

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**FABIANO OSCAR DROZDA**

**DESENVOLVIMENTO *IN SITU* DE REVESTIMENTOS CERAMICOS DE ALUMINA  
PELO PROCESSO DE PLASMA COM ARCO TRANSFERIDO**

**CURITIBA**

**2012**

**FABIANO OSCAR DROZDA**

**DESENVOLVIMENTO *IN SITU* DE REVESTIMENTOS CERAMICOS DE ALUMINA  
PELO PROCESSO DE PLASMA COM ARCO TRANSFERIDO**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica do Curso de Doutorado em Engenharia Mecânica da UFPR, na área de concentração de manufatura.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Sofia Clímaco Monteiro D'Oliveira

Co-orientador: Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro

**CURITIBA**

**2012**

## TERMO DE APROVAÇÃO

FABIANO OSCAR DROZDA

### DESENVOLVIMENTO IN-SITU DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS DE ALUMINA PELO PROCESSO DE PLASMA POR ARCO TRANSFERIDO

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. Hélio Goldenstein  
Universidade de São Paulo  
Examinador externo

Prof. Dr. Sérgio Mazurek Tebcherani  
Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Examinador externo

Prof. Dr. Adriano Scheid  
Universidade Federal do Paraná  
Examinador interno

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cláudia Eliana Marino Zarbin  
Universidade Federal do Paraná  
Examinadora externo

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Sofia Clímaco Monteiro D'Oliveira  
Universidade Federal do Paraná  
Presidente

Curitiba, 29 de outubro de 2012.

## **AGRADECIMENTOS**

Inúmeras pessoas tiveram participação neste trabalho de forma direta e indireta, e gostaria de deixar meus sinceros agradecimentos a elas:

Aos meus colegas da empresa Whirlpool, e em especial ao Ronaldo Dallacqua que durante 4 anos soube entender minhas ausências e me ajudar nesta divisão entre trabalho e universidade.

Ao Douglas e Zara, companheiros de laboratório da UEPG, que me ajudaram durante as discussões dos resultados e realização dos testes.

Ao pessoal da LACTEC-PR, onde tive apoio para realizar as microscopias e análises térmicas.

Aos companheiros de laboratório da UFPR, Rafaela, Rafael, Lucas, Matheus, Giovana, Verônica e Gessyca.

Aos meus irmãos e familiares que entenderam o desafio que aceitei e me deram todo o apoio.

## **AGRADECIMENTO A PESSOAS ESPECIAIS**

Em especial gostaria de agradecer a algumas pessoas que sem dúvida contribuíram muito neste projeto,

Ao Edson Takano por sempre disposto a ajudar e discutir sobre as deposições,

ao colega Cristiano Brunetti pelos vários finais de semana no laboratório discutindo testes e resultados,

ao Herlon por me ajudar durante 4 anos cedendo sua casa e conselhos,

aos professores Ana Sofia Clímaco D'Oliveira e Sidnei Antonio Pianaro que a cada dia, passei a admirar mais, tanto pelo conhecimento quanto pela capacidade de me direcionar e orientar nos momentos difíceis desta tese.

## DEDICATÓRIA

Durante todos estes anos, pensei nas palavras certas para escrever neste espaço.  
Agora que chegou este dia, poucas palavras me surgem, mas muita emoção.

Dedico este trabalho, a meu pai e minha mãe pelo incentivo, amor e compreensão,

a minha esposa Josiane, fonte inspiradora e motivadora para que eu sempre  
alcançasse meus sonhos,

e a Deus que durante todo este tempo esteve ao meu lado e que me deu a benção  
de ser pai e hoje poder dedicar este trabalho ao meu filho Felipe.

## EPÍGRAFE

Conhecimento não é aquilo que você sabe, mas o que você  
faz com aquilo que sabe.

*Aldous Huxley*

## RESUMO

A proteção de componentes metálicos contra condições severas de operação tem motivado o desenvolvimento dos revestimentos para uma ampla variedade de aplicações. Em particular, os revestimentos cerâmicos têm sido usados para proteger componentes que operam altas temperaturas e em ambientes corrosivos com o intuito de estender seu tempo de uso. As tecnologias por aspensão térmica e o EB-PVD (deposição em fase vapor por processo físico com feixe de elétrons) têm sido usados para aplicar camadas cerâmicas sobre metais, tomando como vantagem a característica de ligação formada entre o metal e a cerâmica. Neste estudo, foi analisado o potencial de utilizar o PTA (Plasma com arco transferido) para revestir o substrato metálico com uma camada cerâmica de alumina. Como forma de contornar os problemas de soldagem existente entre materiais dissimilares, misturas de pós de alumínio e quartzo foram depositadas sobre substrato de aço de baixo carbono AISI 1020, com a finalidade de desenvolver *in situ* uma camada de alumina ligada a um substrato metálico por meio de uma camada de ligação atuando como transição entre metal-cerâmico. Os revestimentos produzidos por esta técnica foram caracterizados e analisados por DRX (difração de raios X), MEV (microscopia eletrônica de varredura), análise semi-quantitativa da composição química por EDS (espectroscopia de energia dispersiva), microdureza Vickers e espectroscopia Raman, e mostraram que houve a formação de uma camada cerâmica composta por  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si, Al e sílica amorfa ligada ao substrato por uma camada de ligação constituída de uma solução sólida de ferro rico em alumínio com fases intermetálicas Fe<sub>3</sub>Al. Com base nos testes e resultados obtidos, foi possível verificar que durante a formação do revestimento parece haver uma competição entre a síntese do alumineto de ferro e da alumina pelo alumínio disponível na poça de fusão. Assim, os dados sugerem que para a formação do revestimento é necessário que na mistura de pós haja alumínio o suficiente para alimentar as duas reações. No final do trabalho são apresentados testes exploratórios para avaliar o desempenho dos revestimentos quanto ao desgaste por deslizamento, ciclagem térmica e corrosão.

**Palavras-chave:** Alumina. Intermetálicos. Plasma arco transferido (PTA).

## ABSTRACT

The protection of metallic components against severe operating conditions has motivated the development of coatings for a wide range of applications. In particular, ceramic coatings can be used to protect components that operate under high temperatures and corrosive environments aiming to extend its service life. Thermal spray and EB-PVD process can be used to apply ceramic layers on metals, taking advantage as the type of bond formed between metal and ceramic. This study analyzed the potential of PTA to process ceramic coatings on a steel substrate. To overcome the problems of welding dissimilar materials, powder mixtures of aluminum (Al) and silicon oxide ( $\text{SiO}_2$ ) were deposited by PTA aiming to synthesize alumina coatings *in situ* as the reaction between Silicon Oxide and Aluminum powders occurred. X-Ray diffraction, Scanning electron microscopy, Semi-quantitative chemical analysis by EDS, microhardness Vickers, Raman spectroscopy were used to analyze the processed surfaces. Based on the tests and the results, it was verified that during the formation of the coating there is a competition between the synthesis of iron aluminide and alumina. Thus, the data suggests that for the formation of the coating requires that the aluminum powder mixture there is enough to feed the two reactions. At the end of work are carried out exploratory tests to evaluate the performance of the coatings on the sliding wear, thermal cycling and corrosion.

**Keywords:** Alumina. Intermetallics. Plasma transferred arc (PTA).

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Alumina
<b>ASM</b>	American society for metals
<b>AISI</b>	American iron and steel institute
<b>C4</b>	Co-continuos ceramic-metal composite
<b>CET</b>	Coeficiente de expansão térmico linear
<b>DRX</b>	Difração de raios X
<b>DSC</b>	Calorimetria Diferencial de Varredura
<b>E</b>	Módulo de elasticidade
<b>EB-PVD</b>	Deposição em fase vapor por processo físico com feixe de elétrons
<b>EST</b>	Estequiométrica
<b>EXC</b>	Excesso de alumínio
<b>EDS</b>	Espectroscopia de energia dispersiva
<b>MMC</b>	Matriz metal cerâmica
<b>MEV</b>	Microscopia eletrônica de varredura
<b>PTA</b>	Plasma por arco transferido
<b>P.F.</b>	Ponto de fusão
<b>TBC</b>	Thermal barrier coating (barreiras térmicas)
<b>TGO</b>	Camada de óxido termicamente crescida
<b>TIG</b>	Tungsten Inert Gás
<b>UFPR</b>	Universidade Federal do Paraná
<b>UEPG</b>	Universidade Estadual de Ponta Grossa
<b>YSZ</b>	Zircônia estabilizada com Itria
<b>ZTA</b>	Zona termicamente afetada
	Resistividade elétrica
<b>~</b>	Aproximado

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura cristalina da alumina-alfa (CAVA, 2003).....	23
Figura 2 – Possível estrutura cristalina da alumina-gama (CAVA, 2003).....	24
Figura 3 – Microscopia ótica da secção transversal da união por brasagem entre aço e cerâmica, mostrando trincas por desajustes entre os CET (FERNIE <i>et al</i> , 2009) ..	26
Figura 4 – Representação esquemática da formação da camada pelo processo de aspersão térmica (FERREIRA, 2003). ....	29
Figura 5 – Representação esquemática da microestrutura do revestimento obtido por aspersão térmica (CALIXTO, 2010). ....	30
Figura 6 – Estratificação das camadas das barreiras térmicas ou TBC (Adaptado de <a href="http://www.dynacer.com/coatings.htm">http://www.dynacer.com/coatings.htm</a> ).....	31
Figura 7 - Esquema do equipamento EB-PVD (ASM Handbook: surface engineering). ....	33
Figura 8 – Microscopia eletrônica de varredura mostrando a secção transversal de uma TBC (adaptada de BEELE, <i>et al</i> , 1999).....	34
Figura 9 – Representação esquemática do sistema de deposição por laser <i>cladding</i> ( <a href="https://engineering.purdue.edu">https://engineering.purdue.edu</a> ). ....	35
Figura 10 – Micrografia da secção transversal do revestimento cerâmico de alumina produzido pelo processo de laser <i>cladding</i> . (R) alumina e (F) zona de fusão (YUE <i>et al</i> , (2006). ....	37
Figura 11 – Representação esquemática do processo <i>squeeze casting</i> na formação do compósito [ <a href="http://www.scielo.br/img/revistas/ce/v55n335">http://www.scielo.br/img/revistas/ce/v55n335</a> ].....	38
Figura 12 – Microestrutura do compósito C4 examinado por microscopia ótica (BANERJEE <i>et al</i> , 2001). ....	38
Figura 13 – Mecanismo de reação e crescimento do compósito C4 (BRESLIN <i>et al</i> , 1995). ....	39
Figura 14 - Dependência do crescimento da espessura da camada de alumina com o tempo de reação a temperatura constante de 1000°C (LIU <i>et al</i> , 1996). ....	41
Figura 15 – Variação na taxa de crescimento da camada de alumina com o tempo para diferentes temperaturas (BRESLIN <i>et al</i> , 1995). ....	41
Figura 16 – Desenho esquemático de uma tocha do PTA (adaptado de TAKANO <i>et al</i> , 2008). ....	43

Figura 17 – Representação da distribuição de temperatura no arco de plasma com alimentação do pó no arco, posições aproximadas (adaptado de KERANEN, 2003). .....	44
Figura 18 – Fluxograma da metodologia aplicada no desenvolvimento da pesquisa. .....	47
Figura 19 – Equipamento de revestimento por PTA – LaMaTS – UFPR. ....	48
Figura 20 - Representação do sistema de deposição em molde de cobre refrigerado a água. ....	49
Figura 21 - Representação esquemática da metodologia de corte dos revestimentos para retirada das amostras.....	50
Figura 22 – Ilustração das regiões medidas nos revestimentos.....	51
Figura 23 - Esquema das posições das indentações do ensaio de microdureza. ....	53
Figura 24 - Forno tubular e o sistema de deslocamento acoplado para teste de ciclagem térmica. ....	54
Figura 25 - Equipamento para teste de desgaste por deslizamento de pino sobre disco.....	55
Figura 26 - Curvas DSC das misturas (a) $\text{SiO}_2+\text{Al}$ , (b) $\text{Fe}+\text{Al}$ e (c) $\text{SiO}_2+\text{Al}+\text{Fe}$ . Temperaturas de reação e transformação com valores aproximados. Picos para cima correspondem a reações endotérmicas e para baixo as reações exotérmicas. ....	58
Figura 27 – Fases alotrópicas e variações da densidade da sílica durante o aquecimento e resfriamento em condições normais de pressão (1 atm) ( <a href="http://www.quartzpage.de/gen_mod.html">http://www.quartzpage.de/gen_mod.html</a> ).....	60
Figura 28 – Transformação da sílica fundida para vítrea em resfriamento rápido ( <a href="http://www.quartzpage.de/gen_mod.html">http://www.quartzpage.de/gen_mod.html</a> ).....	61
Figura 29 - Expansão térmica x temperatura das formas cristalinas da sílica. Observa-se a grande contração linear do quartzo abaixo de $573^\circ\text{C}$ , conhecido por inversão do quartzo (BRITO, 2005).....	61
Figura 30 - Difractogramas de raios X dos minitarugos na forma de pó da mistura EXC depositada com corrente 180 A e 120 A em coquilha refrigerada de Cu. ....	62
Figura 31 - Aspecto dos cordões cerâmicos após remoção da escória depositados com corrente de 180 A com as misturas “EST” e “EXC”. Indicações na figura referem-se a mistura, velocidade da tocha e taxa de alimentação (adimensional). ..	65
Figura 32 – Difractograma de raios X da escória coletada da superfície da amostra (EST)50-350 depositada com corrente de 180 A. ....	65

Figura 33 - Secção transversal dos revestimentos depositados sobre aço carbono AISI 1020 com corrente de 180 A, v=50 mm/min e TA= 350. ....	66
Figura 34 - Difratoograma de raios X da superfície dos revestimentos processados por PTA.com corrente de 180 A para mistura de pós com composição estequiométrica (EST) e excesso de Al (EXC). ....	69
Figura 35 – Microscopia óptica da interface entre a camada de ligação e a camada cerâmica dos depósitos processados com corrente de 180 A. ....	70
Figura 36 - Microestruturas mostrando uma visão geral e detalhada do aspecto da solidificação da camada de ligação dos revestimentos processados com 180 A. ....	72
Figura 37 - Microestrutura da região da camada cerâmica e camada de ligação dos revestimentos processados com corrente de 180 A. ....	74
Figura 38 – Detalhe do diagrama ternário isotérmico a 600°C do sistema Al-Fe-Si (RAGHAVAN <i>et al</i> , 2002). : Composição da fase (EST)50_350 e ⊙: Composição da fase (EXC)50_350. ....	75
Figura 39 - Microestrutura da camada cerâmica próxima a camada de ligação dos revestimentos processados com corrente de 180 A. Picos não identificados no EDS são Au da metalografia. ....	76
Figura 40 – Espectro Raman da $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> obtido da superfície da amostra (EXC)50_350 e corrente de 180 A. Unidade absoluta. ....	77
Figura 41 - Espectro Raman da superfície da amostra (EXC)50_350 e corrente 180 A, na faixa de espectro da sílica amorfa e do quartzo-alfa. ....	78
Figura 42 - Aspecto dos revestimentos após remoção da escória superficial processados com intensidade de corrente de 120 A. V=50 mm/min e TA= 350. ....	79
Figura 43 – Micrografia da secção transversal dos revestimentos processados com intensidade de corrente de 120 A. V=50 mm/min e TA= 350. ....	80
Figura 44 – Secção transversal do revestimento (EXC)50_350 e corrente 120 A, mostrando as camadas do revestimento, gota rica em alumínio e silício, alumina, camada de ligação e substrato. ....	81
Figura 45 - Difratoograma de raios X da superfície da amostra (EXC)50_350, I= 120 A. ....	82
Figura 46 - Microestrutura da camada cerâmica próxima da camada intermediária. Amostra (EXC)50_350, I= 120 A. Picos não identificados são Au da preparação metalografia. ....	82

Figura 47 – Microestrutura da camada de ligação próxima a linha de fusão, da amostra (EXC)50_350, 120 A. ....	84
Figura 48 – Micrografia dos revestimentos com o corte no sentido do comprimento dos cordões processados com a mistura de pós EXC. Intensidade de corrente (a) 180 A e (b) 120 A. ....	85
Figura 49 - Difratoograma de raios X dos mini-tarugos em pó processados em coquilha com corrente de 180 A.....	86
Figura 50 – Diagrama de fases do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . ( <a href="http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php">http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php</a> ). ....	87
Figura 51 – Diagrama de fases do sistema Fe-Al, ASM, 1992.....	88
Figura 52 - Difratoograma de raios X dos mini-tarugos em pó processados com corrente de 180 A e tratados termicamente a 1000°C. ....	89
Figura 53 – Representação esquemática da formação da poça de fusão pelo arco de plasma misturada a sílica e alumínio fundidos. ....	90
Figura 54 - Representação esquemática da solidificação da alumina-alfa sobre a poça de fusão.....	91
Figura 55 – Representação esquemática da solidificação da camada intermediária ( $T < 1538^\circ\text{C}$ ) com a formação da solução sólida de ferro rica em alumínio e a fase intermetálica de $\text{Fe}_3\text{Al}$ . ....	91
Figura 56 – Micrografia da secção transversal das amostras antes e após testes da ciclagem térmica mostrando a interface da camada cerâmica e de ligação. (a) Temp. 800°C e (b) Temp. 1100°C. ....	93
Figura 57 – Desempenho ao desgaste por deslizamento para a amostra (EXC)50-350, com $I = 180$ A. ....	94
Figura 58 – Aspecto da superfície da amostra ao final dos 4500 m percorridos durante o desgaste. Nesta micrografia observa-se que ao final do teste há um início da na camada intermediária. ....	95
Figura 59 - Comparação do desempenho ao desgaste do revestimento cerâmico e ligas de cobalto Stellite 1 e Stellite 6, adaptado de CANALLE, (2001).....	96
Figura 60 – Aspecto da superfície do revestimento cerâmico (EXC)50_350 depositado com corrente de 180 A, exposta ao ensaio de corrosão. ....	97

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparativo de propriedades entre materiais metálicos e cerâmicos (FERNIE <i>et al</i> , 2009). .....	26
Tabela 2 - Propriedades físicas e mecânicas da alumina e do compósito C4 (LIU <i>et al</i> , 1996 e CHOU <i>et al</i> , 2009). .....	40
Tabela 3 - Comparativo entre os processos de deposição (OBERLANDER <i>et al</i> , 1995). .....	42
Tabela 4 - Composição química das matérias-primas e substrato utilizados na pesquisa (% massa). .....	46
Tabela 5 – Proporção das misturas dos pós de SiO <sub>2</sub> e Al. ....	48
Tabela 6 - Parâmetros de processamento utilizados nas deposições. ....	49
Tabela 7 – Valores médios da dureza das regiões da camada cerâmica, camada de ligação e substrato (HV <sub>0,3</sub> ). .....	67
Tabela 8 – Valores de dureza da camada de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> obtidos por diferentes processos (Ceschini <i>et al</i> , 1998, Zhou <i>et al</i> , 1993, Huang <i>et al</i> , 2007 e Dong <i>et al</i> , 2006. ....	67
Tabela 9 – Características geométricas e diluição dos revestimentos processados por PTA com corrente de 180 A. ....	68
Tabela 10 - Composição química obtida por EDS da matriz da camada de ligação (% atômica). .....	74
Tabela 11 – Microanálise por EDS da região da camada cerâmica (% atômica). ....	75
Tabela 12 – Microanálise realizada por EDS da partícula (% atômica). .....	77
Tabela 13 – Microanálise realizada por EDS da matriz (% atômica). .....	77
Tabela 14 – Valores médios de dureza (HV <sub>0,3</sub> ) das regiões do revestimento processados com a mistura (EXC)50_350 e 120 A. ....	81
Tabela 15 – Microanálise por EDS da partícula e da matriz (% atômica). ....	83
Tabela 16 – Microanálise por EDS da camada intermediária (% atômica). ....	83
Tabela 17 – Resultados das medidas de corrosão realizadas nas amostras. ....	98

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>18</b>
1.1	OBJETIVO GERAL	20
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>21</b>
2.1	REVESTIMENTOS CERÂMICOS	21
2.2	ALUMINA	22
2.3	LIGAÇÃO ENTRE O METAL E A CERÂMICA	25
2.4	REVISÃO DOS PROCESSOS DE APLICAÇÃO DOS REVESTIMENTOS CERÂMICOS	28
2.4.1	Aspersão térmica (APS)	28
2.4.2	EB-PVD (Deposição em fase vapor por processo físico)	32
2.4.3	Laser <i>cladding</i>	35
2.5	REAÇÕES DE ALUMINOTERMIA E A SÍNTESE DE ALUMINA POR <i>SQUEEZE CASTING</i>	37
2.6	MÉTODO DE SOLDAGEM POR PTA	42
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>46</b>
3.1	MATERIAIS	46
3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	46
3.2.1	Preparação dos pós e do substrato	47
3.2.2	Preparação das misturas dos pós	47
3.2.3	Deposição dos pós por PTA	48
3.2.4	Preparação das amostras para os ensaios	50
3.2.5	Características geométricas de soldagem dos revestimentos	51
3.2.6	Identificação das fases cristalinas	52
3.2.7	Identificação das fases por Espectroscopia Raman	52
3.2.8	Determinação da dureza	52
3.2.9	Estudo da síntese da alumina e aluminetos no aquecimento	53
3.2.10	Tratamento térmico do material da coquilha	53
3.3	AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO REVESTIMENTO	54
3.3.1	Ciclagem térmica	54

3.3.2	Desgaste por deslizamento .....	54
3.3.3	Resistência a corrosão. ....	55
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>57</b>
4.1	SÍNTESE DA ALUMINA E DOS ALUMINETOS .....	57
4.2	AVALIAÇÃO DA REAÇÃO NA SOLIDIFICAÇÃO .....	60
4.3	REVESTIMENTOS .....	63
4.3.1	Características gerais das deposições .....	64
4.3.2	Estratificação dos revestimentos .....	66
4.3.3	Fases nos revestimentos .....	68
4.3.4	Interface entre a camada cerâmica e de ligação .....	70
4.3.5	Camada de ligação .....	71
4.3.6	Caracterização da microestrutura do revestimento.....	73
4.4	INFLUÊNCIA DA INTENSIDADE DE CORRENTE NA FORMAÇÃO REVESTIMENTO .....	78
4.5	EFEITO DO FERRO NA SÍNTESE DA ALUMINA .....	85
4.6	MECANISMO DE FORMAÇÃO DO REVESTIMENTO.....	89
4.7	AVALIAÇÃO PRELIMINAR DO DESEMPENHO DOS REVESTIMENTOS.	92
4.7.1	Ciclagem térmica .....	92
4.7.2	Resistência ao desgaste por deslizamento.....	94
4.7.3	Teste de corrosão .....	96
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>101</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>102</b>
	<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>103</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Existe um grande interesse industrial em melhorar o rendimento e aumentar a produtividade de equipamentos que operam em altas temperaturas. Superligas foram desenvolvidas e vêm sendo utilizadas com êxito na maioria das vezes, porém, acima de determinadas temperaturas elas apresentam falhas por oxidação, corrosão e não atendem as solicitações impostas pelas condições.

Na tentativa de melhorar estas propriedades superficiais, o uso de revestimentos cerâmicos sobre as superligas desponta como alternativa muito promissora. As barreiras térmicas, TBCs “Thermal Barrier Coatings” são atualmente um dos mais avançados sistemas que utilizam o material cerâmico, neste caso a Zircônia estabilizada com Itria (YSZ), como meio de proteção para um substrato metálico (superligas a base de Ni). Entre as técnicas mais utilizadas para o processamento das TBCs estão a aspersão térmica (APS) ou deposição em fase vapor por processo físico com feixe de elétrons (EB-PVD), cuja principal característica é a natureza puramente física de ligação entre o metal e a cerâmica. Entretanto, a fraca adesão formada com o substrato reduz a efetividade da proteção, sendo a deplacagem da camada cerâmica do substrato metálico, um dos principais mecanismos de falha. Estas falhas são normalmente atribuídas a problemas relativos a preparação das superfícies metálicas para a deposição e/ou incompatibilidade dos materiais que compõem o sistema, os quais podem gerar tensões associadas a diferença de coeficientes de expansão térmica linear (CET) entre os mesmos. Além dos problemas de adesão mecânica, a porosidade que reduz a resistência a corrosão são comuns a estes processos. No caso particular do processo EB-PVD, devido a baixa adesão cerâmica-metal (formada por ligações químicas fracas), torna-se necessário a formação de uma camada de óxido crescida termicamente (TGO), que se forma a partir de uma camada intermediária aplicada sobre a superliga denominada “bond coat”, impactando de forma negativa por adicionar uma etapa a mais ao processo.

Outra tecnologia em avançado processo de desenvolvimento para revestir metais com material cerâmico é o laser *cladding*, todavia alguns desafios necessitam ser superados, sendo que os maiores problemas associados a esta técnica são as

trincas e o deslocamento do revestimento cerâmico devido às tensões térmicas geradas durante a rápida solidificação.

Pelo que foi exposto resumidamente acima, pode-se concluir que a união metal/cerâmica é extremamente difícil. Deve-se considerar, contudo, dois pré-requisitos fundamentais na união cerâmica-metal. O primeiro é a diferença entre a natureza das ligações entre estes materiais. Os metais com ligações metálicas apresentam os elétrons em uma nuvem eletrônica ao redor da rede cristalina, diferente das cerâmicas com fortes ligações iônicas e/ou covalentes entre átomos ou íons. Esta incompatibilidade entre as ligações químicas é a grande responsável pela baixa molhabilidade no sistema metal/cerâmico. Uma das formas de aumentar a molhabilidade e reduzindo a energia de interface através da inclusão de elementos reativos. As razões correlacionadas estão na reação entre o elemento e o substrato e a formação de um produto na interface substrato/cerâmico. O segundo requisito a ser resolvido é a incompatibilidade entre os diferentes coeficientes de expansão térmica entre a cerâmica e o metal que será unido, uma vez que grandes diferenças entre eles geram tensões que podem superar a força de ligação entre a camada e o substrato.

Sendo assim, pode-se postular que *é o controle desta interface o principal responsável pela integridade da ligação*. Baseado nisto, para formação de interfaces metal-cerâmica altamente compatível, em tese, deverá haver ligações físico-químicas entre as diferentes fases envolvidas, e não somente físicas, tal como as descritas nos processos investigados até o presente momento. Para provar esta tese, propõe-se nesta investigação, a formação *in situ* de revestimentos cerâmicos de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sobre aço AISI 1020, para tanto, durante a deposição, deverá ocorrer a síntese da alumina e da camada de ligação entre o aço do substrato e a camada cerâmica, numa única etapa. Foram utilizados como precursores, misturas de pós de alumínio metálico ( $\text{Al}^0$ ) e quartzo ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ), os quais produzem reações altamente exotérmicas (aluminotermia) quando o alumínio encontra-se no estado fundido ( $T > 660^\circ\text{C}$ ), como segue:



O PTA (Plasma com Arco Transferido) foi o processo adotado por possuir as características necessárias para produzir os revestimentos desta pesquisa. Trata-se de um eficiente equipamento utilizado tradicionalmente para depositar revestimentos metálicos, mas até o momento, não foi utilizado no processo de deposição de revestimentos cerâmicos. Como fatores favoráveis, devido a elevadas temperaturas de operação envolvidas, permite a fusão superficial do substrato, eliminando uma das principais fontes de problemas relacionadas a irregularidades e preparação do mesmo. Aliado a isto, as reações envolvidas poderão ajudar na compatibilidade entre as fases geradas *in situ* no revestimento. As várias opções de regulação do equipamento e a possibilidade de mistura de pós permitem a realização de experimentos envolvendo várias composições e condições de processamento. Trata-se, portanto, de uma poderosa ferramenta com grande potencial para fabricação de revestimentos cerâmicos espessos, *in situ*, com propriedades físicas e mecânicas compatíveis com aplicações envolvendo condições severas de uso frente a altas temperaturas e ambientes quimicamente agressivos.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo da pesquisa é desenvolver revestimentos cerâmicos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e a camada de ligação pelo processo de Plasma com Arco Transferido (PTA) através da síntese *in situ* entre pós de quartzo e alumínio sobre substrato de aço de baixo carbono (aço 1020).

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- (i) Avaliar a eficiência do PTA para síntese da alumina;
- (ii) Entender a influência do ferro do substrato sobre a reação entre os pós de quartzo e alumínio, e qual é o impacto na formação do revestimento cerâmico;
- (iii) Descrever o mecanismo de formação do revestimento.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 REVESTIMENTOS CERÂMICOS

A utilização de revestimentos para proteção de componentes ou peças metálicas tem apresentado um aumento significativo nos últimos anos, entre os vários motivos, pode-se citar o elevado custo dos materiais estruturais de alto desempenho e o impacto fabril por paradas não programadas para recuperação ou troca de componentes. Desta maneira, a ideia principal está em utilizar um material estrutural economicamente barato como substrato e aplicar por meio de alguma tecnologia de processo um revestimento com resistência às condições do ambiente de operação imposto. Esta lógica tem levado ao rápido desenvolvimento de revestimentos para uso como parte integrante do projeto, e o foco na utilização dos revestimentos cerâmicos.

Há uma grande variedade de materiais cerâmicos que podem ser aplicados sobre os metais com a finalidade de atender alguma condição específica de operação. A maioria dos revestimentos cerâmicos são excelentes isolantes, tem baixa densidade, apresentam maior resistência a abrasão que os metais e são capazes de manter suas propriedades com integridade mesmo em temperaturas elevadas.

Todavia, na seleção de materiais cerâmicos para atuar como revestimentos alguns requisitos básicos devem ser preenchidos, como (CAO *et al*, 2003):

- (1) ausência ou controle de alteração de fase entre a temperatura de uso e a ambiente,
- (2) adequado coeficiente de expansão térmico com o metal e,
- (3) boa aderência com o substrato metálico.

Assim, dos vários materiais cerâmicos que têm uso como revestimentos, os destaques são a YSZ (Zircônia estabilizada com Ítrio), a mulita, os silicatos, os nitretos, os carbetos e a alumina.

A utilização destas cerâmicas como revestimento vão desde rolos laminadores para produção de aço, sede de válvulas de motores até componentes

de naves aeroespaciais onde a temperatura pode superar os 3000°C, com camadas de espessura que variam de poucas micras até alguns milímetros. Estes materiais podem ser aplicados por diferentes técnicas com o maior destaque para o EB-PVD e a aspersão térmica. Porém algumas limitações destes processos, como a elevada porosidade, fraca adesão, dificuldade na reprodutibilidade nas propriedades mecânicas e físicas, alto custo do processamento por adicionar etapas ao processo produtivo dentre elas, à preparação da superfície e aplicação de uma camada intermediária de ligação, abrem espaço para estudos utilizando outras técnicas que superem estas necessidades e problemas.

## 2.2 ALUMINA

O óxido de alumínio ou alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é provavelmente o mais estudado e utilizado entre todos os materiais cerâmicos. Este material apresenta uma série de propriedades superiores a maioria dos materiais cerâmicos, onde podemos destacar (CAO *et al*, 2004):

- Alto ponto de fusão (refratariedade);
- Compatibilidade biológica (Medicina);
- Elevada dureza;
- Excelentes propriedades mecânicas a altas temperaturas;
- Resistência ao desgaste em baixa e alta temperatura;
- Estabilidade química e térmica excelentes.

Por isso, a alumina é um material tecnologicamente importante e largamente utilizado em diferentes aplicações industriais.

Pesquisas têm sido feitas para compreender e identificar as diferentes fases no sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (SCHACKELFORD, 2008). Atualmente se conhecem aproximadamente 15 diferentes formas alotrópicas para a alumina e estas fases podem passar por várias transições até formar a estrutura estável, a alumina-alfa. Das 15 fases conhecidas, duas delas se apresentam com maior importância no uso para revestimentos sobre metais, a fase estável alumina-alfa e a meta-estável alumina-gama (BRESLIN *et al*, 1995 e ZHOU *et al*, 1995).

A alumina-alfa é a fase termodinamicamente estável até sua temperatura de fusão e se cristaliza a temperaturas superiores a 1000°C. Tem características

como elevada dureza e inércia química durante uma ampla faixa de temperatura. Esta fase se cristaliza na estrutura hexagonal-romboédrico, com grupo espacial D63d ou R3C. Há vários óxidos metálicos de composição genérica  $M_2O_3$  que apresentam esta estrutura. Esta estrutura pode ser entendida como formada por um empacotamento hexagonal compacto de íons de oxigênio, com íons de alumínio ocupando interstícios octaédricos, com número de coordenação igual a seis. Como a valência do alumínio é 3, cada íon oxigênio tem 4 íons de alumínio adjacentes, resultando que apenas  $2/3$  dos interstícios octaédricos são ocupados por íon de alumínio, com as camadas subseqüentes sendo empilhadas de modo a manter o maior distanciamento possível entre os íons de alumínio. As camadas de alumínio podem ser arranjadas de três modos diferentes com relação as camadas de estrutura hexagonal compacta de oxigênio. Assim, denominando de A e B as camadas de oxigênio e a, b, c as camadas de alumínio, a seqüência completa de empilhamento é A-a-B-b-A-c-B-a-A-b-B-c-A, conforme mostra a Figura 1. A célula unitária é então formada por duas fórmulas unitárias ( $2Al_2O_3$ ). A densidade teórica calculada da alumina-alfa em termos de parâmetros de rede é de  $3,985 \text{ g.cm}^{-3}$  (CAVA, 2003).

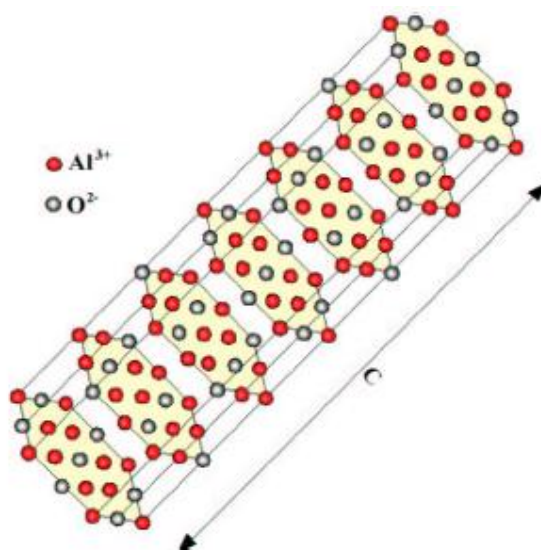


Figura 1 - Estrutura cristalina da alumina-alfa (CAVA, 2003).

Outra fase de interesse e importante tecnologicamente é a fase alumina-gama e sua possível estrutura é apresentada na Figura 2. Ainda que haja algumas dúvidas quanto sua forma cristalina de solidificação, a estrutura apresentada é a mais provável. A alumina-gama é uma fase de transição onde os átomos não têm

tempo suficiente para se ordenarem e formar a alumina-alfa e deste modo uma fase desordenada é formada. Esta fase é metaestável e normalmente encontrada em processamentos onde há um resfriamento rápido. A fase gama tem grãos muito finos, mas que converte rapidamente para a fase alfa com a temperatura, especificamente esta inversão ocorre próximo de 1150°C, o que torna praticamente impossível obter um corpo denso de alumina com esta fase (<http://www.rci.rutgers.edu>).

A estrutura distorcida permite mais defeitos de carga que pode estabilizar e, portanto diminuir a energia de interface. Além disto, a elevada área superficial dos grãos da fase gama 100 m<sup>2</sup>/g é maior comparado a da fase alfa com 5 m<sup>2</sup>/g. VREELING *et al*, (2006), comenta que em estudos realizados avaliando a energia de interface entre a -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al foram menores que a -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al e este resultado está associado com a estrutura desbalanceada e maior reatividade na interface da - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Segundo CAVA (2003) *apud* WERVEY *et al*, (1935), a estrutura da alumina-

gama é normalmente descrita como um espinélio, denotado como  $\square_{2\frac{2}{3}}\text{Al}_{21\frac{1}{3}}\text{O}_{32}$  (= vacâncias). Para satisfazer a estequiometria da alumina, deve-se introduzir uma média de  $2\frac{2}{3}$  vacâncias de cátions por célula. Um número inteiro de átomos de alumínio é obtido aumentando para um fator de 3, resultando em uma célula contendo 160 átomos, sendo 96 de oxigênio, 64 de alumínio e 8 vacâncias de cátions.

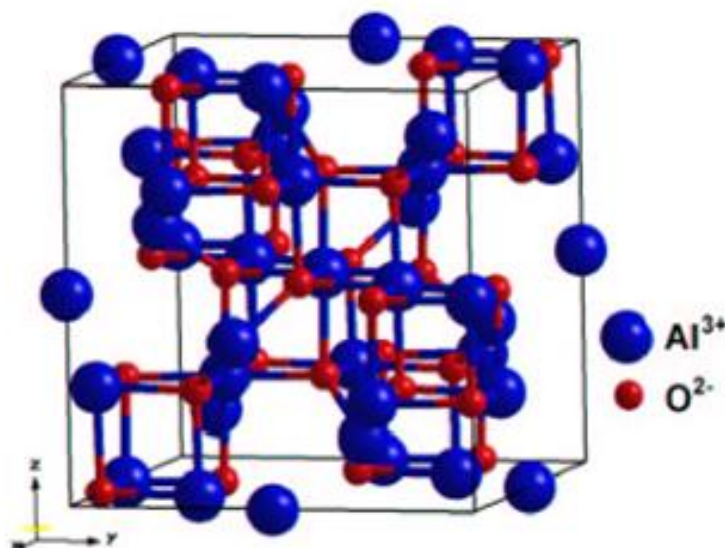


Figura 2 – Possível estrutura cristalina da alumina-gama (CAVA, 2003).

A fase alumina-gama foi obtida após a refusão de alumina-alfa por irradiação de laser pulsado em conjunto com resfriamento rápido. A fase alumina-gama apesar de melhorar a força de ligação, apresenta um inconveniente. Durante a solicitação de ciclagem térmica esta fase pode sofrer transformação na fase alumina-alfa que acompanha uma variação de volume de aproximadamente 15% o que pode gerar tensões e pode resultar na formação de microtrincas no revestimento (CAO *et al*, 2004).

### 2.3 LIGAÇÃO ENTRE O METAL E A CERÂMICA

Materiais cerâmicos de engenharia como a alumina, zircônia, nitreto de silício e carbetos de silício podem ser manufaturados como revestimento sobre metais com certa facilidade, mas para isto são necessários rigorosos controles de processo e equipamentos caros e complexos para garantir a união entre estes materiais. Mesmo com tal grau de dificuldade e elevado custo, estes materiais são de alto interesse para a indústria, particularmente para o uso em ambientes agressivos, onde seu desempenho é fundamental para a proteção.

A união mesmo entre os materiais cerâmicos não é um problema fácil de resolver, isto devido as suas fortes ligações covalentes e iônicas e pela baixa difusividade de seus átomos e íons. Estas características não só fornecem a cerâmica suas propriedades atrativas, incluindo inércia química e resistência mecânica, mas torna relativamente difícil a união entre as mesmas.

A união com o metal é particularmente ainda mais difícil. Existem dois requisitos importantes para resolver quando se pretende unir a cerâmica com o metal. O primeiro é referente a diferença de ligações entre estes materiais, onde os metais com suas ligações metálicas apresentam os elétrons em uma nuvem eletrônica ao redor da rede cristalina, diferente das cerâmicas com suas fortes ligações iônicas e covalentes entre átomos ou íons. O segundo ponto está relacionado às diferenças entre o coeficiente de expansão térmico (CET) entre as cerâmicas e os metais que serão unidos, onde as cerâmicas apresentam CET menor que a grande maioria dos metais. E sem dúvida, é provavelmente a mais importante, particularmente quando se projeta uma união entre componentes destes materiais, visto que tensões de tração na camada cerâmica podem ser geradas devido a

elevada contração do metal e superar a força de ligação metal/cerâmica acontecendo então o deslocamento (FERNIE *et al*, 2009).

Na Tabela 1 é apresentado um comparativo de algumas propriedades físicas entre cerâmica e metais. De um modo geral, como pode ser verificado, as cerâmicas têm o CTE menor que os metais.

Tabela 1 – Comparativo de propriedades entre materiais metálicos e cerâmicos (FERNIE *et al*, 2009).

PROPRIEDADE	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zr2O3	LIGAS Al	AÇO 1020
Densidade (g.cm <sup>3</sup> )	3,9	5,6	2,5-2,9	7,8
Resistência a compressão (MPa)	> 400	> 400	150-500	380
CET linear (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	8	8	21-24	12,0
Módulo de elasticidade – E (GPa)	380	200	68-82	80
Temperatura de utilização (°C)	1700	1500	120-210	400

Deste modo, por exemplo, em um conjunto constituído por dois componentes metal/cerâmico com uma interface planar onde a ligação entre eles aconteceu a alta temperatura e, portanto livre de tensões. Durante o resfriamento até a temperatura ambiente, o componente metálico irá contrair mais que a cerâmica. Assim, um estado de tensão complexo está criado na proximidade da junção. Estas tensões podem causar a propagação de trincas dentro da cerâmica e/ou destacando do material cerâmico do metal, conforme mostra a Figura 3.

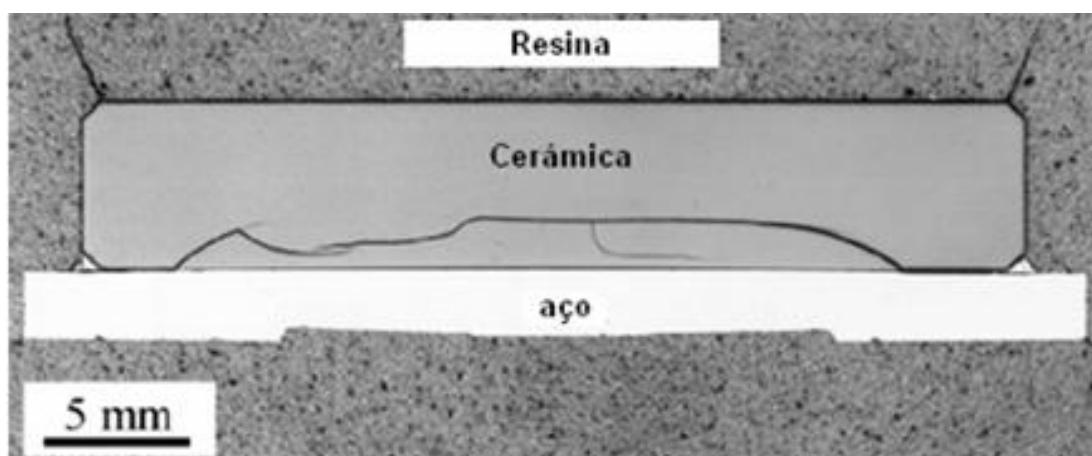


Figura 3 – Microscopia ótica da secção transversal da união por brasagem entre aço e cerâmica, mostrando trincas por desajustes entre os CET (FERNIE *et al*, 2009).

Assim, mesmo que uma boa ligação química seja formada entre o metal/cerâmica na interface, o componente falhará prematuramente com a fratura ocorrendo na região da cerâmica, ao menos que o revestimento seja fino o suficiente para absorver a tensão gerada, com espessura menor de 0,5 mm (FERNIE *et al*, 2009 e NICHOLAS *et al*, 1985).

Uma das maneiras de contornar os problemas causados pela tensão na interface é através da utilização de multicamadas de materiais que reduzam gradativamente as diferenças entre os coeficientes de expansão. Uma classe de materiais que pode atuar como este material de ligação é os intermetálicos, isto porque estes materiais têm valores de coeficiente de expansão térmico próximos dos metais e cerâmicas. YIN *et al*, (2003) utilizou uma camada intermediária de aluminetos de ferro para unir aço tipo Q235 e alumina por aspensão térmica, justificando a escolha deste conjunto, pela proximidade entre coeficientes de expansão térmico dos aluminetos com o substrato de aço e o revestimento. Os resultados mostraram que a adesividade entre o substrato e o revestimento melhorou com a aplicação do intermetálico em quase 3 vezes quando comparado a aplicação da alumina diretamente sobre o substrato. A melhor aderência é principalmente pela adequação nas diferentes dilatações lineares dos materiais, neste caso ao  $\text{Fe}_3\text{Al}$  com  $12 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , intermediário ao aço com  $14 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  e alumina com  $8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ .

RANGEL *et al*, (2004), faz uma interessante revisão entre a união metal/cerâmica para o sistema  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$  no processo de infiltração líquida. Nesta revisão, ele inicia o trabalho mostrando que é sempre muito difícil a molhabilidade do metal líquido em uma cerâmica sólida, e que esta dificuldade aumenta muito quando a cerâmica é um óxido. Isto se deve ao caráter iônico do óxido cerâmico que dificulta sua molhabilidade pelo metal líquido, diferente quando a molhabilidade do metal é sobre carbeto ou nitreto que apresenta um caráter covalente.

Ainda, conforme explica RANGEL *et al*, (2004), a molhabilidade do alumínio líquido na alumina sólida tem ângulo de molhabilidade  $> 90^\circ$  e com isso a adesão é muito pequena. Porém este valor foi reduzido a  $48^\circ$  através de variações nos parâmetros de processamento. As variáveis que tiveram um papel importante para reduzir este ângulo de molhamento foram a temperatura, tempo, pressão e rugosidade da superfície.

Somando-se as variáveis de processo comentadas no parágrafo anterior, a reação química na interface é o fator que mais afeta o ângulo de molhamento, porque é através dela que se pode diminuir a energia de interface entre um metal e um cerâmico. Na visão de vários autores (FERNIE *et al*, 2009, GRAVANIS *et al*, 1991, NICHOLAS *et al*, 1985, HUANG *et al*, 2001) pode-se conseguir melhorar a molhabilidade de um sistema através de modificação da superfície mediante a inclusão de elementos que apresentem uma maior afinidade química, ou seja, através da criação de uma interface reativa.

## 2.4 REVISÃO DOS PROCESSOS DE APLICAÇÃO DOS REVESTIMENTOS CERÂMICOS

A aspensão térmica e o EB-PVD são atualmente os processos mais comuns na produção de revestimentos cerâmicos sobre metais ou ligas. Entretanto, a alta porosidade e a baixa adesão ao substrato levam a uma prematura degradação do revestimento. O laser *cladding* vem sendo estudado como alternativa para deposição de camadas cerâmicas densas sobre metais, porém ainda há desafios como a realizar de forma eficiente a ligação da cerâmica com o metal (JASMIM *et al.*, 1990; NOWOTONY *et al.*, 2001).

### 2.4.1 Aspensão térmica (APS)

A aspensão térmica ou *thermal spraying* refere-se a um grupo de processos nos quais materiais metálicos ou não, finamente divididos, são depositados em uma condição fundida ou semifundida sobre um substrato formando um depósito composto por sobreposição das partículas fundidas (ASM HANDBOOK, 1994).

Basicamente no processo de deposição por aspensão térmica, os materiais de deposição são aquecidos ou fundidos em uma fonte de calor. Imediatamente após a fusão, o material é acelerado por gases sob pressão contra a superfície a ser revestida.

Ao se chocarem, as partículas achatam-se e aderem ao material base (adesão) e na seqüência sobre as partículas já existentes (coesão), originando assim as camadas, Figura 4.



Figura 4 – Representação esquemática da formação da camada pelo processo de aspersão térmica (FERREIRA, 2003).

A resistência mecânica (tração) de um depósito por aspersão térmica consiste na ligação entre o depósito e o substrato (adesão). Uma partícula fundida atingindo uma superfície preparada com adequada rugosidade irá se conformar à superfície ondulada e se ligará mecanicamente às irregularidades presentes, ficando ancorada a superfície.

A microestrutura dos depósitos por aspersão térmica é lamelar e a ligação entre as lamelas e o substrato pode ser mecânica, metalúrgica, química, física ou uma combinação dessas formas. O mecanismo químico-metalúrgico caracteriza-se por uma espécie de micro-soldagem, existindo uma possível fusão localizada e difusão atômica com formação de soluções sólidas e compostos intermetálicos. A aderência física consiste de ligações fracas que contribuem para a atração interatômica do material (forças de Van der Waals). Entretanto, segundo LIMA *et al*, (2007) *apud* SOBOLEV *et al*, (1997), a mais importante e determinante entre elas é a ligação mecânica formada pela rugosidade da superfície do substrato, alta pressão desenvolvida no impacto da gota e a contração das partículas durante a solidificação que aderem as irregularidades superficiais.

As camadas (microestruturas) produzidas por aspersão térmica são constituídas de pequenas partículas achatadas em direção paralela ao substrato, com estrutura típica lamelar contendo inclusões de óxidos, vazios e porosidade, Figura 5.

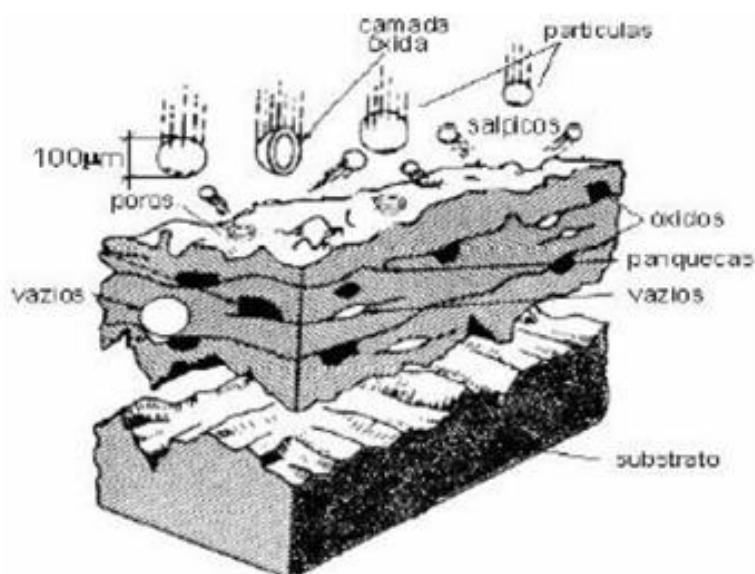


Figura 5 – Representação esquemática da microestrutura do revestimento obtido por aspersão térmica (CALIXTO, 2010).

Como o mecanismo de formação da camada demonstra, para que aconteça a adesão é necessário que exista um contato íntimo entre camada e substrato, portanto as superfícies a serem revestidas estejam efetivamente limpas, isto é, livres de qualquer produto estranho que dificulte os mecanismos de ligação. A ineficiência dessa limpeza pode levar ao rompimento das peças exatamente na interface revestimento/substrato. Previamente a aplicação, a superfície a ser depositada sofre algum tipo de tratamento de limpeza para preparação da superfície para deposição, como *peening*, *blasting*, etc. Irregularidades, defeitos e a rugosidade passam a ser pontos de ligação, facilitando a nucleação e o crescimento da camada (LIMA, 1996).

A combinação de velocidade da partícula fundida e uma atmosfera inerte resultam em um revestimento de alta qualidade, homogêneo e de boa adesão ao substrato. Porém alguns problemas são possíveis de aparecer, neste caso temos a tensão de interface e com isso deslocagem, falhas na adesão mecânica e porosidade que varia de 5% a 20% que pode prejudicar a resistência a corrosão do material metálico do substrato.

Qualquer material que não sofra algum tipo de deterioração durante o processamento, pode ser usado para deposição por aspersão térmica. A técnica de

aspersão térmica pode ser usada para desenvolver superfícies revestidas de quase todos os tipos de cerâmicas, incluindo materiais com alto ponto de fusão.

Uma das mais importantes aplicações de materiais cerâmicos por aspersão térmica são as barreiras térmicas, conhecidas como TBC's (*Thermal barrier coating*). Estes revestimentos são aplicados sobre componentes metálicos que sofrem degradação por oxidação ou corrosão quando em serviços em ambientes termicamente drásticos. O conceito de TBC envolve a colocação de uma barreira térmica entre o componente metálico e a fonte de calor, evitando assim a transferência de calor ao substrato. A cerâmica normalmente usada para proteção é a YSZ (Zircônia estabilizada com Ítria), o substrato metálico uma superliga de níquel e o uso uma camada intermediária ou "bond coat" de MCrAlY (M pode ser Co ou Ni), que tem além da função de proteger, mas também atuar como atenuador da tensão de interface pelas diferentes expansões térmicas entre a camada cerâmica e o substrato metálico (LEVI, 2004).

A Figura 6 é uma representação esquemática de uma TBC com duas barreiras térmicas (MCrAlY e YSZ) sobre a superfície de uma lamina de turbina junto com o perfil de temperatura de trabalho.

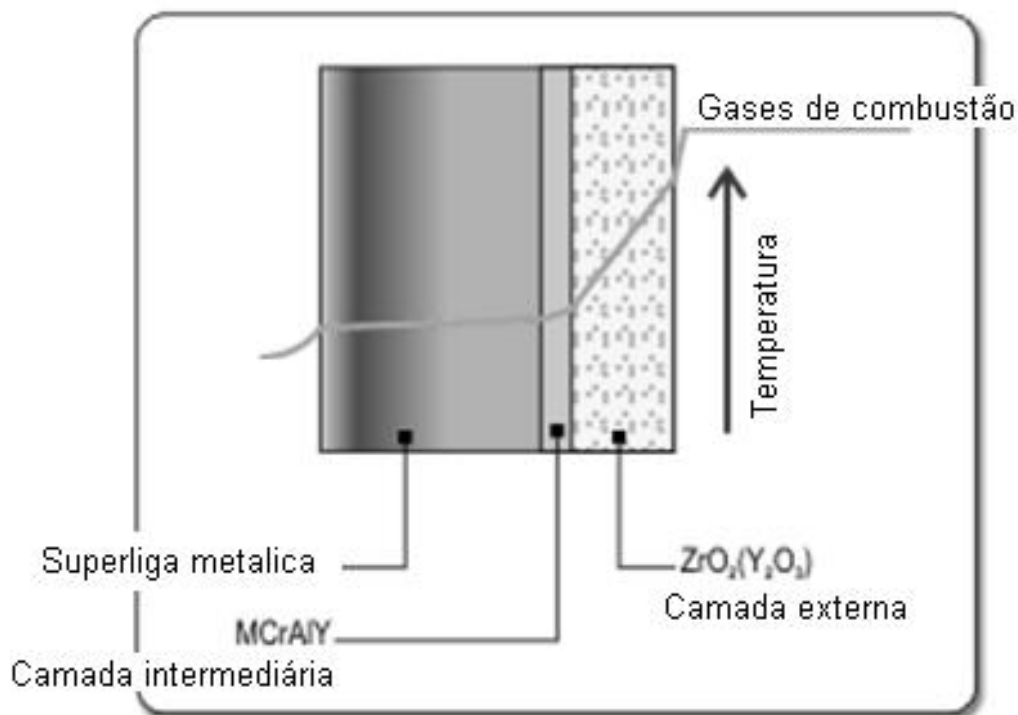


Figura 6 – Estratificação das camadas das barreiras térmicas ou TBC (Adaptado de <http://www.dynacer.com/coatings.htm>).

Revestimentos de alumina também têm sido fabricados pelo método de aspersão térmica, principalmente em aplicações para proteção contra corrosão. Dependendo dos parâmetros de processamento e tipo de equipamento, podem-se conseguir revestimentos densos até aqueles com porosidade perto de 20%. Adições de partículas cerâmicas como SiC podem ser misturado aos pós de alumina para melhorar a propriedade lubrificante (<http://www.substech.com>). Entretanto, dois problemas são observados nos revestimentos de alumina produzidos por aspersão. O primeiro é a porosidade que é inerente ao processo e o segundo é a formação da fase metaestável alumina-gama que em ciclos térmicos a altas temperaturas sofre transformação alotrópica para alumina-alfa, com variações volumétricas e formação de trincas no revestimento.

GRAVANIS *et al*, (1991), verificou que durante a deposição de alumina por plasma spray, houve um comprometimento da qualidade da interface com posterior deplacagem pela formação das fases metaestáveis de alumina, como as fases gama, delta ou teta. Para melhorar a qualidade destes revestimentos aspergidos, um posterior processo de refusão na superfície foi feito para aumentar a aderência e reduzir a porosidade.

#### 2.4.2 EB-PVD (Deposição em fase vapor por processo físico)

O EB-PVD é um dos processos mais utilizados, junto com a aspersão térmica para deposição de revestimentos cerâmicos sobre os metais, e talvez o mais conhecido e estudado sistema também neste processo são as TBC's. No processo de deposição por EB-PVD, um feixe de elétrons de alta energia é gerado por uma fonte e direcionado para fundir e evaporar o material a ser depositado. Durante a condensação do material cerâmico fundido em contanto com o substrato metálico, inicia-se o processo de adesão. A Figura 7 mostra a representação do sistema de deposição por EB-PVD.

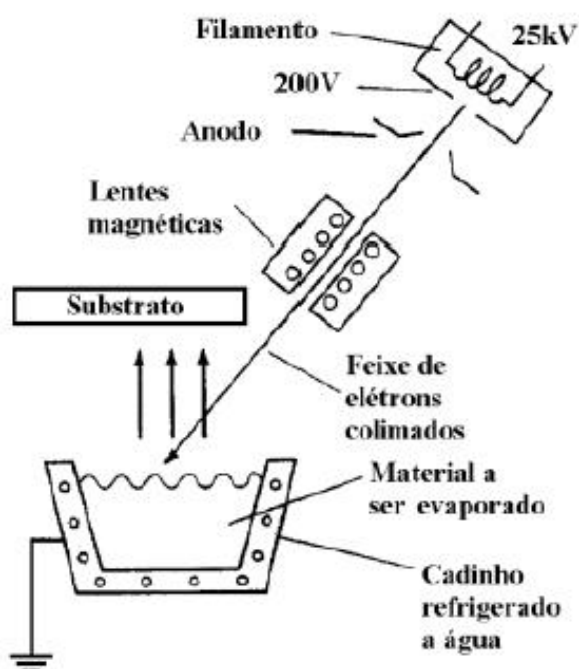


Figura 7 - Esquema do equipamento EB-PVD (ASM Handbook: surface engineering).

A microestrutura típica formada pela deposição EB-PVD é colunar. Como principal vantagem é a tolerância para suportar variações em ciclos térmicos. Porém, a baixa resistência a desgaste por abrasão ou impacto são limitadores em diversas condições de trabalho.

ALMEIDA, (2005), descreve de maneira resumida o crescimento da camada cerâmica por um mecanismo composto de etapas:

1ª Etapa - Adsorção: Os átomos ou moléculas na forma de vapor chegam ao substrato e se aderem a superfície por forças eletrostáticas fracas (Van der Walls).

2ª Etapa - Difusão Superficial: Os átomos então se difundem por uma determinada distância no substrato, conforme temperatura controlada do substrato.

3ª Etapa - Nucleação: Inicia-se uma interação das espécies adsorvidas umas com as outras e com a superfície para que se forme a ligação.

4ª Etapa – Desenvolvimento da estrutura: Após a coalescência dos núcleos para a formação de um filme contínuo, a etapa de nucleação está completa e inicia-se a formação da estrutura do filme propriamente. A forma da estrutura varia com a quantidade de energia térmica disponível durante o crescimento do filme, cuja medida é razão entre temperaturas do substrato e a de fusão do filme.

Os revestimentos gerados a partir da deposição por vapor, geralmente forma tensões térmicas devido as diferenças entre os CET com o substrato, qual frequentemente limita a espessura da camada depositada para não ocorrer a deplacagem. Para minimizar este problema, entre a camada cerâmica e o substrato, faz-se necessário a aplicação de uma camada de ligação, conhecida como “*bond coat*”. A *bond coat*, tem duas principais funções, a primeira é de promover um gradiente do CET e o segundo para proteção do substrato devido a oxidação (TGO) quando exposto a elevadas temperaturas. No entanto, se a camada óxida crescer acima de determinada espessura, o processo de deplacagem pode ser acelerado pela tensão gerada na interface *bond coat*/cerâmica. A falha do TBC, normalmente, ocorre quando o TGO atinge espessuras da ordem de 4 a 6  $\mu\text{m}$ .

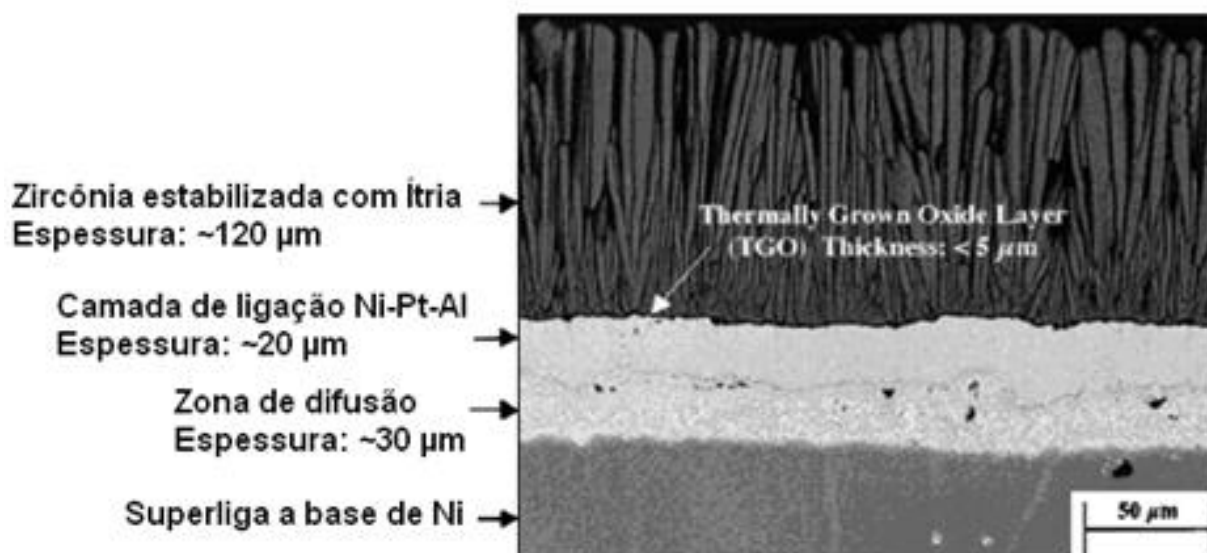


Figura 8 – Microscopia eletrônica de varredura mostrando a seção transversal de uma TBC (adaptada de BEELE, *et al*, 1999).

Do mesmo modo que na deposição por aspersão térmica, a superfície a ser aplicada influência diretamente na adesividade entre as camadas, sendo indicado para EB-PVD superfícies lisas.

O maior problema no uso dos TBC é a deplacagem causada por fadiga térmica durante a exposição a ciclos oxidantes. As falhas são causadas principalmente pelas tensões geradas por diferenças nos coeficientes de expansão térmica entre cerâmica e metal, crescimento do TGO, transformações de fase, sinterização do revestimento cerâmico, fadiga, impacto de partículas e erosão (ALMEIDA, 2005).

### 2.4.3 Laser *cladding*

O laser *cladding* é um processo de soldagem no qual uma camada de pós é depositada sobre um substrato e os dois materiais são unidos através da ação do laser. O resultado é uma ligação metalúrgica e a formação de um revestimento denso com poucos poros ou vazios.

O sistema básico é composto de um gerador do laser, lentes ópticas para direcionar o laser, um alimentador de pó ou arame, e um sistema de movimentação. O laser e o conjunto de lentes ópticas ficam estacionários, enquanto o material de substrato se move. Na Figura 9 é apresentada uma imagem ilustrativa do processo de deposição por laser *cladding*.

No processo a laser o aquecimento é gerado por um feixe de laser, sendo uma técnica similar ao PTA, pelo uso de material de adição em forma de pós. O revestimento é formado pela fusão do pó de revestimento e uma fina camada superficial do substrato pelo feixe de laser normal à superfície. O pó é levado à poça de fusão através de um fluxo de gás de carregamento e atinge o substrato em um determinado ângulo. O pó que toca a poça de fusão é totalmente fundido, enquanto o pó que atinge o substrato sólido é perdido ou adere na superfície aquecida, aumentando a rugosidade superficial.

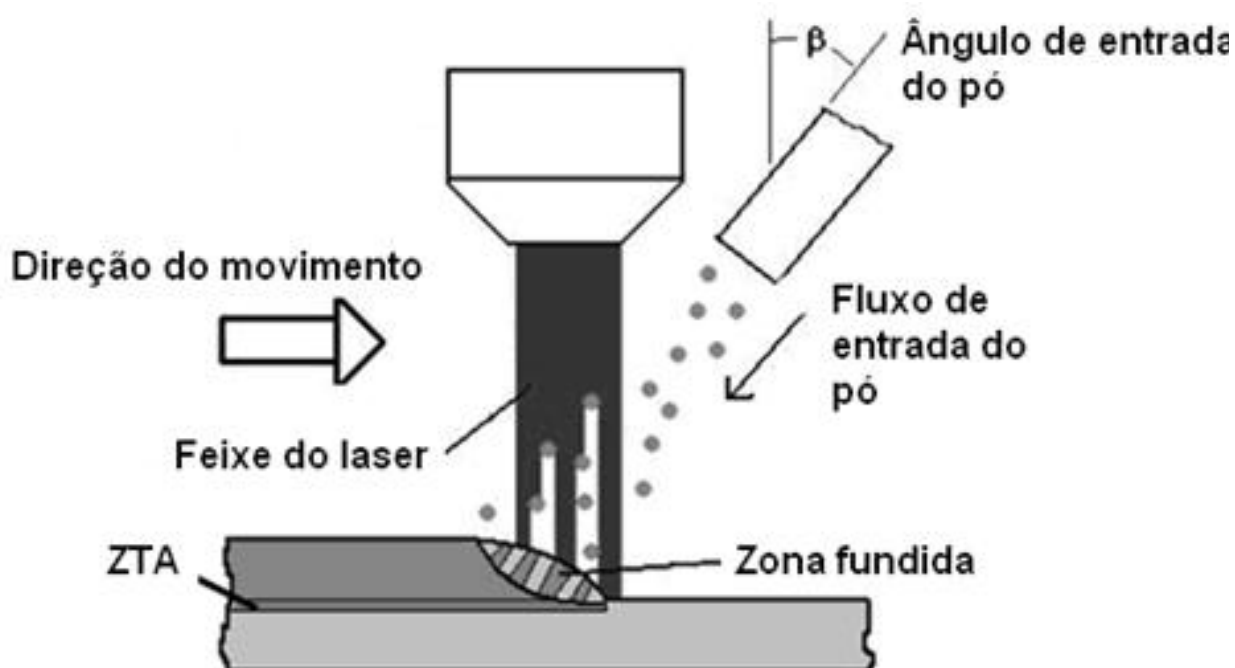


Figura 9 – Representação esquemática do sistema de deposição por laser *cladding* (<https://engineering.purdue.edu>).

O processo de deposição de revestimentos cerâmicos por laser *cladding* ainda é um desafio. O maior problema associado a esta técnica são as trincas e deplacagem do revestimento cerâmico devido à tensão térmica durante a rápida solidificação, conforme explica YUE *et al*, (2009).

Há vários trabalhos sendo desenvolvidos com laser *cladding* para aplicações de óxidos cerâmicos diretamente sobre metais. Revestimentos de 7YSZ (Zircônia estabilizada com 7% de Ítria) foram depositados sobre substratos metálicos de aço 16MnCr<sub>5</sub> usando uma *bond coat* de NiCoCrAlY, obtendo uma camada cerâmica com espessura acima de 1 mm (OUYANG *et al*, 2001). Camadas espessas e densas foram obtidas depositando Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub> sobre ligas de alumínio e titânio, com boa aderência devido a formação de ligações químicas e mecânicas, porém a excessiva quantidade de trincas na camada cerâmica comprometeram o revestimento (NOWOTNY *et al*, 1999)

Em paralelo, processamento de revestimentos cerâmicos *in situ* foi realizado usando reações entre óxidos metálicos e alumínio sobre substratos de ligas de alumínio. Como resultado, óxido de alumínio é formado sobre a superfície metálica. Variações no método de deposição dos pós foram feitos buscando melhorar a aderência metal/cerâmica. Nestes trabalhos, duas metodologias de deposição foram identificadas, alguns foram executados injetando os pós diretamente na zona de fusão, enquanto outros o laser foi aproveitado para fundir um pré-deposito sobre o substrato. Em ambos os métodos, a adesão entre o metal e a cerâmica esta em função da tensão gerada na interface pela rápida solidificação.

A Figura 10 mostra a micrografia da secção transversal do revestimento reagido de alumina obtido por meio de laser *cladding* com a mistura de pós SiO<sub>2</sub>+CuO+Al pré-depositadas sobre uma liga de alumínio Al-7075. YUE *et al*, (2006) expõem que o SiO<sub>2</sub> foi adicionado a mistura para reduzir a violência da reação exotérmica e as turbulências no líquido fundido que podem quebrar as ligações formadas na interface.

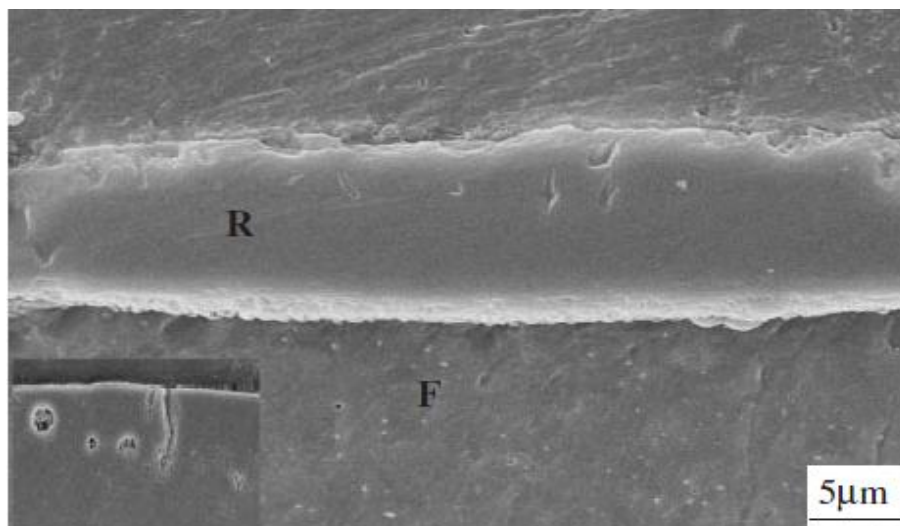
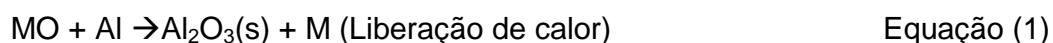


Figura 10 – Micrografia da secção transversal do revestimento cerâmico de alumina produzido pelo processo de laser *cladding*. (R) alumina e (F) zona de fusão (YUE *et al*, (2006).

## 2.5 REAÇÕES DE ALUMINOTERMIA E A SÍNTESE DE ALUMINA POR SQUEEZE CASTING

A aluminotermia trata-se de um processo que envolve uma reação do alumínio com um óxido metálico ou não metálico, dando como resultado o metal ou não metal envolvido e óxido de alumínio, com liberação de calor conforme mostra a Equação 1 (BRESLIN *et al*, 1995).



Em 1893, o químico alemão Hans Goldschmidt descobriu que a reação exotérmica entre o pó de alumínio e um óxido metálico pode ser iniciada por uma fonte externa de calor. Por ser altamente exotérmica, esta reação pode ser auto sustentada, podendo estar envolvido pressão ou não no sistema. A reação aluminotérmica as vezes é designada Termite.

Atualmente compósitos de alumina são produzidos por aluminotermia através do processo de infiltração *squeeze casting*. Este método consiste basicamente na infiltração de alumínio fundido em uma pré-forma de sílica porosa, conforme Figura 11. Pressão e temperatura do alumínio fundido são parâmetros de controle para obtenção de compósitos com adequada qualidade estrutural e resistência mecânica.

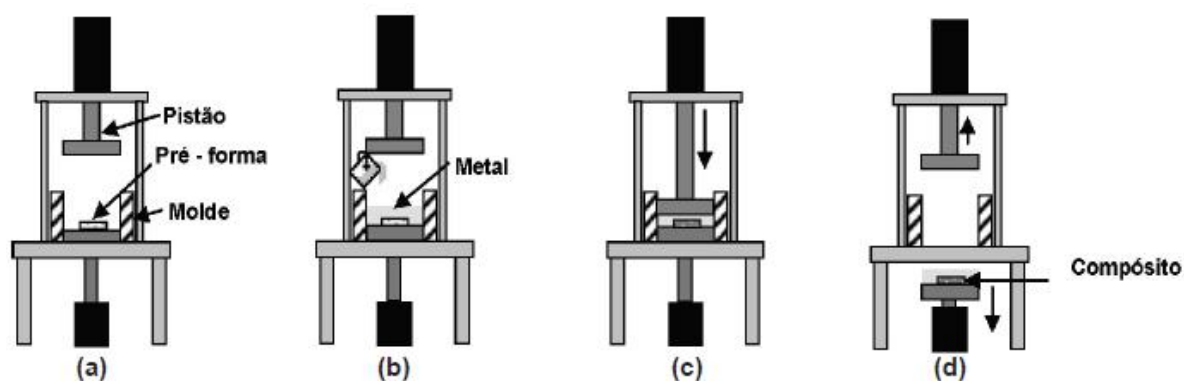


Figura 11 – Representação esquemática do processo *squeeze casting* na formação do compósito [http://www.scielo.br/img/revistas/ce/v55n335].

Durante o processo de infiltração, através de uma reação de deslocamento acontece a seguinte reação:



O produto da reação acima é a formação de um compósito denominado de C4 (*Co-continuos ceramic metal composite*), com aproximadamente 70% em volume de alumina e 30% de alumínio com silício dissolvido (CESCHINI *et al*, 1998). Uma microestrutura típica formada de C4 através da reação da Equação 2, obtido pelo processo de infiltração *squeeze casting* é apresentada na Figura 12.

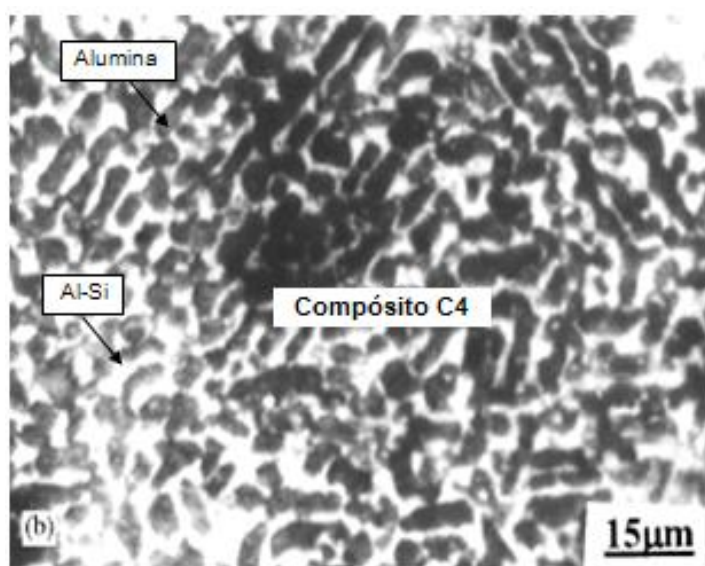


Figura 12 – Microestrutura do compósito C4 examinada por microscopia ótica (BANERJEE *et al*, 2001).

Esta microestrutura apresenta a alumina (região escura) e os canais de penetração composto de alumínio com o silício dissolvido (região clara). A orientação da matriz se forma conforme sentido da injeção do alumínio. A espessura dos canais de penetração pode atingir aproximadamente 1,5  $\mu\text{m}$  e da alumina em torno de 2,5  $\mu\text{m}$  dependendo das condições de processamento (temperatura e tempo).

A formação de um compósito C4 ocorre inicialmente pelo molhamento do alumínio fundido na pré-forma de sílica. Em seguida inicia o processo de reação na interface formando a alumina. Como consequência da reação, o silício se mistura ao alumínio líquido dentro dos intercanais do compósito, e posteriormente para o banho de alumínio fundido. Tempo e temperatura são fatores que controlam a quantidade de silício no compósito e no banho e conseqüentemente na espessura da alumina. Continuando a transformação, na etapa de resfriamento, devido a saturação pode haver a formação de precipitados de silício no alumínio do banho.

BRESLIN *et al*, (1995), mostrou que no primeiro contato do alumínio fundido com a sílica, existe a formação de uma fina camada de alumina sob a superfície do corpo poroso, como na Figura 13-a. Esta transformação é acompanhada de uma variação volumétrica de contração de 35% do  $\text{SiO}_2$  ( $2,2\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $3,9\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). Após a alumina alcançar uma espessura crítica (algumas micras), trincas se formam na camada, como mostra a Figura 13-b. Tais trincas permitem que o alumínio continue a penetração e formação de mais alumina, Figura 13-c. Este modelo é alinhado com os resultados encontrados nos estudos cinéticos de crescimento da camada transformada.



Figura 13 – Mecanismo de reação e crescimento do compósito C4 (BRESLIN *et al*, 1995).

A temperatura de processamento para formação do C4 é muito importante, se a reação para a formação de alumina ocorrer a temperatura acima de 1000°C, o material resultante apresentará boas propriedades, conforme mostra a Tabela 2, onde a fase predominante é a alumina-alfa. Entretanto, se o processamento ocorrer em temperaturas abaixo de 1000°C, a evolução da microestrutura envolve a formação da fase de transição alumina-teta, cujas propriedades mecânicas são inferiores a aquelas da alumina-alfa (BRESLIN *et al*, 1995).

Tabela 2 - Propriedades físicas e mecânicas da alumina e do compósito C4 (LIU *et al*, 1996 e CHOU *et al*, 2009).

PROPRIEDADE	-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C4 <sup>1</sup>
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	3,9	3,4
Expansão térmica (x10 °C <sup>-1</sup> )	8	10
Módulo Young (GPa)	380	215
Condutividade térmica (W K <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> )	30	80
Microdureza (HV)	2000	620

A cinética da reação de redução da sílica pelo alumínio pode ser considerada praticamente linear de tal forma que  $X=k.t$ , onde X representa a espessura da camada reagida e t o tempo de reação. LIU *et al*, (1996), calculou a constante k para sílica/alumínio processados a 1100°C como sendo de 1,6 mm/h. Com base neste valor pode-se prever o tempo necessário para completa redução da sílica. A Figura 14 mostra a relação entre espessura da alumina e tempo de reação para as condições estudadas.

---

<sup>1</sup> Dados do material C4 são referentes a uma composição com 30% de Al e 70% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

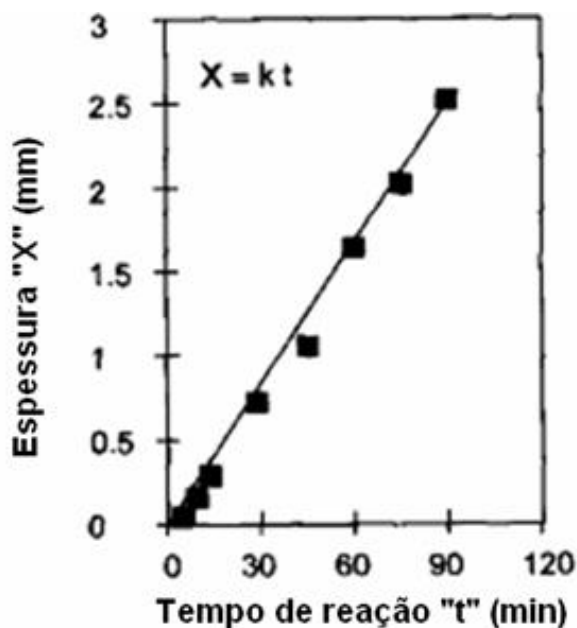


Figura 14 - Dependência do crescimento da espessura da camada de alumina com o tempo de reação a temperatura constante de 1000°C (LIU *et al*, 1996).

A espessura da camada transformada varia linearmente em função do tempo para cada temperatura. Como mostra a Figura 15, a espessura cresce aproximadamente 3 vezes aumentando a temperatura de processamento para 1000°C para 1300°C, para um mesmo tempo (100 min).

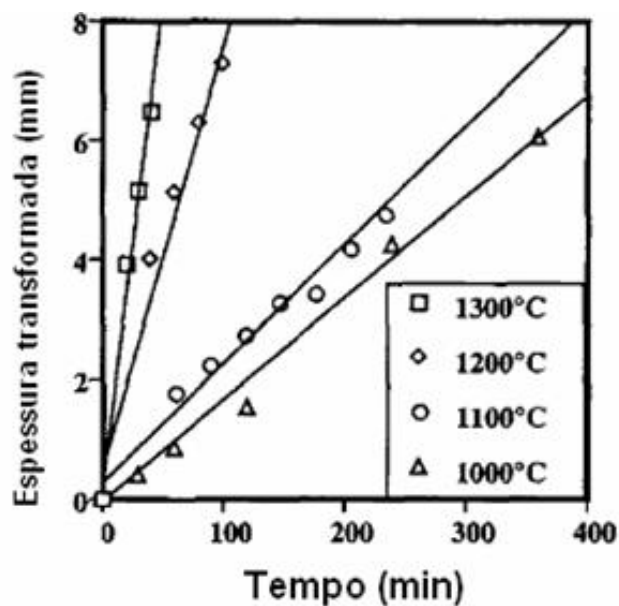


Figura 15 – Variação na taxa de crescimento da camada de alumina com o tempo para diferentes temperaturas (BRESLIN *et al*, 1995).

## 2.6 MÉTODO DE SOLDAGEM POR PTA

O processo PTA pode ser considerado uma evolução do processo TIG (*tungsten inert gas*), onde a elevada concentração de energia do processo é obtida através da utilização de um orifício constritor, que restringe o diâmetro da coluna de um arco elétrico estabelecido entre um eletrodo de tungstênio e a peça, em uma atmosfera de gás inerte, geralmente argônio (SANTOS *et al*, 1997). A principal característica do método de soldagem por PTA é a utilização dos consumíveis na forma de pó, permitindo que as propriedades dos depósitos possam ser manufaturadas para várias aplicações, isto porque diferentes tipos de pós podem ser misturados (DEUIS *et al*, 1998).

Diferentemente do processo de aspersão térmica e EB-PVD na qual a ligação do revestimento com o substrato é acontece por um misto de ligações mecânicas, metalúrgicas e químicas fracas (Van der Walls). A ligação entre o depósito e material base por PTA é uma ligação puramente metalúrgica a qual confere uma aderência muito superior aos processos acima citados, semelhante a ligação desenvolvida pelo processo de laser *cladding*. Outras características do processo por PTA são as altas taxas de deposição e maior espessura do cordão depositado (Tabela 3). Soma-se a isto a vantagem da superfície a ser depositada não precisar de tratamento prévio, pois a região sobre o qual é feito o depósito é fundida pelo arco de plasma. Porém, apresenta uma zona termicamente afetada maior e, conseqüentemente uma maior diluição em relação ao APS, EB-PVD e Laser. Na Tabela 3 são apresentados um resumo das diferenças entre estes processos comparados com o PTA.

Tabela 3 - Comparativo entre os processos de deposição (OBERLANDER *et al*, 1995).

Técnica	Espessura do revestimento (mm)	Tratamento da superfície do substrato	Taxa de resfriamento $10^3$ K/s	Espessura da ZTA (mm)	Taxa de alimentação (g/min)
APS	<0,5	Sim	-	0,0-0,2	8,0-13,0
EB-PVD	< 0,05	Sim	-	0	-
Laser	0,5-1,0	Não	1-1000	0,4-2,0	6,0-30,0
<b>PTA</b>	<b>2,0-5,0</b>	<b>Não</b>	<b>0,4-8,0</b>	<b>2,0-4,0</b>	<b>Até 45,0</b>

Basicamente o processo de soldagem por PTA consiste na passagem dos pós por uma tocha de plasma onde sofrem a fusão e em seguida chegam até uma poça de metal fundido, formando assim um depósito. A Figura 16 mostra uma representação esquemática da tocha do arco de plasma do PTA e formação do revestimento.

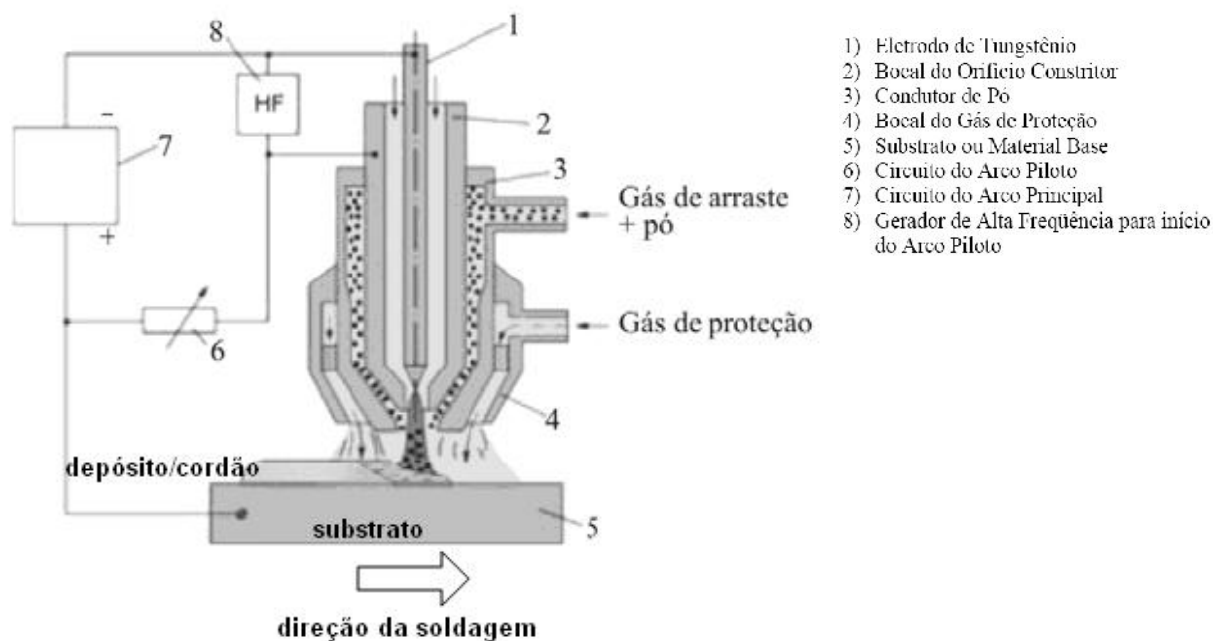


Figura 16 – Desenho esquemático de uma tocha do PTA (adaptado de TAKANO *et al*, 2008).

O processo consiste inicialmente em provocar numa coluna de gás com o auxílio de um arco elétrico, o aumento da temperatura, o suficiente para que os impactos entre as moléculas de gás provoquem entre si certo grau de dissociação e ionização. O gás ionizado é forçado passar por um orifício de parede fria e esta repentina mudança induz a um gradiente térmico entre o centro da coluna de gás e a periferia, fazendo com que a densidade no centro da coluna diminua, favorecendo os elétrons a adquirirem energia suficiente para provocar ionização de outros átomos, formando assim o plasma (TAKANO *et al*, 2008).

Conforme a localização da entrada do material no arco de plasma, maior ou menor será a temperatura recebida. Para um ângulo de convergência de 30°, a entrada do material no arco plasma é bem próxima da face externa do bocal, enquanto para um ângulo de convergência de 60° a entrada pode ser diretamente

na poça de fusão, para uma distância tocha-peça de ~10 mm. O ângulo de alimentação determina a temperatura e tempos de permanência no arco das partículas de material (BOND, 2008). Na Figura 17 é apresentada a distribuição de temperatura com a alimentação do pó no arco de plasma, e usando como gás de plasma o Argônio.

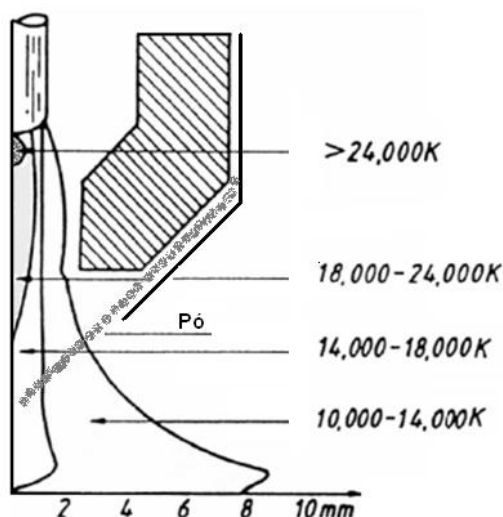


Figura 17 – Representação da distribuição de temperatura no arco de plasma com alimentação do pó no arco, posições aproximadas (adaptado de KERANEN, 2003).

A diluição é um dos principais parâmetros que devem ser controlados e ajustados durante a soldagem. Baixa diluição é importante para evitar o consumo excessivo de materiais com alto preço e também evitar perda nas propriedades mecânicas finais como pelo maior tamanho de grão na zona termicamente afetada ou diluição do material de revestimento na poça de fusão reduzindo valores da dureza.

Há um grande número de variáveis do processo que afeta a diluição dos depósitos por PTA. Num total de 37 variáveis identificadas, 18 variáveis foram caracterizadas como secundárias e 19 variáveis como significativas, sendo que as variáveis significativas podem influenciar a qualidade final dos depósitos (KERÄNEN, 2003). Isto permite uma vasta seleção de parâmetros para encontrar os melhores resultados.

TAKANO *et al*, (2008), fizeram experimentos testando algumas das variáveis do equipamento e identificaram que o parâmetro que afetou mais significativamente a diluição dos revestimentos foi a intensidade de corrente,

conforme já havia sido reportado na literatura. Quanto maior a intensidade de corrente de processamento, maior a molhabilidade, maior o nível de diluição e conseqüentemente menor a dureza dos revestimentos. Duas outras variáveis consideradas significativas neste estudo foram a velocidade de deposição e a distância da tocha-peça. Velocidade mais baixa e distancia do bocal ao substrato mais próximo aumentaram a diluição nos revestimentos. Enquanto as variações relacionadas com o gás de plasma, arraste e de proteção mostraram ter pouca influencia na diluição.

Atualmente, não há na literatura relato de aplicações de revestimentos cerâmicos sobre metais por PTA, diferente dos vários trabalhos encontrados para os processos por aspersão térmica, EB-PVD e laser *cladding*. Tentativas de melhorar a resistência contra desgaste foram realizadas através da adição de carbeto cerâmicos, mas os resultados não foram satisfatórios devido a segregação do material cerâmico no revestimento. DEUIS *et al*, (1995) *apud* TSUBOUCHI *et al*, (1997), comentam que foi conseguido um máximo de 40% em volume de carbeto cerâmicos dentro do MMC (Matriz metal cerâmica), acima disto houve perda na molhabilidade e comprometimento estrutural e de adesão do revestimento.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste Capítulo são descritos os materiais utilizados e os procedimentos experimentais adotados durante a realização da pesquisa.

#### 3.1 MATERIAIS

As matérias-primas (quartzo e alumínio) empregadas no desenvolvimento desta pesquisa foram adquiridas de fornecedores nacionais na forma de pó (com granulometria do material fora do especificado para processamento por PTA) e acompanhadas dos laudos das análises químicas. O material de substrato usado foi o aço carbono AISI 1020 comercial no formato de barra laminada. A composição química dos materiais é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição química das matérias-primas e substrato utilizados na pesquisa (% massa).

<b>MATERIAL</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>IMPUREZA</b>
Quartzo	99,0	X	X	X	X	<1,0
Alumínio	X	bal.	0,05	X	0,05	0,01
Aço	X	X	bal.	0,20	0,12	<1,08

#### 3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental adotado para esta pesquisa foi realizado seguindo as etapas:

- (i) preparação do pós para deposição e do substrato para revestir,
- (ii) mistura dos pós de deposição,
- (iii) secagem das misturas,
- (iv) deposição das misturas por PTA,
- (v) preparação das amostras,
- (vi) caracterização e,
- (vii) avaliação preliminar do desempenho dos revestimentos.

O fluxograma da metodologia aplicada e discussões abordadas neste estudo e são apresentadas na Figura 18.

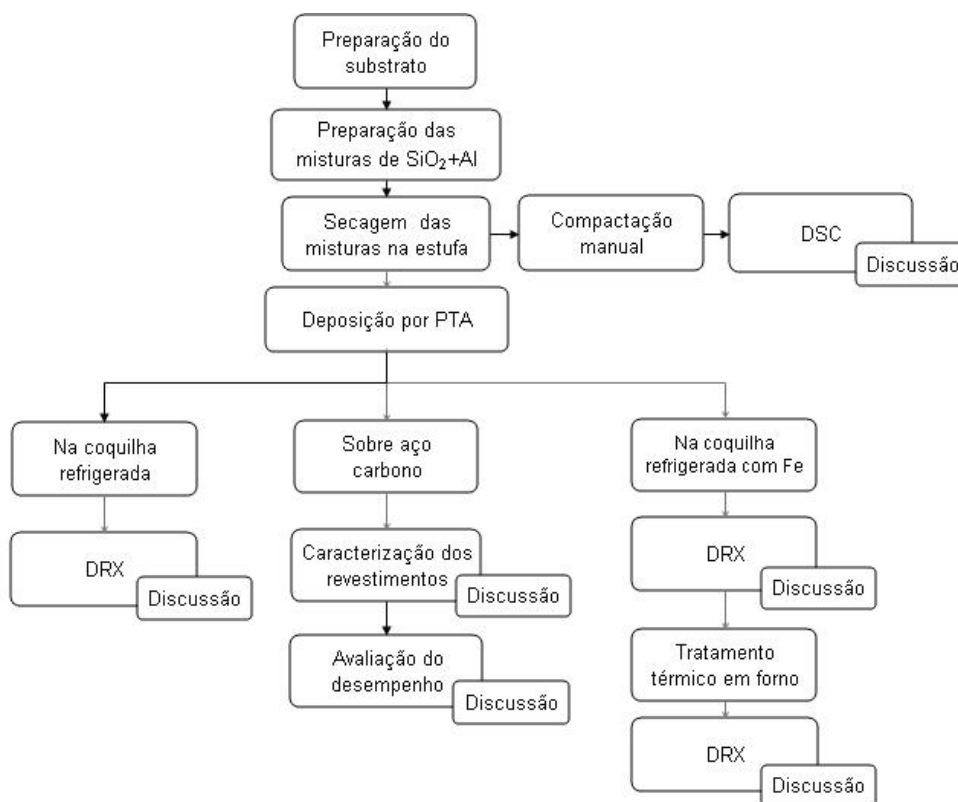


Figura 18 – Fluxograma da metodologia aplicada no desenvolvimento da pesquisa.

### 3.2.1 Preparação dos pós e do substrato

Os pós individualmente foram peneirados em mesa vibratória para obter uma granulometria na faixa entre 90 – 180  $\mu\text{m}$ , mais adequada para garantir a escoabilidade durante a deposição, conforme recomendações para o PTA. As placas de aço carbono 1020 usadas para substrato de deposição foram cortadas com dimensões 100x100x25 mm. O aço carbono AISI 1020 foi escolhido pelo baixo custo e a composição química ser basicamente simples composta por ferro. Previamente a deposição, as superfícies dos substratos foram lixadas para a remoção de resíduos e oxidações originados nos processos de laminação, armazenagem e transporte.

### 3.2.2 Preparação das misturas dos pós

Duas misturas para deposição foram preparadas com proporções em peso de 62,5%  $\text{SiO}_2$  + 37,5% Al (estequiométrica) e outra 40%  $\text{SiO}_2$  + 60% Al

(excesso de alumínio) e denominadas de “EST” e “EXC”, Tabela 5. Os pós foram pesados conforme proporção das misturas e colocadas em um misturador tipo “Y” onde permaneceram durante 2 horas para homogeneização com rotação de 80 rpm. Encerrado a etapa de mistura e homogeneização, as duas composições foram mantidos em estufa a aproximadamente 110°C até o momento de deposição (em torno de 24 horas) para remoção da umidade dos pós.

Tabela 5 – Proporção das misturas dos pós de SiO<sub>2</sub> e Al.

<b>MISTURA</b>	<b>SiO<sub>2</sub> (% peso)</b>	<b>Al (% peso)</b>
Estequiométrica – EST	62,5	37,5
Excesso de alumínio – EXC	40,0	60,0

### 3.2.3 Deposição dos pós por PTA

O equipamento usado para deposição foi um PTA – Plasma arco transferido da fabricante Delloro Stellite, modelo STARWELD 300M instalado no laboratório de Engenharia de Superfície do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPR, Figura 19.



Figura 19 – Equipamento de revestimento por PTA – LaMaTS – UFPR.

A tocha usada no equipamento é a modelo 600, fabricada pela Delloro Stellite com refrigeração por água e com uma ampla faixa de intensidade de corrente trabalho, podendo variar entre 40 a 300 A. O eletrodo usado foi de tungstênio com 3/16 polegadas e bocal de cobre, o gás para alimentação, proteção e arraste foi argônio de alta pureza (> 99,99%). Os controles de parâmetros de processamento foram realizados sobre as variáveis mostradas na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros de processamento utilizados nas deposições.

PARAMETRO	VALOR
Gás de proteção (l.min <sup>-1</sup> )	15
Gás de arraste (l.min <sup>-1</sup> )	2
Gás de plasma (l.min <sup>-1</sup> )	0,8
Distância tocha-peça (mm)	10
Intensidade de corrente (A)	120 e 180
Velocidade de deposição (mm.min <sup>-1</sup> )	50-100
Taxa de alimentação (adimensional)	150-400

Para melhor investigar reações de síntese no resfriamento, um segundo procedimento foi adotado. Este procedimento consistiu na deposição por PTA da misturas EXC em coquilha de Cu refrigerada, Figura 20.

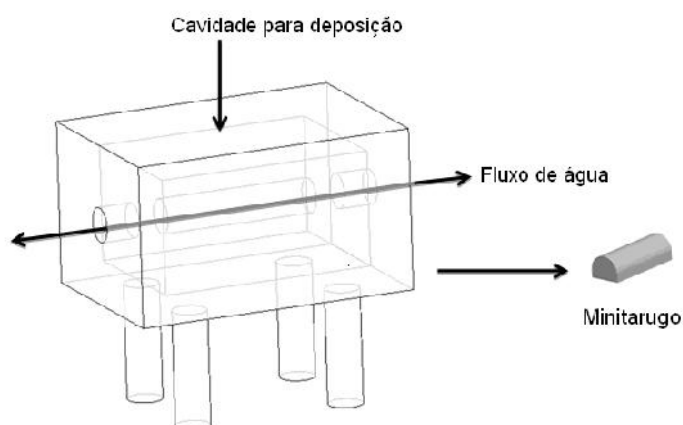


Figura 20 - Representação do sistema de deposição em molde de cobre refrigerado a água.

### 3.2.4 Preparação das amostras para os ensaios

Após o processamento por PTA, os cordões foram limpos utilizando uma escova de aço e em seguida cortados conforme esquema apresentado na Figura 21. De cada cordão foi retirada uma amostra para o DRX, MEV e dureza. Para os testes de corrosão e ciclagem térmica foram retiradas duas amostras do cordão (EXC)50\_350 com corrente de 180 A.

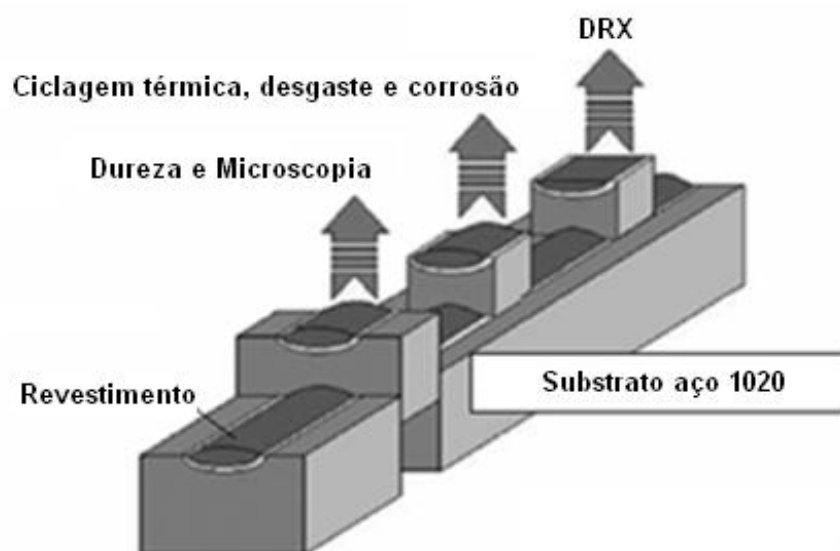


Figura 21 - Representação esquemática da metodologia de corte dos revestimentos para retirada das amostras.

Para executar o corte transversal, foi usado uma cortadora de alta velocidade e precisão do modelo ISOMET 4000 da empresa BUEHLER e disco de diamante de espessura de 0,6 mm. Os parâmetros de corte programados no equipamento foram para velocidade de avanço de 2 mm/min e rotação de 3000 RPM. As amostras com interfaces mais frágeis foram embutidas para evitar que o revestimento se soltasse do substrato.

Para a análise da microestrutura e ensaio de dureza, as amostras foram embutidas em resina de baquelite. Em seguida tiveram suas superfícies lixadas seqüencialmente com lixas grana 400, 600 e 1200. O polimento das amostras foi realizado com alumina de granulometria média de 1  $\mu\text{m}$ , 0,5  $\mu\text{m}$  e 0,03  $\mu\text{m}$ , nesta ordem. A realização de ataque químico com solução de 25 ml  $\text{HNO}_3$  + 75 ml  $\text{HCl}$ , foi necessário para revelar a microestrutura da camada intermediária e solução a 2% de

Nital para revelar a interface substrato / zona de fusão. Não foi realizado ataque químico para revelar as fases cerâmicas presentes.

Para o ensaio de difração de raios X, dois procedimentos foram adotados: para o revestimento foi realizado um polimento da superfície para obter uma superfície plana e para análise dos mini-tarugos depositados em coquilha foi realizado desagregação e moagem, seguindo o procedimento padrão do LAMIR (Laboratório de Análises de Minerais e Rochas do Departamento de Geologia, da Universidade Federal do Paraná). A moagem foi realizada em moinho de alta rotação com corpo moedor de carbeto de silício até granulação em malha 325.

### 3.2.5 Características geométricas de soldagem dos revestimentos

Os revestimentos, depois de processados, passaram por uma inspeção visual, com objetivo de verificar trincas, poros ou deplacagem do cordão cerâmico.

As características geométricas dos revestimentos (altura do reforço, penetração e largura) e a diluição, foram medidas através do “software Image ProPlus”, em microscópio óptico marca Olympus, modelo BX51, conforme esquema apresentado na Figura 22-a. As medidas da penetração e altura do reforço do revestimento foram tomadas usando como referência a superfície do substrato.

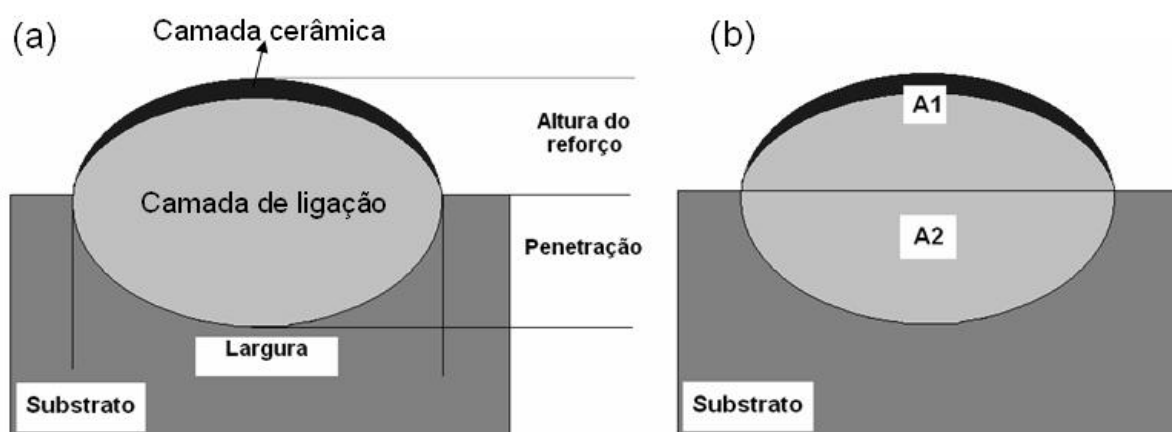


Figura 22 – Ilustração das regiões medidas nos revestimentos.

A porcentagem da diluição dos cordões foi calculado através da Fórmula  $D=A2/(A1+A2)$ , onde D é a diluição em porcentagem, A1 é a área do cordão de solda e A2 área do metal de penetração, conforme a Figura 22-b.

A secção transversal dos cordões foi analisada por microscopia ótica em um sistema de captura digital de imagens, para avaliar o desenvolvimento da microestrutura dos cordões e correlacionar com as condições de teste. No MEV (microscópio eletrônico de varredura) foram obtidas imagens utilizando elétrons secundários e mapeamento dos elementos da microestrutura por EDS (*energy dispersive spectrometry*) com o objetivo de se determinar os elementos presentes em cada fase.

### 3.2.6 Identificação das fases cristalinas

As fases cristalinas que compõem o revestimento, escória e mini-tarugos foram determinadas por difração de raios X (equipamento Shimadzu XRD 7000) com radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) e velocidade de varredura de  $1^\circ/\text{min}$ .

### 3.2.7 Identificação das fases por Espectroscopia Raman

A espectroscopia de luminescência Raman foi realizada em um equipamento WITEC<sup>®</sup> do Centro de Microscopia eletrônica da Universidade Federal do Paraná – UFPR. As medidas foram feitas a temperatura ambiente com tempo de medida da espectroscopia Raman para cada amostra de aproximadamente 20 segundos, varredura de 0 até  $2400 \text{ cm}^{-1}$  e utilizando laser com comprimento de onda de 532 nm.

### 3.2.8 Determinação da dureza

As medidas de microdureza foram realizadas com carga de 300 gf na escala Vickers de dureza. O equipamento empregado foi o microdurômetro instrumentado CSM Instruments. O início do teste de dureza consistiu na calibração da altura e da distância correspondente entre o indentador e a peça. Realizada esta etapa, escolheu-se um ponto de referência na amostra para o início das indentações, no caso deste estudo, a camada cerâmica. Foram realizadas 10 indentações, tomando como ponto de partida o revestimento cerâmico. A partir deste ponto, novas indentações foram realizadas em direção a camada de ligação, espaçadas a  $300 \mu\text{m}$  uma da outra e dispostas em 3 colunas, tal como mostra a Figura 23. A microdureza reportada de cada região consistiu na média das microdurezas obtidas dentro da região.

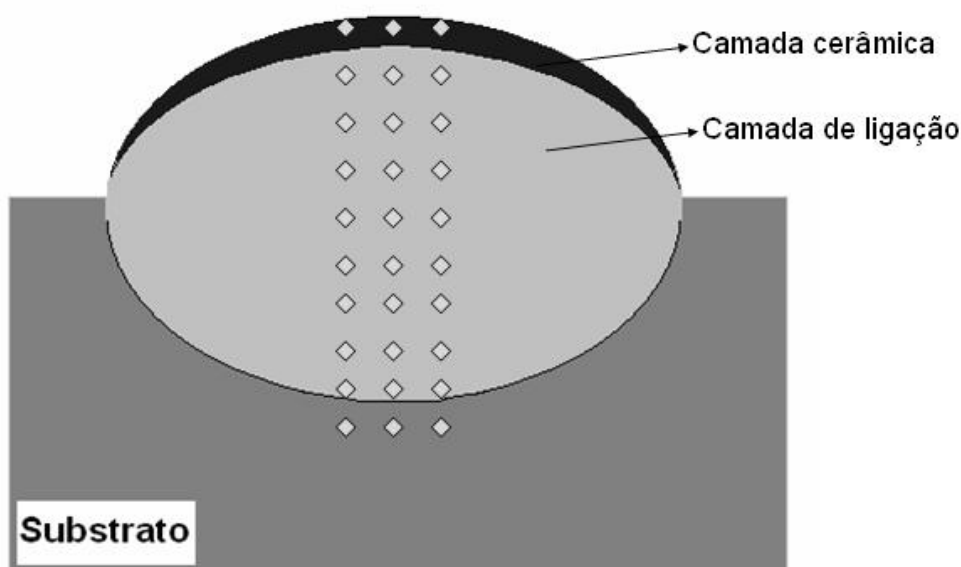


Figura 23 - Esquema das posições das indentações do ensaio de microdureza.

### 3.2.9 Estudo da síntese da alumina e aluminetos no aquecimento

O estudo da síntese da alumina a partir das misturas de quartzo e alumínio e o efeito do ferro foram realizados por análise térmica num equipamento (TG/DTA) modelo STA 409 C. A análise consistiu no aquecimento da amostra da temperatura ambiente a 1400°C sob taxa de aquecimento de 20 °C/min em atmosfera de nitrogênio.

### 3.2.10 Tratamento térmico do material da coquilha

Este procedimento foi realizado com objetivo de verificar a sobra de sílica não reagida devido a competição com o ferro pelo alumínio no resfriamento da mistura fundida. Desta maneira, as misturas depositadas em coquilha foram tratadas termicamente e em seqüência avaliado as fases resultantes por DRX. Para isto, os pós das misturas EXC e EXC+15%Fe foram desagregados e moídos e em seqüência colocados em cadinho de Pt e mantido para tratamento térmico em Forno Jung aquecido por resistência de carbetto de silício (SiC). O aquecimento foi realizado de 25°C até 1000°C em 45 minutos e mantido durante 15 minutos no patamar em 1000°C, seguido de resfriamento segundo taxa natural do forno. Terminado o tratamento térmico, as misturas foram preparadas para análise por DRX.

### 3.3 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO REVESTIMENTO

Testes para avaliação preliminar de desempenho dos revestimentos foram realizados, com o objetivo de verificar o comportamento em diferentes situações de aplicação. Os ensaios realizados foram de ciclagem térmica, deslizamento abrasivo e resistência a corrosão.

#### 3.3.1 Ciclagem térmica

O teste de ciclagem térmica foi realizado num forno da marca INTI, modelo FT-1200, Figura 24. Um primeiro lote de 3 amostras foi submetido a 20 ciclos e temperatura máxima de 800°C, e um segundo lote, outras 3 amostras, a 20 ciclos e temperatura máxima de 1100°C, empregando-se para ambos os testes uma taxa de aquecimento de 20°C/min. O tempo de permanência em cada temperatura máxima foi de 20 min., decorrido este tempo, as amostras permaneceram por 5 min. fora do forno resfriando e em seqüência retornando. Cada ciclo compreende a entrada do material no forno, permanência a temperatura máxima e saída do forno para resfriamento a temperatura ambiente.



Figura 24 - Forno tubular e o sistema de deslocamento acoplado para teste de ciclagem térmica.

#### 3.3.2 Desgaste por deslizamento

Corpos de prova de dimensões 5x5mm foram confeccionados para o ensaio de desgaste. O teste foi realizado num equipamento no qual o corpo de prova é fixado por um mandril que desliza perpendicularmente contra um disco giratório, acionado eletricamente, que contém uma lixa de carbeto de silício (SiC), grana 320. O equipamento permite o controle da velocidade tangencial dos pinos através do controle da rotação do motor, o qual tem faixa de trabalho de 30 a 1100 RPM's,

sendo esses valores determinados através de um inversor de frequência acoplado. O ensaio foi realizado em um equipamento desenvolvido no Laboratório de Engenharia de Superfícies do DEMEC/UFPR em conformidade com a norma ASTM G99, (2005). O equipamento permite o controle da velocidade tangencial dos pinos através do controle da rotação do motor, o qual tem faixa de trabalho de 30 a 1100 RPM's, sendo esses valores determinados através de um inversor de frequência a ele acoplado, Figura 25.



Figura 25 - Equipamento para teste de desgaste por deslizamento de pino sobre disco.

Para a avaliação da resistência ao desgaste abrasivo do revestimento, utilizou-se a medida da perda de massa ocorrida após o ensaio. A massa de cada corpo de prova foi medida antes e após o teste em uma balança eletrônica com 0,1 mg de precisão, fabricante GEHAKA modelo AG200. Este procedimento foi repetido para cada etapa de 500 m até um total de 4500 m. A carga aplicada foi de 5 N e a velocidade tangencial de 2 m/s. A cada 500m, a massa foi medida mudando-se a seguir a posição do corpo de prova para que este deslizasse em uma nova pista (lixa não desgastada).

### 3.3.3 Resistência a corrosão.

As amostras de aço carbono AISI 1020, aço AISI 316 e as amostras do substrato de aço carbono AISI 1020 revestidas com camada cerâmica de  $Al_2O_3$  foram submetidas aos ensaios de corrosão, em solução aerada de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 25 ± 0,5<sup>o</sup>C. Os testes de corrosão foram obtidos por um potenciostato/galvanostato da Autolab, modelo PGSTAT30, conectado a um microcomputador.

Os ensaios foram realizados em uma célula eletroquímica de três eletrodos, com uma camisa de água para refrigeração e/ou aquecimento, acoplada a um termostato Brookfield, modelo TC-501, que manteve a temperatura constante de 25<sup>o</sup>C durante os ensaios.

O eletrodo de referência foi o calomelano saturado, introduzido na célula através de um capilar de Luggin que permite uma máxima aproximação do eletrodo referência ao eletrodo de trabalho; e um eletrodo auxiliar de platina com área geométrica de 3,15 cm<sup>2</sup>.

O eletrodo de trabalho utilizado como substrato foi embutido em resina epóxi, polido com lixa grana 600. Os eletrodos revestidos, também foram embutidos com resina epóxi, até a parte superior da amostra, expondo suas superfícies tratadas que não sofreram qualquer processo de polimento.

Para os ensaios de corrosão, os eletrodos de aço carbono AISI 1020 e aço AISI 316 foram polidos, lavados com água destilada, seco em papel absorvente e introduzidos na solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, seguido pela medida do potencial de corrosão em condições de corrente zero (potencial de circuito aberto). Os eletrodos revestidos foram lavados com água destilada, secos e introduzidos na solução ácida e submetido às mesmas condições experimentais que as amostras não revestidas.

Os testes de corrosão foram realizados segundo as normas recomendada pela ASTM G-59, (2009), onde os potenciais de corrosão foram medidos em função do tempo, a corrente zero, durante 55 minutos ou 3300 segundos. O teste de micropolarização aplicou uma perturbação de +/- 10 mV em torno do E<sub>corr</sub>, seguido pela macropolarização de +/- 150 mV com velocidade de varredura de potenciais de 1 mV. s<sup>-1</sup>.

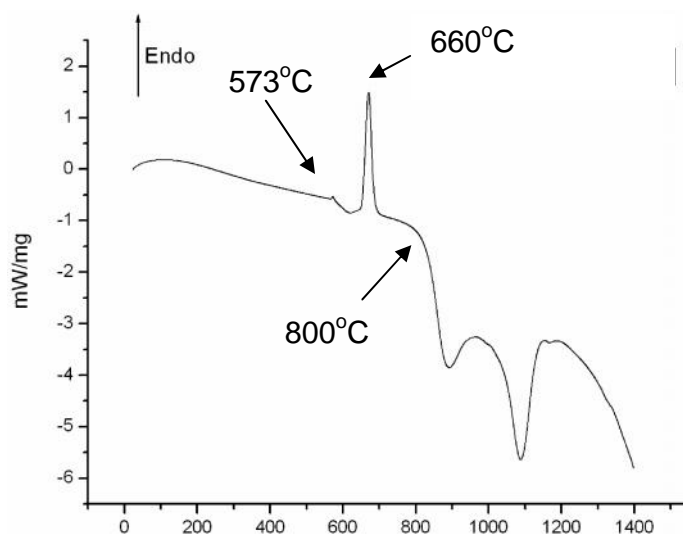
As três etapas dos testes de corrosão permitiram obter, respectivamente, os parâmetros eletroquímicos: potencial de corrosão (E<sub>corr</sub>), resistência de polarização (Rp) e as constantes de Tafel anódica ( a) e catódica ( c), que foram utilizados na determinação das taxas de corrosão segundo a equação de STERN *et al*,(1957).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo está organizado em blocos de discussão, iniciando-se com a avaliação da síntese da alumina e camada intermediária, estudo e proposta do mecanismo de formação dos revestimentos e apresentação dos resultados preliminares da avaliação de desempenho dos revestimentos em testes de ciclagem térmica, desgaste por deslizamento abrasivo e resistência a corrosão.

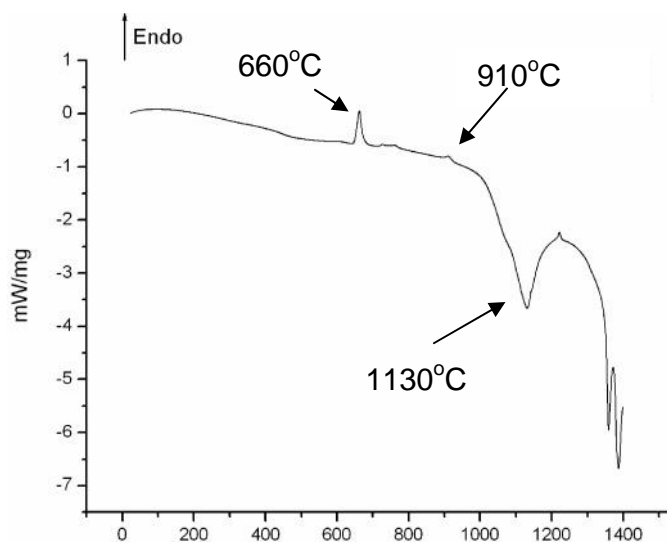
### 4.1 SÍNTESE DA ALUMINA E DOS ALUMINETOS

As reações possíveis de ocorrer na formação dos revestimentos foram inicialmente avaliadas por análise térmica, DSC. Na Figura 26 é apresentada às curvas DSC dos sistemas 40% SiO<sub>2</sub> – 60% Al, 80% Fe – 20% Al e 33% SiO<sub>2</sub> – 50% Al – 17% Fe (% em massa), obtidos com taxa de aquecimento de 20°C/min até a temperatura de 1400°C, em atmosfera de nitrogênio. Ao lado de cada curva é apresentada uma tabela relacionando a temperatura com a transformação ou reação que ocorreu.



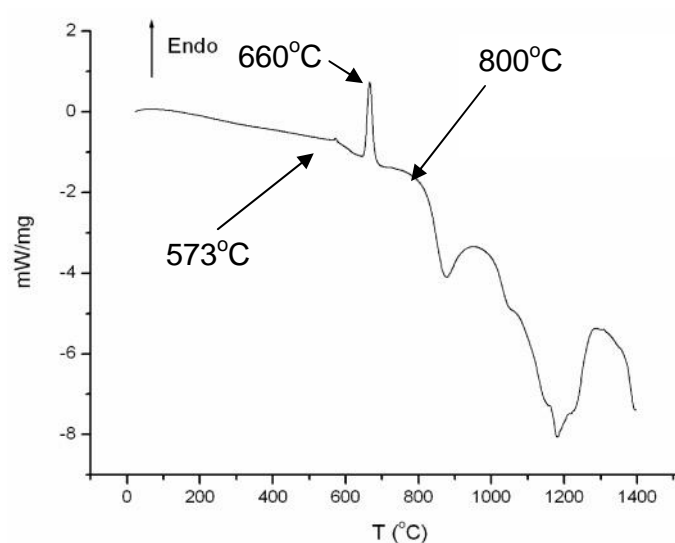
**a) 40% SiO<sub>2</sub> + 60% Al**

- 573°C Transformação do quartzo → .
- 660°C Fusão do alumínio.
- 800°C Início da reação de aluminotermia.



**b) 80% Fe + 20% Al**

- 660°C Fusão do alumínio.
- 910°C Alotropia Fe- → Fe- .
- 1130°C Formação de aluminetos.



**c) 33% SiO<sub>2</sub> + 50% Al + 17% Fe**

- 573°C Alotropia quartzo → .
- 660°C Fusão do alumínio.
- 800°C Início da reação de aluminotermia.

Figura 26 - Curvas DSC das misturas (a) SiO<sub>2</sub>+Al, (b) Fe+Al e (c) SiO<sub>2</sub>+Al+Fe. Temperaturas de reação e transformação com valores aproximados. Picos para cima correspondem a reações endotérmicas e para baixo as reações exotérmicas.

Na mistura 40% SiO<sub>2</sub>+ 60% Al foram identificados dois picos endotérmicos referentes a transformação alotrópica do quartzo (quartzo alfa para quartzo beta) e da fusão do alumínio, 573°C e 660°C respectivamente. À medida que continua o aquecimento e se aproxima de 800°C tem início um pico exotérmico devido a reação entre o SiO<sub>2</sub> no estado sólido e o Al no estado líquido, reação conhecida como aluminotermia. Resultado similar foi encontrado por OSSO *et al*, (1995), na síntese de alumina-alfa com mistura de pós de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al, onde foi verificado que a reação de aluminotermia inicia-se a 800°C e se completa a 1200°C para o sistema analisado.

A análise por DSC também mostra a reatividade do sistema Fe/Al, identificando-se um pico exotérmico a 1130°C correspondente a formação de alumineto de ferro e dos picos endotérmicos da fusão do alumínio a 660°C e alotropia do ferro (fase alfa para gama) a aproximadamente 910°C.

A adição de Fe a mistura de SiO<sub>2</sub>+ Al confirma que é possível que as reações de formação da alumina e de aluminetos ocorram no mesmo sistema, mostrando que no aquecimento a formação da alumina inicia em temperaturas mais baixas em relação aos aluminetos, sugerindo a necessidade de existir Al suficiente para garantir a formação dos dois produtos.

Em relação à eventual competição entre a síntese da alumina e dos aluminetos é interessante fazer algumas considerações termodinâmicas, a literatura identifica que a 900°C o calor da reação exotérmica de aluminotermia Al/SiO<sub>2</sub> (considerando SiO<sub>2</sub> sólido), possui um  $H = -297,7 \text{ kJ/mol}$  (ZHOU, 1993) e a síntese dos intermetálicos do sistema binário Fe-Al (Equação 03) possuem calor de reação de: FeAl<sub>3</sub> com  $H = -112 \text{ kJ/mol}$ , FeAl<sub>2</sub> com  $H = -82 \text{ kJ/mol}$ , FeAl com  $H = -51 \text{ kJ/mol}$  e Fe<sub>3</sub>Al com  $H = -18 \text{ kJ/mol}$  (JOSLIN *et al*, 1995), ou seja, em todas as reações de formação há liberação de calor para o ambiente aumentando a temperatura do sistema. Os dados também sugerem que em uma eventual condição de competição, a reação de aluminotermia terá preferência em relação a síntese dos aluminetos.



Equação (3)

## 4.2 AVALIAÇÃO DA REAÇÃO NA SOLIDIFICAÇÃO

Os resultados obtidos pelo DSC mostram que no aquecimento a reação da aluminotermia ocorre primeiro (temperatura mais baixa) em relação a formação dos aluminetos de ferro, sugerindo que quando se tem um gradiente de temperatura como o encontrado na poça de fusão, o alumínio da mistura possa ser “disputado” para síntese da alumina e dos aluminetos. Assim, é importante considerar uma mistura de pós contendo alumínio em quantidade superior a requerida pela reação estequiometria com a finalidade de formar os intermetálicos para a camada de ligação com o substrato e também garantir que todo o  $\text{SiO}_2$  reaja evitando sua fase livre. Em uma mistura com menor quantidade de alumínio que a proporção estequiométrica poderá haver sobra de  $\text{SiO}_2$  e durante o resfriamento sofrer transformações alotrópicas, Figura 27.

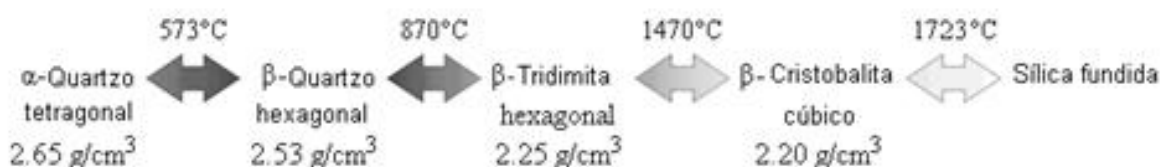


Figura 27 – Fases alotrópicas e variações da densidade da sílica durante o aquecimento e resfriamento em condições normais de pressão (1 atm) ([http://www.quartzpage.de/gen\\_mod.html](http://www.quartzpage.de/gen_mod.html)).

As fases polimórficas da sílica estão presentes em várias formas estáveis e metaestáveis. A forma estável do quartzo na temperatura ambiente é o  $\alpha$  - quartzo. Os cristais de  $\alpha$  - quartzo quando aquecidos a  $573^\circ\text{C}$  irão mudar rapidamente para  $\beta$  - quartzo e, sob resfriamento irá reverter para a forma  $\alpha$  - quartzo. A fase estável  $\beta$  - quartzo quando aquecida a  $870^\circ\text{C}$  pode mudar para  $\beta$  - tridimita, porém a inversão é lenta e a fase  $\beta$  - quartzo pode existir numa fase metaestável em altas temperaturas e que mudará para uma fase metaestável  $\beta$  - cristobalita, ou acima de  $1723^\circ\text{C}$  fundir apresentando-se na forma de sílica líquida.

Entretanto, a sílica líquida, se submetida a um resfriamento rápido, pode permanecer como sílica vítrea a temperatura ambiente, conforme mostra a Figura 28.



Figura 28 – Transformação da sílica fundida para vítrea em resfriamento rápido ([http://www.quartzpage.de/gen\\_mod.html](http://www.quartzpage.de/gen_mod.html)).

Todas estas transformações alotrópicas são acompanhadas por variações volumétricas, Figura 29, que se não controladas podem comprometer a integridade da camada cerâmica pela formação de trincas, conhecidas como “trincas de transformação do quartzo”, BOSHI, (2005).

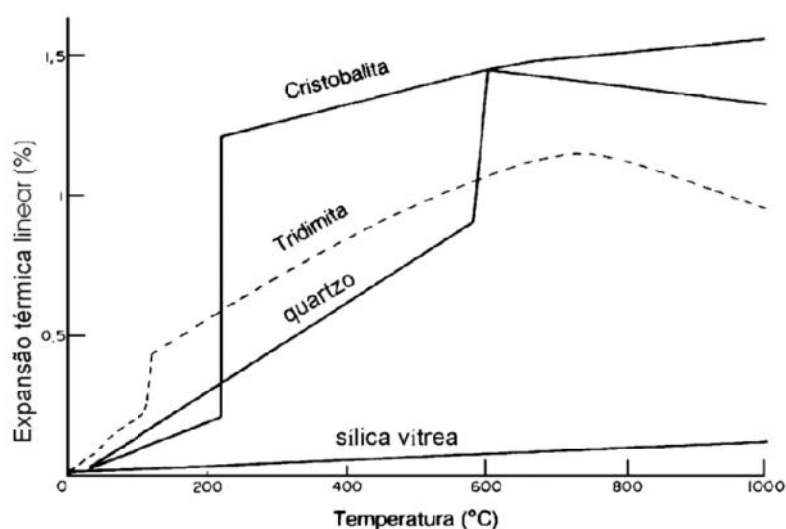


Figura 29 - Expansão térmica x temperatura das formas cristalinas da sílica. Observa-se a grande contração linear do quartzo abaixo de 573°C, conhecido por inversão do quartzo (BRITO, 2005).

Para avaliar a reatividade entre o  $\text{SiO}_2$  e Al na solidificação e resfriamento, duas misturas foram preparadas para o desenvolvimento desta pesquisa, uma com proporção estequiométrica e outra com excesso de alumínio.

Inicialmente, para compreender o sistema e avaliar a reação de síntese da alumina, a mistura EXC (excesso de alumínio) foi processada por PTA, em molde de Cu refrigerado a água (resfriamento forçado) na forma de minitarugos utilizando duas intensidades de corrente (120 A e 180 A), permitindo desta maneira, avaliar a influência do aporte de calor durante a deposição. Os minitarugos processados, na seqüência foram triturados para a forma de pó e analisados por difração de raios X.

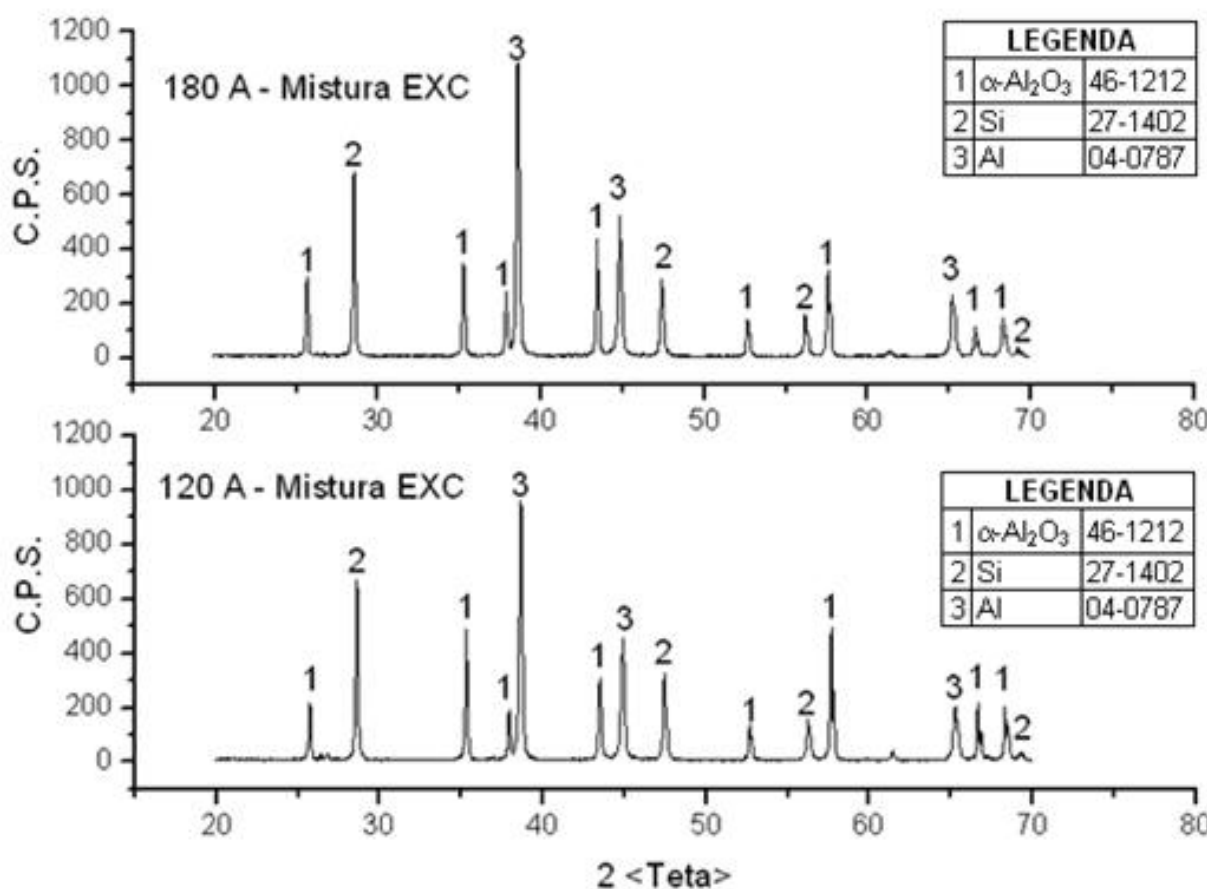


Figura 30 - Difractogramas de raios X dos minitarugos na forma de pó da mistura EXC depositada com corrente 180 A e 120 A em coquilha refrigerada de Cu.

Os resultados confirmam a síntese *in situ* de alumina durante a deposição por PTA, Figura 30. A formação da alumina na sua forma mais estável,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  pode ser explicada pelas elevadas temperaturas de processamento, acima de  $1000^\circ\text{C}$ . A identificação do Si como resultado da redução do quartzo pelo alumínio, também contribui para evidenciar a síntese da alumina e a presença de Al pode ser associada ao excesso na mistura depositada. Considerando a distribuição de temperatura e a posição de alimentação no arco de plasma, pode-se afirmar que a mistura  $\text{SiO}_2 + \text{Al}$  passa por regiões onde a temperatura é muito superior a temperatura de fusão da sílica ( $1723^\circ\text{C}$ ) e do alumínio ( $660^\circ\text{C}$ ), ou seja, as misturas  $\text{SiO}_2 + \text{Al}$  chegam a coquilha no estado líquido, onde ocorre a solidificação e a reação de aluminotermia. Verifica-se também que a formação (síntese) da alumina ocorre independente da intensidade de corrente de deposição utilizada, já que os picos apresentaram praticamente a mesma intensidade.

Outra observação importante a ser feita é que não foram identificados picos característicos de quartzo nos difratogramas, sugerindo que todo o quartzo foi consumido no processo para a formação da alumina, ou o que não foi consumido se solidificou como sílica amorfa em consequência da elevada velocidade de resfriamento. Como o resfriamento na coquilha é muito rápido, a sílica não terá tempo suficiente para cristalização em uma de suas fases polimórficas (Figura 27), mas a reação de aluminotermia ocorre com a sílica em seu estado amorfo. Considerando que a ligação Si-O na fase amorfa possui uma energia muito menor do que a ligação Si-O num de seus estados cristalinos (BAKOS, 2003), esta pode ser uma condição favorável a síntese da alumina.

#### 4.3 REVESTIMENTOS

A literatura não apresenta trabalhos que mostrem a deposição de revestimentos cerâmicos soldados com sucesso. Neste trabalho, propõe-se contornar as dificuldades da deposição de materiais cerâmicos, sintetizando uma camada de alumina durante a deposição da misturas de pós de SiO<sub>2</sub> e Al e, em simultâneo, a formação de uma camada de ligação que faça a transição com o substrato de aço.

Considerando que na deposição se tem um gradiente de temperatura na poça de fusão, estas reações de síntese podem ocorrer em simultâneo em diferentes regiões da poça de fusão. As duas sínteses permitem garantir a formação da camada de alumina e da camada de ligação, rica em aluminetos e responsável pela transição com o substrato metálico. Os aluminetos de ferro têm características que permitem atuar como transição entre o metal e o cerâmico como destaca a literatura (YIN *et al*, 2003, YOSHIKAWA *et al*, 2003, YUE *et al*, 2005, HUANG *et al*, 2007 e SHARMA *et al*, 2010):

- Os intermetálicos de Fe-Al (por exemplo, o Fe<sub>3</sub>Al com CET de  $11,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) têm valor do coeficiente de expansão térmica entre o aço carbono AISI 1020 ( $12,0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) e a alumina ( $8,0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ), servindo como uma camada de transição (ajuste) entre o metal e cerâmica na redução da tensão de interface.
- Tem densidade intermediária entre a alumina ( $3,9 \text{ g/cm}^3$ ) e o aço ( $7,9 \text{ g/cm}^3$ ) pelo que devem “naturalmente” formar a camada intermediária entre o aço e a

camada de alumina. Os intermetálicos FeAl e Fe<sub>3</sub>Al têm densidades de 5,6 g/cm<sup>3</sup> e 6,7 g/cm<sup>3</sup> respectivamente.

- Apresentam excelente resistência a oxidação e mecânica a alta temperatura, propriedades que contribuem na proteção do substrato caso haja um trincamento ou deslocamento da camada cerâmica.
- Em geral, as fases intermetálicas são formadas por ligações metálicas e covalentes, características que podem contribuir na ligação tanto com as cerâmicas (formadas por ligações covalentes e iônicas) como com os metais (ligações metálicas).

#### 4.3.1 Características gerais das deposições

Na etapa inicial de exploração do processo de formação dos revestimentos cerâmicos por PTA, algumas observações importantes foram feitas em todas as condições de processo e misturas dos pós, conforme relatadas abaixo:

- Inicialmente uma poça líquida forma-se sob o arco de plasma em contato com o substrato metálico. A mistura funde ao atravessar o arco de plasma e deposita-se sobre a poça líquida. Num segundo momento, a tocha do PTA avança, ocorrendo a formação do cordão cerâmico durante o deslocamento.
- Conforme a tocha de PTA se desloca na formação do cordão cerâmico, desenvolvia uma escória sobre o revestimento, que variava no aspecto de partículas granulares até pequenas lascas. Algumas vezes apresentava-se no formato do cordão com grande espalhamento, porém sem aderência.
- O aspecto superficial dos cordões variou em relação a uniformidade, porosidade e aderência da camada cerâmica ao substrato. Para as regulagens com maiores velocidades de deposição e taxa de alimentação, condição (EST)100\_400, Figura 31, os depósitos apresentaram destacamento de parte do cordão durante o resfriamento.
- Dos parâmetros do equipamento avaliados, alguns foram mais relevantes e apresentaram maior impacto no aspecto superficial dos revestimentos. Entre o conjunto de parâmetros testados com a mesma intensidade de corrente, a velocidade de deposição e a taxa de alimentação foram aquelas com maior influência, Figura 31, e por isso merecem ser cuidadosamente controlados na realização do processamento.

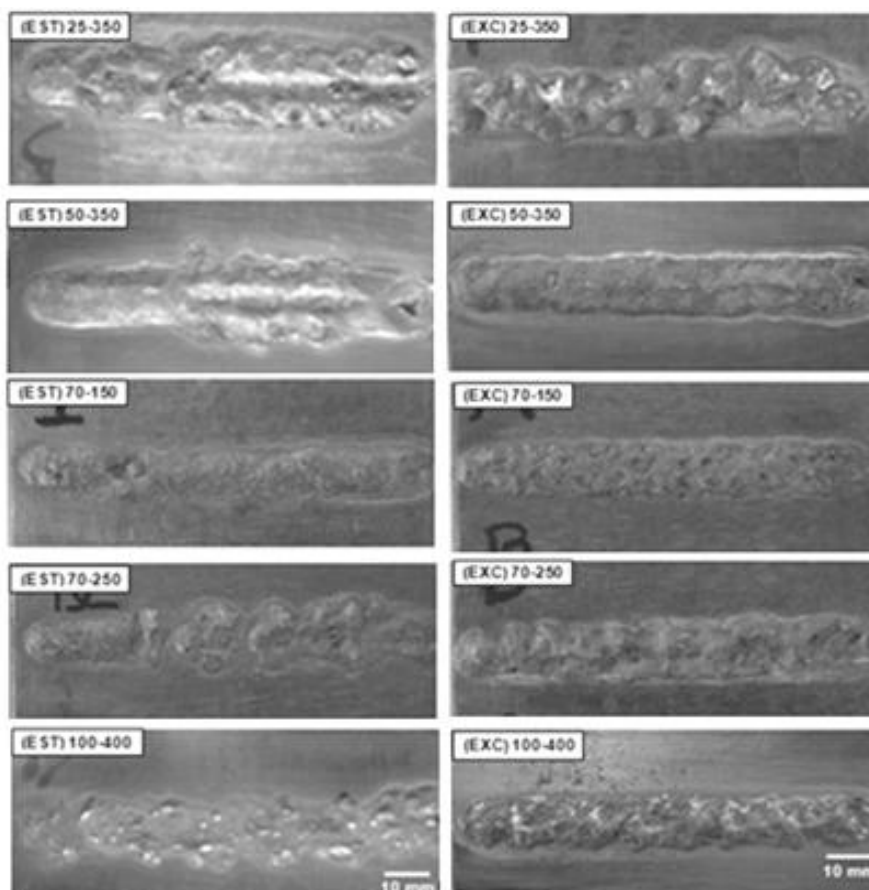


Figura 31 - Aspecto dos cordões cerâmicos após remoção da escória depositados com corrente de 180 A com as misturas “EST” e “EXC”. Indicações na figura referem-se a mistura, velocidade da tocha e taxa de alimentação (adimensional).

A escória formada sobre o cordão depositado com a condição (EST)50\_350 foi analisada por DRX (Figura 32), onde foram identificados os produtos da reação da aluminotermia,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e Si. Também foram identificados alguns picos de baixa intensidade de  $\alpha\text{-SiO}_2$ , provavelmente originados de algumas partículas não fundidas do quartzo da mistura.

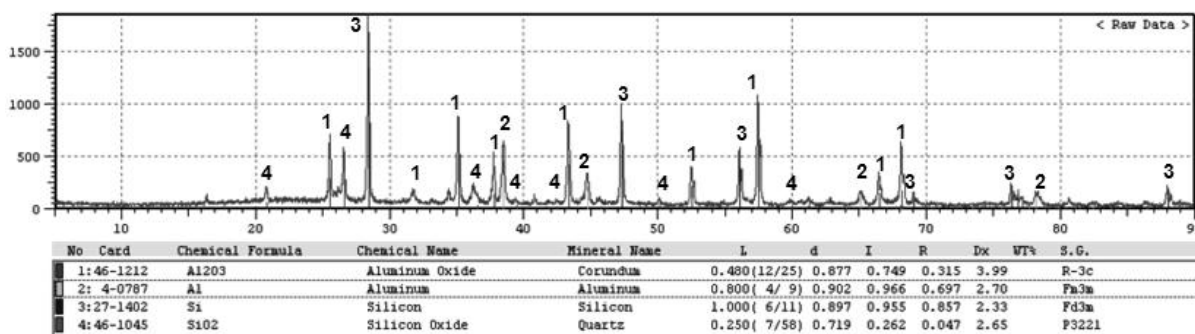


Figura 32 – Difratoograma de raios X da escória coletada da superfície da amostra (EST)50-350 depositada com corrente de 180 A.

#### 4.3.2 Estratificação dos revestimentos

Foram analisadas as duas misturas, a (EST)50\_350 e (EXC)50\_350, processadas com as mesmas regulagens (velocidade de 50 mm/min, taxa de alimentação de 350 e intensidade de corrente de 180 A). Estes revestimentos foram escolhidos por apresentarem melhores características superficiais (inspeção visual) em relação aos demais, como uniformidade, porosidade superficial e aderência do cordão ao substrato. A Figura 33 mostra o aspecto das secções transversais observado por microscopia óptica destes revestimentos depositados sobre o aço carbono AISI 1020. Com base nestas micrografias pode-se evidenciar que:

- O depósito produzido com a mistura EXC (excesso de Al em relação a proporção estequiométrica) mostrou a camada cerâmica de  $Al_2O_3$  (região escura no topo) mais espessa e aparente em relação a mistura EST (estequiométrica).
- Independente da mistura de pós, a camada de ligação envolve uma elevada diluição com o substrato (valor apresentado na Tabela 9).

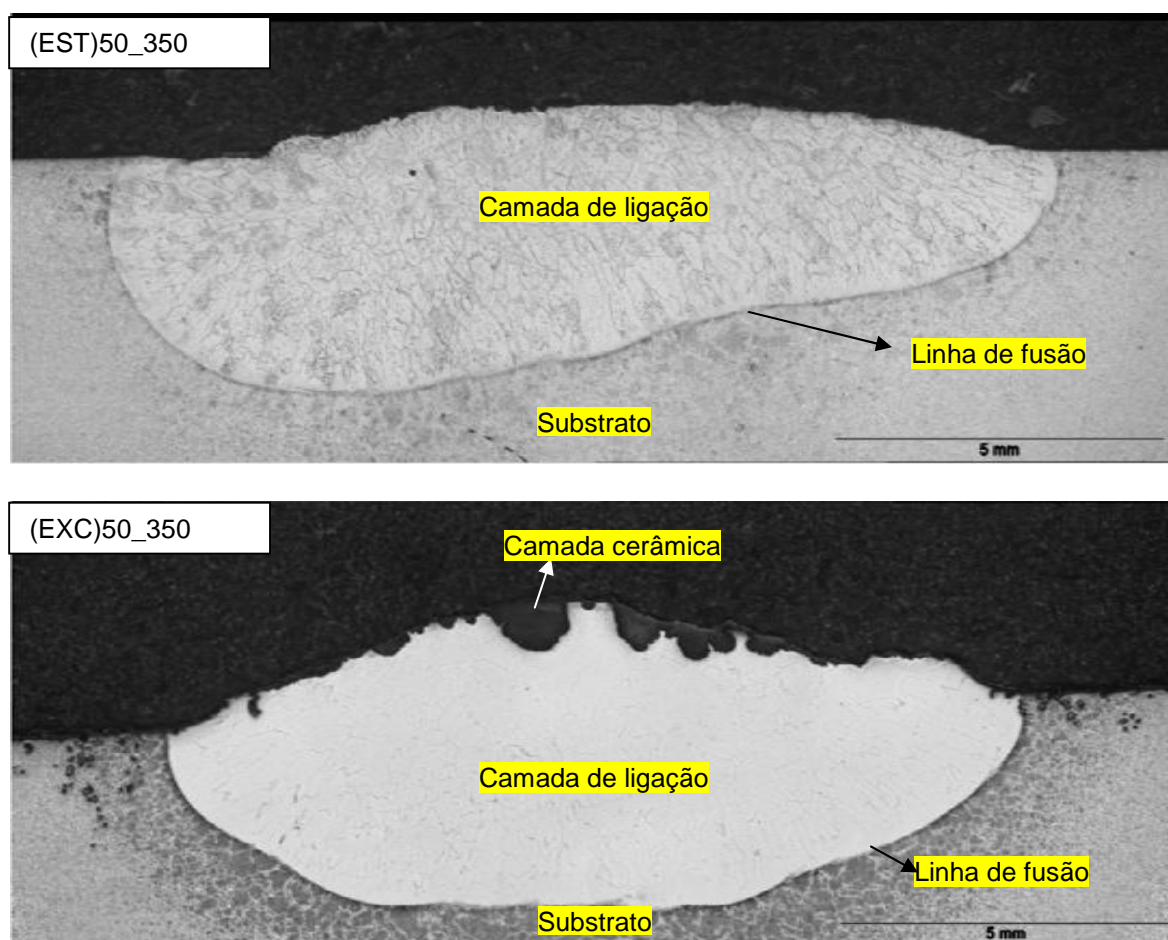


Figura 33 - Secção transversal dos revestimentos depositados sobre aço carbono AISI 1020 com corrente de 180 A,  $v=50$  mm/min e  $TA= 350$ .

A estratificação dos revestimentos foi confirmada pela microdureza medida na seção transversal, conforme mostra a Tabela 7.

Tabela 7 – Valores médios da dureza das regiões da camada cerâmica, camada de ligação e substrato ( $HV_{0,3}$ ).

REGIÃO	AMOSTRA	
	(EST)50-350	(EXC)50-350
Camada cerâmica	1092 <sup>(47)</sup>	1402 <sup>(24)</sup>
Camada de ligação	240 <sup>(5)</sup>	313 <sup>(6)</sup>
Substrato	193 <sup>(5)</sup>	

\* Valores em parênteses referem-se ao desvio padrão.

Para as duas misturas processadas com os mesmos parâmetros, a dureza do revestimento cerâmico é aproximadamente 4 vezes superior a da camada de ligação. Os valores medidos estão de acordo com a alta dureza da alumina (99,9% pureza) com valor superior a 2100  $HV_{0,2}$  (ZHOU *et al*, 1993), sugerindo que a deposição com a mistura estequiométrica resultou na síntese da alumina com um teor maior de impurezas. Na literatura são apresentados uma dispersão de valores de dureza dos revestimentos de alumina obtidos por diferentes processos, verificando-se que os valores obtidos neste trabalho se enquadram dentro do espectro medido, Tabela 8. Em relação a camada de ligação, a deposição com a mistura EXC apresentou maior dureza, sugerindo que aumento de alumínio na mistura resultou em uma maior quantidade de aluminetos de ferro.

Tabela 8 – Valores de dureza da camada de  $Al_2O_3$  obtidos por diferentes processos (Ceschini *et al*, 1998, Zhou *et al*, 1993, Huang *et al*, 2007 e Dong *et al*, 2006).

SISTEMA	PROCESSO ( <i>in situ</i> )	PRODUTO	DUREZA
$SiO_2$ -Al	<i>Squeeze casting</i>	Alfa-alumina	$HV_{0,1}$ : 620-650
$SiO_2$ -Al	<i>Laser cladding</i>	Alfa-alumina	$HV_{0,2}$ : 2300-3060

As características geométricas dos cordões foram determinadas por microscopia óptica e medidas com o auxílio de um programa de metalografia quantitativa. O efeito do aporte térmico na região do substrato pelo arco de plasma, em conjunto com as reações exotérmicas de síntese dos intermetálico e da alumina resultam na elevada diluição dos revestimentos para as duas misturas analisadas, Tabela 9.

Tabela 9 – Características geométricas e diluição dos revestimentos processados por PTA com corrente de 180 A.

CARACTERÍSTICA	AMOSTRA	
	(EST)50-350	(EXC)50-350
Penetração (mm)	3,7	2,9
Reforço (mm)	0,7	1,8
Largura (mm)	14,3	12,9
Diluição (%)	76	69

#### 4.3.3 Fases nos revestimentos

Na Figura 34 é apresentado os difratogramas realizados da superfície dos revestimentos (EST)50-350 e (EXC)50-350. Os resultados obtidos são similares, e em ambas as misturas foram verificadas a formação das fases  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e Si comprovando a síntese sobre o substrato e alta temperatura envolvida, além da presença do Fe- $\alpha$  do substrato. Nos difratogramas não foram identificadas outras formas alotrópicas da alumina como as metaestáveis  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . HUANG *et al*, 2007 e VREELING *et al*, 2001, verificaram em síntese de aluminotermia por laser *cladding* a formação da fase  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e atribuíram este resultado a falta de tempo para organização atômica devido a alta taxa de resfriamento. A fase  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , segundo BRESLIN *et al*, (1995), se forma quando a temperatura de processamento é inferior a 1000°C, porém o mecanismo de formação ainda não é bem compreendido. No processamento por infiltração reativa, utilizando a técnica *squeeze casting*, em razão de a reação ocorrer por um tempo mais longo em

temperaturas acima de 1000°C, a fase formada é majoritariamente de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  garantindo propriedades físicas e mecânicas superiores as formadas pelas outras fases (YOSHIKAWA *et al*, 2003, WU *et al*, 2007 e CHOU *et al*, 2009).

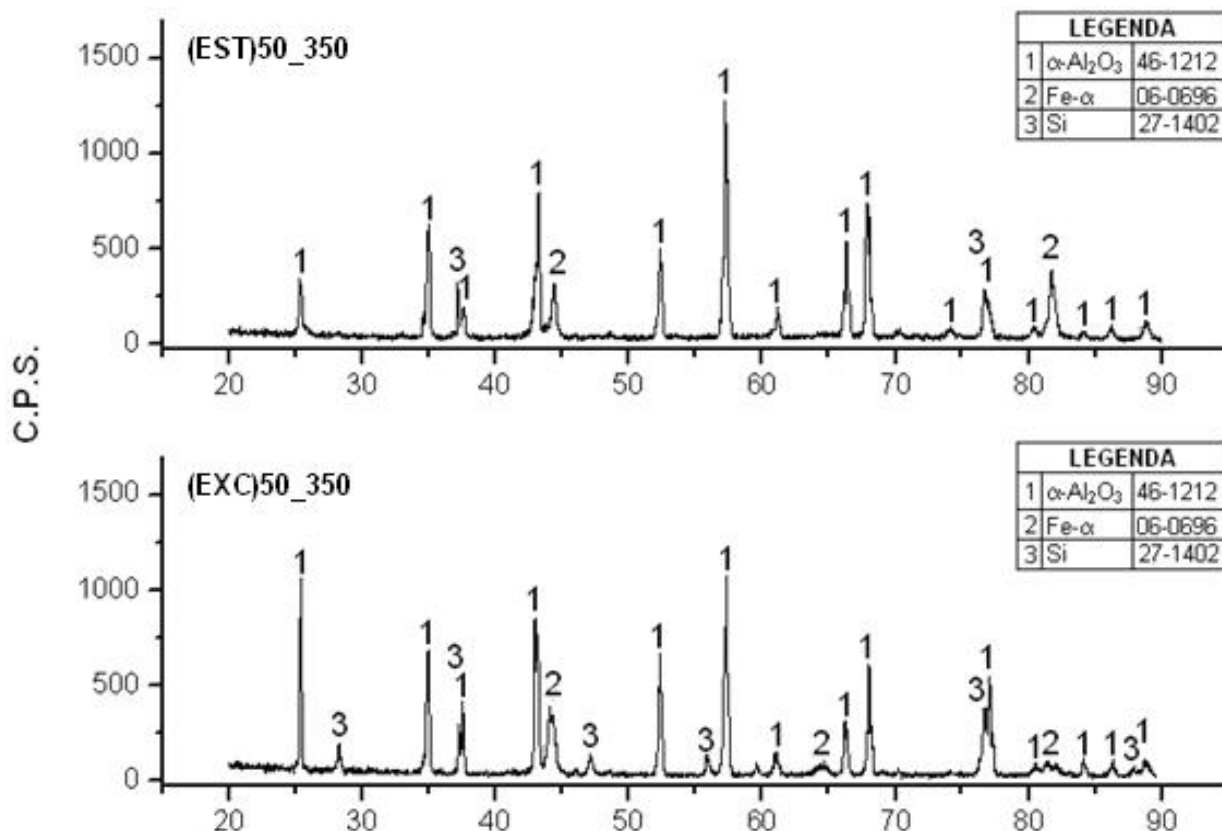


Figura 34 - Difratoograma de raios X da superfície dos revestimentos processados por PTA.com corrente de 180 A para mistura de pós com composição estequiométrica (EST) e excesso de Al (EXC).

A presença no difratograma de Fe- $\alpha$  da matriz da camada de ligação é atribuída a irregularidade da camada cerâmica (Figura 33), expondo a camada de ligação em determinadas regiões. Na preparação da amostra para o ensaio, o qual inclui a etapa de polimento da superfície, também contribuí para a eliminação de regiões mais finas da camada cerâmica, assim expondo a camada de ligação e consequentemente à identificação da matriz da camada de ligação. Embora não tenha sido identificados picos de  $\text{SiO}_2$ , não pode ser descartada a presença de certa quantidade de sílica amorfa no revestimento.

#### 4.3.4 Interface entre a camada cerâmica e de ligação

A análise dos revestimentos mostrou a formação da camada cerâmica para as duas condições, com espessura de 5 a 40  $\mu\text{m}$  para a mistura estequiométrica e superior a 50  $\mu\text{m}$  para a mistura com excesso de alumínio, Figura 35. A maior quantidade de alumínio disponível contribui para a síntese de uma maior camada cerâmica de alumina que na deposição da mistura estequiométrica.

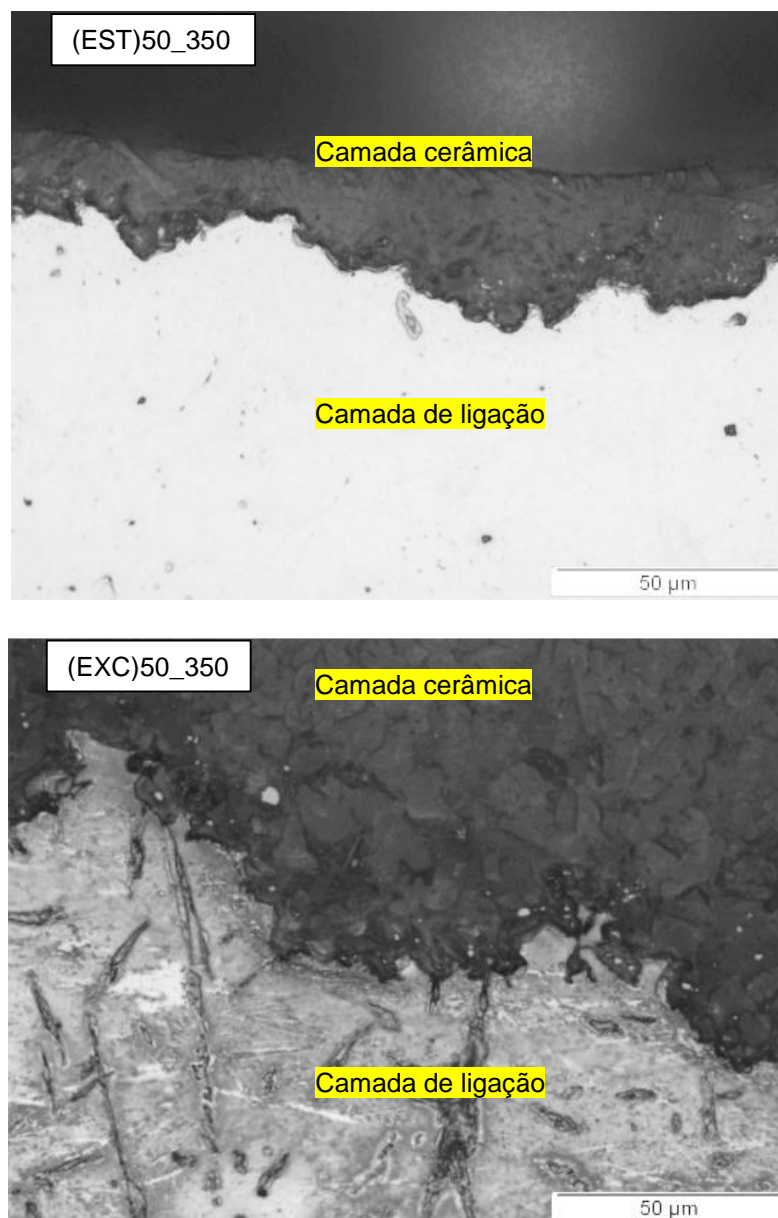


Figura 35 – Microscopia óptica da interface entre a camada de ligação e a camada cerâmica dos depósitos processados com corrente de 180 A.

Verifica-se que nas duas amostras existe uma excelente ligação entre a camada cerâmica e de ligação, sem falhas ou trincas. A ausência de trincas na

interface é fundamental para o desempenho dos revestimentos cerâmicos principalmente quando solicitados em ciclagem térmica, uma vez que as trincas podem atuar como origem no deslocamento da camada cerâmica (SCHLICHTING *et al*, 2003). Este resultado sugere que as camadas formadas em ambas as misturas tem coeficiente de expansão térmica compatíveis, isto porque durante o resfriamento se o substrato contrair mais que a camada cerâmica, esta ficará sob tração, e os materiais cerâmicos tem baixa resistência a tração, o que pode gerar as trincas tanto na interface quanto na camada, sendo mais crítico quanto maior espessura da camada (BOSCHI, *et al*, 1998). ZHOU *et al*, (2003) em pesquisas desenvolvidas com revestimentos cerâmicos sobre ligas de alumínio por laser *cladding*, associou trincas na interface metal/cerâmico a desestabilização da camada cerâmica durante a solidificação, decorrente de fortes correntes de convecção na poça de fusão desenvolvidas pela alta densidade do laser empregada no processo. Isto demonstra que as condições de processo adotadas no PTA, as correntes convectivas formadas na poça líquida não prejudicaram a ligação metal/cerâmico durante a solidificação.

As duas misturas depositadas, (EST)50\_350 e (EXC)50\_350, mostraram uma clara divisão entre a região da camada cerâmica e a camada de ligação, com a cerâmica localizada na superfície. Uma varredura por microscopia foi realizada na secção do revestimento próximo a interface e não foi identificada a presença de alumina na camada de ligação em ambas as amostras. Como a densidade da alumina,  $3,9 \text{ g/cm}^3$  (ZHOU *et al*, 1993), é menor do que a densidade do ferro  $7,8 \text{ g/cm}^3$  (DONACHIE, 2002), ocorre uma separação “natural” durante o resfriamento no que se pode explicar a presença de alumina apenas na camada da superfície dos revestimentos.

#### 4.3.5 Camada de ligação

A microestrutura da camada de ligação nas duas condições é composta de grãos colunares e o aumento de alumínio na mistura (mistura EXC) resultou na formação de precipitados aciculares no interior e no contorno de grão, Figura 36.

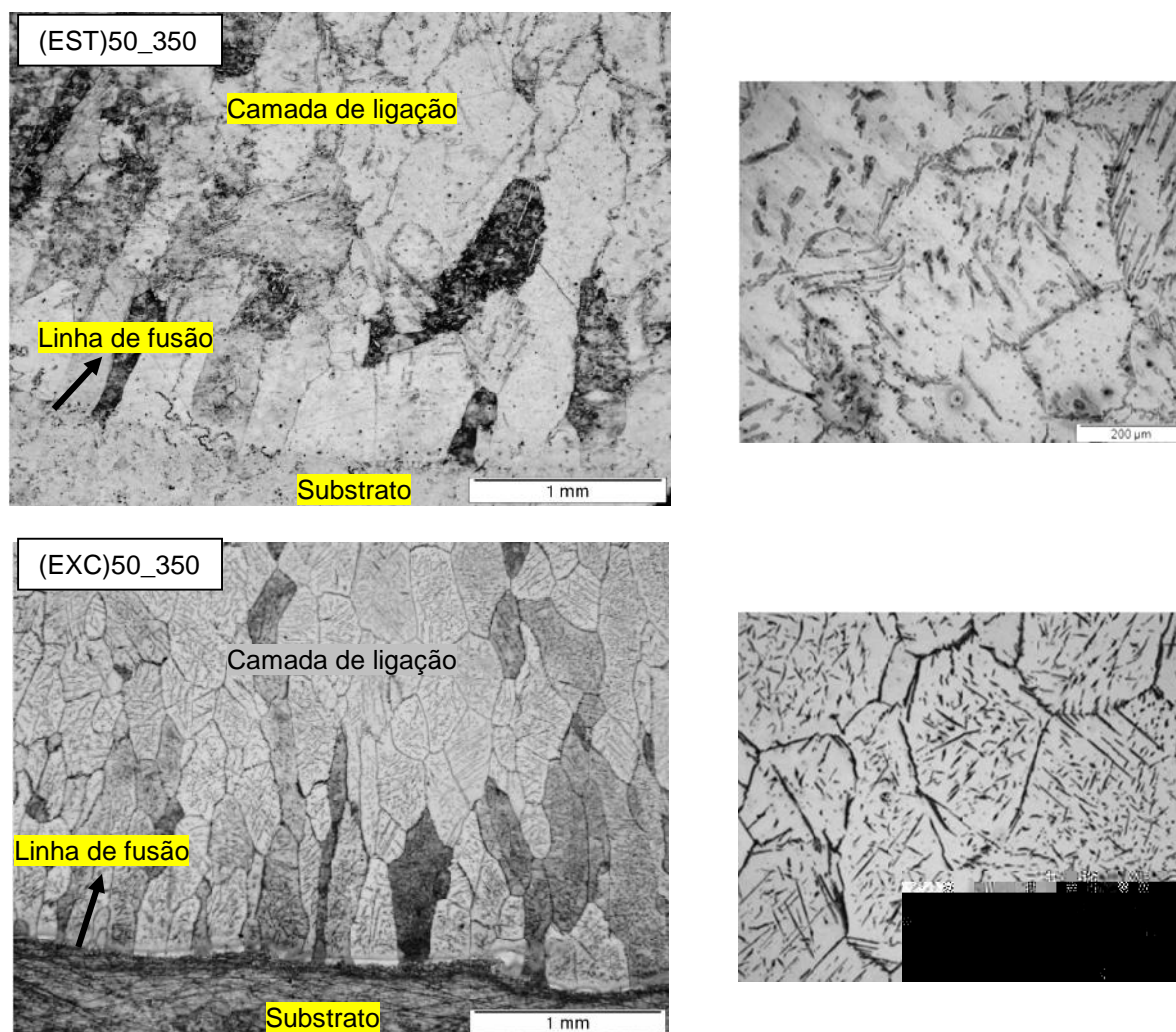


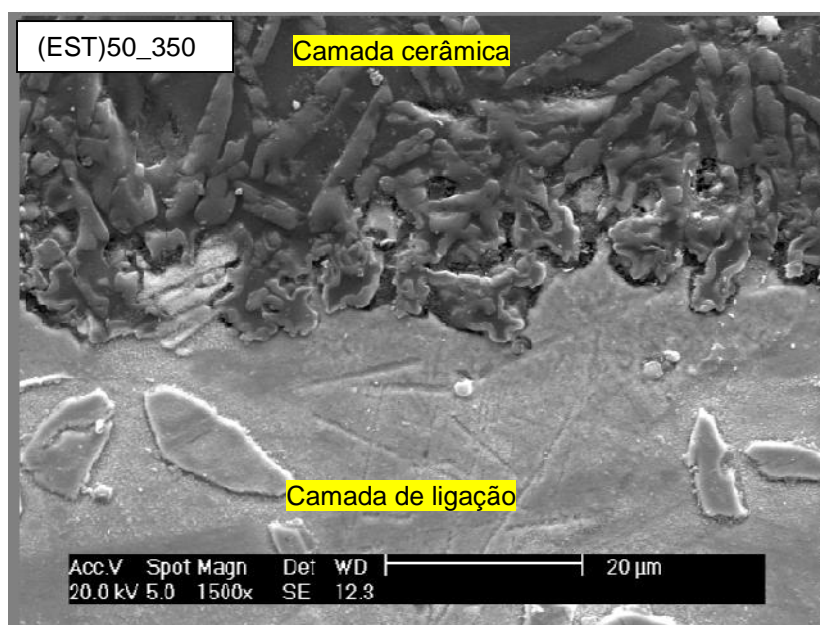
Figura 36 - Microestruturas mostrando uma visão geral e detalhada do aspecto da solidificação da camada de ligação dos revestimentos processados com 180 A.

A formação da microestrutura com grãos colunares está associada com o mecanismo de solidificação das ligas de Fe-Al. A solidificação da poça de fusão inicia na região de interface entre o substrato e a poça líquida (sólido/líquido), crescendo favorecida pela extração de calor no sentido do substrato. A medida que a frente de solidificação avança em direção ao líquido, o alumínio da fase líquida é consumido para a formação dos aluminetos de ferro. A reação exotérmica (confirmado pelos picos exotérmicos do DSC da mistura Fe+Al) na formação dos aluminetos tem como consequência um aumento da temperatura do líquido a frente da solidificação. Este aumento de temperatura acarreta na diminuição do gradiente de temperatura entre a fase sólida e o líquido na frente de solidificação, favorecendo desta maneira a solidificação na morfologia colunar. A precipitação do  $\text{Fe}_3\text{Al}$  na forma acicular pode ocorrer no resfriamento subsequente. O aumento da temperatura

na poça de fusão tem ainda a contribuição da síntese exotérmica da alumina, o que pode justificar a formação de uma estrutura celular mesmo para menores quantidades de aluminetos formados.

#### 4.3.6 Caracterização da microestrutura do revestimento

Como comentado, a solidificação da camada cerâmica e camada de ligação ocorre em simultâneo, e a mistura deve conter alumínio suficiente para as duas reações de síntese. A análise da camada cerâmica e de ligação, Figura 37, mostra que de acordo com o corte isotérmico do diagrama Fe-Al-Si a 600°C, Figura 38, e com base nas análises semi-quantitativa por EDS (medida de uma área de aproximadamente 30x30  $\mu\text{m}$  da camada de ligação próxima a interface), Tabela 10, o revestimento processado com a mistura estequiométrica apresenta na camada de ligação uma estrutura ferrítica ( $\text{Fe-}\alpha$ ), enquanto que aqueles processados com excesso de alumínio na mistura têm a estrutura da camada de ligação composta de uma matriz ferrítica ( $\text{Fe-}\alpha$ ) com precipitados na geometria no formato de agulhas de  $\text{Fe}_3\text{Al}$  ( $\text{DO}_3$ ).



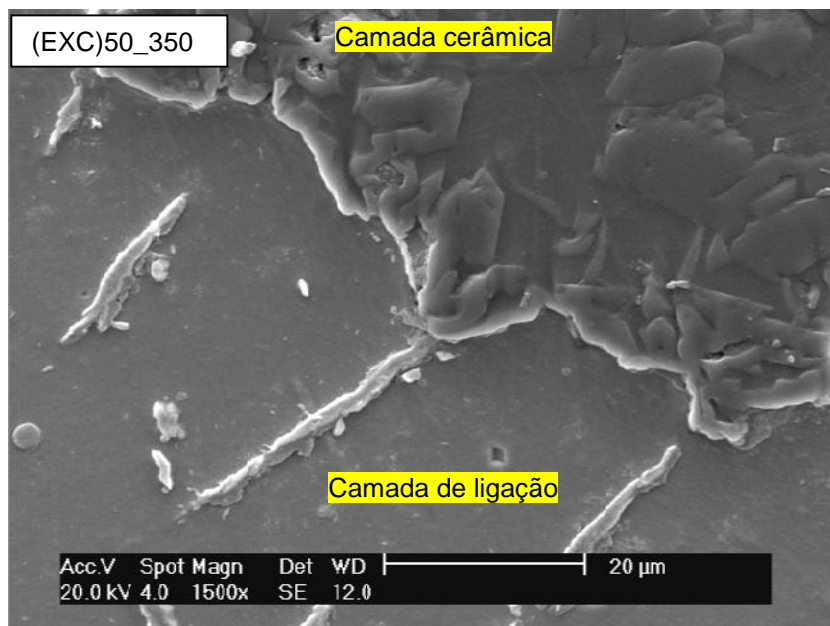


Figura 37 - Microestrutura da região da camada cerâmica e camada de ligação dos revestimentos processados com corrente de 180 A.

Tabela 10 - Composição química obtida por EDS da matriz da camada de ligação (% atômica).

ELEMENTO	AMOSTRA	
	(EST)	(EXC)
Alumínio	8	13
Silício	2	3
Ferro	90	84

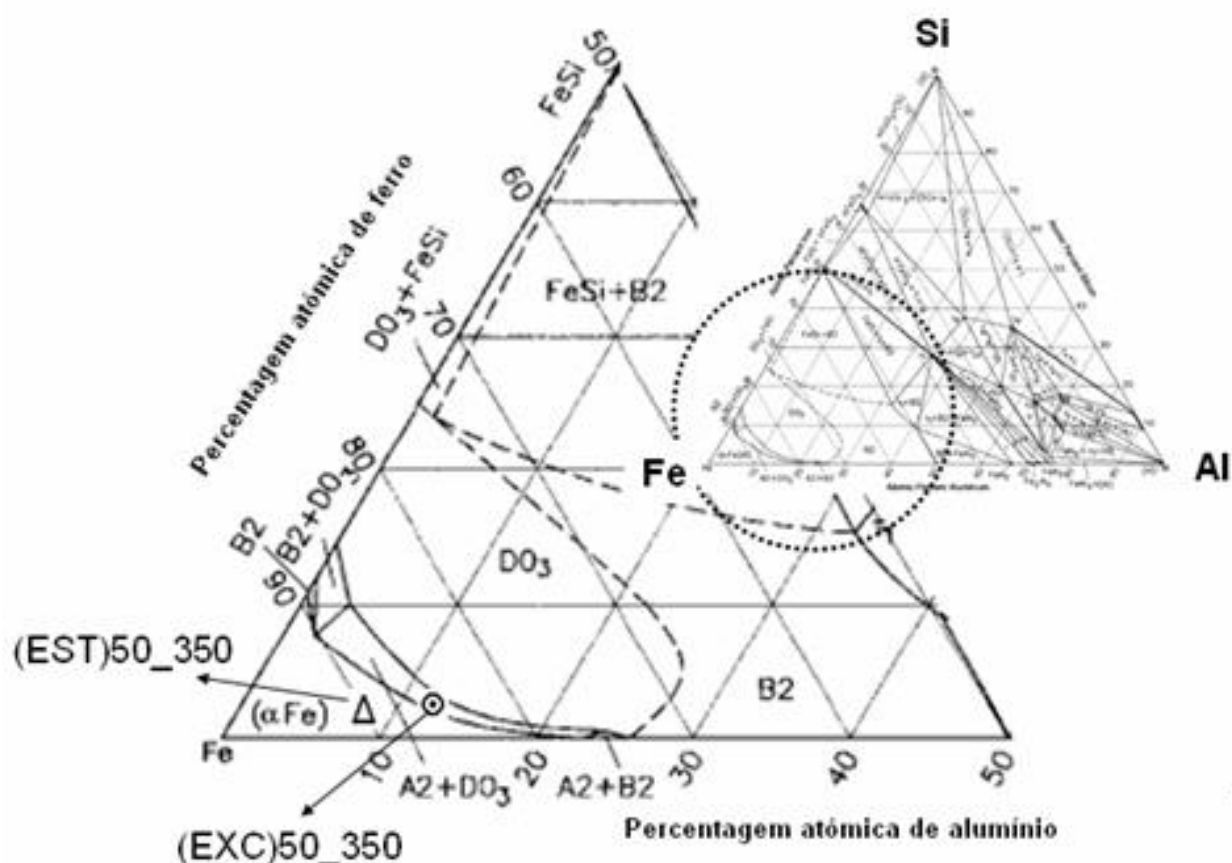


Figura 38 – Detalhe do diagrama ternário isotérmico a 600°C do sistema Al-Fe-Si (RAGHAVAN *et al*, 2002). : Composição da fase (EST)50\_350 e ⊙: Composição da fase (EXC)50\_350.

A caracterização da camada cerâmica, através da análise semi-quantitativa da composição química por EDS, indica a presença de alumínio, oxigênio e silício, não foi observado ferro, Tabela 11.

Tabela 11 – Microanálise por EDS da região da camada cerâmica (% atômica).

ELEMENTO	AMOSTRA	
	(EST)50-350	(EXC)50-350
Oxigênio	35	32
Alumínio	61	50
Silício	4	18

A microestrutura das camadas cerâmicas processadas com as misturas EST e EXC é similar à formada por partículas distribuídas em uma matriz (Figura 39). Entretanto, a morfologia das partículas apresenta diferenças significativas, tendo-se no primeiro caso, partículas mais finas, com formato mais alongado e arestas retas, enquanto o aumento de alumínio gerou um aumento e engrossamento, com redução do espaçamento entre as partículas. A avaliação semi-quantitativa por EDS da partícula e da matriz para as duas condições, mostrou que a região da matriz é rica em silício, enquanto na partícula a quantidade é muito menor (Tabela 12 e Tabela 13).

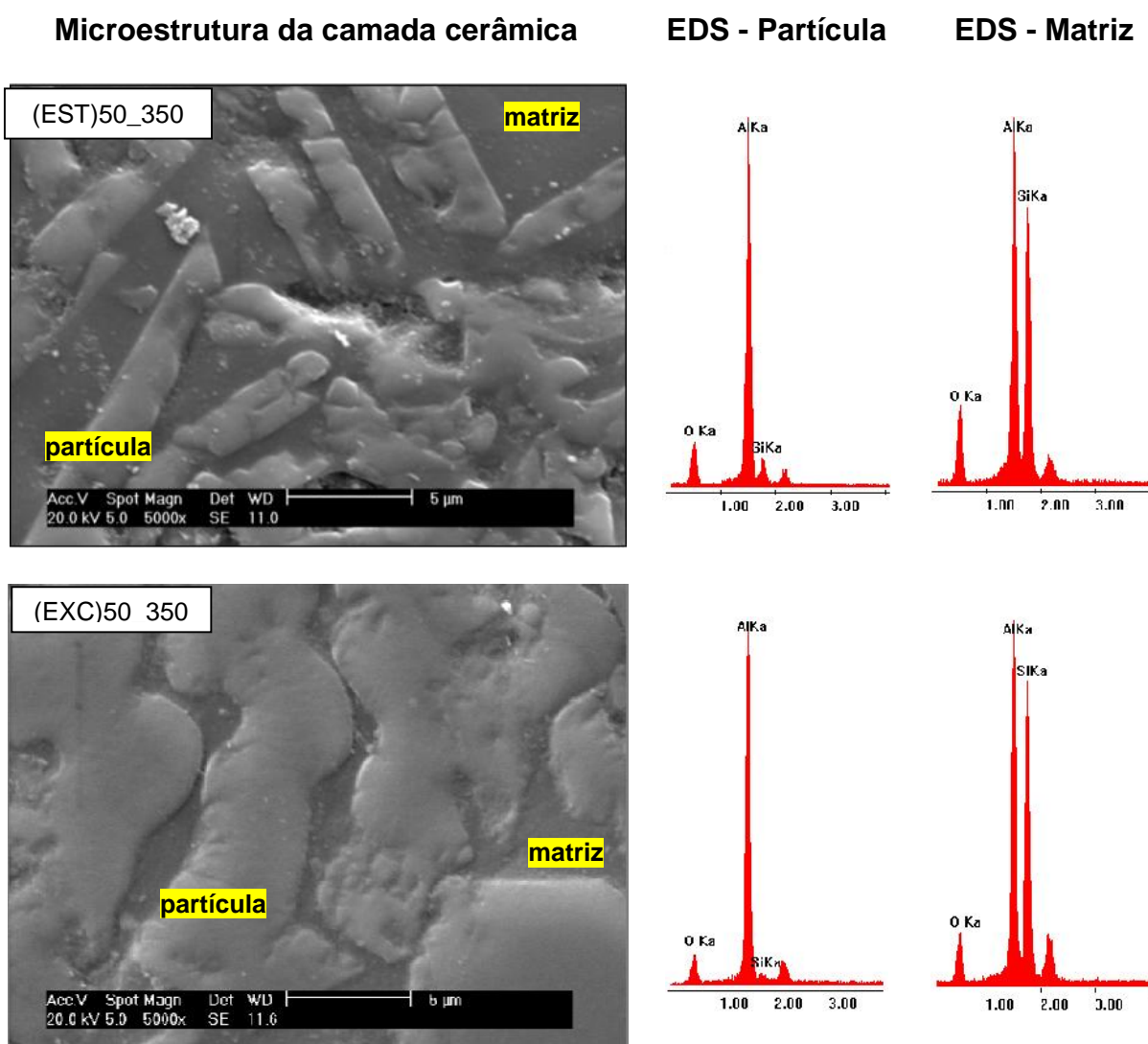


Figura 39 - Microestrutura da camada cerâmica próxima a camada de ligação dos revestimentos processados com corrente de 180 A. Picos não identificados no EDS são Au da metalografia.

Tabela 12 – Microanálise realizada por EDS da partícula (% atômica).

ELEMENTO	AMOSTRA	
	(EST)	(EXC)
Oxigênio	40	33
Alumínio	53	65
Silício	7	2

Tabela 13 – Microanálise realizada por EDS da matriz (% atômica).

ELEMENTO	AMOSTRA	
	(EST)	(EXC)
Oxigênio	38	32
Alumínio	30	31
Silício	32	37

A análise por Espectroscopia Raman confirmou a presença da fase  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  na camada cerâmica do revestimento (EXC)50\_350, como mostra o duplete típico desta fase, Figura 40.

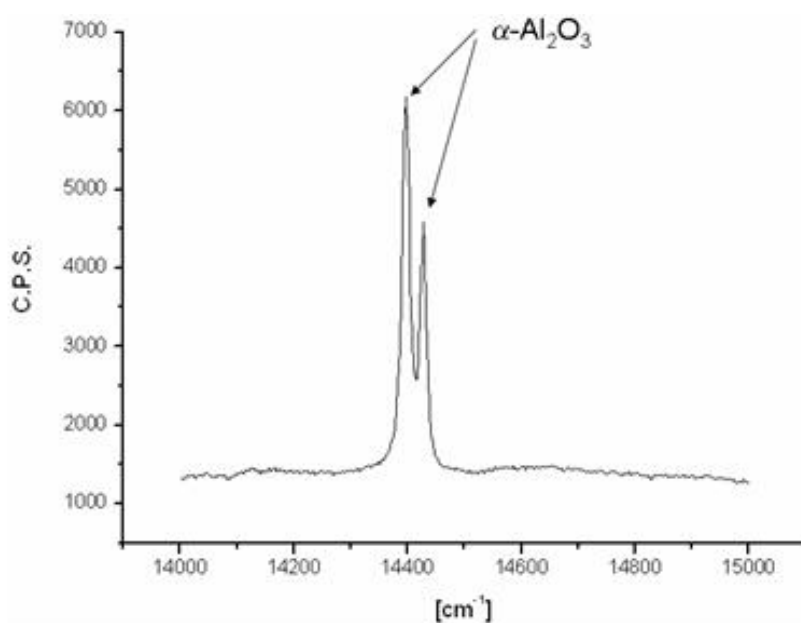
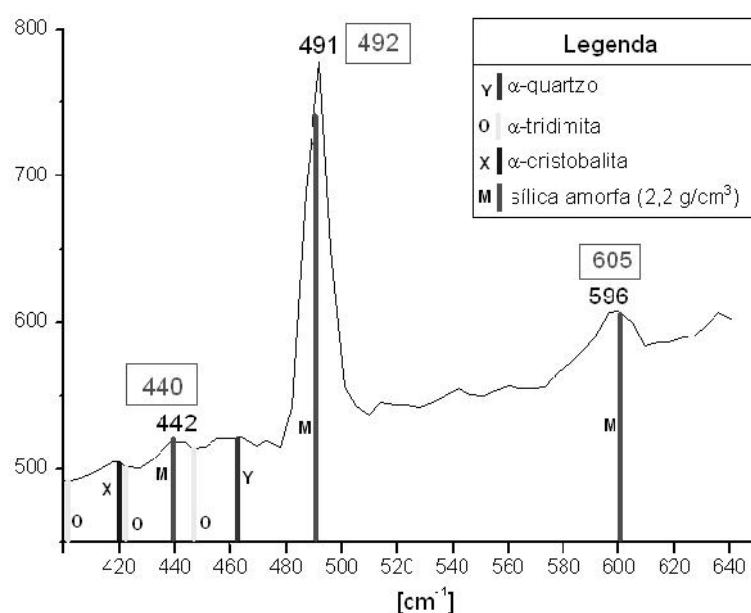


Figura 40 – Espectro Raman da  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtido da superfície da amostra (EXC)50\_350 e corrente de 180 A. Unidade absoluta.

Além da  $\text{-Al}_2\text{O}_3$  na camada cerâmica foram identificados picos que podem ser associados com a sílica amorfa, Figura 41. Segundo PERRIOT, *et al* (2008), entre  $200$  e  $750\text{ cm}^{-1}$ , o espectro Raman da sílica vítrea apresenta três bandas em  $440$ ,  $492$  e  $605\text{ cm}^{-1}$ . Tais picos podem ser deslocados por densificação, grau de cristalinidade da fase amorfa ou impurezas na rede atômica (átomos de soluto), através da alteração no ângulo Si-O-Si. Na faixa analisada entre  $400$  a  $640\text{ cm}^{-1}$ , foram encontrados picos em  $442$ ,  $491$  e  $596\text{ cm}^{-1}$ , ou seja, muito próximos aos apresentados por PERRIOT, *et al* (2008), sugerindo que estes picos são de sílica amorfa presente na camada cerâmica.



KINGMA, *et al* (1994), cita que para o quartzo-alfa o pico principal está em  $465\text{ cm}^{-1}$ . Nesta frequência de espectro não foi identificado a formação de pico que possa ser relacionado com a fase quartzo-alfa. Desta forma, o resultado sugere que a sílica que não foi consumida para formar alumina, solidificou na forma amorfa devido a altas taxas de resfriamento do sistema, não havendo tempo suficiente para uma organização atômica a longa distância característica da fase cristalina.

#### 4.4 Influência da intensidade de corrente na formação revestimento

A síntese da alumina na coquilha não é afetada pela intensidade de corrente utilizada. Entretanto, este cenário pode mudar quando se processa

revestimentos, uma vez que a intensidade de corrente determina o aporte de calor ao substrato e em conseqüência o volume de material do substrato fundido.

Os revestimentos sintetizados reduzindo a intensidade de corrente para 120 A (mantendo constantes os demais parâmetros de processo) sobre o aço carbono AISI 1020 não apresentaram boa qualidade, Figura 42. Na deposição com a mistura estequiométrica (EST), o cordão cerâmico se destacou do substrato durante o resfriamento, enquanto o processado com a mistura com excesso de alumínio (EXC), o aspecto do depósito passou de um cordão contínuo como observado com a corrente de 180 A para um cordão no formato de gotas.



Figura 42 - Aspecto dos revestimentos após remoção da escória superficial processados com intensidade de corrente de 120 A.  $V=50$  mm/min e  $TA= 350$ .

Na avaliação da secção transversal dos revestimentos, Figura 43, não foi observada a presença da camada cerâmica para a mistura estequiométrica (EST), identificando-se para esta amostra somente a camada de ligação, entendendo-se que grande parte do cordão cerâmico se destacou no resfriamento e assim esta condição foi descartada para as análises posteriores. Nos revestimentos processados com a mistura com excesso de alumínio (EXC), se identificou a camada de ligação e sobre ela uma camada de alumina e sobre esta uma região (“gotas”) rica em alumínio e silício.

A secção transversal da amostra (EXC)50\_350, 120 A, mostrou que o menor aporte de calor resultou em penetração e diluição de 0,8 mm e 35%, ou seja,

uma redução de aproximadamente 2,1 mm e 52 % em comparação a condição (EXC)50\_350, 180 A.

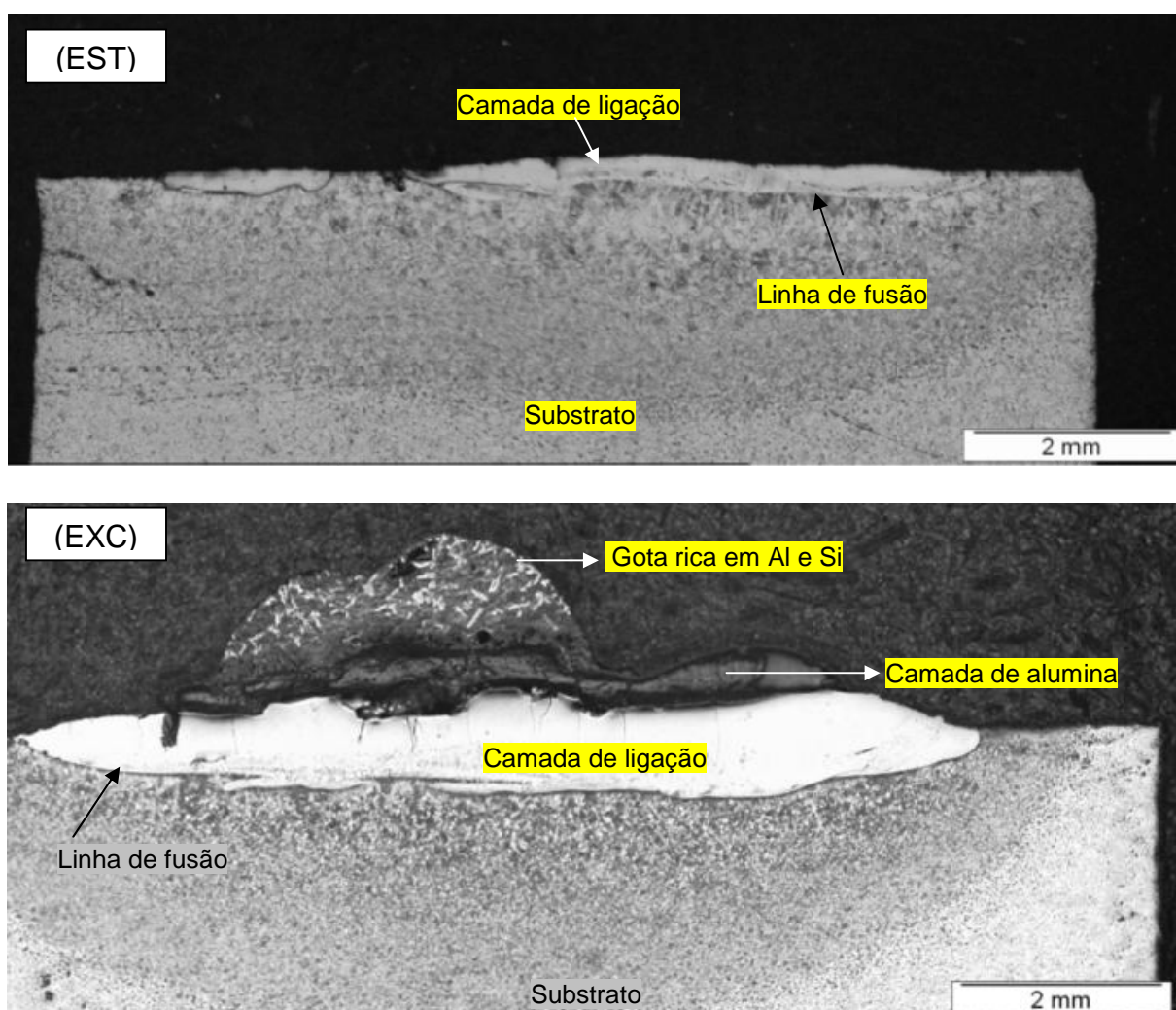


Figura 43 – Micrografia da secção transversal dos revestimentos processados com intensidade de corrente de 120 A. V=50 mm/min e TA= 350.

A caracterização por análise semi-quantitativa com EDS revelou que as “gotas” identificadas na camada cerâmica da condição (EXC)50\_350, 120 A, são compostas por uma matriz rica em alumínio com precipitados de silício, Figura 44. Nesta micrografia, foi possível observar a presença de uma falha na interface entre a camada cerâmica e de ligação que se alonga por toda a secção do revestimento, comprometendo a aderência da camada cerâmica. Verifica-se também uma espessura da camada de alumina variando de 0,3 a 0,9 mm na extensão do revestimento, ou seja, superior a observada na amostra com 180 A.

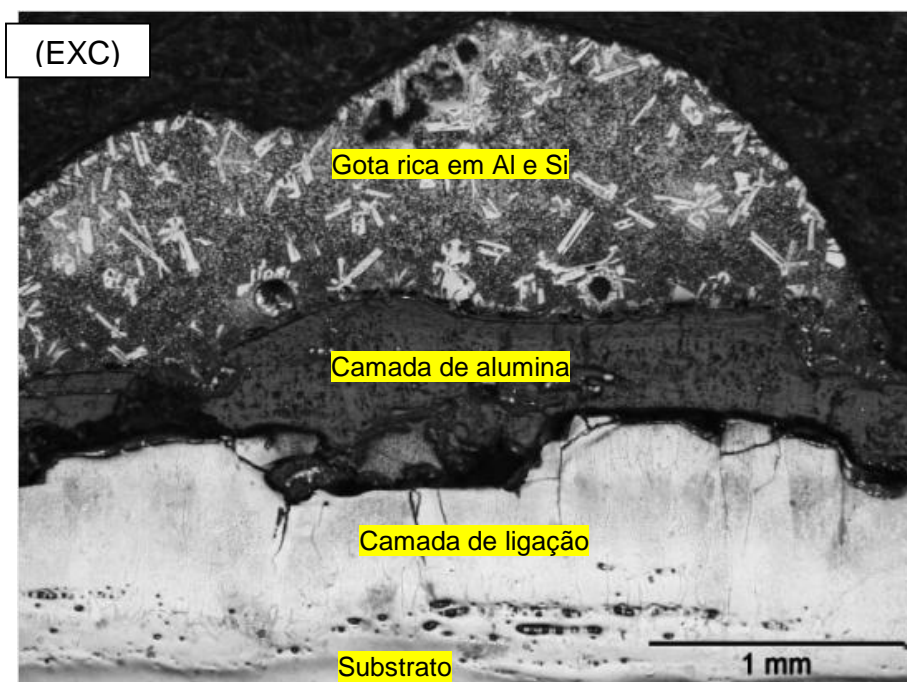


Figura 44 – Secção transversal do revestimento (EXC)50\_350 e corrente 120 A, mostrando as camadas do revestimento, gota rica em alumínio e silício, alumina, camada de ligação e substrato.

O gradiente da dureza na secção transversal também mostrou uma estratificação do revestimento, Tabela 14. No entanto, a “gota” rica em alumínio sobre a camada de alumina mostrou dureza inferior (~16 vezes) às outras regiões do revestimento e do substrato. Observa-se ainda que tanto a dureza da camada de alumina como a camada de ligação são superiores as medidas nos revestimentos processados com corrente de 180 A.

Tabela 14 – Valores médios de dureza ( $HV_{0,3}$ ) das regiões do revestimento processados com a mistura (EXC)50\_350 e 120 A.

REGIÃO	AMOSTRA
	(EXC)50-350
“Gota” rica em alumínio	118 <sup>(25)</sup>
Camada de alumina	1873 <sup>(53)</sup>
Camada de ligação	517 <sup>(26)</sup>
Substrato	188 <sup>(6)</sup>

\* Valores em parênteses referem-se ao desvio padrão.

A identificação das fases  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e Si no difratograma (Figura 45), comprovam a síntese durante a deposição, seguindo tendência observada no processo com a coquilha refrigerada. Os picos de Al se referem as “gotas” sobre a camada de alumina.

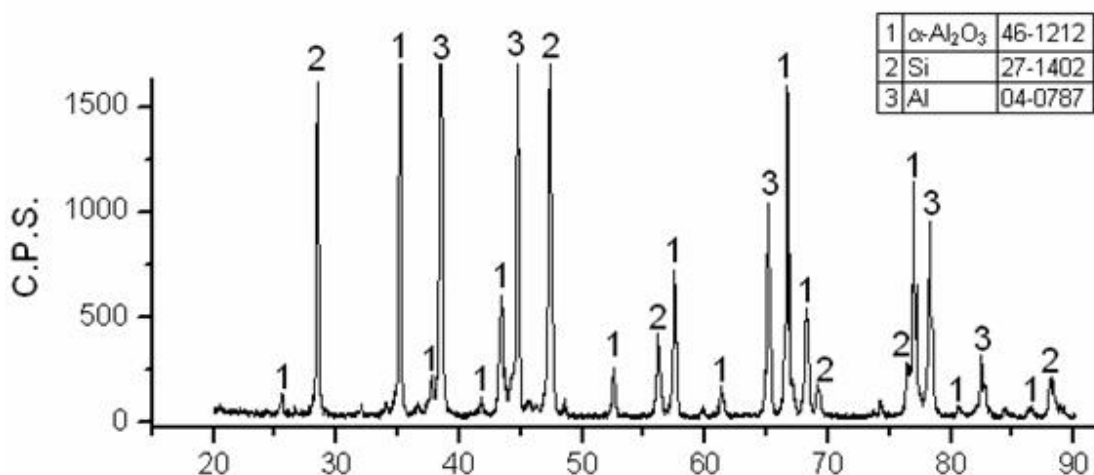


Figura 45 - Difratograma de raios X da superfície da amostra (EXC)50\_350,  $I = 120$  A.

A microestrutura da camada de alumina para o revestimento processado com a mistura excesso de alumínio (EXC) e corrente de 120 A é similar ao observado com corrente de 180 A (Figura 46) identificando partículas arredondadas, grosseiras, ricas em alumínio e uma matriz rica em silício, Tabela 15.

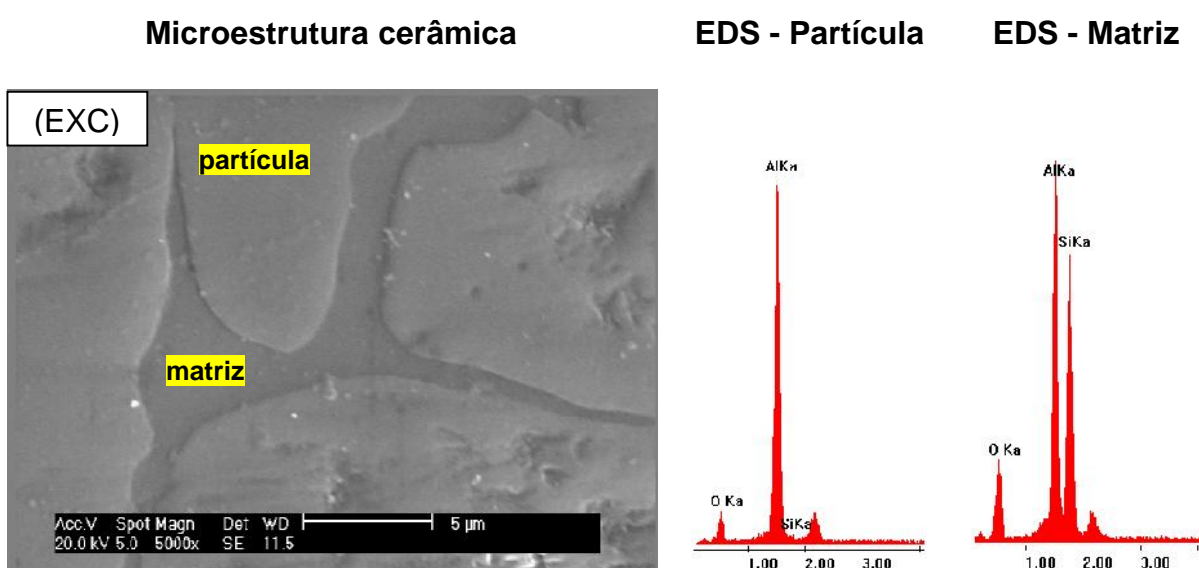


Figura 46 - Microestrutura da camada cerâmica próxima da camada intermediária. Amostra (EXC)50\_350,  $I = 120$  A. Picos não identificados são Au da preparação metalografia.

Tabela 15 – Microanálise por EDS da partícula e da matriz (% atômica).

ELEMENTO	AMOSTRA – (EXC)50_350	
	PARTÍCULA	MATRIZ
Oxigênio	31	31
Alumínio	68	37
Silício	1	32

A análise semi-quantitativa da composição química da camada de ligação (Tabela 16), mostrou uma maior quantidade de alumínio na camada de ligação em relação a amostra com mesma mistura (EXC) com 180 A. O diagrama ternário Al-Fe-Si, indica para esta composição química, somente presente a fase intermetálica  $Fe_3Al$ . Entretanto como a análise de EDS foi realizada em uma área muito pequena (em torno de  $30 \times 30 \mu m$ ) e a condição de resfriamento é fora do equilíbrio termodinâmico, sendo assim a microestrutura para a região é de grãos de  $Fe-\alpha$  com precipitados de  $Fe_3Al$ . A maior quantidade de alumínio e de precipitados (aciculares) de  $Fe_3Al$  na camada de ligação contribui para uma maior dureza que a mesma condição com corrente de 180 A.

Tabela 16 – Microanálise por EDS da camada intermediária (% atômica).

ELEMENTO	AMOSTRA
	(EXC)50-350
Alumínio	21
Silício	6
Ferro	73

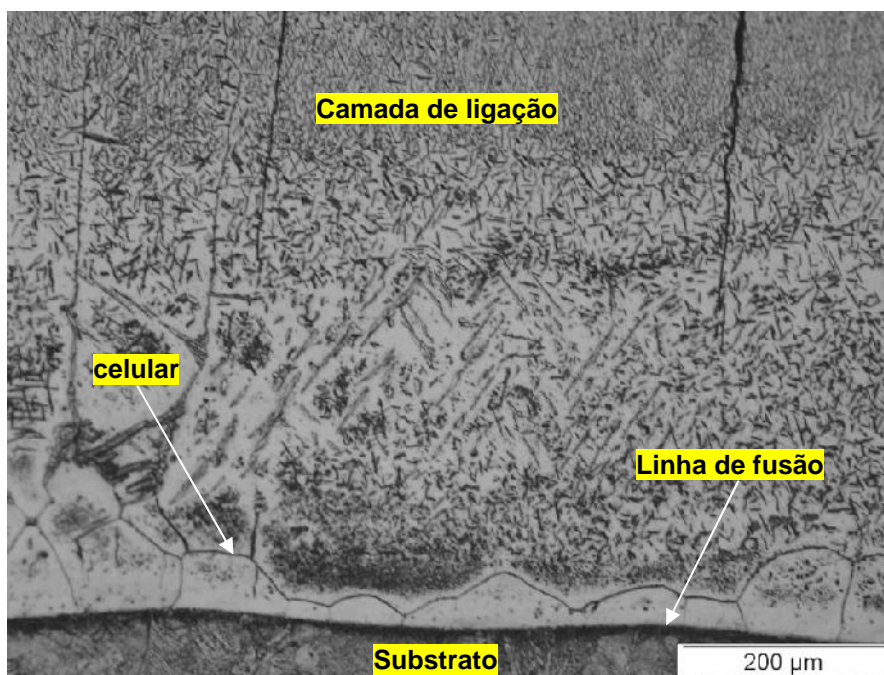


Figura 47 – Microestrutura da camada de ligação próxima a linha de fusão, da amostra (EXC)50\_350, 120 A.

A partir da linha de fusão, é observado o início da solidificação com crescimento celular, com grãos orientados no sentido oposto a da extração de calor. Dentro dos grãos verifica-se uma grande quantidade de precipitados de  $Fe_3Al$ . Diferente da camada de ligação obtida com a mistura EXC e corrente de 180 A, há muitas trincas próximo a interface com a camada de alumina, devido as maiores taxas de resfriamento que não permitiram acomodar as variações dimensionais de cada camada do sistema.

A análise da secção longitudinal dos depósitos processados com a mistura EXC e corrente de 180 A e 120 A, Figura 48, evidencia que o processamento com 180 A resultou em uma camada cerâmica, com espessura irregular e algumas trincas paralelas ao depósito. A deposição com a corrente 120 A, mostra a camada de alumina e as gotas ricas em alumínio ao longo do comprimento do cordão. Observa-se ainda que entre a camada de ligação e o revestimento cerâmico há falhas e muitas trincas que são esperadas quando o sistema não consegue acomodar as diferenças contrações da solidificação das diferentes camadas produzidas.

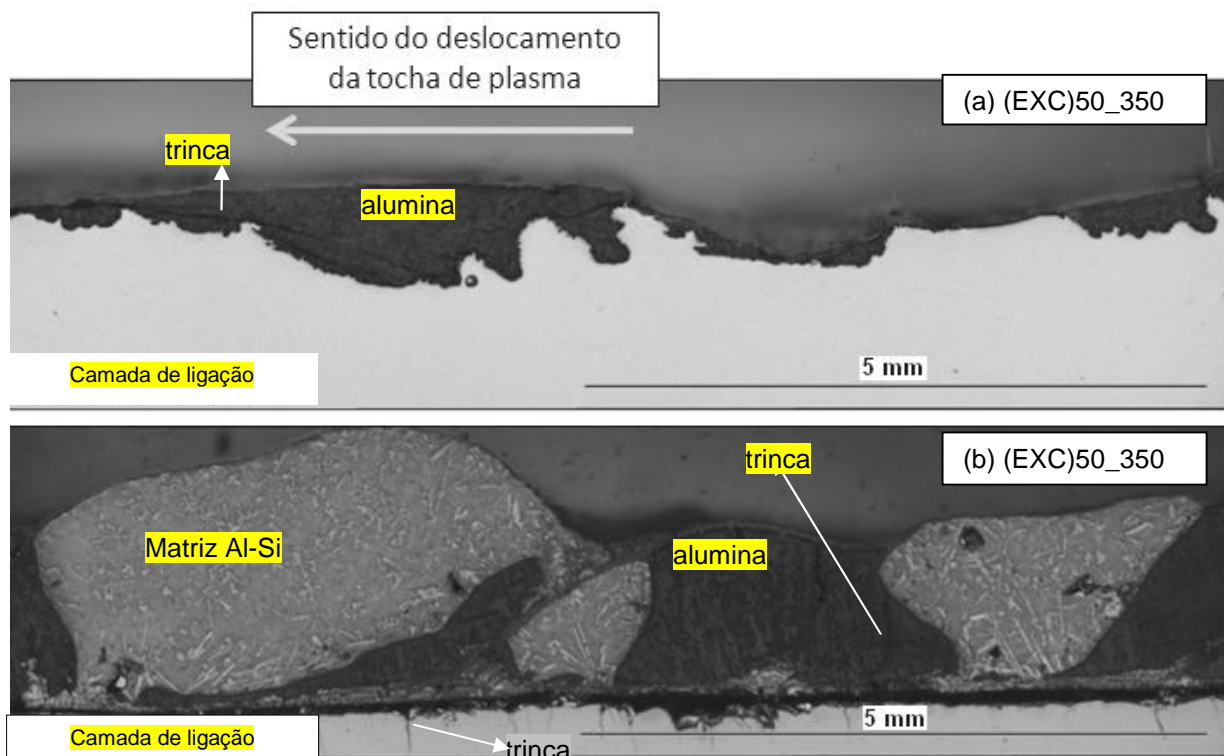


Figura 48 – Micrografia dos revestimentos com o corte no sentido do comprimento dos cordões processados com a mistura de pós EXC. Intensidade de corrente (a) 180 A e (b) 120 A.

#### 4.5 EFEITO DO FERRO NA SÍNTESE DA ALUMINA

Os revestimentos depositados sobre o substrato de aço carbono 1020 com a condição (EXC)50\_350 mostraram que reduzindo intensidade de corrente, a diluição reduziu de 68% para 35%, ou seja, em ambas as condições há uma grande parcela material fundido participando da reação de síntese da alumina. Pela composição química do material de substrato, esta parcela de diluição pode ser compreendida como a adição de Fe ao sistema  $\text{SiO}_2 + \text{Al}$  e que irá participar da síntese da alumina. Para melhor entender o efeito do ferro na síntese da alumina, foi preparada nova mistura de pós adicionando 15% Fe a mistura EXC (excesso de alumínio) e depositado em coquilha refrigerada. A adição de ferro na mistura resultou na presença do intermetálico  $\text{FeAl}_3$ , além de uma redução na intensidade dos picos de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e Al, e o aparecimento de  $\alpha\text{-SiO}_2$ , Figura 49.

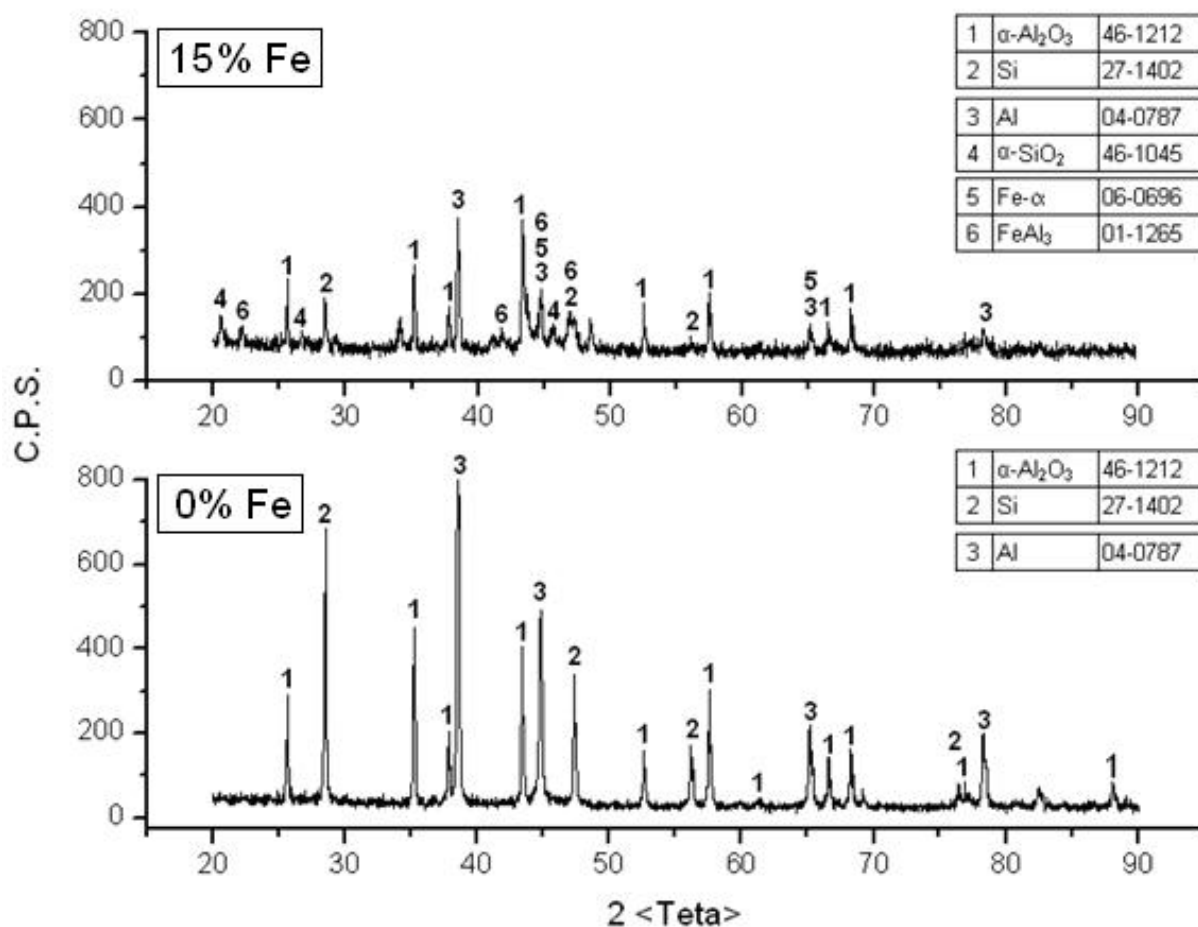


Figura 49 - Difratoograma de raios X dos mini-tarugos em pó processados em coquilha com corrente de 180 A.

A análise dos dados apresentados no DRX acima sugere que a presença de ferro interfere com a síntese da alumina, ao competir pelo alumínio para a formação de aluminetos, reduzindo a quantidade de alumina formada e de alumínio remanescente após solidificação. Assim, a solidificação pode ser discutida de acordo com a seguinte seqüência:

- Solidificação da alumina, temperatura de 2054°C, de acordo com o diagrama de fases Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (Figura 50).

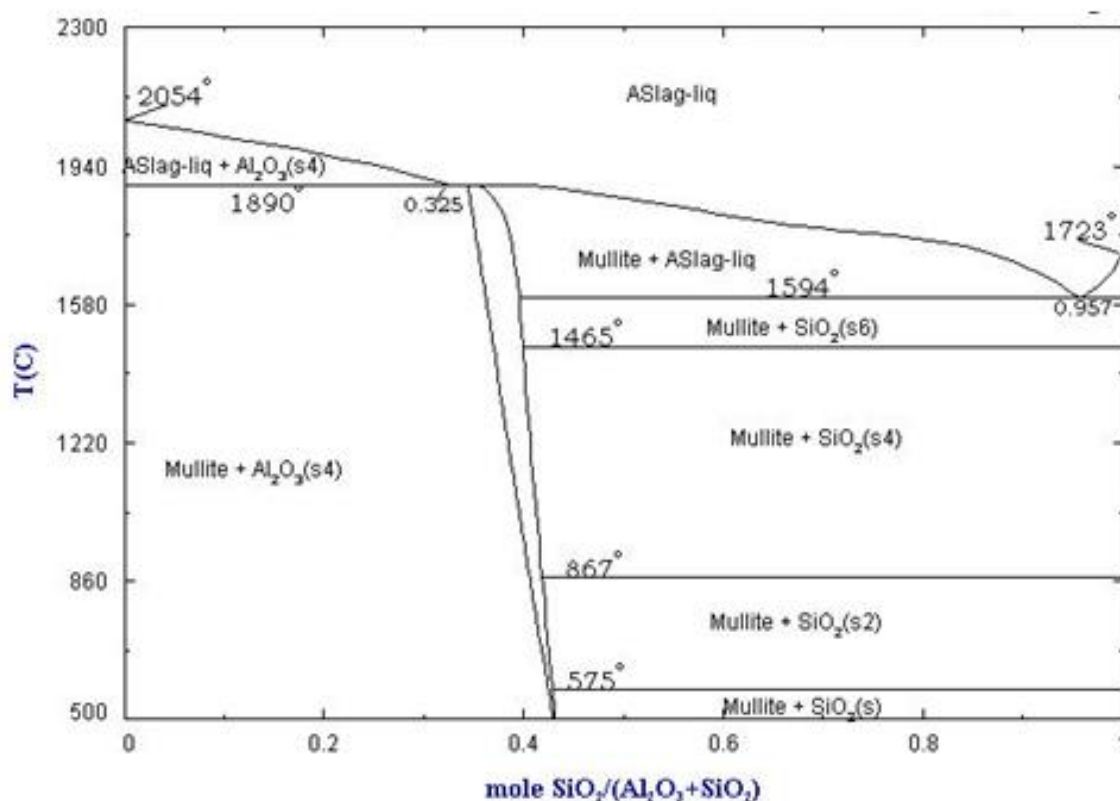


Figura 50 – Diagrama de fases do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .  
([http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase\\_diagram.php](http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php)).

- Ainda de acordo com o mesmo diagrama de fases  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , a solidificação do  $\text{SiO}_2$  inicia a  $1723^\circ\text{C}$ , dependendo da taxa de retirada de calor pode se ter a formação de sílica amorfa ou cristalina como comentado anteriormente, o que permite o início da síntese da alumina pela reação Termite com o Al na fase líquida.

A síntese do alumineto ( $\text{FeAl}_3$ ) inicia a aproximadamente  $1160^\circ\text{C}$  (diagrama de fases da Figura 51) e vai consumindo o alumínio disponível da poça de fusão. Esta competição pelo Al (líquido) durante a solidificação resulta na formação de menores quantidades de alumina.

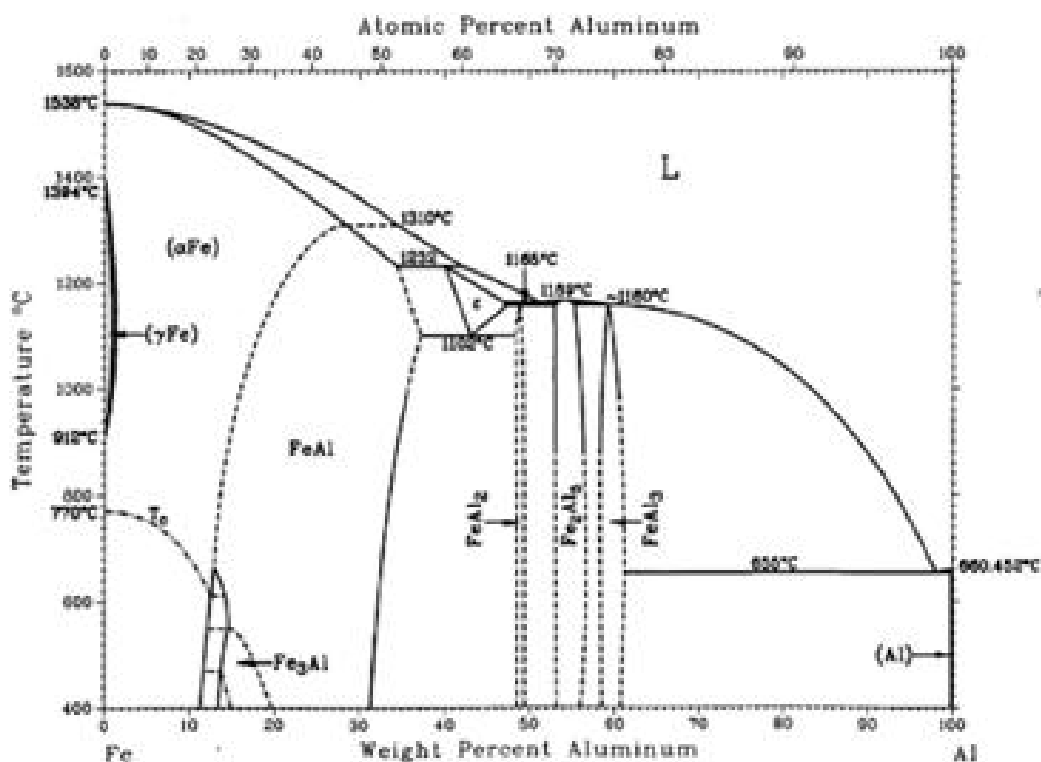


Figura 51 – Diagrama de fases do sistema Fe-Al, ASM, 1992.

A presença dos picos de  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> no DRX com 15 %Fe, pode estar associada a uma redução da taxa de resfriamento do sistema em consequência da síntese exotérmica da alumina e dos aluminetos de ferro ou pela oxidação do silício (produto da síntese da alumina).

Para melhor entender este mecanismo, os minitarugos processados com a mistura SiO<sub>2</sub>+Al sem e com a adição de 15% de Fe foram expostas a 1000°C por 45 min. com o objetivo de testar as duas hipóteses quanto a presença de  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>. Os resultados foram analisados por DRX (Figura 52) e mostraram que o Si identificado no tarugo processado com a mistura sem ferro permaneceu em menores quantidades após a exposição a temperatura, o mesmo se observa para o minitarugo processado com a mistura com Fe. A intensidade dos picos de Al também foram reduzidos, sugerindo que este pode ter sido oxidado contribuindo para o aumento da quantidade de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (indicado pelo aumento da intensidade dos picos na difração de raios X). Pode-se ainda contribuir para o aumento da quantidade de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após a exposição a temperatura, a síntese da sílica amorfa com o Al (líquido), entretanto a redução da quantidade de Si não permite confirmar esta colocação.

Em qualquer dos casos não se observa a presença de sílica em uma das suas formas cristalinas descartando-se a possibilidade da oxidação do silício durante o resfriamento.

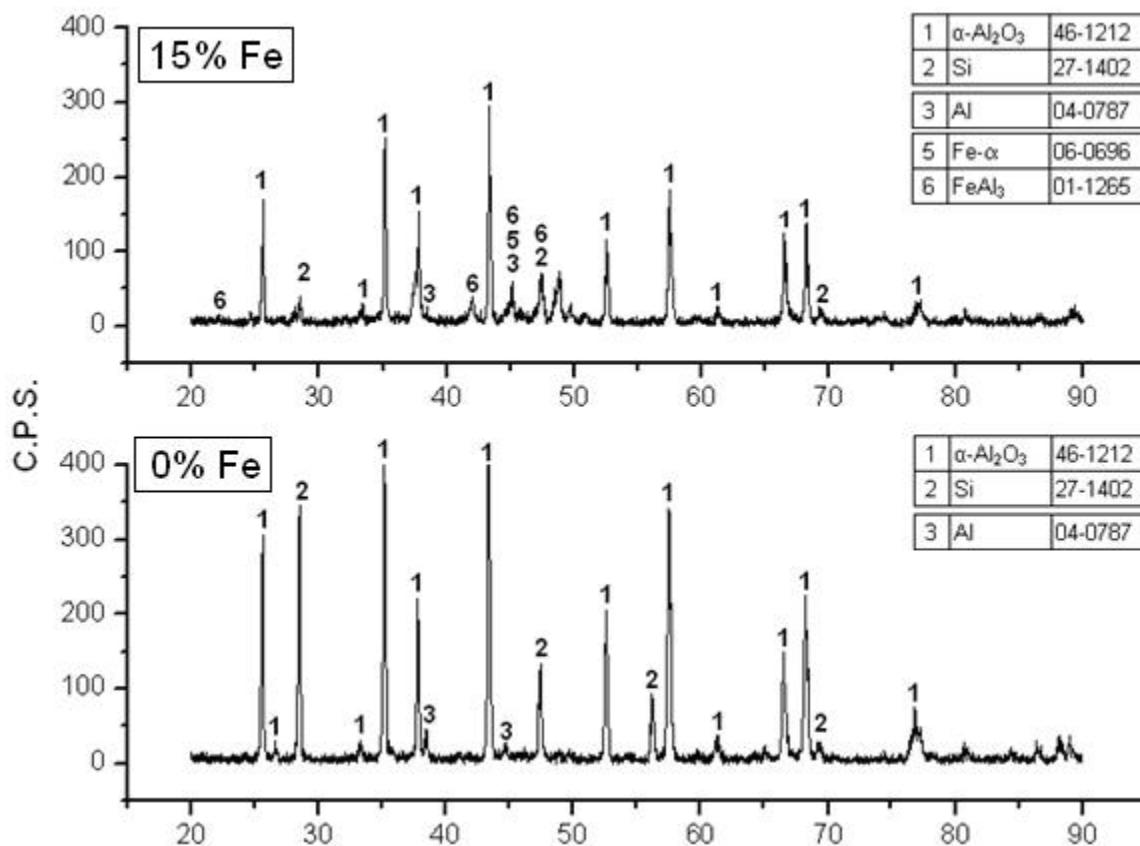


Figura 52 - Difratoograma de raios X dos mini-tarugos em pó processados com corrente de 180 A e tratados termicamente a 1000°C.

#### 4.6 MECANISMO DE FORMAÇÃO DO REVESTIMENTO

A análise realizada nesta pesquisa permite propor um mecanismo para a formação dos revestimentos com características estratificadas.

##### a) Formação da poça de fusão

Inicialmente é formada uma poça líquida (poça de fusão) no substrato de aço carbono AISI 1020 pelo arco de plasma. A mistura de pós SiO<sub>2</sub>+Al funde na passagem pelo arco de plasma (considerando que a temperatura do arco é superior a 3000°C) e são alimentados na poça líquida, formando um sistema constituído por [Fe+SiO<sub>2</sub>+Al]<sub>(liq)</sub>, Figura 53.

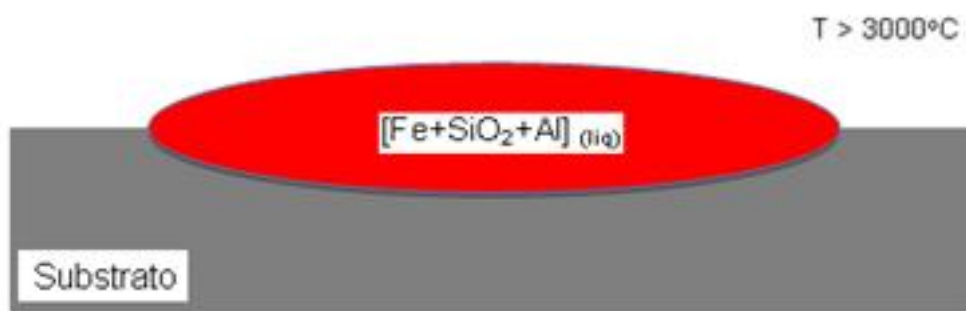
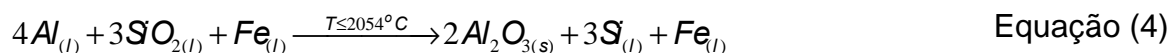


Figura 53 – Representação esquemática da formação da poça de fusão pelo arco de plasma misturada a sílica e alumínio fundidos.

b) Solidificação da alumina alfa, T 2054°C

A solidificação da alumina na poça de fusão ocorre quando, no resfriamento, é atingida a temperatura de 2054°C. Nesse momento, o alumínio oxida-se as custas do oxigênio presente na poça de fusão fornecido pelo quartzo no estado líquido, segundo a reação abaixo:



A menor densidade da alfa alumina (3,97/cm<sup>3</sup>) permite que esta sobrenade e se concentre sobre a poça de fusão, Figura 54. A quantidade de alumina formada está diretamente associada a velocidade de resfriamento do processo e quantidade de alumínio disponível na poça de fusão, contudo, a maior parte da alumina deve ocorrer nesta etapa e numa velocidade muito rápida. Isto foi comprovado através de teste realizado sob resfriamento em coquilha do sistema SiO<sub>2</sub> + Al (com excesso de alumínio), cujo DRX das fases resultantes foi apresentado na Figura 30. Nota-se neste DRX que todo quartzo presente na mistura foi transformado em alumina sob rápido resfriamento. Outro fator importante a destacar é que não foi detectada a presença de fase amorfa no DRX da superfície do revestimento, pelo menos dentro dos limites de precisão do equipamento, entretanto não pode ser descartada a presença uma vez que por espectroscopia Raman há picos desta fase próxima ao do espectro conhecido da sílica vítrea.

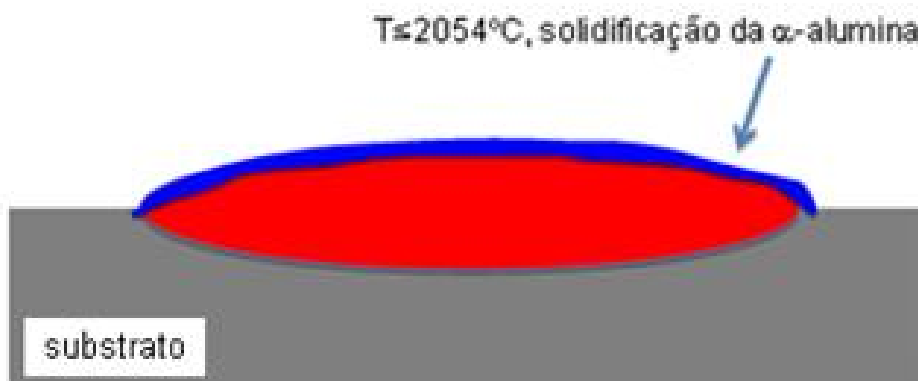


Figura 54 - Representação esquemática da solidificação da alumina-alfa sobre a poça de fusão.

As elevadas velocidades de resfriamento contribuem para que abaixo da temperatura de solidificação da sílica esta converta em sílica amorfa permitindo que inicie a síntese da alumina. Esta reação deve acontecer na parte superior da poça de fusão, uma vez que tanto a densidade da sílica é inferior ao do Fe.

c) Solidificação da camada de ligação,  $T < 1538^{\circ}\text{C}$

Com o resfriamento, abaixo de  $1538^{\circ}\text{C}$  (temperatura de fusão do ferro), junto a linha de fusão onde se concentram os maiores gradientes térmicos, se inicia a solidificação da camada de ligação (Figura 55), solução sólida de ferro rica em alumínio, o que resulta na precipitação de aluminetos de ferro durante o resfriamento subsequente. Em função do alumínio disponível, ocorre a formação de aluminetos de ferro do tipo  $\text{Fe}_3\text{Al}$  (conforme mostra o diagrama de fases da Figura 51).

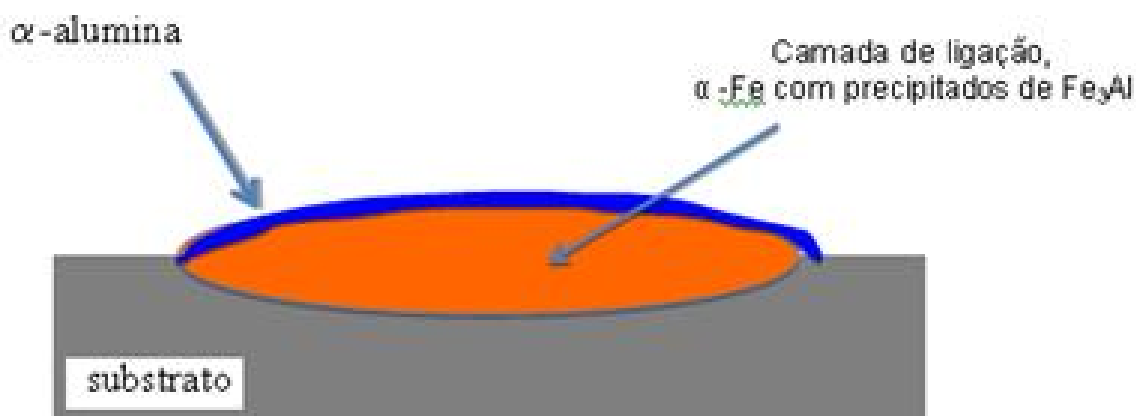
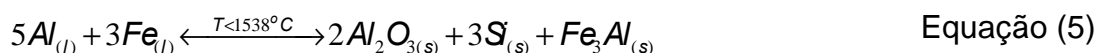


Figura 55 – Representação esquemática da solidificação da camada intermediária ( $T < 1538^{\circ}\text{C}$ ) com a formação da solução sólida de ferro rica em alumínio e a fase intermetálica de  $\text{Fe}_3\text{Al}$ .

As duas sínteses, da alumina e dos aluminetos de ferro com características exotérmicas reduzem o efeito do super-resfriamento frente a zona de solidificação e permitem o desenvolvimento de uma estrutura colunar na camada de ligação. A seguinte reação deve ocorrer nesta etapa:



A frente de solidificação avança e a camada cerâmica cresce a medida que a temperatura cai. Abaixo de 800°C não ocorre mais a síntese da alumina e camada cerâmica não cresce mais.

#### d) Considerações sobre a formação da escória (alfa quartzo)

Durante o resfriamento, provavelmente a partir da temperatura de formação dos aluminetos de ferro ( $T = 1538^{\circ}C$ ), devido a competição do ferro por alumínio e também cristalização da sílica, a formação de alumina a partir da sílica deverá ser reduzida, sobrando sílica cristalina (quartzo) sobre a camada de alumina. As elevadas velocidades de resfriamento contribuem para que ao se ultrapassar a temperatura de solidificação da sílica ( $1723^{\circ}C$ ) esta se solidifique. Esta reação deve acontecer na parte superior da poça de fusão, uma vez que tanto a densidade da alumina como da sílica fundida são inferiores a do ferro.

## 4.7 AVALIAÇÃO PRELIMINAR DO DESEMPENHO DOS REVESTIMENTOS

Na seqüência são apresentados os resultados da avaliação de desempenho preliminar que foram submetidos o revestimento processado com condição (EXC)50-350 e corrente de deposição de 180 A.

### 4.7.1 Ciclagem térmica

Amostras do revestimento (EXC)50\_350 e corrente de 180 A, foram submetidos a duas condições de ciclagem térmica. Numa primeira condição foi testado 20 ciclos e patamar de temperatura máxima 800°C por 20 min., e em uma segunda, com 20 ciclos e temperatura máxima de 1100°C por 20 min. Estes

parâmetros foram utilizados comparativamente ao estudo realizado por ZHANG *et al*, (2003), em revestimentos aspergidos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pura sobre aço de baixo carbono.

Inicialmente foi realizado o teste com a condição de temperatura máxima de  $800^\circ\text{C}$  e a camada cerâmica suportou os 20 ciclos (variação de temperatura da dentro do forno entre  $250$  a  $850^\circ\text{C}$ ) mantendo-se aderida ao substrato, Figura 56-a. Em seqüência, com um grupo diferente de amostras, foi realizado um novo teste aumentando a temperatura máxima para  $1100^\circ\text{C}$  e 20 ciclos. O resultado mostrou que também para esta nova situação com variações de temperatura entre  $400^\circ\text{C}$  a  $1100^\circ\text{C}$  (temperatura dentro do forno), a camada cerâmica continuou aderida a camada de ligação (Figura 56-b). Estes resultados sugerem que há uma adequada compatibilidade entre os CET do substrato, camada de ligação e da camada cerâmica de alumina formada, e que durante as oscilações de temperatura empregadas pelos testes, as camadas dilataram e contraíram conjuntamente minimizando as tensões térmicas na interface.

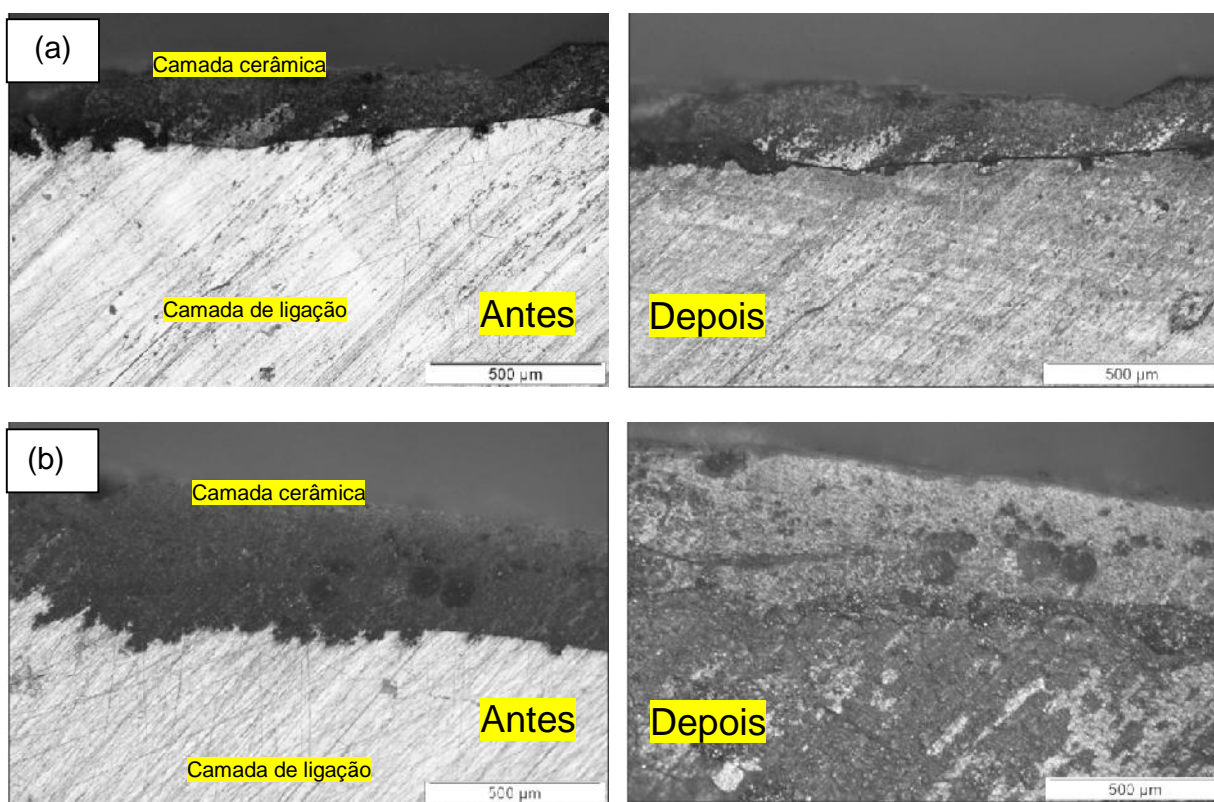


Figura 56 – Micrografia da seção transversal das amostras antes e após testes da ciclagem térmica mostrando a interface da camada cerâmica e de ligação. (a) Temp.  $800^\circ\text{C}$  e (b) Temp.  $1100^\circ\text{C}$ .

Todavia, o CET da camada cerâmica de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  desenvolvida pode alterar com os ciclos (aquecimento e tempo de permanência), uma vez que, reações de síntese de alumina devem acontecer com a temperatura e tempo, e pode haver alterações nas quantidades das fases presentes (diminuição da sílica amorfa e alumínio e aumento de silício) na camada cerâmica.

ZHANG *et al*, (2003), apresentaram no estudo com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pura aspergida diretamente sobre aço de baixo carbono, que o revestimento cerâmico suportou 20 ciclos até a deplacagem, o teste foi realizado em temperatura máxima de  $800\text{ }^\circ\text{C}$  por 20 min. A diferença entre o CET da alumina ( $8,0 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) e do aço do substrato ( $12,0 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ), somada com a pobre aderência entre a cerâmica e do substrato foram os principais motivos que levaram a deplacagem. Comparativamente, os revestimentos cerâmicos sintetizados por PTA tiveram um melhor resultado na ciclagem térmica ao obtido por aspensão térmica de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre substrato de aço.

#### 4.7.2 Resistência ao desgaste por deslizamento

O teste de desgaste por deslizamento foi feito utilizando pino sobre disco seguindo a norma ASTM G99, (2005), porém sobre a superfície bruta do revestimento. A variação de massa em função da distância de deslizamento foi analisada em três estágios, Figura 57.

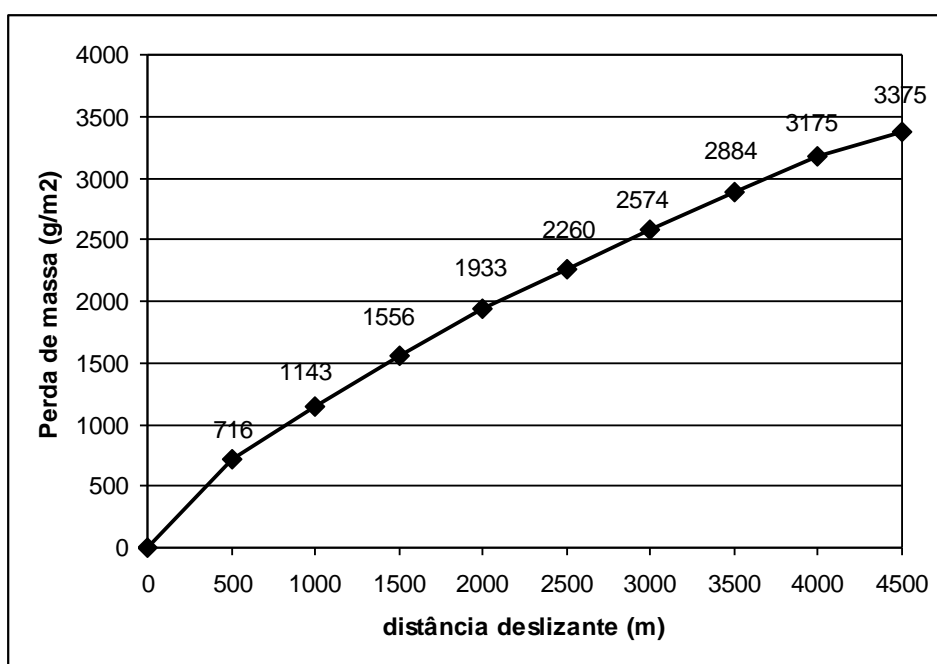


Figura 57 – Desempenho ao desgaste por deslizamento para a amostra (EXC)50-350, com  $I = 180\text{ A}$ .

Os primeiros 500 metros da curva mostram uma maior variação de massa de  $1,44 \text{ g.m}^{-2}/\text{m}$  e pode ser associada a remoção inicial de partículas de escórias presentes na superfície da amostra e que não foram totalmente removidas durante a limpeza após a deposição.

Entre 500 m e 1000 m há uma redução na variação de massa para  $0,85 \text{ g.m}^{-2}/\text{m}$ , desgaste este atribuído a deslocamentos de regiões da camada cerâmica pela presença de trincas. De 1000 m até 4500 m a taxa de desgaste sofre redução de  $0,63 \text{ g.m}^{-2}/\text{m}$ , pois a força é aplicada sobre a camada cerâmica mais próxima da interface com a camada de ligação.

Ao final do teste (4500 m percorridos), na superfície da amostra é verificado que inicia o processo de desgaste na região da camada de ligação (região clara), porém com presença de certas regiões com alumina (região escura) que não foram arrancadas no teste, Figura 58. É importante salientar que não basta apenas sintetizar a alumina como uma camada, é imprescindível que esta esteja adequadamente ligada ao substrato para que sua resistência ao desgaste abrasivo seja vantajosa, de outro modo, seu desempenho estará comprometido.

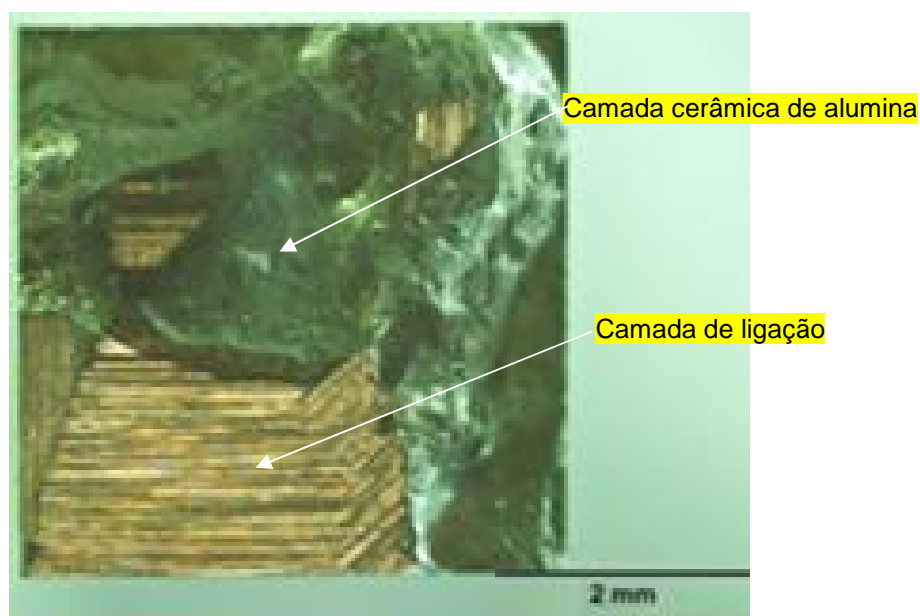


Figura 58 – Aspecto da superfície da amostra ao final dos 4500 m percorridos durante o desgaste. Nesta micrografia observa-se que ao final do teste há um início da na camada intermediária.

Com base nos dados do estudo desenvolvido por CANALLE, (2001), foi comparado o desgaste do revestimento cerâmico produzido por PTA (amostra (EXC)50\_350) com a de ligas comerciais a base de cobalto comercialmente

conhecidas como Stellite 1 e Stellite 6, processados sobre substratos de aço AISI 1020. Observa-se que os revestimentos processados através da síntese *in situ* apresentam uma variação de massa em função da distância percorrida significativamente menor (aproximadamente 5 vezes) do que a medida nos revestimentos das ligas comerciais de cobalto, Figura 59.

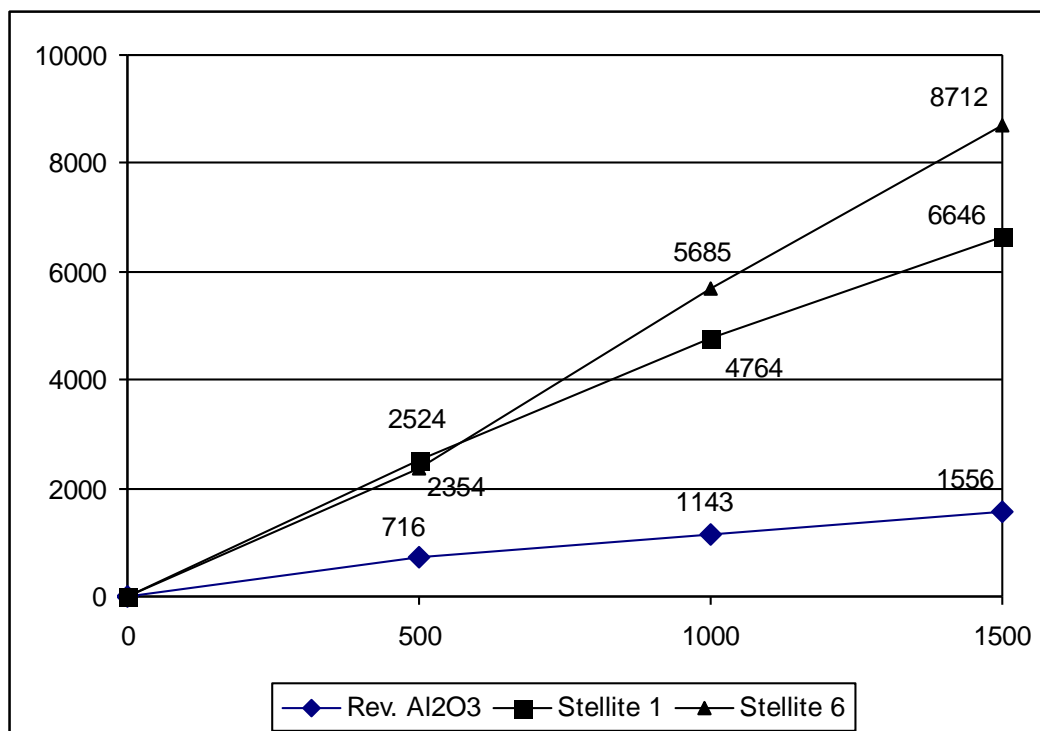


Figura 59 - Comparação do desempenho ao desgaste do revestimento cerâmico e ligas de cobalto Stellite 1 e Stellite 6, adaptado de CANALLE, (2001).

#### 4.7.3 Teste de corrosão

Na Figura 60 é apresentado o aspecto da superfície do revestimento cerâmico de uma das amostras na qual foi realizado o teste de corrosão. Na avaliação visual da superfície foi verificado que a camada cerâmica apresenta irregularidade quanto a espessura e também varios poros de formato arredondado, sendo alguns com tamanho (diâmetro) próximo de 500  $\mu\text{m}$ . Todavia não foi evidenciada a exposição da camada de ligação ou do substrato metálico, de forma que toda a região metálica esta protegida pela camada cerâmica de alumina. Para comparação, o ensaio foi realizado também em uma amostra do substrato (aço AISI 1020) sem revestimento e também em uma amostra de aço AISI 316 que é muito utilizado como aço resistente a corrosão.

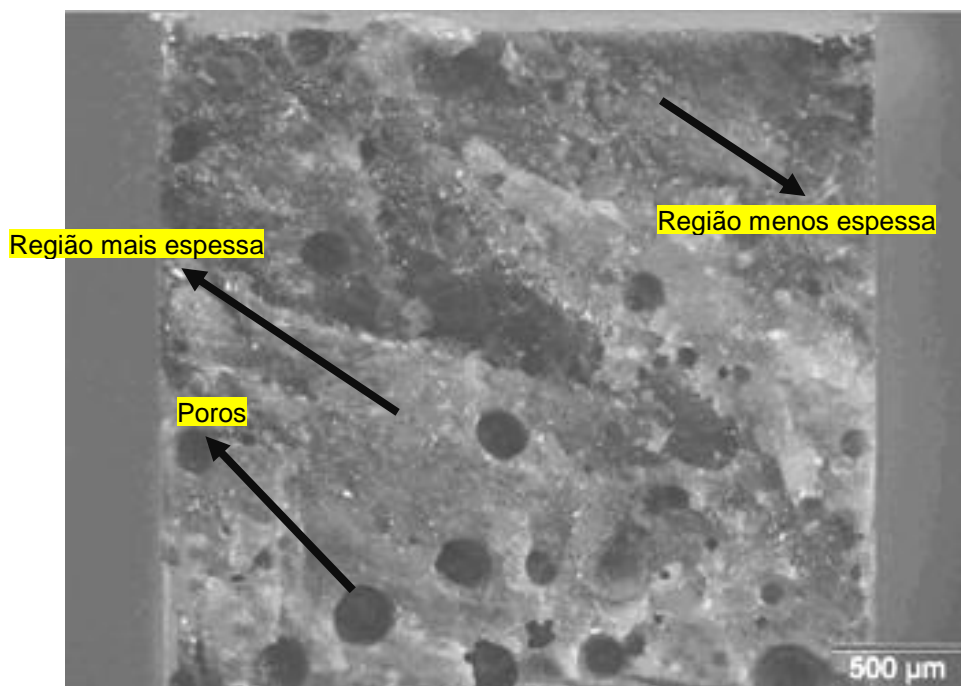


Figura 60 – Aspecto da superfície do revestimento cerâmico (EXC)50\_350 depositado com corrente de 180 A, exposta ao ensaio de corrosão.

Os resultados obtidos nos ensaios de corrosão, Tabela 17, estão apresentados da seguinte maneira:

- ❖ duas amostras com revestimento cerâmico de alumina processados sobre substrato de aço AISI 1020 denominadas na tabela como aço1020/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , correspondendo as amostras de números #1 e #2,
- ❖ uma amostra somente do aço AISI 1020 (material do substrato), correspondente a amostra de número #3,
- ❖ uma amostra do material aço inoxidável AISI 316, correspondente a amostra de número #4.

O resultado apresentado na tabela 17 mostra que o processamento desenvolvido *in situ* por PTA, onde temos um revestimento de alumina sobre aço AISI 1020 oferece proteção, visto que houve uma redução significativa na taxa de corrosão. São valores de 0,74 e 0,96 mm/ano do aço com revestimento cerâmico contra 17,75 mm/ano para o aço AISI 1020 sem proteção, ou seja, redução de aproximadamente 20 vezes.

Tabela 17 – Resultados das medidas de corrosão realizadas nas amostras.

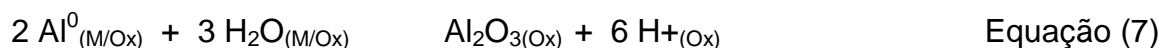
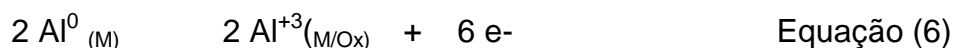
Material	$E_{cor}$ (V)	$R_p$ (k $\Omega$ )	$\beta_c$ (V/dec)	$\beta_a$ (V/dec)	$I_{cor}$ (A/cm <sup>2</sup> )	taxa (mm/ano)
(#1)Metal/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 0,521	5,132	0,201	0,104	68,22x10 <sup>-6</sup>	0,74
(#2)Metal/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 0,526	1,751	0,137	0,095	88,61x10 <sup>-6</sup>	0,96
(#3) Aço 1020	- 0,471	0,098	0,200	0,152	15,57x10 <sup>-2</sup>	17,75
(#4) Aço 316	+ 0,072	301,2	0,145	0,127	0,40x10 <sup>-6</sup>	0,00456

Em observações mais detalhadas (microscopia óptica) da superfície das amostras revestidas, foram constatados pontos claros presentes na camada cerâmica. Medidas de resistência elétrica entre o contato do eletrodo e as superfícies tratadas, mostraram valores de resistência elétrica acima de 20M , Entretanto, em alguns pontos onde a resistência foi menor de 20M e outras com resistência próxima de zero (fundo de escala do multímetro utilizado). O Al é um metal e o Si é um semi-metal e suas resistividades elétricas ( ) são diferentes, isto é, a do Al é igual a  $2,82 \times 10^{-8}$  .m e do Si de  $6,40^2$  .m., portanto, o Al é bem mais condutor que o Si.

Desta forma, as resistências elétricas dos pontos claros verificados na camada cerâmica devem ser associadas ao alumínio que não reagiu totalmente com o quartzo, e apresentou um contato elétrico direto com o metal do substrato (  $R = 0$  ). Para os pontos claros, cuja resistência elétrica foi superior a 20M , o alumínio deve estar incrustado e isolado eletricamente na matriz cerâmica de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, visto que a resistividade elétrica da alumina é de aproximadamente  $> 1,0 \times 10^{11}$  .m ( pureza de 99,5% ).

Quando o depósito feito com a mistura de SiO<sub>2</sub>+Al é realizado para a reação de formação da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a caracterização da camada cerâmica mostrou que esta é constituída de um material polifásico Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si, Al e sílica amorfa. Estas fases em contato com a solução eletrolítica de ácido sulfúrico formam microcélulas galvânicas. Quando estas células são estabelecidas, tem-se a formação de regiões anódicas (onde ocorre a reação de oxidação-corrosão) e regiões catódicas (onde ocorre(m) a(s) reação(ões) de redução/áreas protegidas). Para o presente caso, pode-se considerar que o anodo será o Al e o Si o catodo, por possuírem menor resistividade elétrica que a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com valor de  $> 1,0 \times 10^{14}$  .m (pureza de 99,5%) e da sílica  $> 10,8 \times 10^3$  .m (HANDBOOK CERAMICS, 2001).

Desta forma, o alumínio sofrerá oxidação em meio de ácido sulfúrico levando à formação de uma camada de óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sobre alumínio da superfície, segundo as reações:

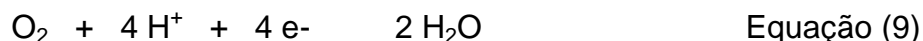


A alumina formada em soluções ácidas, tais como em ácido sulfúrico, formam filmes porosos e nanoestruturados.

Por outro lado, a reação catódica preferencial é a redução de hidrogênio:



Para sobrepotenciais mais negativos que a do E<sub>cor</sub>, isto é, mais catódicos, é possível a reação:



Podendo haver a ocorrência das duas reações, (8) e (9), ao mesmo tempo, dependendo do sobrepotencial aplicado e do material do eletrodo.

A taxa de corrosão do aço 1020 em 0,1 mol/L de ácido sulfúrico é elevado (17,75 mm/a), uma vez, que para algumas tabelas de valores de taxa de corrosão, o intervalo de 0,1 a 1,0 mm/a é considerado “satisfatório”; e para valores superiores a 1,0 mm/a é considerado de “não recomendável”. Para o intervalo inferior a 0,01 mm/a é excelente, portanto o aço 316, ensaiado neste trabalho encontra-se nesta região.

Os depósitos das amostras #1 e #2 são parecidos, entretanto apresentam valores diferentes na taxa de corrosão. A amostragem da superfície dos dois eletrodos de trabalho não foi bem expressiva, uma vez que as áreas dos eletrodos apresentaram valores de 0.09 cm<sup>2</sup> para amostra #1 e 0,157 cm<sup>2</sup> para amostra #2. Também a A-distribuição das fases de Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de Si não é uniforme por unidade

de área recoberta. Foram observados dois pontos com resistência elétrica próxima de zero , para a amostra #1 e um ponto para a amostra #2. Entretanto, foi observado mais pontos com resistências baixas na amostra #2, tais como, 100 , 150 , 1,2M , entre outras abaixo de 20M . Desta forma, é possível haver mais alumínio na superfície da amostra #2 e como conseqüência da maior área do Al na superfície da amostra, terá uma maior corrente de corrosão ( $i_{cor}$ ) e, portanto, maior taxa de penetração. Entretanto, se considerarmos que a distribuição das fases está representada nas duas amostras, então pode considerar uma média entre as amostras #1 e #2 de 0,85 mm/a.

O aço 1020 revestido com a camada cerâmica produzido neste estudo diminui a taxa de corrosão em aproximadamente 20 vezes. As taxas de corrosão, tanto de mm/a como a  $g/cm^2$  por dia, leva em consideração que o tipo de corrosão é uniforme. Entretanto, é preciso tomar alguns cuidados com relação a este parâmetro experimental, pois é possível termos baixas taxas de corrosão (ou penetração), mas com um tipo de corrosão localizada (pite, intergranular, por frestas. etc), o que pode levar à falha do material. Assim, a taxa de corrosão do aço 1020 de 17,75 mm/a, encontra-se próxima de uma corrosão uniforme, enquanto que a taxa de corrosão de 0,85 mm/a para os depósitos sobre as amostras #1 e #2, estão mais próximos de uma corrosão localizada nas regiões ricas em Al; porém com a formação de um filme de  $Al_2O_3$  sobre a fase de alumínio.

## 5 CONCLUSÃO

Nas condições testadas neste trabalho, cujo objetivo geral focou no desenvolvimento de revestimentos cerâmicos de alumina pelo processo por PTA através da síntese *in situ*, pode concluir-se que:

A síntese da alumina e de uma camada de ligação ao substrato ocorre durante a deposição das misturas de  $\text{SiO}_2$  e Al sobre o aço AISI 1020.

O gradiente térmico presente na poça de fusão impõem que existam dois processos ocorrendo em simultâneo, na superfície da poça de fusão, a síntese da alumina e outro a partir da linha de fusão da solidificação da camada de ligação.

A síntese da alumina é afetada pela presença de ferro do substrato, que ao formar a solução sólida de ferro rica em alumínio e aluminetos reduz o alumínio disponível para reagir com o quartzo.

A formação dos revestimentos cerâmicos pela síntese de alumina *in situ* requer um aporte térmico suficiente para as misturas dos pós e substrato, que se misturam na poça de fusão, e para controlar o gradiente de temperatura de forma que a velocidade de solidificação/resfriamento permita acomodar a contração diferenciada das diferentes camadas do revestimento.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em continuidade ao estudo realizado no sistema  $\text{SiO}_2+\text{Al}$  sobre aço carbono AISI 1020, seguem algumas propostas:

- Estudar a redução da taxa de corrosão através da otimização pelos parâmetros de equipamento, reduzindo a quantidade de alumínio na camada cerâmica;
- Estudar a interface formada entre a camada de ligação/camada cerâmica;
- Estudar a evolução das fases do revestimento após testes de ciclagem térmica, quais as novas fases da alumina formada com a temperatura máxima.

Avaliar a formação de alumina através do estudo de outros óxidos como  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , eliminando a sílica amorfa da camada cerâmica.

Estudar a formação de outras camadas cerâmicas como a mulita, espinélios e cordierita através da síntese de óxido.

## REFERENCIAS

- ALMEIDA, S. D. **Estudo de revestimentos cerâmicos sobre substrato metálico, obtidos por deposição física de vapores por feixe de elétrons para aplicação como Barreiras Térmicas**. Tese doutorado. INPE, São José dos Campos, São Paulo, 2005.
- ALMEIDA, V.A.B.; **Obtenção *in situ* de intermetálicos Ni/Al**. Dissertação de mestrado, UFPR. 2003.
- AMARÓS, J.L., NEGRE, F., BELDA, A., SANCHEZ, E. Acordo Esmalte-Suporte (I): A falta de acordo como causa de empenamento. **Cerâmica industrial**. v. 01, p. 06-13, 1996.
- ASM Metals Handbook, **Alloy phase diagram**, Desk Edition, v. 3. 1992.
- ASM Handbook, **Surface Engineering**, Desk Edition, v. 5. 1994.
- ASTM Standart G99, **Standard test method of wear testing with a pin-on-disc apparatus**. ASTM International, 2005.
- ASTM Standard G59, **Standard Test Method for Conducting, Pontentiodynamic Potarization Resistence Measurements**. ASTM International, 2009.
- BAKOS, T.; **Defects in amorphous SiO<sub>2</sub>: Dynamics and optical properties**. Dissertation, Vanderbilt University. 2003.
- BANERJEE, S., ROY, S.K.; Net-shape forming of bi-continuous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al composite by displacement reaction. **Materials Chemistry and Physics**. v. 67, p. 243-248, 2001.
- BAZZI, G. D. **Estudo de revestimentos a base de ligas de Fe-Al**. Dissertação de mestrado, UFPR. 2008.
- BEELE, W.; MARIJNISSEN, G.; LIESHOUT, V.A. The evolution of Thermal Barrier Coatings – Status and upcoming solutions for today's key issues. **Surface and coatings Technology**. v.120-121, p.61-67, 1999.
- BENEGRA, M. **Desenvolvimento *in situ* de aluminetos de níquel por plasma por arco transferido resistentes a oxidação**. Tese de doutorado, USP, 2010.

BOND, D.; **Avaliação de revestimentos soldados processados com materiais atomizados**. Tese de doutorado, UFPR, 2008.

BOSHI, A.; Queima de corpos ceramicos. [www.centraldaceramica.com.br](http://www.centraldaceramica.com.br), acessado 28/05/10.

BOSHI, A. A expansão térmica dos materiais cerâmicos Parte I: Introdução, aplicação e composição de massa. **Cerâmica industrial**. v. 3, p. 17-21, 1998.

BRESLIN, M., RINGNALDA, J., XU, L., FULLER, M., SEEGER, J., DAEHN, G.; Processing, microstructure, and properties of co-continuous alumina aluminum composites. **Materials Science and Engineering**. A 195, p. 113-119, 1995.

BRITO, F.V.; **Processamento de cerâmicas porosas a base de sílica visando a aplicação na indústria do petróleo**. Dissertação de mestrado, UNICAMP. 2005.

CALIXTO, A. **Desenvolvimento “In situ” de intermetálicos Fe-Al em superfícies de aço carbono por aspersão térmica de pós de ferro e alumínio misturados**. Tese de doutorado, UFPR. 2010.

CANALLE, A. **Efeito da temperatura na resistência ao desgaste de revestimentos de ligas de cobalto**. Trabalho de conclusão de curso, UFPR, 2011.

CAO, X.Q., VASSEN, R., STOEVEER, D.; Ceramic materials for thermal barrier coatings. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 1-10, 2004.

CAVA, S. T. **Síntese de pigmentos nanométricos de alumina dopado com cobalto e cromo**. Tese de doutorado, UFSCAR. 2003.

CESCHINI, L., DAEHN, G., GARAGNANI, G., MARTINI, C.; Friction and wear behavior of C4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al composites under dry sliding conditions. **Wear**. v. 216, p. 229-238, 1998.

CHOU, S., LU, H., LII, D., HUANG, J.; Processing and physical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/aluminum alloy composites. **Ceramics International**. v. 35, p. 7–12, 2009.

DAEHN, G.S., STARCK, B., XU, L., ELFISHAWY, K.F., RINGNALDA, J.; Elastic and plastic behavior of a Co-continuous alumina/aluminium composite. **Acta materialle**. v. 44, p. 249- 261, 1996.

DEUIS, R.L., YELLUP, J.M., SUBRAMANIAN, C.; METAL-MATRIX COMPOSITE COATINGS BY PTA SURFACING. **Composite Science and technology**. v. 58, p. 299-309, 1998.

Disponível em: <http://www.engr.sjsu.edu/ellingham/>, Acesso em 20/06/12.

Disponível em:

[http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=3382#\\_Physical\\_Properties](http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=3382#_Physical_Properties). Acesso em 21/10/11.

Disponível em: <http://www.dynacer.com/coatings.htm>. Acesso em 15/05/12.

Disponível em: <http://www.mechanicalengineeringblog.com>. Acesso em 20/03/12.

Disponível em:

[http://www.plasmateam.com/Equipments/PTA\\_process/pta\\_process.html](http://www.plasmateam.com/Equipments/PTA_process/pta_process.html). Acesso em 19/10/11.

Disponível em:

<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/silicatos/tectossilicatos/quartzo.html>.

Acesso em 21/10/11.

Disponível em:

[http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=wear\\_resistant\\_alumina\\_coatings](http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=wear_resistant_alumina_coatings) Acesso em 10/04/11.

Disponível em: <http://www.tabela.oxigenio.com>. Acesso em 21/10/11.

Disponível em: <http://hypertextbook.com/facts/2006/EuniceHuang.shtml>. Acesso em 21/10/11.

DONG, Y., YAN, D., HE, J., LI, X., ZHANG, J.; Dry Sliding Wear Behavior of Ceramic-Metal Composite Coatings Prepared by Plasma Spraying of Self-Reacting Powders. **Journal of Thermal Spray Technology**. v. 15, p. 323-328, 2006.

DONACHIE M.J., DONACHIE S.J, **Superalloys A Technical Guide**, second edition, Materials Park ASM International, March 2002

FERNIE, J.A., DREW, R.A., KNOWLES, K.M.; Joining of engineering ceramics, **International Materials Reviews**. v. 54, p. 283-331, 2009.

FERREIRA, M.J. **Utilização de alumina depositada por aspensão termica a plasma em ultra alto vácuo**. Dissertação de mestrado, UNICAMP, 2003.

GRAVANIS, G., TSETSEKOU, A., ZAMBETAKIS, T., STOURNARAS, C.; Ceramic coatings and laser treatment. **Surface and Coatings Technology**, v. 45, p. 245-253, 1991.

HANDBOOK, 1992. **Alloy Phase Diagrams, Al-Fe**.

HARPER, C.A. **Handbook of ceramics, glasses and diamonds**, McGraw-Hill, 2001.

HONG, M.Z., LIU, W.; Laser surface cladding: the state of the art and challenges. **Mechanical Engineering Science**. v. 224, p. 1041-1060, 2009.

HUANG, K., LIN, X., CHANGSEHNG, X., YUE, T.M.; Microstructure and Wear Behaviour of Laser-Induced Thermite Reaction  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Ceramic Coatings on Pure Aluminum and AA7075 Aluminum Alloy. **Journal Material Science of Technology**. v. 23, p. 201-206, 2007.

JASMIM, M.K.; RAWLINGS, D.R.; WEST, F.R.D. Thermal barrier coatings produced by laser cladding. **Journal of Materials Science**. v. 25, p. 4943-4948, 1990.

JACKSON III, R.W.; **The effect of reaction and infiltration on the degradation of refractory ceramics by molten metals**. Doctorate theses, University of Pittsburgh, 2010.

JIMBO, I., CRAMB, A.W.; The density of liquid iron-carbon alloys. **Metallurgical and Materials Transactions B**. v. 24, 1993.

JOSLIN, D.L., EASTON, D.S., LIU, C.T., BABU, S.S., DAVID, S.A.; Processing of  $\text{Fe}_3\text{Al}$  and  $\text{FeAl}$  alloys by reaction synthesis. **Intermetallics**, n° 3, p. 467-481, 1995.

KANGNING, S.; Sintering technology research of  $\text{Fe}_3\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic composite. **Journals of materials processing technology**. v. 113, p. 482-485, 2001.

KERÄNEN, M.; **Effect of welding parameters of Plasma Transferred arc method on abrasive wear resistance of 12V tool steel deposit**. Doctoral Dissertation, 2010.

KINGHMA, K.J.; HEMLEY, R.J.; Raman spectroscopic study of microcrystalline silica. **American Mineralogist**, v. 79, p. 269-273, 1994.

LEVI, C. G. Emerging materials and processes for thermal barrier systems. **Solid State and Materials Science**, v. 8, p.77-91. 2004.

LEVIN, I., BRANDON, D.; Metastable alumina polymorphs: Crystal structure and transition sequences. **Journal American Ceramic Society**, v.84, p. 1995-2012, 2008.

LIMA, C.R. **Proposta de um novo método de aplicação de revestimentos metal-cerâmico por aspersão térmico a plasma**. Tese de doutorado, UNICAMP, 1996.

LIU, W., KOSTER, U.; Microstructures and properties of interpenetrating alumina/aluminium composites made by reaction of SiO<sub>2</sub> glass preforms with molten aluminium. **Materials Science and Engineering**. A 210, p. 1-7, 1996.

NICHOLAS, M. G., MORTIMER, D.A.; Ceramic/metal joining for structural applications. **Materials Science and Technology**. v. 01, p. 657-665, 1985.

NOWOTNY, S., RICHTER, A., TANGERMANN, J.; Surface Protection of Light Metals by One-Step Laser cladding with Oxide Ceramics. **Journal of Thermal Spray Technology**. v. 8 , p. 258-262, 1999.

OBERLÄNDER, B.C., LUGSCHEIDER, E.; Comparison of properties of coatings produced by laser cladding and conventional methods. **Materials Science and Technology**, v. 8, p. 657-665, 1992.

OKAMOTO, T.; Interfacial Structure of Metal-Ceramic Joints. **ISI Journal International**. v. 30, p. 1033-1040, 1990.

OSSO, D., TILLEMENT, A.M., CAER, G.L., BABUSHKIN, T.; Mechanical Thermal Synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr Composite Powders. **Journal of the European Ceramic Society**. v.15, p. 1207-1212, 1995.

OUYANG, J.H., NOWOTNY, S., BEYER, E.; Characterization of laser clad yttria partially-stabilized ZrO<sub>2</sub> ceramic layers on steel 16MnCr5. **Surface and Coatings Technology**. v. 137 , p. 12-20, 2001.

PEI, Y.T., HOSSON, J.T.M.; Functionally graded materials produced by laser cladding. **Acta materiale**. v. 48, p. 2617-2624, 2000.

RAGHAVAN, V.; Al-Fe-Si (Aluminum-Iron-Silicon). **Journal of Phase Equilibria**. v. 23, p. 362- 366, 2002.

RANGEL, E.R., BECHER, P.F., CURZIO, E.L.; Unión entre metales y cerámicos. **Revista Sociedad Química México**. v. 48, p. 146-150, 2004.

SANTOS, R.L.C., PAREDES, R.S.C., d'Oliveira, A.S.C.M.; **Otimização da deposição de revestimentos de cobalto com alto teor de carbono**. 2o Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás.

SCHACKELFORD, J.F.; **Ceramic and Glass Materials. Structure, Properties and Processing**. Springer Science Business Media, 2008.

SCHLICHTING, K.W.; PADTURE, N.P.; JORDAN, E.H.; GELL, M.; **Failure modes in plasma-sprayed thermal barrier coating**. Materials Science and Engineering, A342, p. 120-130, 2003.

SHARMA, G., AWASTHI, R., CHANDRA, K.; A facile route to produce Fe<sub>3</sub>Al intermetallic coatings by laser surface alloying. **Intermetallics**, v. 18, p. 2124-2127. 2010.

SHEN, P., FUJII, H., MATSUMOTO, T., NOGI, K.; Reactive Wetting of SiO<sub>2</sub> Substrates by Molten AL. **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 35A, p. 583-588, 2004.

SILVA, R.H.G., DUTRA, J.C.; PROCESSO PTA-P – Uma Revisão da Literatura como Base para Inovações. Parte 2 de 2: Comportamento Térmico e Cinemático do Pó, Parâmetros e Consumíveis do Processo. **Soldagem e Inspeção**. vol.17, p.173-183, 2012.

SILVÉRIO, R.S., PAREDES, R.S.C., D'OLIVEIRA, A.S.C.; Iron aluminide alloy development using plasma arc transferred arc coating process. **17<sup>th</sup> International congress of mechanical engineering**. São Paulo, 2003.

SIMOR, E., NOVAIS, P.A.; Gerenciamento da taxa de corrosão por cupons por perda de massa. **6º Conferencia sobre tecnologia de equipamentos**, 2002.

SKIRL, S., HOFFMAN, M., BOWAMANS, K., WIEDERHORN, S., RODEL, J.; Thermal expansion behavior and macrostrain of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al Composites with interpenetrating networks. **Acta materialle**. v. 46, p. 2493-2499, 1998.

STERN, M., GEARY, A.L.; **Journal Electrochemical Society**. v. 104, p. 53, 1957.

SULIMA, I., MIKULOWSKI, B.; Influence of Silicon on the Wetting-Bond Strength-Structure Relationship in the AlSi11/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Joints. **Metallurgical and Materials transactions**. v. 37, p. 3275-3281, 2006.

- TAKANO, E.H., D'OLIVEIRA, A.S.C.; Avaliação dos parametros de processamento por PTA nas superficies processadas. **Soldagem e inspeção**. v. 13, p. 210-218, 2008.
- VREELING, J.A., PEY, Y.T., WIND, B., OCELIK, V., d'HOSSON, J.T.M.; Formation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gamma in reaction coatings produced with lasers. **Scripta materialle**. v. 44, p. 643-649, 2001.
- WU, C.M., HAN, G.W.; Synthesis of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al co-continuous composite by reactive melt infiltration. **Materials Characterization**. v. 58, p. 416-422, 2007.
- YIN, Y., ZHANG, J., LI, J., CHEN, Y.; Mechanical properties of Fe<sub>3</sub>Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite graded coatings. **Applied Surface Science**. v. 221, p. 384-391. 2003.
- YOSHIKAWA, N., HATTORI, A., TANIGUCHI, S.; Growth rates and microstructures of reacted layers between molten Al/Fe alloy and SiO<sub>2</sub>. **Materials Science and Engineering**. A 342, p. 51-57, 2003.
- YOSHIKAWA, N., WATANABE, Y., VELLOZA, Z.M., TANIGUCHI, S., KIKUSHI, A.; Mechanical properties of Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites fabricated by reaction between SiO<sub>2</sub> and molten Al, Al-Cu. **Journal of materials science letters**. v. 16, p. 1547-1550, 1997.
- YUE, T.M., HUANG, K.J., MAN, H.C.; *In situ* Laser cladding of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Reaction Coating on Aluminium Alloy 7075 for Corrosion Resistance Improvement. **Materials Transactions**. v. 47, p. 948-951, 2006.
- YUE, T.M., HUANG, K.J., MAN, H.C.; Laser cladding of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating on aluminium alloy by thermite reactions. **Surface & Coatings Technology**. v. 194, p. 232-237, 2005.
- YUE, T.M., YOUNG, H.O., LI, T., HUANG, K.J.; The Synthesis of Graded Thermal Barrier Coatings on Nickel Substrates by Laser Induced Thermite Reactions. **Materials Transactions**. v. 50, p. 219-221, 2009.
- ZHANG, J., YIN, Y., LI, J., Fabrication and properties of Fe<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> graded coatings. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 134, p. 206-209, 2003.
- ZHOU, X.B., HOSSON, J.T.M.; A Reaction coating on aluminium alloys by laser processing. **Scripta Metallurgica et Materialia**. v. 28, p. 219-224, 1993.

ZHOU, X.B., HOSSON, J.T.M.; Metal-Ceramic interfaces in laser coated aluminium alloys. **Acta metall.** v. 42, p. 1155-1162, 1994.

ZHOU, X.B., HOSSON, J.T.M.; Al/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interface in laser coated aluminium alloys. Metal-Ceramic interfaces in laser coated aluminium alloys. **Scripta Metallurgica et materialia**, v. 33, p. 1345-1351, 1995.