragilidade do NiAl, tal como ocorria no caso do Ni₃Al. Mostraram que microadições de até 0.12%at. de B (300 ppm), suprimiu a fratura intergranular porque este elemento segrega para os contornos de grão do NiAl alterando o modo de fratura para clivagem transgranular. No entanto, o boro também aumentou a resistência mecânica do NiAl significativamente e o material não apresentou alongamento em tração. Este aumento na resistência neutralizou qualquer efeito potencial na ductilidade produzido pela segregação para os contornos de grão. Verificaram também que adições de C (300 ppm) ou de Be (500 ppm) não tiveram efetividade alguma na supressão da fratura intergranular do NiAl, sendo que o C não alterou o modo de fratura porque este elemento não segregou para os contornos de grão. Além disso, o C, tal como o B, aumenta muito a resistência por solução sólida. A adição de Be resultou em baixo endurecimento por solução sólida, mas também não resultou em alteração no modo de fratura.

Em outra abordagem na busca de melhores propriedades mecânicas LIU *et al.* (1993) produziram o NiAl por arco elétrico e extrusão posterior realizando macro adições com os elementos Fe, Mo, Ga, Ti, V, Y ou W.

A adição de 2% Fe aumentou a resistência mecânica, mas diminuiu a ductilidade à temperatura ambiente e a adição de 5% Fe fragilizou completamente o NiAl. Posteriormente, MUNROE *et al.* (2002) mostraram que a adição de

porcentagens mais elevadas de ferro não teve efeito significativo na ductilidade em tração, a qual permaneceu essencialmente zero à temperatura ambiente, mesmo este elemento estando em solução sólida ou na forma de precipitados.

Adições de 1% Ga ou 0.4% Ti resultaram num aumento modesto na ductilidade à temperatura ambiente, mas a adição de 0.0025% Y diminuiu a ductilidade. Com o Ti obteve-se o melhor efeito de aumento de resistência a 600 e a 1000 °C. Todas as ligas apresentaram boa ductilidade nessa faixa de temperatura, com exceção da liga contendo 2% Fe, a qual apresentou somente 6.7% de alongamento.

A adição de Mo foi mais efetiva em melhorar a ductilidade à temperatura ambiente. Conforme pode ser observado na Figura 2.9, tanto a resistência ao escoamento do NiAl quanto a do NiAl-0.4Mo decresceu com o aumento da temperatura, no entanto, a resistência do NiAl-0.4Mo foi muito superior ao NiAl em todas as temperaturas. Além disso, a ductilidade à temperatura ambiente dessa liga foi melhor que a do NiAl. A ductilidade de ambas aumentou com a temperatura acima de 200 °C e aumentou abruptamente acima de 400 °C, sendo que os maiores valores foram observados para o NiAl acima dessa temperatura. Os autores verificaram que a máxima solubilidade do Mo no NiAl é de 0.1%, associando o aumento nas propriedades em tração à precipitação de uma segunda fase. Além disso, a adição de Mo resultou no modo de fratura mista, conforme pode ser visto na Figura 2.10.

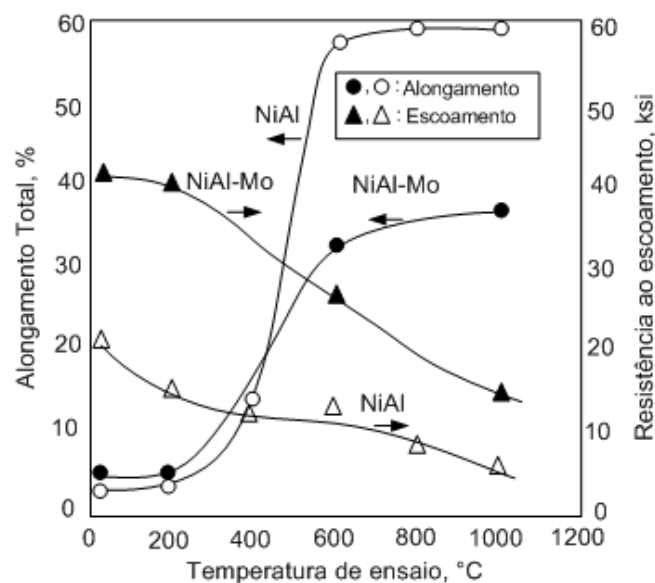


Figura 2.9 – Comparação das propriedades em tração do NiAl com composição estequiométrica com o NiAl-0.4% at. Mo (LIU *et al.*, 1993)

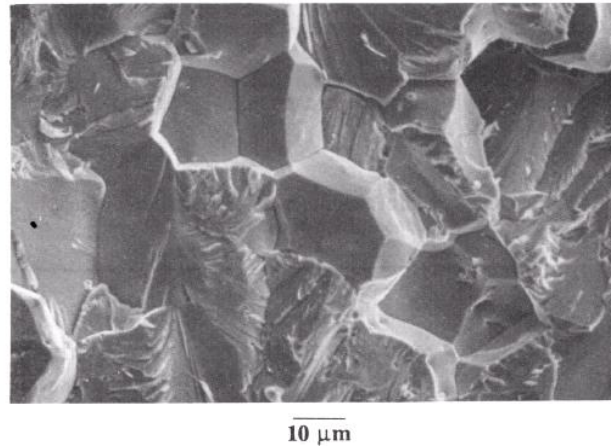


Figura 2.10 – Fractografia da liga NiAl-0.4% at. Mo recozida por 1 hora a 1200 °C. (LIU *et al.*, 1993)

A adição de 0.4% at. W foi efetiva em aumentar a resistência mecânica, mas a ductilidade foi pouco alterada. O V foi o menos efetivo no aumento da resistência na temperatura de 1000 °C e piorou a ductilidade à temperatura ambiente. No entanto, diferentemente das ligas contendo Mo e W a liga com V não apresentou precipitados. Novamente, os autores chegaram a conclusão que o NiAl dissolve até 0.4% at. V, sendo dessa forma o aumento na resistência mecânica também devido à solução sólida.

TIWARI, *et al.* (1995) estudaram o efeito da adição de 9.7% Cr no desenvolvimento da microestrutura e nas propriedades mecânicas do intermetálico NiAl (Ni-43Al-9.7Cr). Notaram que a resistência ao escoamento em compressão à temperatura ambiente duplicou em comparação ao Ni-46Al. Além disso, o comportamento mecânico em temperaturas mais altas para o composto contendo Cr sempre foi maior.

A análise das superfícies de fratura indicou que a adição de Cr alterou o modo de fratura de intergranular, observada na liga Ni-46Al, para o modo misto de fratura. A presença de *dimples* na superfície fraturada da liga contendo Cr foi um indicativo de que à medida que o material fraturava a fase intergranular rica em Cr era removida. A liga Ni-46Al se comportou de maneira frágil à temperatura ambiente. Esse resultado já é bem estabelecido na literatura, pois se sabe que à medida que o composto NiAl se afasta da estequiometria a fragilidade aumenta. As superfícies de fratura indicam que a fratura foi transgranular para o Ni-43Al-9.7Cr e que a fase

intergranular rica em Cr foi removida durante a fratura, o que conduziu a uma tenacidade a fratura mais alta.

Em relação à tenacidade à fratura, ressalta-se que os valores medidos por TIWARI *et al.*, (1995) e outros (KIM *et al.*, 2003) justificam a lacuna existente no desenvolvimento de projetos de componentes estruturais com as ligas NiAl, pois em grande parte dos casos a tenacidade à fratura especificada para essas aplicações é de $50 \text{ MPa m}^{1/2}$, um valor típico das superligas a base de níquel (MIRACLE e DAROLIA, 2000)

Na temperatura de 800K o composto Ni-43Al-9.7Cr apresentou uma deformação de apenas 3% até a fratura, sugerindo que o elemento Cr aumentou a temperatura de transição dúctil-frágil (TTDF). De fato, COTTON *et al.* (1993) já haviam mostrado que o Cr aumenta a TTDF em aproximadamente 150 K e reduz a ductilidade para valores próximos de zero.

O fato do Ni-43Al-9.7Cr ter apresentado a melhor resistência mecânica foi atribuído a três efeitos: *i)* aumento de resistência constitucional, devido à variação da razão níquel alumínio; *ii)* solução sólida devido ao Cr dissolvido no NiAl; *iii)* endurecimento devido aos finos precipitados de Cr. No caso desse último efeito foi observado por TEM um travamento intenso das discordâncias ao redor dos precipitados de Cr com tamanho de 45 μm .

ALBITER *et al.* (2003) estudaram dezenove composições diferentes para o NiAl produzido por *mechanical alloying* e sinterização. Neste trabalho produziram ligas combinando diferentes quantidades de Fe, Mo e Ga e avaliaram a influência do tempo e da temperatura de sinterização na densificação das ligas e nas propriedades mecânicas em compressão. Verificaram que o Fe e o Ga apresentaram um forte efeito refinador de grão, além do Ga propiciar um efeito de endurecimento por solução sólida no intermetálico NiAl. O Mo apresentou um efeito semelhante ao Fe e ao Ga. Concluíram então que micro adições desses elementos foram responsáveis pelo refino da microestrutura do NiAl e que as maiores deformações obtidas, especialmente no caso da adição de 6% de Fe, sugerem um aumento na ductilidade em compressão do NiAl. Além disso, os resultados de difração de raios-X (DRX) indicaram que a estrutura do intermetálico se manteve ordenada para todas as faixas de composição estudadas. Esses resultados concordam com os de MUNROE *et al.* (2002) que verificaram que, mesmo para

porcentagens da ordem de 40% Fe a estrutura do intermetálico NiAl se manteve ordenada.

No caso da dureza, há vários fatores que tornam o endurecimento resultante da adição de elementos ternários no NiAl mais complexo que o caso de ligas que são endurecidas pelo mecanismo clássico de solução sólida. O primeiro deles é que o elemento ternário pode ocupar posições em um dos sub-reticulados ou em ambos (ANDERSON *et al.*, 1999). Também a “taxa de endurecimento por solução sólida” ou “eficiência de endurecimento” depende de qual sub-reticulado o elemento ocupará e outro fator é que adições ternárias podem afetar a concentração de outras imperfeições pontuais na estrutura (PIKE, *et al.*, 1997).

A estrutura de imperfeições cristalinas do composto NiAl pode ser descrita pelo modelo do “triplo defeito” proposto por (CHANG e NEUMANN, 1982). Nesse modelo assume-se que a maioria das imperfeições presentes são vacâncias no reticulado do níquel ou anti-sítios de Ni (um átomo de Ni no reticulado do Al). As imperfeições presentes na estrutura podem ser térmicas ou constitucionais. As imperfeições constitucionais são anti-sítios de níquel para ligas ricas em níquel e vacâncias para ligas ricas em alumínio. As imperfeições térmicas consistem de vacâncias e anti-sítios de níquel, ocorrendo na razão 2 para 1, necessária para manter o equilíbrio do cristal.

Dessa maneira, é necessário entender de que modo o elemento ternário está distribuído na estrutura do intermetálico e ter em mente que a presença desse elemento pode resultar na criação ou na redução de anti-sítios de Ni ou vacâncias.

Simulações computacionais (BOZZOLO *et al.*, 2002) foram realizadas mostrando a preferência pela ocupação dos sítios cristalinos em diversos compostos intermetálicos, evidenciando que no caso específico do NiAl, o Fe pode ocupar posições tanto no reticulado do níquel quanto no do alumínio, tendo leve preferência pelo reticulado do Ni, como consequência da menor energia envolvida na ocupação desses sítios pelo Fe. Já o elemento Cr mostrou absoluta preferência por posições no reticulado do alumínio, resultado coerente com trabalho experimental de COTTON *et al.*, (1993).

HU *et al.*, (2007) num estudo extenso sobre as entalpias de formação de compostos intermetálicos apontou que o Fe tem forte preferência pelo reticulado do Al. ANDERSON, *et al.*, (1999) utilizando a técnica ALCHEMI (*atom location by*

channeling-enhanced microanalysis) determinou experimentalmente a distribuição do Fe no NiAl mostrando que para as ligas ricas em níquel ($\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50-x}$, sendo x o teor de Fe) o Fe ocupa preferencialmente posições no reticulado do alumínio, e.g, para a liga com 10% at de Fe, 76% dos átomos desse elemento foram encontrados no reticulado do alumínio. No caso da liga contendo iguais quantidades de níquel e de alumínio, foi evidenciado que o Fe ocupa o reticulado tanto do níquel quanto do alumínio, mostrando leve tendência em direção ao níquel. Nesse caso, para a liga contendo 10% at de Fe, 43% dos átomos desse elemento foram encontrados no reticulado do alumínio. Além disso, a distribuição de Fe no reticulado do alumínio seguiu uma tendência linear, conforme pode ser visualizado na Figura 2.11 que sumariza os resultados para duas composições estudadas por ANDERSON, *et al.*, (1999).

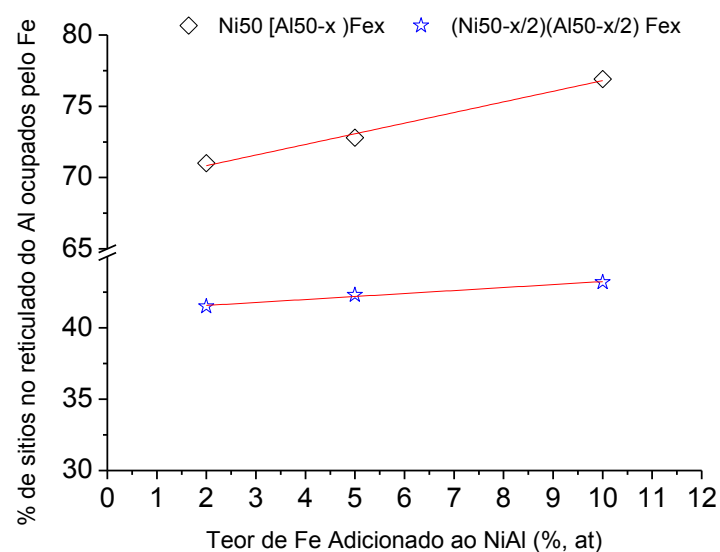


Figura 2.11 – Porcentagem de ocupação dos sítios do Al pelo Fe no composto NiAl. Determinações experimentais obtidas por ANDERSON *et al.*, (1999).

O estudo do endurecimento por solução sólida do composto NiAl conduzido por PIKE *et al.*, (1997) sobre adições ternárias de Fe mostrou que esse elemento pode atuar como agente endurecedor ou, dependendo da estequiometria, pode até mesmo causar efeito contrário, amolecendo a liga. As ligas com composição estequiométrica ($\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$) e com composição rica em alumínio ($\text{Ni}_{48}\text{Al}_{52}$) apresentaram um aumento linear da dureza com o aumento do teor de Fe, enquanto

que a liga com composição rica em níquel ($\text{Ni}_{60}\text{Al}_{40}$) sofreu um decréscimo nos valores de dureza com o aumento de Fe.

A natureza desses efeitos foi explicada com base no “efeito endurecedor” que cada tipo de imperfeição presente no intermetálico possui. Este “efeito endurecedor” foi determinado experimentalmente e os valores são dados na Tabela 2.4. Foi observado que vacâncias no reticulado do níquel é o tipo de imperfeição cristalina com maior poder de endurecimento. Anti-sítios de níquel apresentam um efeito endurecedor moderado, enquanto que os átomos de Fe apresentam um efeito endurecedor bem menos pronunciado em ambos os reticulados. Estes pesquisadores ainda estabeleceram uma relação empírica que relaciona o tipo de imperfeição e seu potencial de endurecimento com a dureza, Eq. 2.1.

Tabela 2.4 – Tipos de imperfeições cristalinas encontrados em intermetálicos com estrutura B2 e seus respectivos efeitos de endurecimento determinados experimentalmente por PIKE *et al.*, (1997)

| Tipo de imperfeição | Reticulado | Efeito endurecedor, χ , (GPa) |
|---------------------|------------|------------------------------------|
| Vacância | Ni | G/4.1 |
| Anti-sítio de Ni | Al | G/12 |
| Fe | Ni | < G/60 |
| Fe | Al | G/35 |

Módulo de cisalhamento, G, do NiAl é 65 ± 4 (FROMMEYER *et al.*, 2010)

$$H = \sqrt{(\chi_1 c_1^{1/2})^2 + (\chi_2 c_2^{1/2})^2 + \dots + (\chi_n c_n^{1/2})^2} \quad \text{Eq. 2.1}$$

Onde:

H é dureza, GPa

χ é o efeito endurecedor da imperfeição cristalina presente na estrutura, GPa

c é a concentração de imperfeições cristalinas presentes na estrutura.

2.4 Comportamento tribológico dos compostos intermetálicos Ni-Al

JOHNSON *et al.*, (1996) verificaram que no desgaste por deslizamento a seco à temperatura ambiente dos intermetálicos NiAl contra um disco de zircônia, o coeficiente de desgaste foi maior para amostras com composição equiatômica

(Ni-50Al % at.) e caiu sensivelmente para as duas outras composições (Ni-48Al e Ni-45Al). Também foi verificado que o coeficiente de atrito da liga Ni-50Al foi significativamente maior do que para as outras duas ligas mais ricas em níquel, as quais diferem muito pouco entre si, conforme pode ser visto na Figura 2.12.

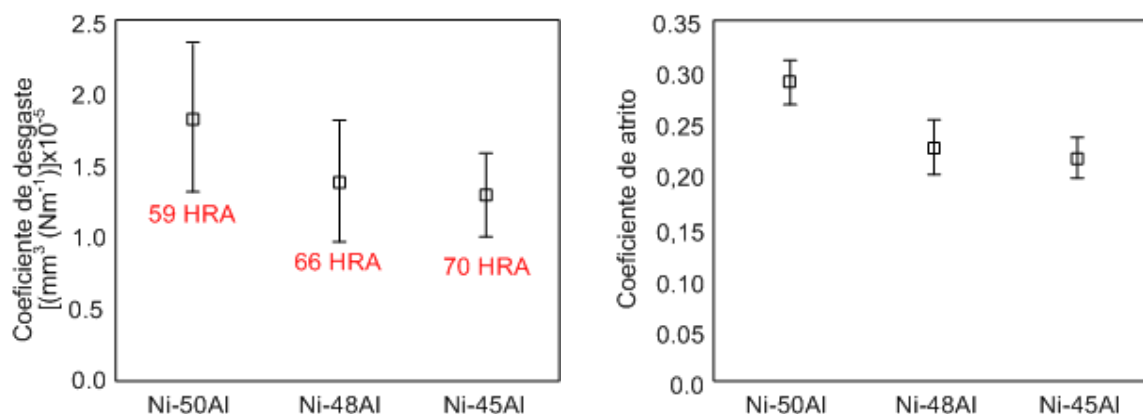


Figura 2.12 –. Variação dos coeficientes de desgaste e atrito com a composição química das ligas NiAl (JOHNSON *et al.*, 1996)

Apesar do caráter frágil do intermetálico NiAl, estes autores quase não observaram trincas e fratura frágil nas superfícies de desgaste, mas sim uma quantidade significativa de deformação plástica. Na Figura 2.12 pode ser observado que a relação inversa entre a dureza e o desgaste é obedecida. Essa relação é típica para materiais dúcteis, onde a deformação plástica é o mecanismo predominante de desgaste. Dessa maneira, os autores concluíram que, apesar da fragilidade do NiAl, a deformação plástica foi o mecanismo de desgaste dominante. Uma evidência que suporta esta conclusão são os maiores valores de dureza medidos nas superfícies de desgaste, caracterizando que ocorreu encruamento devido ao processo de desgaste.

Outro mecanismo aventado nesse caso é abrasão a três-corpos, pois os autores também notaram a ocorrência de riscos na trilha de desgaste. Isso ocorreu devido às partículas de desgaste que permanecem em contato com as superfícies do disco e do pino durante todo o ensaio e atuam como partículas abrasivas.

JIN e STEPHENSON (1998) observaram que no desgaste por deslizamento num sistema tipo bloco-contra-anel, utilizando aço inoxidável 440C como

contra-corpo, que a taxa de desgaste diminuiu conforme a porcentagem de níquel aumentou. Selecionaram as ligas Ni-50Al e Ni-40Al para ensaios com forças normais variando de 50 a 300 N e compararam as taxas de desgaste com a do aço inoxidável martensítico AISI440C. Os resultados de desgaste para esses materiais são sumarizados na Figura 2.13.

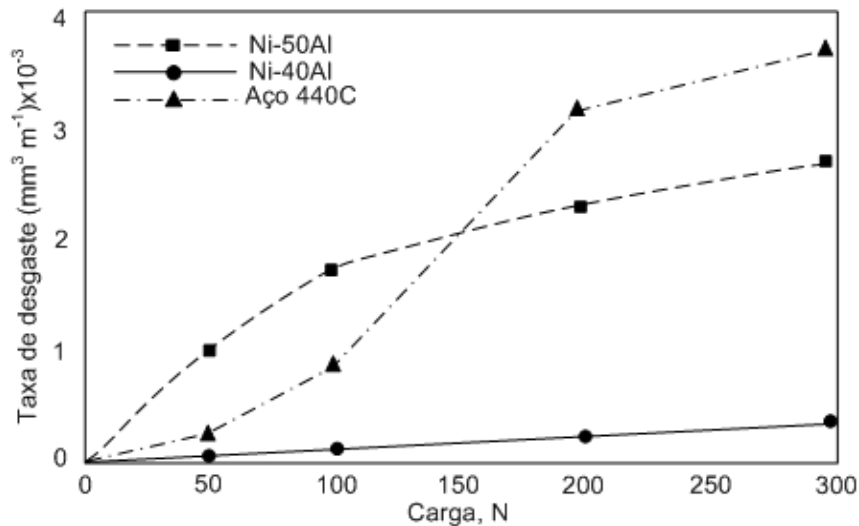


Figura 2.13 –. Variação da taxa de desgaste em função da carga aplicada (JIN e STEPHENSON 1998)

Verificaram que a liga contendo Ni-50Al apresentou extensa deformação plástica na superfície e a ocorrência de transferência de material do contra-corpo para a superfície de desgaste. Também identificaram abrasão a três-corpos provavelmente causada por partículas duras arrancadas das superfícies e que permanecem na região de contato. Apesar da deformação plástica, trincas sub-superficiais e sinais de destacamento de material por fratura frágil também foram observados

Para a liga com Ni-40Al, observaram um aumento significativo na dureza dentro da trilha de desgaste (440 para 770 HV). Também observaram que nesse caso houve a formação de uma camada de óxidos durante o desgaste, a qual se manteve íntegra na superfície durante o ensaio e foi responsável pelas menores taxas de desgaste observadas mantendo o coeficiente de desgaste uma ordem de magnitude menor em comparação ao aço 440C e a liga Ni-50Al. A presença de Cr, Cr₂O₃ e FeO na camada de óxidos formada na superfície caracterizou que houve transferência do material do contra-corpo para a superfície de desgaste.

Embora os autores não tenham indicado qual foi o aumento de dureza devido ao encruamento para o aço e para a liga Ni-50Al, argumentaram que a liga Ni-40Al apresentou o maior valor (770Hv). Sendo assim, a fina camada de óxidos e a região deformada foram capazes de suportar a força normal, minimizando o contato entre as asperezas do par em contato, diminuindo o nível de desgaste severo. Se camada de óxidos não é capaz de se desenvolver na superfície pode se esperar que o regime de desgaste seja alterado de moderado para severo como ocorreu no caso da liga Ni-50Al.

Outra justificativa apontada pelos autores para o melhor desempenho da liga Ni-40Al é que a ductilidade das ligas Ni-Al é maior para quantidades menores de alumínio e que nessas ligas a transição dúctil-frágil ocorre em temperaturas acima de 600 °C. A formação do FeO indicou que a temperatura na região do contato deve ter excedido os 570 °C para todas as cargas de ensaio, dessa forma, pode ter ocorrido uma influência significativa na ductilidade próxima a superfície do material na região de contato alterando, portanto, o mecanismo de desgaste do regime severo para o moderado como foi observado.

OZDEMIR *et al.*, (2008) Avaliaram o desgaste por deslizamento a seco do NiAl com composição Ni-50Al num sistema tipo esfera-contra-disco, sendo a esfera de Al₂O₃, utilizando forças de 2, 5 e 10N. Estes autores verificaram que o coeficiente de atrito diminuiu conforme a força aumentou e houve um decréscimo de aproximadamente 45% no coeficiente de desgaste. Utilizando maior força normal, maior é a pressão e a temperatura no contato favorecendo uma oxidação mais intensa, resultando na formação de Al₂O₃. Isso, segundo os autores, pode ter contribuído para a redução do coeficiente de atrito e aumentado a resistência ao desgaste com o aumento da força.

Embora esses pesquisadores tenham verificado deformação plástica nas superfícies de desgaste, verificaram também que para as maiores cargas (5 e 10N) surgiram trincas em regiões da superfície ricas em oxigênio, sugerindo que estas são devidas ao trincamento dos óxidos aderidos na superfície. Assim, postularam que os mecanismos atuantes foram abrasão e oxidação, diferindo do mecanismo observado por JOHNSON *et al.*, (1996).

Muitas vezes na literatura é comum observar discrepâncias nos resultados obtidos por pesquisadores distintos para uma mesma liga. Isso se deve à própria

natureza complexa dos fenômenos tribológicos e também à enorme quantidade de variáveis envolvidas no processo de desgaste.

JOHNSON *et al.*, (1996) obteve valores do coeficiente de desgaste para o NiAl da ordem de $1.75 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 (\text{N.m})^{-1}$, enquanto que OZDEMIR *et al.*, (2008), obteve $1.60 \times 10^{-2} \text{ mm}^3 (\text{Nm})^{-1}$, ou seja, uma diferença de três ordens de magnitude, apesar deste ter utilizado uma carga de ensaio dez vezes menor (2 N). Observando a Figura 2.14 pode-se notar também uma diferença significativa nos valores do coeficiente de atrito obtidos por esses dois pesquisadores. Provavelmente as diferenças sejam devidas ao material do contra-corpo. OZDEMIR *et al.*, (2008) utilizaram esfera de Al_2O_3 com rugosidade média de $0.05 \mu\text{m}$ e JOHNSON *et al.*, (1996) utilizaram um disco de zircônia com rugosidade de $0,0075 \mu\text{m}$, respectivamente.

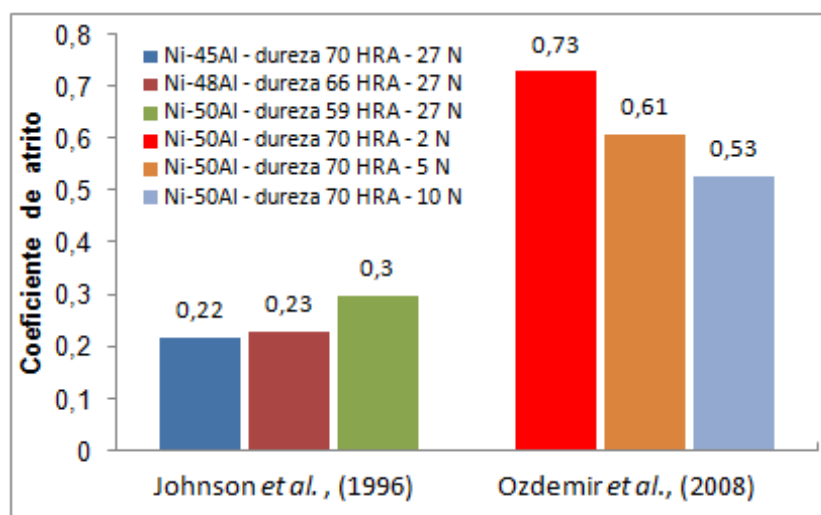


Figura 2.14 –. Comparação entre os coeficientes de atrito do NiAl extraídos de dois trabalhos da literatura

Observando a Figura 2.15 nota-se que os coeficientes de desgaste obtidos em trabalhos distintos apresentam duas tendências. No trabalho de JOHNSON *et al.*, (1996) o coeficiente de desgaste diminui com o aumento da porcentagem de níquel, enquanto no trabalho de SIERRA e VÁZQUEZ (2006) houve um aumento, embora discreto, para as ligas mais ricas em níquel. Surpreende o fato de que os mecanismos de desgaste identificados por ambos foram os mesmos.

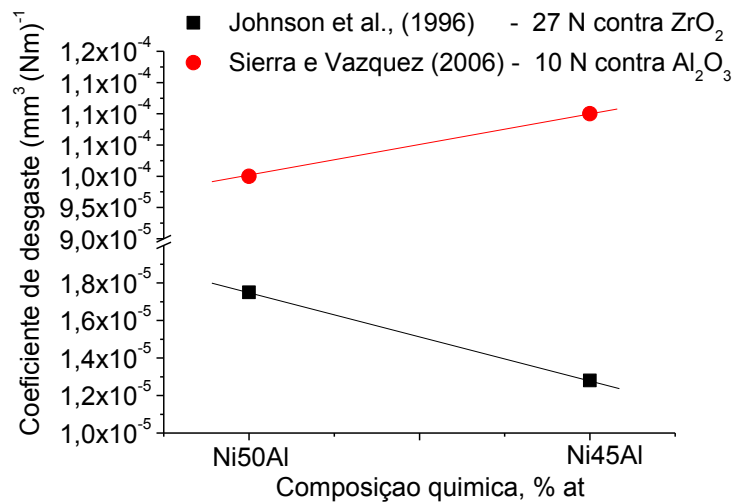


Figura 2.15 – Comparação entre os coeficientes de desgaste do NiAl em função da composição química extraídos de dois trabalhos da literatura

Uma possível fonte para essa discrepância pode estar relacionada à dureza das amostras. Em ambos os trabalhos a dureza dos compostos contendo 55 % de Ni foi maior, no entanto, a diferença entre as durezas das duas ligas utilizadas por SIERRA e VÁZQUEZ (2006) (121 e 134 HV, respectivamente) não foi tão expressiva quanto a diferença de durezas das amostras ensaiadas por JOHNSON *et al.*, (1996) (225 e 375 HV, respectivamente).

MUNROE *et al.*, (2002) em ensaios de deslizamento do tipo pino-sobre-disco em atmosfera de argônio, estudaram quatro ligas a base de NiAl com diferentes porcentagens de ferro (10, 20, 30 e 44% Fe). As ligas Ni45Al-10Fe e Ni40Al-20Fe apresentaram uma única fase consistindo de uma solução sólida de Fe no composto NiAl. Já as ligas Ni35Al-30Fe e Ni28Al-44Fe apresentaram duas fases, sendo NiAl mais precipitados ricos em Fe. Os resultados de desgaste obtidos por esses pesquisadores são sumarizados na Figura 2.16.

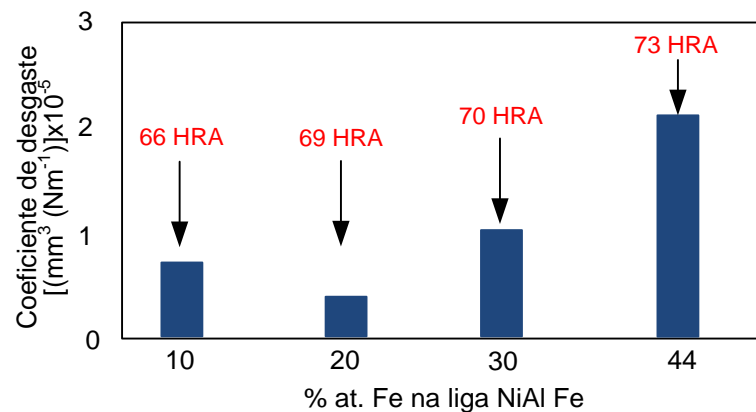


Figura 2.16 – Coeficientes de desgaste em função do teor de ferro da liga NiAl-Fe (MUNROE *et al.*, 2002)

Percebe-se na Figura 2.16 que a relação inversa entre a dureza e desgaste foi mantida apenas para as ligas que apresentaram uma única fase, resultado coerente com os encontrados por JOHNSON *et al.*, (1996) para ligas monolíticas de NiAl com diferentes composições ensaiadas na presença de oxigênio. Para as ligas que apresentam precipitados de ferro, a taxa de desgaste foi maior, mesmo os valores de dureza dessas ligas sendo maiores. Esses pesquisadores, baseados em outros trabalhos da literatura, atribuíram esse fenômeno à presença dos precipitados de ferro, os quais seriam responsáveis por facilitar o cisalhamento da matriz durante o deslizamento. Também identificaram a deformação plástica como mecanismo de desgaste dominante.

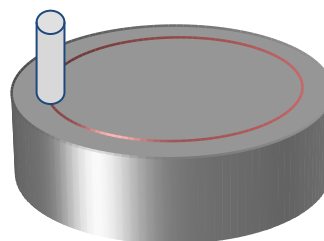
As maiores taxas de desgaste observadas por JOHNSON *et al.*, (1996) e OZDEMIR *et al.* (2008) quando comparadas ao trabalho de MUNROE *et al.*, (2002), além de diferenças nas composições químicas das ligas, também pode estar relacionada à abrasão a três corpos gerada pela quebra dos óxidos de níquel e de alumínio na superfície de desgaste.

CHEN e WANG (2004) compararam a resistência ao desgaste por deslizamento do revestimento IMC Ni-20Al-15Ti-15C produzido por laser *cladding* sobre substratos de níquel, com a resistência ao desgaste do aço inoxidável AISI 321. O contra-corpo utilizado foi aço 0.45 % C. O revestimento apresentou a melhor resistência relativa ao desgaste, sendo nove vezes superior a do aço inoxidável na temperatura ambiente e aproximadamente quatro vezes maior que a do aço na temperatura de 600 °C.

Analisando as superfícies de desgaste verificaram que em ambas as temperaturas, ambiente e a 600 °C, o IMC apresentou a superfície relativamente lisa, poucos riscos e poucas características de desgaste adesivo, quando comparadas às superfícies de aço inoxidável. A incorporação de TiC preveniu o desgaste por micro-corte e que a matriz fosse desgastada em contato com o aço. Além disso, segundo os autores, a forte resistência das ligações do NiAl e do Ni₃Al deram suporte às partículas de carbeto e preveniram a deformação plástica e a adesão metálica durante o deslizamento a seco contra o aço. Além disso, o coeficiente de atrito do IMC (0.40) foi significativamente menor que o do aço inoxidável (0.60).

Baseado no trabalho de SPERO *et al.*, (1991), que realizaram uma revisão sobre os métodos para ensaios de desgaste abrasivo com o objetivo de conhecer as características comuns entre eles, buscou-se realizar um levantamento similar voltado aos ensaios de desgaste por deslizamento. O resultado dessa compilação é apresentado na Tabela 2.5.

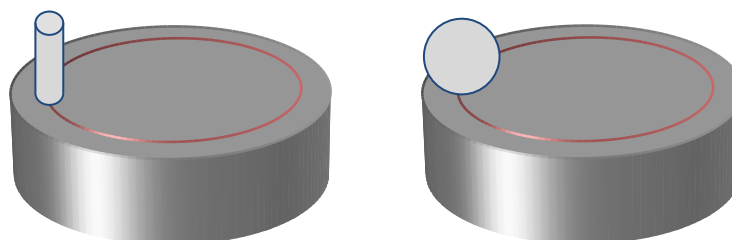
Tabela 2.5 – Revisão dos ensaios de desgaste por deslizamento

**Configuração do
Ensaio**

Pino-disco

| Referência | (Johnson <i>et al.</i> , 1996) | (Munroe <i>et al.</i> , 2002) | (Chen e Wang, 2003) |
|----------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--|
| Corpo | | | |
| material | NiAl monolítico | NiAl-Fe | Intermetálico matriz compósito (NiAl, Ni ₃ Al, TiC) 6x6x6 |
| dimensões dia ext (mm) | 9.5 | 9.5 | |
| rugosidade (μm) | polido | polido | |
| Contra Corpo | | | |
| material | ZrO ₂ | ZrO ₂ | Nimonic 750 |
| dimensões dia ext (mm) | 100 | ? | |
| rugosidade (μm) | 0.0075-0.01 | 0.01-0.05 | |
| Características do Ensaio | | | |
| força aplicada (N) | 27 | 27 | 98 |
| pressão de contato (GPa) | | | |
| raio de deslizamento (mm) | 22.5 – 47.5 | | |
| velocidade (m.s ⁻¹) | 0.5 | 0.5 | 0.1 |
| Duração | 500 m | 1000 m | 180 m |
| temperatura (°C) | ambiente | 22 - 25 | 600 |
| Atmosfera | ar | argônio | ar |
| umidade relativa (%) | ? | ? | |
| variável de resposta | volume de desgaste/atrito | volume de desgaste/atrito | volume de desgaste/atrito Continua |

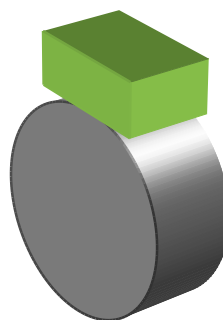
Configuração do Ensaio



| | Pino-disco | Esfera-Disco | |
|----------------------------------|---|---|--------------------------------|
| Referência | (Lee <i>et al</i> , 2006) | (Sierra e Vázquez, 2006) | (Ozdemir <i>et al</i> , 2008) |
| Corpo | | | |
| material | NiAl+Ni ₃ Al+Ni ₂ Al ₃ | NiAl | NiAl monolítico |
| dimensões dia ext (mm) | 6 | 16 | |
| rugosidade (µm) | 0.26-0.70 | polido | 0.05 |
| Contra Corpo | | | |
| material | Aço 0.4%C | Al ₂ O ₃ e WC94-Co6 | Al ₂ O ₃ |
| dimensões dia ext (mm) | 80 | 3 | 9.5 |
| rugosidade (µm) | Lixa # 600 | ? | 0.05 |
| Características do Ensaio | | | |
| força aplicada (N) | 2 | 1 - 10 | 2, 5 ou 10 |
| pressão de contato (GPa) | | | 0.77, 1.04 ou 1.32 |
| raio de deslizamento (mm) | | 3 | |
| velocidade (m.s ⁻¹) | 2 - 7 | 0.1 | 0.1 |
| Duração | 5000 m | 10000 m | 53 min |
| temperatura (°C) | ? | ambiente | 20 |
| Atmosfera | ar | ar | ar |
| umidade relativa (%) | ? | ? | ? |
| variável de resposta | perda de massa | volume de desgaste/atrito | volume de desgaste/atrito |

Continua...

Configuração do Ensaio



Bloco-anel

Referência (Jin e Stephenson, 1998) (Chen e Wang, 2004)

Corpo

| | | |
|-----------------|-----------------|--|
| material | NiAl monolítico | Intermetálico matriz compósito (NiAl, Ni ₃ Al, TiC) |
| dimensões (mm) | 20x40x5 | 10x10x10 |
| rugosidade (μm) | polido | ? |

Contra Corpo

| | | |
|------------------------|------|-----------|
| material | 440C | AISI 1045 |
| dimensões dia ext (mm) | 114 | ? |
| rugosidade (μm) | ? | ? |

Características do Ensaio

| | | |
|---------------------------------|---------------------|------------------------------|
| força aplicada (N) | 50, 100, 200 ou 300 | 147 |
| pressão de contato (GPa) | | |
| velocidade (m.s ⁻¹) | 1.2 | 0.42 |
| duração | 4300 m | 3020 m |
| temperatura (°C) | ? | ambiente |
| atmosfera | ar | ar |
| umidade relativa (%) | ? | ? |
| variável de resposta | volume de desgaste | resistência relativa/ atrito |

Uma análise da Tabela 2.5 permite notar que algumas características importantes para a interpretação dos ensaios de desgaste foram omitidas. Para o corpo e o contra-corpo as mais frequentes foram: *i*) as dimensões do corpo em OZDEMIR *et al.*, (2008) e *ii*) as dimensões do contra-corpo em MUNROE *et al.*, (2002) e CHEN e WANG (2004). Uma informação omitida com frequência foi a rugosidade dos corpos em contato.

Em relação às variáveis operacionais, pode-se que notar a amplitude de forças utilizadas que vão desde 1 até 300 N e as variações nas velocidades de ensaios que situam-se na faixa de 0.1 até 7 m.s⁻¹.

A abordagem utilizada na interpretação dos ensaios de deslizamento a seco é baseada na identificação do(s) mecanismo(s) de desgaste. Uma variável de particular importância quando os ensaios são realizados ao ar é a umidade relativa, pois variações abruptas podem interferir significativamente nos resultados (OH *et al.*, 1999). Esta variável não foi considerada em quase todos os trabalhos apresentados na Tabela 2.5.

2.5 Processo de solidificação

A solidificação consiste na transformação da fase líquida para fase sólida. O processo é controlado pela energia livre de Gibbs (G), que define o estado de equilíbrio do sistema e depende da temperatura, pressão e composição e nos metais esse processo será controlado por um processo de nucleação e crescimento. Para que a transformação do estado líquido para o estado sólido ocorra, é necessário um abaixamento da temperatura de modo que a energia livre do sólido deverá ser menor que a energia livre do líquido, Figura 2.17.

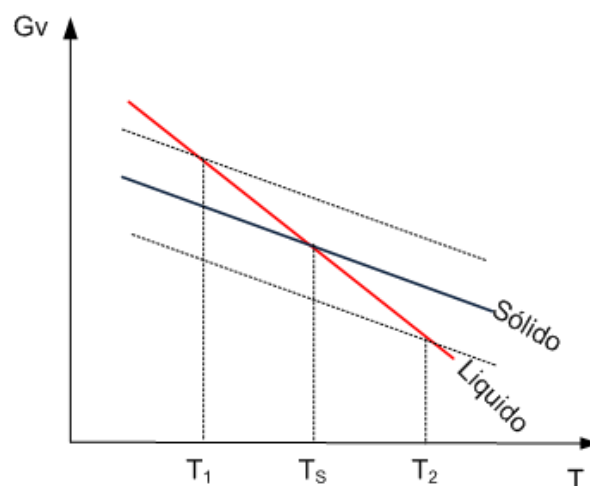


Figura 2.17 – Energia livre por unidade de volume em função da temperatura para as fases sólida e líquida (adaptado de PORTER e EASTERLING, 1981)

Para que a solidificação ocorra ainda é necessário um super-resfriamento, ou seja, a solidificação não ocorre na temperatura de solidificação (T_S), mas a uma temperatura mais baixa (T_2), devido à necessidade da existência de uma interface entre o núcleo sólido que está se formando e o meio líquido.

Para as ligas metálicas, durante o processo de solidificação, o sólido e o líquido apresentam concentrações de soluto diferentes, conforme representado esquematicamente na Figura 2.18a.

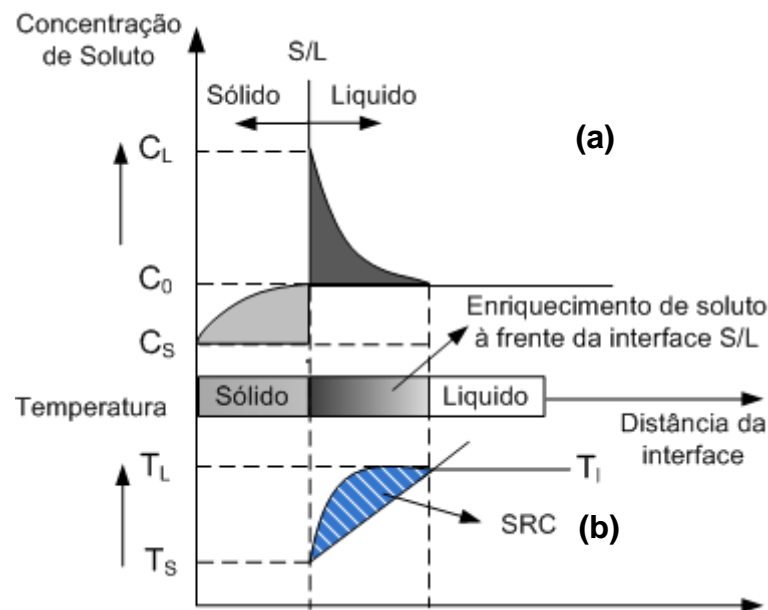


Figura 2.18 – Indicação da região com super-resfriamento constitucional: (a) Perfil de acumulação de soluto à frente da interface S/L; e (b) Perfil inverso de temperatura liquidus correspondente à região super-resfriada constitucionalmente (Adaptado de KOU, 2003)

À medida que a frente de solidificação avança, ocorre uma redistribuição do soluto, que é rejeitado pelo sólido recém formado. Desta maneira, o líquido à frente da interface sólido/líquido apresenta maior concentração do soluto do que a liga tinha inicialmente. A temperatura *liquidus*, T_I , que representa a diferença entre a temperatura do líquido na composição rica em soluto e a temperatura do líquido na composição da liga, C_0 , varia de acordo com a distância da interface S/L, fazendo com que haja uma diminuição da temperatura nesta camada de líquido próxima à interface. A esta variação de temperatura, decorrente da variação da composição química no líquido na frente de solidificação, dá-se o nome de super-resfriamento constitucional (SRC) (PORTER; EASTERLING, 1981).

O super-resfriamento constitucional é controlado pela concentração de soluto na liga, pelo gradiente de temperatura imposto e pela temperatura liquidus, T_l e o tipo de interface que pode se desenvolver na frente de solidificação depende do grau de SRC, conforme ilustrado na Figura 2.19 e na Figura 2.20.

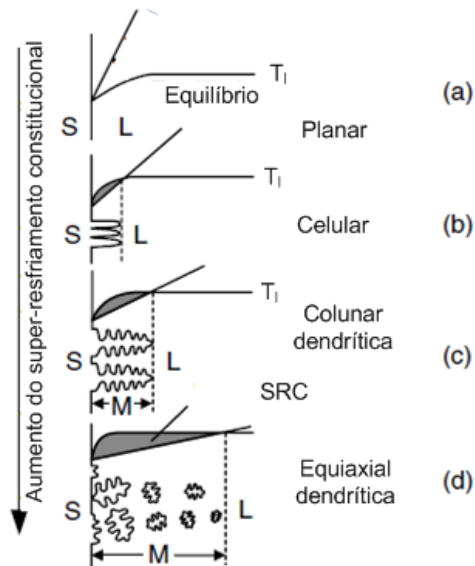


Figura 2.19 – Ilustração esquemática do tipo de crescimento da interface em virtude do grau de SRC. Adaptado de KOU, 2003

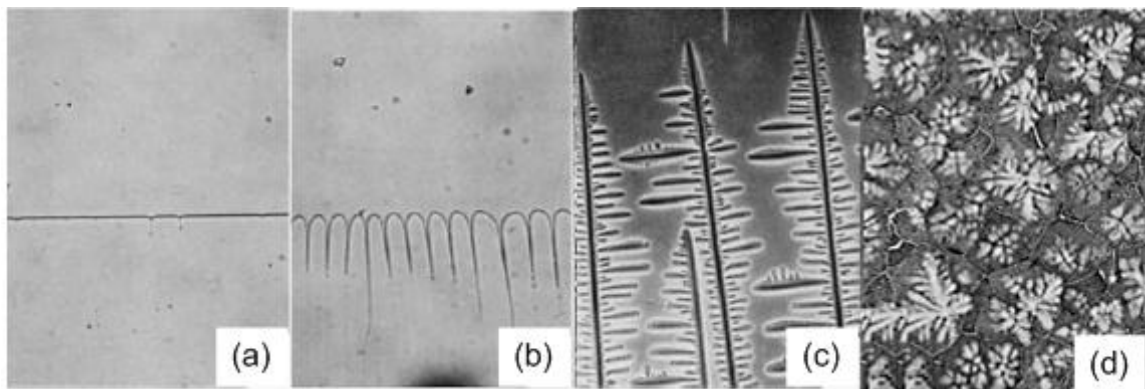


Figura 2.20 – Tipo de interface na frente de solidificação . a) planar, b) celular, c) dendrítica; d) equiaxial dendrítica

Imagens a), b) e c) Adaptadas de KOU, 2003

Imagem d) Adaptado de WANG *et al.*; Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys. **Intermetallics**. 2012. p.44-51

3 MATERIAIS E MÉTODOS

“O que temos de aprender a fazer, aprendemos fazendo”

(Aristoteles. Em Nicomachean Ethics)

Neste trabalho utilizou-se o processo PTA para deposição de pós elementares de níquel e de alumínio sobre placas de aço carbono e de aço inoxidável. O principal intuito da pesquisa foi o entendimento básico sobre o processamento das ligas desse sistema e como o teor de ferro e de outros elementos de liga (Cr e Ni para o aço inoxidável) provenientes do substrato afeta a formação dos intermetálicos, as propriedades mecânicas e o desempenho em desgaste da liga formada.

Os pós elementares de níquel e alumínio foram depositados em cordões lineares e circulares, como será detalhado na sequência. A razão que norteou a seleção de duas geometrias distintas de cordão foi a configuração esfera-disco do tribômetro, que não permite que as ligas depositadas em cordões lineares sejam avaliadas frente ao desgaste.

3.1 Materiais

Para deposição dos cordões foram utilizados pós elementares atomizados de Ni e Al peneirados à granulometria de 75 – 150 μm e composição química apresentada na Tabela 3.1. Na Figura 3.1 é apresentada a morfologia dos pós utilizados.

Tabela 3.1 – Composição química dos pós elementares de Ni e Al conforme certificado dos fornecedores (% em peso)

| Fornecedor | Pó | Ni | Al | Fe | Si | C | Outros |
|-------------------|----|-----|-----|------|------|------|--------|
| P/M Pós Metálicos | Ni | Bal | - | 0,03 | - | 0,04 | 0,01 |
| Alcoa S.A | Al | - | Bal | 0,05 | 0,05 | - | 0,01 |

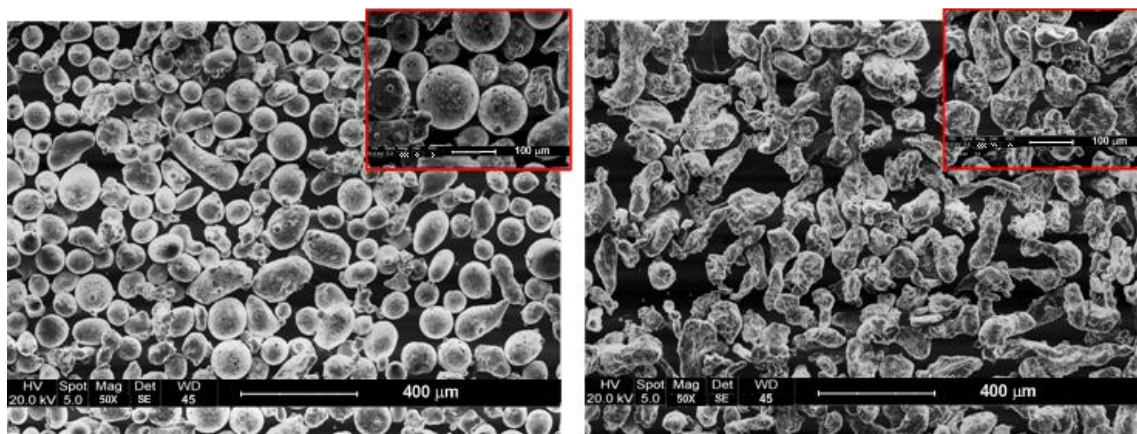


Figura 3.1 – Morfologia dos Pós de Ni e Al

Os substratos escolhidos para as deposições foram o aço AISI 1020 e o aço AISI 304 com composições químicas apresentadas na Tabela 3.2. Como pontuado na revisão bibliográfica, há ainda lacunas na literatura sobre o efeito de diferentes elementos de liga nas propriedades e no desempenho das ligas intermetálicas do sistema Ni-Al e a opção por esses dois aços recaiu sobre a necessidade de verificar e comparar as diferenças em termos de microestrutura e propriedades mecânicas obtidas nos dois casos.

Tabela 3.2 – Composição química nominal dos substratos de aço utilizados (% em peso)

| Substrato | C | Cr | Ni | Mn | P | S | Fe |
|--------------------------|------|-------|------|------|-------|-------|-----|
| AISI 1020 chapa | 0,20 | - | - | 0,30 | <0,05 | <0,04 | Bal |
| AISI 1020 barra circular | 0,22 | - | - | 0,40 | <0,05 | <0,04 | Bal |
| AISI 304 chapa | 0,08 | 18,00 | 8,05 | 1,78 | <0,05 | <0,03 | Bal |
| AISI 304 barras circular | 0,08 | 17,70 | 8,20 | 2,00 | 0,04 | 0,03 | Bal |

Para os dois tipos de aço foram utilizados chapas medindo 100x100x12.5 mm que foram utilizados para avaliação inicial das ligas formadas e barras circulares medindo Ø55x25 mm que foram utilizados para formação das ligas utilizadas nos ensaios de desgaste.

3.2 Condições de processamento

3.2.1 Seleção da mistura elementar de pós Ni-Al

A idéia inicial do trabalho era a deposição da mistura de pós contendo 70% em peso de Ni e 30% em peso de Al sobre substratos de aço. Mistura escolhida por se tratar da liga de composição estequiométrica e propiciar a formação do intermetálico NiAl. ALMEIDA (2003) utilizando o processo PTA, adicionou diferentes quantidades de Al à liga comercial Hastelloy C e depositou a mistura sobre aço AISI 1020. Os resultados evidenciaram a formação do intermetálico NiAl quando utilizou-se a mistura de pós contendo 23% em peso de Al, independentemente da corrente utilizada. ALMEIDA *et al.*, (2010), realizaram um estudo preliminar sobre a formação de ligas *in-situ* por PTA utilizando somente a mistura de pós elementares de Ni e Al, realizando a deposição sobre aço AISI 1020. No estudo conduzido, avaliaram o efeito de diferentes percentuais de Al (15 até 50% em peso), mantendo os demais parâmetros de processamento constantes, sobre a microestrutura, fases formadas e dureza dos revestimentos obtidos. Apesar disso, salienta-se que não há parâmetros e condições de processamento por PTA bem estabelecidos para as ligas do sistema Ni-Al. Desse modo, um estudo preliminar para seleção da mistura de pós que seria adotada foi feito utilizando-se as misturas dadas na Tabela 3.3 que foram posteriormente depositadas sobre substratos de aço AISI 1020 com correntes variando de 70-150 A².

Tabela 3.3 – Misturas de pós de Ni e Al (% em peso).

| Mistura | Ni % em peso | Al % em peso | Ni % at | Al % at | Razão Ni/Al % at / % at |
|---------|--------------------|--------------------|------------|------------|----------------------------|
| M1 | 60,0 | 40,0 | 40,8 | 59,2 | 0,69 |
| M2 | 68,5 | 38,5 | 50,0 | 50,0 | 1,00 |
| M3 | 80,0 | 20,0 | 64,8 | 35,2 | 1,84 |

As deposições das misturas M1 e M2 revelaram a inviabilidade do uso das mesmas para o propósito deste trabalho, pois: *i*) mesmo a deposição com ampla

² A descrição detalhada dos parâmetros de processamento e condições de deposição é dada na seção 3.2.2

faixa de correntes resultou em cordões com trincas e porosidades (Figura 3.2); *ii*) a presença de trincas inviabilizaria avaliação do desempenho em desgaste da ligas. Segundo a literatura (JIN e STEPHENSON 1998), compostos NiAl com composição estequiométrica ou ricos em Al apresentam maior fragilidade comparados àqueles nos quais o teor de Ni é mais elevado, o que justifica o comportamento observado na Figura 3.2.

A deposição da mistura M3 resultou em cordões livres de trincas (exceto para corrente de 70 A) e porosidades e, como será discutido posteriormente, resultou na formação de compostos NiAl. Desse modo, essa mistura de pós foi selecionada para a execução de todo o trabalho.



Figura 3.2 – Aspecto dos cordões depositados com as misturas de pós M1 e M2. As manchas ao redor e sobre os cordões são resultado do ensaio de líquido penetrante, evidenciando a presença de trincas nos cordões

3.2.2 Deposição por PTA

Antes de qualquer deposição, 0,20 kg da mistura M3 foi homogeneizada em misturador em Y por 1 hora a 80 RPM. Antes de ser depositada a mistura foi levada à estufa a 120°C por, pelo menos, 2 horas e lá permanecia até o momento da deposição. Esse procedimento visava à remoção da umidade dos pós.

O equipamento utilizado para deposição dos revestimentos é um PTA (Modelo Starweld 300 PTA Welding System). Esse equipamento permite a deposição (linear) automatizada de revestimentos dentro da faixa de intensidade de corrente de 40 a 300 ampères. Os parâmetros de processo, mantidos constantes para todas as deposições, são apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Parâmetros de deposição da mistura de pós de Ni e Al

| | | |
|----------------------------|------------------------|------|
| Fluxo do gás de plasma | | 2.0 |
| Fluxo do gás de proteção | (l.min ⁻¹) | 15.0 |
| Fluxo gás de arraste do pó | | 1.0 |
| Taxa de alimentação do pó | (g.min ⁻¹) | 6.0 |
| Distância tocha-peça | (mm) | 10 |

Como mencionado anteriormente, a deposição dos pós por PTA foi efetuada em duas geometrias de cordão (lineares e circulares).

As deposições em cordões lineares foram efetuadas com pré-aquecimento de 200 °C e cordões com aproximadamente 90 mm de comprimento foram obtidos. Para todas as deposições uma velocidade linear de 100 mm.min⁻¹ foi adotada. Para essa geometria de cordão foram utilizadas correntes de deposição de 70, 80, 90, 100, 110, 120 e 150 A. Para cada uma das chapas dois cordões foram depositados, conforme representação esquemática dada na Figura 3.3.

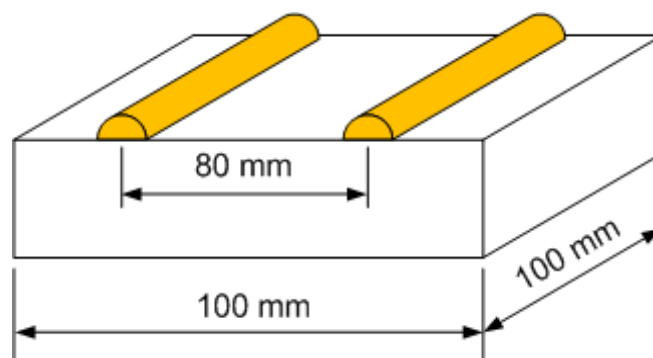


Figura 3.3 – Representação esquemática da deposição de cordões lineares

Devido à configuração estática da tocha do equipamento, a deposição de cordões circulares, demandou a criação do dispositivo mostrado na Figura 3.4(a), no qual os substratos eram presos à placa e posicionados sob a tocha do equipamento PTA. Esse dispositivo é dotado de um inversor de frequência que permite o ajuste da rotação da placa e, assim, da velocidade de deposição, a qual foi ajustada para 100 mm.min⁻¹ e mantida constante para todas as deposições de cordões circulares. Todas as deposições foram efetuadas com pré-aquecimento de

200 °C e realizadas no diâmetro de 38 ± 1 mm (Figura 3.4(b)). Para essa geometria de cordão foram utilizadas correntes de deposição de 100, 120 e 150 A. A utilização de correntes distintas foi feita com intuito de propiciar diferentes níveis de mistura com o material do substrato. A abertura (início do cordão) e fechamento do arco (fim do cordão) foram realizados no mesmo ponto do substrato, Figura 3.4(b), de modo que essa região foi desprezada nas caracterizações.

A deposição dos cordões circulares utilizando correntes mais baixas (70 80 e 90 A) resultou em revestimentos com largura insuficiente, com falta de continuidade e defeitos ao longo do cordão e por isso não foram utilizadas com essa geometria de cordão.

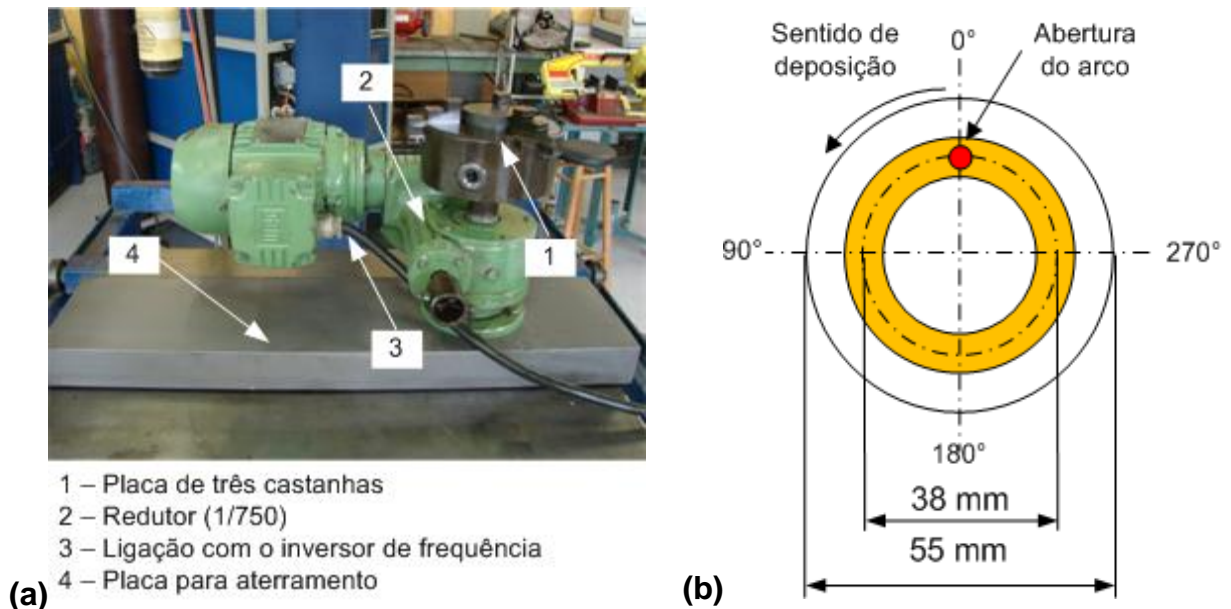


Figura 3.4 – (a) Dispositivo utilizado para deposição de cordões circulares, (b) representação esquemática da deposição circular e do diâmetro de deposição

3.3 Análise e caracterização dos revestimentos

Depois de efetuadas as deposições, os cordões lineares e circulares foram caracterizados com auxílio de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), microscopia confocal a laser (MC), difração de raios-X (DRX), microdureza instrumentada e espectroscopia Raman.

3.4 Microscopia óptica (MO)

A microscopia óptica foi realizada com auxílio de um microscópio OLYMPUS BX 51 M, no qual está acoplado uma câmera CCD que permite a captura de imagens. As amostras foram preparadas por técnicas metalográficas convencionais com polimento final com diamante de 1 μm . Uma série de reagentes para revelação microestrutural foi avaliada (vide Apêndice A). Destes, os que apresentaram os melhores resultados são apresentados na Tabela 3.5.

As amostras foram atacadas por imersão no reagente “A” por 60 segundos. Posteriormente foram lavadas em água corrente e imersas em álcool etílico e secas com ar quente. Em seguida, foram atacadas por imersão no reagente “B” por 2 segundos, seguindo-se de lavagem do mesmo modo descrito para o reagente “A”.

Tabela 3.5 – Reagentes químicos utilizados para revelação microestrutural dos revestimentos

| | Referência | Reagente | Comentários |
|-------------------|----------------------------|---|------------------------|
| A | JIN e STEPHENSON (1998) | 40% HCl 30% HNO ₃ 10% C ₃ H ₈ O ₃ 20% CH ₃ COOH 2% H ₂ O ₂ | |
| B | TSAU <i>et al.</i> ,(1995) | 50 ml HCl 50 ml H ₂ O 10 g CuSO ₄ | Reagente Marble |
| HCl | Ácido clorídrico | C ₃ H ₈ O ₃ | Glicerina |
| CuSO ₄ | Sulfato cúprico | CH ₃ COOH | Ácido acético |
| HNO ₃ | Ácido nítrico | H ₂ O ₂ | Peróxido de Hidrogênio |

3.5 Molhabilidade

O ângulo que é formado entre o substrato e o plano tangencial à superfície do cordão depositado é denominado ângulo de contato ou de molhamento (θ), Figura 3.5. Se θ for menor do que 90° diz-se que o líquido molha a superfície (KOU, 2003). Se θ for maior do que 90° não há molhamento. A determinação desse ângulo em cordões soldados permite avaliar o grau de contato do metal líquido com a superfície.

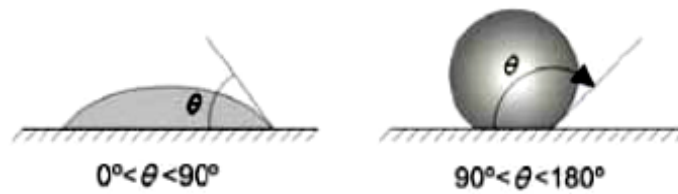


Figura 3.5 – Representação esquemática do ângulo de molhamento, onde (a) há molhamento ; (b) onde não há molhamento

3.6 Diluição, largura e reforço

A mistura do material depositado com o substrato, diluição, é fortemente influenciada pela variação na intensidade de corrente. Dois métodos distintos forma utilizados para o cálculo dessa grandeza: (i) o método das áreas, usualmente empregado na literatura (ASM, 1993); e (ii) pelo teor de Ferro incorporado à liga, método escolhido quando a geometria da zona fundida é irregular (YAEDU e D'OLIVEIRA, 2005).

A diluição, ∂ , pelo método das áreas é determinada pela Eq. 3.1. Na Figura 3.6(a) são mostradas as quantidades utilizadas nesta equação. As áreas foram medidas na seção transversal dos cordões utilizando o software Image Pro-Plus®.

$$\partial = \frac{B}{A + B} \cdot 100\% \tag{Eq. 3.1}$$

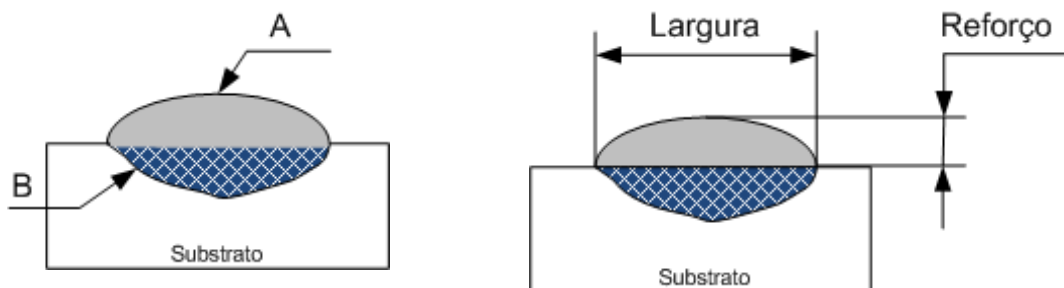


Figura 3.6 – (a) áreas utilizadas no cálculo da diluição; (b) representação esquemática da largura e reforço dos cordões

O cálculo da diluição pelo teor de Fe, é uma análise que relaciona o teor de Fe da mistura de pó depositada e da liga formada com o teor de Fe do substrato. Os

cálculos foram feitos utilizando os resultados da composição química das ligas determinados por EDS, conforme Figura 3.7. A Eq. 3.2 fornece a diluição pelo método da composição química, ∂_{quim} , considerando o elemento Fe.

$$\partial_{quim} = \frac{Fe_{LF} - Fe_{MP}}{Fe_{Subs}} \cdot 100\% \quad \text{Eq. 3.2}$$

Onde:

Fe_{LF} = % de Fe na liga formada

Fe_{MP} = % de Fe na mistura de pós

Fe_{Subs} = % Fe no substrato

Conforme mencionado anteriormente, o único parâmetro variado no processamento por PTA foi a intensidade de corrente. Com o intuito de verificar qualitativamente a influência da intensidade de corrente na largura e reforço dos cordões, esses foram medidos de acordo com a Figura 3.6(b).

3.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A caracterização microestrutural e de composição química dos cordões foi realizada através de MEV. Foram realizados perfis de composição química ao longo de todo o revestimento, conforme ilustração da Figura 3.7. Isso foi feito com o intuito de analisar a extensão da diluição e verificar a mistura dos elementos do substrato com o material depositado. O perfil de composição foi efetuado considerando uma área de análise de $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ e avaliação pontual de composição química foi realizadas em componentes específicos da microestrutura. A composição química “GERAL” da liga foi determinada em uma área de $2,0 \text{ mm}^2$.

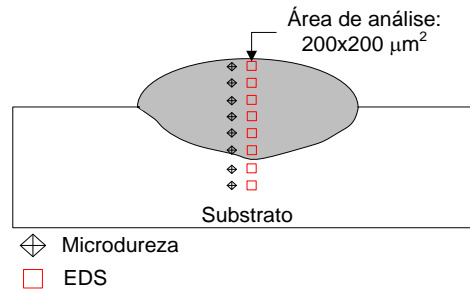


Figura 3.7 – Representação esquemática da determinação dos perfis de composição química por EDS e de microdureza

3.8 Ensaio de microdureza instrumentada

Esses ensaios foram conduzidos em microdurômetro CSM Micro Combi-Tester seguindo as recomendações da norma ISO/FDIS 14577-1 (2002), utilizando penetrador Vickers e força normal de 0,3 kgf. O objetivo desses ensaios foi a determinação do perfil de microdureza, Figura 3.7, e do módulo de elasticidade das ligas formadas.

Os cordões lineares foram seccionados transversalmente exatamente ao meio do cordão. Os cordões circulares foram seccionados transversalmente retirando-se uma amostra de cada quadrante (Figura 3.4(b)). Os perfis foram tomados considerando impressões com espaçamento igual a 300 μm a partir da superfície. Pelo menos três perfis foram realizados em cada cordão e os valores médios de microdureza e de módulo elástico apresentados correspondem à média das determinações sobre cada geometria (linear ou circular).

3.9 Difração de Raios-X

Esta técnica foi empregada para a determinação das fases presentes nos revestimentos utilizando difratômetro Shimadzu XRD7000. Nos cordões lineares as amostras foram retiradas da região central dos cordões, conforme ilustração da Figura 3.8. Nos cordões circulares, a retirada das amostras foi realizada no quadrante 180° (Figura 3.4(b)). Essas amostras foram preparadas através de técnicas metalográficas com polimento final em diamante de 1 μm .

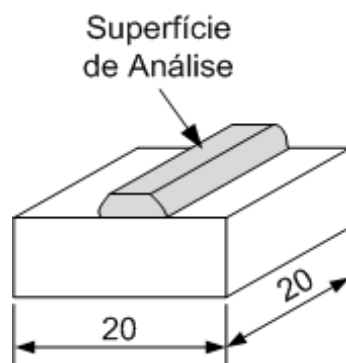


Figura 3.8 – Esquema das amostras para realização dos ensaios de DRX

Na Tabela 3.6 são apresentados os parâmetros utilizados para a determinação dos difratogramas. Posteriormente estes foram analisados no software Crystallographica Search-Match 3.1.0 e as fases presentes foram então determinadas.

Tabela 3.6 – Parâmetros utilizados para realização dos ensaios de DRX

| | |
|-------------------------|--|
| Alvo | Cu $k\alpha$ ($\lambda = 0.15406$ nm) |
| Tensão | 40 KV |
| Corrente | 20.0 (mA) |
| Movimentação do eixo | θ - 2θ |
| Faixa de varredura | 30.0 - 120.0° |
| Velocidade de varredura | 1.0 (grau.min ⁻¹) |
| Amostragem | 0.02 (graus) |
| Modo de varredura | Contínua |

3.10 Exposição à alta temperatura

Esse ensaio foi realizado com objetivo de verificar o comportamento das ligas formadas nos cordões circulares, quanto à oxidação e possíveis alterações microestruturais e de dureza com o aumento da temperatura, de modo a simular condição similar àquela encontrada durante o aquecimento até 710°C - no tribômetro - para a realização dos ensaios de desgaste.

Para isso, amostras com geometria mostrada na Figura 3.9 foram produzidas a partir dos cordões circulares processados com correntes de 100, 120 e 150A. Posteriormente as amostras foram levadas à mufla em atmosfera ambiente e foram

aquecidas desde 25 até 710°C. Após atingir 710°C as amostras permaneceram por 1 hora nessa temperatura e depois foram resfriadas dentro do equipamento. Posteriormente, as amostras foram avaliadas por microscopia, difração de raios-X, microdureza e espectroscopia Raman em equipamento WITEC® utilizando laser com comprimento de onda de 532 nm.

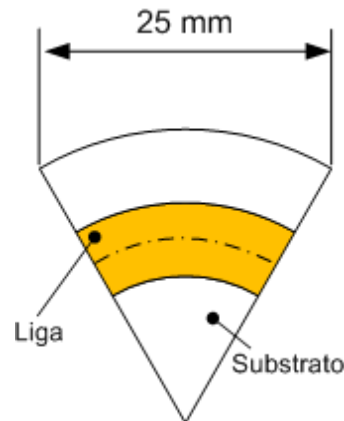


Figura 3.9 – Geometria das amostras utilizadas nos ensaios de exposição à alta temperatura

3.11 Ensaio de desgaste

Após as deposições, os cordões circulares foram retificados por usinagem convencional retirando-se 0,5 mm do topo do cordão. Posteriormente as superfícies foram preparadas em politriz automática através de lixamento com lixas #400, #600, #1200. Após essa etapa as amostras foram polidas em diamante de 3 μm e polimento final com diamante de 1 μm , Figura 3.10. Esse procedimento de preparação através de retificação e polimento automatizado foi realizado para garantir o menor desvio de forma possível das superfícies (BRUNETTI, 2008). Essas condições de preparação atendem o que prescreve a norma ASTM G99 (2005) no que tange ao grau preparação e paralelismo das amostras.



Figura 3.10 – (a) Aspecto do cordão circular (120 A) como depositado. (b) Aspecto do cordão circular (120 A) após preparação da superfície para ensaios de desgaste.

Os ensaios de desgaste por deslizamento foram realizados em um tribômetro *CSM High temperature tribometer* com configuração esfera-sobre-disco. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente (20 – 27°C) e também em temperatura de 710°C contra esfera de Al_2O_3 (SIERRA e VÁZQUEZ, 2006). Foram utilizadas forças normais de 1, 3 e 5 N. A distância de desgaste e a velocidade de ensaios foram de 750 m e $0,25 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivamente, e foram mantidas constantes para todos os ensaios, bem como a umidade relativa que foi controlada entre 58-62%.

Na Tabela 3.7 são sumarizadas as condições dos ensaios tribológicos realizados nesse trabalho. Por fim, ressalta-se que as orientações gerais da norma ASTM G-99 (2005) foram seguidas na condução dos ensaios de desgaste.

A caracterização das trilhas de desgaste foi realizada com auxílio de MEV e de microscopia confocal a laser (OLYMPUS LEXT OLS). Esse equipamento permite a obtenção de imagens com ampliações superiores àquelas obtidas em microscopia óptica e também a formação de imagens tridimensionais. Além disso, permite facilmente a determinação quantitativa de dimensões e formas das superfícies.

Após os ensaios, as imagens das superfícies de desgaste (trilhas) foram tomadas nos quatro quadrantes apresentados na Figura 3.4(b). A partir dessas imagens e utilizando-se as ferramentas do software do equipamento a área desgastada foi determinada. O software do equipamento fornece automaticamente a área desgastada do perfil em consideração. Uma quantidade de, no mínimo, 30 determinações por amostra foi utilizada para cálculo dos valores médios da área que foi posteriormente utilizada para a determinação do volume total de desgaste.

Tabela 3.7 – Especificações para realização dos ensaios de desgaste por deslizamento

| | |
|----------------------------------|---|
| Corpo | |
| material | Substrato aço AISI1020 /liga in-situ NiAl |
| dimensão externa (mm) | Ø 55,0 |
| Raio de desgaste (mm) | Ø 18,0 ± 1,0 |
| - rugosidade (µm) | Polida |
| Contra Corpo | |
| material | Esfera Al ₂ O ₃ |
| dimensão externa (mm) | Ø 3,0 |
| rugosidade (µm) | Polida |
| Características do Ensaio | |
| força aplicada (N) | 1.0, 3.0 e 5.0 N |
| velocidade (m.s ⁻¹) | 0.25 |
| duração | 750 m |
| temperatura (°C) | 27°C |
| atmosfera | 710°C |
| umidade relativa (%) | ambiente |
| -variável de resposta | 58-62% |
| | Volume de desgaste |
| | Coefficiente de Atrito |

De posse dos valores médios da área desgastada o volume total de desgaste, Q, sofrido pela amostra foi determinado pela Eq. 3.3.

$$Q = A_{ST} * P \quad \text{Eq. 3.3}$$

Onde:

A_{ST} = área média desgastada (mm²)

P = Perímetro da trilha de desgaste (mm)

Os resultados de desgaste são apresentados em termos do coeficiente dimensional de desgaste, κ , determinado através da equação de Archard (HUTCHINGS, 1992), pela Eq. 3.4.

$$K = \frac{Q}{l \cdot W}$$

Eq. 3.4

Onde:

Q = Volume de desgaste (mm^3)

l = Distância de desgaste (m)

W = Carga de ensaio (N)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

“Experimentalistas são as tropas de choque da ciência”

(Max Planck, 1858-1947. Em ‘The Meaning and Limits of Exact Science’. Science. 1949. v. 110, n°. 2857. p.325)

No presente capítulo são avaliados os resultados experimentais obtidos através da deposição de mistura de pós elementares de Ni e Al sobre substratos de aço AISI 1020 e de aço AISI 304 pelo processo plasma arco transferido (PTA). A primeira parte dos resultados é voltada às características, solidificação e propriedades obtidas nos revestimentos lineares processados em placas de aço AISI 1020 e de aço AISI 304, relacionando-as com o efeito da mistura com o material do substrato, ou seja, pela mistura com os elementos Fe e Fe+Cr, respectivamente. Depois são apresentados os resultados obtidos com a deposição de revestimentos circulares também sobre placas dos dois substratos, evidenciando as principais semelhanças e diferenças obtidas em função da alteração da geometria do cordão. Na sequência são apresentados os resultados de desgaste por deslizamento. Primeiramente para os revestimentos processados sobre substratos de aço AISI 1020 em duas temperaturas distintas (27°C e 710 °C) onde são discutidos os mecanismos e tendências do desgaste relacionando-os com o efeito da mistura com o material do substrato (Fe). Os resultados de exposição à alta temperatura também são apresentados nessa seção. Depois são apresentados os resultados de desgaste dos revestimentos em substratos de aço AISI 304 na temperatura 710 °C onde serão discutidos os mecanismos e tendências do desgaste. Por fim, ressalta-se que a deposição em substratos com maior quantidade de elementos de liga resultará em revestimentos com propriedades e características distintas em virtude da mistura com o substrato. O objetivo do trabalho não é o de realizar uma comparação direta entre os revestimentos obtidos em substratos distintos com o intuito de eleger ou classificar o “melhor” e/ou o “pior”, mas sim o de evidenciar como a escolha do substrato afeta o revestimento formado como consequência da diluição.

4.1 Deposições lineares em placas de aço AISI 1020 e de aço AISI 304.

O aspecto geral dos depósitos varia em função da corrente de deposição. Na Figura 4.1 e Figura 4.2 é apresentado o aspecto dos cordões processados sobre placas de aço AISI 1020 e placas de aço AISI 304, respectivamente.

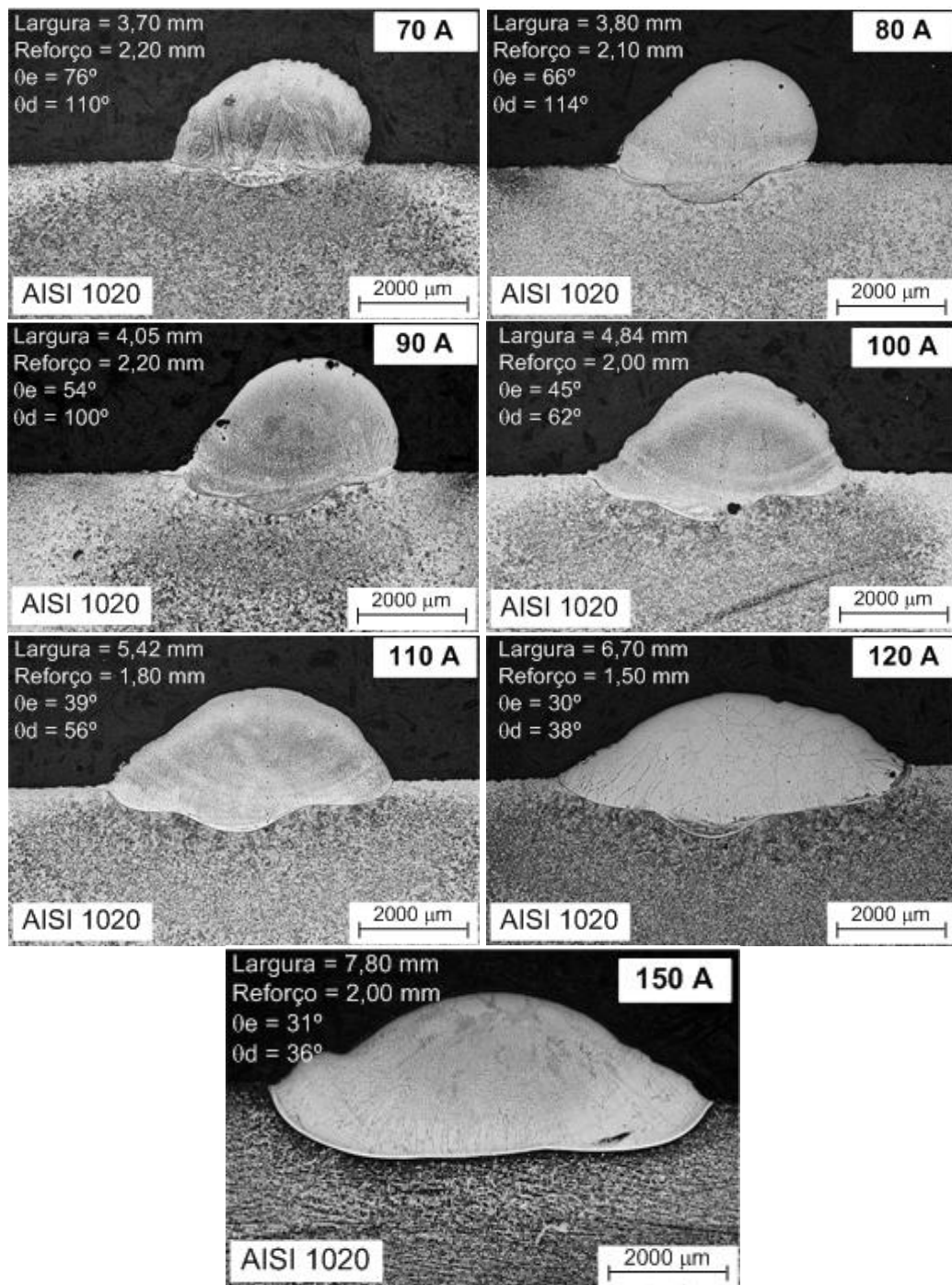


Figura 4.1 – Seção transversal dos cordões lineares depositados em placas de aço AISI 1020;

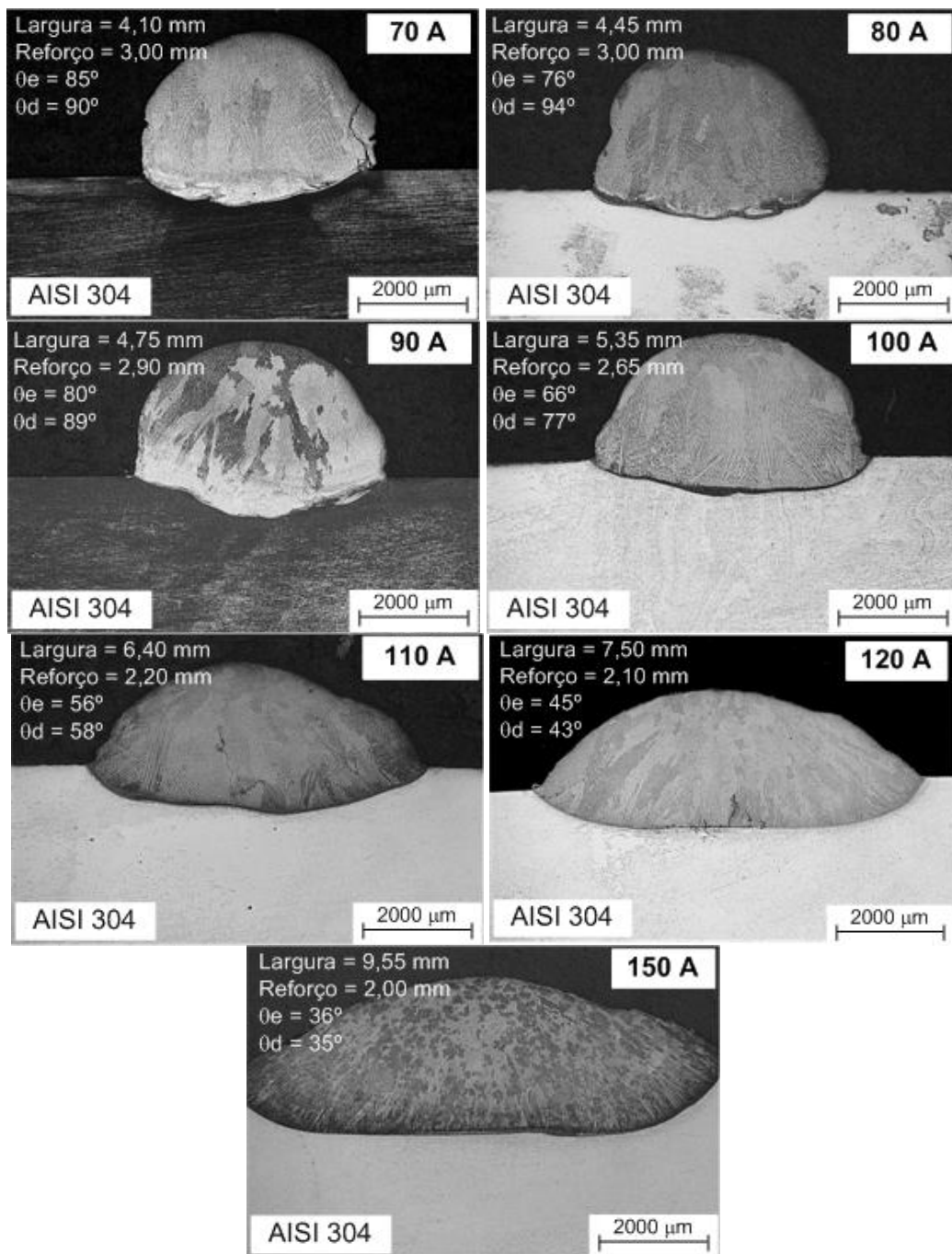


Figura 4.2 – Seção transversal dos cordões lineares depositados em placas de aço AISI 304

Os depósitos obtidos com intensidades de corrente mais baixa (70A, 80A e 90A) são irregulares ao longo de sua largura e apresentam reforço “excessivo”; trincas transversais foram observadas para as corrente de 70 e 80A. A formação de trincas está relacionada à: *i*) estado de tensões imposto pela forte ligação metalúrgica entre o substrato e a liga formada; *ii*) composição química da liga formada.

O desenvolvimento de tensões decorrentes da solidificação é uma consequência das diferenças de contração entre o substrato e o revestimento. Com baixa corrente de deposição menor o aporte térmico e mais severa a taxa de extração de calor pelo substrato e, consideradas as diferenças entre os coeficientes de dilatação térmica linear do composto NiAl ($13,2 \times 10^{-6} \cdot K^{-1}$) (DEY, 2003), do aço AISI 1020 ($10,8 \times 10^{-6} \cdot K^{-1}$) (ASM, 1994) e do aço AISI 304 ($17,2 \times 10^{-6} \cdot K^{-1}$) (ASM, 2002) há uma condição propícia ao trincamento.

Para maiores correntes de deposição, maior o aporte térmico e menos severa a extração de calor pelo substrato durante a solidificação, o que favorece a acomodação das tensões resultando em menor susceptibilidade ao trincamento. Além disso, a composição química tem papel preponderante no trincamento dos compostos intermetálicos. CANGUE (2009) já havia identificado intenso trincamento em liga Nistelle C® modificada com Al (25-35% em peso) depositada sobre aço ao carbono, corroborando o que é descrito na literatura para ligas do sistema Ni-Al a respeito da fragilidade de aluminetos de níquel mais ricos em Al (DEEVI *et al.*, 1991). A deposição de misturas de pós elementares Ni-Cr-Al sobre placas de aço inoxidável 316L também resultou em trincamento para corrente de deposição de 100A em virtude das tensões de solidificação e da menor diluição observada em comparação à deposição com corrente de deposição de 130A (BENEGRA, 2010).

Com o aumento da corrente de deposição, ocorre maior mistura com o substrato aumentando o teor de Fe nos revestimentos processados sobre aço AISI 1020 e aumento de teor Fe e Cr nos revestimentos processados sobre aço AISI 304, o que também provavelmente contribuiu para redução das trincas. Isso sugere que a mistura com o substrato tem um efeito benéfico na ductilidade dos revestimentos. O Fe pode promover a ductilidade de duas maneiras: (i) a formação de uma segunda fase mais dúctil (GUHA *et al.*, 1989; MUNROE *et al.*, 2002) ou (ii) a pela modificação do sistema de escorregamento (INOUE *et al.*, 1984). Em outro trabalho foi observado que o elemento Cr adicionado ao composto NiAl também apresentou efeito benéfico na redução da fragilidade. (TIWARI *et al.*, 1995).

Ainda na Figura 4.1 e na Figura 4.2 podem ser visualizados os comparativos dos perfis transversais dos cordões, onde se observa o efeito das intensidades de corrente sobre a molhabilidade dos cordões. Com o aumento da intensidade de corrente é esperado que haja uma elevação da temperatura da poça de fusão, diminuindo a tensão superficial, o que favorece o aumento da molhabilidade do

cordão no substrato. Esta molhabilidade pode ser correlacionada com a variação do ângulo de molhamento θ , sendo que quanto mais este ângulo se aproxima de zero maior é a molhabilidade do depósito (KURZ e STEFANESCU, 1993). Este comportamento é intensificado para as maiores intensidades de corrente utilizadas e é observado para os dois materiais do substrato.

A mistura com o material do substrato, diluição, aumentou com o aumento da corrente de deposição, Figura 4.3. Nessa figura são mostrados os valores calculados pelo método das áreas (Eq.3.1) e os valores considerando o teor de Fe incorporado às ligas (Eq. 3.2). O cálculo feito com dois métodos distintos teve o intuito de confirmar as tendências obtidas.

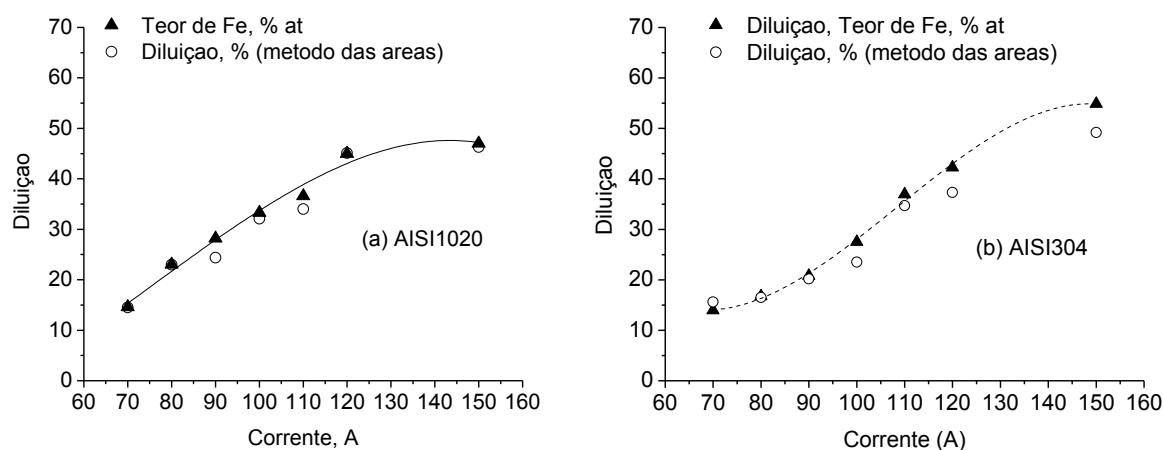


Figura 4.3 – Diluições calculadas para as ligas formadas sobre placas de aço (a) AISI 1020 e (b) aço AISI 304

A participação do substrato medida pelo teor de Fe apresenta-se ligeiramente maior que os valores obtidos pelo método das áreas, principalmente para correntes mais elevadas. O método utilizando a composição química considera a difusão dos elementos do substrato (no caso o Fe) para o revestimento analisando toda a extensão da linha de fusão, ou seja, avaliando então a maior ou menor possibilidade de incorporação de elementos do substrato no cordão (YAEDU e D'OLIVEIRA, 2005). O método das áreas considera a área de diluição pressupondo uma linha de fusão sem irregularidades. Do contrário, quando a linha de fusão é muito irregular, pode ocorrer variação nos resultados. De qualquer forma no caso em estudo, as duas metodologias podem ser aplicadas sem prejuízo a

interpretação dos resultados. No âmbito deste trabalho optou-se pela utilização dos resultados de composição química.

Para a corrente de 70 A houve diluição de aproximadamente 15% enquanto que para correntes de 120 e 150 A os valores são da ordem de 45 e 47%, respectivamente, para as ligas formadas em placas de aço AISI1020. A comparação entre os valores de diluição para os dois tipos de material de substrato mostra que não houve variação significativa entre os valores considerando a mesma corrente de deposição. Os resultados de diluição das ligas obtidas em placas de aço AISI 304 concordam com os resultados de outro estudo (BENEGRA, 2010) onde diluições semelhantes foram reportadas para a deposição de misturas de pós elementares Ni-Cr-Al sobre placas de aço inoxidável 316L utilizando corrente de 130A. Outros estudos com ligas intermetálicas obtidas através do processo PTA (CANGUE, 2009; ALMEIDA *et al.*, 2010; BENEGRA, 2010) apresentaram a mesma tendência onde valores elevados de diluição também foram observados.

Os valores de diluição são bastante elevados considerando-se a técnica de deposição utilizada, que prevê baixas diluições para revestimentos processados sobre aço carbono. A literatura mostra (HÁLLEN *et al.*, 1991) que a deposição de uma liga Fe-Cr (15% em peso de Cr) por PTA sobre um aço de baixo carbono, a diluição é significativamente mais baixa (7%).

ALMEIDA *et al.*, (2010) avaliaram a interação entre o arco de plasma e a poça de fusão e propuseram um modelo físico para explicar os elevados valores de diluição observados durante a síntese de aluminetos de níquel por PTA, Figura 4.4.

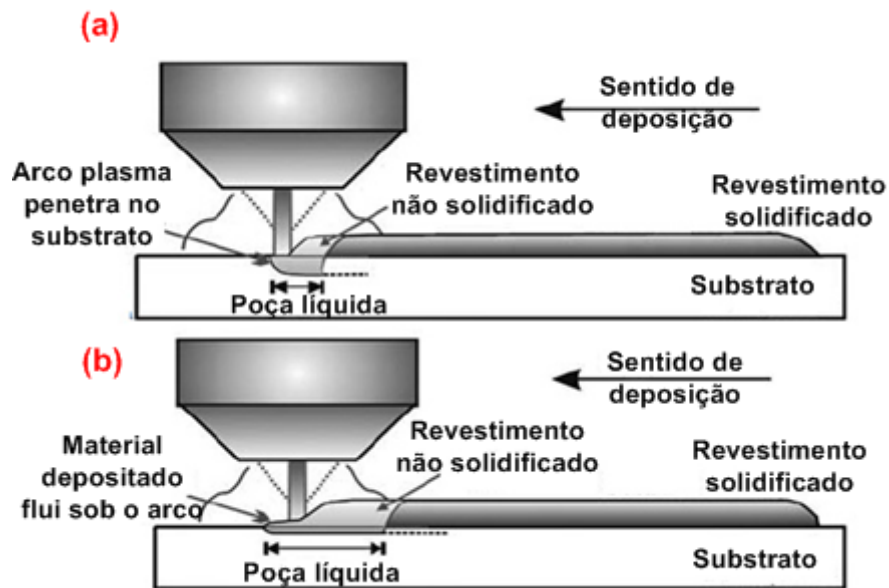


Figura 4.4 Representação esquemática de deposição de ligas que apresentam (a) pequeno intervalo de solidificação e (b) ligas que apresentam grande intervalo de solidificação (ALMEIDA *et al.*, (2010)

ALMEIDA *et al.*, (2010) verificaram que as ligas que formam soluções sólidas (a base de Ni ou Co) e apresentam maior fluidez aliadas a maior faixa de solidificação, mantêm o revestimento líquido por um longo período na poça de fusão. De acordo com a proposta apresentada, durante as deposições, o arco plasma se move para frente, empurrando o depósito líquido para trás. Em consequência disso, o vórtice gerado na poça de fusão tornará a empurrar o líquido para frente sob o arco plasma, como mostra a Figura 4.4(b). Desta forma, o fluxo de material depositado fica embaixo do arco plasma, o que não ocorre para materiais que apresentam baixa fluidez e pequeno intervalo de solidificação, Figura 4.4(a), como é o caso das deposições realizadas no presente trabalho. Nesse caso, o revestimento solidifica na parte de trás da poça de fusão, permitindo que o arco plasma interaja diretamente com o substrato o que contribui para maiores valores de diluição.

A análise por difração de raios-X das ligas sintetizadas nos cordões lineares é apresentada na Figura 4.5 confirmando o desenvolvimento do intermetálico NiAl *in-situ* em ambos os substratos, conforme esperado face aos resultados já reportados na literatura (ALMEIDA *et al.*, 2010, BENEGRÁ, 2010).

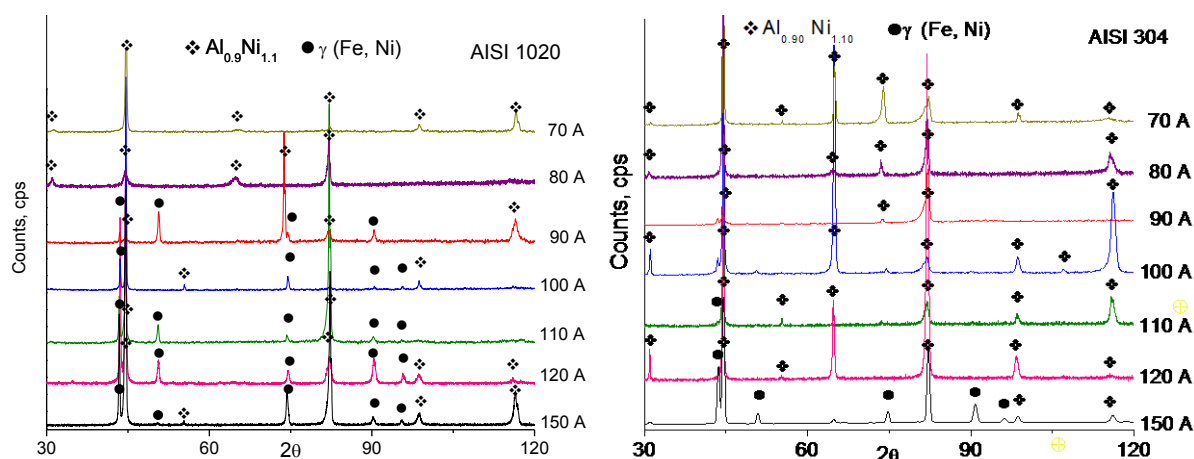


Figura 4.5 – Difratomogramas dos cordões lineares processados sobre placas de aço AISI 1020 e aço AISI 304 em função da corrente de deposição

A literatura (ANDERSON *et al.*, 1999 PIKE *et al.*, 1997) mostra que em ligas ternárias Ni-Al-Fe o ferro pode substituir tanto o Ni quanto o Al o alumínio na rede cristalina do intermetálico NiAl, o que permite afirmar que é mais provável a formação intermetálicos complexos ricos em Fe, $[\text{Fe}, \text{Al}]\text{Ni}$ e $\text{Al}[\text{Fe}, \text{Ni}]$ ³ com a mesma estrutura cristalina B2 que seu composto puro. O trabalho de ANDERSON *et al.*, (1999) ainda indica que o Fe apresenta tendência em ocupar preferencialmente os sítios estequiometricamente deficientes do elemento hospedeiro, *i.e.*, em ligas deficientes em alumínio, o ferro ocupará preferencialmente os sítios deste elemento na rede cristalina. O trabalho experimental de COTTON *et al.*, (1993) e simulações computacionais (KAO *et al.*, (1994); BOZZOLO *et al.*, (2002) indicam que o Cr tem preferência pelo reticulado do alumínio. Assim, pode-se afirmar que é mais provável a formação do intermetálico complexo rico em Fe e Cr: $[\text{Fe}, \text{Al}]\text{Ni}$ e $\text{Al}[\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ni}]$ nas ligas sintetizadas em placas de aço AISI 304.

Apesar da presença de Fe em todos os revestimentos, nenhum alumineto de ferro foi identificado pela difração de raios-X. Isso se deve à energia de formação dos intermetálicos. A entalpia de formação, $\Delta H_f^{298\text{K}}$, do composto NiAl é de $-62,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ enquanto que a do composto FeAl é $-26,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (HU *et al.*, 2007), indicando que o composto puro NiAl se formaria preferencialmente. Na Figura 4.6(a), são apresentadas as composições químicas da ligas sintetizadas em placas de aço

³ A notação aqui adotada é utilizada para representar a posição que os átomos de soluto ocupam no reticulado do composto intermetálico. Desse modo, a representação $[\text{Fe}, \text{Al}]\text{Ni}$ indica que os átomos de Fe estão ocupando posições no reticulado do Ni. De maneira análoga, a notação $\text{Al}[\text{Fe}, \text{Ni}]$ indica que os átomos de Fe estão ocupando posições no reticulado do Al.

AISI 1020 e na Figura 4.6(b) é mostrado o diagrama de entalpias de formação das ligas Ni-Al-Fe extraído da literatura (HU *et al.*, 2007). As composições indicadas com triângulos na Figura 4.6(b) são as composições das ligas sintetizadas sobre placas de aço AISI 1020 neste trabalho, determinadas por EDS. Com base nisso, pode-se afirmar que essas ligas podem apresentar entalpias muito baixas, variando entre ~ -40 e -30 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Essa análise pode ser extrapolada para o caso das ligas sintetizadas sobre placas de aço AISI 304, dado que as fases identificadas foram as mesmas observadas no caso dos revestimentos processados em aço AISI 1020. A análise da Figura 4.6(b) deixa claro que a formação do alumineto de Ni-Al-Fe é preferencial face às menores entalpias de formação desses compostos, corroborando os dados obtidos através da difração de raios-X.

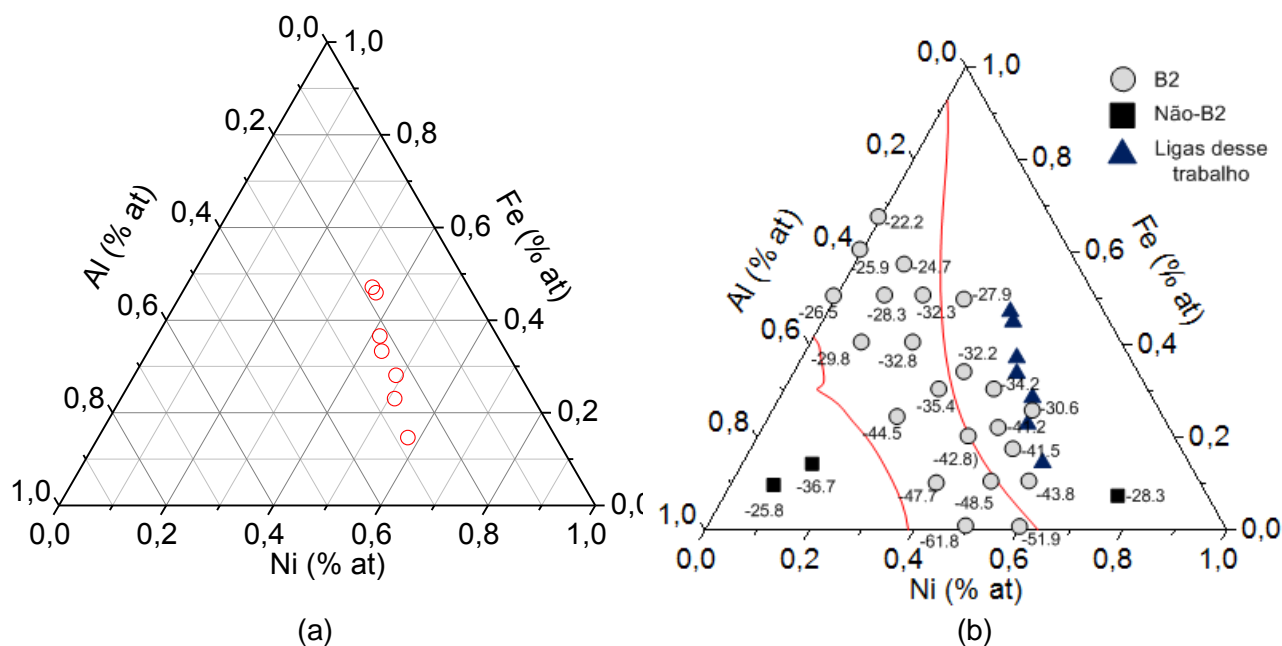
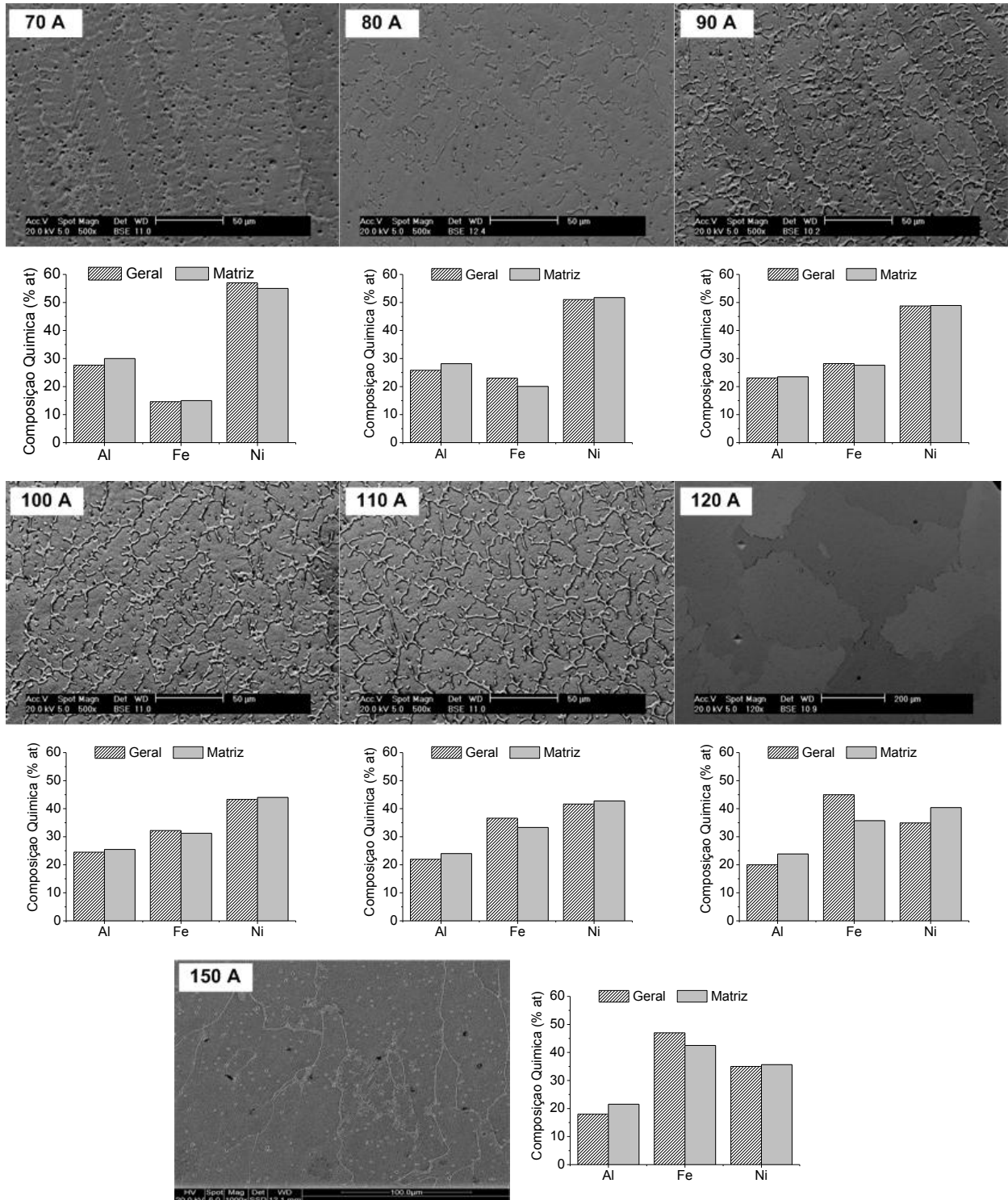


Figura 4.6 – a) Composições das ligas formadas sobre placas de aço AISI 1020; b) Diagrama de entalpias de formação dos intermetálicos Ni-Al-Fe em função da composição química (HU *et al.*, 2007).

A determinação quantitativa das fases presentes nos revestimentos não foi realizada, pois fração cristalina que determina a intensidade dos picos é influenciada pela configuração estacionária da amostra (CULLITY, 1977). Outro agravante, nesse caso, é a presença de texturas esperadas em virtude do escoamento direcionado de calor durante a deposição.

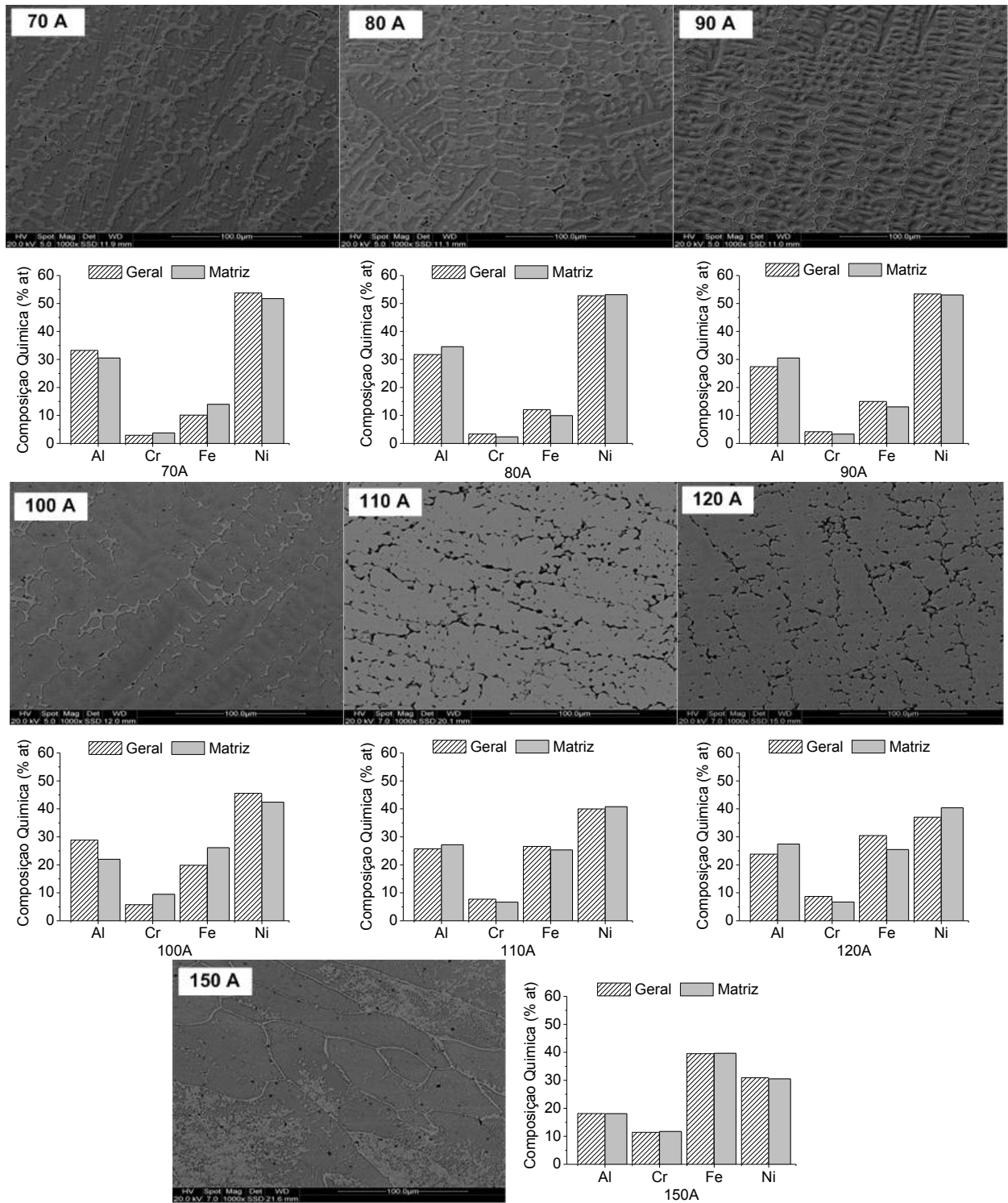
Na Figura 4.7 e Figura 4.8 são apresentadas as microestruturas da seção transversal e as composições químicas determinadas por EDS dos revestimentos

processados sobre placas de aço AISI 1020 e placas de aço AISI 304, respectivamente.



Matriz=dendrita → determinação pontual
 Geral → área de 200x200 μm^2

Figura 4.7 – Microestrutura das ligas formadas sobre placas de aço AISI 1020 e composição química determinada na seção transversal por EDS.



Matriz=dendrita → determinação pontual
 Geral → área de 200x200 μm²

Figura 4.8 – Microestrutura das ligas formadas sobre placas de aço AISI 304 e composição química determinada na seção transversal por EDS.transversal

Nos revestimentos processados sobre placas de aço AISI 1020, estruturas dendríticas de solidificação foram identificadas para as correntes de deposição de 70 a 110 A, o que evidencia que o super-resfriamento constitucional resultante da

segregação à frente de solidificação teve maior influência no desenvolvimento da microestrutura que o aumento da temperatura causado pela reação exotérmica. A síntese de aluminetos, devido à reação exotérmica, libera energia na forma de calor resultando em um aumento da temperatura à frente de solidificação. Este aumento de temperatura acarreta em diminuição do gradiente de temperatura entre a fase sólida e o líquido na frente de solidificação, favorecendo a solidificação colunar, como foi observado para as correntes de 120 e 150 A. Nesses casos o maior aporte térmico imposto ao substrato pela maior corrente somado ao calor gerado na reação exotérmica foi capaz de estabilizar a frente de solidificação resultando na estrutura de grãos colunares, concordando com resultados similares já reportados na literatura para ligas do sistema Ni-Al (ALMEIDA *et. al.*, 2010)

Nos revestimentos processados sobre placas de aço AISI 304 o super-resfriamento constitucional também foi preponderante no desenvolvimento da microestrutura em relação ao aumento de temperatura causado à frente de solidificação pela reação exotérmica, resultando em estruturas dendríticas de solidificação para os revestimentos processados com correntes de 70 a 120 A. O fato de a estrutura dendrítica ter sido observada também para a corrente de 120 A no aço AISI 304 (diferentemente da estrutura colunar observada para o aço AISI 1020 com a mesma corrente) pode ser devido a segregação de mais elementos (Fe e Cr) aumentando o super-resfriamento constitucional, de modo que, apesar da menor condutividade térmica do aço AISI 304 ($K_{500^{\circ}\text{C}}=21,5 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$) comparada à condutividade térmica do aço AISI 1020 ($K_{425^{\circ}\text{C}}=41,5 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$) (ASM, 1994) o super-resfriamento constitucional prevaleceu nesse caso resultando na solidificação dendrítica (BENEGRA 2010).

O aumento da temperatura na frente de solidificação causado pela reação exotérmica e o maior aporte térmico imposto ao substrato com a corrente de 150A causaram a redução do gradiente térmico que propiciou o desenvolvimento da estrutura de grãos colunares observada também no substrato de aço inoxidável. A tendência na redução do gradiente térmico pode ser notada nas micrografias da Figura 4.8, onde observa-se que, à medida que a corrente de deposição foi aumentando, as dendritas foram progressivamente diminuindo a tendência em desenvolver braços secundários (especialmente 110 e 120 A).

Um sumário da composição química em função da corrente de deposição é apresentado na Figura 4.9 para os revestimentos processados sobre placas de aço AISI 1020 e de aço AISI 304, respectivamente.

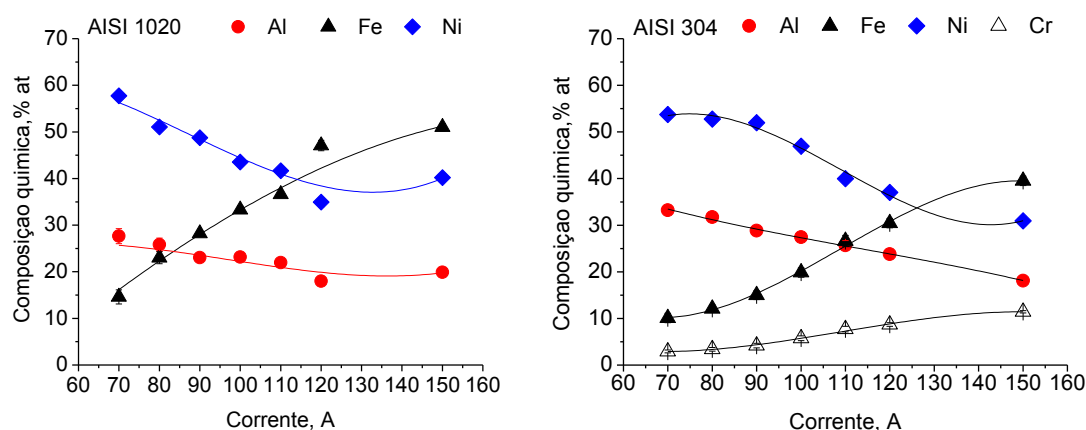


Figura 4.9 – Composição química geral determinada por EDS em função da corrente de deposição dos revestimentos processados em placas de aço AISI 1020 e de aço AISI 304

O aumento da intensidade de corrente provoca um aumento do teor de Fe incorporado nos revestimentos como resultado da maior parcela fundida do substrato. Nota-se que as tendências apresentadas pela composição química são similares nos revestimentos processados independentemente do substrato. Nota-se também que os teores de Fe nos revestimentos processados sobre o aço ao carbono são ligeiramente maiores que nos revestimentos processados sobre o aço inoxidável. No entanto, nesse substrato há menos Fe além do Cr que participa da diluição e tem seu teor aumentado nos revestimentos em função da corrente de deposição.

Os elevados teores de Fe e de Fe+Cr nos revestimentos processados em placas de aço AISI 1020 e aço AISI 304, respectivamente, em virtude da diluição corroboram a idéia da existência de intermetálicos complexos $[\text{Fe}, \text{Al}]\text{Ni}$ e $\text{Al}[\text{Fe}, \text{Ni}]$ no aço ao carbono e $[\text{Fe}, \text{Al}]\text{Ni}$ e $\text{Al}[\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ni}]$ no aço inoxidável. Em estudos anteriores (MUNROE *et al.*, 2002) foi verificado que mesmo para porcentagens da ordem de 40 %at de Fe a estrutura do intermetálico NiAl se manteve ordenada.

A análise da microdureza dos revestimentos revelou que esta propriedade foi homogênea ao longo de todo o perfil do cordão para todas as ligas sintetizadas, independente da intensidade de corrente utilizada e do material utilizado como

substrato, Figura 4.10. Entretanto, estes resultados diferem do que é descrito para a relação entre diluição e dureza em revestimentos soldados (ASM, 1993).

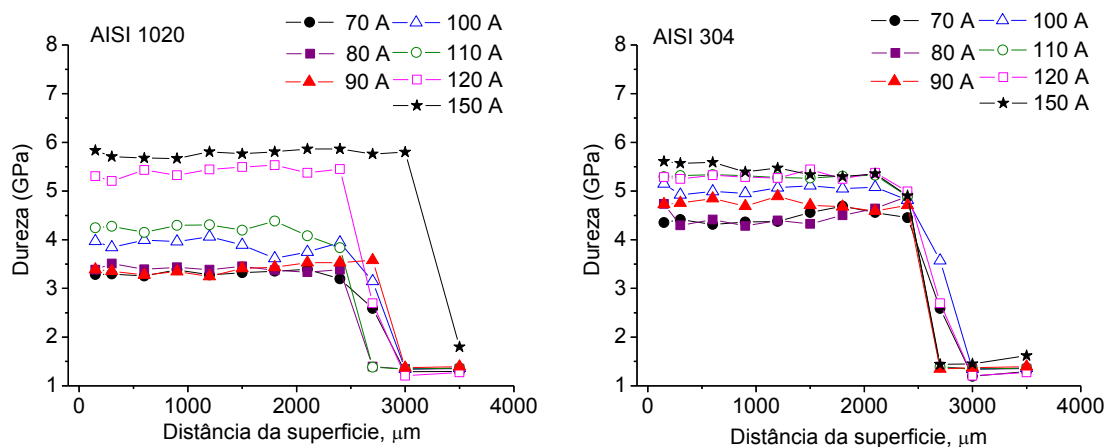


Figura 4.10 – Microdureza dos revestimentos processados sobre placas de aço AISI 1020 e aço AISI 304 em função da corrente de deposição.

Superligas depositadas por PTA (YAEDU e D'OLIVEIRA, 2005), apresentam maiores valores de microdureza quando a diluição é menor. Revestimentos soldados obtidos com o processo TIG a partir da liga Colmonoy 6 (AWS NiCr-C) também mostram que maiores diluições resultam em menores valores de dureza (RAMASUBBU *et al.*, 2011). Nesses casos, observa-se maior dureza no topo dos revestimentos (menor quantidade de elementos do substrato) com decréscimo da dureza à medida que se aproxima da linha de fusão (maior quantidade de elementos do substrato).

Porém, o que foi observado neste estudo não seguiu esta tendência, sugerindo que as características das ligas desenvolvidas nos revestimentos não obedecem as leis gerais observadas no caso de revestimentos que utilizam ligas que formam soluções sólidas, *i.e.*, uma diminuição da dureza com o aumento da diluição. Como pode ser visto na Figura 4.10 não há decréscimo da dureza ao longo do perfil e ainda a dureza das ligas aumentou com o aumento da intensidade de corrente (maior teor de Fe e de Fe+Cr), evidenciando que a maior mistura com os elementos do substrato contribuiu para o aumento da dureza.

A dureza média e a composição química dos revestimentos processados sobre as placas de aço AISI 1020 são apresentadas na Tabela 4.1. Destacam-se dois comportamentos distintos: *i)* a dureza não sofreu variação com o aumento do teor de

Fe (70, 80 e 90 A); *ii*) a dureza aumentou com aumento do teor de Fe (100, 110, 120 e 150 A).

Tabela 4.1 – Composições químicas determinadas por EDS e durezas médias dos revestimentos processados sobre os placas de aço AISI 1020

| Corrente de deposição | Teor de Fe incorporado no revestimento pela mistura com o substrato | Dureza média HV _{0,3} | Composição da liga formada |
|-----------------------|---|--------------------------------|--|
| A | %at | GPa | %at |
| 70 | 14 | 3,30 | Ni ₅₆ Al ₃₀ Fe ₁₄ |
| 80 | 20 | 3,40 | Ni ₅₂ Al ₂₈ Fe ₂₀ |
| 90 | 28 | 3,40 | Ni ₄₉ Al ₂₃ Fe ₂₈ |
| 100 | 31 | 3,90 | Ni ₄₄ Al ₂₅ Fe ₃₁ |
| 110 | 33 | 4,20 | Ni ₄₃ Al ₂₄ Fe ₃₃ |
| 120 | 36 | 5,40 | Ni ₄₀ Al ₂₄ Fe ₃₆ |
| 150 | 43 | 5,80 | Ni ₃₆ Al ₂₂ Fe ₄₃ |

Para a discussão quantitativa sobre os valores de dureza será utilizado o modelo de PIKE *et al.*, (1997) juntamente com uma extrapolação dos resultados obtidos por (ANDERSON *et. al*, 1999) aplicada às composições químicas obtidas nesse trabalho. O modelo assume os seguintes pressupostos: *i*) a tendência linear apresentada pelo Fe em ocupar o reticulado do Al, Figura 2.11, é mantida para teores acima de 10% at de Fe; *ii*) a quantidade de imperfeições térmicas (vacâncias e anti-sítios de Ni) é desprezível em todas as ligas formadas. Portanto a distribuição dos átomos de Fe nos reticulados do Ni e do Al será feita considerando a existência mínima de imperfeições pontuais; *iii*) as imperfeições térmicas têm efeito secundário no endurecimento por solução sólida.

Na Tabela 4.1 os valores de dureza apresentados correspondem à média dos valores dos perfis de dureza apresentados, Figura 4.10, e a composição química apresentada é a que foi determinada na matriz (determinada pontualmente sobre a fase intermetálica) do revestimento. Essa composição foi utilizada ao invés da utilização da composição geral da liga, pois o modelo prevê a redistribuição dos átomos de Fe que estão dissolvidos na fase intermetálica.

Utilizando a tendência apresentada na Figura 2.11 (ANDERSON *et. al*, 1999), foi possível inferir sobre a distribuição do Fe na estrutura das ligas formadas nos revestimentos. A composição química “rearranjada” das ligas é apresentada na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Composição química da matriz dos revestimentos processados sobre placas de aço AISI 1020 e distribuição dos átomos de Fe na estrutura das ligas formadas segundo extrapolação de modelo da literatura (ANDERSON, *et al.*, 1999).

| Composição da liga formada | Fe→Al ^(a) | Fe→Ni ^(b) | □→Ni ^(c) | Composição ^(d) |
|--|----------------------|----------------------|---------------------|--|
| <i>at%</i> | | | | <i>at%</i> |
| Ni ₅₆ Al ₃₀ Fe ₁₄ | 11 | 3 | | [Ni ₄₇ Fe ₃] [Al ₃₀ Fe ₁₁ Ni ₉] |
| Ni ₅₂ Al ₂₈ Fe ₂₀ | 16 | 4 | | [Ni _{45.7} Fe _{4.3}] [Al ₂₈ Fe _{15.7} Ni _{6.3}] |
| Ni ₄₉ Al ₂₃ Fe ₂₈ | 24 | 4 | | [Ni _{43.5} Fe _{6.5}] [Al ₂₃ Fe _{21.5} Ni _{5.5}] |
| Ni ₄₄ Al ₂₅ Fe ₃₁ | 28 | 3 | 6 | [Ni ₄₄ Fe _{3□6}] [Al ₂₅ Fe ₂₈] |
| Ni ₄₃ Al ₂₄ Fe ₃₃ | 30 | 3 | 8 | [Ni ₄₃ Fe _{3□8}] [Al ₂₄ Fe ₃₀] |
| Ni ₄₀ Al ₂₄ Fe ₃₆ | 33 | 3 | 14 | [Ni ₄₀ Fe _{3□14}] [Al ₂₄ Fe ₃₃] |
| Ni ₃₆ Al ₂₂ Fe ₄₃ | 41 | 2 | 25 | [Ni ₃₆ Fe _{2□25}] [Al ₂₂ Fe ₄₁] |

^(a) Átomos de Fe no reticulado do Al
^(b) Átomos de Fe no reticulado do Ni
^(c) Vacâncias no reticulado do Ni
^(d) O primeiro colchete refere-se aos átomos ocupando o reticulado do Ni, enquanto o segundo contém os átomos que ocupam o reticulado do Al.

Para os revestimentos processados com 70, 80 e 90 A há, segundo o modelo utilizado, somente dois tipos de imperfeições: átomos de Fe no reticulado do Al e átomos de Fe no reticulado do Ni, enquanto que para as ligas processadas com as demais intensidades de corrente hipotetiza-se que também haja vacâncias no reticulado do Ni. Esses resultados aplicados à Eq. 2.1 fornecem as variações nos valores de dureza, H, apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Comparação dos resultados de dureza determinados experimentalmente com os valores calculados para os revestimentos processados sobre placas de aço AISI 1020

| Corrente de deposição | Composição | Razão Ni/Al | H ^(a) | Dureza média Experimental HV _{0.3} |
|-----------------------|--|-------------|------------------|---|
| A | at% | | GPa | GPa |
| 70 | [Ni ₄₇ Fe ₃] [Al ₃₀ Fe ₁₁ Ni ₉] | 1,83 | 1,72 | 3,30±0,10 |
| 80 | [Ni _{45.7} Fe _{4.3}] [Al ₂₈ Fe _{15.7} Ni _{6.3}] | 1,86 | 1,54 | 3,40±0,05 |
| 90 | [Ni _{43.5} Fe _{6.5}] [Al ₂₃ Fe _{21.5} Ni _{5.5}] | 2,13 | 1,50 | 3,40±0,10 |
| 100 | [Ni ₄₄ Fe _{3□6}] [Al ₂₅ Fe ₂₈] | 1,76 | 3,95 | 3,90±0,15 |
| 110 | [Ni ₄₃ Fe _{3□8}] [Al ₂₄ Fe ₃₀] | 1,79 | 4,53 | 4,20±0,16 |
| 120 | [Ni ₄₀ Fe _{3□14}] [Al ₂₄ Fe ₃₃] | 1,67 | 5,94 | 5,40±0,10 |
| 150 | [Ni ₃₆ Fe _{2□25}] [Al ₂₂ Fe ₄₁] | 1,64 | 7,89 | 5,80±0,10 |

(a) Calculado da Eq. 2.1.

Verifica-se que pelos resultados calculados há uma tendência para decréscimo da dureza com o aumento de Fe nos revestimentos processados com 70, 80 e 90 A, como já observado para ligas ricas em Ni (PIKE *et al.*, 1997). No entanto, os resultados experimentais mostram que para essas três composições a dureza não variou com o aumento do teor de Fe, sendo praticamente constante. Além disso, os valores medidos são expressivamente maiores que os valores calculados. Isso é um indicativo que algum dos pressupostos assumidos nessa análise não é satisfeito e a dureza deve estar sendo influenciada por outros fatores. Para que a Eq. 2.1 descrevesse corretamente os dados experimentais para esse conjunto de revestimentos, o valor do parâmetro χ apresentado na Tabela 2.4 para átomos de Fe deveria ser numericamente igual a 7. PIKE *et al.*, 1997(B) demonstraram que o endurecimento por solução sólida em compostos intermetálicos com estrutura B2 é relacionado a efeitos elásticos, em virtude do tamanho dos átomos envolvidos, promovendo dilatações no reticulado. Esse valor, $\chi=7$, é expressivamente superior ao que pode ser racionalizado para endurecimento por esse tipo de efeito, pois as determinações experimentais de PIKE *et al.*, 1997 evidenciam que χ situa-se na faixa de 1,17 a 2,0. Desse modo, supõe-se que, nesses três casos, é possível que outras imperfeições pontuais estejam presente e/ou os átomos de Fe estejam interagindo de alguma maneira com vacâncias criando um efeito endurecedor mais

potente, o que justificaria os resultados elevados de dureza observados experimentalmente.

Segundo o modelo utilizado, as ligas com menor teor de níquel sofrem aumento de dureza com aumento do teor de Fe. Comparando os três primeiros revestimentos da Tabela 4.3 com os demais, verifica-se que os últimos apresentam menor quantidade de Ni em relação ao Al (menor razão Ni/Al) e também apresentaram aumento da dureza com o teor de Fe, concordando com os dados da literatura (PIKE *et al.*, 1997).

Para o revestimento processados com 150 A, átomos de Fe no reticulado do Ni e vacâncias são os defeitos responsáveis pelo endurecimento. No entanto, agora o valor de dureza calculado é bem maior que o valor medido, indicando que o modelo previu uma quantidade excessiva de vacâncias no reticulado do Ni. A preferência do Fe pelos sítios do reticulado do Al em ligas com menor teor de Al, é consequência da energia (-0,585 eV/átomo) necessária para a formação de uma imperfeição do tipo “Fe no reticulado do Al” (BOZZOLO *et al.*, 2002). No entanto, a absoluta preferência do Fe pelo reticulado do Al, resultando em número excessivo de vacâncias, parece pouco provável, dado que a produção de vacâncias no reticulado do Ni tem um custo energético de 1,3 eV/átomo (ANDERSON *et al.*, 1999). É plausível que mais átomos de Fe estejam ocupando posições no reticulado do Ni do que fora previsto pelo modelo, assumindo que todos os demais pressupostos fossem satisfeitos, pois a energia necessária nesse caso é de -0,589 eV/átomo (BOZZOLO *et al.*, 2002). Assim, para que os resultados calculados fossem ajustados aos resultados experimentais, uma quantidade de somente 35 átomos de Fe seria necessária no reticulado do Al.

Os revestimentos que apresentaram razão Ni/Al intermediárias entre as demais composições (100, 110 e 120 A), átomos de Fe no reticulado do Ni e vacâncias também são as imperfeições responsáveis pelo endurecimento. Nesses casos houve boa concordância entre os valores de dureza calculados e medidos, sendo que a maior diferença observada foi de 10%, evidenciando, considerando as simplificações adotadas, que para essa faixa de composições o modelo descreveu com razoável precisão o comportamento observado.

Outra possível fonte de interferência nos valores da dureza pode ser a microestrutura no que diz respeito à distribuição, morfologia e quantidade de fases. Esse fator não é considerado no modelo em questão. As análises evidenciam que

não há concordância entre os resultados experimentais e calculados para três revestimentos que apresentam microestrutura bifásica (70, 80 e 90A). No entanto, a aplicação do modelo concordou razoavelmente com os resultados experimentais obtidos para dois revestimentos que apresentaram microestrutura bifásica (100 e 110A) e o revestimento processado com 120 A apresenta grãos colunares, de modo que não há contribuição de outra fase no valor da dureza determinada experimentalmente. Para o melhor entendimento, o tema ainda necessita de investigações adicionais. Uma possível frente de investigação seria o processamento de cordões por PTA em molde refrigerado (coquilha), onde é possível o controle da adição de Fe. Desse modo, seria possível a produção de ligas intermetálicas Ni-Al-Fe policristalinas mono e bifásicas, de modo que o efeito da densidade e distribuição de diferentes tipos de imperfeições cristalinas e efeitos microestruturais possam ser avaliados isoladamente.

Na Tabela 4.4 são apresentados os resultados de dureza e composição química dos revestimentos processados sobre placas de aço AISI 304. Nota-se que a dureza apresenta a mesma tendência observada nos valores experimentais dos revestimentos processados sobre aço AISI 1020 sofrendo aumento nos valores com o aumento da corrente de deposição. A comparação entre os valores obtidos nos dois tipos de revestimento também evidencia que a dureza dos revestimentos processados em aço AISI 304 é sensivelmente maior, principalmente para as correntes de 70 a 110A. Os valores de dureza podem estar associados, além da presença do Fe, à presença do Cr nesses revestimentos. Nesse caso não foi possível a previsão dos resultados de dureza, pois o modelo considerado nos parágrafos precedentes não contempla a distribuição e os efeitos do Cr na dureza.

O estudo conduzido sobre a adição de Cr no composto intermetálico NiAl (COTTON *et al.*, 1993) mostrou que esse elemento é causador de endurecimento por solução sólida e que a adição de até 5% de Cr duplicou o valor da dureza. O estudo aponta que além da contribuição direta do Cr no mecanismo de endurecimento por solução sólida, há também o efeito combinado da criação de anti-sítios e vacâncias no reticulado, afetando a dureza de maneira mais pronunciada. Esses pesquisadores evidenciaram que o Cr tem preferência em ocupar o reticulado do Al especialmente para ligas deficientes em Al, tendência que foi também confirmada por KAO *et al.*, (1994) e BOZZOLO *et al.*, (2002).

Tabela 4.4 – Composição química da matriz dos revestimentos processados sobre placas de aço AISI 304 e resultados de dureza determinados experimentalmente

| Corrente de deposição | Teor de elementos ^(a) | | Dureza média HV0.3 | Composição da liga formada ^(b) |
|-----------------------|----------------------------------|------------|--------------------|---|
| | Fe | Cr | | |
| A | %at | %at | GPa | %at |
| 70 | 14 | 4 | 4,45 ±0,10 | Ni ₅₂ Al ₃₀ Fe ₁₄ Cr ₄ |
| 80 | 10 | 2 | 4,50 ±0,20 | Ni ₅₃ Al ₃₅ Fe ₁₀ Cr ₂ |
| 90 | 13 | 3 | 4,70 ±0,10 | Ni ₅₃ Al ₃₁ Fe ₁₃ Cr ₃ |
| 100 | 26 | 10 | 5,00 ±0,10 | Ni ₄₂ Al ₂₂ Fe ₂₆ Cr ₁₀ |
| 110 | 25 | 7 | 5,25 ±0,15 | Ni ₄₁ Al ₂₇ Fe ₂₅ Cr ₇ |
| 120 | 25 | 7 | 5,30 ±0,10 | Ni ₄₁ Al ₂₇ Fe ₂₅ Cr ₇ |
| 150 | 40 | 12 | 5,40 ±0,20 | Ni ₃₁ Al ₁₈ Fe ₄₀ Cr ₁₂ |

^{a)} Incorporados à liga pela mistura com o substrato

^{b)} Determinada na matriz (dendritas/grãos colunares) do revestimento

Considerando as composições apresentadas na Tabela 4.4 há agora o efeito combinado de átomos de Fe e átomos de Cr sendo particionados no reticulado da fase intermetálica. Essa combinação pode resultar em um mecanismo complexo no aumento da dureza que contabiliza a contribuição dos efeitos de endurecimento por solução sólida e pela criação de defeitos pontuais, que agora devem ser atribuídas tanto aos átomos de Fe quanto aos átomos de Cr.

No composto intermetálico NiAl (razão Ni/Al=1), a solubilidade do Cr é da ordem de 1% at (COTTON *et al.*, 1993), o que significa que adições superiores a essas resultarão em precipitação de α -Cr que também pode contribuir no aumento da dureza. A solubilidade do Cr em compostos intermetálicos complexos do sistema Ni-Al+(Fe+Cr) não é reportada na literatura e os resultados da Tabela 4.4 indicam que em todos os revestimentos há uma deficiência de alumínio em relação ao níquel. Se for assumido que todo o Cr ocupe os sítios do alumínio hipotetiza-se que o aumento na dureza nesses revestimentos pode ser atribuído principalmente às imperfeições constitucionais (anti-sítios e vacâncias) que devem estar presentes em número superior ao que se imagina para os revestimentos processados sobre aço AISI 1020, o que justificaria os maiores valores de dureza medidos nos revestimentos processados sobre placas de aço AISI 304. O comparativo entre as

durezas obtidas nos revestimentos processados em ambos os substratos é apresentado na Figura 4.11.

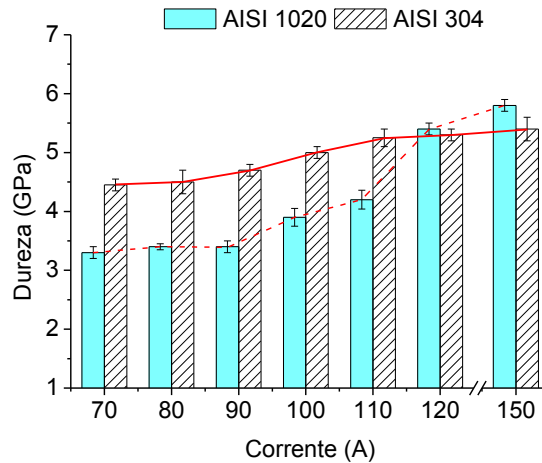


Figura 4.11 – Comparação entre os valores de dureza dos revestimentos obtidos nos placas de aço AISI 1020 e de aço AISI 304.

A hipótese de fina precipitação de α -Cr na matriz intermetálica dos revestimentos processados sobre placas de aço AISI 304 não pode ser descartada e precisa de investigações adicionais usando técnicas avançadas, como por exemplo, microscopia eletrônica de transmissão. Além disso, tal como discutido para o caso dos revestimentos processados sobre aço AISI 1020, o efeito da microestrutura e de segundas fases presentes nos revestimentos precisam ser avaliadas independentemente a fim de se isolar a contribuição efetiva de cada um desses fatores na dureza.

Os valores dos módulos de elasticidade dos revestimentos são apresentados na Figura 4.12. Comparados ao valor do módulo de elasticidade do intermetálico NiAl dado na literatura, 188 GPa, (MIRACLE E DARIOLA, 2000) nota-se que a adição de Fe ou de Fe+Cr resultou numa diminuição do valores, sendo de 113 GPa (15% at de Fe) para o caso do revestimento processado em aço AISI 1020 e de 130 GPa (13% at de Fe+Cr) para o caso do revestimento processado em aço AISI 304, ambos com corrente de 70A. Conforme a corrente aumentou, os valores aumentaram mas ainda são menores que os valores reportados na literatura para o composto NiAl. A forte direcionalidade das ligações entre os átomos de Ni e Al no composto puro são responsáveis pelo alto valor do módulo, das constantes elásticas e da temperatura de fusão. Essas propriedades são determinadas pelas energias

coesivas e as distâncias interatômicas entre os átomos, assim a alteração nesses parâmetros, pela introdução ou diminuição de um ou outro elemento químico, obviamente modificará tais propriedades.

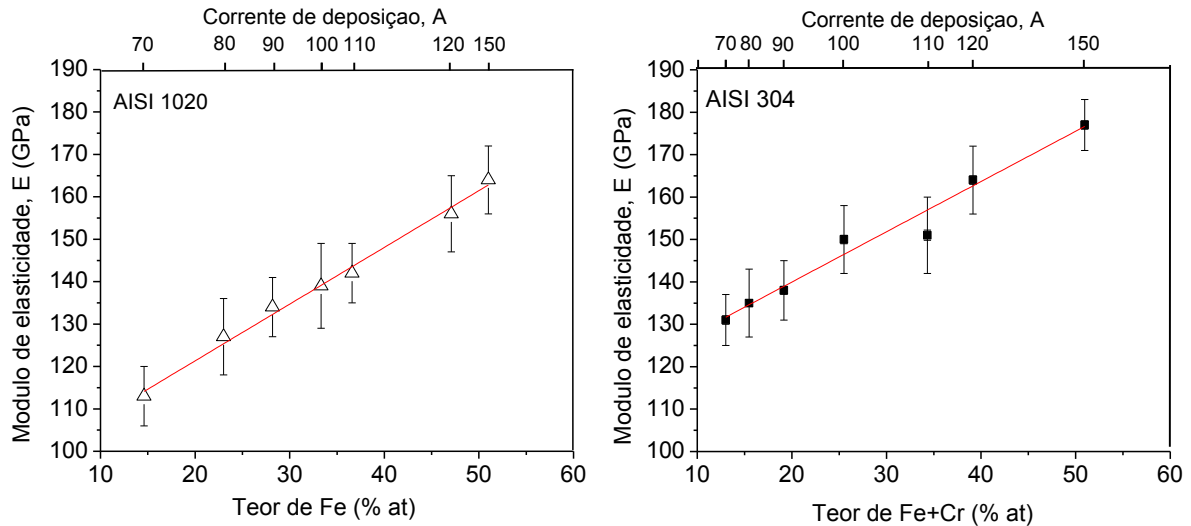


Figura 4.12 – Módulos de elasticidade dos revestimentos processados sobre placas de aço AISI 1020 e de aço AISI 304, respectivamente.

Nos revestimentos a base de Ni-Al-Fe sintetizados sobre placas de aço AISI 1020 avaliados neste trabalho, a comparação entre os valores do módulo de elasticidade mostra que essa propriedade aumentou com o aumento do teor de Fe e seguiu a mesma tendência apresentada pelos resultados de dureza, havendo um aumento com aumento do teor de Fe. O mesmo foi observado para os revestimentos Ni-Al-Fe-Cr sintetizados sobre aço AISI 304, havendo aumento nos valores com o aumento do teor de Fe e Cr incorporados ao revestimento. Pode se notar também que o módulo de elasticidade dos revestimentos processados sobre aço AISI 304 é superior aos valores medidos nos depósitos sobre aço AISI 1020, em tendência similar àquela apresentada nos resultados de dureza. No entanto, não foi possível estabelecer uma explicação para o comportamento observado. Outras tentativas de relacionar o módulo de elasticidade com a composição química mostram que essa relação ainda não é bem compreendida em compostos intermetálicos (PIKE *et al.*, 1997(B); ZHANG e SAUTHOUFF, 1995). PIKE *et al.*, 1997(B) atribuíram essa dificuldade à falta de compreensão sobre como os defeitos de ponto podem afetar o módulo. Uma hipótese levantada é que as vacâncias podem ter um efeito maior sobre essa propriedade, mas o fenômeno ainda não é completamente

entendido. O estudo de outros compostos intermetálicos policristalinos com estrutura B2 (NAKAMURA, 2000), mostra inclusive que a adição ternária pode causar a diminuição nos valores do módulo de elasticidade.

A tentativa de aplicar o modelo proposto por MIEDEMA *et al.*, (1980) para previsão do módulo de elasticidade de compostos intermetálicos ternários e de ordem superior (LI *et al.*, 2004) às composições obtidas nesse trabalho, resultou na mesma tendência observada experimentalmente, ou seja, o aumento nos valores do módulo com o aumento do teor de Fe. No entanto, os valores calculados foram sempre superestimados em relação aos observados experimentalmente. Acredita-se que essas divergências entre o modelo e os resultados experimentais possam estar relacionadas à estrutura de imperfeições cristalinas presentes nos revestimentos processados. Também é possível que haja contribuição nos valores do módulo relativa à segunda fase presente na região interdendrítica. A respeito disso, restam ainda algumas lacunas. Se a segunda fase presente na região interdendrítica influencia de algum modo os valores do módulo (e possivelmente os de dureza) porque não há uma mudança abrupta no comportamento quando os revestimentos apresentam estrutura de grãos colunares (120 e/ou 150A)? Qual é o peso da segunda fase e da estrutura de defeitos nos valores do módulo (e dureza)? A tentativa de entender o comportamento das ligas sintetizadas permanece incompleta e necessita de estudos adicionais.

4.2 Deposições circulares em placas de aço AISI 1020 e de aço AISI 304.

Como mencionado anteriormente, a deposição com correntes mais baixas nessa geometria de cordão, visando a produção de revestimentos com menores diluições, não foi possível em virtude da largura dos cordões, insuficiente para realizar os ensaios de desgaste. Além disso, o movimento do substrato durante a deposição aliada a molhabilidade insuficiente com baixas correntes resultou em cordões descontínuos e irregulares, como mostra o exemplo da Figura 4.13. De fato, essa foi a maior dificuldade encontrada na deposição da mistura Ni-Al como cordões circulares.

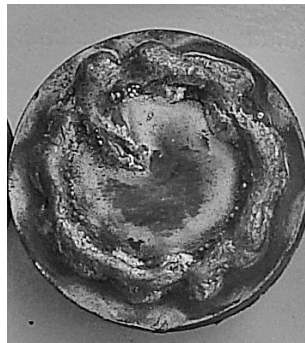


Figura 4.13 – Cordão circular processado sobre placa de aço AISI 1020 com corrente de 80A. Observa-se a falta de continuidade ao longo do cordão.

Na tentativa de contornar essa dificuldade e, visando níveis diferenciados de diluição, foram utilizadas as correntes de 100, 120 e 150 A. Na Figura 4.14 e na Figura 4.15 são apresentados os aspectos dos cordões circulares processados sobre placa de aço AISI 1020 com essas três intensidades de corrente.

Os cordões se apresentaram íntegros sem a presença de trincas ou outros defeitos que impossibilitassem a sua utilização nos ensaios de desgaste. Ainda nas figuras pode ser visualizado o comparativo dos perfis transversais dos cordões, onde se observa o efeito das intensidades de corrente avaliadas sobre a molhabilidade e as dimensões dos cordões. Como esperado, houve um aumento destas conforme a corrente aumentou, do mesmo modo já observado e discutido para as deposições de cordões lineares.

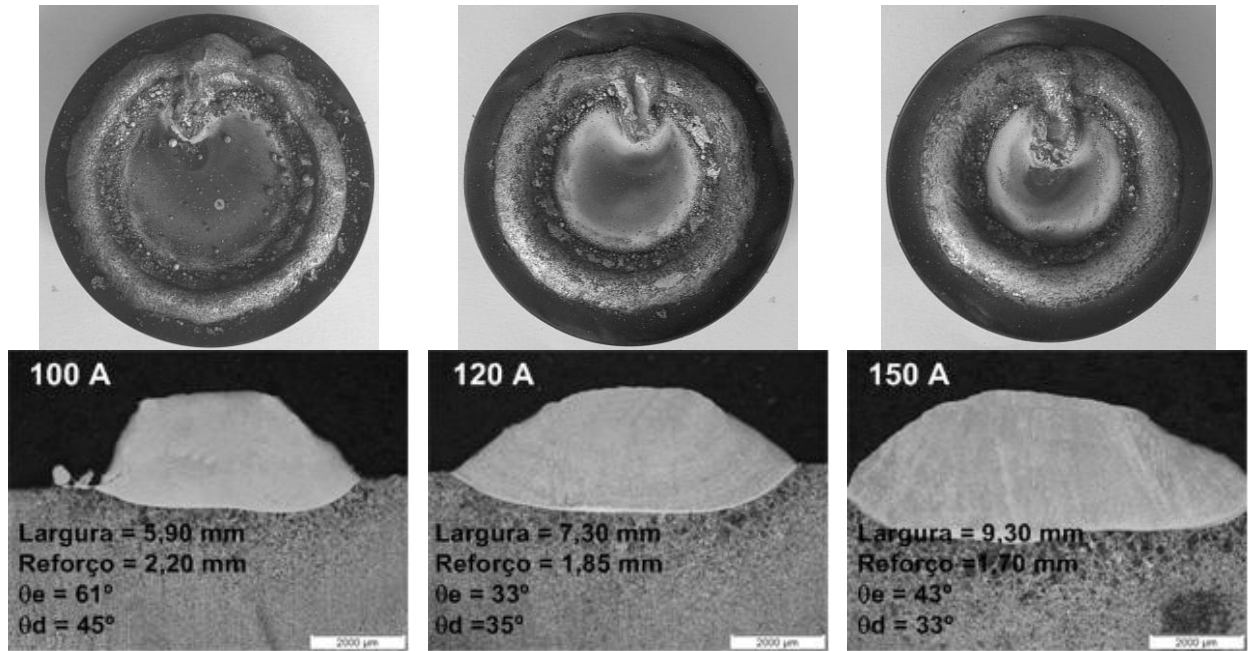


Figura 4.14 – Cordões circulares processados sobre placas de aço AISI 1020 com correntes de 100, 120 e 150 A, respectivamente; Seção transversal dos respectivos cordões

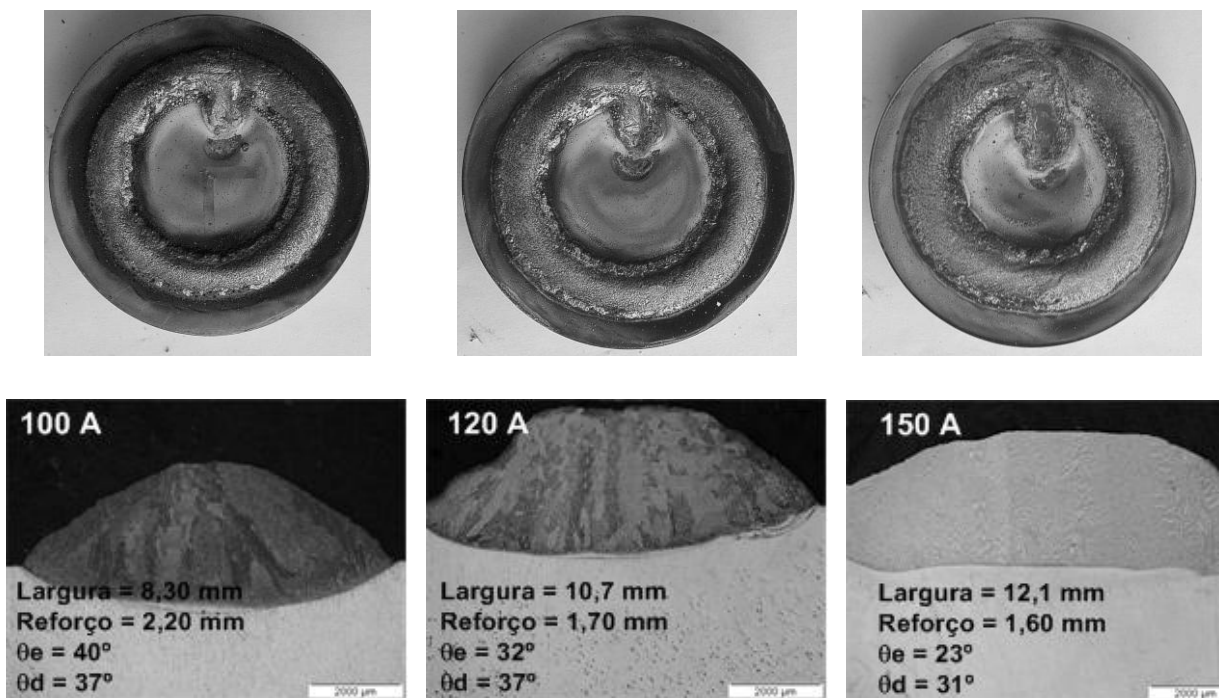


Figura 4.15 – Cordões circulares processados sobre placas de aço AISI 304 com correntes de 100, 120 e 150 A, respectivamente; Seção transversal dos respectivos cordões

Na Figura 4.16 são mostrados os resultados de diluição calculados pelo método das áreas e pelo teor de Fe nos cordões.

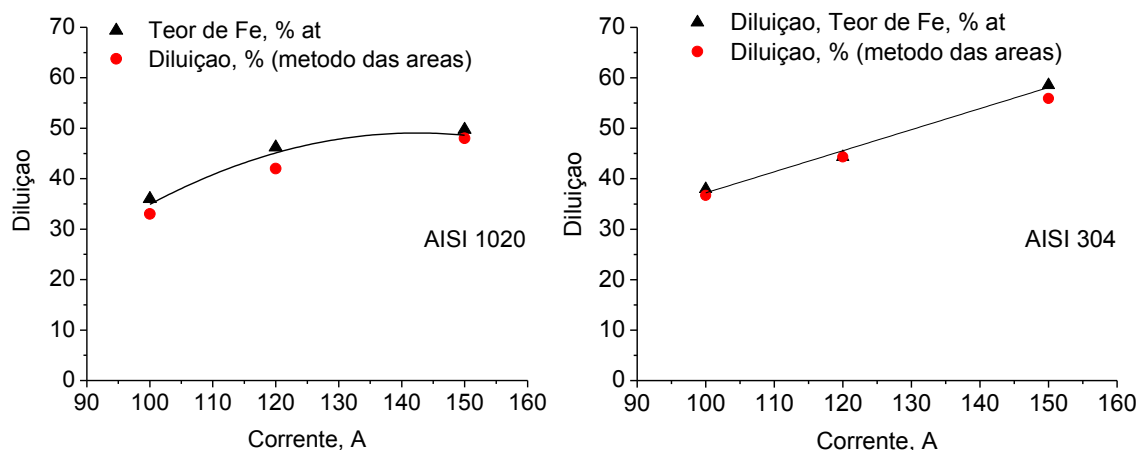


Figura 4.16 – Diluições calculadas para os revestimentos circulares processados sobre placas de aço AISI 1020 e de aço AISI 304

Tal como ocorreu para os cordões lineares processados sobre placas de aço AISI 1020, a diluição calculada pelo teor de Fe apresentou-se levemente maior do que a calculada pelo método das áreas, sendo de 36, 46 e 50 % para as correntes de 100, 120 e 150 A, respectivamente. Apesar das diferenças de escoamento de calor esperadas em consequência da geometria dos cordões, quando comparados os valores de diluição entre as duas geometrias (circular e linear), não houve diferença significativa. As diluições para essas três correntes nos cordões lineares foram de 33, 47 e 51 % respectivamente.

Nos revestimentos circulares processados sobre placas de aço AISI 304 os valores de diluição calculados pelos dois métodos podem ser considerados iguais. No entanto, as diluições observadas foram superiores em relação aos revestimentos processados na forma de cordões lineares. As diluições determinadas pelo teor de Fe foram de 38, 44 e 59% at nos cordões circulares para as correntes de 100, 120 e 150A, respectivamente, enquanto que nos cordões lineares os valores medidos foram de 28, 42, e 55%, respectivamente, considerando as mesmas intensidades de corrente. Isso indica que a baixa condutividade térmica teve forte impacto no escoamento de calor nos cordões circulares em relação aos cordões lineares em processados em placas de aço AISI 304 e foram preponderantes nos valores de diluição. A análise por difração de raios-X dos revestimentos circulares é apresentada na Figura 4.17.

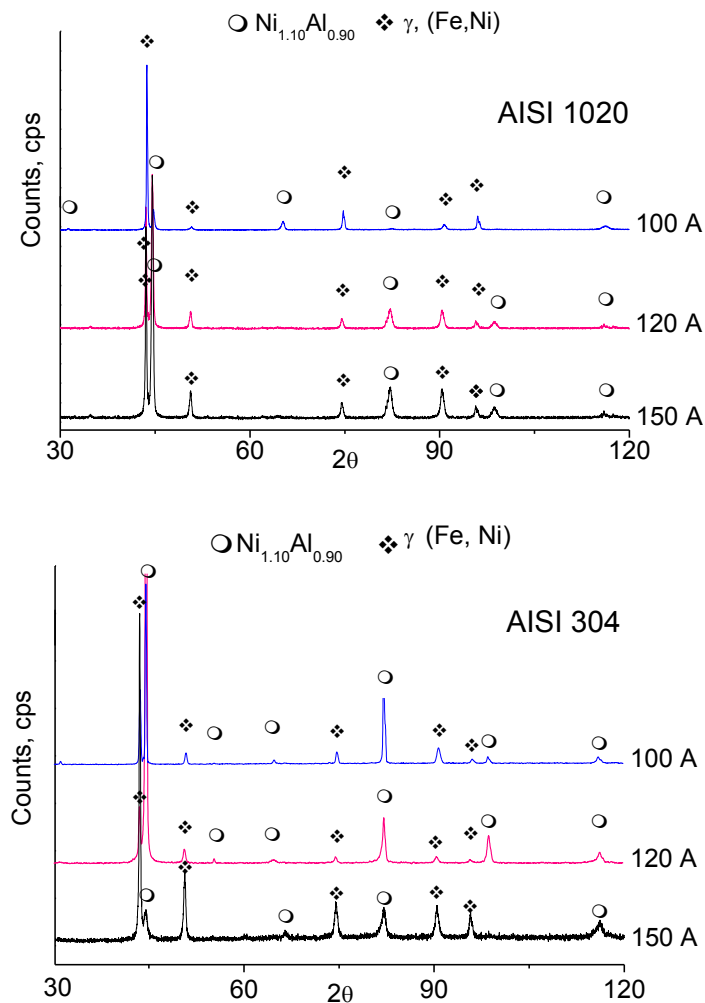
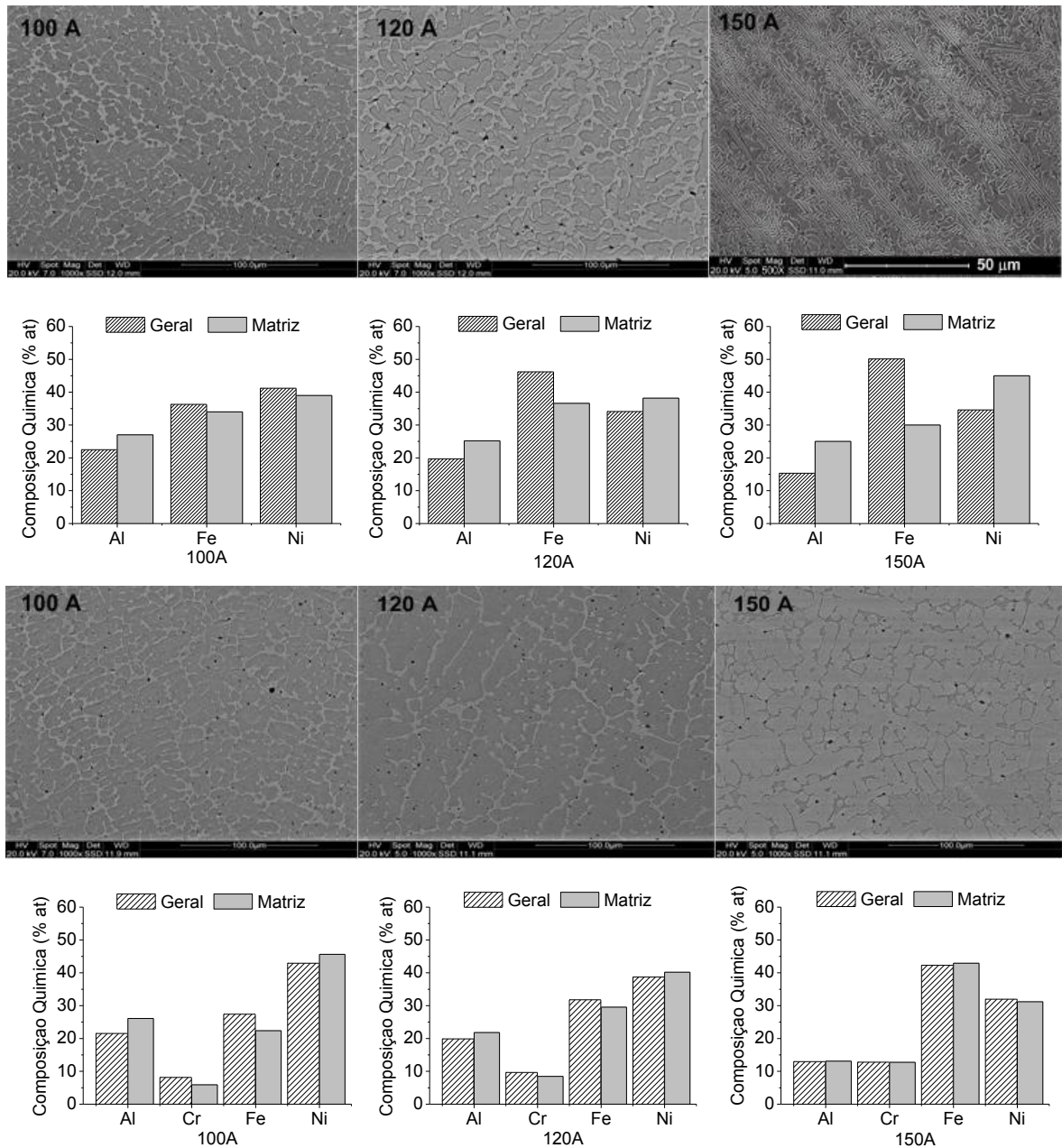


Figura 4.17 – Difractogramas dos revestimentos circulares processados sobre placa de aço AISI 1020 e aço AISI 304 em função da corrente de deposição

Seguindo a tendência observada nos cordões lineares houve a formação *in-situ* do intermetálico NiAl, sendo que as mesmas fases também foram identificadas nos cordões circulares, *i.e.*, muito provavelmente, em virtude dos teores de Fe, o intermetálico **Ni[Al, Fe] // Al[Ni, Fe]** e a fase γ (Fe, Ni) nos substratos de aço AISI 1020 e em virtude dos teores de Fe e Cr as fases identificadas no aço inoxidável devem ser o intermetálico complexo **[Fe, Al]Ni** e **Al[Fe,Cr, Ni]** e a fase γ (Fe, Ni), conforme já discutido para o caso dos cordões lineares.

Na Figura 4.18 são apresentadas as microestruturas e as composições químicas dos revestimentos circulares processados sobre placas de aço AISI 1020 e aço AISI 304.



Matriz=dendrita → determinação pontual
 Geral → área de 200x200 μm²

Figura 4.18 – Microestruturas e composição química dos revestimentos circulares processados sobre placas de aço AISI 1020 e de aço AISI 304, respectivamente

Como pode ser visualizado na Figura 4.18 estruturas dendríticas de solidificação foram identificadas para as três correntes utilizadas, independentemente do substrato utilizado. Isso evidencia que para essa geometria de cordão o super-resfriamento constitucional resultante da segregação à frente de solidificação teve maior influência no desenvolvimento da microestrutura que o

aumento da temperatura causado pela reação exotérmica (PORTER e EASTERLING, 1981).

A análise da microdureza dos revestimentos circulares, para ambos os tipos de substratos, mostra que tendência no aumento da dureza com o aumento da corrente de deposição somente foi observada nos revestimentos processados com 100 e 120A,

Figura 4.19. As razões para esse comportamento são as mesmas evidenciadas e discutidas para o caso dos cordões lineares. No entanto, a dureza dos revestimentos circulares processados com 150A foi menor que a dureza dos revestimentos processados com 120 A, em ambos os substratos, apesar do maior teor de Fe presente no revestimento 150A. Esses resultados diferem do que foi observado para os cordões lineares processados com essas duas correntes de deposição, onde a maior dureza obtida foi nos revestimentos processados com 150A.

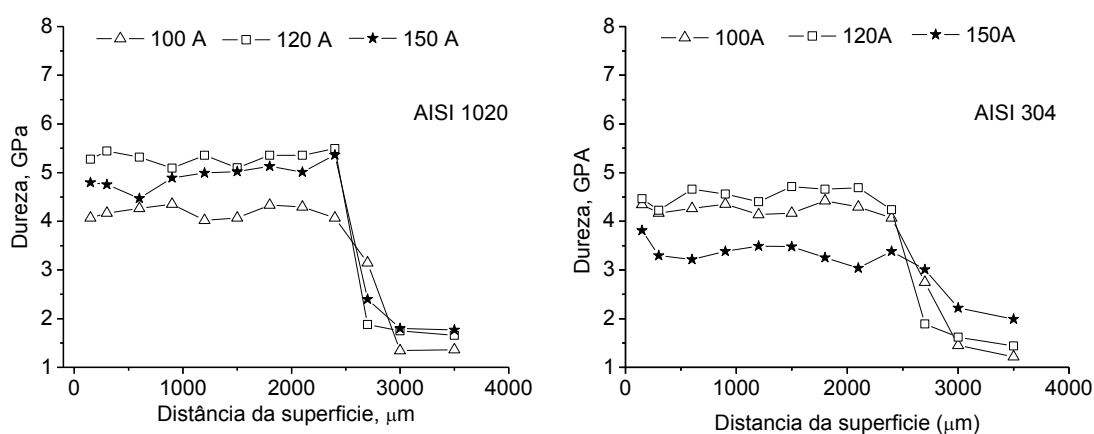


Figura 4.19 – Perfis de microdureza dos revestimentos circulares processados sobre placas de aço AISI 1020 e de aço AISI 304 em função da corrente de deposição.

Na Tabela 4.5 são apresentadas as composições químicas e as durezas dos revestimentos circulares processados sobre placas de aço AISI 1020 e de aço AISI 304.

Tabela 4.5 – Composição química e resultados de dureza determinados experimentalmente dos revestimentos circulares processados sobre placas de aço AISI 1020 e de aço AISI 304,

| Substrato | Corrente de deposição | Composição da liga formada ^(a) | Dureza média HV0.3 |
|-----------|-----------------------|--|--------------------|
| | A | %at | GPa |
| AISI 1020 | 100 | Ni ₃₉ Al ₂₇ Fe ₃₄ | 4.0 ± 0.2 |
| | 120 | Ni ₃₈ Al ₂₅ Fe ₃₇ | 5.4 ± 0.2 |
| | 150 | Ni ₄₅ Al ₂₅ Fe ₃₀ | 4.9 ± 0.1 |
| AISI 304 | 100 | 46Ni26Al22Fe5Cr | 4,3±0,2 |
| | 120 | 40Ni22Al30Fe8Cr | 4,5±0,2 |
| | 150 | 31Ni13Al43Fe12Cr | 3,4±0,3 |

^{a)} Determinada na matriz(dendrita) do revestimento

Comparando os resultados de dureza dos revestimentos circulares com os resultados dos revestimentos lineares processados em placas de aço AISI 1020, Tabela 4.3, percebe-se que não houve diferenças entre os valores nas duas geometrias de cordão para as correntes de 100 e 120, muito provavelmente devido à similaridade de composição químicas e fases observadas. A dureza do revestimento circular processado com 150A (4,9 GPa) foi menor que a dureza do cordão linear (5,80 GPa) processado com essa corrente. Isso pode ser devido às diferenças microestruturais observadas nos dois casos e também à maior quantidade de austenita formada no revestimento circular. Apesar da possível existência de texturas de solidificação que podem afetar a intensidade dos picos na difração de raios-X, a análise do pico principal da fase austenita ($2\theta=43,49^\circ$) para as duas geometrias de cordão, Figura 4.20, indica que a intensidade desse pico é maior para o revestimento circular. Como a intensidade dos picos pode ser relacionada a quantidade de fases (CULLITY, 1977), é provável que a quantidade de austenita seja maior no revestimento circular processado com 150 A, o que justificaria o menor valor de dureza apresentado por esse revestimento.

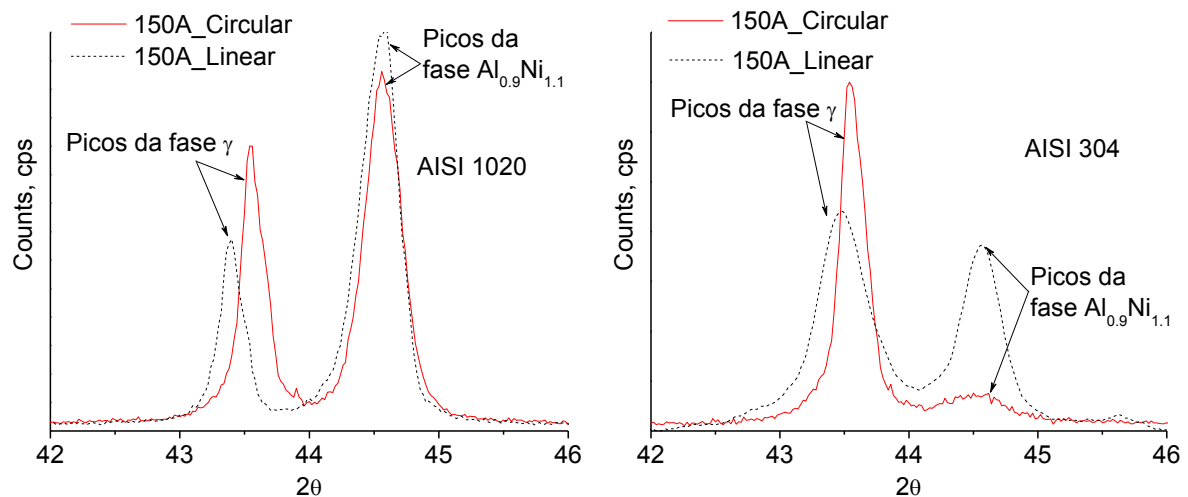


Figura 4.20 –Análise da intensidade do pico principal da difração de raios-X da fase \square para os revestimentos circular e linear processados sobre placas de aço AISI 1020 e aço AISI 304 com corrente de 150A

Para o caso dos revestimentos processados sobre aço AISI 304, comparando os resultados de dureza dos revestimentos circulares com os resultados dos revestimentos lineares, Tabela 4.4, verifica-se que a dureza dos revestimentos circulares é menor para as três intensidades de corrente. Esse resultado também pode estar associado à quantidade da fase austenita. Nos revestimentos circulares a fase austenita foi identificada para as três correntes, no entanto, nos revestimentos lineares essa fase não foi identificada pela difração de raios-X para as correntes de 100 e 120A, o que pode justificar os maiores valores de dureza desses revestimentos quando comparados aos cordões circulares. No revestimento circular processado com 150A, a dureza medida foi de 3,40 GPa enquanto que a dureza no revestimento linear foi de 5,40 GPa. De modo similar ao realizado para o caso dos revestimentos em aço AISI 1020, a análise do pico principal da fase austenita para as duas geometrias de cordão, Figura 4.20, indica que a intensidade desse pico é maior para o revestimento circular, sendo provável então que a quantidade de austenita seja maior no revestimento circular processado com 150 A, justificando o baixo valor de dureza medido nessa geometria de cordão. Também nesse caso, pode haver uma contribuição da microestrutura, que nesse caso é dendrítica e no caso do revestimento linear é colunar.

4.3 Ensaios Tribológicos

4.3.1 Ensaios de deslizamento a seco em temperatura ambiente: Revestimentos depositados sobre placas de aço AISI 1020

Na Figura 4.21 são apresentadas as trilhas de desgaste dos revestimentos ensaiados em temperatura ambiente.

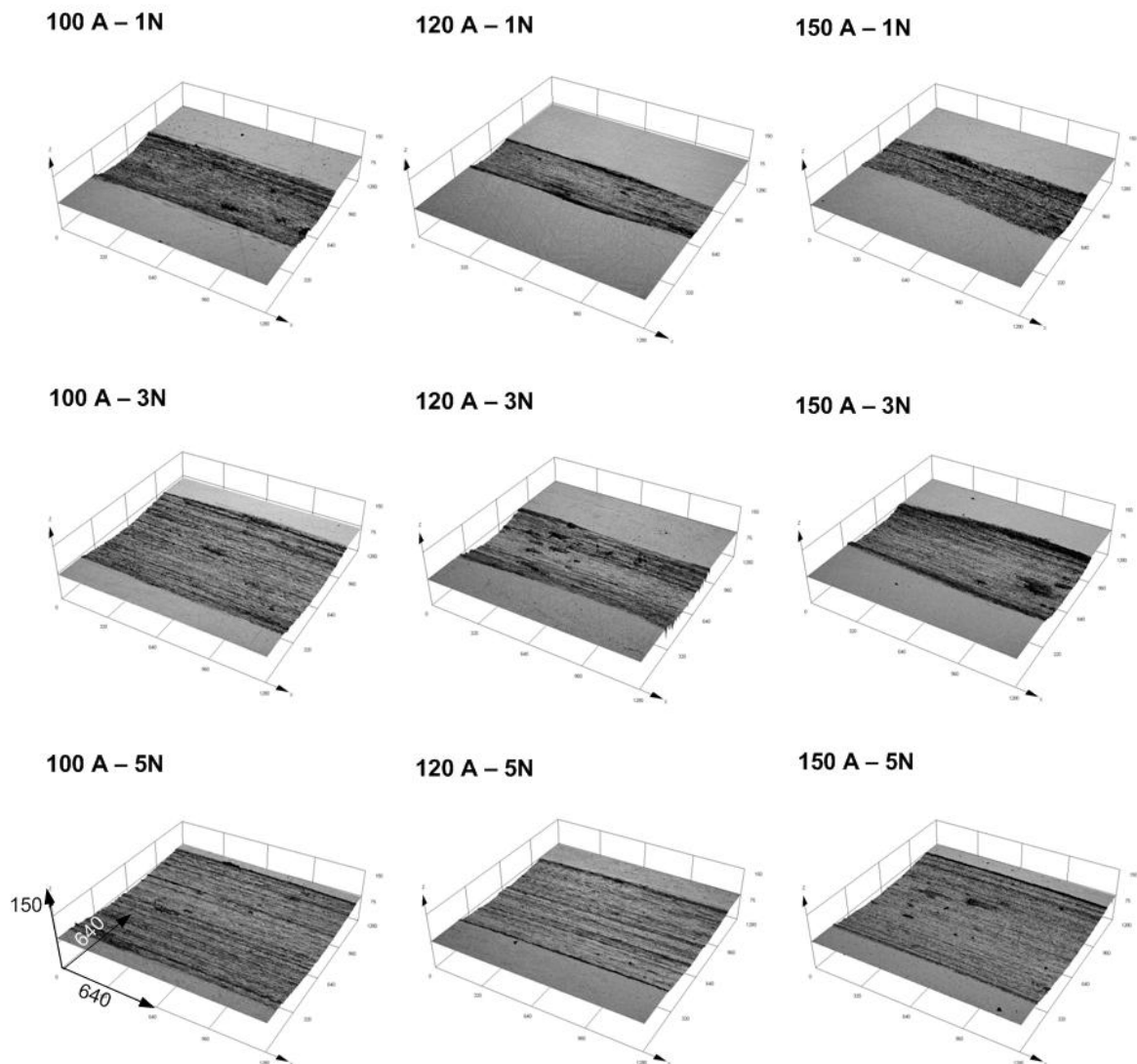


Figura 4.21 – Trilhas de desgaste dos revestimentos depositados sobre aço AISI 1020 ensaiados à temperatura ambiente. Microscopia laser confocal

Observa-se que o aspecto das trilhas é uniforme e a largura da trilha aumenta com a força aplicada o que é um indicativo que taxa de remoção de material da superfície aumentou com a força de ensaio. Não foi identificado nenhum indício de

oxidação nas trilhas de desgaste sendo que esse resultado concorda com outros trabalhos da literatura considerando condições de ensaios similares (SIERRA e VASQUEZ, 2006; YU *et al.*, 2012). Também é interessante notar que o revestimento processado com 100A apresentou as maiores dimensões da trilha quando comparado aos revestimentos processados com 120 e 150A, respectivamente, e que o revestimento processado com 120A apresentou as menores dimensões. Esse aspecto é coerente com valores de dureza medidos (Figura 4.19). A dureza do revestimento processado com 100A é de 4,0 GPa, enquanto que as durezas dos revestimentos processados com 120 e 150A são de 5,40 e 4,9 GPa, respectivamente, o que direciona os resultados no sentido da clássica relação entre dureza e desgaste (RABINOWICZ, 1965), *i.e.*, quanto maior a dureza menor a taxa de desgaste observada. A Figura 4.22 confirma o comportamento esperado.

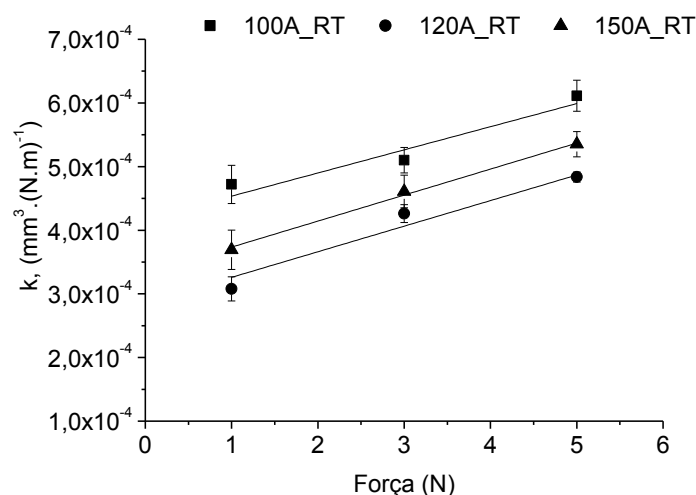


Figura 4.22 – Coeficientes de desgaste em função da carga aplicada dos revestimentos ensaiados à temperatura ambiente

Pode ser visto que a taxa de desgaste é maior para a condição 100A para todas as forças de ensaio em virtude da menor dureza observada nessa condição.

Devido a sua maior dureza, o revestimento processado com 120 A apresentou maior resistência ao desgaste possuindo as menores taxas dentre os três revestimentos. Nota-se também que em todas as condições a taxa de desgaste aumentou com a carga de ensaio corroborando a informação sobre as dimensões da trilha de desgaste apresentadas na Figura 4.21.

Na Figura 4.23 são apresentadas as curvas de atrito correspondentes aos resultados apresentados na Figura 4.22.

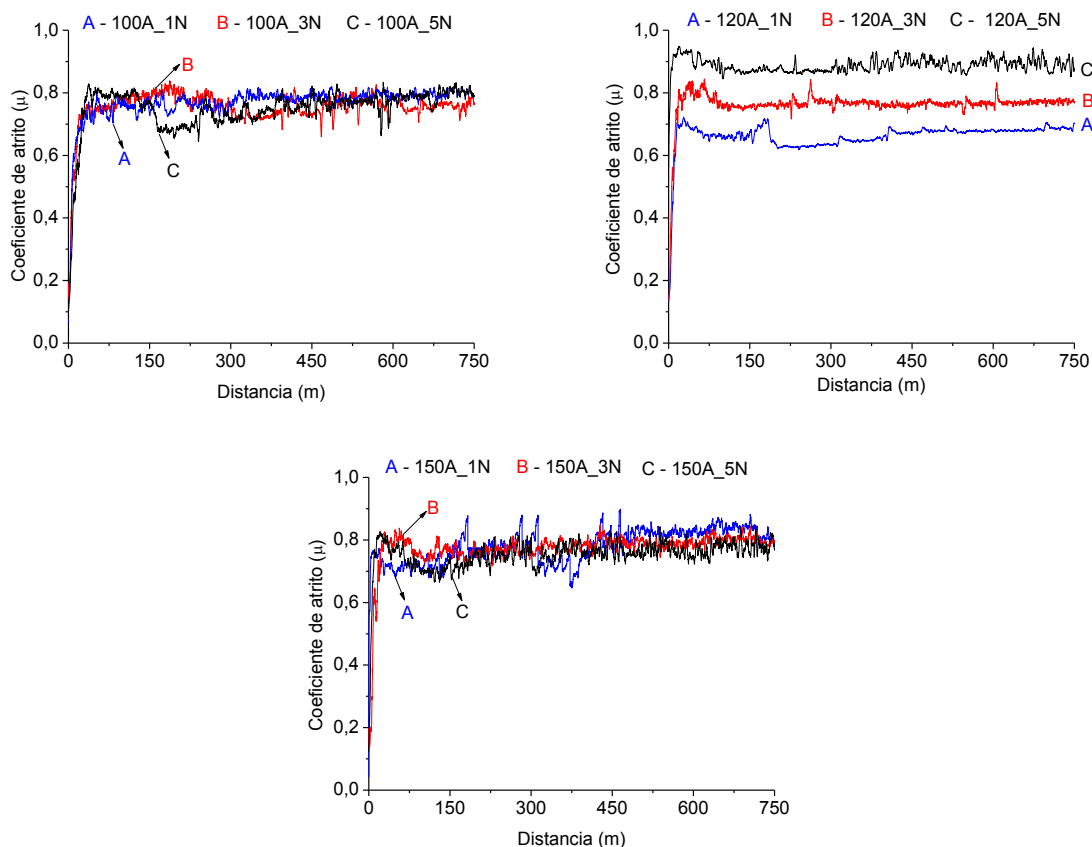


Figura 4.23 – Curvas de atrito em função da carga aplicada e distância percorrida dos revestimentos ensaiados à temperatura ambiente

Todos os revestimentos apresentam nos estágios iniciais de desgaste um aumento no valor do atrito, o qual tende a se estabilizar em torno de um valor médio após um curto período de tempo como resultado da acomodação (*running-in*) entre as superfícies. Pode se notar que as curvas de atrito para os revestimentos processados com 100 e 150A apresentam pouca oscilação nos valores depois de atingido o regime permanente independentemente da força normal aplicada e não há nas curvas variações abruptas que permitam identificar alterações no regime de desgaste. Os revestimentos processados com 120A, mostram um aumento contínuo nos valores do atrito com o aumento da força normal aplicada e também não há variações abruptas nas curvas que permitam identificar alterações no regime de desgaste. Os valores médios dos coeficientes de atrito dos revestimentos foram calculados considerando 75% dos pontos da curva de atrito no regime permanente

do ensaio (Figura 4.23) e são apresentados na Figura 4.24 em função da força normal de ensaio. As barras de erro foram omitidas para manter a clareza da figura.

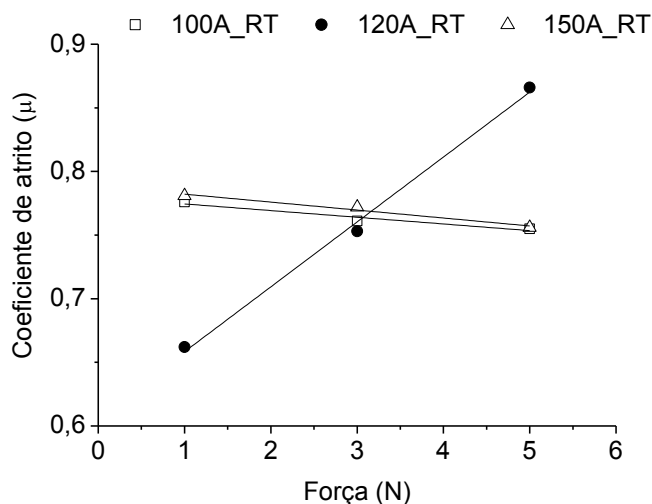


Figura 4.24 – Coeficientes médios de atrito em função da força normal de ensaio dos revestimentos processados sobre placas de aço AISI 1020 ensaiados à temperatura ambiente

Para as condições 100 e 150 A o coeficiente de atrito apresenta-se praticamente constante com aumento da força de ensaio de 1N para 5N.

Para essas duas correntes, o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste apresentam tendências distintas, ou em outras palavras, o atrito se mantém aproximadamente constante enquanto a taxa de desgaste aumentou com a força de ensaio. YU *et al.*, (2012) observaram que no deslizamento a seco de revestimento a base de NiAl produzido por laser *cladding* contra esfera de Si_3N_4 , o aumento na força de ensaio de 1N para 5N ocasionou uma redução no coeficiente de atrito de aproximadamente 25%, no entanto a taxa de desgaste quintuplicou nesse mesmo intervalo de força. Tomando como exemplo os resultados do revestimento processado com 100A no presente trabalho, o aumento na força de ensaio de 1N para 5N ocasionou uma redução no coeficiente de atrito de aproximadamente 4% e houve aumento de 30% apenas na taxa de desgaste nesse mesmo intervalo de forças.

Uma racionalização sobre esse comportamento é feita baseada na observação da morfologia das trilhas de desgaste em função das diferentes forças de ensaio, Figura 4.25.

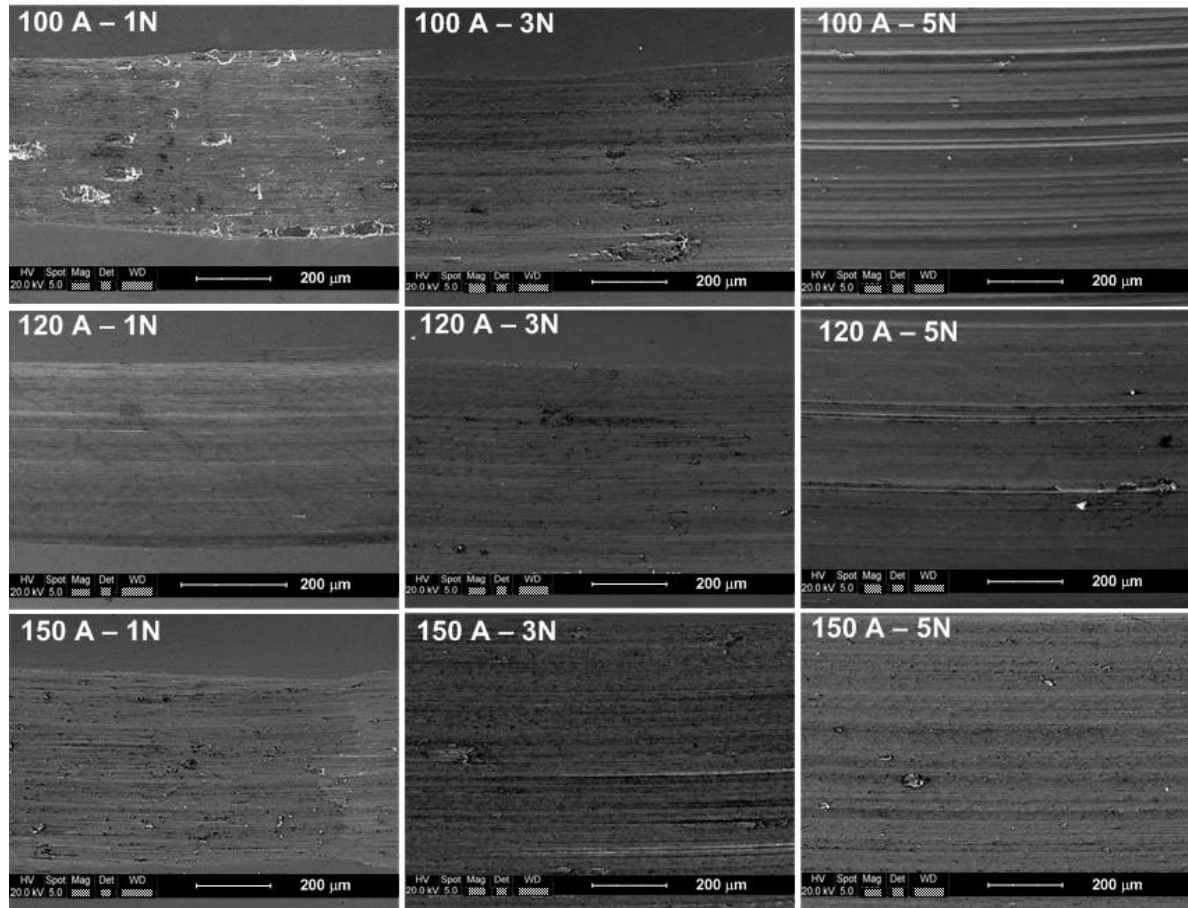


Figura 4.25 – Trilhas de desgaste dos revestimentos depositados sobre aço AISI 1020 ensaiados à temperatura ambiente. Imagens de MEV.

As trilhas de desgaste dos revestimentos processados com 100 e 150A ensaiados com 1N apresentam riscos e incrustação de partículas, Figura 4.26.

Durante o período de ensaio a esfera também sofre interferência do processo de desgaste em sua superfície, de modo que a condição de acabamento superficial inicial (polido) deixa de existir e há aumento de sua rugosidade. Desse modo, os riscos visualizados na Figura 4.26 são causados pela ação das protuberâncias duras da esfera, resultando em cisalhamento e microcorte da superfície dos revestimentos. Também devido às tensões cíclicas de contato e a elevada tensão na superfície, ocorre a geração de partículas (*debris*) que atuam como um terceiro corpo que promove ação abrasiva. Essas partículas são oriundas do próprio revestimento ou, em menor grau, da esfera de alumina e em virtude do contato cíclico, acabam sendo incorporadas na superfície, posteriormente serão removidas pelas passagens sucessivas da esfera sobre o revestimento. No entanto, os danos no revestimento são menos pronunciados devido à menor força de ensaio, resultando desse modo

em um coeficiente de atrito relativamente alto, mas baixa taxa de desgaste como foi observado.

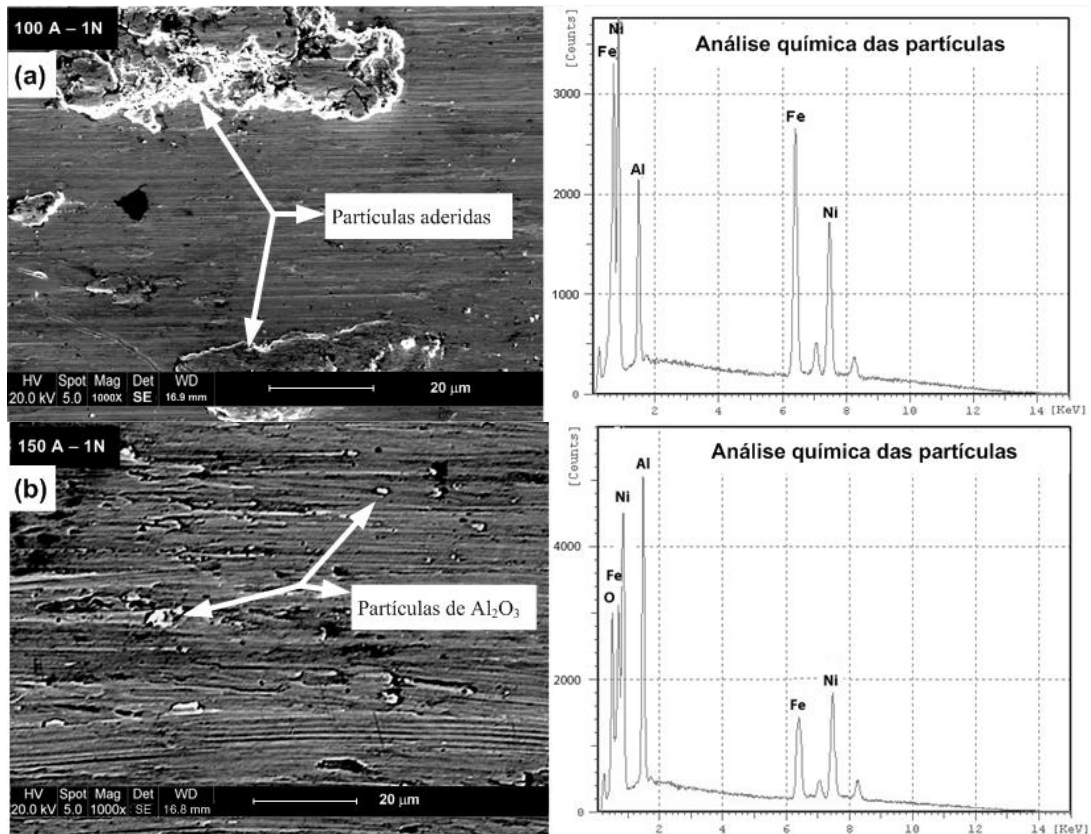


Figura 4.26 – Partículas aderidas nas trilhas de desgaste dos revestimentos depositados sobre aço AISI 1020 ensaiados à temperatura ambiente. a) 100A_1N; b) 150A_1N.

O aumento da força de ensaio produz uma superfície de desgaste com riscos contínuos e homogêneos, como pode ser observado para os revestimentos processados com 100 e 150A ensaiados a 3 e a 5 N (Figura 4.25). Ao mesmo tempo, apesar do aumento na força normal possivelmente produzir maior quantidade de *debris*, observa-se menos inscrustação na superfície, o que sugere o engastamento e/ou compactação desses na superfície da esfera, ocorrendo possivelmente certa quantidade de deformação plástica e um acréscimo na área de contato. Com o aumento da força de ensaio as protuberâncias na superfície da esfera podem penetrar mais profundamente no revestimento causando abrasão (a dois corpos) mais severa, resultando assim em um aumento da taxa de desgaste, como foi observado a 3 e a 5N. Desse modo, pode se inferir que a tendência na manutenção do coeficiente de atrito em valores aproximadamente constantes e

aumento na taxa de desgaste com o aumento da força normal aplicada, podem ser atribuídos ao aumento da parcela de deformação plástica e ao desgaste abrasivo a dois corpos, respectivamente.

O revestimento processado com 120 A, por outro lado, apresentou um aumento contínuo do coeficiente de atrito com o aumento da força normal. Como pode ser observado na Figura 4.25, os riscos na trilha de desgaste são uniformes e homogêneos para as três forças normais utilizadas. Os riscos são causados pela ação das protuberâncias duras da esfera de alumina, resultando em cisalhamento e microcorte da superfície. Também devido às tensões cíclicas de contato e a elevada tensão na superfície, ocorre a geração de mais *debris* que atuam como um terceiro corpo que promove nova ação abrasiva. Diferentemente do que foi observado nos revestimentos 100 e 150A, não há sinais de incrustação de *debris* na trilha de desgaste das amostras ensaiadas com força normal de 1N. Em estudo conduzido em deslizamento a seco sobre o contato metálico entre pino de aço contra disco de aço, SHERRINGTON e HAYHURST, 2001, mostraram que o atrito é influenciado pela quantidade das *debris* na região do contato, mostrando que para quantidades relativamente menores de *debris* duras na região do contato o atrito é relativamente baixo, no entanto, o atrito aumenta com quantidade de *debris*. Extrapolando os resultados SHERRINGTON e HAYHURST, (2001) para os resultados observados nesse trabalho, em virtude do maior valor de dureza do revestimento 120A, a quantidade de *debris* gerado em decorrência do desgaste deve possivelmente ser menor do que pode ter sido produzido nos revestimentos 100A e 150A, e isso pode ter contribuído para menor valor de atrito observado a 1N nesse revestimento. Os *debris* não são compactados na superfície em virtude da maior dureza do substrato e podem permanecer na região de contato gerando abrasão-a-três-corpos. No entanto, os danos no revestimento são menos pronunciados devido à baixa força de ensaio, resultando desse modo também em uma baixa taxa de desgaste como foi observado. Com aumento da força normal para 3 e 5 N, o coeficiente de atrito aumenta para 0,76 e 0,87. O aumento da força de ensaio deve causar um aumento na quantidade de *debris* na região do contato, aumentando dessa forma os valores de atrito e as taxas de desgaste como observado.

4.3.1.1 Ensaios de deslizamento a seco e exposição à 710°C: Revestimentos depositados sobre placas de aço AISI 1020

Primeiramente serão apresentados os resultados obtidos com a exposição dos revestimentos à temperatura de 710 °C em forno mufla, os quais contribuirão para a compreensão dos resultados de desgaste nessa temperatura.

As fases identificadas por difração de raios-X após o ensaio de exposição à temperatura de 710°C em forno mostra que houve a formação preferencial de óxido de ferro (Fe_2O_3) nos três revestimentos, Figura 4.27. Verificou-se também que nessa temperatura e tempo empregados não houve alteração nas fases formadas e nem a precipitação de novas fases.

Os picos que evidenciam a fase intermetálica na condição 150A foram suprimidos devido à maior espessura da camada oxidada nessa condição, conforme é mostrado na Figura 4.28. Isso impede que o feixe de raios-X chegue até a matriz impedindo, dessa maneira, a difração dos picos da matriz do revestimento.

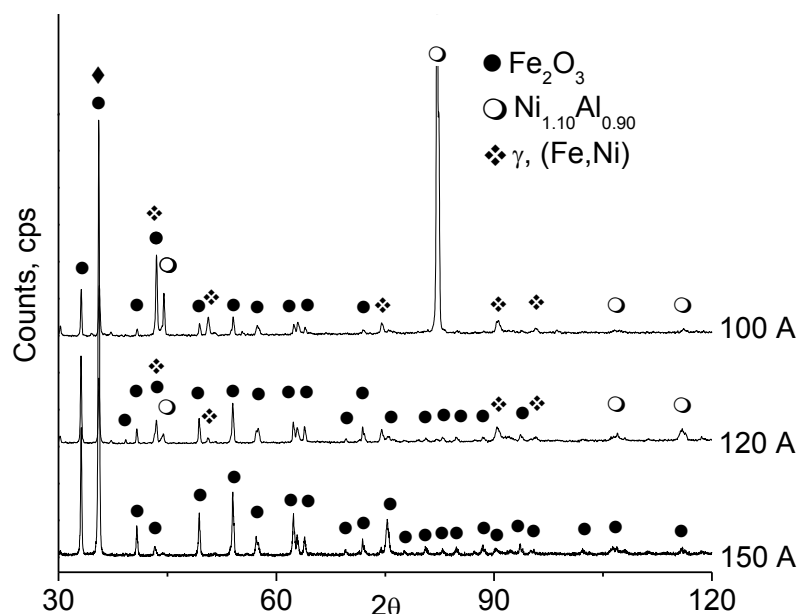


Figura 4.27 – Difratomogramas dos revestimentos processados sobre placas de aço AISI 1020 após exposição a 710°C por 1 hora.

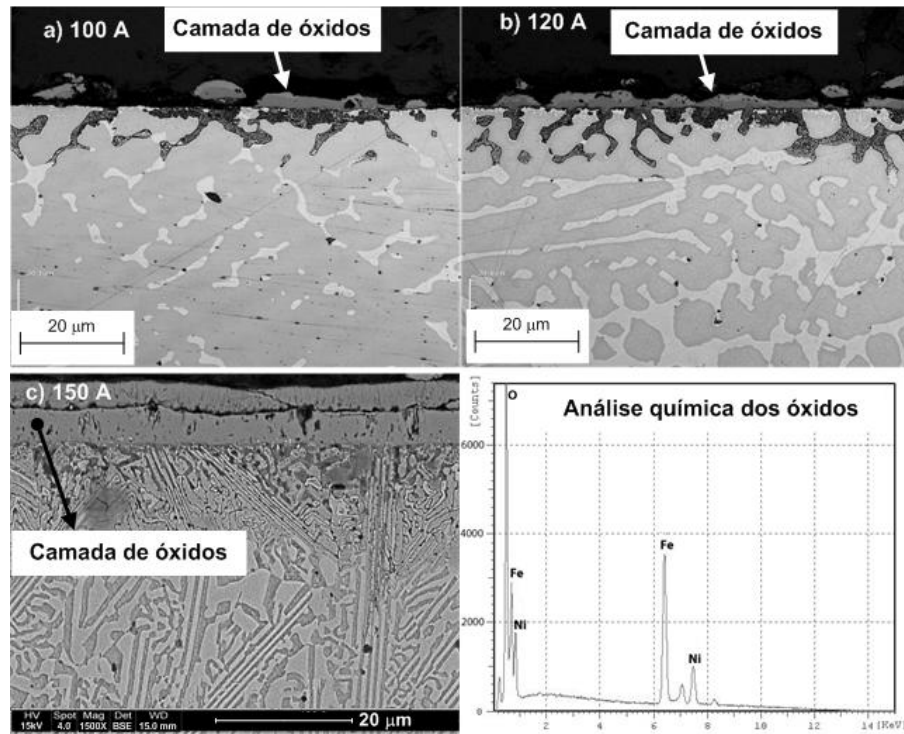


Figura 4.28 – Seção transversal dos revestimentos expostos a 710°C por 1 hora. a) 100 A e b) 120 A; Microscopia laser confocal, sem ataque químico; c) 150 A, MEV após ataque químico e EDS da camada de óxidos.

Na Figura 4.28 observa-se que somente a região interdendrítica (rica em Fe) foi oxidada e que a matriz (dendrítica - fase NiAl-Fe) não sofreu evidências de oxidação. Nos revestimentos processados com 100 e 120A, a natureza descontínua da camada de óxidos em virtude da não oxidação da matriz confirma as observações feitas. Na condição 150 A, percebe-se que a camada de óxidos é contínua e apresenta uma espessura bem maior quando comparada às outras duas. Resultado justificado pela exposição da maior área susceptível à oxidação em virtude da solidificação mais refinada nessa condição, *i.e.*, maior área interfacial rica em Fe disponível para oxidação. Também pode ser visto que a região (matriz) formada pelo composto intermetálico não sofreu indícios de oxidação.

De acordo com LEE *et al.*, (2003) a oxidação dos compostos intermetálicos é similar aos metais ou ligas que os compõem. Os óxidos são frequentemente os mesmos que os encontrados em soluções sólidas contendo os mesmos componentes. A diferença é na atividade reativa dos elementos, que nos intermetálicos é menor do que nas ligas que formam soluções sólidas, pois estão em posições de menor energia livre na estrutura cristalina. Outra questão importante é

que, à exceção dos compostos Ni_3Al e Ti_3Al , não há evidências da solubilidade significativa do oxigênio nos compostos intermetálicos, razão pela qual raramente ocorre a oxidação interna desses materiais (KUBASCHEWSKI e HOPKINS, 1962).

Na Figura 4.29 é apresentado o resultado da espectroscopia Raman para o revestimento processado com 150A, na faixa relativa à banda da fase hematita (Fe_2O_3) (CHICO *et al.*, 2011).

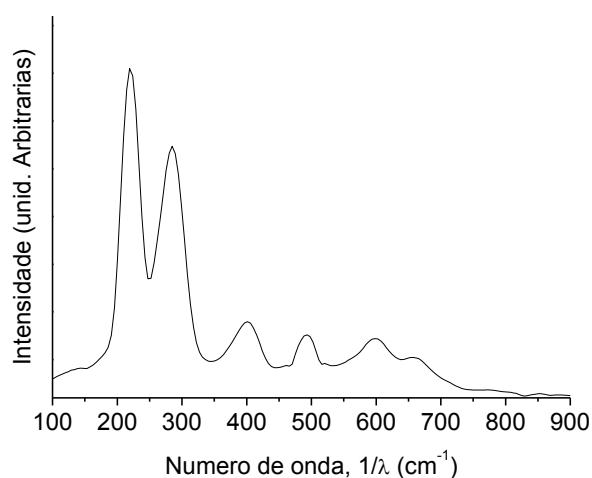


Figura 4.29 – Espectroscopia Raman (laser com $\lambda = 532$ nm) da superfície do revestimento processado com 150A após exposição a 710°C por 1 hora em forno

O resultado apresentado na Figura 4.29 confirma as observações feitas com a difração de raios-X, no que tange a identificação da fase Fe_2O_3 . A identificação da posição relativa dos picos do espectro Raman é apresentada na Tabela 4.6, sendo que estão de acordo com dados da literatura para esta fase (CHICO *et al.*, 2011).

Tabela 4.6 – Identificação da posição dos picos no espectro Raman da Figura 4.40 e comparação com dados da literatura

| | Posição dos picos da hematita (Fe_2O_3) no espectro Raman (cm^{-1}) | | | | | |
|------------------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|
| Este trabalho | 222 | 287 | 404 | 491 | 600 | 658 |
| Chico <i>et al.</i> , (2011) | 227 | 293 | 409 | 498 | 611 | 658 |

A análise por espectroscopia Raman também foi realizada na faixa do espectro pertinente à fase Al_2O_3 ($3000 - 5500 \text{ cm}^{-1}$) (TOLPYGO e CLARKE, 2000). No entanto, os resultados indicaram que não houve a formação desta fase. A quantidade de Fe é elevada nos revestimentos deste trabalho em virtude da elevada diluição (~36 até 50% de Fe) o que permite que a oxidação do Fe ocorra com maior intensidade, mesmo havendo a presença do elemento Al. Um resultado inesperado, dado a baixa energia de formação da alumina (LEVI *et al.*, 2003).

De acordo com PRESCOTT e GRAHAM (1992) a temperatura deve ser suficientemente alta ($>1000 \text{ }^\circ\text{C}$) para que haja a formação de uma camada de alumina estável ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) na superfície e o teor de Al deve ser também elevado para que ocorra a rápida oxidação e eventual reposição da camada em caso de deslocamento ou ruptura desta. YAMADA *et al.*, (2000) constatou que na liga Fe-34.3Cr-21.5Ni-6.5Al, a camada aderente de alumina se formou a 1050°C na presença de ar.

CANGUE (2009), utilizando o PTA, modificou a liga Nistelle-C® variando o percentual de alumínio adicionado de 5 – 35% em peso e identificou por difração de raios-X a formação de alumina na superfície do revestimento somente a partir de 25% em peso de Al e exposição à temperatura de 850°C . No entanto, posteriormente o emprego da espectroscopia Raman mostrou que a alumina havia se formado em toda faixa de composições estudada (D'OLIVEIRA *et al.*, 2010).

O aparente antagonismo entre os resultados reportados na literatura e os apresentados no presente trabalho sobre a formação da camada de alumina mostra que o tema necessita de estudos adicionais que vão além do escopo deste trabalho. A presença do elemento Fe nos revestimentos em virtude da diluição parece afetar a cinética de formação do óxido de alumínio. Não se descarta a hipótese de, em trabalhos futuros, realizar um estudo mapeando o efeito da temperatura de oxidação e da quantidade de Fe sobre a cinética e os mecanismos de formação dos óxidos em revestimentos de aluminetos de níquel.

Foi observado também que a exposição à temperatura de $710 \text{ }^\circ\text{C}$ alterou os valores de dureza dos revestimentos, Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Valores de microdureza (HV0.3) dos revestimentos circulares processados sobre placa de aço AISI 1020 após exposição a 710°C.

| Corrente de deposição | Dureza das ligas como processadas | Dureza após exposição a 710°C |
|-----------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| A | GPa | GPa |
| 100 | 4.0 ± 0.2 | 4.2 ± 0.1 |
| 120 | 5.4 ± 0.2 | 5.07 ± 0.07 |
| 150 | 4.9 ± 0.1 | 5.4 ± 0.2 |

Observa-se que para as condições de 100 e 150A a dureza aumentou com a exposição à temperatura enquanto que na condição 120A houve uma diminuição nos valores. Como não houve indícios de precipitação de novas fases ou alterações microestruturais que pudessem ser detectadas pelas técnicas de difração de raios-X e por microscopia eletrônica de varredura, acredita-se que a alteração na dureza é devida à alteração da configuração das imperfeições (vacâncias, anti-sítios, átomos de Fe) presentes na estrutura por mecanismos difusionais. A dureza na condição “como processada” não pode ser mais considerada no comportamento tribológico dos revestimentos nos ensaios a 710°C como será visto a seguir.

Na Figura 4.30 são apresentadas as trilhas de desgaste dos revestimentos depositados sobre placas de aço AISI 1020 ensaiados à temperatura de 710°C.

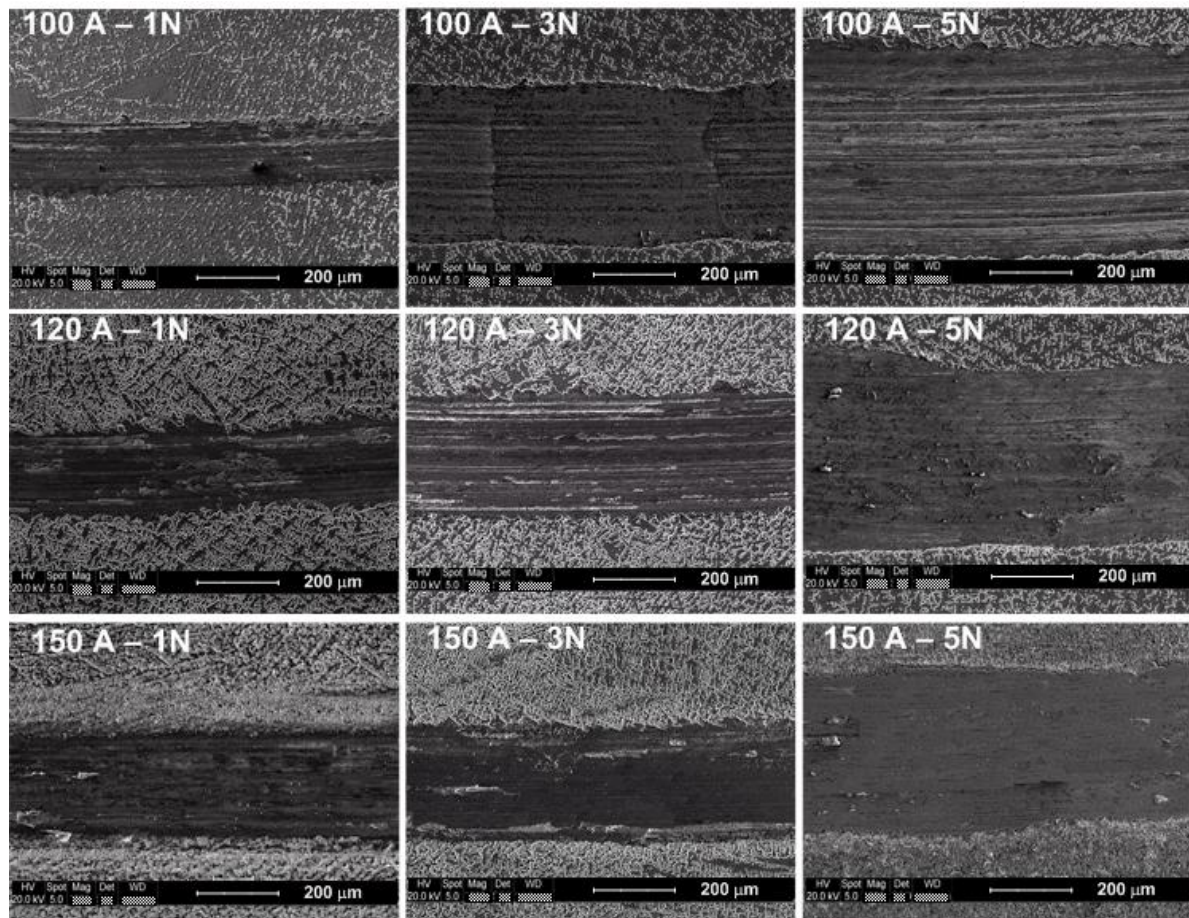


Figura 4.30 – Trilhas de desgaste dos revestimentos depositados sobre placas de aço AISI 1020 ensaiados à temperatura de 710 °C.

Nessa figura percebe-se que as trilhas são razoavelmente uniformes e apresentam aspecto diferente das trilhas das amostras ensaiadas em temperatura ambiente em decorrência da formação da camada de óxidos na temperatura de 710°C. As larguras das trilhas dos revestimentos ensaiados a 1N são menores nos revestimentos processados com 100 e 120 A se comparadas ao revestimento processado com 150A. Conforme foi observado na Figura 4.28, a camada de hematita não é contínua e sua espessura é relativamente baixa nesses revestimentos (100 e 120A). Dessa forma, o contato da esfera ocorre de forma combinada entre a camada de óxido e o revestimento, havendo dessa forma uma contribuição direta da dureza do revestimento no contato. Como o revestimento apresenta dureza maior que a hematita (2,0 GPa KOLLENBERG, 1986) as deformações ocasionadas na trilha são menores.

No revestimento processado com 150 A camada de hematita é contínua, de modo que o contato ocorre entre a esfera e a camada de óxido. Como esta última

apresenta menor dureza em relação ao revestimento, a largura da trilha é maior nesse caso para força de 1N. No entanto, como será discutido na sequência, a camada de óxidos é suportada mecanicamente pelo revestimento, o que não ocorre para os outros dois casos (100 e 120A). Com o aumento da força para 3 e 5 N, a largura das trilhas do revestimento 150 A são menores em relação aos revestimentos 100 e 120 A, justamente pelo fato de a camada de hematita ter sido ancorada à superfície.

As curvas de atrito dos revestimentos são apresentadas na Figura 4.31. Os valores médios dos coeficientes de atrito dos revestimentos foram calculados considerando 75% dos pontos da curva de atrito no regime permanente de ensaio e são apresentados na Figura 4.32. As barras de erro foram omitidas para manter a clareza da figura.

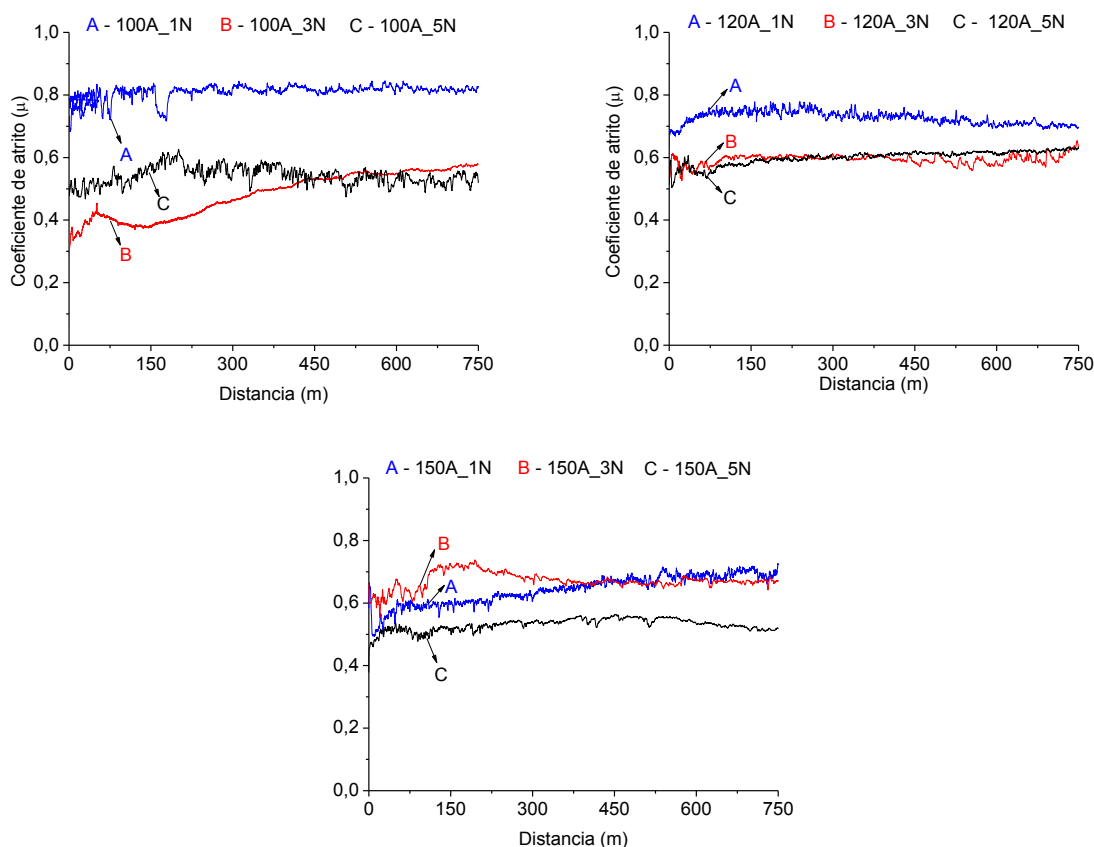


Figura 4.31 – Curvas de atrito em função da carga aplicada e distância percorrida dos revestimentos depositados sobre placa de aço AISI 1020 ensaiados à 710°C

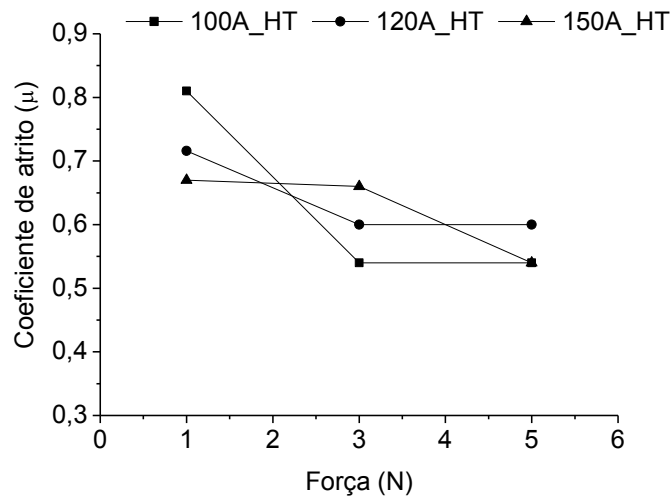


Figura 4.32 – Coeficientes médios de atrito em função da carga aplicada dos revestimentos processados sobre placas de aço AISI 1020 ensaiados à temperatura de 710°C

É bem conhecido que o desenvolvimento de filmes óxidos na interface de contato altera o comportamento tribológico dos materiais (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2001). Como será discutido, o desenvolvimento do filme de hematita sobre os revestimentos alterou os mecanismos de desgaste e reduziu as taxas em uma ordem de grandeza, comparados aos ensaios realizados em temperatura ambiente.

De acordo com TABOR (1959), o coeficiente de atrito depende da resistência ao cisalhamento plástico da interface de contato (τ_i) em relação à resistência ao cisalhamento do revestimento (τ_r), de modo que quando $\tau_i/\tau_r = 1$, o coeficiente de atrito tende ao infinito e quando $\tau_i/\tau_r < 1$ o coeficiente de atrito tende a diminuir. Então a hipótese para o efeito da camada de óxido na redução dos valores de atrito é o maior grau de compatibilidade entre as durezas do óxido e do revestimento. Ou seja, é necessário que a dureza do revestimento seja tal que possa fornecer suporte mecânico para a camada de óxidos. Levando em consideração que a dureza da hematita a 700°C é de aproximadamente 2,0 GPa (KOLLENBERG, 1986) e se for admitido, apenas para fins de análise que, em virtude de não se possuir os resultados de dureza a quente dos revestimentos, os valores de dureza determinados para os revestimentos após a exposição a 710 °C (apresentados na Tabela 4.7) reduzam pela metade na temperatura de ensaio (710°C), pode-se estimar a efetividade do substrato em suportar mecanicamente a camada de

hematita na interface de contato. Desse modo, admitindo em primeira aproximação que as durezas da hematita e do revestimento possam ser igualadas às resistências ao cisalhamento da interface (τ_i) e do revestimento (τ_r), tem-se que para o revestimento 100A $\tau_i/\tau_r=2,0/2,1 = 0,95$; para o revestimento 120A $\tau_i/\tau_r=2,0/2,5 = 0,80$ e para o revestimento 150A $\tau_i/\tau_r=2,0/2,7 = 0,74$. Essa análise evidencia que todos os revestimentos podem apresentar algum grau de suporte mecânico para a camada de óxidos, sendo o revestimento processado com 150 A o que deve apresentar maior possibilidade em manter a camada de óxidos na superfície. Essa análise também reflete os valores de atrito observados para 1N e concorda com as larguras das trilhas observadas na Figura 4.30 com essa força de ensaio.

O comportamento observado para o atrito no revestimento 150A pode ser associado à camada contínua de hematita sobre a superfície. O atrito é aproximadamente constante a 1N e a 3N, o que indica que a camada de óxidos foi mantida nas trilhas, corroborando a idéia que o maior grau de compatibilidade entre as durezas do óxido e do revestimento, resultou em condição favorável de sustentação mecânica da hematita, resultando nas taxas de desgaste observadas na Figura 4.33.

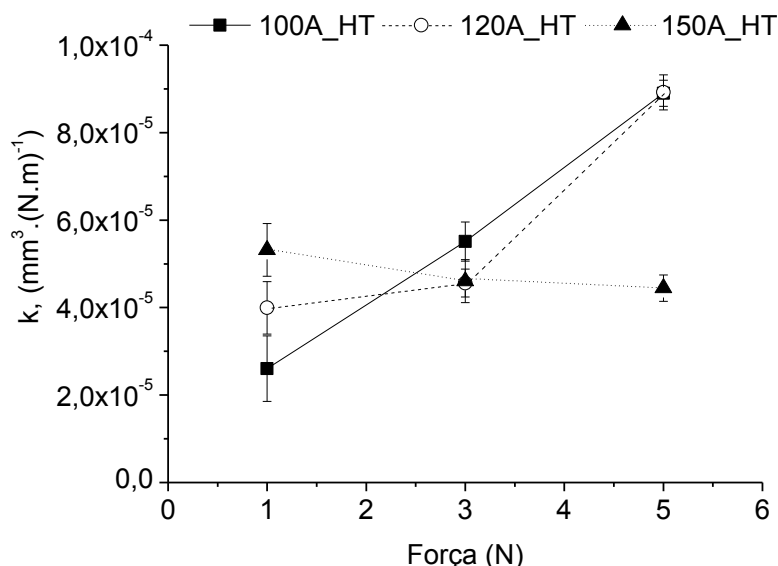


Figura 4.33 – Coeficientes de desgaste dos revestimentos depositados sobre placas de aço AISI 1020 ensaiados à 710°C.

Como pode ser observado na Figura 4.32, o atrito para os revestimentos processados com 100 e 120 A é maior com a força de ensaio de 1N, decrescendo com o aumento da força para 3 e 5N. Nesses revestimentos a camada de óxidos é descontínua, conforme apresentado na Figura 4.28, e a aplicação da força de 1N não é suficiente para compactar efetivamente a camada na superfície. Também pelo que foi exposto acima, esses revestimentos apresentam menor efetividade em manter a camada de óxido na superfície, de modo que em virtude das tensões no contato e carregamento cíclico ocorre rompimento e arrancamento dessa camada resultando no contato intermitente da esfera com a camada de óxidos e com o revestimento. Os *debris* gerados atuam como um terceiro corpo, promovendo ação abrasiva (Figura 4.30), resultando nas de taxas de desgaste observadas na Figura 4.33 e acabam contribuindo para que o coeficiente de atrito seja mais elevado (SHERRINGTON e HAYHURST, 2001)

O aumento da força normal para 3 e 5N, resultou no decréscimo do coeficiente de atrito e estabilização dos valores em 0,54 e 0,60 para os revestimentos 100 e 120 A. Nesses casos, coloca-se a hipótese de dois efeitos combinados governando os valores observados: *i*) o atrito é reduzido pelo aumento da área de contato; e *ii*) o atrito é contrabalanceado pelo efeito da abrasão. Com o aumento da força para 3N o atrito diminuiu, pois a área de contato aumenta. Assim, o aumento da força para 5 N deveria conduzir a um decréscimo nos valores de atrito, já que a área de contato observada nesse caso foi maior. No entanto isso não foi observado. Com aumento da força maior abrasão e mais *debris* são gerados de modo que qualquer efeito na redução do atrito pelo aumento da área é contrabalanceado pelo aumento de atrito gerado pela abrasão. Conforme pode ser visualizado na Figura 4.34 os óxidos na superfície apresentam trincas que resultam em lascamento e quebra da camada. Este comportamento está associado ao fraco suporte fornecido pelo revestimento à camada de óxidos à medida que esta cresce e resulta nas maiores taxas de desgaste observadas na Figura 4.33 para esses revestimentos.

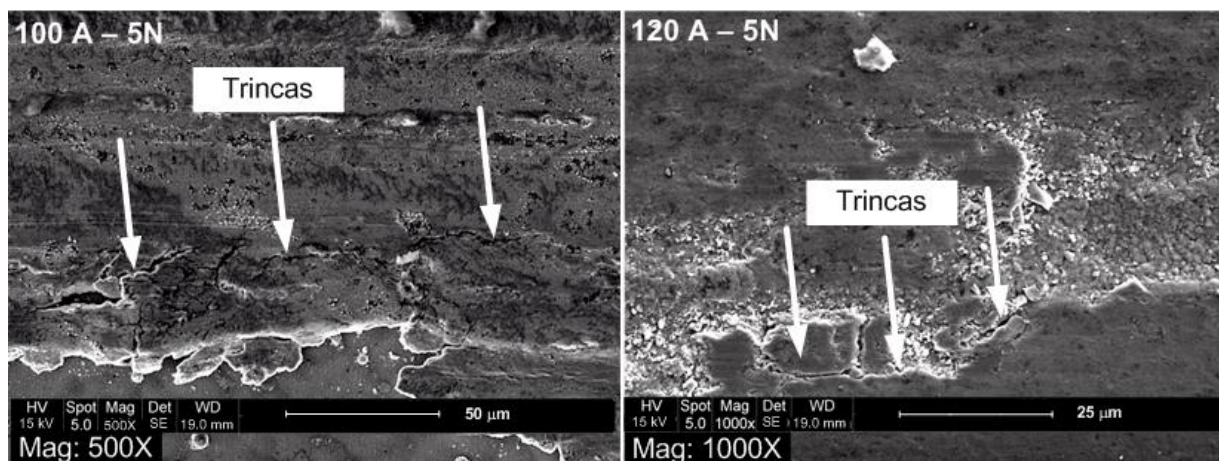


Figura 4.34 – Trincas observadas na superfície da camada de óxidos dos revestimentos processados com 100 e 120 A, respectivamente, ensaiados sob força normal de 5 N.

4.3.2 Ensaio de deslizamento a seco e exposição à 710°C: Revestimentos depositados placas de aço AISI 304

A excessiva adesão no contato entre a esfera de alumina e a superfície dos revestimentos não permitiu realizar os ensaios de deslizamento em temperatura ambiente nos revestimentos processados sobre placas de aço AISI 304. A tentativa de realizar tais ensaios resultou sempre em um coeficiente de atrito maior do que o equipamento pode suportar. O equipamento é dotado de dispositivo de parada automática para proteção do sensor de atrito, e em todos os ensaios a parada ocorreu ainda dentro do período de *running-in*. Portanto na sequência serão apresentados os resultados de exposição a temperatura de 710 °C e os resultados dos ensaios de desgaste nessa temperatura.

Após a exposição dos revestimentos à temperatura de 710°C em forno não foi identificada a presença de óxidos superficiais e na temperatura e tempo empregados também não foi verificada alteração nas fases formadas e nem a precipitação de novas fases e os difratogramas são essencialmente os mesmos apresentados na Figura 4.17 para os revestimentos como processados.

Observa-se que para esses revestimentos os resultados de composição química, sumarizados na Tabela 4.5, revelam a elevada concentração de Fe, Al e a presença de Cr provenientes da mistura com o substrato e embora fosse esperado que uma fina camada de alumina fosse formada na superfície dos revestimentos

(MONTEIRO *et al.*, 1999; SKARVELIS *et al.*, 2010), esta não foi detectada pelas técnicas de caracterização empregadas (difração de raios-X e espectroscopia Raman). No entanto, não era esperado que essa camada de óxido tivesse um papel relevante no processo de desgaste, devido a sua baixa espessura e baixa taxa de crescimento (LEVI *et al.*, 2003). A presença de Cr_2O_3 , apesar de provável, não foi investigada.

No caso da dureza, foi observado que a exposição à temperatura de 710 °C também alterou os valores de dureza dos revestimentos, Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Valores de microdureza (HV0.3) dos revestimentos circulares processados sobre placas de aço AISI 304 após exposição a 710°C.

| Corrente de deposição | Dureza das ligas como processadas | Dureza após exposição a 710°C |
|-----------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| A | GPa | GPa |
| 100 | 4,3±0,2 | 4,0±0,1 |
| 120 | 4,5±0,2 | 4,3±0,2 |
| 150 | 3,4±0,3 | 3,0±0,2 |

Observa-se que houve um decréscimo nos valores de dureza com a exposição à temperatura. A literatura (BENEGRA, 2010) mostra que ligas NiCrAlC depositadas sobre aço inoxidável por PTA apresentaram variação na dureza quando expostas à temperaturas de 600, 800 e 1000°C devido a precipitação e evolução dos precipitados com o tempo e a temperatura. No entanto, no presente trabalho não houve indícios de precipitação de novas fases ou alterações microestruturais que pudessem ser detectadas pelas técnicas de difração de raios-X e por microscopia eletrônica de varredura. A possível fonte para a variação na dureza pode ser a mesma descrita para o caso dos revestimentos circulares sobre aço AISI 1020, *i.e.*, alteração na configuração das imperfeições cristalinas em consequência da difusão do Fe e do Cr entre as redes do Al e do Ni.

As trilhas de desgaste apresentam aspecto regular e nota-se que há um aumento das mesmas com a força de ensaio, de modo similar ao que ocorreu para

os revestimentos processados sobre placas aço AISI 1020 ensaiados à temperatura ambiente, Figura 4.35.

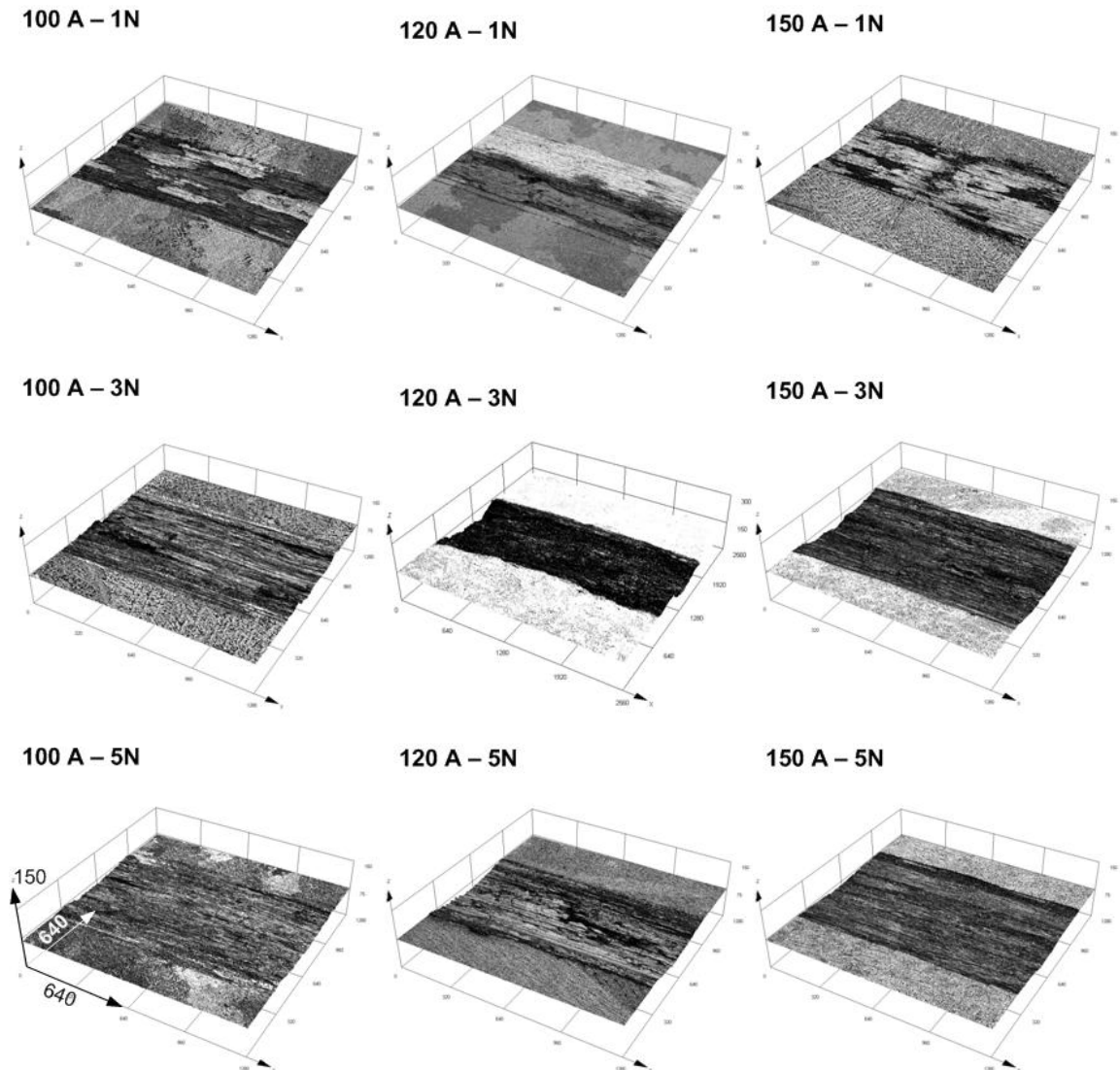


Figura 4.35 – Trilhas de desgaste dos revestimentos depositados sobre aço AISI 304 ensaiados à temperatura de 710°C. Microscopia laser confocal

Nota-se também que revestimento processado com 150A apresentou as maiores dimensões da trilha quando comparado aos revestimentos processados com 100 e 120A, respectivamente, coerente com a menor dureza apresentada por aquele revestimento.

Devido a sua menor dureza, Tabela 4.8, o revestimento processado com 150 A apresentou menor resistência ao desgaste possuindo as maiores taxas dentre os três revestimentos, Figura 4.36. Nota-se também que em todas as condições a taxa

de desgaste aumentou com a força de ensaio corroborando a informação sobre as dimensões da trilha de desgaste apresentadas na Figura 4.35.

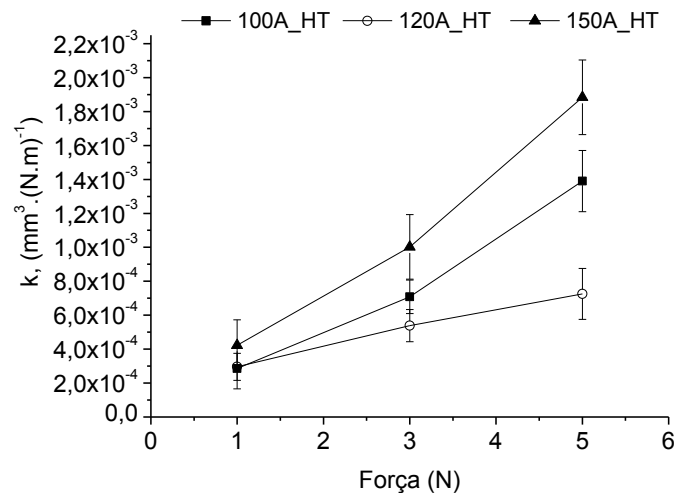


Figura 4.36 – Coeficientes de desgaste dos revestimentos processados sobre placas de aço AISI 304 ensaiados a 710°C

Na Figura 4.37 são apresentadas as trilhas de desgaste dos revestimentos. Pode ser visto que nas superfícies há material aderido. As partículas de desgaste aglomeradas e aderidas nos revestimentos podem interferir no desgaste de duas maneiras: *i)* serem oxidadas em virtude da elevada temperatura e serem compactadas na superfície gerando uma camada protetora reduzindo o desgaste (JIANG *et al.*, 1998; TYAGI *et al.*, 2011) ou *ii)* podem permanecer na região de contato promovendo abrasão a três-corpos (HE *et al.*, 2011). Não foi observado nenhum indício de oxidação nas trilhas dos revestimentos e como a dureza deve ser relativamente baixa na temperatura de 710 °C, não há condições favoráveis para desenvolvimento e manutenção da camada protetiva sobre a superfície, pois em virtude da baixa dureza não há suporte mecânico para que a camada se mantenha e os *debris* permanecem na região do contato gerando abrasão, conforme já discutido para o caso dos revestimentos processados sobre aço AISI 1020.

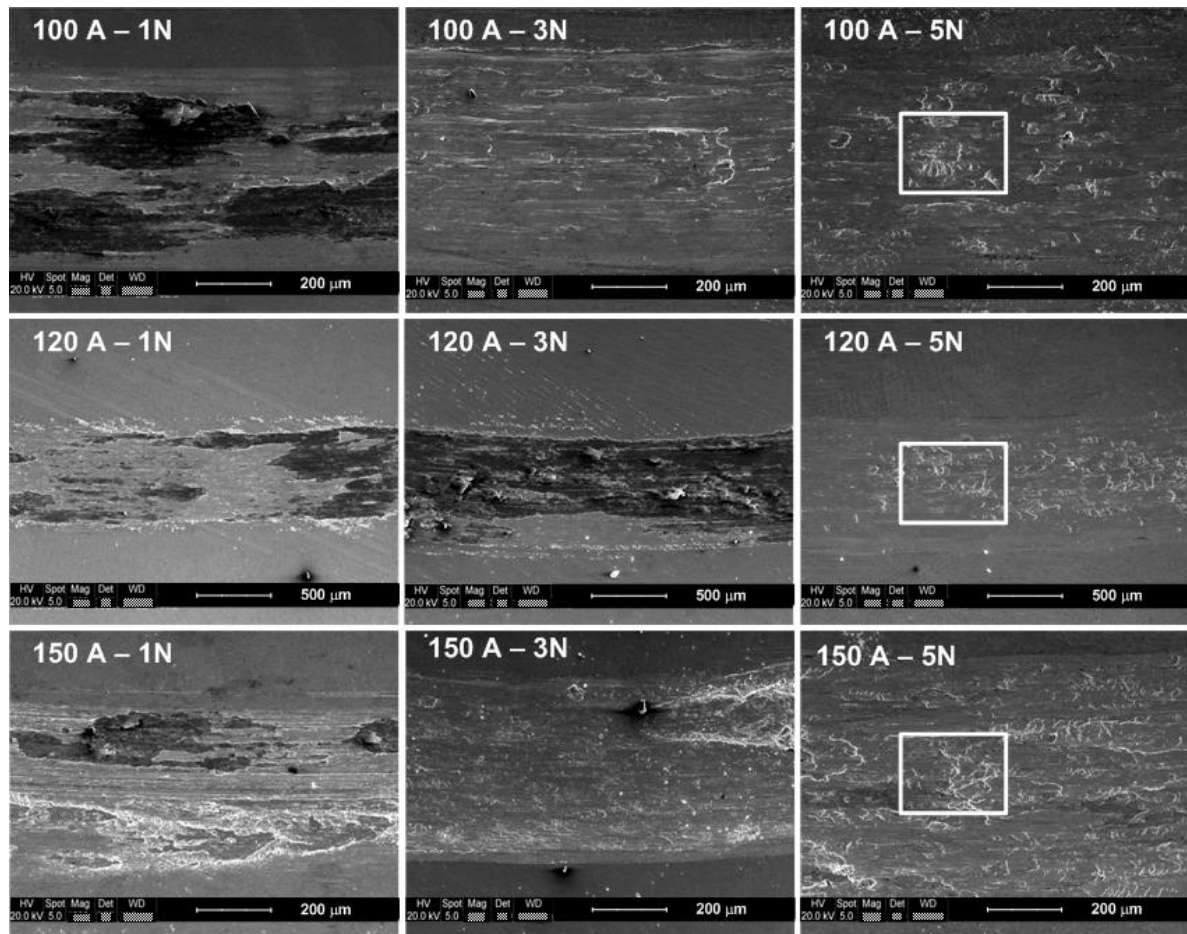


Figura 4.37 – Trilhas de desgaste dos revestimentos depositados sobre placas de aço AISI 304 ensaiados à 710°C.

Além disso, como pode ser visto na Figura 4.38, o material do revestimento é transferido para a esfera. Desse modo, as forças adesivas na região de contato aumentam justamente em virtude do contato metal-metal. Com o movimento cíclico subsequente, há adesão na superfície do revestimento com consequente transferência de material, agora, da superfície da esfera para a trilha de desgaste. Pode ser visto também na Figura 4.38 que há deslocamento do material da esfera, o qual permanece na região de contato e devido à elevada dureza contribuirá para aumento da abrasão das trilhas.

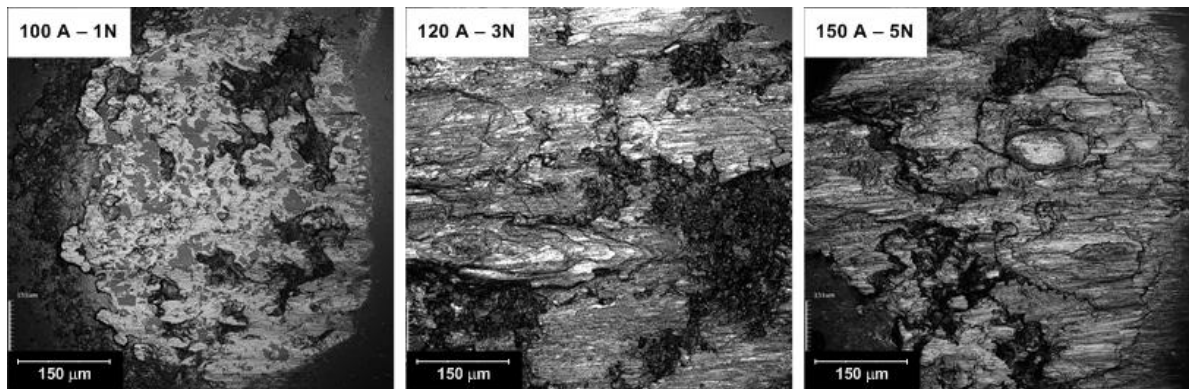


Figura 4.38 – Material do revestimento processado em aço AISI 304 aderido na superfície da esfera em diferentes forças de ensaio.

As evidências claras de deformação plástica severa nas trilhas de todos os revestimentos podem ser observadas no detalhe da Figura 4.39, podendo-se inferir que os mecanismos de desgaste predominantes nos revestimentos processados sobre placas de aço AISI 304 foram deformação plástica, adesão e abrasão.

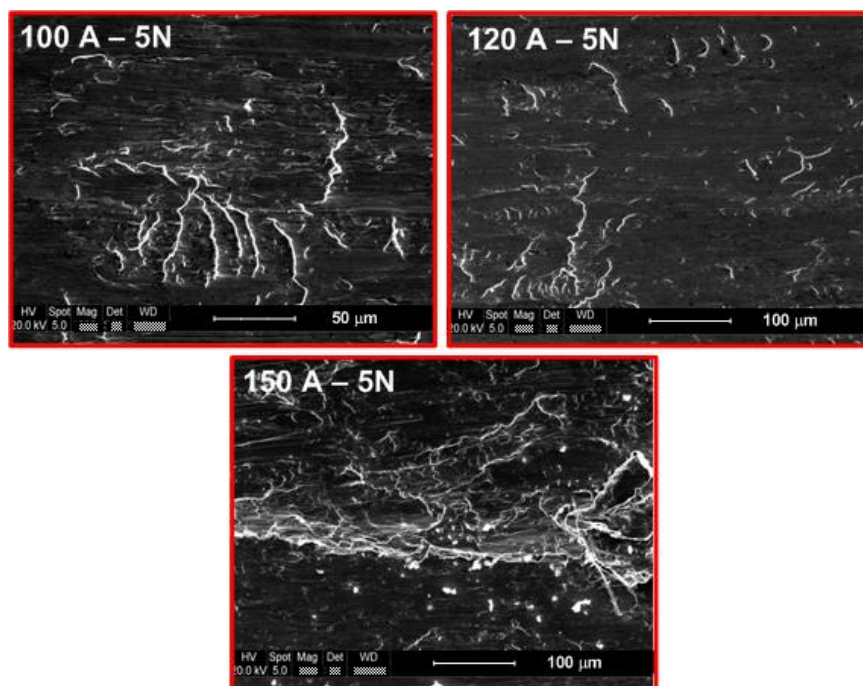


Figura 4.39 – Deformação plástica na trilha de desgaste dos revestimentos processados sobre aço AISI 304 ensaiados a 710°C. Ampliações das regiões destacadas na Figura 4.37

Na Figura 4.40 são apresentadas as curvas de atrito correspondentes aos resultados mostrados na Figura 4.36. Na Figura 4.41 são apresentados os valores médios de atrito em função da força de ensaio.

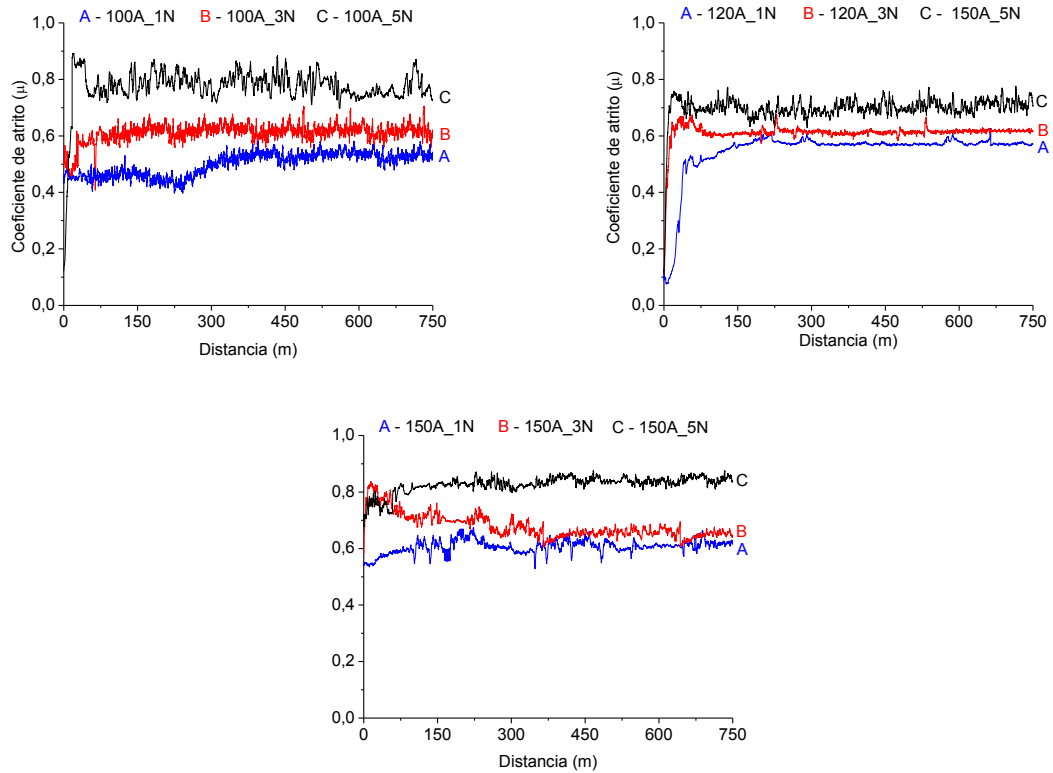


Figura 4.40 – Curvas de atrito dos revestimentos em função da carga aplicada e distância percorrida dos revestimentos ensaiados à temperatura ambiente

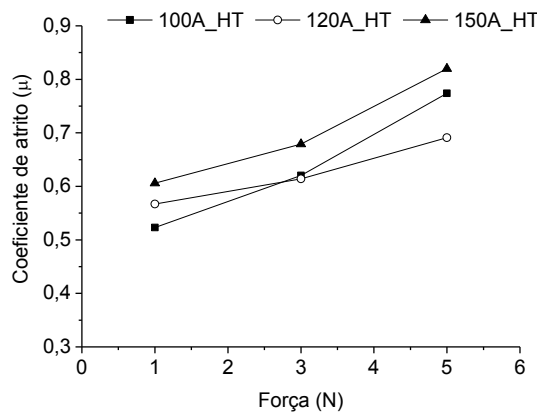


Figura 4.41 – Coeficientes médios de atrito em função da carga aplicada dos revestimentos processados sobre placas de aço AISI 304 ensaiados a 710°C

Diferentemente do que ocorreu para o caso dos revestimentos processados sobre placas de aço AISI 1020, o atrito aumentou com a força normal de ensaio, acompanhando dessa forma a tendência apresentada pelas taxas de desgaste. As oscilações nas curvas de atrito, resultando em coeficientes de atrito relativamente elevados podem estar relacionadas à ductilidade desses revestimentos em temperatura elevada conforme o que foi discutido nos parágrafos anteriores.

A comparação dos resultados de desgaste obtidos nos revestimentos processados sobre diferentes substratos mostra que a diluição deve ser sempre considerada no projeto da liga. Ou em outras palavras, a escolha do material do substrato pode afetar de maneira significativa no desempenho. Os resultados mostram que os revestimentos processados sobre aço AISI 1020 tiveram desempenho superior aos revestimentos processados sobre o aço AISI 304 ensaiados em temperatura de 710°C devido ao efeito lubrificante da camada de óxidos.

5 CONCLUSÕES

“A simplicidade da natureza não é para ser medida pelas nossas concepções. Infinitamente variada nos seus efeitos, a natureza é simples apenas nas suas causas, e sua economia consiste em produzir um grande número de fenômenos, frequentemente muito complicados, por meio de um pequeno número de leis gerais.”

Pierre-Simon Laplace, 1749-1827. Em ‘Philosophical Essay on Probabilities’ (1825). Traduzido da 5ª edição por Andrew I. Dale (1995). Cap. 14.

A pesquisa foi focada no desenvolvimento de aluminetos “*in situ*” processados por PTA sobre substratos de aço, onde se objetivou determinar o efeito da mistura de elementos do substrato no desenvolvimento e no comportamento mecânico e tribológico da ligas formadas. Pode-se concluir que:

- ➔ Para produção de aluminetos nos revestimentos é necessário que o projeto de mistura de pós considere a interação destes com o arco e com o substrato. Também de mesma importância, é a escolha do material do substrato, que pode ditar o comportamento do revestimento pelo efeito da mistura com os elementos presentes;
- ➔ As propriedades mecânicas (dureza e módulo de elasticidade) aumentam com o aumento da diluição nas ligas sintetizadas independentemente do material de substrato (AISI 1020 e AISI 304). A aplicação de modelos da literatura mostrou que o aumento nas propriedades pode ser relacionado à estrutura de imperfeições cristalinas da fase intermetálica. A descrição do comportamento por tais modelos revelou tendências distintas nos valores de dureza em virtude da diluição.
- ➔ A diluição nos revestimentos lineares é semelhante para os dois tipos de substratos utilizados, no entanto a dureza e o módulo de elasticidade são maiores no caso do substrato de aço inoxidável devido à mistura com maior quantidade de elementos do substrato;
- ➔ Sobre o comportamento tribológico dos revestimentos pode se concluir que:

→ Os revestimentos processados em aço AISI 1020 ensaiados em temperatura ambiente apresentam maiores taxas de desgaste que os ensaiados em temperatura de 710°C. O comportamento foi dominado pela dureza e esta propriedade é dependente dos valores de diluição dos revestimentos. Os mecanismos de desgaste identificados foram deformação plástica e abrasão.

→ Os revestimentos processados em aço AISI 1020 ensaiados em temperatura de 710°C tiveram as taxas de desgaste reduzidas em uma ordem de grandeza em relação aos revestimentos ensaiados em temperatura ambiente. Nessa temperatura a formação da camada de hematita foi responsável por esse comportamento. A formação dessa camada também foi dependente dos valores de diluição, sendo maior e mais espessa no revestimento processado com 150A, o qual apresentou o maior teor de Fe.

→ Os revestimentos processados em aço AISI 304 ensaiados em temperatura de 710°C apresentam extensa deformação plástica na superfície devido à presença de maior quantidade de austenita presente, formada em função da maior diluição nesses revestimentos

6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Processar cordões em molde refrigerado (coquilha), controlando as adições de elementos de liga, a fim de produzir ligas intermetálicas policristalinas monofásicas e bifásicas de modo que o efeito de diferentes tipos de imperfeições cristalinas e efeitos microestruturais possam ser avaliados isoladamente e suas influências no comportamento mecânico sejam determinadas;
- Conduzir estudos com microscopia eletrônica de transmissão a fim de verificar a precipitação de novas fases e estrutura de imperfeições cristalinas;
- Estudar a cinética de formação de óxidos nos revestimento considerando os efeitos de diferentes níveis de diluição;
- Estudar o efeito da exposição à alta temperatura nos valores do módulo de elasticidade considerando os efeitos de diferentes níveis de diluição;
- Determinar a dureza a quente dos revestimentos.

REFERÊNCIAS

ALBITER, A.; BEDOLLA, E.; PEREZ, R. Microstructure characterization of the NiAl intermetallic compound with Fe, Ga and Mo additions obtained by mechanical alloying. **Mat. Sci. and Engineering A**. vol. 328. 2002. p.80-86.

[doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01664-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01664-1)

ALBITER, A.; SALAZAR, M.; BEDOLLA, E.; DREW, R. A. L.; PEREZ, R. Improvement of the mechanical properties in a nanocrystalline NiAl intermetallic alloy with Fe, Ga and Mo additions. **Mat. Sci. and Engineering A**. vol. 347. 2003. p.154-164. [doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00563-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00563-4)

ALMEIDA, V. A. B **Obtenção in-situ de intermetálicos Ni/Al**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 105 p.

ALMEIDA, V. A. B.; TAKANO, E. H.; MAZZARO, I.; D'OLIVEIRA, A. S. C. M. Evaluation of Ni-Al coatings processed by plasma transferred arc. **Surface Engineering**. Vol. 27. pp. 266-271. 2010.

doi.org/10.1179/026708410X12550773057866

ANDERSEN, O.; KOSTMANN, C.; STEPHANI, G.; KORB, G. Advanced porous structures made from intermetallic and superalloy fibers. In: **Proceedings of the 1st International Conference on Materials Processing for Properties and Performance**. Singapore. 2002. p. 1-8.

ANDERSON, I. M., DUNCAN, A. J., BENTLEY, J. Site-distributions of Fe alloying additions to B2-ordered NiAl. **Intermetallics**. Vol. 7. 1999., p. 1017-1024.

[doi.org/10.1016/S0966-9795\(99\)00013-8](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(99)00013-8),

AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys. In: **Metals Handbook**, vol. 1. 1994. p. 2521

AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Welding, Brazing and Soldering. In : **Metals Handbook**, vol. 6. 1993. p. 2873

ASTM STANDARD G99, 2005. **Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2005.

- BEI, H.; GEORGE, E. P.; Microstructures and mechanical properties of a directionally solidified NiAl-Mo eutectic alloy. **Acta Mater.** vol 53. 2005. p. 69-77.
- BENEGRA, M., **Desenvolvimento “in situ” de aluminetos de níquel por Plasma por arco transferido resistentes à oxidação.** Tese de doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – PoliUSP. São Paulo. p.174. 2010.
- BOZZOLO, G. H., NOEBE, R. D., AMADOR, C., Site occupancy of ternary additions to B2 alloys. **Intermetallics**. Vol 10. 2002. P. 149-159. [doi.org/10.1016/S0966-9795\(01\)00124-8](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(01)00124-8)
- BRUNETTI, C. **Efeito da Preparação de Corpos-de-Prova na Vida em Fadiga de Contato de Rolamento de Ferro Fundido Nodular Austemperado**, 2008, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 116 p.
- CANGUE, F. J. R. **Permeabilidade do carbono em revestimentos de níquel reforçados por intermetálicos.** Tese de doutorado. Universidade Federal do Paraná – UFPR. Curitiba. p.171. 2007.
- CHANG, Y. A.; NEUMANN, J. P. Thermodynamics and Defect Structure of Intermetallic Phases with the B2 (CsCl) Structure, **Progress in Solid-State Chemistry** Vol. 14. 1982. p. 221-301. [doi.org/10.1016/0079-6786\(82\)90004-8](https://doi.org/10.1016/0079-6786(82)90004-8)
- CHEN, Y.; WANG, H. M. Microstructure of laser clad TiC/NiAl-Ni3Al(Al, Ti, C) wear resistant intermetallic matrix composites coatings. **Materials Letters**. vol. 57. 2003. p. 2029-2036. [doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)01132-1](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)01132-1)
- CHEN, Y.; WANG, H. M. Microstructure and wear resistance of a laser clad TiC reinforced nickel aluminides matrix composite coating. **Mat. Sci. and Engineering A**. vol. 368. 2004. p.80-87. doi.org/10.1016/j.msea.2003.09.104
- COTTON, J.D.; NOEBE, R. D.; KAUFMAN, M. J. The effects of chromium on NiAl intermetallic alloys: Part I. microstructures and mechanical properties. **Intermetallics**. vol. 1. 1993. p. 3-20. [doi.org/10.1016/0966-9795\(93\)90016-O](https://doi.org/10.1016/0966-9795(93)90016-O)
- CUI, C. Y.; CHEN, Y. X.; GUO, J. T.; QI, Y. H.; YE, H. Q. Brittle-to-ductile transition in multiphase NiAl alloy. **Mat. Sci. and Engineering A**. vol. 325. 2002. p.186-193. [doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01452-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01452-6)

- CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2nd. ed. p. 547. 1977.
- DAROLIA, R. Ductility and fracture toughness issues related to implementation of NiAl for gas turbine applications. **Intermetallics**. vol. 8. 2000. p.1321-1327. [doi.org/10.1016/S0966-9795\(00\)00081-9](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(00)00081-9),
- DE GRAEF, M.; McHENRY, M. E. **Structure of materials: An introduction to crystallography, diffraction and symmetry**. Ed. Cambridge University Press. p. 874. 2007.
- DEEVI, S. C.; SIKKA, V.K.; LIU, C.T. Processing, properties, and applications of nickel and iron aluminides. **Progress in Materials Science**, v. 42, p. 177-192, 1991. [doi.org/10.1016/0966-9795\(95\)00056-9](https://doi.org/10.1016/0966-9795(95)00056-9)
- DEY, G. K. Physical metallurgy of nickel aluminides. **Sadhana**. Vol. 28. Part 1 & 2. 2003. p.247-262 doi.org/10.1007/BF02717135
- D'OLIVIERA, A. S. C. M., CANGUE, F.J. R., CLARK, D. R., LEVI, C. Efeito do teor de Al adicionado a liga NiCrMo no desenvolvimento dos filmes de óxidos em revestimentos intermetálicos. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, 2010. p. 5973-5979. Campos do Jordão, SP, Brasil
- FOX, A.G., TABBERNOR, M.A. The bonding charge of beta-NiAl, **Acta Met. et Materialia**, v. 39, p. 669-678, 1991. [doi.org/10.1016/0956-7151\(91\)90135-N](https://doi.org/10.1016/0956-7151(91)90135-N)
- FROMMEYER, G., RABLBAUER, R., SCHAFER, H. J. Elastic properties of B2-ordered NiAl and NiAl-X (Cr, Mo, W) alloys. **Intermetallics**. Vol 18. 2010. p.299-305. doi.org/10.1016/j.intermet.2009.07.026
- FU, P. X.; KANG, X. H.; MA, Y. C.; LIU, K.; LI, D. Z.; LI, Y. Y. Centrifugal casting of TiAl exhaust valves. **Intermetallics**. vol. 16. 2008. p.130-138. doi.org/10.1016/j.intermet.2007.08.007
- GUHA, S.; MUNROE, P.; BAKER, I. Room temperature tensile ductility in polycrystalline B2 Ni-30Al-20Fe, **Scripta Metallurgica**, v. 23, p. 897-900, 1989. [doi.org/10.1016/0036-9748\(89\)90267-6](https://doi.org/10.1016/0036-9748(89)90267-6)
- HÁLLEN H., LUGSCHEIDER E., AIT-MEKIDECHE A., Plasma Transferred Arc Surfacing with High Deposition Rates, Fourth National Thermal Spray conference, Pittsburg, PA, USA, p. 537-539 , 4-10 May 1991

- HAWK, J. A.; ALMAN, D. E. Abrasive wear behavior of NiAl and NiAl-TiB₂ composites. **Wear**. vol. 225. 1999. p.544-556. [doi.org/10.1016/S0043-1648\(99\)00006-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(99)00006-X),
- HE; X-M.; LIU, X-B.; WANG, M-D.; YANG, M-S.; SHI, S-H.; FU G-Y.; CHEN, S-F. Elevated temperature dry sliding wear behavior of nickel-based composite coating on austenitic stainless steel deposited by a novel central hollow laser cladding. **Applied Surface Science**. Vol 258. 2011. p. 535-541. doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.08.072
- HU, W.; LI, M.; FUKUMUTO, M. Preparation and properties of HVOF NiAl nanostructured coatings. **Mat. Sci. and Engineering A**. vol. 478. 2008. p.1-8. doi.org/10.1016/j.msea.2007.05.048,
- HU, R., SU, H. N., NASH, P. Enthalpies of formation and lattice parameters of B2 phases in Al–Ni–X systems. **Pure Appl. Chem**. Vol. 79. N. 10.2007. p.. 1653–1673. doi.org/10.1351/pac200779101653
- HUTCHINGS, I. M. **Tribology: friction and wear of engineering materials**, Ed. Butterworth – Heinemann. Oxford, p. 273. 1992.
- INOUE, A.; MASUMOTO, T. ;TOMIOKA, H. Microstructure and mechanical properties of rapidly quenched L20and L20+L12 alloys in Ni-Al-Fe and Ni-Al-Co systems, **Journal of Materials Science**, v.19, p. 3097-3106, 1984. doi.org/10.1007/BF01026989
- INOUE, M.; SUGANUMA, K.; NICHARA, K. Mechanical properties of aluminide matrix composites fabricated by reactive hot-pressing in several environments. **Intermetallics**. vol. 8. 2000. p. 1035-1042. [doi.org/10.1016/S0966-9795\(00\)00051-0](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(00)00051-0),
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO/FDIS 14577-1** Metallic materials – Instrumented indentation test for hardness and materials parameters. p. 25. 2002.
- JIANG, J.; STOTT, F. H.; STACK, M. M. The role of tribo particles in dry sliding wear. **Tribology International**. Vol. 31. 1998. p. 245-256. [doi.org/10.1016/S0301-679X\(98\)00027-9](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(98)00027-9)
- JIN, J.-H.; STEPHENSON, D. J. The sliding wear behavior of reactively hot pressed nickel aluminides. **Wear**. vol. 217. 1998. p. 200-207. [doi.org/10.1016/S0043-1648\(98\)00177-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(98)00177-X),

- JOHNSON, B. J.; KENNEDY, F. E.; BAKER, I. Dry sliding wear of NiAl. **Wear**. vol. 192. 1996. P. 241-247. [doi.org/10.1016/0043-1648\(95\)06735-3](https://doi.org/10.1016/0043-1648(95)06735-3),
- KAO, C. R.; PIKE, L. M.; CHEN, S-L.; CHANG, Y.A. Site Preference of Substitutional Additions to Triple-Defect B2 Intermetallic Compounds, **Intermetallics**. Vol. 2, 1994, pp. 235-247. [doi.org/10.1016/0966-9795\(94\)90010-8](https://doi.org/10.1016/0966-9795(94)90010-8)
- KIM, T.; HOG, K. T.; LEE, K. S. The relationship between the fracture toughness and grain boundary character distribution in polycrystalline NiAl. **Intermetallics**. vol. 11. 2003. p. 33-39. [doi.org/10.1016/S0966-9795\(02\)00167-X](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(02)00167-X),
- KOVALEV, A. I.; BARSKAYA, R. A.; WAINSTEIN, D. L. Effect of alloying on electronic structure, strength and ductility characteristics of nickel aluminide. **Surface Science**. vol. 532-535. 2003. p.35-40. [doi.org/10.1016/S0039-6028\(03\)00208-5](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00208-5)
- KOU, S. **Welding Metallurgy**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003. 460 p.
- KUBASCHEWSKI, O., HOPKINS, B.E., **Oxidation of metals and alloys**. London: Butterworths Scientific Publications, 1962. 319 p.
- KURZ, W., STEFANESCU, D.M. **Principles of solidification**: casting, Metals Handbook, Ohio: ASM International, Metals Park, v.15, 1993.
- LEVI, C. G, SOMMER, E.; TERRY, S. G.; CATANOIU, A.; RUHLE, M. Alumina Grown during Deposition of Thermal Barrier Coatings on NiCrAlY. **J. Am. Ceram. Soc.** Vol. 86. 2003. p. 676–85. doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03357.x
- LEE, H. Y., ROE, J. K., IKENAGA, A. Sliding wear properties for Ni–Al based intermetallic compound layer coated on ductile cast iron by combustion synthesis. **Wear**. Vol. 260. 2006. p.83-89. doi.org/10.1016/j.wear.2004.12.033
- LEE, S.Y. et al. Effects of aluminizing on the oxidation and hot corrosion behaviors of two-phase nickel aluminides. **Intermetallics**. Vol. 11. 2003. p. 743-748. [doi.org/10.1016/S0966-9795\(02\)00168-1](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(02)00168-1)
- LI, C., CHIN, Y. L., WU, P. Correlation between bulk modulus of ternary intermetallic compounds and atomic properties of their constituent elements. **Intermetallics**. Vol. 12. 2004. p. 103-109. doi.org/10.1016/j.intermet.2003.08.003,

LIANG, G.Y.; SU, J.Y. The microstructure and tribological characteristics of laser-clad Ni-Cr-Al coatings on aluminium alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 290, p. 207-212, 2000. [doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)00894-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00894-7),

LIU, C. T.; STIEGLER, J. O. Ordered intermetallics. In: **ASM Metals Handbook. Properties and Selection: Nonferrous alloys and special-purpose materials**. vol. 2, p. 2555-2615. 1992

LIU, C. T; HORTON, J. A.; LEE, E. H.; GEORGE, E. P. Alloying effects on mechanical and metallurgical properties of NiAl. OAK Ridge National Laboratory. Relatório parcial ORNL/TM 12200. 1993. p. 42. Disponível em <www.ornl.gov/info/reports/1993/3445603770328.pdf> último acesso em 01/10/2012.

LIU, C. T.; POPE, D. P. Ni₃Al and its Alloys. In **Structural Applications of Intermetallic Compounds**. Edited by J. H. Westbrook and R. L. Fleischer. Vol. 3. p. 15 -???. 2000.

MIEDEMA, A. R., De CHÂTEL, P. F., De BOER, R. Cohesion in Alloys: Fundamentals of a semi-empirical model . **Physica 100B**. 1980. p.1-28. [doi.org/10.1016/0378-4363\(80\)90054-6](https://doi.org/10.1016/0378-4363(80)90054-6)

MIRACLE, D. B., DAROLIA, R. NiAl and its Alloys. In **Structural Applications of Intermetallic Compounds**. Edited by J. H. Westbrook and R. L. Fleischer. Vol. 3. p. 55-74. 2000.

MISRA, A.; WU, Z. L.; KUSH, M. T.; GIBALA, R. Microstructure and mechanical properties of directionally solidified NiAl-Mo and NiAl-Mo(Re) eutectic alloys. **Mat. Sci. and Engineering A**. vol. 239-240. 1997. p.75-87. [doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00563-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00563-7)

MONTEIRO; M. DE J.; ASSUNCAO, F. R.; CHAOLIU, Z. Influence of γ -phase on the high- temperature oxidation of NiAl-Fe alloys, **Mat. Res.** Vol.2.1999. p.181-184. - doi.org/10.1590/S1516-14391999000300011

MUNROE, P. R.; GEORGE, M.; BAKER, I.; KENNEDY, F. E. Microstructure, mechanical properties and wear of Ni-Al-Fe alloys. **Mat. Sci. and Engineering A**. vol. 325. 2002. p.1-8. [doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01403-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01403-4)

NAKAMURA, M. Elastic Properties. In **Basic mechanical Properties and Lattice defects of Intermetallic Compounds**. Edited by J. H. Westbrook and R. L. Fleischer. Vol. 2. 2000. p. 1-41.

NASH, P.; SINGLETON, M. F.; MURRAY, J. L. Al-Ni phase diagram. In: **ASM Metals Handbook. Alloy phase diagrams** vol. 3, pag. 311. 1992.

OH, H. K.; YEON, K. H.; KIM, H. Y. The influence of atmospheric humidity on the friction and wear of carbon steels. **Journal of Materials Processing Technology**. vol. 95. 1999. p. 10-16. [doi.org/10.1016/S0924-0136\(99\)00259-9](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(99)00259-9)

OZDEMIR, O.; ZEYTIN, S.; BINDAL, C. Tribological properties of NiAl produced by pressure-assisted combustion synthesis. **Wear**. vol. 265. 2008. p. 979-985. doi.org/10.1016/j.wear.2008.02.005

PIKE, L. M., CHANG, Y. A., LIU, C.T. Solid-solution hardening and softening by Fe additions to NiAl. **Intermetallics**. Vol. 5.1997. p.. 601-608. [doi.org/10.1016/S0966-9795\(97\)00040-X](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(97)00040-X)

PIKE, L. M., CHANG, Y. A., LIU, C.T. Point defect concentrations and hardening in binary B2 intermetallics. **Acta Mater**. Vol. 45.1997(B). p3709-3719. [doi.org/10.1016/S1359-6454\(97\)00028-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00028-1)

PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. **Phase transformations in metals and alloys**. Ed. Van Nostrand Reinhold. p. 446. 1981.

PRESCOTT, R.; GRAHAM, M.J. The formation of aluminum oxide scales on high temperature alloys. **Oxidation of Metals**. Vol. 38. N. 3-4.1992. p.233-254. doi.org/10.1007/BF00666913

RABINOWICZ, E. **Friction and wear of materials**. Ed. John Willey and Sons, New York, p. 244. 1965.

RIENKEVICH, A. B.; STEPANOVA, N. N.; RODIONOV, D. P. Velocities of elastic waves and the elasticity moduli of nickel-base superalloys and of the 60N21 alloy. **The Physics of Metals and Metallography**. vol 105. 2008. p. 509-516. doi.org/10.1134/S0031918X08050128

RAMASUBBU, V; CHAKRABORTY, G; ALBERT, S K; BHADURI, A K, Effect of dilution on GTAW Colmonoy 6 (AWS NiCr- C) hardface deposit made on 316LN

stainless steel. **Materials Science and Technology**. Vol. 27. 2011 N. 2, p. 573-580. doi.org/10.1179/026708309X12526555493431

SATYANARAYANA, D. V. V.; MALAKONDAIAH, G. SARMA, D. S. Characterization of the age hardening behavior of a precipitation-hardenable austenitic steel. **Materials Characterization**. vol. 47. 2001. p. 61-65. [doi.org/10.1016/S1044-5803\(01\)00153-X](https://doi.org/10.1016/S1044-5803(01)00153-X)

SAUTHOFF, G., Multiphase intermetallic alloys for structural applications. **Intermetallics**. Vol 8. 2000. P. 1101-1109. [doi.org/10.1016/S0966-9795\(00\)00045-5](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(00)00045-5),

SCHULZE, G.E.R., Metallphysik. Berlin: Akademie-Verlag, pp.1-76, 1967.

SHERRINGTON, I., HAYHURST, P. Simultaneous observation of the evolution of debris density and friction coefficient in dry sliding steel contacts. **Wear**. vol. 249. 2001. p.182-187. [doi.org/10.1016/S0043-1648\(01\)00572-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00572-5)

SIERRA, C.; VÁZQUEZ, A. J. Dry sliding wear behavior of nickel aluminides coatings produced by self-propagating high temperature synthesis. **Intermetallics**. vol. 14. 2006. p. 848-852. doi.org/10.1016/j.intermet.2005.12.005

SKARVELIS, P.; PAPADIMITRIOU, G.D.; PERRAKI,M. Self Lubricating Composite Coatings Containing TiC–MnS or WC-MnS Compounds Prepared by the Plasma Transferred Arc (PTA) Technique, **J. Tribology** (Trans.ASME) 132, (2010) doi.org/10.1115/1.4001649

SPERO, C.; HARGREAVES, D.J.; KIRKCALDIE, R. K.; FLITT, H. J. Review of test methods for abrasive wear in ore grinding. **Wear**, vol. 146, 1991. p. 389-408. [doi.org/10.1016/0043-1648\(91\)90077-8](https://doi.org/10.1016/0043-1648(91)90077-8)

STACHOWIAK, G. W., BATCHELOR, A. W. Engineering tribology. Ed. Butterworth-Heinemann. 2^o ed. p. 769. 2001.

SUCHENTRUNK, R.; STAUDIGL, G.; JONKE, D.; FUESSER, H. J. Industrial Applications for Plasma Processes – Examples and Trends. **Surface and Coatings Technology**, v. 97, p 1-9, 1997. [doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00280-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00280-6)

TABOR, D. Junction growth in metallic friction: The role of combined stresses and surface contamination. Proc. of the Royal Society A. Vol. 251. 1959. P 378-393.

- TIWARI, R.; TEWARI, S. N.; ASTHANA, R.; GARG, A. Development of NiAl-based intermetallic alloys: effect of chromium addition. **Mat. Sci. and Engineering A**. vol. 192-193. 1995. p.356-363. [doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)03218-1](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)03218-1)
- TOLPYGO, V. K., CLARKE, D. R. Microstructural study of the theta-alpha transformation in alumina scales formed on nickel-aluminides. **Mater.High.Temp.** Vol 1/2. 2000. p. 59–70.
- TORRES, R. D., LEPIENSKI, C. M., MOORE, J. J., REIMANIS, I. E. Influence of the processing route in the microstructure and mechanical properties of NiAl/TiB₂ composites produced by combustion synthesis. **Metallurgical and Materials Transactions B**. Vol. 40B. 2009. p.187-195. doi.org/10.1007/s11663-009-9231-5
- TSAU, C. H.; JANG, J. S. C.; YEH, J. W. The effect of chromium additions on the mechanical properties of Ni-25Al-27.5Fe- based intermetallic compounds. **Mat. Sci. and Engineering A**. vol. 192-193. 1995. p. 204-210. [doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)03247-5](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)03247-5)
- TYAGI, R.; XIONGA, D.; LIA, J. Effect of load and sliding speed on friction and wear behavior of silver/h-BN containing Ni-base P/M composites. **Wear**. vol. 270. 2011. p.423-430. doi.org/10.1016/j.wear.2010.08.013
- YAEDU, A.E., D'OLIVEIRA, A.S.C.M. Co based alloy PTA hardfacing with different dilution levels, **Materials Science and Technology**, v. 21, n.4, p. 459-66, 2005. doi.org/10.1179/174328405X36511
- YAMADA, S. HAMADA, T.; SABURI, T.; KAWAMURA, Y.; FeCrNiAl alloy intended for using as blade material fabricated by rapid solidification method. **Journal of Materials Science**. Vol. 35, 2000. p. 627-631. doi.org/10.1023/A:1004728511364
- YU, Y.; ZHOU, J.; CHEN, J.; ZHOU, H.; GUO, C.; WANG, L.; YANG, L. Preparation, microstructure and tribological behavior of laser cladding NiAl intermetallic compound coatings. **Wear**. Vol. 274-275. P.298-305, 2012. doi.org/10.1016/j.wear.2011.09.011
- WALKER, P.; TARN, W. H. **Handbook of Metal Etchants**. Ed. CRC Press. p. 1415. 1991.

WANG, Y.; CHEN, W.; WANG, L. Micro-indentation and erosion properties of thermal sprayed NiAl intermetallic-based alloy coatings. **Wear**. vol. 254. 2003. p. 350-355. [doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00024-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00024-3)

WESTBROOK, J.H.; FLEISCHER, R.L. **Intermetallic Compounds – Principles and practice**, New Jersey: John Wiley & Sons, v.1, 1995. 1934 p.

ZHANG, X.D., SAUTHOFF, G. Analysis of relationships between cohesive energy, elastic moduli and lattice parameter of some high temperature intermetallics. **Intermetallics**. Vol. 3. 1995. p. 137-140. [doi.org/10.1016/0966-9795\(95\)92678-S](https://doi.org/10.1016/0966-9795(95)92678-S)

ZHU, S. M.; TJONG, S. C.; LAI, J. K. L. Creep behavior of a B' (NiAl) precipitation strengthened ferritic Fe-Cr-Ni-Al Alloy. **Acta Mater**. vol. 46. 1998. p. 2969 – 2976. [doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00022-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00022-6),

ZHU, S., BI, Q., NIU, M., YANG, J., LIU, W., Tribological behavior of NiAl matrix composites with additions of oxides at high temperatures. **Wear**. Vol. 274-275. 2012. p. 423-424. doi.org/10.1016/j.wear.2011.11.006

APÊNDICE A – Lista de reagentes para ataque metalográfico de ligas Ni-Al

| | Referência | Reagente | | Comentários | |
|--|---------------------------------|--|--|---|------------------|
| 1 | WALKER e TARN (1991) | 10% | CH ₃ OH | Polimento eletrolítico e ataque de amostras | |
| | | 90% | HClO ₄ | | |
| 2 | TSAU <i>et al.</i> , (1995) | 50 ml | HCl | Reagente Marble | |
| | | 50 ml | H ₂ O | | |
| | | 10 g | CuSO ₄ | | |
| 3 | TIWARI <i>et al.</i> (1995) | H ₂ MoO ₄ saturado | | | |
| 4 | JIN e STEPHENSON (1998) | 40% | HCl | | |
| | | 30% | HNO ₃ | | |
| | | 10% | C ₃ H ₈ O ₃ | | |
| | | 20% | CH ₃ COOH | | |
| 5 | CHEN e WANG (2004) | 50% | HCl | | |
| | | 50% | H ₂ O | | |
| 6 | MUNROE <i>et al.</i> (2002) | 80% | HF | | |
| | | 20% | HNO ₃ | | |
| 7 | CHEN e WANG (2006) | 25% | HNO ₃ | | |
| | | 50% | HF | | |
| | | 25% | C ₃ H ₈ O ₃ | | |
| 8 | ALMEIDA <i>et al.</i> (2010) | 98% | HCl | | |
| | | 2% | H ₂ O ₂ | | |
| CH ₃ OH | Metanol | HClO ₄ | Ácido perclórico | HCl | Ácido clorídrico |
| CuSO ₄ | Sulfato cúprico | H ₂ MoO ₄ | Ácido molibdico | HNO ₃ | Ácido nítrico |
| C ₃ H ₈ O ₃ | Glicerina | HF | Ácido fluorídrico | CH ₃ COOH | Ácido acético |