

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

HÉLIO PADILHA

**DESENVOLVIMENTO “*IN SITU*” DE INTERMETÁLICOS Ni-AI EM SUPERFÍCIES
DE AÇO INOXIDÁVEL AISI 304 ATRAVÉS DA APLICAÇÃO POR ASPERSÃO
TÉRMICA DE MISTURA DE PÓS DE NÍQUEL E ALUMÍNIO.**

CURITIBA

2011

HÉLIO PADILHA

**DESENVOLVIMENTO “*IN SITU*” DE INTERMETÁLICOS Ni-AI EM SUPERFÍCIES
DE AÇO INOXIDÁVEL AISI 304 ATRAVÉS DA APLICAÇÃO POR ASPERSÃO
TÉRMICA DE MISTURA DE PÓS DE NÍQUEL E ALUMÍNIO.**

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica do Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, na área de concentração Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Ramón Sigifredo Cortés Paredes

CURITIBA

2011

TERMO DE APROVAÇÃO

HÉLIO PADILHA

DESENVOLVIMENTO “IN SITU” DE INTERMETÁLICOS NIAL EM SUPERFÍCIES
DE AÇO INOXIDÁVEL AISI 304 ATRAVÉS DA APLICAÇÃO POR ASPERSÃO
TÉRMICA DE MISTURA DE PÓS DE NÍQUEL E ALUMÍNIO

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. Paulo Cesar Soares Junior
PUC-PR
Examinador externo

Prof. Dr. Kleber Franke Portella
LACTEC
Examinador externo

Prof^a. Dr^a. Thaís Helena S. Flores-Sahagun
UFPR
Examinador interno

Prof. Dr. Sergio Luiz Henke
UFPR
Examinador externo

Prof. Dr. Ramón Sigifredo Cortés Paredes
UFPR
Presidente

Curitiba, 26 de setembro de 2011.

DEDICATÓRIA

À Denise, minha esposa, e aos meus
filhos Higor, Hiago e Hiann.
Aos meus pais, Anizio e Lícia.
Às minhas avós Valéria e Helena (*in
memorian*).
Aos amigos da luta diária.

AGRADECIMENTOS

Ao amigo Prof. Dr. Ramón Sigifredo Cortés Paredes, por aplicar seu conhecimento, tempo e dedicação para que este trabalho pudesse ser desenvolvido e, principalmente, pela grande amizade e companheirismo demonstrados ao longo dos anos nos quais temos convivido como colegas de Universidade.

Ao PG-Mec – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná por viabilizar a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica;

À amiga Prof^a. Dr^a. Ana Sofia Clímaco Monteiro d'Oliveira pelo uso das instalações do LAMATS - Laboratório de Materiais e Tratamentos Superficiais, em todas as etapas da preparação das amostras para análises metalográficas;

Ao LACTEC – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, pela realização de análises microscópicas em MEV e EDS;

Ao amigo Prof. Dr. Sérgio Luiz Henke, pelo auxílio na realização das análises das amostras via MEV e EDS;

Aos amigos Émillyn, Gustavo, Lucas, Rafael, Cristiano e Ângela Maria pela ajuda nas diversas etapas dos procedimentos para realização deste trabalho;

À amiga Prof^a. Dr^a. Cláudia Eliana Marino Zarbin, pelo carinho amizade e excelente companhia no *capuccino* das tardes;

Às amigas Divair (Diva) e Fernanda, por sempre “estarem lá”, alegres sorridentes e cheias de boa conversa;

À Denise, minha esposa, amiga e companheira que nunca desistiu, mesmo quando parecia que eu o faria;

Ao Higor, Hiago e Hiann, meus filhos, por simplesmente serem, incondicionalmente, meus amigos;

Aos meus pais, Anizio e Lícia, e aos meus sogros Elias e Dinair, pelo exemplo de vida;

A todos aqueles, que de algum modo, mesmo não citados, estiveram ao meu lado durante a realização deste trabalho;

E a Deus, pela vida.

EPÍGRAFE

*Algumas pessoas vêem as coisas como
são e perguntam: Por quê?
Eu sonho com as coisas que nunca
existiram e pergunto: Por que não?
Bernard Shaw*

RESUMO

Os compostos intermetálicos formados no sistema Ni-Al têm sido amplamente utilizados especialmente em aplicações envolvendo componentes expostos a elevadas temperaturas e/ou sob condições de corrosão. Esse estudo desenvolve revestimentos formados pela mistura de pós elementares de níquel e alumínio depositado, sobre um substrato de aço inoxidável AISI 304, pelo processo de aspersão térmica a chama-pó (*flame spray*) para formar compostos intermetálicos de níquel e alumínio. Para investigar a formação destes compostos foram preparados corpos de prova por jateamento abrasivo para posterior deposição das misturas de pós elementares, em proporções definidas pelo estudo do diagrama de equilíbrio Ni-Al. Foram utilizadas diferentes condições de deposição quer seja com ou sem pré e pós-aquecimento. As microestruturas formadas foram analisadas com a utilização de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e difração de raios-x. A aderência dos revestimentos foi determinada pelo ensaio de aderência. Os resultados obtidos demonstraram que, de acordo com os parâmetros de deposição estabelecidos e a proporção dos elementos presentes, foi possível obter a formação dos compostos intermetálicos NiAl e Ni₃Al₂, além da obtenção de óxido de alumínio (Al₂O₃) e óxido de níquel (NiO).

Palavras-chave: Aspersão térmica. Revestimento. Compostos intermetálicos. Níquel. Alumínio.

ABSTRACT

Intermetallic compounds formed in the Ni-Al system have been widely used mainly in applications that involve components exposed to high temperatures and/ or under conditions of corrosion. This study was to develop a coating formed by mixing elemental powders of nickel and aluminum deposited on a substrate of stainless steel AISI 304, by powder thermal spray process (flame spray) to produce intermetallic compounds of nickel and aluminum. To investigate the formation of these compounds specimens were prepared by abrasive blasting for subsequent deposition of elemental powder mixtures, in proportions defined by the study of equilibrium diagram Al-Ni. We used different deposition conditions either with or without pre-and post-heating. The microstructures formed were analyzed using optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) analysis by energy dispersive spectroscopy (EDS) and x-ray diffraction. The adhesion of the coatings was determined by adherence test. The results showed that, according to the deposition parameters established and the proportion of elements present, it was possible to obtain the intermetallic compounds NiAl and Ni₃Al₂, besides the formation of aluminum oxide (Al₂O₃) and nickel oxide (NiO).

Keywords: Thermal spraying. Coating. Intermetallic compounds. Nickel. Aluminum.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da estrutura L12, na qual esferas azuis simbolizam os átomos de níquel e as vermelhas de alumínio. (Adaptada de (14))	24
Figura 2. Diagrama binário Ni-Al (adaptado de 24).	28
Figura 3. Representação esquemática de difusão: (a) por lacuna; (b) intersticial (52).	35
Figura 4. Característica do revestimento aplicado por aspersão térmica (53)	38
Figura 5. Formação do revestimento no processo de aspersão térmica (52).	39
Figura 6. Foto do equipamento de AT a chama pó - UFPR - LAMATS.....	41
Figura 7. Adesão de revestimento de NiCrAlY ao aço SAE 1010 em função da rugosidade superficial (62)	44
Figura 8. Esquema utilizado para avaliação da aderência do material depositado sobre o substrato(60).....	48
Figura 9. Presença de poros e inclusões de óxidos nas camadas aspergidas.	49
Figura 10. Diagrama de equilíbrio com destaque para as proporções e temperaturas utilizadas nas misturas de pós (ligas A, B, C e D). (24)	56
Figura 11. Aspecto dos corpos de prova após o jateamento abrasivo	58
Figura 12. Cabine de jateamento empregada para preparação dos substratos.....	58
Figura 13. Pistola METCO 6P-II utilizada no revestimento das amostras.	59
Figura 14. Unidade alimentadora de pó 5MPE utilizada no revestimento das amostras.....	60
Figura 15. Posicionamento da pistola de aspersão durante a deposição sobre o substrato.....	61
Figura 16. Dispositivo de colagem dos corpos de prova para ensaio de adesão (a); detalhe das amostras montadas para ensaio de adesão (b).....	63
Figura 17. Modos de falha do recobrimento no ensaio de adesão. (83)	64
Figura 18. Perfil de rugosidade do substrato jateado sem revestimento	68
Figura 19. Perfil de rugosidade da amostra C1	68
Figura 20. Aspecto da superfície jateada do substrato de aço AISI 304	69
Figura 21. Aspecto da superfície depositada com a liga C (87Ni13Al).....	69
Figura 22. Superfície dos corpos de prova após ensaio de tração, identificados de 1 a 6 conforme Tabela 11.	71

Figura 23. Superfície dos corpos de prova após ensaio de tração, identificados de 7 a 12 conforme Tabela 11.	71
Figura 24. Superfície dos corpos de prova após ensaio de tração, identificados de 13 a 18 conforme Tabela 11.	72
Figura 25. Superfície dos corpos de prova após ensaio de tração, identificados de 19 a 24 conforme Tabela 11.	72
Figura 26. Corpo de prova número 15 evidenciando a ruptura	73
Figura 27. Aspecto morfológico do pó da liga 95Ni5Al (<i>Diamalloy</i>) e análise EDS do pó.	75
Figura 28. Deposição da liga 95Ni5Al (<i>Diamalloy</i>).	76
Figura 29. Característica geral do revestimento A1 (ampliação 200x).	77
Figura 30. Revestimento A1 (ampliação 500x).	77
Figura 31. Característica geral do revestimento A2 (ampliação 200x).	78
Figura 32. Revestimento A2 (ampliação 500x).	78
Figura 33. Característica geral do revestimento A3 (ampliação 200x).	79
Figura 34. Revestimento A3 (ampliação 500x).	79
Figura 35. Revestimento Liga A1 (a) e análise EDS da liga A1 (b e c).	80
Figura 36. Região de formação do composto Ni-Al na liga A1	82
Figura 37. Amostras na condição A2 (a) e condição A3 (b)	82
Figura 38. Superfície aspergida na condição A1. Ampliação 1050x	83
Figura 39. Superfície aspergida na condição A2. Ampliação 1050x	83
Figura 40. Superfície aspergida na condição A3. Ampliação 1050x	84
Figura 41. Aspecto da superfície revestida na condição A3 e análise EDS da superfície.....	85
Figura 42. Aspecto morfológico do pó de níquel utilizado nos revestimentos B, C e D e análise EDS do pó.....	86
Figura 43. Aspecto morfológico do pó de alumínio utilizado nos revestimentos B, C e D e análise EDS do pó	86
Figura 44. Processo de deposição das amostras B, C e D	87
Figura 45. Característica geral do revestimento B1 (ampliação 200x)	88
Figura 46. Característica geral do revestimento B1 (ampliação 1000x)	88
Figura 47. Característica geral do revestimento B2 (ampliação 200x)	89
Figura 48. Característica geral do revestimento B2 (ampliação 1000x)	89
Figura 49. Característica geral do revestimento B3 (ampliação 200x)	90

Figura 50. Característica geral do revestimento B3 (ampliação 1000x)	90
Figura 51. Revestimento com liga B1 (a) e análise EDS da liga B1 (b)	91
Figura 52. Liga B1 apresentando composto intermetálico NiAl	92
Figura 53. Análise EDS da liga B1 nos elementos identificados como compostos intermetálicos NiAl.....	92
Figura 54. Liga B1 apresentando composto intermetálico NiAl	93
Figura 55. Análise EDS da liga B1 nos elementos identificados como compostos intermetálicos NiAl.....	93
Figura 56. Estrutura do revestimento da liga B2	94
Figura 57. (a) Estrutura do revestimento da liga B2 evidenciando a presença de NiAl; (b) análise EDS das regiões indicadas.....	94
Figura 58. (a) Estrutura do revestimento da liga B2 evidenciando a presença de NiAl; (b) análise EDS da região indicada	95
Figura 59. Estrutura do revestimento da liga B3	96
Figura 60. (a) Estrutura do revestimento da liga B3 evidenciando a presença de NiAl; (b) análise EDS da região indicada	96
Figura 61. (a) Estrutura do revestimento da liga B3 evidenciando a presença de NiAl; (b) análise EDS da região indicada	97
Figura 62. Superfície aspergida na condição B1. Ampliação 1050x	98
Figura 63. Superfície aspergida na condição B2. Ampliação 1050x	98
Figura 64. Superfície aspergida na condição B3. Ampliação 1050x	99
Figura 65. Aspecto da superfície revestida na condição B3 e análise EDS da região destacada em vermelho.	100
Figura 66. Aspecto da camada de revestimento da liga C1. Ampliação 200x.....	101
Figura 67. Aspecto da camada de revestimento da liga C1. Ampliação 1000x.....	101
Figura 68. Aspecto da camada de revestimento da liga C2. Ampliação 200x.....	102
Figura 69. Aspecto da camada de revestimento da liga C2. Ampliação 1000x.....	103
Figura 70. Aspecto da camada de revestimento da liga C3. Ampliação 200x.....	103
Figura 71. Aspecto da camada de revestimento da liga C3. Ampliação 1000x.....	104
Figura 72. Aspecto geral do revestimento efetuado com a liga C3.	104
Figura 73. Aspecto do intermetálico Ni ₃ Al identificado na liga C3 e respectiva análise EDS.....	105
Figura 74. Aspecto do intermetálico Ni ₃ Al identificado na liga C3 e respectiva análise EDS.....	105

Figura 75. Aspecto superficial do revestimento na condição C1. Ampliação 1050x106	
Figura 76. Aspecto superficial do revestimento na condição C2. Ampliação 1050x107	
Figura 77. Aspecto superficial do revestimento na condição C3. Ampliação 1050x108	
Figura 78. Aspecto da superfície revestida na condição C3 e análise EDS da região destacada.....	108
Figura 79. Aspecto da camada de revestimento da liga D1. Ampliação 200x.....	109
Figura 80. Aspecto da camada de revestimento da liga D1. Ampliação 1000x.....	110
Figura 81. Aspecto da camada de revestimento da liga D2. Ampliação 200x.....	110
Figura 82. Aspecto da camada de revestimento da liga D2. Ampliação 1000x.....	111
Figura 83. Aspecto da camada de revestimento da liga D3. Ampliação 200x.....	112
Figura 84. Aspecto da camada de revestimento da liga D3. Ampliação 1000x.....	112
Figura 85. Aspecto geral do revestimento efetuado com a liga D2 e respectiva análise EDS.....	113
Figura 86. Detalhe do revestimento efetuado com a liga D2.....	113
Figura 87. Aspecto geral do revestimento efetuado com a liga D3 e respectiva análise EDS.....	114
Figura 88. Detalhe do revestimento efetuado com a liga D3.....	115
Figura 89. Aspecto superficial do revestimento na condição D1. Ampliação 1050x116	
Figura 90. Aspecto superficial do revestimento na condição D2. Ampliação 1050x116	
Figura 91. Aspecto superficial do revestimento na condição D3. Ampliação 1050x117	
Figura 92. Aspecto da superfície revestida na condição D3 e análise EDS da região destacada.....	118
Figura 93. Difratoograma do revestimento efetuado com a liga A.....	119
Figura 94. Difratoograma do revestimento efetuado com a liga B.....	120
Figura 95. Difratoograma do revestimento efetuado com a liga C	120
Figura 96. Difratoograma do revestimento efetuado com a liga D	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades de aluminetos de níquel (16).....	24
Tabela 2. Atribuições e temperatura máxima de uso para aluminetos de níquel (19)	25
Tabela 3. Estrutura cristalina, densidade e temperatura de transformação dos compostos intermetálicos do sistema Ni-Al.....	29
Tabela 4. Propriedades físicas e mecânicas do composto intermetálico NiAl estequiométrico em temperatura ambiente.	31
Tabela 5. Graus de preparação de superfícies segundo diversas normas	43
Tabela 6. Proporção em peso para mistura dos pós utilizados na pesquisa.....	56
Tabela 7. Parâmetros empregados no jateamento abrasivo das amostras.	57
Tabela 8. Variáveis adotadas no processo de revestimento.	61
Tabela 9. Sistema utilizado para identificação das amostras	62
Tabela 10. Medição de rugosidade das amostras.....	67
Tabela 11. Resultados obtidos no ensaio de tração.....	70
Tabela 12. Medidas de Microdureza Vickers.....	74
Tabela 13. Porcentagem de Poros.....	74
Tabela 14. Quantificação dos elementos presentes na liga A1 (Figura36b)	81
Tabela 15. Quantificação dos elementos presentes na liga A1 (Figura35c)	81
Tabela 16. Quantificação dos elementos presentes na liga A3 referente à análise EDS indicada na Figura 41	85
Tabela 17. Quantificação dos elementos presentes na liga B2 referente a análise EDS da Figura 57b	95
Tabela 18. Quantificação dos elementos presentes na liga B2 referente a análise EDS da Figura 58b	95
Tabela 19. Quantificação dos elementos presentes na liga B3 referente a análise EDS no ponto indicado na Figura 60a.....	97
Tabela 20. Quantificação dos elementos presentes na liga B3 referente a análise EDS nos ponto indicados na Figura 61a.	97
Tabela 21. Quantificação dos elementos presentes na liga B3 referente à análise EDS indicada na Figura 65	100
Tabela 22. Quantificação dos elementos presentes na liga C3 referente à análise EDS indicada na Figura 74.....	106

Tabela 23. Quantificação dos elementos presentes na liga C3 referente à análise EDS nos ponto indicados na Figura 78	108
Tabela 24. Quantificação dos elementos presentes na liga D2 referente à análise EDS indicada na Figura 85	114
Tabela 25. Quantificação dos elementos presentes na liga D2 referente à análise EDS indicada na Figura 87	114
Tabela 26. Quantificação dos elementos presentes na liga D3 referente à análise EDS indicada na Figura 92	118

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	15
1.2	OBJETIVOS	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	DESENVOLVIMENTO HISTÓRICO	19
2.2	INTERMETÁLICOS ORDENADOS	22
2.3	METALURGIA FÍSICA DO NÍQUEL - ALUMÍNIO	26
2.3.1	Endurecimento por Solução Sólida	26
2.3.2	Endurecimento por Carbonetos.....	26
2.3.3	Endurecimento por Precipitação	27
2.4	DIFUSÃO	34
2.5	ASPERSÃO TÉRMICA (AT).....	37
2.5.1	Processo de Aspersão Térmica a Chama Oxiacetilênica (<i>Flame Spray - Fs</i>)	40
2.5.2	Preparação da Superfície para Aspersão Térmica.....	42
2.5.2.1	Limpeza do Substrato	42
2.5.2.2	<i>Rugosidade do Substrato</i>	44
2.5.2.3	<i>Pré-Aquecimento do Substrato</i>	45
2.6	CARACTERÍSTICAS DOS REVESTIMENTOS	46
2.6.1	Aderência	46
2.6.2	Porosidade	48
2.6.3	Oxidação das Partículas	50
2.6.4	Espessura da Camada Aspergida	52
2.7	PESQUISAS RECENTES EM INTERMETÁLICOS E ÓXIDOS	52

3	MATERIAIS E METODOS	54
3.1	PREPARAÇÃO DOS PÓS PARA ASPERSÃO	55
3.2	PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS	57
3.3	DEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS	59
3.4	IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS	61
3.5	CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS ASPERGIDOS	62
3.5.1	Ensaio de Adesão por Tração	63
3.5.2	Ensaio de Medição de Microdureza Vickers	64
3.5.3	Microscopia Ótica	64
3.5.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (Mev)	65
3.5.5	Difratometria De Raios X (Drx)	65
3.5.6	Medição da Rugosidade Superficial	65
3.5.7	Medição da Porcentagem de Poros	66
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1	QUALIFICAÇÃO DOS REVESTIMENTOS	67
4.1.1	Rugosidade Superficial	67
4.1.2	Aderência Do Revestimento Ao Substrato	70
4.1.3	Microdureza Vickers	73
4.1.4	Porcentagem de Poros	74
4.2	ANÁLISES DA MICROESTRUTURA DAS LIGAS DEPOSITADAS	75
4.2.1	Análise Microscópica dos Revestimentos 95ni5al (<i>Diamalloy</i>)	75
4.2.2	Análise Microscópica dos Revestimentos 73ni27al (Amostras B)	85
4.2.3	Análise Microscópica dos Revestimentos 87ni13al (Amostras C)	100
4.2.3	Análise Microscópica dos Revestimentos 95ni5al (Amostras D)	109
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS FASES POR DRX	118
5	CONCLUSÃO	122

6	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	123
	REFERÊNCIAS.....	124
	ANEXOS.....	132

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Na última década, tem-se observado o ressurgimento do interesse em materiais baseados em compostos intermetálicos como materiais com propriedades para resistência mecânicas, para aplicações estruturais em altas temperaturas, e, também em uma série de aplicações que exploram não apenas essas propriedades, mas também suas propriedades químicas, magnéticas, ópticas e semicondutoras.

Nos últimos anos, os compostos intermetálicos têm-se convertido em candidatos potenciais idôneos para serem utilizados como material de reforço nos materiais compósitos de matriz metálica por apresentarem elevadas características e estabilidade térmica. Os compostos intermetálicos de Ni e Al apresentam propriedades muito atrativas em elevadas temperaturas, resistência mecânica, rigidez, resistência à corrosão, pois sua estrutura ordenada reduz a mobilidade das discordâncias assim como os processos de difusão, promovendo uma elevada resistência à deformação nestas condições. (1)

Atualmente a metalurgia está entrando num período de *design* de liga em que através dos dados fundamentais disponíveis (diagramas de fase, estruturas cristalinas, quantidades e parâmetros termodinâmicos) e tendo em vista as combinações de propriedades desejáveis para uma determinada aplicação, é possível definir um sistema de compostos intermetálicos específicos e uma estrutura que irá satisfazer o objetivo procurado.

Cinco compostos intermetálicos, tais como Al_3Ni , Al_3Ni_2 , Al_3Ni_5 , NiAl e Ni_3Al podem ser encontrados no diagrama de fases binário do sistema Ni-Al. Dentre estes, tem recebido considerável atenção a fase Ni_3Al , uma fase ordenada de longa distância com estrutura tipo CFC ($L1_2$). Esta fase apresenta o comportamento anômalo de aumentar o seu limite de escoamento com o aumento da temperatura. É a fase responsável pelo endurecimento e melhoria da resistência à fluência da maioria das superligas à base de Ni (fase γ'). (2)

Um importante campo de aplicação de materiais resistentes ao calor é a fabricação de tubos para fornos de pirólise e de reforma empregados na indústria

petroquímica para a produção de etileno (C_2H_4) e de hidrogênio (H_2), respectivamente (4). As condições de operação destes fornos petroquímicos, que geralmente utilizam tubos centrifugados, caracterizam-se por elevadas temperaturas e atmosferas redutoras, submetendo-os aos fenômenos de fluência e de corrosão a altas temperaturas, mais especificamente, à carburação e à carburação catastrófica com pulverização de metal (“*metal dusting*”). De maneira geral, o fenômeno da carburação associado ao da fluência determina a vida útil destes equipamentos (3, 4, 5).

O “estado da arte” hoje apresenta para estas aplicações aços inoxidáveis fundidos especiais, ligas ferrosas com altos teores de Ni e Cr contendo ainda adições de outros elementos de liga, como C, Nb, Ti, Zr e Terras Raras, em conjunto ou isoladas. A tecnologia destas ligas refratárias vem sofrendo melhorias incrementais durante as últimas quatro décadas, evoluindo dos aços HK40 usados nas décadas de 60 a 80, para os aços HP45. E mais recentemente, aços HP45 modificados com adições de Nb, Ti, Zr e TR utilizados atualmente; desenvolvimentos recentes incluem adições de Y como modificador da morfologia dos eutéticos. (3)

Liu e Stigler (6) afirmam que os esforços para o desenvolvimento de ligas baseadas no intermetálico Ni_3Al estão focados em quatro áreas: i) melhoria da ductilidade na temperatura ambiente; ii) desenvolvimento de resistência em altas temperaturas por solução sólida; iii) diminuição da fragilização dinâmica em ambientes oxidantes; e iv) fabricação e desenvolvimento de peças e equipamentos.

Com base nestas considerações, caracteriza-se a hipótese: *revestimentos intermetálicos Ni-Al constituem uma boa proteção ao aço inoxidável especial, no entanto, os métodos atualmente utilizados são caros e/ou são inviáveis para realização em campo.*

Viabilizar esta hipótese implica em selecionar e desenvolver processos e procedimentos para revestir aços inoxidáveis com intermetálicos Ni-Al, que sejam aplicáveis tanto em indústrias quanto em campo.

A construção de uma hipótese para a solução deste problema partiu das seguintes premissas:

1. Intermetálicos se formam no processo de deposição durante a aspersion térmica a chama;
2. A formação de intermetálicos ocorre por difusão e necessita do contato entre os componentes difusíveis, tempo e temperatura;

3. Processos de aspersão térmica fornecem as condições necessárias à ocorrência do processo de difusão;
4. Pós misturados têm a área de contato, entre os diferentes materiais, significativamente aumentada;
5. O processo de aspersão térmica a pó com chama oxiacetilênica tem elevada energia térmica e baixo custo relativo.
6. Uma barreira de intermetálicos Ni-Al constitui-se numa proteção eficaz contra a difusão do carbono (carbonetação) em aços inoxidáveis.

A partir destas premissas elaborou-se a hipótese de que seria possível se obter o desenvolvimento, “*in situ*”, de intermetálicos Ni-Al utilizando-se o processo de aspersão térmica a pó com chama oxiacetilênica, com pré e pós-aquecimento sem tratamento térmico posterior, desde que o material de revestimento fosse uma mistura de pós elementares de níquel e de alumínio.

Se compostos intermetálicos puderem ser obtidos diretamente no processo de aspersão térmica, utilizando-se como material aspergido a mistura adequada de pós de níquel e de alumínio, uma importante contribuição terá sido dada no sentido de viabilizar o controle de processos de corrosão em campo, por meio de revestimentos constituídos de intermetálicos Ni-Al.

1.2 OBJETIVOS

Como objetivo geral do trabalho destaca-se a avaliação de um revestimento metálico do tipo Ni-Al depositado pelo processo de aspersão térmica por chama-pó em sua capacidade proteger os aços inoxidáveis utilizados dentro da indústria petroquímica, aumentando a vida útil dos componentes revestidos. Paralelamente foram estudados os efeitos associados ao processo de deposição de tal liga que possam trazer benefícios como maior resistência ao desgaste, resistência à corrosão e melhoria das propriedades mecânicas do substrato pela formação de compostos intermetálicos durante a ciclagem térmica imposta ao material.

Como objetivos específicos, esta pesquisa pretende:

- Definir os parâmetros necessários, ao processo de aspersão térmica por chama oxiacetilênica, para garantir a formação de elementos intermetálicos viáveis à pesquisa;
- Caracterizar os revestimentos quanto à formação de elementos (intermetálicos) que possam melhorar as propriedades mecânicas do substrato de aço inoxidável;
- Desenvolver uma liga à base de níquel e alumínio que possa ser depositada via aspersão térmica por chama-pó para funcionar como barreira de proteção contra a corrosão e carbonetação em tubulações e acessórios presentes em processos petroquímicos;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 DESENVOLVIMENTO HISTÓRICO

2.1.1 O Níquel

O níquel tem sido utilizado em ligas que datam desde os primeiros tempos da civilização. Análises químicas de artefatos diversos têm demonstrado que armamentos, ferramentas e moedas, datando das mais diversas épocas, continham níquel em quantidades variadas (1).

Na China já se conhecia o níquel. Os alquimistas árabes incluíram em sua lista dos sete metais (como os sete planetas conhecidos) o *khar sini* (ferro chinês), que era utilizado para fazer espelhos, com a peculiaridade de curar enfermidades oftálmicas daqueles que os utilizassem. Esse ferro chinês não era semelhante ao ferro (era prateado), mas sim uma liga de ferro, zinco e níquel que levava originalmente o nome de *pai-t'ung* (cobre branco). No século XVII ocorreu na Europa uma pequena invasão de objetos daquele país, extraídos de um mineral que chamavam *packfong* (transcrição fonética do nome original) em cuja composição aparecia níquel (15,2%), cobre (40,5%) e zinco (44,3%), material este que logo seria imitado em ligas alemãs *argentam*, pois sua aparência era similar a esta, no entanto sem contê-la e com um custo muito inferior. (1)

Mais tarde, no século XVIII, mineiros da Saxônia região da Alemanha tentaram fundir um novo minério com aparência de cobre, apenas para descobrir que o metal branco produzido era muito duro para ser forjado em peças úteis. Os mineiros pensaram ser o metal amaldiçoado, denominando-o então *kupfer-nickel* ou cobre do diabo. Minérios similares foram descobertos nos anos seguintes em outros locais sendo também chamados níquel pela elevada dureza daquele metal branco, resistente aos esforços para deformá-lo. (1)

A. F. Cronsted, trabalhando para o Departamento Sueco de Minas, trabalhou durante cinco anos com este curioso minério e foi finalmente capaz de separar e identificar um novo elemento que chamou de níquel. Cinco anos depois da identificação do elemento níquel em 1751, outro cientista sueco, Von Engestrom,

descobriu ser o níquel o principal elemento da liga *pai-t'ung* e isto conduziu à invenção da prata alemã ou níquel-prata (ligas Cu-Sn-Pb-Zn contendo 12 a 25% em peso de Ni). (1)

As principais aplicações para as pequenas quantidades de níquel produzidas na segunda metade do século XIX restringiam-se a galvanização por níquel, cunhagem de moedas e a prata-níquel. Algum metal adicional era originário das minas norueguesas na metade dos anos 1800 e significantes descobertas foram feitas no pacífico sul, na ilha de Nova Caledônia. (1)

Muitas tentativas foram feitas para separar o metal puro e apresentaram muitos problemas. Conversores Bessemer foram empregados, porém a pesada irritante fumaça de dióxido sulfúrico tornou o processo impraticável. Pesquisas continuaram sendo feitas na tentativa de separar o níquel do então mais desejado cobre. O preço de venda do níquel era dez vezes maior que o preço do cobre e assim que o processo fosse aperfeiçoado, poderia haver um excesso no mercado. Isto induziu a necessidade por outros mercados que não a cunhagem, a galvanização e a prata-níquel. (1)

Enquanto buscava um material alternativo para substituir o ferro fundido em uma unidade de refrigeração por amônia, o inventor John Gamgee descobriu o aço ao níquel. Isto conduziu a outras combinações níquel-ferro resultando em ligas para aplicações criogênicas e resistentes blindagens de aço ao níquel. Trabalhos experimentais posteriores realizados na América e na Europa convenceram os governos de que as blindagens de aço ao níquel possuíam maior resistência à penetração de projéteis militares. Como consequência, a demanda de níquel para produção blindagens para fins militares cresceu o que provocaria a necessidade de melhoria nos processos de produção de níquel. (1)

2.1.2 O Alumínio

Há mais de sete mil anos, os ceramistas da Pérsia fabricavam vasos de barro com óxido de alumínio (conhecido atualmente como alumina) e, trinta séculos mais tarde, os egípcios e babilônicos utilizavam outro composto similar em seus cosméticos e produtos medicinais. No entanto, a real existência e funcionalidade do alumínio ainda eram desconhecidas. Os rumores eram de que o alumínio fosse

proveniente de colisões de átomos de hidrogênio durante a formação do sistema solar. A história do alumínio, porém, é recente. (7)

Em 1808, o químico inglês Humphrey Davy finalmente conseguiu provar a existência do alumínio e, pouco tempo depois, Hans Oersted, físico alemão, conseguiu produzir pequenas quantidades do metal. Em 1869, um grande avanço na produção permitiu que o custo baixasse de US\$ 545 para US\$ 17 o grama, quase o mesmo valor da prata. Nesta época, o alumínio decorou até a mesa da corte francesa, a coroa do rei da Dinamarca e a capa do Monumento a Washington. (7)

Começou, então, a existir a necessidade de se ter uma grande quantidade de produção a um preço muito baixo para que o alumínio pudesse ser um metal de primeira categoria. Em 1880, ele era considerado semiprecioso, mais raro que a prata. (7)

Quando a redução eletrolítica da alumina (Al_2O_3) dissolvida em criolita fundida foi desenvolvida independentemente por Charles Hall, em Ohio e Paul Heroult na França, em 1886, os primeiros motores de combustão interna apareciam e, o alumínio teria um papel como material de engenharia automotiva de valor crescente. (7)

A instalação de redes elétricas exigiria imensas quantidades de metais condutores de peso-leve para transmissão de longa distância e para a construção das torres necessárias para apoiar a rede aérea de cabos que fornecem energia elétrica a partir de sites de geração de energia. Dentro de algumas décadas uma nova indústria que cresceu em parceria com o alumínio. O desenvolvimento da indústria de peças estruturalmente confiáveis, fortes e resistentes à fratura utilizadas como componentes de aeronaves, motores, e em última instância, para corpos de mísseis, células de combustível e componentes de satélites. (1)

O crescimento da indústria do alumínio não se limitou a estes desenvolvimentos. As primeiras aplicações comerciais de alumínio eram uma novidade, como molduras de espelho, números de casa, e bandejas de servir. Com o tempo, de alumínio cresceu em diversidade de aplicações na medida em que praticamente todos os aspectos da vida moderna seriam direta ou indiretamente afetados por seu uso. (1)

As superfícies de alumínio podem ser altamente reflexivas. A energia radiante, a luz visível, o calor radiante, e as ondas eletromagnéticas são refletidos de

forma eficiente. A reflexão do alumínio polido, em uma ampla faixa de comprimentos de onda, leva à sua seleção para uma variedade de fins decorativos e funcionais.

O alumínio normalmente exibe condutividade elétrica e térmica excelentes, mas algumas ligas foram especificamente desenvolvidas com elevados graus de resistividade elétrica. Estas ligas são úteis, por exemplo, em motores elétricos de alto torque. O alumínio é muitas vezes escolhido pela sua condutividade elétrica, que é quase o dobro da do cobre para um peso equivalente. (1)

A condutividade térmica de ligas de alumínio, cerca de 50 a 60% à do cobre, é vantajosa em trocadores de calor, evaporadores, aparelhos elétricos, utensílios domésticos e automotivo como em cabeçotes e radiadores. O alumínio também é atóxico e é rotineiramente utilizado em embalagens para alimentos e bebidas. Ele tem uma aparência atraente em seu acabamento natural, que pode ser suave e/ou brilhante. (1)

2.2 INTERMETÁLICOS ORDENADOS

Os materiais intermetálicos são fases ou compostos com relações atômicas inteiras e bem definidas, num intervalo muito limitado de composições possíveis. (8) A maioria das ligas metálicas tem uma estrutura cristalina desordenada, com átomos distribuídos ao acaso. Entretanto, há uma série de materiais em que os átomos tendem a ocupar sítios preferenciais, gerando uma estrutura cristalina ordenada à longa distância abaixo da temperatura crítica de ordenação (T_c). Quando a ligação entre os átomos não é inteiramente metálica, mas parcialmente iônica, têm-se os compostos intermetálicos. (8)

Um composto intermetálico tem algumas características próprias (9):

- i) devido à relação entre os diâmetros atômicos dos elementos que o compõem, os átomos ocupam apenas posições substitucionais;
- ii) o sólido apresenta entalpia de mistura negativa, ou seja, a reação entre os componentes é exotérmica;
- iii) os átomos de uma determinada espécie ocupam sítios específicos no reticulado cristalino de forma a ter o maior número de ligações com os átomos de outra espécie.

Além disso, os compostos intermetálicos se diferenciam dos demais materiais pela sua estrutura de discordâncias próprias. Enquanto nos materiais comuns, as discordâncias encontradas se dividem em parciais, gerando uma falha de empilhamento na região confinada entre estas parciais. Neste caso, as discordâncias parciais coplanares, durante a deformação plástica, se reagrupam com facilidade permitindo a mobilidade da discordância por escorregamento por desvio na família de sistemas de deslizamento. Já as discordâncias encontradas nas estruturas ordenadas são pares de superdiscordâncias que definem uma região chamada contorno de antifase (APB). A deformação nos materiais de estrutura ordenada está relacionada ao deslocamento de pares de superdiscordâncias, nos quais a primeira discordância cria uma fronteira de domínio de antifase e a segunda discordância restaura a ordem original. (9)

Com isso, os compostos intermetálicos ordenados apresentam uma característica muito particular que é o fato de seu limite de escoamento elevar-se com o aumento da temperatura. Este fenômeno de endurecimento ocorre devido à existência de uma mudança no sistema de escorregamento de acordo com a temperatura que a amostra é ensaiada. Em baixas temperaturas o sistema de escorregamento é o $\langle 110 \rangle \{111\}$ e em altas temperaturas $\langle 110 \rangle \{100\}$. No caso em altas temperaturas, uma discordância em hélice ao sofrer escorregamento cruzado (“*cross slip*”) de (111) para o plano (010), antes móvel no plano (111), se torna estática no plano (010). (10, 11, 12)

A solução sólida de Ni desordenada é denominada γ e o Ni_3Al recebe o nome de γ' por ser considerada solução sólida de Ni ordenada de longa distância. A estrutura do γ' é a $L1_2$, na qual os átomos de Al ocupam os vértices da célula cúbica e os átomos de Ni ocupam as faces desta mesma célula (13). Em outras palavras, a estrutura $L1_2$ pode ser modelada em quatro sub-reticulados cúbicos simples, cada um dos quais ocupados apenas por uma espécie atômica. Os átomos de Ni ocupam três sítios localizados nas faces da célula primitiva cúbica de face centrada de forma que têm quatro átomos de Al e oito átomos de Ni como primeiros vizinhos. Já o Al ocupa os sítios localizados nos vértices da célula primitiva de forma que tem como primeiros vizinhos apenas átomos de Ni (Figura 1).

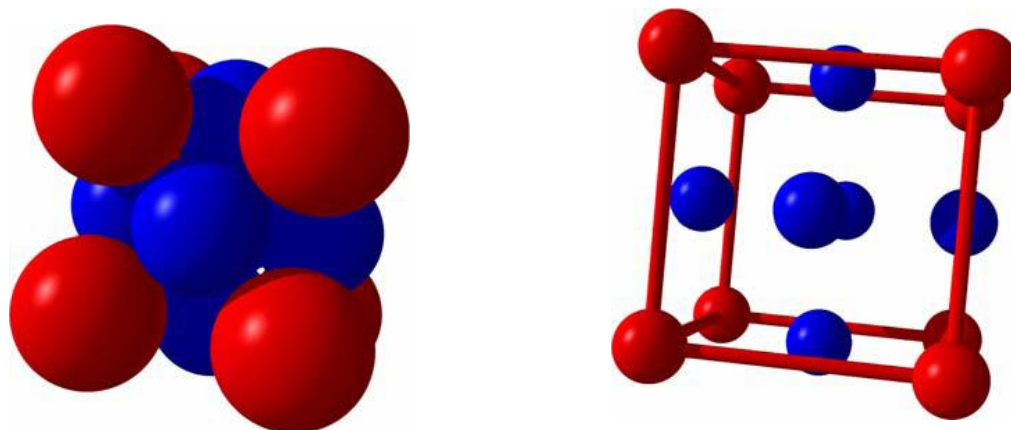


Figura 1. Representação da estrutura L12, na qual esferas azuis simbolizam os átomos de níquel e as vermelhas de alumínio. (Adaptada de (14))

A fase γ' é também conhecida com uma fase intermetálica do tipo A3B, sendo que o elemento representativo A é essencialmente níquel, devido à sua relativa eletronegatividade, podendo ser substituído parcialmente por cobalto ou ferro. O elemento B é o alumínio, devido à sua relativa eletropositividade, podendo ser substituído por nióbio, titânio ou tântalo. (13, 15)

A estrutura do composto Ni_3Al corresponde a uma estrutura denominada L1₂ derivada da estrutura cristalina CFC. O composto NiAl, a estrutura cristalina denominada B₂, é derivada da estrutura cristalina CCC. Esta diferença na estrutura resulta em variações nas propriedades, como pode ser observado na Tabela 1. A temperatura crítica de ordenamento, temperatura abaixo da qual ocorre o ordenamento atômico a longa distância, nestes compostos é a mesma que a temperatura de fusão. O composto NiAl possui uma temperatura de fusão maior e densidade menor, mas apresenta maior fragilidade a temperatura ambiente, tornando-o de difícil processabilidade (16).

Tabela 1. Propriedades de aluminetos de níquel (16).

Liga	Estrutura cristalina	Temperatura crítica de ordenamento (T _c) (°C)	Ponto de fusão (°C)	Densidade (g/cm ³)
Ni ₃ Al	L12 (CFC ordenada)	1390	1390	7,50
NiAl	B2 (CCC ordenada)	1640	1640	5,86

A ductilidade dos compostos policristalinos à base de níquel-alumínio é baixa a temperatura ambiente, apresentando fratura completamente intergranular.

Além do mais, amostras policristalinas exibem uma perda severa de ductilidade em temperaturas intermediárias quando expostas a atmosferas oxidantes (17). Isto se deve a um efeito dinâmico que requer a aplicação simultânea de tensão sob tração e a presença de oxigênio. A formação de filme de Al_2O_3 protetor é muito lenta para deter a propagação de trinca intergranular rápida. A adição de cromo entre 6 a 10% em peso restaura a ductilidade em temperatura intermediária (700 °C), provavelmente por causa da formação mais rápida de filme de cromo (Cr_2O_3) (18). Outra forma de aumentar a ductilidade do composto intermetálico é formar uma fina dispersão de aluminetos de níquel em uma matriz γ dúctil desordenada.

As maiores vantagens de aluminetos de níquel, em particular, Ni_3Al incluem (19):

1. Resistência à oxidação e carburização em atmosferas oxidantes e redutoras até 1100 °C;
2. Rampas de tensão (0,2% alongamento) em compressão e tração boas em temperaturas até 1100 °C;
3. Resistência à fadiga superior que aquelas apresentadas por superligas à base de níquel, resultando da eliminação de partículas de carbonetos;
4. Resistência à fluência superior;
5. Excelente resistência ao desgaste em temperaturas elevadas (> 600 °C);
6. Superfície pré-oxidação que providencia boa compatibilidade química para muitos meios através da formação de uma camada de alumina.

A Tabela 2 apresenta alguns atributos de aluminetos de níquel e temperaturas de uso limite.

Tabela 2. Atribuições e temperatura máxima de uso para aluminetos de níquel (19).

Intermetálico	Propriedade	Temperatura máxima de uso (°C)	
		Limite de resistência	Limite de Corrosão
Ni_3Al	Resistência a oxidação, carburização e nitridação; resistência a altas temperaturas.	1100	1150
NiAl	Alto ponto de fusão; alta condutividade térmica; resistência a oxidação, carburização e nitridação.	1200	1400

2.3 METALURGIA FÍSICA DO NÍQUEL - ALUMÍNIO

Como o elemento níquel é um elemento versátil, que possibilita a solubilização de quantidade razoáveis de ferro, cromo e molibdênio, muitas composições de ligas tem sido desenvolvidas. A estrutura cúbica de face centrada (CFC) da matriz gama (γ) pode ser reforçada via endurecimento por solução sólida, precipitação de carbonetos e precipitação de fases secundárias (γ').

2.3.1 Endurecimento por solução sólida

Elementos como ferro, cromo, molibdênio, tungstênio e alumínio são endurecedores por solução sólida. Os elementos diferem do níquel em diâmetro atômico de 1 a 13%. Em temperaturas elevadas ($0,6T_f$ – temperatura de fusão) o endurecimento é dependente da difusão e elementos como molibdênio e tungstênio, que apresentam difusividade mais lenta são endurecedores mais efetivos.

2.3.2 Endurecimento por carbonetos

A adição de carbono faz com que precipitem carbonetos na matriz γ , contendo tungstênio, cromo, molibdênio e ferro. O níquel não é um forte formador de carbonetos, mas pode aparecer em pequenas quantidades nos mesmos. Os carbonetos mais freqüentemente encontrados nas ligas de níquel são os do tipo MC, M_6C , M_7C_3 e $M_{23}C_6$, onde M são os elementos formadores de carbonetos (W, Mo, Cr, Fe). A forma microestrutural dos carbonetos MC é usualmente de grandes blocos, com distribuição randômica e geralmente não são desejados. São mais freqüentes os carbonetos MC formados por titânio, nióbio e háfnio. (20, 21)

Carbonetos do tipo M_6C geralmente se apresentam também em forma de blocos; formados nos contornos de grão podem ser usados para controlar tamanho de grão ou precipitando em padrão Widmanstätten através dos grãos podem diminuir a ductilidade. Carbonetos M_6C são geralmente ricos em molibdênio e tungstênio, mas outros elementos, como cromo, níquel ou cobalto podem substituí-

los em certo grau e é comum em ligas a base de níquel com alto teor de molibdênio e/ou tungstênio (20).

Os carbonetos do tipo M_7C_3 (predominantemente Cr_7C_3) não são largamente observados em superligas a base de níquel. Está presente em ligas a base de cobalto e em Nimonic 80A (superliga a base de níquel-cromo-titânio-alumínio), quando aquecido acima de 1000 °C. Carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ são determinantes nas propriedades mecânicas de ligas a base de níquel. A microestrutura ideal é uma cadeia de pequenas partículas globulares discretas nos contornos de grão, porém filmes, lamelas, placas e células também são observadas. Na forma de filmes contínuos nos contornos de grão, a resistência a fratura é prejudicada, havendo degradação de tal propriedade (22). O elemento cromo é o principal elemento formador deste carboneto, mas outros elementos como níquel, cobalto, ferro, molibdênio e tungstênio podem substituí-lo.

2.3.3 Endurecimento por precipitação

O endurecimento por precipitação geralmente se dá pela precipitação de γ' , $Ni_3(Al, Ti)$, podendo também ser formados por cromo, tântalo e nióbio. A fase intermetálica com estrutura cúbica de face centrada ordenada similar a da matriz γ tem uma distorção de rede de 1% ou menos, formando um precipitado coerente com a matriz. Segundo a literatura esta fase, assim como a fase γ' (Al_3Nb), são geometricamente compactas (*gcp – geometrically close-packed*). Esta proximidade permite menor energia superficial e estabilidade longa. A quantidade de fase γ' é função do teor de endurecedores da liga. Alumínio, titânio, nióbio e tântalo são fortes formadores de γ' . Em geral, a fase γ' se apresenta de forma cuboidal em ligas a base de níquel, mas sua morfologia pode ser alterada pela adição de molibdênio. A fração volumétrica, tamanho e distribuição da fase intermetálica são importantes fatores de controle de propriedades. (23)

Ligas de níquel com alto teor de molibdênio apresentam boa resistência à corrosão por fadiga e *pitting*. A adição de ferro reduz a suscetibilidade à oxidação interna e o alumínio provoca endurecimento por precipitação. O teor de cromo elevado das ligas de níquel permite seu uso em ambientes oxidantes por formar uma camada de óxido de cromo (Cr_2O_3).

Dentre os intermetálicos de maior interesse estão aqueles à base de níquel-alumínio, possuindo como características marcantes a formação de uma camada de óxido de alumínio (Al_2O_3), apresentando baixa porosidade e grande estabilidade em altas temperaturas o que torna sua aplicação atrativa em ambientes quimicamente agressivos. Os chamados aluminetos de níquel podem ser vistos no diagrama binário Ni-Al da Figura 2.

O diagrama binário Ni-Al contém cinco compostos intermetálicos (Al_2Ni , Al_3Ni_2 , Al_3Ni_5 , NiAl e Ni_3Al). No entanto, os dois aluminetos mais significativos no sistema Ni-Al são Ni_3Al e NiAl que têm recebido mais atenção como estruturas potenciais. Esses compostos possuem alta temperatura de fusão, baixa densidade e podem ser utilizados, em escala industrial, em inúmeras aplicações.

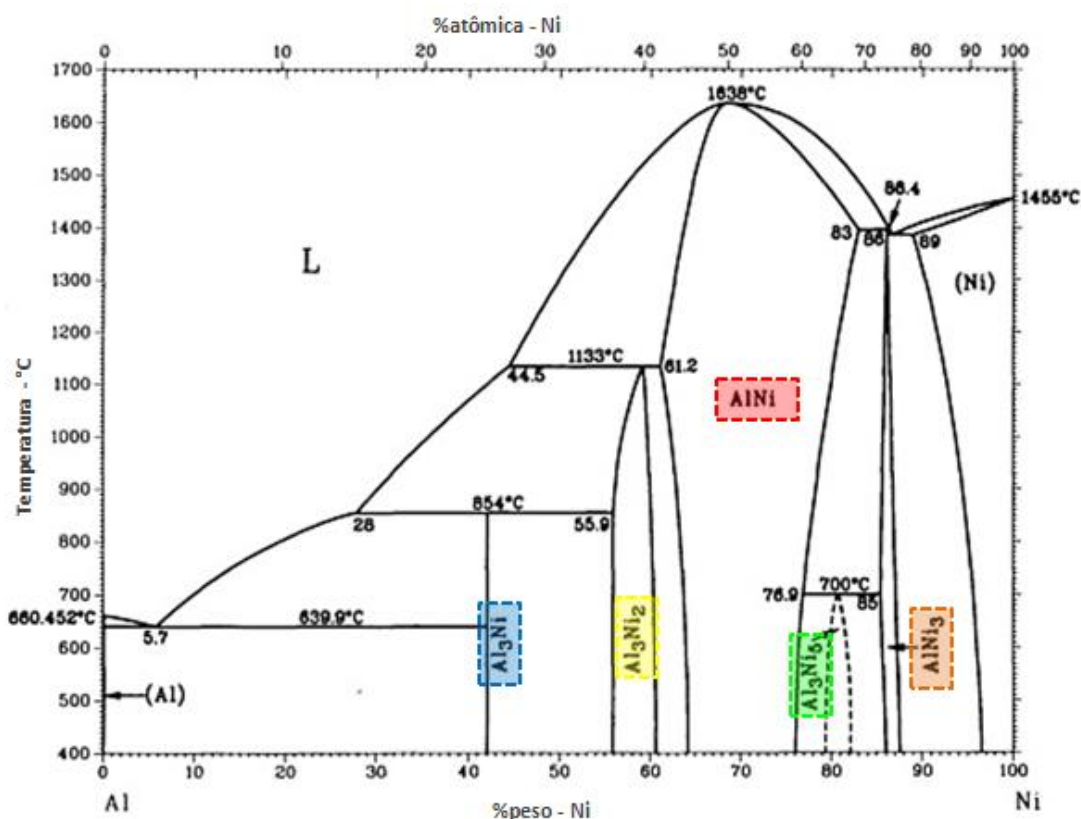


Figura 2. Diagrama binário Ni-Al (adaptado de 24).

O diagrama de fases do níquel-alumínio mostra dois compostos intermetálicos estáveis, Ni_3Al e NiAl, formados na extremidade rica em níquel. O composto Ni_3Al tem uma estrutura cristalina $L1_2$, um derivado da estrutura cúbica de face centrada (CFC); o NiAl possui uma estrutura B2, um derivado da estrutura de corpo centrado

(CCC). Por causa das diferentes estruturas cristalina, os dois aluminetos de níquel têm propriedades físicas e mecânicas distintas. Estes intermetálicos possuem uma série de atributos que os tornam atraentes para aplicações de alta temperatura. Eles contêm uma quantidade suficiente de alumínio para formar, em ambientes oxidantes, filmes finos de alumina (Al_2O_3) que é um óxido estável e protetor. Na transformação completa do $NiAl \rightarrow Ni_3Al$, o revestimento a base de $NiAl$ existe até o ponto em que o alumínio nesse composto é totalmente consumido na formação do óxido protetor. O equilíbrio entre as fases de um revestimento e uma superliga é o principal requisito a ser atendido quando se desenvolve revestimentos para palhetas de turbinas e aletas utilizadas em altas temperaturas (25). A Tabela 3 mostra a estrutura cristalina, a densidade e a temperatura de transformação de cada um dos cinco aluminetos do sistema Ni-Al.

Tabela 3. Estrutura cristalina, densidade e temperatura de transformação dos compostos intermetálicos do sistema Ni-Al.

Composto intermetálico	Estrutura cristalina	Densidade (kg/m^3)	Temperatura de transformação ($^{\circ}C$)
$NiAl_3$	$D0_{11}$ (24) (modelo: Fe_3C)	3980 (24)	854 (peritética) (24, 25)
Ni_2Al_3	$D5_{19}$ (24) (modelo: Ni_2Al_3)	4770 (24)	1133 (peritética) (24, 25)
$NiAl$	$B2$ (26) (modelo: $CsCl$)	5860 (26)	1638 (fusão) (25)
Ni_5Al_3	Modelo: Pt_5Ga_3 (27, 28)	6630 (26)	700 (peritetóide) (24, 25)
Ni_3Al	$L1_2$ (modelo: Cu_3Au) (26)	7500 (26)	1390 (fusão) (26)

A literatura relata que o intermetálico Ni_3Al possui excelente resistência mecânica e resistência à oxidação em altas temperaturas, mas apresenta um comportamento frágil em baixas temperaturas. Ele é um dos constituintes mais importantes usados para aumentar a resistência mecânica em superligas a base de níquel. Estudos de segregantes levaram à descoberta que a adição de pequenas quantidades de Boro (~0.1% em peso) pode aumentar a ductilidade deste intermetálico e eliminar o comportamento frágil em temperatura (29, 30).

O Ni_3Al é um dos intermetálicos que exibem uma tensão de escoamento de engenharia que aumenta com o aumento da temperatura. Este comportamento faz o Ni_3Al mais resistente que muitas ligas de solução sólida em elevadas temperaturas e isto sugere que esses intermetálicos podem apresentar boas propriedades de resistência ao desgaste (31). Algumas de suas aplicações são em componentes de

turbinas a gás, água e vapor, componentes da indústria aeroespacial que exijam resistência em altas temperaturas, pistões e válvulas, moldes permanentes e ferramentais.

Em termos de propriedades físicas, o NiAl possui um maior potencial para aplicações em altas temperaturas do que Ni₃Al. Ele tem um maior ponto de fusão (1638°C contra 1456°C), uma densidade menor (5,86 g/cm³ para o NiAl contra 7,50 g/cm³ para o Ni₃Al) e um maior módulo de Young (294 GPa contra 179 GPa) (32). A indústria aeronáutica e aeroespacial, por exemplo, busca cada vez a redução de peso em seus componentes, uma liga resistente a altas temperaturas com menor densidade pode ser utilizada nessa redução de peso.

O composto NiAl apresenta baixa ductilidade em temperatura ambiente, o que contribuiu para dificultar a sua aplicação em larga escala industrial como material estrutural e, além disso, este intermetálico possui uma baixa tenacidade à fratura que reduz excessivamente o tamanho de trincas aceitável, apresentando também uma alta sensibilidade de suas propriedades com a composição química, isto é, um pequeno desvio da estequiometria do composto pode ocasionar uma mudança significativa em uma dada propriedade (33). Por exemplo, o limite de escoamento em temperatura ambiente pode variar desde valores próximos a 250 MPa para a composição Ni_{49,7}Al_{50,3} até valores próximos de 500 MPa para a composição Ni_{50,6}Al_{49,4} (34) e variações da mesma magnitude já haviam sido relatadas por Pascoe e Newey (35) no final da década de 1960.

Sua baixa resistência à fluência em elevadas temperaturas pode ser melhorada pela adição de elementos de liga como o molibdênio. Como estes elementos de ligas tem uma baixa solubilidade no NiAl, o aumento vem da precipitação de finas partículas de segunda fase que dificulta o movimento das discordâncias na estrutura ordenada desses intermetálicos (30). O NiAl oferece também excelente resistência à oxidação em altas temperaturas. Sua resistência a oxidação pode ser melhorada adicionando óxidos de ítrio e de outros elementos refratários como o háfnio e o zircônio, que reduzem a taxa de crescimento de óxidos (36). A Tabela 4 mostra algumas propriedades físicas e mecânicas para este composto, determinadas a partir de amostras obtidas por técnicas de fundição.

Tabela 4. Propriedades físicas e mecânicas do composto intermetálico NiAl estequiométrico em temperatura ambiente.

Propriedade	Valor na literatura
Módulo de Young (GPa)	177 a 190 (37); 294 (1)
Limite de escoamento em tração (MPa)	175 a 300 (37)
Tenacidade à fratura (MPa.m ^{1/2})	2,7 a 6 (28); 4 a 6 (38)
Coefficiente de expansão térmica (10 ⁻⁶ /°C)	14 a 16 (37)
Resistividade elétrica (μΩcm)	8 a 10 (39, 40)
Susceptibilidade magnética (sistema cgs-uem)	0,3 ± 0,1 x 10 ⁻⁶ (38)

BESTOR *et al.* (41) ressalta que estudos recentes mostram que a resistência a oxidação, corrosão e desgaste podem ser melhorados com a adição de pequenas quantidades de elementos como as terras raras. A adição desses elementos reativos a estas ligas melhora algumas das propriedades do óxido, melhorando assim o nível de proteção conferido à liga. Jedliński e Mrowec (36), verificaram que a adição de ítria permite elevar a resistência mecânica das ligas NiAl além de melhorar a resistência a oxidação e corrosão em altas temperaturas. Enquanto isso, adição de C e O₂ ao revestimento de NiAl reduz a tendência ao deslocamento durante a deposição e melhora a molhabilidade e adesão dos revestimentos de NiAl ao substrato.

É importante ressaltar que esses óxidos (C e O₂) têm efeitos benéficos nas propriedades em altas temperaturas quando acrescentados, nas misturas, em pequenas quantidades, já quando acrescentados em grandes teores pode acelerar o processo de oxidação. WANG *et al.* (42) verificaram que a adição de 2% de cério aumenta a resistência ao choque térmico, além de proporcionar aumento na dureza e módulo de elasticidade do revestimento, tornando essas ligas atraentes também para serem utilizados contra o desgaste. A adição de pequenas quantidades de disprósio Dy pode aumentar a resistência a oxidação cíclica em ligas a base de NiAl (43). GUO *et al.* (44) verificaram que quantidades entre 0,05 a 0,1% de Dy em ligas NiAl não somente melhoram a resistência a oxidação como promovem um refino dos grãos de NiAl devido à precipitação de DyNi₂Al₃ nos contornos de grão. Em outro trabalho, GUO *et al.* (45) dão continuidade a sua pesquisa estudando o efeito da adição de Dy na microestrutura e na adesão da camada de óxido de um revestimento depositado por EBPVD (*Electron Beam Physical Vapor Deposition*).

Eles observaram que a adição de 0,05% de Dy não somente melhora a resistência a oxidação cíclica como também diminui a taxa de oxidação em relação ao NiAl dopado com teores maiores de Dy.

Embora grande progresso tenha sido feito, o NiAl ainda não foi usado como um material para uso estrutural em engenharia. DONG *et al.* (46) observaram ainda que de acordo com o método de fabricação ou deposição de ligas a microestrutura final interfere na resistência a oxidação e desgaste.

Para estudar a resistência a oxidação, TAMARIN (29) utilizou amostras de Ni_2Al_3 , Ni_3Al e NiAl (com e sem a adição de Cr ou Si) fundidas em um forno de indução a vácuo. Ele verificou que a adição de silício tem um efeito benéfico sobre a resistência a oxidação diminuindo a delaminação da camada óxida.

O principal objetivo da adição de silício é proporcionar, em conjunto com o boro, características auto-fluxantes. Ele também tem uma forte influência sobre as propriedades de desgaste das ligas, além de auxiliar na resistência contra a oxidação e sulfetação, embora análises microestruturais não demonstrem diferenças nas microestruturas de ligas NiAl com adição de Si (29).

O desgaste é um problema em um grande número de aplicações industriais, tais como geração de energia, transporte, processamento de materiais, rolamentos de turbinas a gás, anéis de pistão de motores diesel, etc. Quando se trata de desgaste a quente, são necessárias ligas resistentes a altas temperaturas, como as ligas NiAl, em virtude à sua resistência a altas temperaturas, boa resistência à oxidação e resistência à corrosão.

A adição de materiais com propriedades auto-lubrificantes, como prata e fluoretos, podem diminuir as taxas de desgaste em ligas a base de NiAl. No entanto, acima de 800°C, o declínio das propriedades mecânicas dos aluminetos degrada a sua resistência ao desgaste. Há uma demanda crescente para desenvolver novos compostos que podem ser usados em temperaturas elevadas (acima de 600°C), com maior resistência e melhores propriedades autolubrificantes.

ZHU *et al.* (47) constataram que a adição de BaF_2 e CaF_2 em ligas de Ni_3Al diminuem as taxas de desgaste, quando em temperaturas de 800°C, porém aumentam as taxas de desgaste em temperaturas abaixo de 600°C. Isso indica que fluoretos possuem propriedades autolubrificantes somente em altas temperaturas. Para aumentar a resistência ao desgaste em baixas temperaturas pode-se adicionar prata à liga.

A adição de cromo em ligas NiAl também tem efeitos benéficos na redução das taxas de desgaste, pois ele aumenta a resistência mecânica e, portanto, promove a resistência ao desgaste. GONG *et al.* (31) analisaram os efeitos da adição de Cr_3C_2 como fase dura e de MnS, como fase macia, que diminuem o atrito por deslizamento e podem reduzir as taxas de desgaste específico em até 50%. A resistência à oxidação em altas temperaturas é importante também quando se trata de desgaste, pois a oxidação pode acelerar o processo, quando ocorre a formação de óxidos de níquel (32). Estes óxidos não são protetores e promovem uma oxidação mais rápida no alumineto. (45)

O uso de materiais autofluxantes e o seu efeito sinérgico com materiais endurecedores, como os carbonetos, podem aumentar a temperatura de trabalho em componentes sujeitos a desgastes em elevadas temperaturas, como componentes de motor ou turbinas a gás que estão sujeitos a condições severas de desgaste, corrosão e erosão em temperaturas que podem exceder 800°C.

Atualmente, há uma grande quantidade de trabalhos referindo-se as ligas à base de NiAl e sobre suas excelentes propriedades de resistência mecânica e resistência a oxidação em altas temperaturas, contudo seu uso como componente estrutural ainda não foi bem estudado. Estas ligas surgem como um importante constituinte nos TBC's (*thermal barrier coats*) (sendo usadas como "*bond coat*"). Quando há o deslocamento ou remoção do revestimento cerâmico, o "*top coat*", essas ligas ficam expostas a elevadas temperaturas e a severas condições de desgaste e oxidação. Melhorar as propriedades das ligas de NiAl, buscando aumentar a temperatura de trabalho dessas ligas em temperaturas superiores a 800°C, mantendo sua resistência mecânica, resistência a oxidação e desgaste, de modo a desenvolver novos "*bond coats*" com composições otimizadas a fim de melhorar o desempenho dos TBC e aumentar sua vida útil é um grande desafio a ser alcançado.

2.4 DIFUSÃO

A difusão é o mecanismo segundo o qual, a matéria é transportada através da matéria e, dessa maneira, átomos de uma fase ocupam pontos específicos na rede cristalina da outra fase. Para que a difusão ocorra um átomo deve possuir energia suficiente para quebrar as ligações atômicas que o prende aos átomos vizinhos e movimentar-se na rede cristalina. A energia de movimentação é do tipo vibracional e a uma determinada temperatura, uma fração do número de átomos é capaz de realizar movimento por difusão. O aumento da temperatura faz com que esta fração aumente.

A difusão pode ocorrer em materiais sólidos, líquidos e gasosos. Nos sólidos, é o único mecanismo para transporte atômico, ao passo que tanto a convecção quanto a mistura mecânica são alternativas eficientes em gases e líquidos.

A difusão que ocorre de forma substitucional, conhecida como difusão por lacunas, é a forma predominante de difusão entre alumínio e ferro, posto que apresentam valores semelhantes de raios atômicos e de eletronegatividade. A extensão segundo a qual a difusão por lacunas pode ocorrer é função do número de defeitos presentes. Existem altas concentrações de defeitos em altas temperaturas. A Expressão 1 mostra a relação entre o número de lacunas existente no material e a temperatura (52).

$$N_v = N \exp\left(-\frac{Q_v}{kT}\right) \quad (1)$$

onde:

N_v = número de lacunas em equilíbrio;

N = número total de sítios atômicos;

Q_v = energia necessária para a formação de uma lacuna;

T = temperatura absoluta;

k = constante de Boltzmann.

Desta forma, o número de lacunas aumenta exponencialmente em função da temperatura.

A difusão intersticial ocorre quando átomos migram para um espaço vazio da rede cristalina. Este mecanismo é encontrado em átomos cujo raio atômico é suficientemente pequeno para se encaixar nos espaços intersticiais de seu par difusivo (52).

A Figura 3 mostra uma representação esquemática de tipos de difusão.

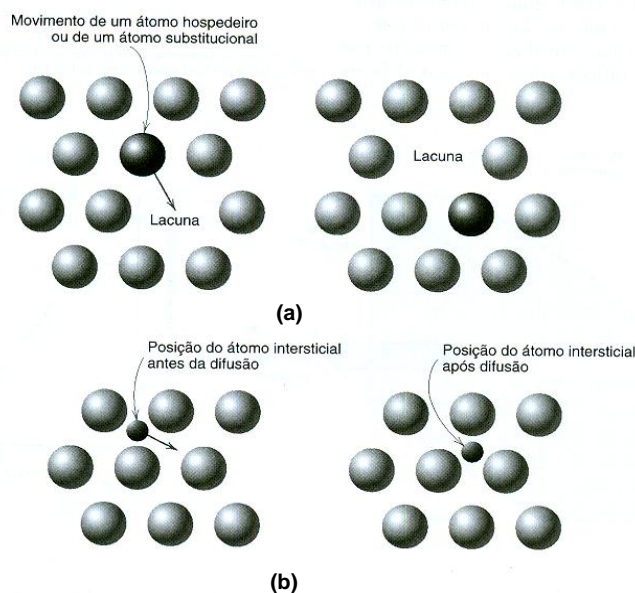


Figura 3. Representação esquemática de difusão: (a) por lacuna; (b) intersticial (52).

Como a difusão é um processo dependente do tempo, freqüentemente torna-se necessário saber a taxa de transferência de massa. Esta taxa é expressa como fluxo de difusão (J). Se o fluxo difusivo não varia ao longo do tempo, então se trata de difusão em estado estacionário.

A primeira lei de Fick é a lei que rege este regime e é apresentada abaixo pela Expressão 2 (52)

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (2)$$

onde:

J = fluxo de difusão;

D = coeficiente de difusão;

dC/dx = gradiente de concentração.

Entretanto, a maioria das situações práticas envolvendo difusão ocorre em regime de estado não estacionário. Isto é, o fluxo difusivo e o gradiente de concentração em um ponto específico no interior do sólido variam ao longo do

tempo, tendo como resultado um acúmulo ou esgotamento líquido do componente que se encontra em difusão.

O caso de regime não estacionário é regido pela segunda lei de Fick, conforme a Expressão (3), a seguir:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial C}{\partial x} \right] \quad (3),$$

onde:

$\frac{\partial C}{\partial t}$ = fluxo de difusão no tempo;

D = coeficiente de difusão;

$\frac{\partial C}{\partial x}$ = gradiente de concentração;

Além do tempo, a temperatura apresenta uma grande influência sobre o coeficiente e a taxa de difusão. A influência da temperatura sobre o coeficiente de difusão é descrita pela Expressão (4), apresentada a seguir:

$$D = D_0 \left(- \frac{Q_d}{kT} \right) \quad (4),$$

onde:

D = coeficiente de difusão;

D_0 = constante pré-exponencial independente da temperatura;

Q_d = energia de ativação para a difusão;

k = constante de Boltzmann;

T = temperatura absoluta.

A energia de ativação pode ser considerada como a energia necessária para produzir o movimento difusivo de um mol de átomos. Energia de ativação elevada resulta em coeficientes de difusão relativamente pequenos.

Observando a interação entre amostras de Al-Ni, sob um microscópio eletrônico de transmissão, ALEKSANDROV *et al.* (apud MARCHI, p.24 (48)) propuseram que o mecanismo específico de reação entre o Ni e fases Al é de concomitante difusão do alumínio para o níquel sólido e, dissolução do níquel no alumínio fundido através de uma camada sólida intermediária aproximadamente

constante que separa o níquel sólido do fundido, movendo-se rapidamente até o centro das partículas de níquel. Acredita-se que o NiAl precipita independentemente no interior do fundido supersaturado.

2.5 ASPERSÃO TÉRMICA (AT)

É creditada ao Dr. Max Ulich Schoop de Zurique, a invenção do processo básico de aspersão térmica, por volta de 1910. O processo original utilizava um metal fundido, que fluía através de mangueiras até um bocal, cercado por um orifício anular e atomizados com gás em elevada pressão (49). Apesar desse processo inicialmente produzir revestimentos grosseiros e de forma muito lenta, eles provaram ser muito eficazes.

Segundo a *American Welding Society* a aspersão térmica é um grupo de processos em que materiais, metálicos ou não-metálicos, finamente divididos, em estado fundido ou semifundidos, são depositados sobre um substrato preparado para formar um depósito pulverizado. A aspersão térmica tem sido utilizada com sucesso principalmente no setor marítimo e industrial como revestimento para controle de corrosão. (50)

Além de seu uso para de controle de corrosão, os revestimentos depositados por aspersão térmica são usados em outros segmentos do mercado industrial. Na verdade, o mercado maior e principal para estes é a indústria de reparação ou restauração de máquinas ou componentes. Este é um segmento de mercado muito diversificado que empregam materiais metálicos, intermetálicos, carbonetos e cerâmicos para restabelecer as dimensões desgastadas para uma série de equipamentos estacionários e rotativos sujeitos às altas temperaturas, condições de erosão e de desgaste.

Componentes que podem ser reparados por este processo incluem, mas não estão limitados a, eixos, rodas, superfícies de apoio, pás de turbinas, carcaças de bomba, etc. Eles também estão sendo cada vez mais utilizados em superfícies novas, antes de serem postas em serviço, atrasando assim o tempo até a primeira manutenção. Isso amplia sua vida útil, reduzindo custos de operação e de manutenção. (51)

O calor necessário ao aquecimento das partículas de revestimento é obtido por meio de combustão, arco elétrico, plasma e aquecimento de gases. As partículas aquecidas são lançadas contra o substrato por um gás comprimido. Ao se chocarem, as partículas achatam-se e aderem-se às irregularidades da superfície e entre si, formando um revestimento de estrutura lamelar. (52)

O aspecto típico do revestimento depositado por aspersão térmica é esquematicamente apresentado na Figura 4.

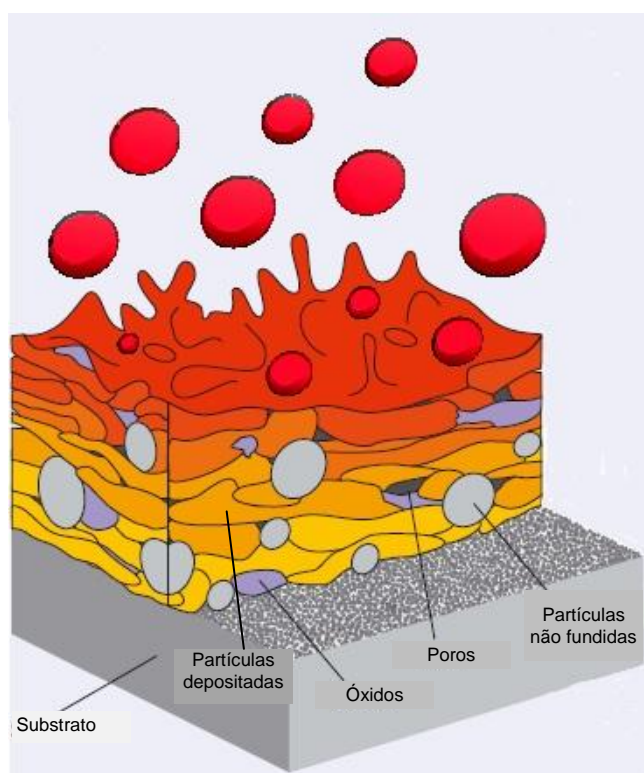


Figura 4. Característica do revestimento aplicado por aspersão térmica (53)

Segundo SAMPSON (54), nos processos de AT, os materiais de deposição são fundidos ou aquecidos em uma fonte de calor gerado no bico de uma pistola apropriada, por meio de combustão de gases, de arco elétrico ou por plasma. Imediatamente após a fusão, o material finamente atomizado é acelerado por um gás de transporte sob pressão e lançado contra a superfície a ser revestida, atingindo-a no estado fundido ou semifundido.

DORFMAN (55) descreve que, ao se chocarem contra a superfície, as partículas deformam-se, fragmentam-se e aderem-se ao material base e, na seqüência, o processo se repete sobre as partículas já existentes, originando-se assim camadas de revestimento com estrutura típica e diferente de qualquer outra

forma metalúrgica. Essas camadas são constituídas de pequenas partículas deformadas em direção paralela ao substrato, com estrutura típica lamelar contendo inclusões de óxidos, vazios e porosidade (Figura 5).

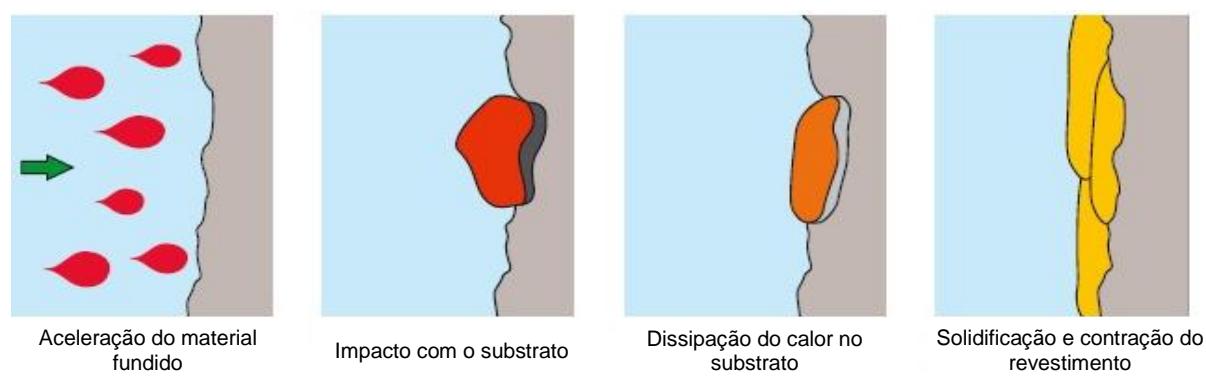


Figura 5. Formação do revestimento no processo de aspersão térmica (52).

Várias características do material aspergido e do substrato devem ser observadas para se produzir um bom revestimento, como coeficiente de expansão térmica e a compatibilidade química dos materiais durante a deposição e uso. Além das características dos materiais, devem ser levados em conta aspectos inerentes ao processo em si, como a geometria da peça. Um bom revestimento é, normalmente, caracterizado por boa adesão, compatibilidade com o substrato e baixa porosidade.

De acordo com esta definição, qualquer material que não se decomponha quando fundido pode ser utilizado como revestimento. Na prática uma grande quantidade de materiais, incluindo a maioria dos metais e suas ligas, materiais cerâmicos, *cermets*, carbonetos, boretos e hidretos, são depositados por aspersão térmica (PAREDES 1998 e MARQUES 2003).

Geralmente, nos processos de AT de uso industrial, as distâncias de projeção das partículas variam de 100 até 300 mm e, para se obter uma aderência adequada ao substrato, este deve ter um grau de limpeza Sa3, segunda a norma NACE RMN – 01/70. Na AT a limpeza é obtida através do jateamento abrasivo, o qual proporciona no substrato, limpeza e rugosidade tais que permitam o ancoramento mecânico das partículas no momento do impacto.

2.5.1 Processo de aspersão térmica a chama oxiacetilênica (*Flame Spray - FS*)

Processo que utiliza o calor gerado pela combustão de uma mistura de gases (oxigênio-acetileno ou oxigênio-propano) para fundir o material de deposição. Os materiais para revestimentos, sendo metais, ligas metálicas, materiais cerâmicos ou mesmo alguns plásticos, podem ser utilizados sob a forma de pó ou arame (sólido ou tubular).

A mistura dos gases ($C_2H_2 + O_2$) no bico da pistola produz uma combustão capaz de fundir o material a ser depositado, o calor gerado pode chegar a $3000^\circ C$ (MARQUES 2003). Em seguida, um jato de gás de transporte atomiza o metal fundido lançando-o com alta velocidade contra o substrato. A variação na porcentagem da mistura de gases utilizados interfere no aporte térmico fornecido à partícula a ser aspergida.

Quando é utilizado material de aporte na forma de pó, este é levado até a pistola geralmente por meio gasoso (nitrogênio), onde as partículas têm velocidade controlada pelo gás de arraste e no momento do encontro com a chama, fundem num instante e o jato de gás de transporte projeta-as contra o substrato. Ar comprimido é utilizado para resfriar o bico da pistola. O material aquecido impelido contra o substrato pelo jato de nitrogênio promove a deformação e a aderência das partículas, resultando numa fina camada de revestimento. (56, 57)

O processo chama a pó é caracterizado por atingir velocidade de impacto de partículas na faixa de 30 a 180 m/s, temperaturas entre 2000 e $2800^\circ C$, tensão de aderência média entre 4 e 20 MPa, porosidade entre 15 e 20% e 4 a 15% de óxidos. (58, Paredes)

Na Figura 6 é mostrado o equipamento para a realização de aspersão térmica a chama oxiacetilênica.

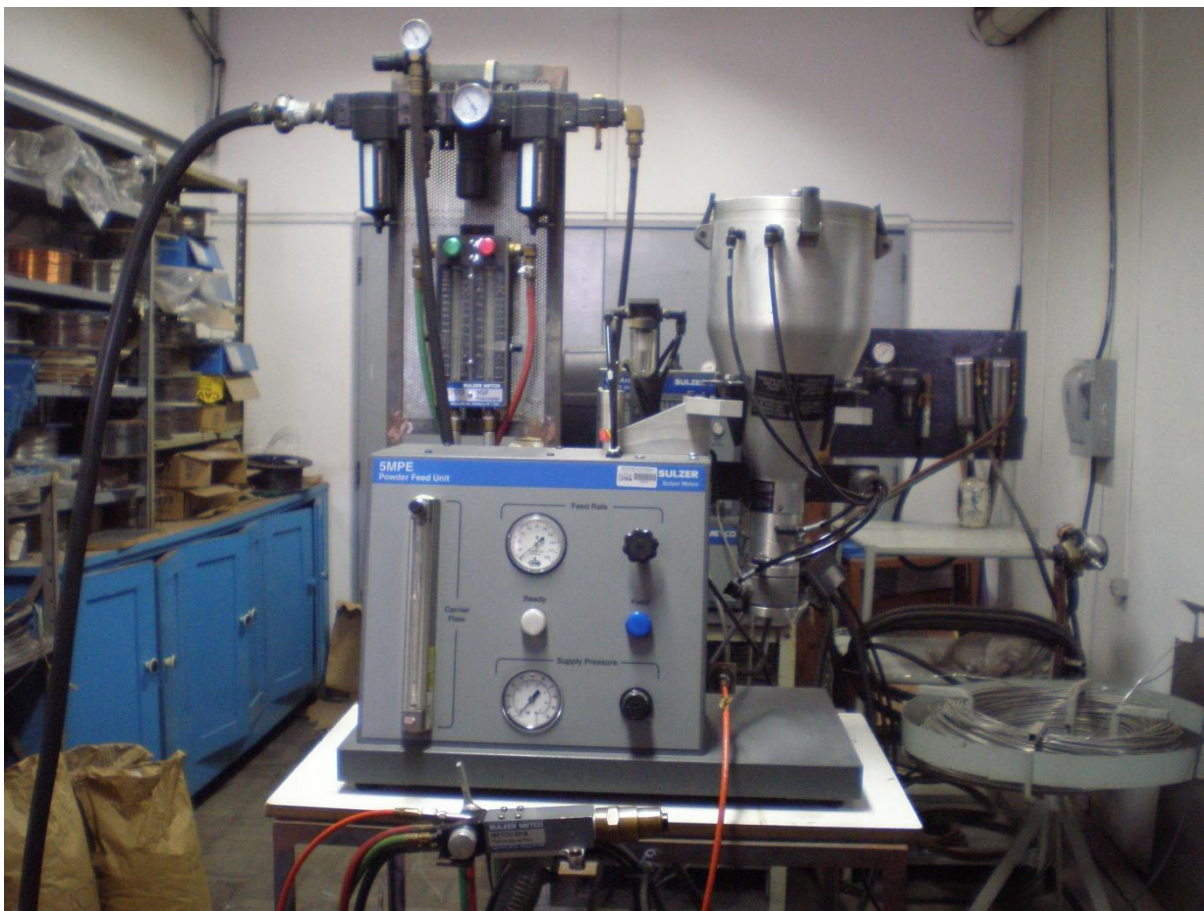


Figura 6. Foto do equipamento de AT a chama pó - UFPR - LAMATS

Após serem depositados, os revestimentos podem ser aquecidos com auxílio de maçaricos ou fornos para fundir ou difundir a camada depositada e atingir a densidade e aderência desejadas (PAREDES 1998).

Quando é utilizado material de aporte na forma de arame, um sistema alimentador leva o arame com velocidade contínua até o bico de combustão, onde ocorre a fusão. Neste processo, as velocidades de transferência das partículas podem ser maiores, resultando assim em maior energia cinética no momento do impacto contra o substrato. As velocidades de transferências de partículas podem ser maiores neste processo, quando comparado ao processo a pó, porque os gases combustíveis, ao redor do arame, garantem uma fusão mais uniforme. Além disso, como a velocidade de alimentação do arame é controlável e uniforme é possível se assegurar o tempo suficiente de permanência do arame na chama para uma fusão eficiente.

As principais variáveis que devem ser reguladas no processo de aspensão térmica a chama com arame são: a pressão e fluxo do gás utilizado para transferir as

partículas da fonte de calor até o substrato; a velocidade de alimentação do arame no bico da pistola e o fluxo de acetileno e oxigênio para formar e manter uma chama capaz de fundir o arame.

2.5.2 Preparação da Superfície para Aspersão Térmica

Com vistas ao preparo da superfície para garantir a aderência adequada dos revestimentos aos substratos, é necessária a realização da chamada ativação de superfícies capaz de permitir que as partículas projetadas, no momento do impacto, fiquem totalmente aderidas e livres de impurezas residuais.

2.5.2.1 Limpeza do substrato

A limpeza do substrato pode ser feita por jateamento abrasivo ou por usinagem. A aderência de melhor qualidade é conseguida com abrasivos que proporcionam boa rugosidade sem contaminar a superfície, como por exemplo, os abrasivos à base de óxido de alumínio. O impacto de partículas abrasivas com formas angulares proporciona um arrancamento de material da superfície jateada resultando em mais irregularidades e pontos de ancoramento favoráveis à aderência do material aspergido no substrato.

Para selecionar de maneira correta o abrasivo mais adequado para determinado jateamento, deve-se considerar o tipo de substrato, a condição da superfície antes da limpeza, a técnica de jateamento abrasivo utilizada, os graus de limpeza e de rugosidade desejados com o jateamento e a reutilização ou não do abrasivo. Além disso, os abrasivos devem estar secos, limpos, pontudos e cortantes, livres de óleo, graxa, umidade e outros contaminantes. (59)

A forma das partículas do abrasivo também tem influência primordial na aderência, isto é, o impacto de partículas com formas angulares acarreta o arrancamento do material da superfície, originando mais irregularidades e pontos de ancoramento favoráveis à aderência do material depositado, elevando a energia da base de ancoramento. (60)

A norma mais importante no campo da preparação da superfície de aço é a norma sueca SIS 05 5900-1967 – “*Pictorial Surface Preparation Standards for Painting Steel Surfaces*” (61). Nessa norma estão especificados quatro graus de corrosão ou oxidação de superfícies de aço laminado a quente e vários graus de desoxidação ou preparação dessas superfícies para aplicação de pintura anti-corrosiva, apresentados na forma de ilustrações coloridas. Essa norma foi elaborada pelo Instituto Sueco de Corrosão, de acordo com o *American Society for Testing and Materials* - ASTM e o *Steel Structures Paint Council* - SSPC dos Estados Unidos. O SSPC adotou as ilustrações (SSPC - Vis 1) porém, usa outra designação para os graus de preparação. A *Deutsche Industrie Normen* (DIN) adotou tanto as designações como as ilustrações (DIN 55928).

Outras normas neste campo são as da *National Association of Corrosion Engineers* (NACE RM-01.70) (59) e a *British Standard* (BS 4232-67). Nestas normas não são usadas as mesmas ilustrações e designações.

A Tabela 5 apresenta os tipos de preparação versus graus de preparação das normas suecas, SSPC, NACE e BS.

Tabela 5. Graus de preparação de superfícies segundo diversas normas

TIPOS DE PREPARAÇÃO DE SUPERFÍCIE	GRAUS DE PREPARAÇÃO			
	NORMA SIS 05 5900-1967 SUECA	NORMA VIS 1 SSPC	NORMA RM- 01-70 NACE	NORMA BS- 4232-67 INGLESA
Com ferramentas mecânicas				
Limpeza mecânica	St 2	SSPC-SP2		
Limpeza mecânica	St 3	SSPC-SP3		
Com jato abrasivo				
Ligeiro (<i>brushoff</i>)	Sa 1	SSPC-SP7	NACE-4	3rd Quality
Comercial	Sa 2	SSPC-SP6	NACE-3	2nd Quality
Metal quase branco	Sa 2 1/2	SSPC-SP10	NACE-2	1st Quality
Metal branco	Sa 3	SSPC-SP5	NACE-1	
Outros tipos				
Limpeza com solventes		SSPC-SP1		
Limpeza a fogo		SSPC-SP4		
Decapagem química		SSPC-SP8		
Intemperismo e jato abrasivo		SSPC-SP9		

2.5.2.2 Rugosidade do substrato

Um dos efeitos benéficos, para o processo de aspensão térmica, do jateamento abrasivo, é um aumento da rugosidade superficial no substrato. Este aumento da rugosidade permite um melhor ancoramento mecânico das partículas aspergidas promovendo uma melhor aderência da camada depositada. Isto pode ser verificado na Figura 7.

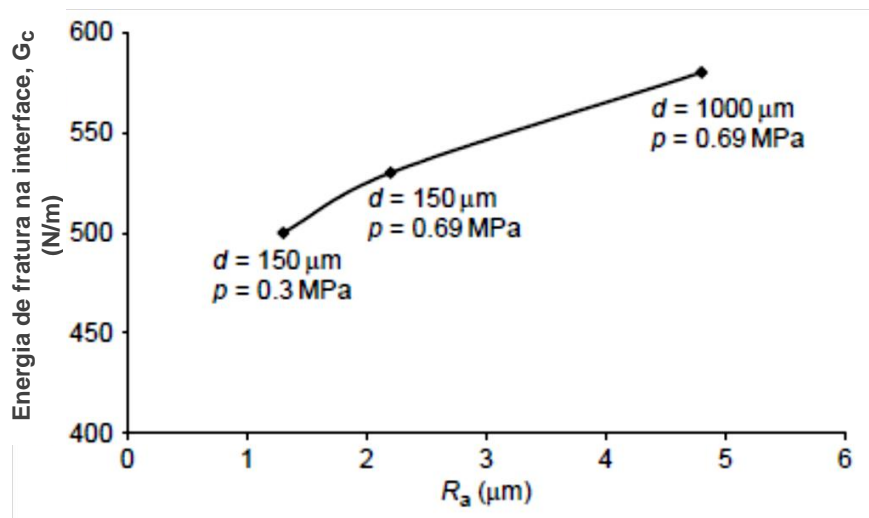


Figura 7. Adesão de revestimento de NiCrAlY ao aço SAE 1010 em função da rugosidade superficial (62)

O sistema utilizado para medição de rugosidade no Brasil é o sistema da linha média, enquadrada na norma P-NB-13 da ABNT. As medições são realizadas tomando como referência medidas verticais, horizontais e proporcionais, a saber:

- Altura das irregularidades de 10 pontos - Rz;
- Altura máxima das irregularidades - Ry;
- Desvio aritmético - Ra;
- Espaçamento médio das irregularidades – SM (em medições horizontais)

2.5.2.3 Pré-aquecimento do substrato

Faz parte do processo de preparação da superfície de aspersão térmica o pré-aquecimento do substrato, o qual tem como objetivo proporcionar a queima e a volatilização de graxas, óleos e umidade retidos junto à superfície do metal. Em outros casos, ele pode retardar o resfriamento das partículas para melhorar o contato substrato / partícula e promover maior adesão mecânica entre as partículas e possíveis pontos de micro-soldagem, caracterizando ligações mecânico/metalúrgicas. Todavia, cuidados devem ser tomados, pois altas temperaturas, por tempos longos, podem resultar na produção de espessas camadas de óxidos. Este pré-aquecimento pode ser feito por uma chama redutora da própria pistola de aspersão térmica. (59)

O pré-aquecimento, aliado a determinadas condições de processamento (controle da velocidade de transferência do material aspergido, fluxo e velocidade de deslocamento da partícula) podem favorecer a formação de revestimentos que, além de aderente, pode formar revestimentos de propriedades distintas daquelas esperadas do material base aplicado.

A determinação da temperatura de pré-aquecimento depende, ainda, das tensões térmicas residuais no revestimento, da natureza dos materiais do revestimento, do substrato e de suas propriedades físicas. O pré-aquecimento favorece a redução de tensões internas, que por sua vez influenciam na aderência do revestimento (63). Quando as partículas aquecidas colidem com o substrato o seu resfriamento é muito rápido, acompanhado da contração do material depositado. O substrato por sua vez se dilata, por estar frio, ao absorver a energia térmica cedida pelas partículas, além daquela transferência pela chama da pistola de aspersão. Em função disso, ocorrem tensões contrárias na interfase substrato-revestimento, que podem ser reduzidas e melhor distribuídas quando o substrato é pré-aquecido. As temperaturas de pré-aquecimento recomendadas para a maioria dos revestimentos estão na faixa de 90 °C até 150 °C (64).

A influência do preaquecimento do substrato parece estar mais relacionada às primeiras camadas depositadas, pois, neste caso está ocorrendo o contato entre o material aspergido e o substrato. Além disso, após as primeiras camadas ocorre a estabilização da temperatura do revestimento e do substrato pré aquecido, devido ao calor imposto pelas partículas já depositadas. (65)

2.6 CARACTERÍSTICAS DOS REVESTIMENTOS

Para que se alcance uma boa qualidade dos revestimentos aspergidos, faz-se necessário à observação de vários aspectos, antes e durante a deposição dos materiais.

No caso dos materiais depositados como proteção contra corrosão, as principais características a serem consideradas são:

- Aderência;
- Porosidade;
- Oxidação do alumínio;
- Espessura;
- Dureza;
- Integridade da camada.

2.6.1 Aderência

Para que haja suficiente resistência mecânica de um revestimento aplicado por aspersão térmica, é indispensável assegurar a aderência entre a camada de revestimento e o substrato.

Os mecanismos de aderência podem ser classificados, de acordo com o tipo de força atuante, em: a) mecânico; b) químico-metalúrgico; c) físico. Na aspersão térmica, a aderência resulta da combinação desses três mecanismos.

As partículas aquecidas e aceleradas contra o substrato geram um impacto, ancorando-se mecanicamente nas irregularidades da superfície rugosa.

O mecanismo químico-metalúrgico caracteriza-se por uma variação do grau 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).

Tendo em vista estes mecanismos citados, principalmente o mecanismo de ancoramento mecânico, é fundamental que seja garantida uma boa qualidade da superfície a ser aspergida, por meio de sua adequada preparação.

Outros fatores que influem na aderência devem também ser considerados, tais como, o material de aporte e o gás de transporte.

O material de aporte influencia a aderência por meio de sua maior ou menor tendência à oxidação. O oxigênio, muitas vezes presente no gás de transporte utilizado, formará óxidos com o material de aporte, durante o tempo de transferência das partículas.

No caso da aspersão com níquel e alumínio, ambos reagem com o oxigênio formando óxidos de níquel e óxidos de alumínio. Por este motivo, nestes casos, a utilização de um gás de transporte inerte é altamente recomendável.

Sabendo-se que o preparo da superfície a ser revestida tem influência no processo de aderência do revestimento ao substrato, então deve ser considerado o que está descrito no item 2.5.2.1 (pag. 42).

PAREDES, BUSCHINELLI e PAES (66), constataram que o pré-aquecimento do substrato é a variável de maior influência sobre a aderência, corroborando a literatura que diz ser o pré-aquecimento um procedimento fundamental para a eliminação de impurezas e para a diminuição do gradiente térmico entre o material depositado e o substrato. A redução desse gradiente térmico reduz as tensões internas o que resulta em melhor aderência.

O substrato deve estar isento de ferrugem, crostas de óxido de ferro, graxa, óleo e umidade.

Os padrões de limpeza na aspersão térmica são alcançados através dos processos de jateamento abrasivo por centrifugação ou por pressão, com granalhas de aço, ferro ou óxido de alumínio, em equipamentos específicos para este fim, conforme descrito no item 2.5.2.1 (pag. 42).

PAREDES, BUSCHINELLI E PAES (66) constataram em experimento que para distâncias do bico da pistola até o substrato, variando dentro da faixa normalmente utilizada de 100 a 300 mm, não existe significativa influência nos resultados da aderência. Esta constatação representa uma facilidade prática, porque viabiliza a obtenção de revestimentos com boa aderência mesmo quando aplicados por processos manuais de aspersão térmica.

Denomina-se aderência neste trabalho, a capacidade do revestimento de resistir ao arrancamento quando solicitado em tração, isto é, a adesão entre as partículas e o substrato e a coesão entre as partículas das várias camadas sobrepostas. Ao serem projetadas as partículas se alojam na superfície rugosa e ao

se solidificarem se contraem, fornecendo a força necessária para a ancoragem mecânica. Os valores obtidos de aderência são indicativos da otimização dos mecanismos que atuam entre as partículas e/ou substrato. (67)

Uma grande quantidade de testes pode ser usada para avaliar a aderência de um revestimento aplicado por aspersione térmica. Atualmente, o ensaio mais utilizado é o de tração “*Pull-off test*”. Este método é baseado na aplicação de uma força trativa crescente perpendicularmente ao plano da interface revestimento/substrato, até que ocorra a falha. Para a aplicação da força trativa é necessário a utilização de adesivo apropriado entre a face revestida do corpo-de-prova e a face de um corpo extrator. Para que o ensaio tenha validade, a resistência do adesivo deve ser no mínimo igual à aderência entre o revestimento e o substrato que se pretende medir (67). A Figura 8 mostra um esquema básico do ensaio de aderência.

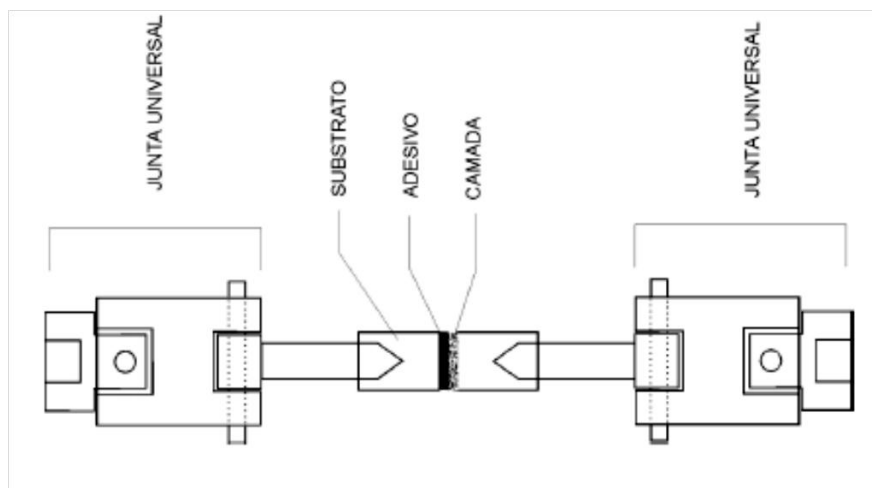


Figura 8. Esquema utilizado para avaliação da aderência do material depositado sobre o substrato. (60)

2.6.2 Porosidade

Como os revestimentos obtidos por aspersione térmica são formados por superposição de partículas deformadas perpendicularmente à superfície, eles apresentam um alto grau de porosidade (Figura 9). Esta porosidade consiste tanto em cavidades isoladas, como em cavidades interconectadas capazes de permitir que líquidos e até gases penetrem até o substrato, tal fato constitui um grave

problema, pois a penetração de espécies agressivas irá acelerar o processo de degradação do revestimento.

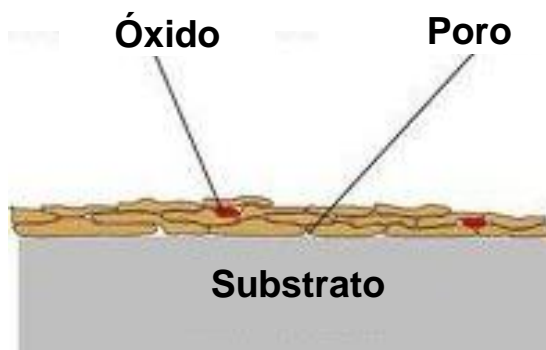


Figura 9. Presença de poros e inclusões de óxidos nas camadas aspergidas.

Vazios presentes entre o substrato e o revestimento também podem ocorrer. A porosidade que expõe o substrato é conhecida como permeabilidade. A porosidade é função do tipo de pistola utilizada e das condições de operação. Normalmente, depósitos obtidos com pós-metálicos são mais porosos, devido ao grande número de partículas sólidas incorporadas, isto ocorre, por exemplo, quando algumas partículas metálicas não se fundem ao passar na pistola ou solidificam durante o trajeto do bico da pistola até a superfície do substrato. (69)

Os revestimentos obtidos por aspersão térmica apresentam porosidade variável e este fenômeno pode afetar a condutividade elétrica, a condutividade térmica, a coesão entre as camadas e a aderência ao substrato.

Apesar de não existir um consenso de opiniões com relação aos mecanismos de porosidade, existe um entendimento comum de que a porosidade precisa ser controlada pela seleção de parâmetros de aspersão apropriados. Por exemplo, os controles da temperatura e da velocidade das partículas durante o processo de aspersão térmica estão diretamente relacionados ao mecanismo de deformação da lamela no impacto com o substrato ou com outras lamelas e com formação de porosidades. (70)

2.6.3 Oxidação das Partículas

Inclusões de óxidos em revestimentos metálicos são geralmente vistas como fases escuras e alongadas que podem ser observadas na seção transversal do revestimento, paralelas ao substrato. Óxidos são produzidos pela interação partícula aspergida/atmosfera e/ou pelo aquecimento da superfície do revestimento durante a deposição. O progressivo aumento da velocidade das partículas conduz a diferentes taxas de oxidação, devido à interação entre as partículas quentes com o ambiente, geralmente ar, fazendo com que a superfície das partículas sejam cobertas por filmes de óxidos.

Nos processos de aspersão térmica, a atmosfera pela qual são transferidas e depositadas as partículas fundidas ou superaquecidas no bico das pistolas, constitui um fator relacionado com a formação de óxidos.

Sendo assim, na aspersão térmica deverá ser considerado que as principais fontes de oxidação são:

- A fonte de calor;
- O gás de transporte quando não for um gás inerte, havendo reação entre as partículas e o oxigênio;
- O ar do meio ambiente, que envolve a zona de transferência das partículas;
- As partículas e as camadas já ancoradas ao substrato que ficam expostas ao ar do meio ambiente.

As inclusões de óxidos aumentam a dureza do revestimento e isto pode gerar revestimentos frágeis, pois óxidos fraturam facilmente. Caso o teor de óxidos seja elevado, pode haver uma dificuldade de coesão entre as camadas depositadas, provocando uma diminuição da força coesiva do revestimento. Desta forma, inclusões de porcentagem elevadas de óxidos são normalmente consideradas prejudiciais às propriedades dos revestimentos, pois diminuem a adesão/coesão e aumentam a porosidade do revestimento. Por outro lado, em algumas aplicações, inclusões de óxidos são desejadas, pois podem aumentar a resistência ao desgaste, à corrosão e a diminuição da condutividade térmica. (71, 72)

A conversão $\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ ocorre em maior ou menor grau em função da fonte de calor e do poder oxidante do gás de transporte. Pelo seu alto ponto de fusão ($\sim 2000^\circ\text{C}$), esse óxido funde e solidifica envolvendo as partículas da fase metálica.

Para obtenção de uma boa aderência no processo ASP o alumínio deve ser aspergido a temperatura de no mínimo 4000°C (66).

A formação do óxido de alumínio está relacionada com a fonte de calor e com a atmosfera no arco elétrico onde o alumínio é fundido e transferido por ar comprimido até o substrato. A formação inicia a alta temperatura ($> 4000^\circ\text{C}$) e no momento do impacto as partículas rompem o filme óxido permitindo a deposição do alumínio (ancoramento mecânico). Admitem-se pontos de micro-soldagem e probabilidade de ocorrer difusão do alumínio no substrato, atuando o mecanismo de aderência metalúrgico (73).

As gotículas de alumínio permanecem no estado líquido em todo o trajeto até o substrato, já que as temperaturas estão muito acima da temperatura de fusão (660°C), contudo abaixo da temperatura de ebulição (2450°C). Uma "típica" gotícula do spray faz o trajeto com velocidade de $164 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ e temperatura de 2000°C .

RODRIGUEZ (73) estudou camadas de alumínio depositadas por ASP e FS e, na análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), as superfícies depositadas por ASP possuíam maior número de salpicos, os quais formam mais óxidos protetores. Ainda no MEV, foi possível comparar a morfologia dos revestimentos utilizando ar comprimido, argônio e nitrogênio com e sem pré-aquecimento.

Os revestimentos depositados com argônio formam mais salpicos e a resistência à corrosão foi a seguinte: argônio, nitrogênio e ar comprimido (mais resistente). A realização do pré-aquecimento não trouxe nenhuma diferença significativa e nitretos foram formados na presença de ar comprimido e nitrogênio (73).

Em seu estudo, RODRIGUEZ (73) realizou ensaio de névoa salina e após este teste, os corpos de prova foram submetidos à análise de Raios-X. No revestimento obtido pelo processo à chama com pré-aquecimento foi identificada a bayerita como fase principal, além de boehmita e hidrargilita e, no revestimento

obtido pelo processo de arco elétrico sem pré-aquecimento, o composto principal identificado foi o alumínio, além da presença de bayerita e boehmita.

2.6.4 Espessura da camada aspergida

A espessura mínima é controlada pelo tamanho do pó ou diâmetro do arame, se a velocidade de avanço e o fluxo de material se mantiverem constantes.

A espessura total do revestimento depende do número de passes.

Nas camadas de alumínio depositadas por aspersão térmica à chama-pó, se a espessura total do revestimento for de aproximadamente 230 μ m, não haverá a existência de porosidade passante. (74)

A norma SIS 05-5900/67 (61) recomenda a faixa de 130 a 300 μ m para revestimentos a serem utilizados em ambientes rurais e industriais e a faixa de 230 a 380 μ m para ambientes marinhos.

2.7 PESQUISAS RECENTES EM INTERMETÁLICOS E ÓXIDOS

Recentemente, diferentes pesquisadores trabalharam em diversos tipos de revestimentos aplicados por diferentes processos de aspersão térmica com objetivo de produzir camadas protetoras para aumentar a resistência à corrosão, formar barreiras térmicas, aumentar a resistência ao desgaste por abrasão e controlar processos de cavitação. A grande maioria destes trabalhos propôs garantir estas propriedades pela transformação dos elementos originalmente propostos como material de deposição em óxidos e/ou compostos intermetálicos ou pela formação de novas fases.

RODRIGUEZ (73), em seu trabalho de pesquisa, estudou os revestimentos de alumínio depositados pelos processos de aspersão térmica a chama oxiacetilênica (FS) e a arco elétrico (ASP) com a finalidade de proteger o aço contra a corrosão. Através de ensaios eletroquímicos foi avaliado o comportamento destes revestimentos em meio salino de NaCl 3,5% (p/p) e meio de bicarbonato de sódio NaHCO₃ 0,75 mol/L. A análise através dos ensaios de polarização potenciodinâmica anódica mostraram que os revestimentos depositados pelo processo ASP com ar

comprimido apresentaram o melhor efeito protetor no meio de 3,5% de NaCl, seguidos pelo processo FS, e com menor efeito protetor os depositados por arco elétrico utilizando nitrogênio, e por último o depositado com argônio.

PUKASIEWICZ (75) buscou em seu trabalho, desenvolver ligas de FeMnCrSi resistentes à cavitação visando a deposição por aspensão térmica a arco elétrico, com o objetivo de minimizar os ciclos térmicos de soldagem, com ênfase no estudo da influência da composição química e parâmetros de processamento, na microestrutura e resistência à cavitação dos revestimentos aspergidos. O melhor resultado foi obtido com a adição de Ni, reduzindo a formação de óxidos, e conseqüentemente a formação de salpicos e gotas pré-solidificadas. Os revestimentos aspergidos apresentaram formação de martensita induzida por deformação, comprovando a absorção de parte da energia liberada da implosão das bolhas pelas lamelas do revestimento.

REGIS (76) investigou a viabilidade técnica da utilização dos compósitos de pentóxido de nióbio+cobre, pentóxido de nióbio+níquel e pentóxido de nióbio+alumínio na forma de pó, depositado por aspensão térmica a chama a pó, como revestimento superficial em estruturas enterradas de linhas de transmissão. O intuito do revestimento foi aumentar a vida útil dos materiais e estruturas enterradas nas linhas de transmissão contra a corrosão pelo solo. Como resultado desta pesquisa o autor recomendou o uso dos compósitos de pentóxido de nióbio+cobre, pentóxido de nióbio+níquel e pentóxido de nióbio+alumínio depositados através de aspensão térmica pelo processo chama a pó para recuperar estruturas de aço galvanizadas enterradas em linhas de transmissão.

CALIXTO (77) experimentou em seu trabalho a aplicação, por meio de aspensão térmica a chama oxiacetilênica, de diferentes proporções de misturas de pós de ferro e de alumínio sobre substratos de aço carbono, analisando-se, em cada caso, a formação de intermetálicos FeAl durante o processo de deposição dessas misturas. Neste trabalho foi concluído que é possível formar intermetálicos FeAl a partir da aspensão térmica a chama oxiacetilênica de misturas de pós de ferro e de alumínio sobre substratos de aço carbono, sem refusão ou tratamento térmico posterior.

Segundo CAPRA (78) na deposição de alumínio sobre substratos de aço ao carbono e aço inoxidável austenítico o revestimento formado representa um compromisso entre a proteção somente passiva e a proteção ativa, principalmente

pela presença de uma região intermetálica de FeAl formada entre o revestimento depositado e a superfície do aço revestido, o que representa uma barreira protetora contra a difusão do hidrogênio no aço e de forma especial a camada intermetálica proporciona excelente resistência à corrosão naftênica. A pesquisa mostrou que após a deposição do alumínio com posterior refusão e tratamento térmico foi possível a formação dos intermetálicos, alguns ricos em ferro e outros em alumínio. Os revestimentos de alumínio com e sem a formação de intermetálicos, permitem elevada resistência à fragilização pelo hidrogênio e à corrosão sob tensão.

Na formação de revestimentos de alumínio com formação de filmes espessos de óxido de alumínio MARCHIS (80) pesquisou a deposição de arame de alumínio utilizando o processo de aspersão térmica por arco elétrico. Neste processo, os materiais são expostos à elevada oxidação pela presença de oxigênio a elevadas temperaturas. Foram testadas diferentes condições de deposição, variando a exposição do alumínio líquido ao oxigênio para estudar a correlação entre os mecanismos de oxidação e os parâmetros de aspersão térmica a arco elétrico. De maneira geral as análises realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelaram que as lamelas ficam mais finas e formam mais óxidos. Os resultados mostraram que a variação do ar comprimido e o preaquecimento facilitaram a maior formação de óxidos de alumínio.

BRASIL (81) realizou um estudo sobre a proteção de tubos de aço inoxidável austenítico 304L revestido com alumínio, sendo este depositado por aspersão térmica, para avaliar a resistência do tubo de inoxidável à corrosão sob tensão. Os resultados foram excelentes após 100 horas de ensaio em ambiente de ácido clorídrico a 70 °C, se comparado com tubos de aço inoxidável sem revestimento que trincaram em poucas horas de ensaio no mesmo meio corrosivo.

3 MATERIAIS E METODOS

Para a realização dos experimentos foi adotado o processo de aspersão térmica a pó com chama oxiacetilênica por que:

- a) Permite a utilização de misturas de aporte na forma de pó;

- b) Pode ser utilizado em campo e apresenta baixo custo relativo, quando comparado com os processos de HVOF e Plasma;
- c) Apresenta condições favoráveis porque é possível controlar com facilidade os parâmetros, procedimentos e condições de aspersão térmica para a formação de intermetálicos;

3.1 PREPARAÇÃO DOS PÓS PARA ASPERSÃO

Os pós metálicos utilizados nesta pesquisa foram pós elementares comerciais de níquel e alumínio, com pureza mínima de 98%. Ainda a título de comparação, foi utilizada uma liga pronta na forma de um pó comercial, produzida pela Sultzer Metco denominada *Diamalloy 4008 NS* (95Ni5Al), com granulometria máxima de 45 μ m. Antes da mistura os pós de níquel e alumínio foram desidratados em estufa a uma temperatura de 110 °C por um período não inferior a 24 horas. A partir daí sempre foram mantidos em estufa a uma temperatura constante de 50 °C até o momento de sua utilização. A liga comercial também permaneceu armazenada em estufa.

O pó de alumínio foi peneirado em peneira vibratória marca Vibrotech – modelo CT25, em malhas 60, 140, 250 e 325 *mesh*. O peneiramento foi efetuado a uma intensidade de $\frac{3}{4}$ da intensidade total do equipamento pelo período necessário para ocorrer a passagem do pó por todas as peneiras. O pó que foi utilizado na pesquisa é o que passou pela última peneira (325 *mesh*) e ficou depositado na bandeja de fundo, de modo que sua granulometria máxima foi de 45 μ m. Para o pó de níquel a fase de peneiramento foi desnecessária, uma vez que este foi adquirido com a granulometria máxima de 45 μ m. Após a etapa de peneiramento o pó de alumínio voltou para a estufa para garantir a ausência de umidade.

A mistura dos pós metálicos ocorreu em três proporções diferentes. As proporções de mistura dos pós elementares estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Proporção em peso para mistura dos pós utilizados na pesquisa.

Amostra	Proporção de níquel (%)	Proporção de alumínio (%)
A (<i>Diamalloy</i>)	95	5
B	73	27
C	87	13
D	95	5

A mistura dos pós foi determinada para estudar a formação de diferentes intermetálicos assim como cada proporção, de acordo com o indicado pelo diagrama de equilíbrio Ni-Al, apresentado pela Figura 10.

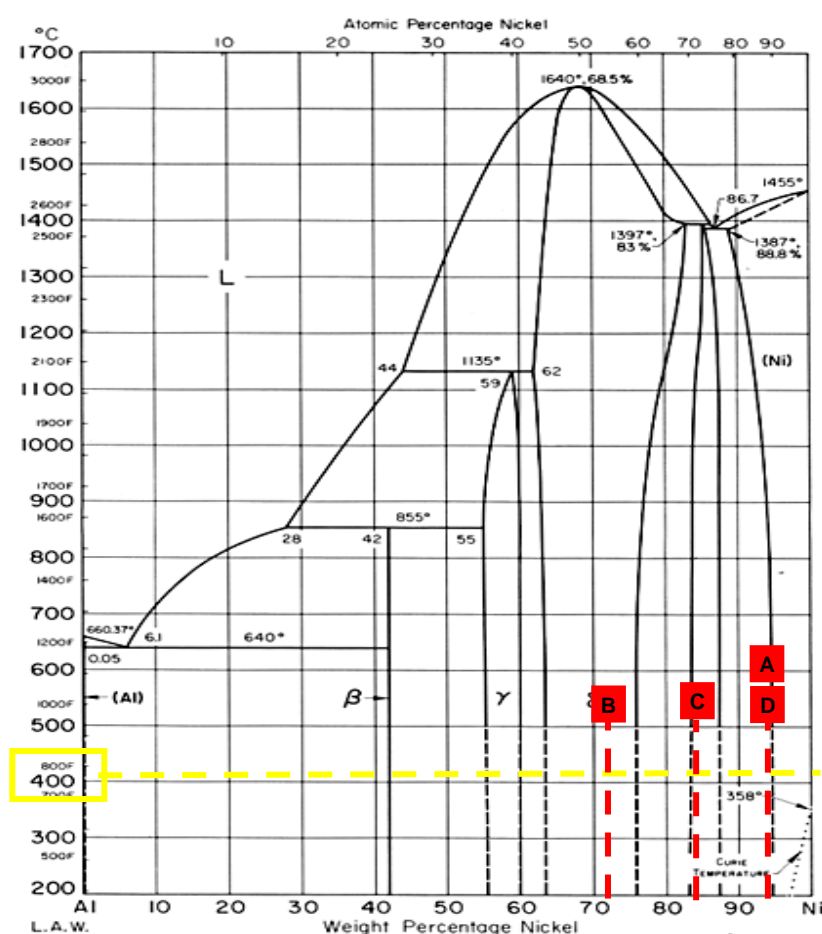


Figura 10. Diagrama de equilíbrio com destaque para as proporções e temperaturas utilizadas nas misturas de pós (ligas A, B, C e D). (24)

As proporções dos pós de níquel e alumínio foram misturadas em um recipiente misturador metálico tipo Y rotacionado em um torno mecânico a 50 rpm, por 2 horas. Para cada mistura de pó o misturador foi devidamente limpo e seco para evitar a contaminação da liga.

As misturas prontas foram acondicionadas em potes separados e novamente desidratadas em estufa a 110°C pelo período de, no mínimo, 24 horas. Após este procedimento, os potes com as misturas ficaram guardados em estufa a 50 °C. Este procedimento garantiu que estas se mantivessem completamente secas até a ocasião da sua utilização no processo de aspersão térmica.

3.2 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

Foram utilizados substratos de aço inoxidáveis em formas de chapas para o ensaio de microdureza Vickers e caracterizações e substratos de aço carbono cilíndricos para o ensaio de tração. Os substratos de aço inoxidável AISI 304 foram cortados a partir de uma barra chata de modo que as dimensões finais de cada peça foram 73x19x3mm e os corpos de prova cilíndricos foram cortados em 25,4mm de comprimento com 25,4mm de diâmetro.

Estes substratos passaram pelo processo recomendado para obtenção da limpeza e rugosidade superficial necessários para a aderência do revestimento. Os parâmetros empregados no processo de jateamento abrasivo estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros empregados no jateamento abrasivo das amostras.

Parâmetro	Valores utilizados
Abrasivo	Óxido de alumínio branco #36 mesh
Tipo de jato empregado	Jato por pressão
Gás de transporte do abrasivo	Ar comprimido
Pressão de jateamento	80 – 100 psi
Distância de jateamento	~ 200 mm

Tal procedimento garantiu, em todos os substratos, uma superfície com grau de limpeza Sa3 (Figura 11). O grau de limpeza Sa3 foi observado por comparação com os padrões de qualidade superficial publicados pela norma NACE RMN – 01/70 (59). O equipamento utilizado para esta operação foi uma cabine de jateamento

marca CMV modelo 65 9075, apresentada na Figura 12. Após o jateamento as amostras foram limpas com jato de ar comprimido para a retirada dos resíduos de material abrasivo, sendo então lavadas com álcool comum, doméstico, para em seguida ser colocadas em estufa a 50 °C por um período não inferior a 12 horas. As peças então permaneceram na estufa até o momento da deposição.

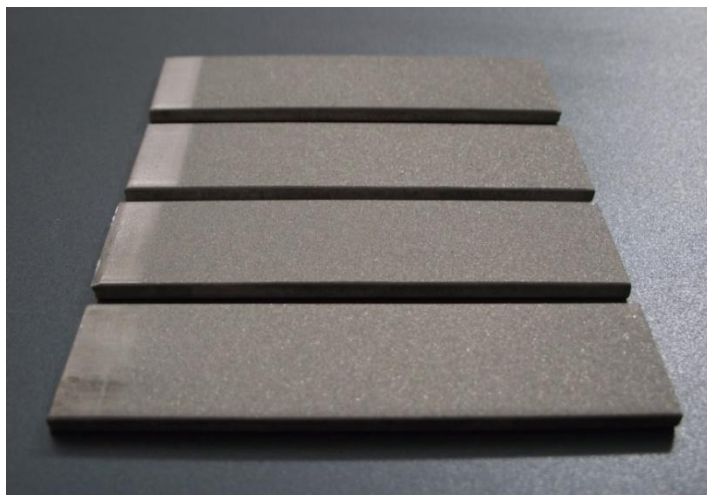


Figura 11. Aspecto dos corpos de prova após o jateamento abrasivo



Figura 12. Cabine de jateamento empregada para preparação dos substratos

3.3 DEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS

Todo o processo de deposição dos revestimentos foi efetuado no Laboratório de Aspersão Térmica e Soldagens Especiais (LABATS) do Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC) das UFPR.

O processo empregado foi a aspersão térmica por chama oxiacetilênica (*flame spray*). Utilizou-se como equipamento a pistola METCO 6P-II (Figura 13) fabricada pela Sulzer Metco em conjunto com a unidade alimentadora de pó 5MPE (Figura 14) do mesmo fabricante.



Figura 13. Pistola METCO 6P-II utilizada no revestimento das amostras.

Pode-se visualizar na Figura 13 a válvula de liberação dos gases e o gatilho de liberação do pó.

Na Figura 14 mostra os controles de alimentação do pó, a unidade de alimentação por vibração, e o fluxômetro de controle do gás de transporte (N_2 utilizado neste estudo).

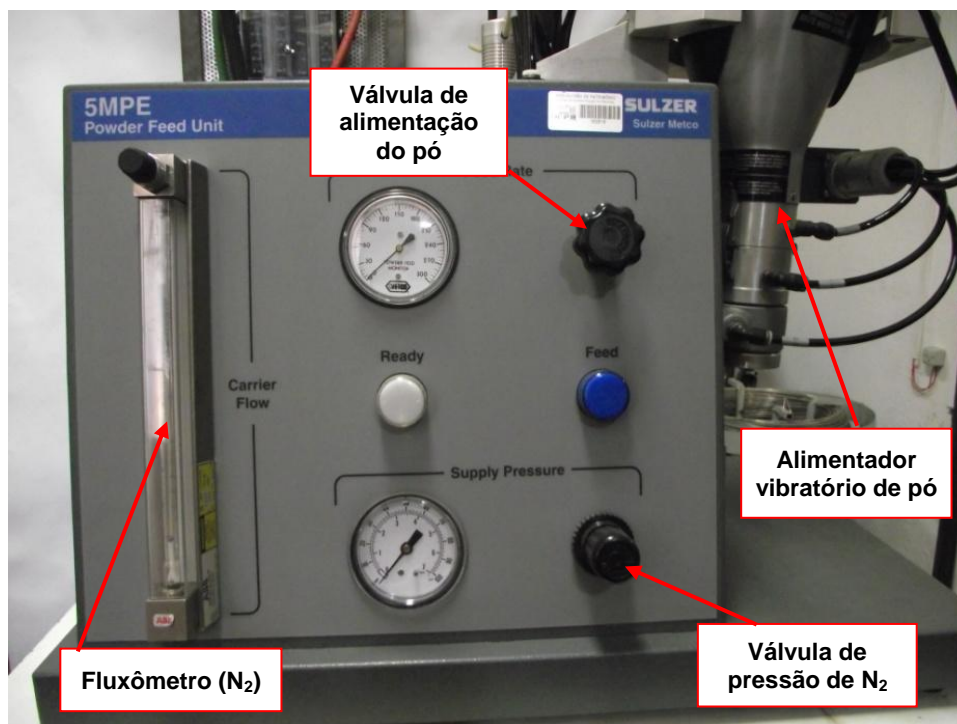


Figura 14. Unidade alimentadora de pó 5MPE utilizada no revestimento das amostras.

Para a deposição procurou-se manter a pistola numa posição perpendicular à superfície do substrato na tentativa de minimizar a formação de salpicos no revestimento depositado (Figura 15). A espessura final do revestimento para o estudo ficou entre 250 e 500 μm . Para o ensaio de dobramento a espessura da camada ficou entre 175 e 250 μm .

Os parâmetros de controle e os níveis utilizados nos processos de aspersão para as misturas dos pós foram determinados a fim de obter uma resistência mecânica entre o substrato e a camada depositada, bem como uma coesão entre as partículas depositadas. Os parâmetros escolhidos estão indicados na Tabela 8.



Figura 15. Posicionamento da pistola de aspersão durante a deposição sobre o substrato.

Tabela 8. Variáveis adotadas no processo de revestimento.

Parâmetro	Valores utilizados
Distância do substrato - tocha	250 mm
Número de camadas	15
Fluxo de Nitrogênio	0,28 m ³ /h
Fluxo de Oxigênio	2,26 m ³ /h
Fluxo de Acetileno	1,13 m ³ /h
Pressão do Nitrogênio	344,75 kPa (50 psi)
Pressão do Oxigênio	344,75 kPa (50 psi)
Pressão do Acetileno	117,21 (17 psi)

3.4 IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a deposição dos revestimentos e posteriores análises necessárias os corpos de prova foram identificados segundo a liga e as condições de deposição conforme apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Sistema utilizado para identificação das amostras

Liga	Identificação	Característica de deposição
95Ni5Al Diamalloy A	A1.1	Aspersão térmica chama à pó
	A1.2	
	A2.1	Aspersão térmica chama à pó com pré aquecimento à 400°C
	A2.2	
	A3.1	Aspersão térmica chama à pó com pré aquecimento à 400°C e pós aquecimento à 400 °C por 3 min.
	A3.2	
73Ni27Al B	B1.1	Aspersão térmica chama à pó
	B1.2	
	B2.1	Aspersão térmica chama à pó com pré aquecimento à 400°C
	B2.2	
	B3.1	Aspersão térmica chama à pó com pré aquecimento à 400°C e pós aquecimento à 400 °C por 3 min.
	B3.2	
87Ni13Al C	C1.1	Aspersão térmica chama à pó
	C1.2	
	C2.1	Aspersão térmica chama à pó com pré aquecimento à 400°C
	C2.2	
	C3.1	Aspersão térmica chama à pó com pré aquecimento à 400°C e pós aquecimento à 400 °C por 3 min.
	C3.2	
95Ni5Al D	D1.1	Aspersão térmica chama à pó
	D1.2	
	D2.1	Aspersão térmica chama à pó com pré aquecimento à 400°C
	D2.2	
	D3.1	Aspersão térmica chama à pó com pré aquecimento à 400°C e pós aquecimento à 400 °C por 3 min.
	D3.2	

3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS ASPERGIDOS

Para a caracterização dos revestimentos aspergidos foram aplicadas as técnicas de ensaios de aderência por dobramento, ensaio de microdureza Vickers, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microanálise de energia dispersiva (EDS) e difratometria de raios X.

3.5.1 Ensaio de adesão por tração

O ensaio de adesão é realizado para se testar a qualidade do recobrimento quanto à aderência ao substrato, usando como valor a tensão de ruptura. A norma mais indicada para esse caso é a ASTM C633-79 (82), que indica um número mínimo de 5 amostras, no formato cilíndrico de 25,4 mm de diâmetro e 25,4 mm de comprimento, com um recobrimento de espessura mínima de 0,3mm, para garantir o não contato do adesivo com o substrato pelo revestimento. As amostras são obtidas fazendo a colagem do corpo com deposição e outro sem deposição montado em um dispositivo auto-alinhante (Figura 16). O exame dos corpos de prova indica que tipo de falha ocorreu (Figura 17).

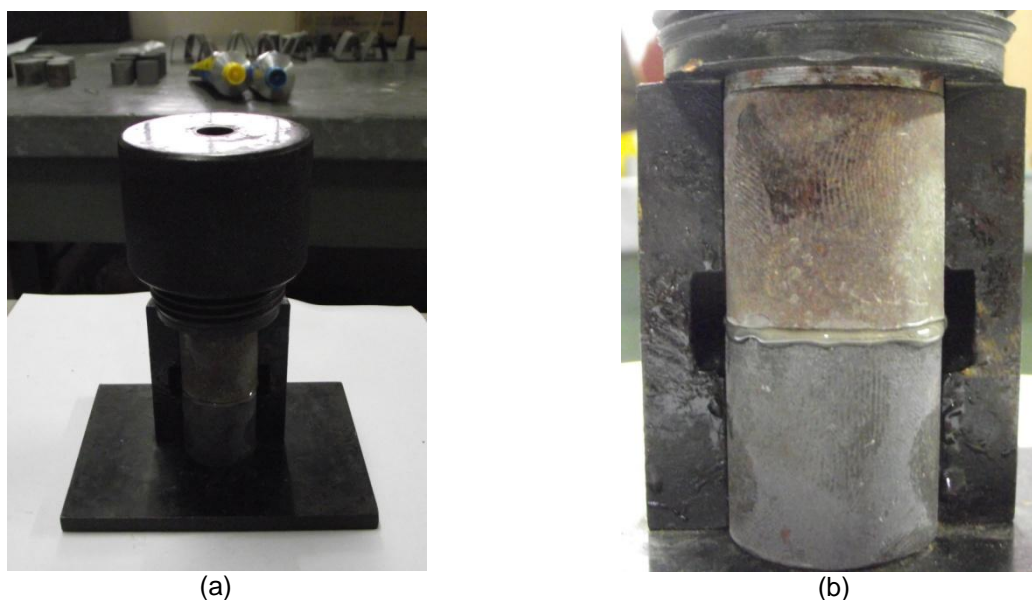


Figura 16. Dispositivo de colagem dos corpos de prova para ensaio de adesão (a); detalhe das amostras montadas para ensaio de adesão (b)

O corpo de prova antes do ensaio apresenta a montagem da Figura 17(a); a falha adesiva acontece quando a ruptura do corpo ocorre na interface recobrimento/substrato (Figura 17-b); a falha coesiva ocorre no interior do recobrimento (Figura 17-c); na falha mista ocorre uma mistura da falha adesiva e coesiva (Figura 17-d); a falha no adesivo seria na interface com o corpo de prova sem recobrimento, indicando que a adesão e coesão ficaram acima do limite do adesivo (Figura 17-e).

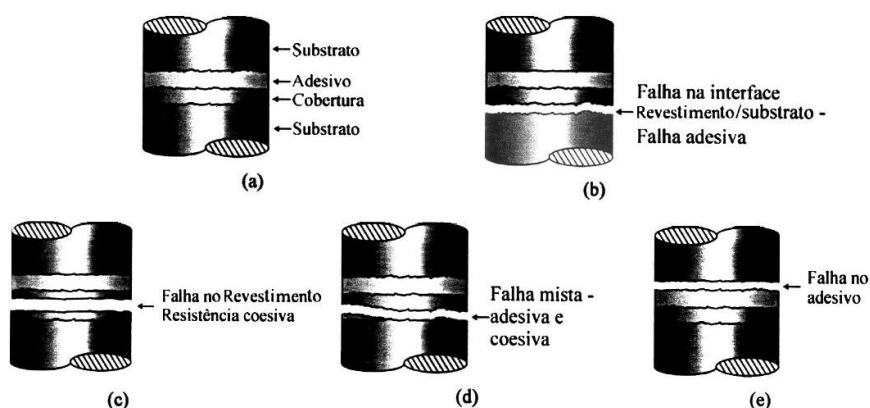


Figura 17. Modos de falha do recobrimento no ensaio de adesão. (83)

3.5.2 Ensaio de Medição de Microdureza Vickers

A microdureza Vickers é utilizada para saber a dureza de um material mediando sua resistência à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre faces de 136° , sob uma determinada carga, em sua superfície. Os corpos de prova foram embutidos na máquina Arotec Pré-30, com baquelite marrom, lixados e polidos. Foram feitas 10 indentações, sem espaçamento pré definido mas tomando cuidado de fazer as marcações em fases diferentes, verificada pela diferença na coloração, em cada corpo de prova. A carga aplicada foi de 300g por 15 segundos, o equipamento utilizado foi o HMV Shimadzu.

3.5.3 Microscopia ótica

A caracterização por microscopia ótica foi precedida da preparação metalográfica das amostras. Tal preparação consistiu no lixamento da superfície a ser analisada por lixas rotativas *mesh* #220 a #1200, seguido de polimento em alumina metalográfica em suspensão $1\mu\text{m}$ e $0,3\mu\text{m}$ misturada em água destilada sobre pano de polimento rotativo.

Para evidenciar as fases presentes as amostras preparadas foram atacadas em uma solução composta de 50 ml de água deionizada, 50 ml de ácido clorídrico e 0,5 g de metabissulfato de potássio. (84)

As imagens para análise foram capturadas pelo microscópio ótico Olympus BX51, do Laboratório de Materiais e Superfícies (LAMATS) da UFPR.

3.5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Neste trabalho utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura modelo XL30 fabricado pela Philips. A análise da composição química, semi-quantitativa, foi realizada por micro-análise de energia dispersiva (EDS) utilizando detector de energia dispersiva de raios X marca EDAX, acoplados ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), ambos os equipamentos instalados nos laboratórios de materiais do LACTEC. Após a obtenção do resultado da micro-análise foi possível realizar o mapeamento dos elementos encontrados em cada amostra.

3.5.5 Difratomia de raios X (DRX)

A análise de Difração de Raios X (DRX) foi realizada no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) da UFPR. A análise foi conduzida no Sistema de Difratomia de Raios X, modelo PW-1830, marca PHILIPS ANALITICAL. A tensão de trabalho foi de 40 kV, com corrente de 30 mA. A varredura foi realizada entre os ângulos de 30° e 80°, com velocidade de varredura de 1°/min e passo de 0,02°.

3.5.6 Medição da rugosidade superficial

A caracterização dos corpos de prova, quanto à sua rugosidade superficial foi efetuada em microscópio confocal de fluorescência por varredura laser, instalado no Laboratório de Materiais e Superfícies (LAMATS) da UFPR. A avaliação foi efetuada em um percurso total de aproximadamente 13 mm, aplicando um *cut-off* de 0,25mm antes e após a deposição.

3.5.7 Medição da porcentagem de poros

Revestimentos produzidos pela aspersão térmica apresentam porosidade variável. Foram escolhidas 5 áreas em cada corpo de prova e feita à medição de porosidade de acordo com a diferença de tonalidade da área selecionada. Para quantificar a porosidade do revestimento, foi utilizado o software Analysis 5.1, instalado junto ao software do microscópio ótico Olympus BX51, do Laboratório de Materiais e Superfícies (LAMATS) da UFPR.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 QUALIFICAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

4.1.1 Rugosidade superficial

Os resultados de rugosidade superficial das ligas são apresentados na Tabela 10. O percurso de medição de cada amostra foi de cerca de 13mm e o cut-off aplicado pelo equipamento foi de 0,25mm.

Tabela 10. Medição de rugosidade das amostras.

Liga	Ra(μm)	Rq(μm)	Rp(μm)	Rz(μm)	Rt(μm)	RSm(μm)	Desvio Padrão
A1	8,599	10,627	76,365	114,371	162,909	364,657	132,631
A2	10,320	12,995	105,509	149,003	189,630	332,120	121,094
A3	8,265	10,798	93,409	134,269	179,168	260,940	98,491
B1	9,746	12,243	88,918	132,738	146,385	360,806	129,167
B2	8,543	10,639	40,899	75,011	150,919	376,184	140,494
B3	7,103	9,050	43,305	78,104	121,844	334,814	123,454
C1	9,411	11,852	53,887	83,128	124,404	345,182	125,672
C2	9,828	12,196	54,868	84,940	142,635	312,290	113,966
C3	8,615	10,822	55,071	83,457	117,069	350,692	127,768
D1	11,546	14,759	69,265	109,229	180,859	350,533	128,322
D2	11,919	15,021	81,744	119,968	169,363	358,868	129,177
D3	12,337	15,409	96,118	134,469	157,497	343,126	121,859
média	9,686	12,201	71,613	108,224	153,557	340,851	
Sem revestimento	5,059	6,429	18,155	44,064	101,444	236,709	

A rugosidade média das amostras revestidas é superior à rugosidade da chapa sem revestimento. Este fato é inerente ao processo de aspensão térmica, caracterizado pela deposição das partículas que tendem a ancorar-se nos picos de rugosidade do substrato jateado. Devido à irregularidade da geometria destas partículas, a rugosidade é aumentada. As Figuras 18 e 19 expõem o perfil de rugosidade de um dos substratos após o jateamento abrasivo e de uma amostra (C1) após a deposição, respectivamente.

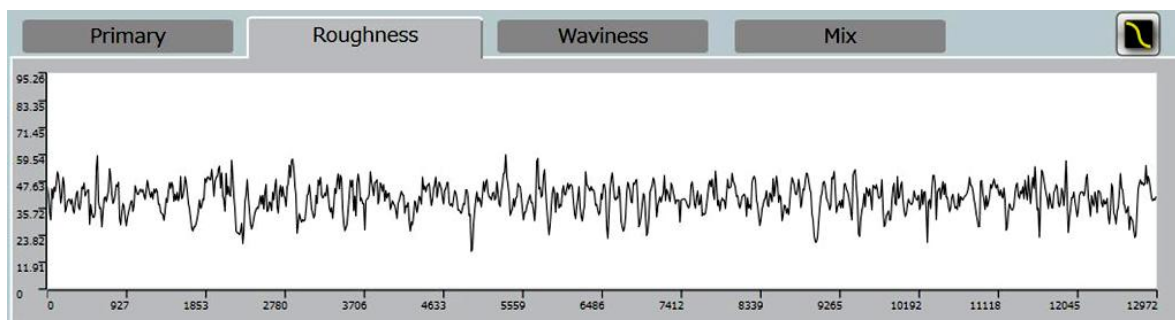


Figura 18. Perfil de rugosidade do substrato jateado sem revestimento

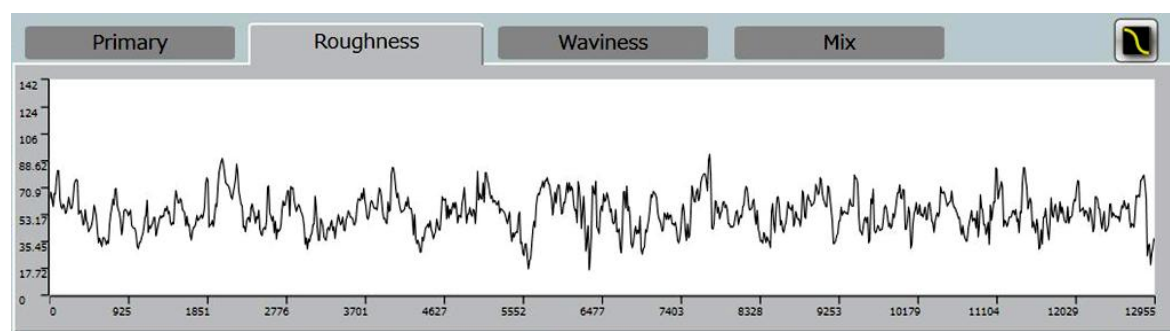


Figura 19. Perfil de rugosidade da amostra C1

A título de comparação visual da formação da camada aspergida, as Figuras 20 e 21 apresentam, respectivamente, a amostra C1 após o jateamento abrasivo e, a mesma amostra, após a deposição do revestimento. As imagens apresentadas foram captadas pelo microscópio confocal por varredura a laser, utilizando uma ampliação de 1050 vezes. A escala apresentada nas figuras comprova o aumento da rugosidade anteriormente comentada.

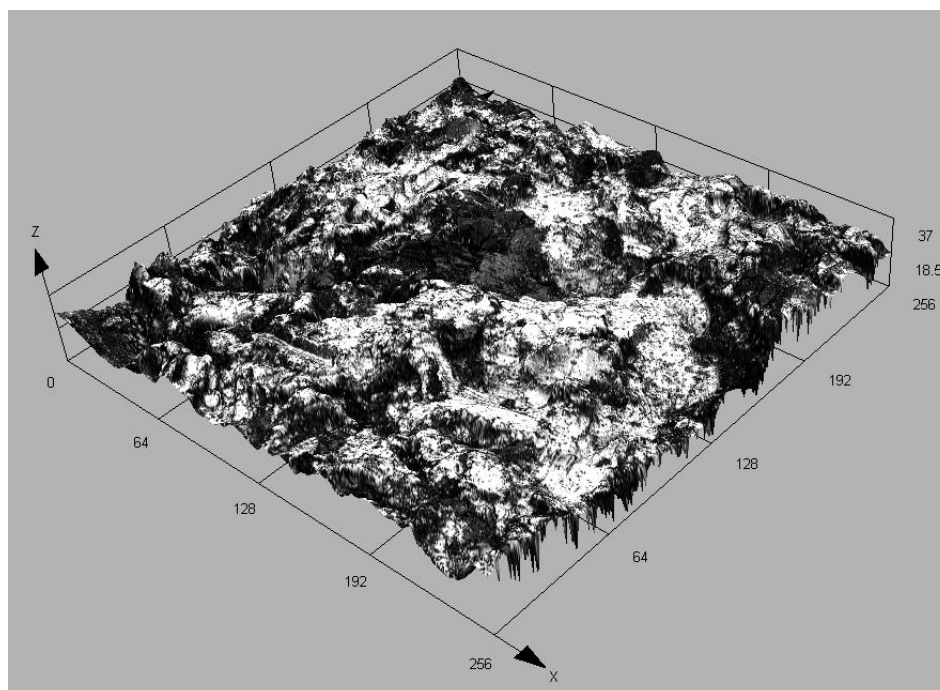


Figura 20. Aspecto da superfície jateada do substrato de aço AISI 304

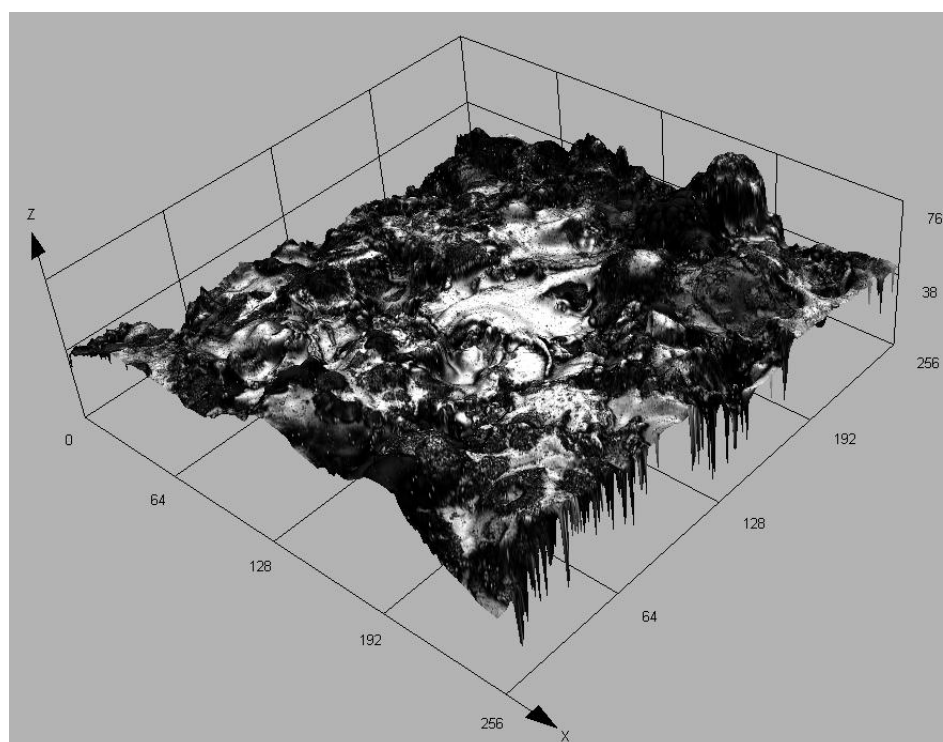


Figura 21. Aspecto da superfície depositada com a liga C (87Ni13Al)

4.1.2 Aderência do revestimento ao substrato

A Tabela 11 apresenta os valores obtidos nos ensaios de tração e os respectivos modos de ruptura verificados.

Os revestimentos que passaram por tratamento de pré e/ou pré e pós-aquecimento apresentaram maiores valores de tensão de tração durante a aplicação da carga no ensaio. Alguns destes revestimentos ainda apresentaram ruptura do tipo adesivo-coesiva, significando que além de apresentarem boa aderência, ainda apresentam boa coesão entre as partículas que os compõem.

Tabela 11. Resultados obtidos no ensaio de tração

Liga	Condição	CP	Força [kN]	Tensão [MPa]	Ruptura
Diamalloy (A)	pré	1	6,54	12,91	Adesiva
		2	6,41	12,64	Adesiva
	pré + pós	3	10,48	20,69	Adesiva
		4	8,45	16,67	Adesivo-coesiva
	aspergido	5	4,09	8,07	Adesiva
		6	4,06	8,00	Adesivo-coesiva
87Ni13Al (B)	pré	7	10,58	20,88	Coesiva
		8	8,57	16,91	Coesiva
	pré + pós	9	12,54	24,75	Adesivo-coesiva
		10	8,91	17,59	Adesiva
	aspergido	11	4,69	9,25	Adesiva
		12	5,07	10,00	Adesiva
73Ni27Al (C)	pré	13	10,40	20,52	Adesivo-coesiva
		14	9,21	18,18	Adesivo-coesiva
	pré + pós	15	8,13	16,05	Adesivo-coesiva
		16	13,92	27,46	Adesivo-coesiva
	aspergido	17	5,44	10,75	Adesiva
		18	6,19	12,21	Adesiva
95Ni5Al (D)	pré	19	8,45	16,69	Adesivo-coesiva
		20	9,67	19,80	Adesivo-coesiva
	pré + pós	21	9,23	18,21	Adesivo-coesiva
		22	8,29	16,35	Adesivo-coesiva
	aspergido	23	4,64	9,16	Adesiva
		24	5,14	10,15	Adesiva

As Figuras 22 e 25, a seguir, apresentam os corpos de prova utilizados no ensaio de tração. Nota-se nas Figuras 22(3), 23(8) (9) e (10), 24(13) (14) (15) e (16), e ainda 25(24) o comportamento da ruptura adesivo-coesiva.

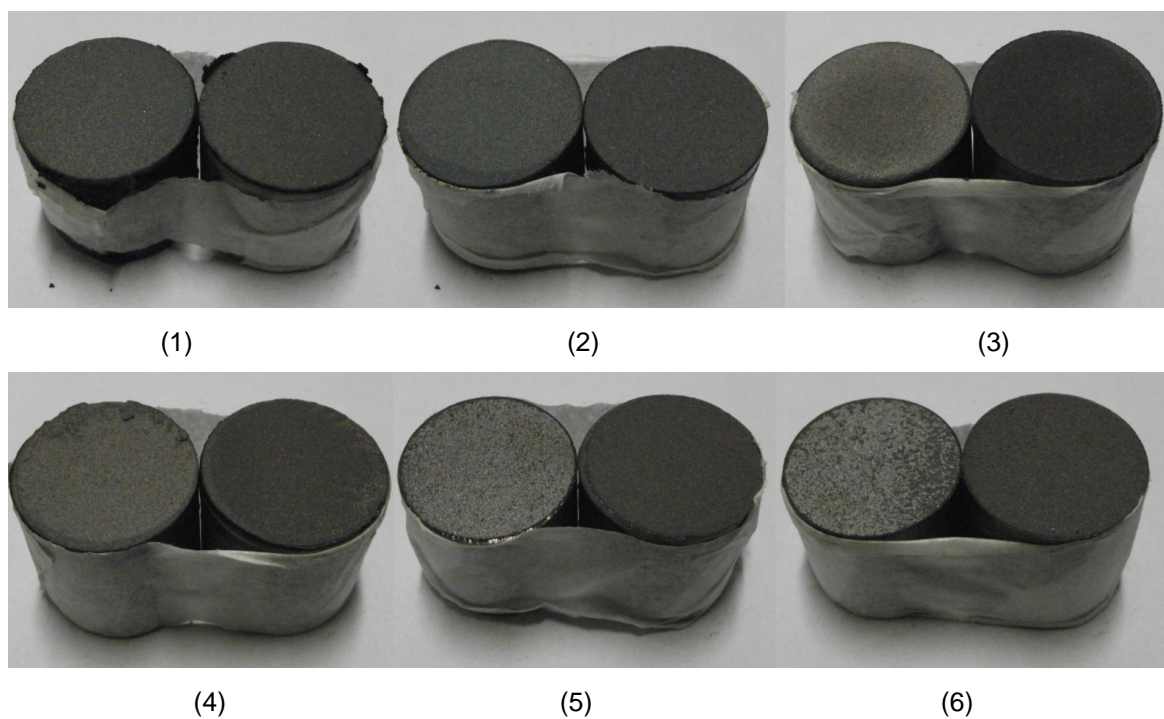


Figura 22. Superfície dos corpos de prova após ensaio de tração, identificados de 1 a 6 conforme Tabela 11.

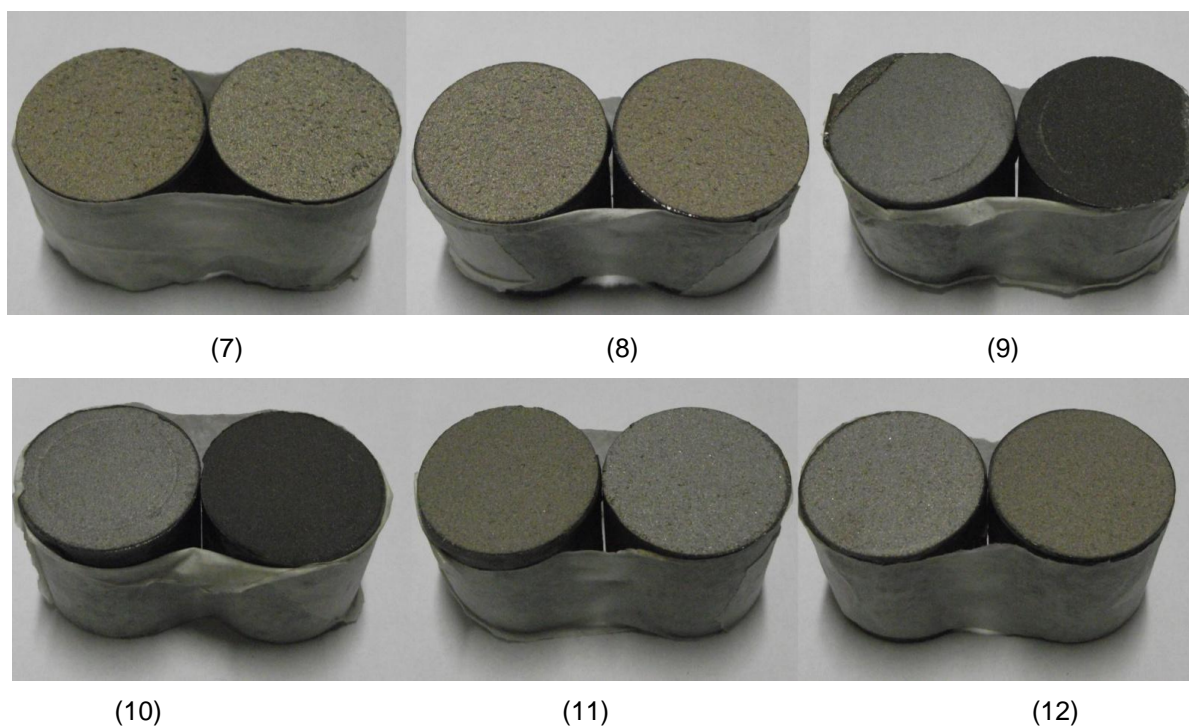


Figura 23. Superfície dos corpos de prova após ensaio de tração, identificados de 7 a 12 conforme Tabela 11.

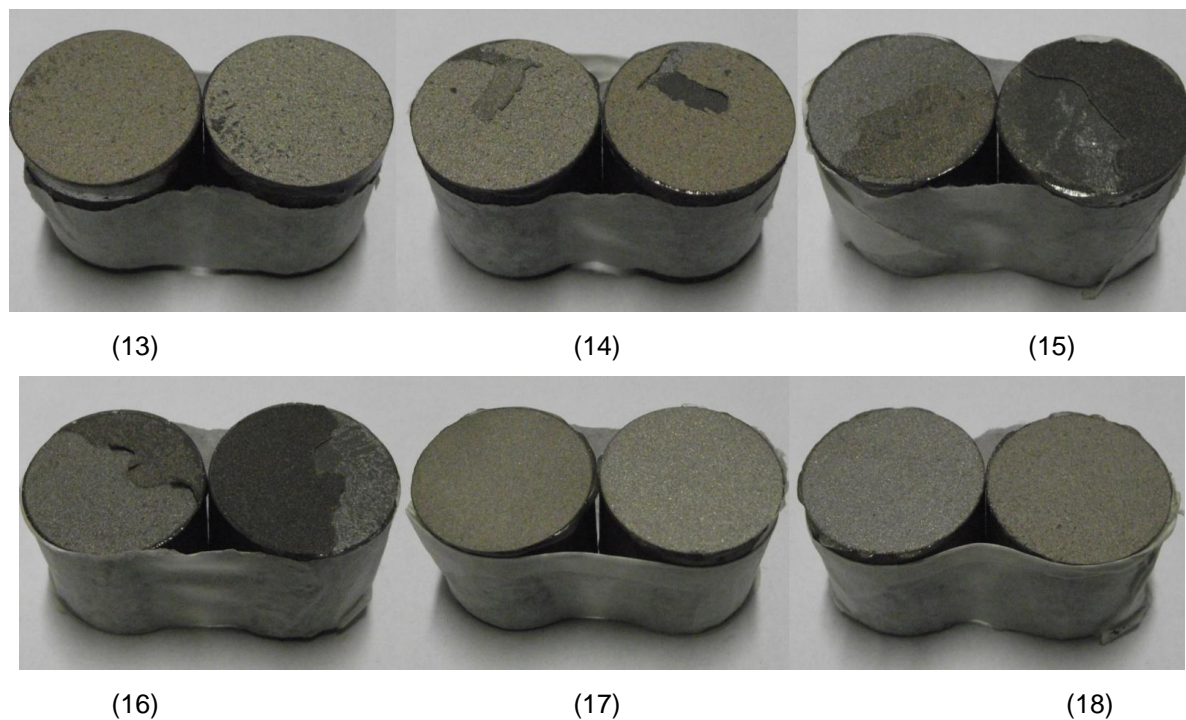


Figura 24. Superfície dos corpos de prova após ensaio de tração, identificados de 13 a 18 conforme Tabela 11.

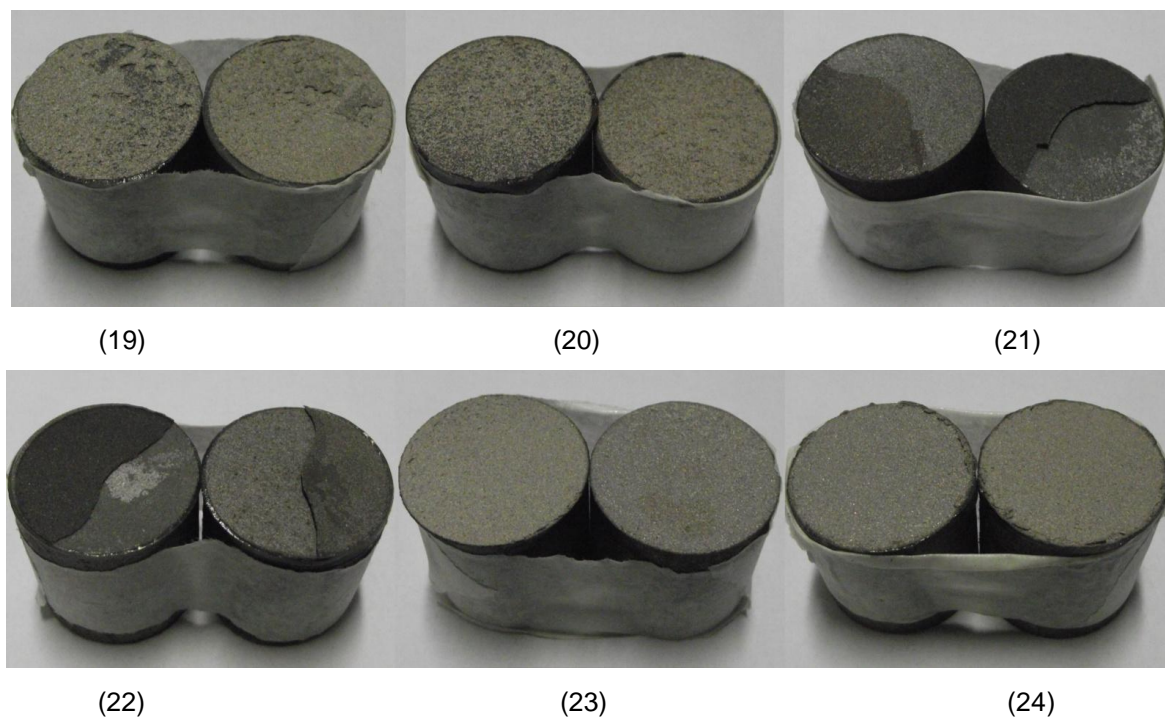


Figura 25. Superfície dos corpos de prova após ensaio de tração, identificados de 19 a 24 conforme Tabela 11.

A Figura 26, a seguir, é uma ampliação da imagem apresentada pela Figura 24(15). Nesta, pode-se observar mais detalhadamente a ruptura parcialmente adesiva. No corpo de prova de extração (lado esquerdo), o revestimento permaneceu aderido, caracterizando a necessidade de revisão dos parâmetros de rugosidade obtidos para garantir melhor aderência. No corpo de prova do lado direito da figura, observa-se que aproximadamente 60% da camada ficou bem aderida e nos 40% restantes, a ruptura coesiva, o que evidencia uma fragilização da região. Isto poderia ser explicado pela presença de compostos intermetálicos, formados pelas condições de deposição na aspersão térmica, nucleando uma trinca nesta região, devido à sua elevada dureza e fragilidade.



Figura 26. Corpo de prova número 15 evidenciando a ruptura

4.1.3 Microdureza Vickers

A Tabela 12 mostra os resultados obtidos no ensaio de microdureza Vickers

Tabela 12 – Medidas de Microdureza Vickers

Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Média	Desvio Padrão
A1	155	209	335	235	207	280	214	227	146	315	232,3	58,8
A2	319	361	266	184	184	199	358	279	239	239	262,8	63,1
A3	329	302	467	233	198	327	271	179	303	341	295	78,3
B1	248	158	176	211	152	188	159	266	146	195	189,9	38,9
B2	193	239	224	207	307	152	139	201	148	219	202,9	47,6
B3	230	255	205	183	256	204	246	241	212	302	233,4	32,5
C1	161	132	131	165	212	150	189	159	148	224	167,1	30,1
C2	141	147	164	183	163	202	182	156	161	155	165,4	17,6
C3	169	144	136	137	196	117	174	161	157	184	157,5	23,1
D1	121	108	135	140	129	105	121	109	140	130	123,8	12,5
D2	124	143	133	157	145	149	160	140	108	151	141	14,9
D3	169	220	182	121	160	175	182	167	129	152	165,7	26,7

4.1.4 Porcentagem de poros

Na Tabela 13, observa os valores obtidos para % de poro por área

Tabela 13 – Porcentagem de Poros

Amostra	% de Poros						
	1	2	3	4	5	Média	Desvio Padrão
A1	0,6	2,9	1,9	2,5	2,8	2,2	0,83
A2	2,6	3,3	3,3	3,3	1,9	2,8	0,56
A3	2,3	4,2	2,6	3,1	3,1	3,1	0,65
B1	1,3	2,7	3,9	2,2	2,1	2,5	0,87
B2	2,4	2,5	3,4	2,8	3,0	2,8	0,35
B3	1,6	3,6	1,5	2,9	3,0	2,5	0,82
C1	1,6	2,4	2,5	2,2	2,5	2,2	0,34
C2	2,3	2,8	2,8	2,4	2,3	2,5	0,23
C3	2,9	2,8	2,9	2,4	2,9	2,8	0,20
D1	0,9	2,7	3,0	2,9	2,9	2,5	0,80
D2	0,3	2,5	2,3	2,7	2,9	2,2	0,95
D3	2,6	2,3	2,9	2,9	2,9	2,7	0,25

4.2 ANÁLISES DA MICROESTRUTURA DAS LIGAS DEPOSITADAS

As amostras revestidas com a liga comercial *Diamalloy* (95Ni5Al) denominados amostras A, as amostras revestidas com a mistura de pós (73Ni27Al) denominados amostras B, as amostras revestidas com a mistura de pós (87Ni13Al) denominados amostras C e as amostras revestidas com a mistura de pós (95Ni5Al) denominados amostras D foram analisadas por Microscopia Ótica (MO), por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e por Espectroscopia por Energia Dispersiva (*Energy Dispersive Spectroscopy* - EDS). Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

4.2.1 Análise microscópica dos revestimentos 95Ni5Al (*Diamalloy*)

A Figura 27 apresenta a análise em MEV do pó da liga *Diamalloy*. Pode-se observar a morfologia esférica típica de pós produzidos por atomização do material.

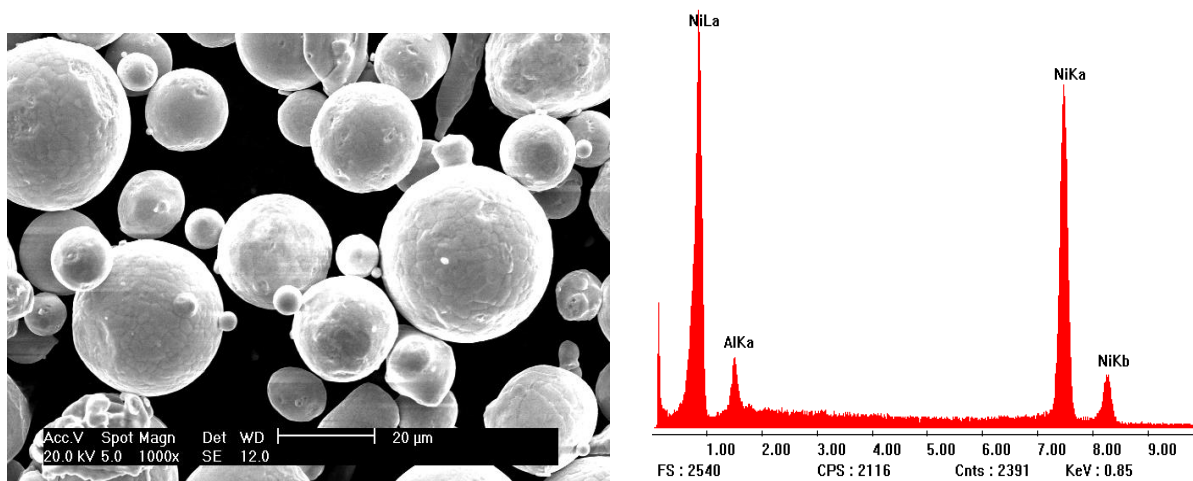


Figura 27. Aspecto morfológico do pó da liga 95Ni5Al (*Diamalloy*) e análise EDS do pó.

Pode-se observar que se trata de um pó com dimensões das partículas bastante reduzidas (diâmetro médio acima de 20 μ m) o que gerou inicialmente uma dúvida quanto à sua eficiência na deposição com a pistola utilizada neste trabalho (METCO 6P II), tendo sido, inclusive, solicitado pelo próprio fabricante do pó, uma avaliação de seu desempenho para esta aplicação.

Observou-se que a aspersão deste material produziu um revestimento bastante homogêneo e denso, com formação suave e regular do jato durante a deposição, apresentando pouca formação de salpicos (Figura 28).



Figura 28. Deposição da liga 95Ni5Al (*Diamalloy*).

As Figuras 29 a 34 apresentam a camada formada pela deposição da liga A vistas pelo microscópio ótico. Em todas as amostras pode-se observar como característica geral a pequena formação de porosidade apreciável, fator determinante para um revestimento que pretende a proteção de superfícies expostas a meios corrosivos.

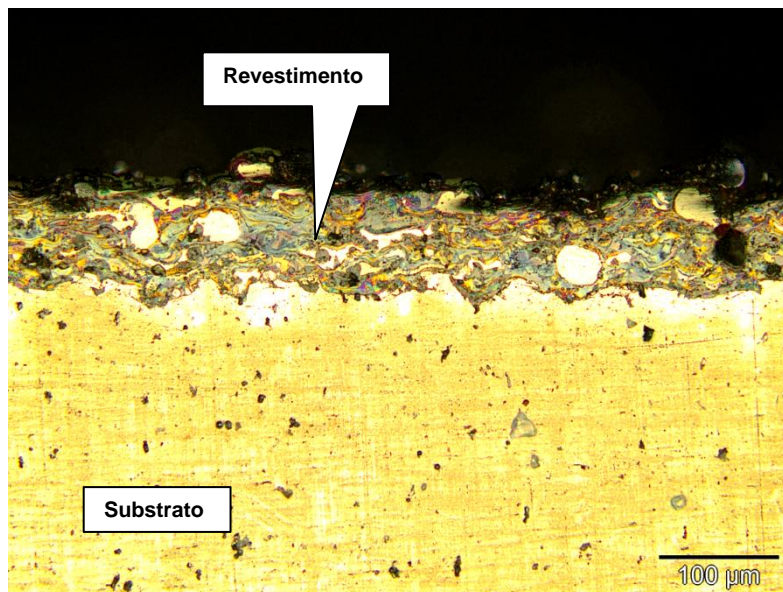


Figura 29. Característica geral do revestimento A1 (ampliação 200x).

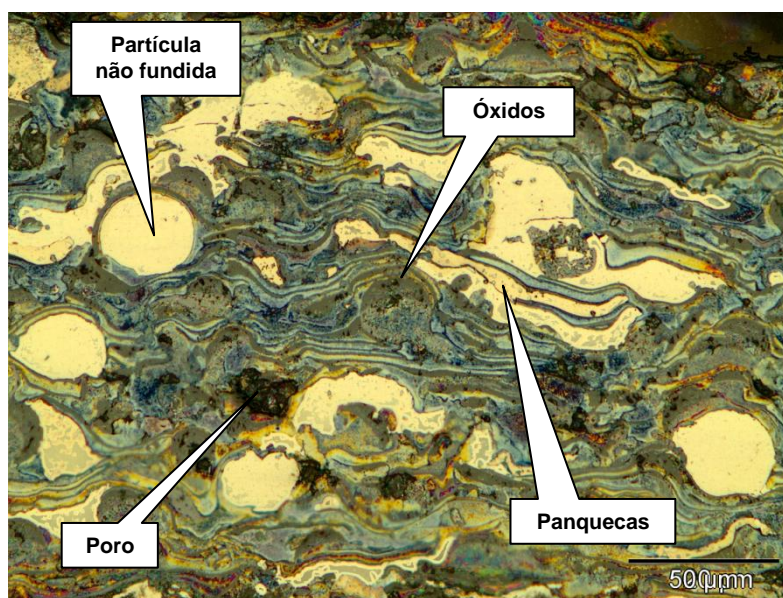


Figura 30. Revestimento A1 (ampliação 500x).

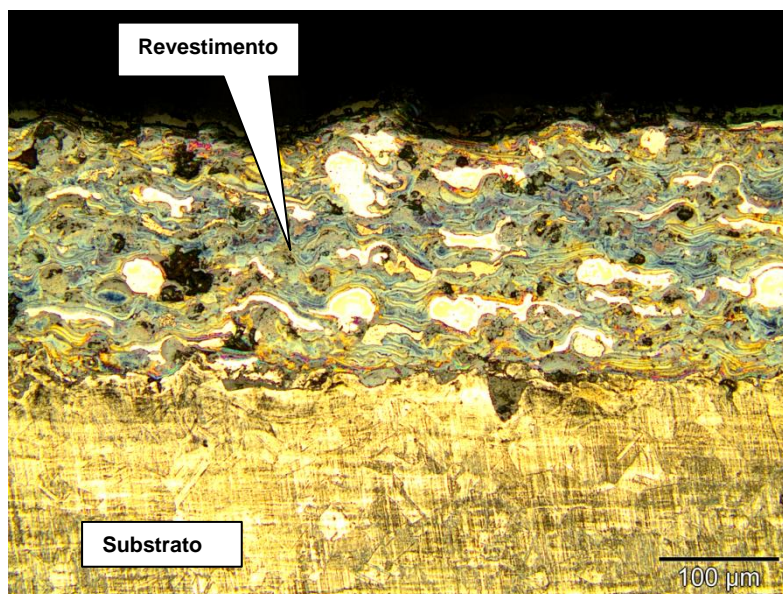


Figura 31. Característica geral do revestimento A2 (ampliação 200x).

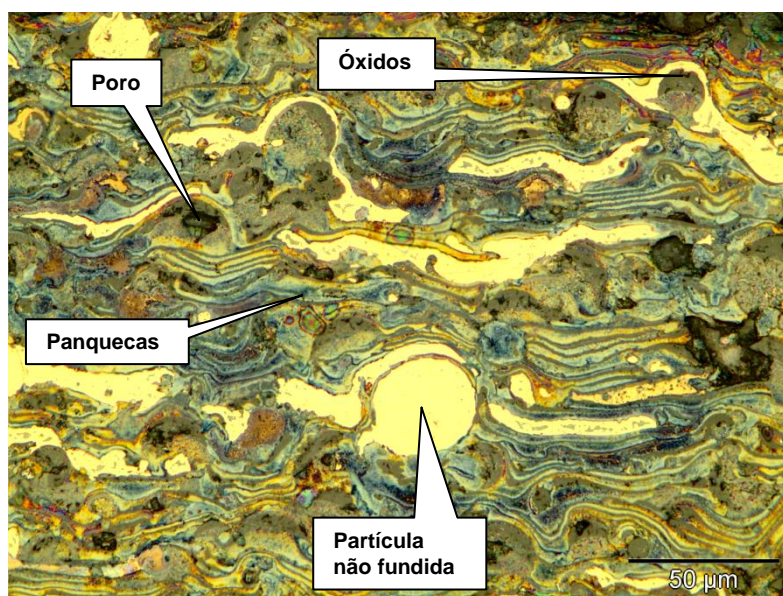


Figura 32. Revestimento A2 (ampliação 500x).

Comparando as ligas A1 e A2 percebe-se um coalescimento do material depositado, adensando as panquecas presentes, formando uma camada mais compacta. Pode-se também observar uma morfologia em “meia-lua” dos óxidos presentes (Figura 33), esse são óxidos de níquel envolto de óxidos de alumínio.

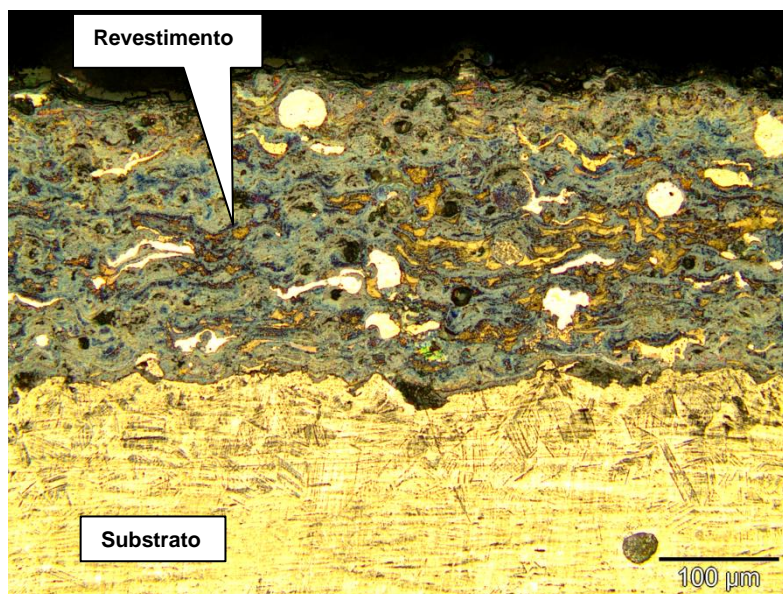


Figura 33. Característica geral do revestimento A3 (ampliação 200x).

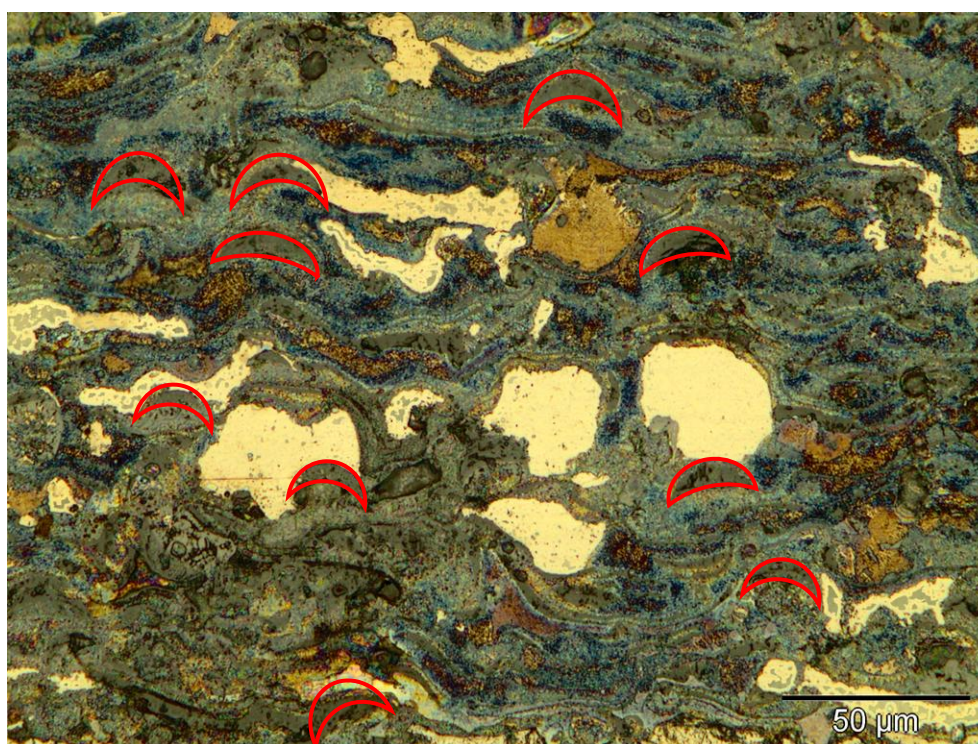


Figura 34. Revestimento A3 (ampliação 500x).

A Figura 34 demonstra um aumento na presença de óxidos (meia-lua) no revestimento. Julgou-se que tal aumento seja devido à exposição do material à temperatura de pós-aquecimento (400°C). Este fato pode ser considerado benéfico ao revestimento uma vez que, os óxidos de alumínio são elementos protetores adicionais, dando uma maior contribuição à prevenção contra a corrosão e barreira

térmica, protegendo a superfície do substrato contra degradação corrosiva devida ao aumento de temperatura, por exemplo, em condições de processamento de petróleo.

A seguir são apresentadas as imagens do mesmo revestimento obtidas por MEV. A Figura 35 representa o revestimento na condição de aspergido sem pré nem pós-aquecimento.

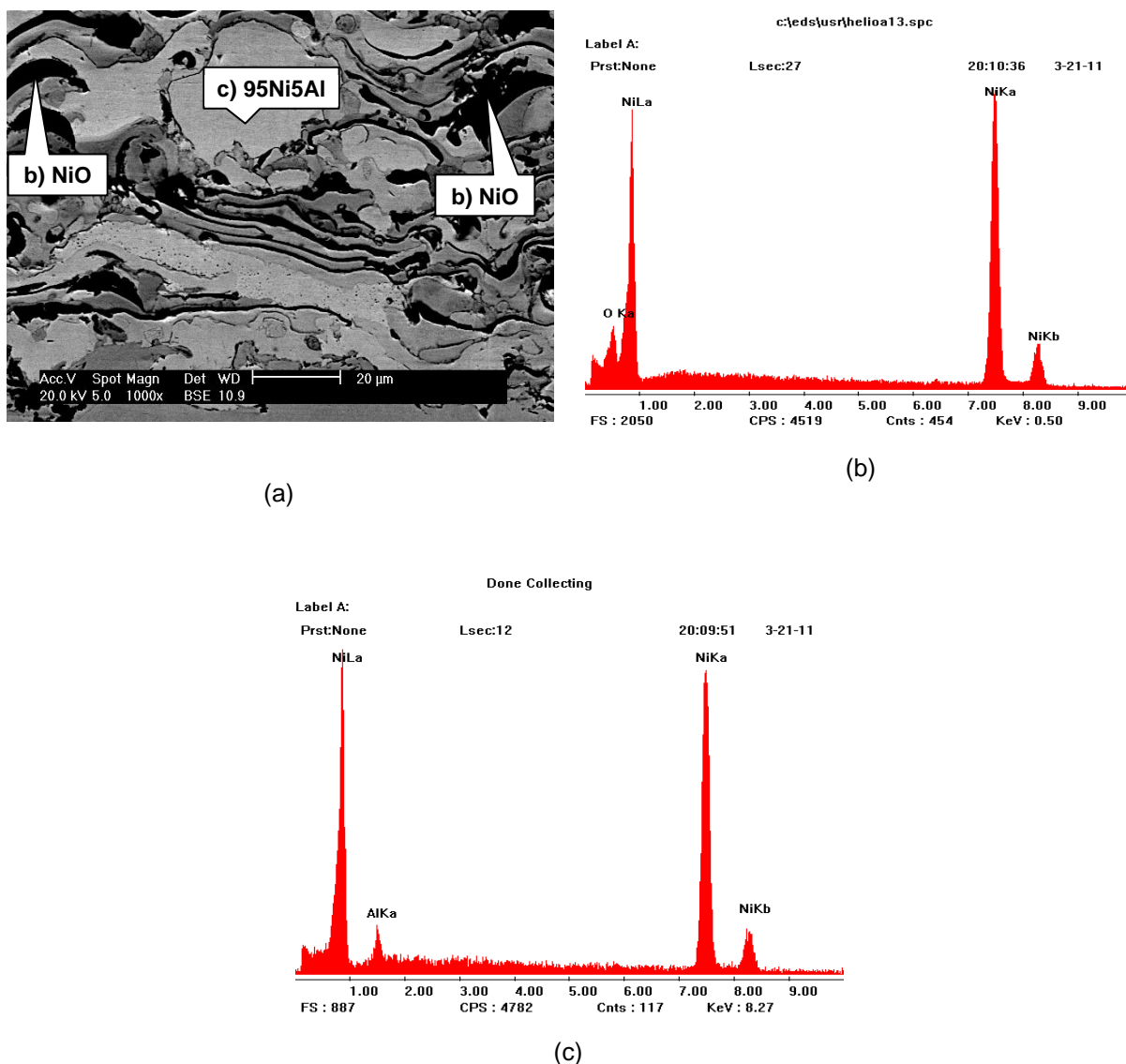


Figura 35. Revestimento Liga A1 (a) e análise EDS da liga A1 (b e c).

A análise EDS, para a Figura 35 b, apresenta a formação do NiO. A proporção dos elementos foi quantificada nesta análise e é apresentada na Tabela 14.

Tabela 14. Quantificação dos elementos presentes na liga A1 (Figura36b)

Elemento	% Peso	% Atômica
O	6,42	20,12
Ni	93,57	79,87

A análise EDS, para a Figura 35 c, apresenta um partícula não fundida da liga A contendo os compostos Ni e Al. A proporção dos elementos foi quantificada nesta análise e é apresentada na Tabela 15.

Tabela 15. Quantificação dos elementos presentes na liga A1 (Figura35c)

Elemento	% Peso	% Atômica
Al	4,401	9,104
Ni	95,599	90,896

Uma análise mais aprofundada da formação dos constituintes do revestimento revela a presença, ainda que incipiente, de uma formação incomum de Ni-Al. A Figura 36 apresenta tal formação com partículas de tamanho bastante reduzido, e ainda em pequenas quantidades. Percebe-se uma clara diferença entre a tonalidade desta estrutura, de aparência bastante homogênea, sugerindo um composto denso que pode significar um bom reforço nas propriedades mecânicas da estrutura.

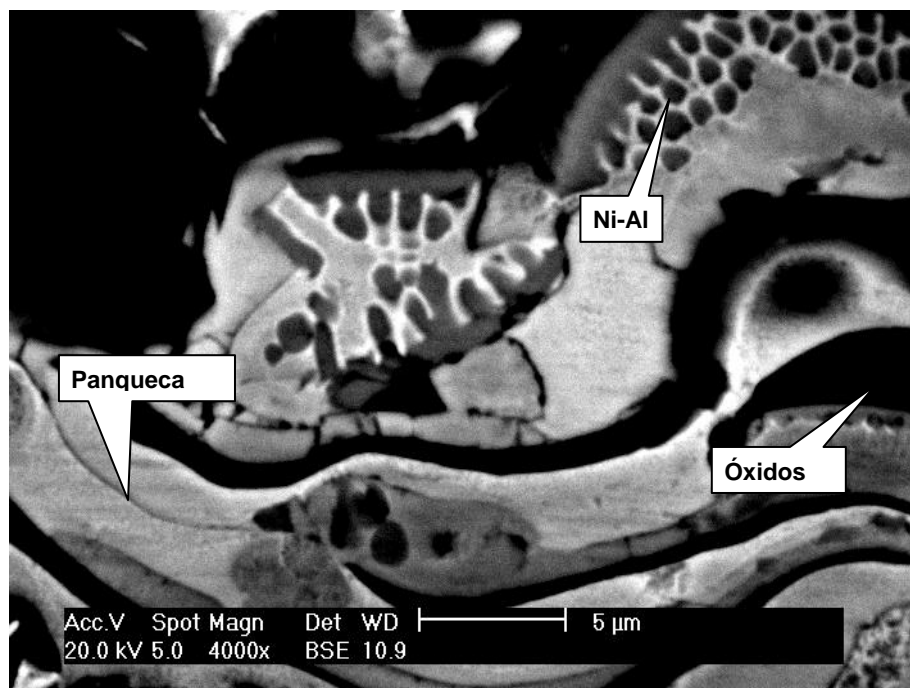


Figura 36. Região de formação do composto Ni-Al na liga A1

Em comparação com a condição inicial de deposição, a deposição com pré e pós-aquecimento apresenta um aumento na presença das partículas de óxidos, representados pelas morfologias em “meia-lua”. Estas estruturas estão representadas na Figura 37.

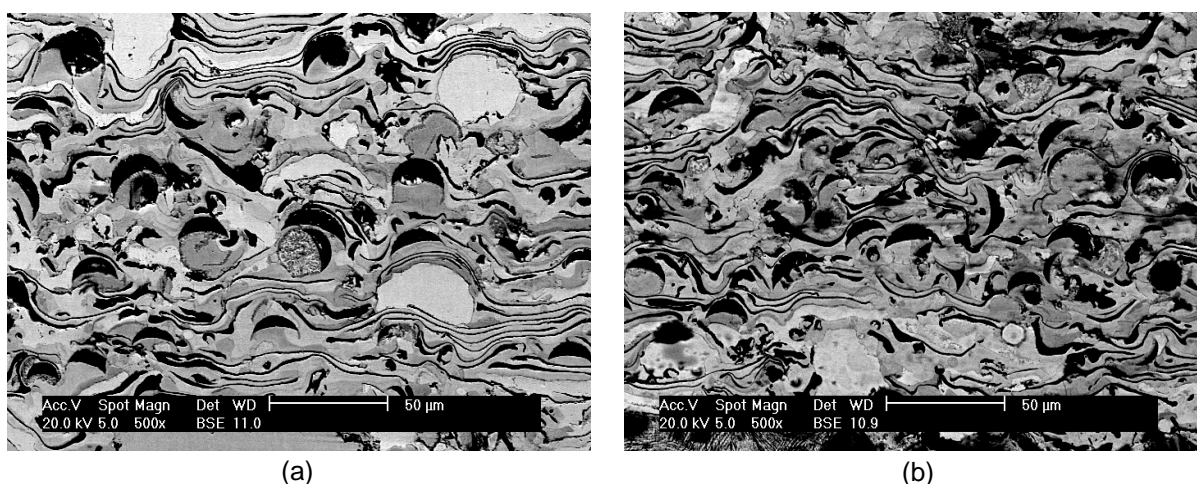


Figura 37. Amostras na condição A2 (a) e condição A3 (b)

As Figuras 38 e 39 e 40 apresentam a formação da superfície aspergida pela liga na condição A1, A2 e A3 respectivamente. Tais imagens foram obtidas por microscópio confocal, com ampliação de 1050x.

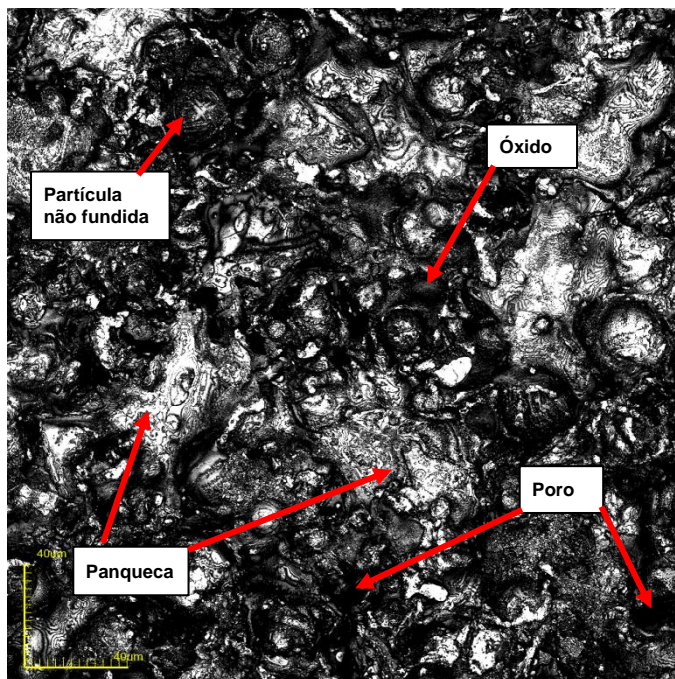


Figura 38. Superfície aspergida na condição A1. Ampliação 1050x

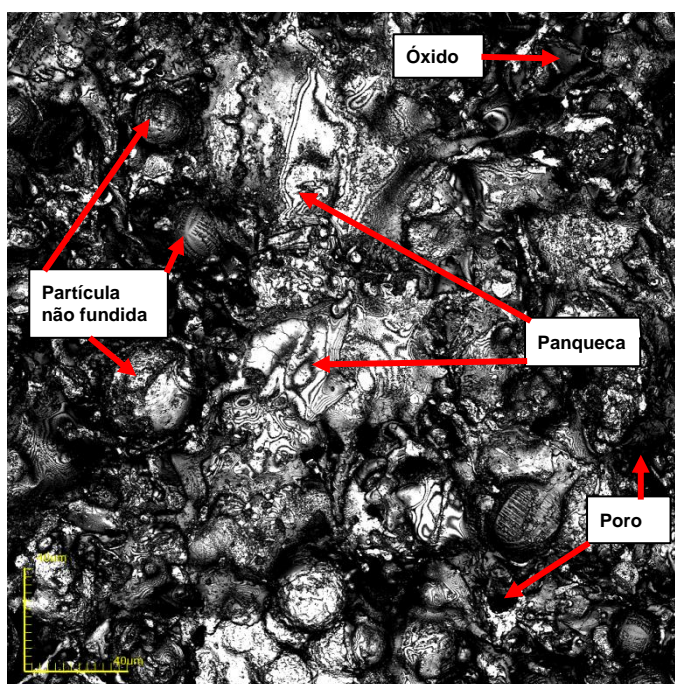


Figura 39. Superfície aspergida na condição A2. Ampliação 1050x

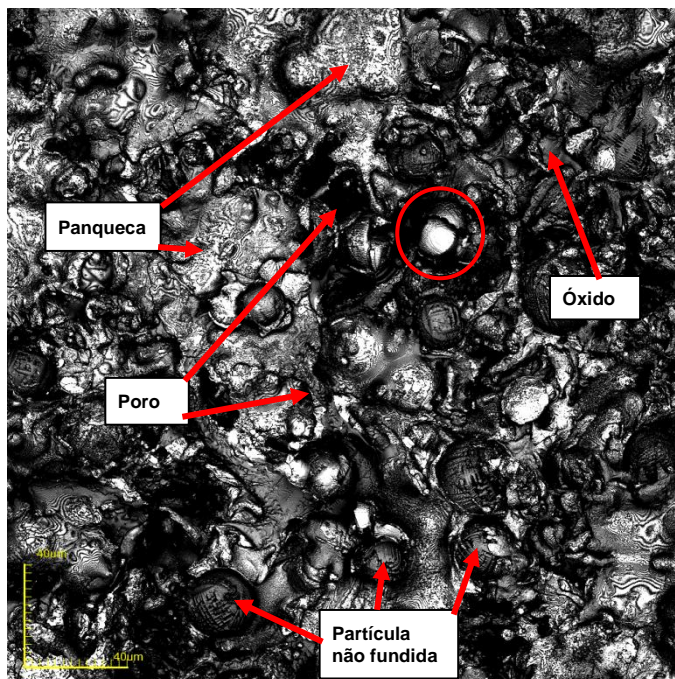


Figura 40. Superfície aspergida na condição A3. Ampliação 1050x

A análise das Figuras 38, 39 e 40 revela a presença de partículas não fundidas em quantidade apreciável. Pode-se perceber que o revestimento é relativamente denso apresentando poucos poros e considerável distribuição de regiões formadas por óxidos. Nota-se uma cobertura de óxidos sobre a superfície das partículas não fundidas (indicado na Figura 40 com uma circunferência em vermelho).

A análise da superfície pelo do MEV confirma as características antes relacionadas no que diz respeito à formação da camada, presença de poros e partículas não fundidas. Nota-se que ocorre a formação de óxidos na superfície, evidenciados, pelo MEV pela superfície com maior brilho (destacados em amarelo). Tais óxidos evidenciados estão localizados sobre as partículas não fundidas, formando uma cobertura (casca), apresentados anteriormente na Figura 40. A Análise EDS confirma a presença destes óxidos (Figura 41).

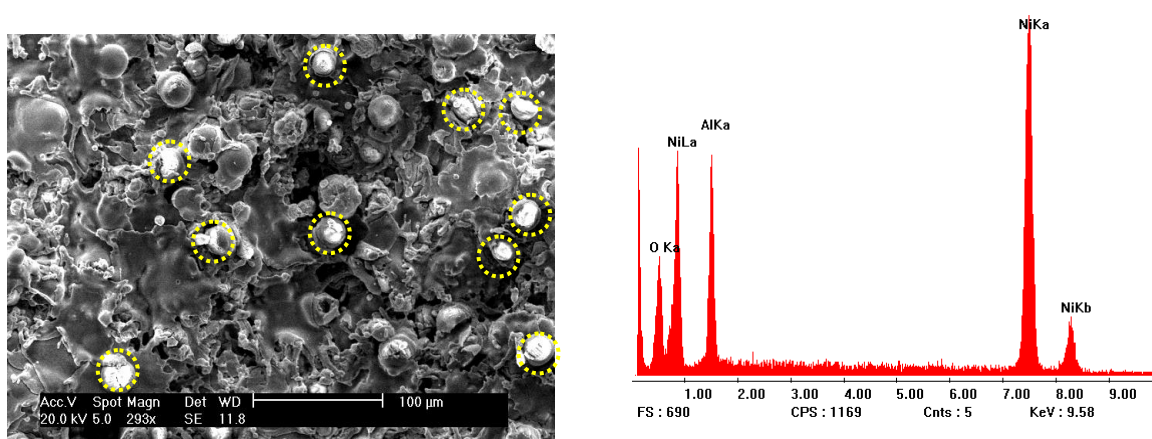


Figura 41. Aspecto da superfície revestida na condição A3 e análise EDS da superfície

A Tabela 16 apresenta a composição dos elementos presentes pela análise EDS indicada na Figura 41.

Tabela 16. Quantificação dos elementos presentes na liga A3 referente à análise EDS indicada na Figura 41

Elemento	% Peso	% Atômica
Al	16,629	25,043
Ni	74,033	51,240
Óxidos	9,338	27,717

4.2.2 Análise microscópica dos revestimentos 73Ni27Al (amostras B)

A composição determinada para a liga B foi escolhida por representar uma região do diagrama binário Ni-Al que apresenta condições para formação do composto intermetálico NiAl.

As Figuras 42 e 43 apresentam a análise em MEV dos pós utilizados para formar as composições B, C e D. Observa-se a morfologia geométrica esférica típica de pós produzidos por atomização do material no caso do níquel enquanto que o pó de alumínio apresenta morfologia mais irregular.

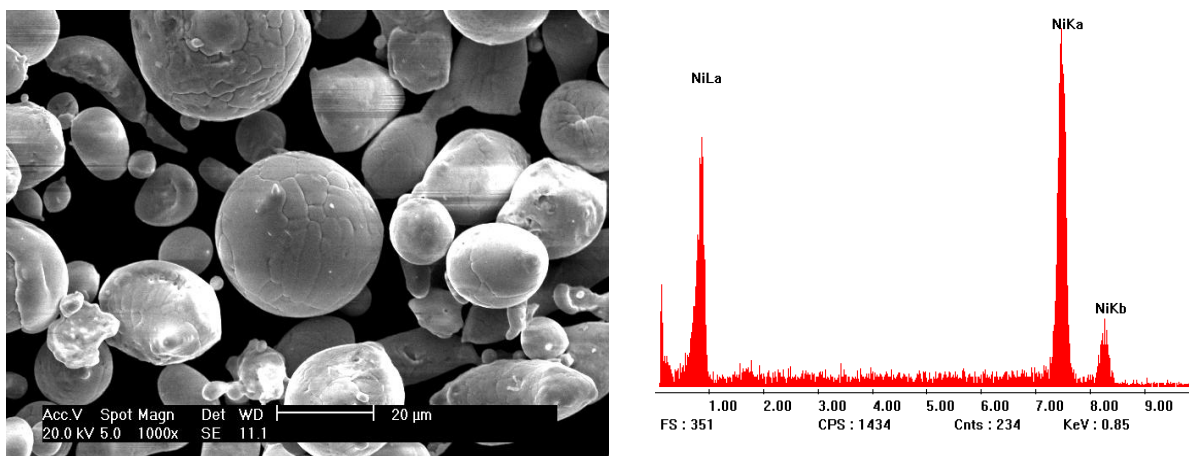


Figura 42. Aspecto morfológico do pó de níquel utilizado nos revestimentos B, C e D e análise EDS do pó

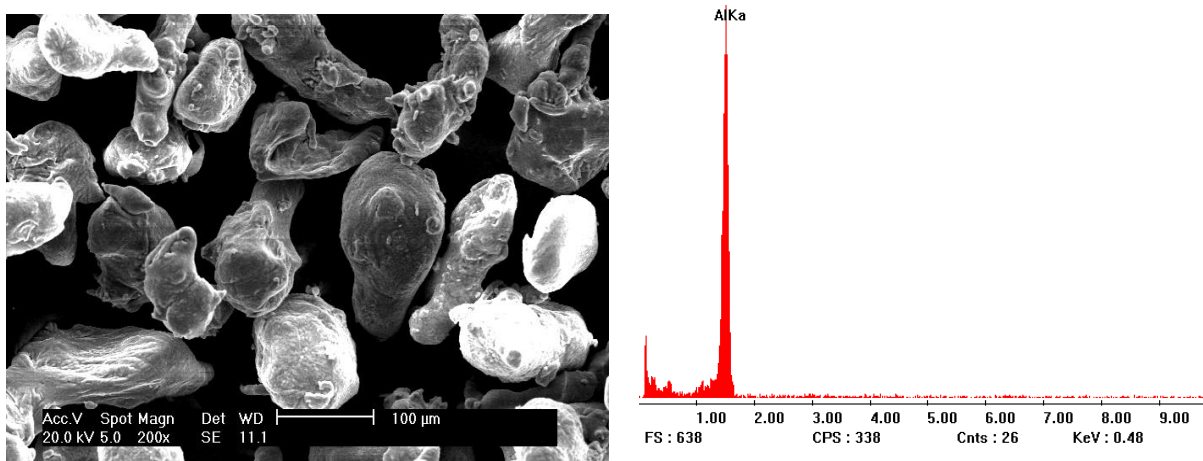


Figura 43. Aspecto morfológico do pó de alumínio utilizado nos revestimentos B, C e D e análise EDS do pó

Observa-se uma diferença significativa nas dimensões dos pós empregados, sendo que, de modo geral, o pó de alumínio tem dimensão maior que o pó de níquel empregado nestas misturas. Durante a deposição das misturas empregadas notou-se uma presença maior de salpicos com um fluxo com geometria mais irregular (mais disperso) do que aquele apresentado na deposição da liga comercial *Diamalloy* (Figura 44). Esta característica tem forte influência da irregularidade da mistura dos pós utilizados.



Figura 44. Processo de deposição das amostras B, C e D

De modo geral os revestimentos produzidos pela mistura de pós apresentaram maior rugosidade e maior espessura para um mesmo número de passes, quando comparados aos depósitos produzidos pela liga A. Isto poderia ser explicado pelo fato de que, sendo a liga A uma liga comercial, deve haver um controle mais rigoroso em relação à granulometria e geometria do pó empregado. A granulometria da liga Diamalloy empregada, segundo dados do catálogo do fabricante, tem limite superior em $45\mu\text{m}$.

As Figuras 45 a 50 apresentam a camada formada pela deposição da liga B vistas pela imagem da microscopia ótica.

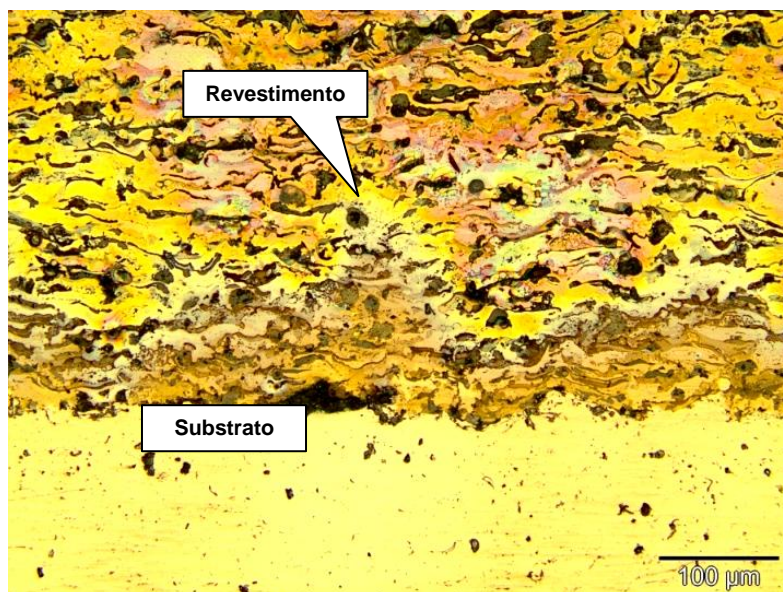


Figura 45. Característica geral do revestimento B1 (ampliação 200x)

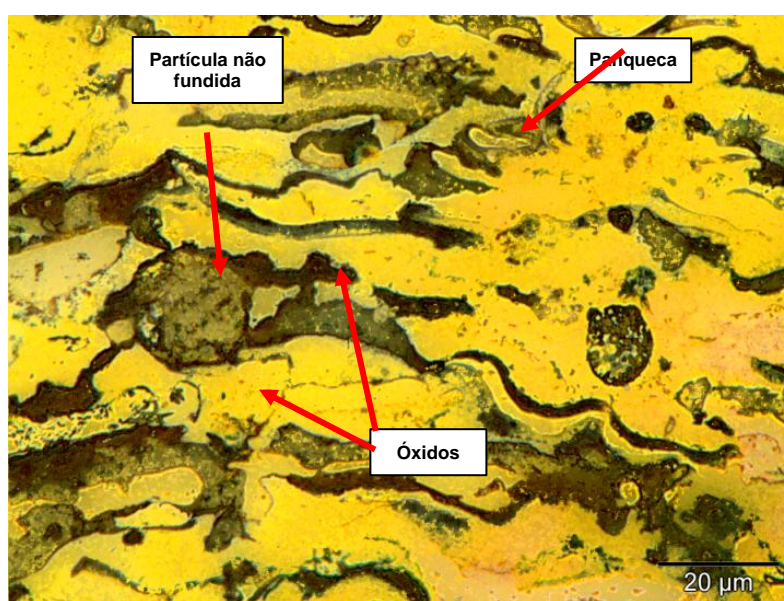


Figura 46. Característica geral do revestimento B1 (ampliação 1000x)



Figura 47. Característica geral do revestimento B2 (ampliação 200x)

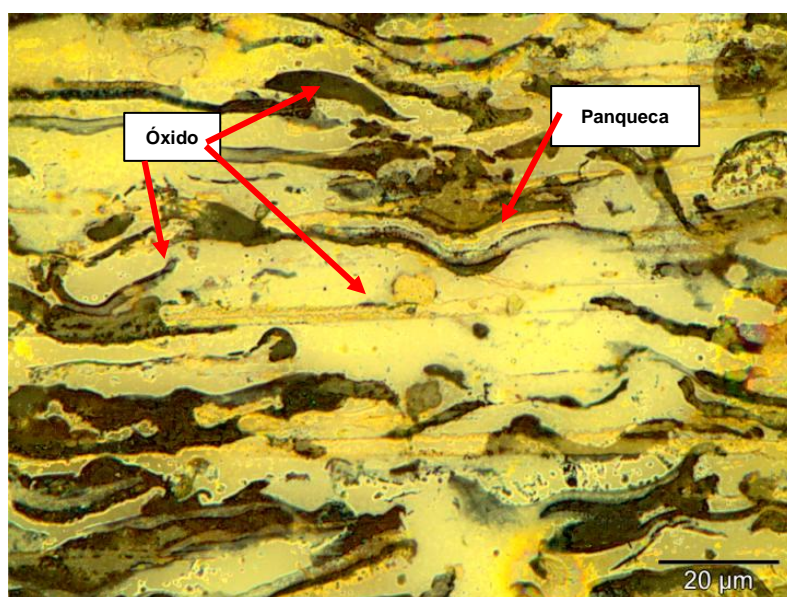


Figura 48. Característica geral do revestimento B2 (ampliação 1000x)

As imagens apresentadas nas Figuras 45 a 48 mostram que há pouca diferença na morfologia das estruturas, apesar das diferentes condições de deposição. Isto significa que o pré-aquecimento não influencia na composição das microestruturas, devendo ter apenas o efeito benéfico do aumento da aderência, já observado na Tabela 11 (página 70). Percebe-se que em relação às microestruturas da liga A, há uma significativa redução na presença de partículas não fundidas e a estrutura tem um aspecto mais denso, ou seja, com uma presença menor de

porosidades. Outro fato evidenciado é a formação de óxidos de espessura menor e situados entre as lamelas do material depositado.

A liga B, nas condições de pré e pós-aquecimento a 400 °C é apresentada nas Figuras 49 e 50.

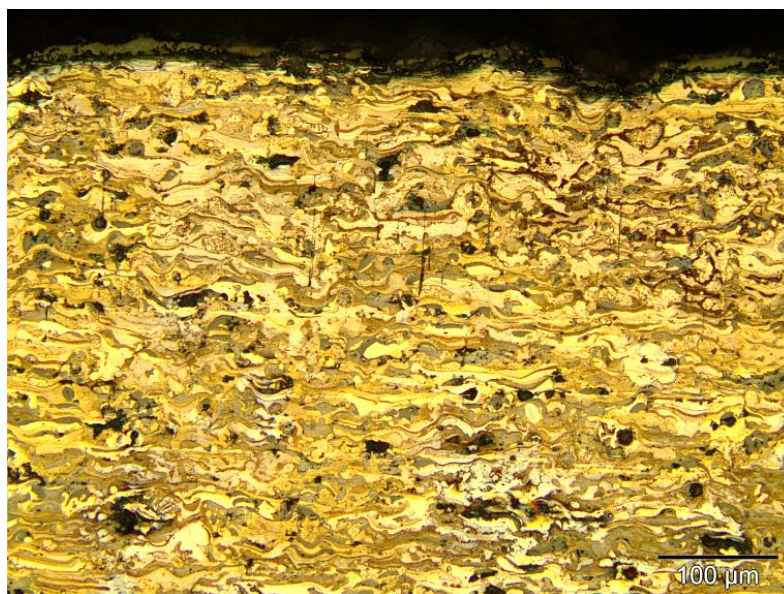


Figura 49. Característica geral do revestimento B3 (ampliação 200x)

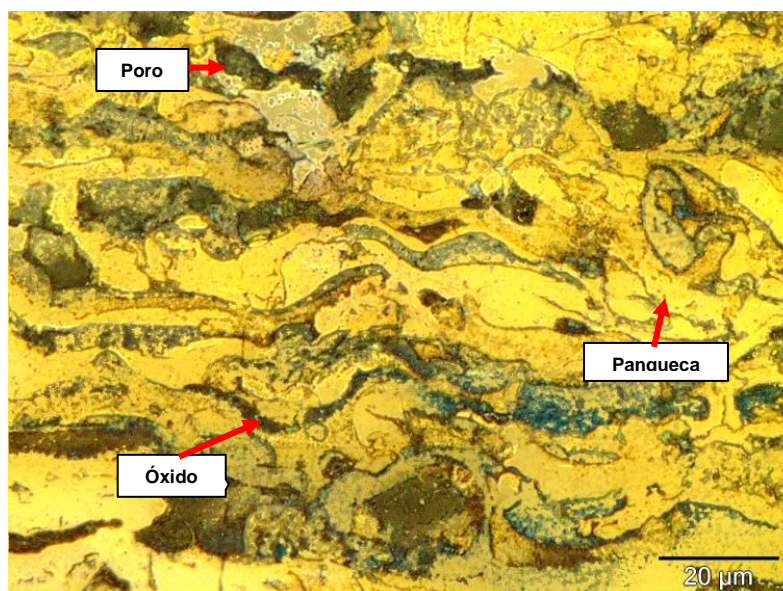


Figura 50. Característica geral do revestimento B3 (ampliação 1000x)

A seguir são apresentadas as imagens do mesmo revestimento obtidas por MEV. A Figura 51 representa o revestimento na condição de aspergido sem pré nem pós-aquecimento.

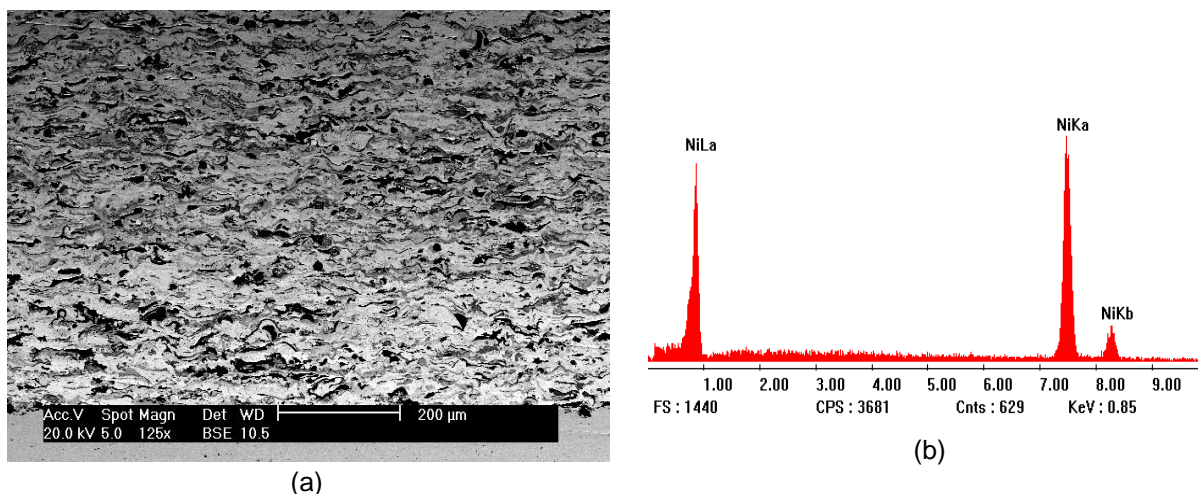


Figura 51. Revestimento com liga B1 (a) e análise EDS da liga B1 (b)

Pode-se perceber a qualidade do revestimento em relação à presença de pouca porosidade e distribuição bastante homogênea das panquecas. Neste revestimento ainda é possível observar a formação em “meia-lua” dos óxidos presentes. A análise EDS indica essencialmente a presença do elemento Ni neste revestimento. O elemento alumínio não pode ser identificado nesta análise, pois, provavelmente, está na forma de óxido (Al_2O_3), sendo suas partículas muito finas e de difícil detecção.

As Figuras 52 a 54 apresentam uma ampliação maior para a mesma composição de revestimento B1 e as respectivas análises EDS, porém, ressaltando agora a presença de elementos identificados como intermetálicos NiAl, de coloração mais escura com formas densas e arredondadas.

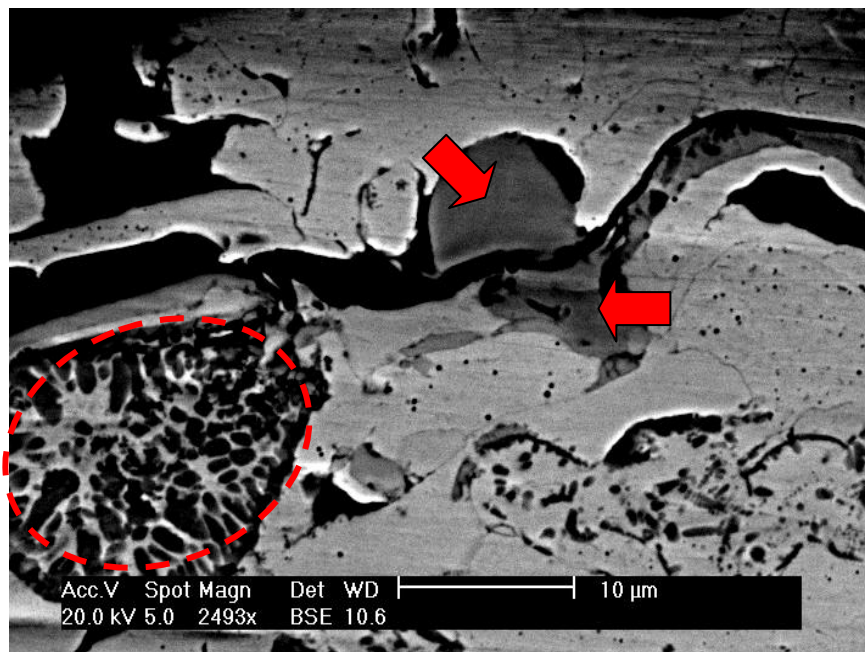


Figura 52. Liga B1 apresentando composto intermetálico NiAl

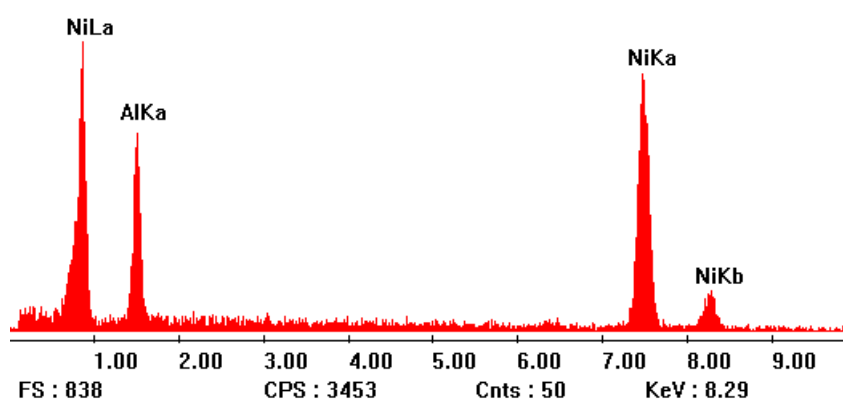


Figura 53. Análise EDS da liga B1 nos elementos identificados como compostos intermetálicos NiAl

Estas morfologias ocorrem sempre na proximidade de um óxido, que nestes casos, aparecem como regiões de cor muito escura, adjacentes ou envolvendo estes intermetálicos.

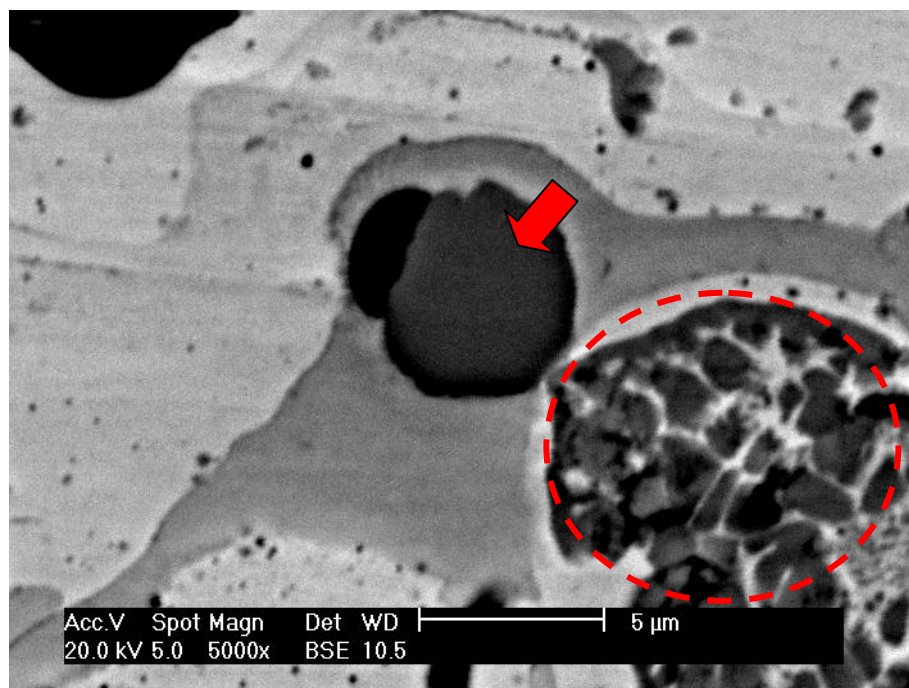


Figura 54. Liga B1 apresentando composto intermetálico NiAl

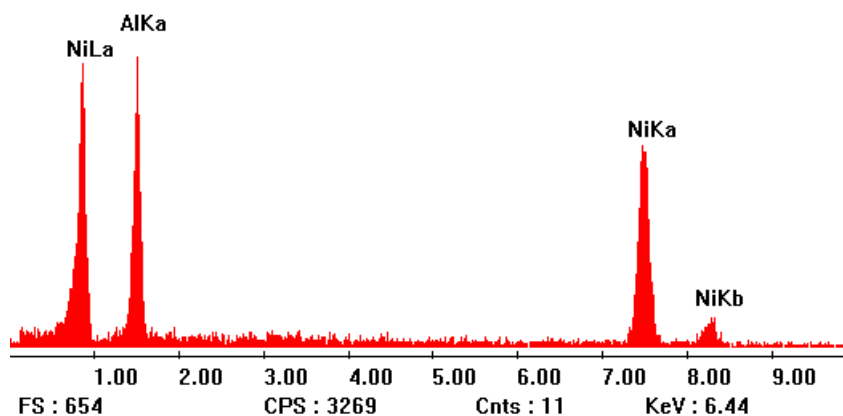


Figura 55. Análise EDS da liga B1 nos elementos identificados como compostos intermetálicos NiAl

Convém ressaltar que os compostos formados ocorreram na liga depositada sem pré ou pós-aquecimento, ou seja, estes compostos devem ter se formado durante a fusão dos elementos Ni e Al no bico da pistola de aspersão, já que a temperatura no bico pode chegar a 3000°C, satisfazendo, mesmo que de modo ainda incipiente, a hipótese apresentada neste trabalho.

As Figuras 56 a 58 são representações da composição B2 da liga, ou seja, depositada com pré-aquecimento em temperatura de 400 °C.

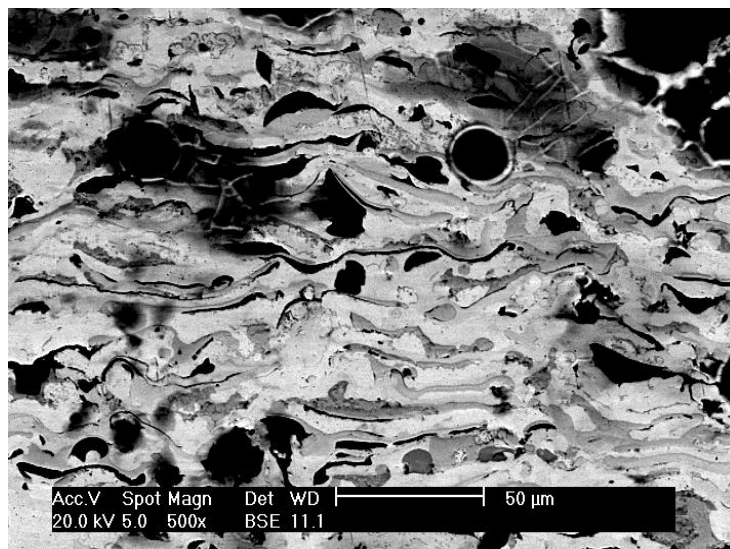


Figura 56. Estrutura do revestimento da liga B2

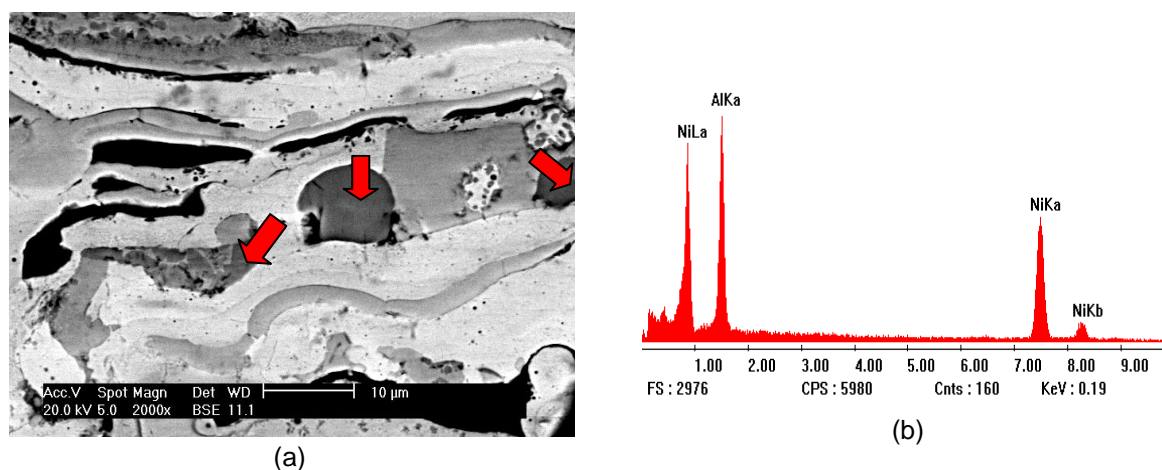


Figura 57. (a) Estrutura do revestimento da liga B2 evidenciando a presença de NiAl; (b) análise EDS das regiões indicadas

As imagens apresentadas nas Figuras 56, 57 e 58 comprovam a formação dos compostos intermetálicos NiAl formados durante a deposição e presentes na estrutura do revestimento, de forma mais expressiva do que na liga onde não houve o pré-aquecimento. Este fato sugere que a exposição da mistura de pós à temperatura do substrato pré-aquecido favorece a formação de intermetálicos. Outro fator que deve ser levado em conta é a possibilidade de ocorrência de oxidação dos intermetálicos produzidos, uma vez que a exposição destes ao ambiente fortemente oxidante criado pelas condições de deposição daria condição a tal processo de oxidação. As Tabelas 17 e 18, a seguir, apresentam a composição da região analisada na Figura 57b e 58b, respectivamente.

Tabela 17. Quantificação dos elementos presentes na liga B2 referente a análise EDS da Figura 57b.

Elemento	% Peso	% Atômica
Al	33,184	52,699
Ni	66,136	47,301

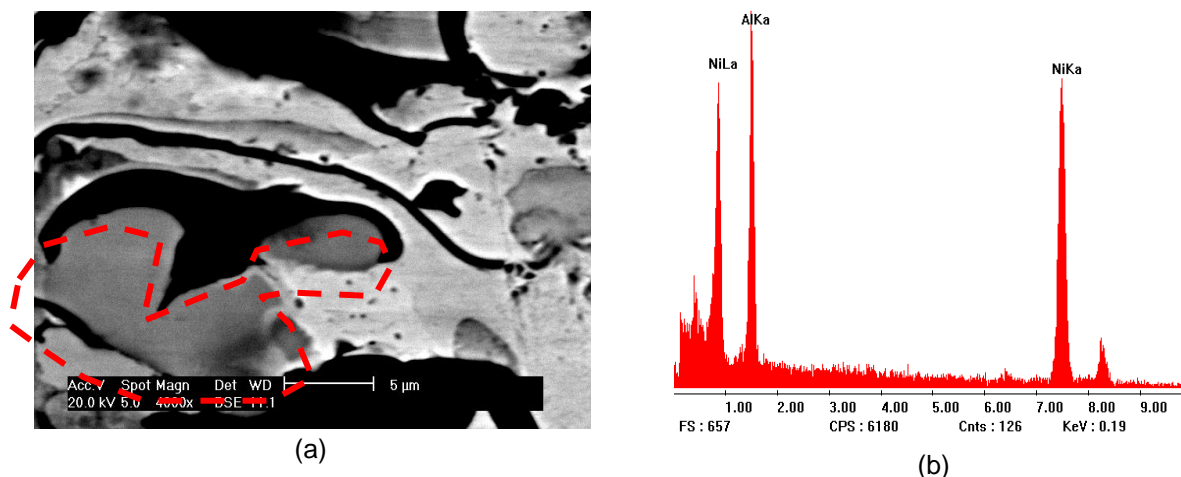


Figura 58. (a) Estrutura do revestimento da liga B2 evidenciando a presença de NiAl; (b) análise EDS da região indicada

Tabela 18. Quantificação dos elementos presentes na liga B2 referente a análise EDS da Figura 58b.

Elemento	% Peso	% Atômica
Al	26,342	47,762
Ni	73,658	56,238

As imagens feitas a seguir (Figuras 59 a 64) referem-se à liga B3, isto é, composta pela mistura 73Ni27Al com aplicação de pré e pós-aquecimento em temperatura de 400 °C sendo o pós-aquecimento efetuado por três minutos.

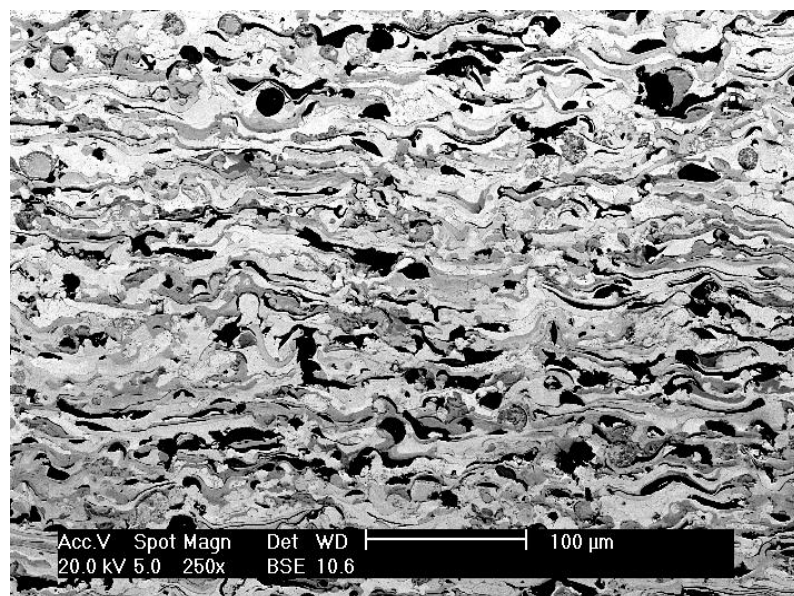


Figura 59. Estrutura do revestimento da liga B3

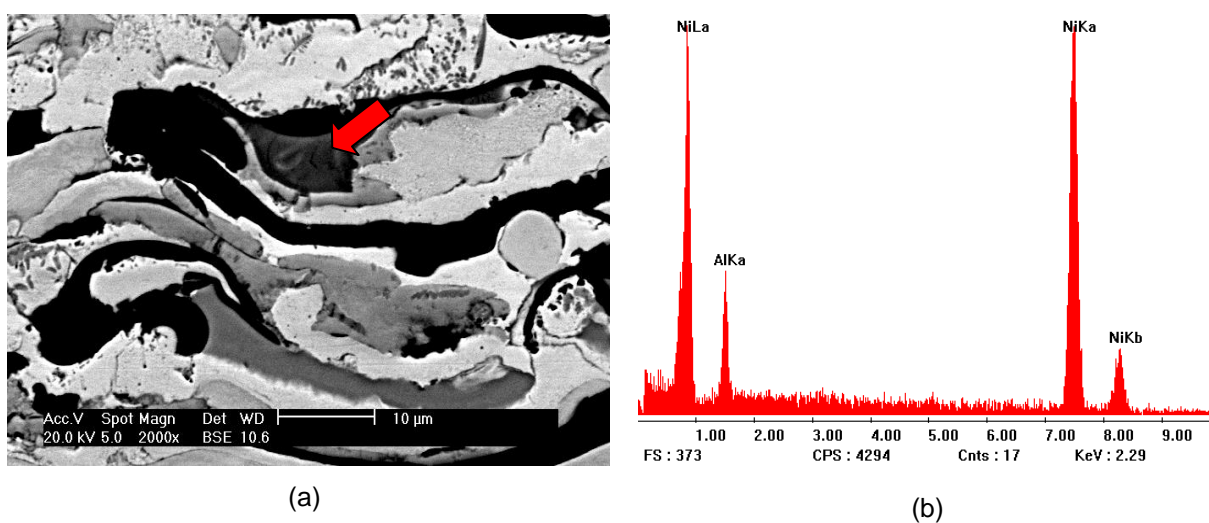


Figura 60. (a) Estrutura do revestimento da liga B3 evidenciando a presença de NiAl; (b) análise EDS da região indicada

Novamente fica evidenciada a formação dos compostos intermetálicos de NiAl no revestimento depositado. As formações seguem o padrão anterior de estruturas de coloração em tons de cinza-escuro envoltas ou adjacentes a regiões de óxidos. A Tabela 19 apresenta a composição da estrutura indicada na Figura 60a.

Tabela 19. Quantificação dos elementos presentes na liga B3 referente a análise EDS no ponto indicado na Figura 60a.

Elemento	% Peso	% Atômica
Al	42,034	61,208
Ni	57,966	38,792

A Figura 61a apresenta outra região da liga B3 com uma presença maior dos compostos de NiAl. Este aumento no número de formações deste tipo sugere que a temperatura de pós-aquecimento atua no sentido de favorecer a produção destes compostos. Espera-se também que, quando da aplicação em serviço dos componentes nos quais esta liga seja depositada, as temperaturas de trabalho continuem a favorecer estas formações. A Tabela 20 revela a composição destes elementos.

Tabela 20. Quantificação dos elementos presentes na liga B3 referente a análise EDS nos pontos indicados na Figura 61a.

Elemento	% Peso	% Atômica
Al	37,902	57,046
Ni	62,098	42,954

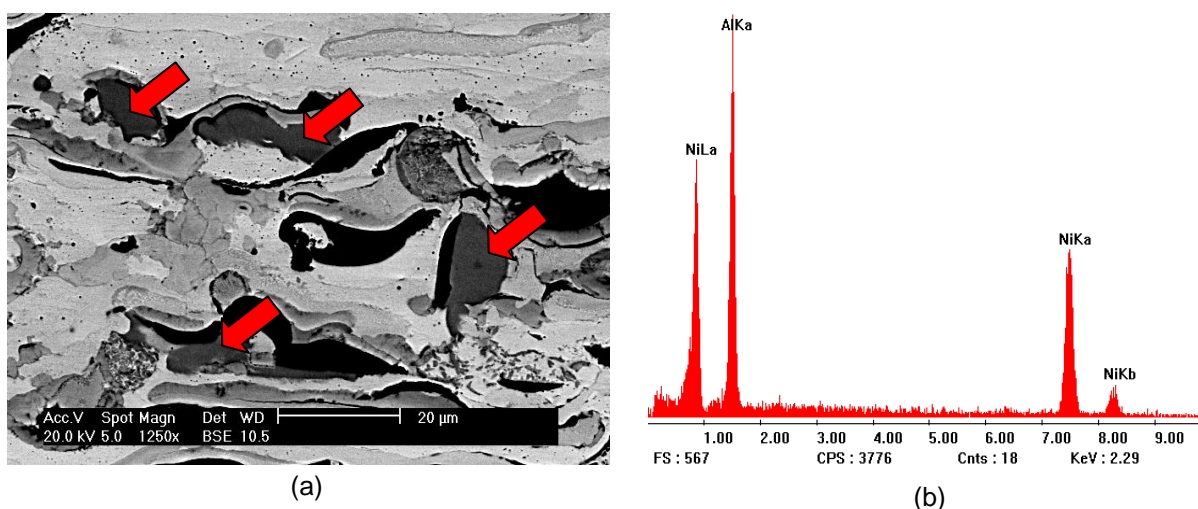


Figura 61. (a) Estrutura do revestimento da liga B3 evidenciando a presença de NiAl; (b) análise EDS da região indicada

As Figuras 62, 63 e 64 apresentam a formação da superfície aspergida pela liga na condição B1, B2 e B3 respectivamente. Tais imagens foram obtidas por microscópio confocal, com ampliação de 1050x.

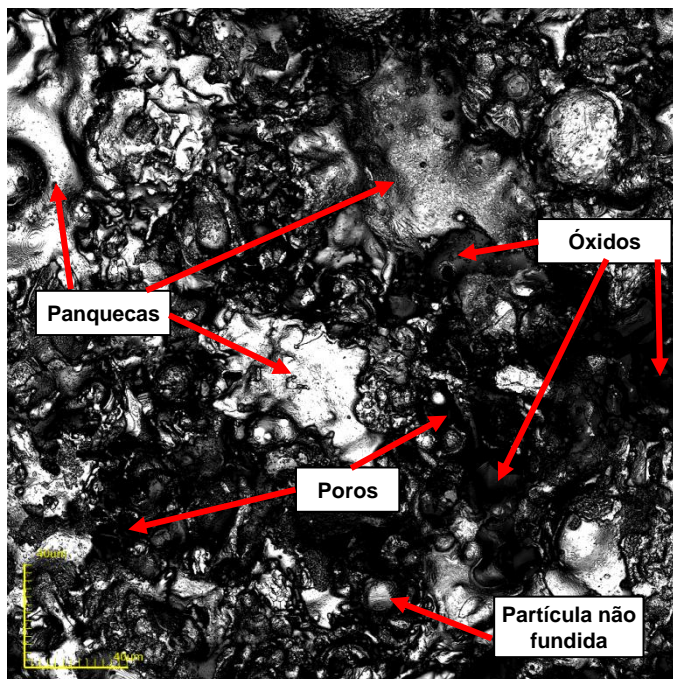


Figura 62. Superfície aspergida na condição B1. Ampliação 1050x

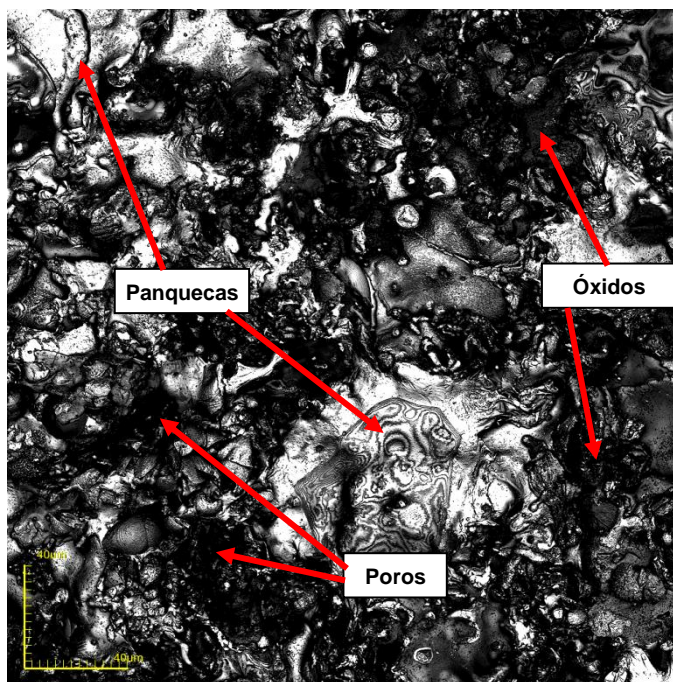


Figura 63. Superfície aspergida na condição B2. Ampliação 1050x

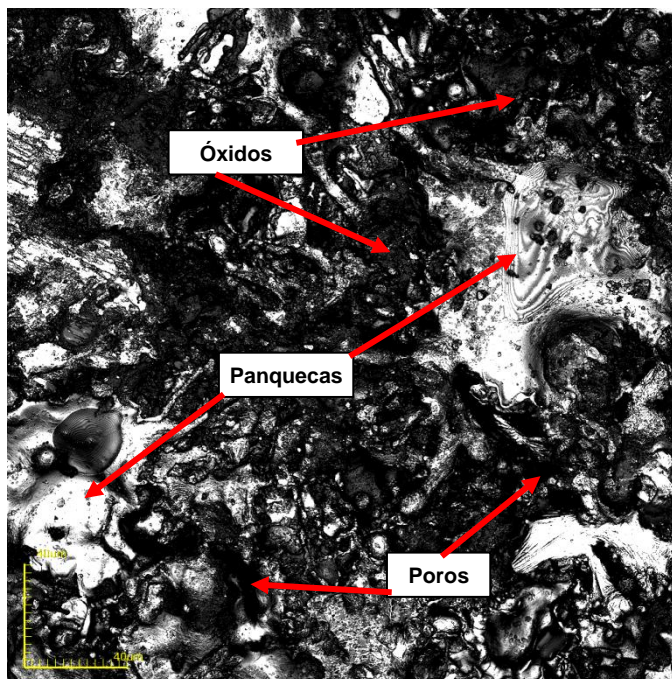


Figura 64. Superfície aspergida na condição B3. Ampliação 1050x

Uma comparação com as imagens do revestimento obtido pela liga A (*Diamalloy*) (Figuras 38, 39 e 40, páginas 83 e 84), revela a existência de um número muito menor de partículas não fundidas. Sendo assim, há uma tendência também a se obter uma porosidade menor, já que as panquecas formadas durante a deposição não precisam realizar seu ancoramento sobre aquelas partículas, mas sim, umas sobre as outras, tendendo a melhorar a qualidade da adesão entre estas.

Observa-se também uma maior quantidade de óxidos na superfície do revestimento, devido ao aquecimento maior das partículas de alumínio não ligadas física ou quimicamente ao níquel. A Figura 64 apresenta uma imagem da superfície revestida na condição B3 e a análise EDS da região destacada. Observa-se certa quantidade de óxidos, evidenciada pelo brilho maior na superfície das partículas (destacado em amarelo).

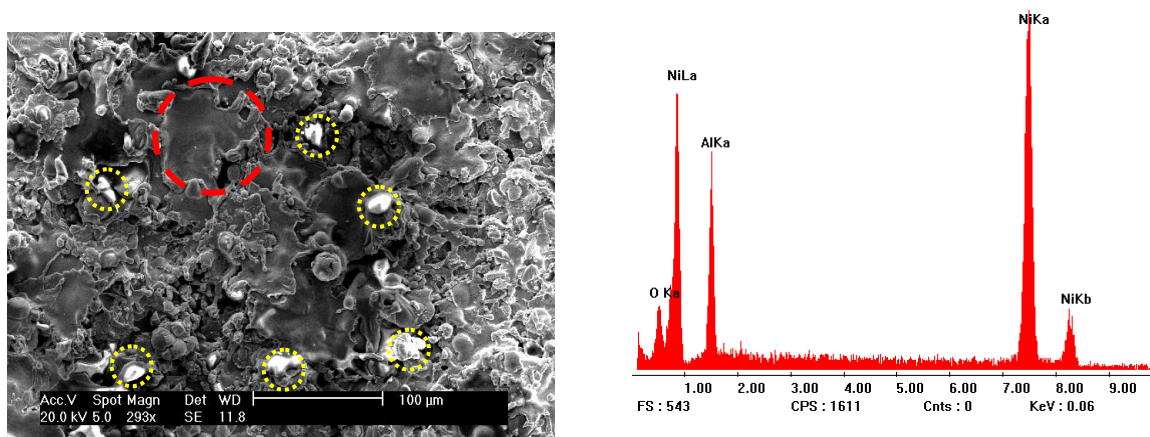


Figura 65. Aspecto da superfície revestida na condição B3 e análise EDS da região destacada em vermelho.

A Tabela 21 apresenta a composição dos elementos indicados na análise EDS da Figura 65.

Tabela 21. Quantificação dos elementos presentes na liga B3 referente à análise EDS indicada na Figura 65

Elemento	% Peso	% Atômica
Al	15,098	24,921
Ni	79,631	60,407
Óxidos	5,271	14,672

4.2.3 Análise microscópica dos revestimentos 87Ni13Al (amostras C)

A composição da liga C foi escolhida por representar a região do diagrama binário Ni-Al que favorece a formação do composto intermetálico Ni_3Al . As Figuras 66 a 71 demonstram que a deposição ocorreu de forma bastante densa, apresentando pouca porosidade, de lamelas uniformes e bem distribuídas, formando uma camada com boas condições de proteção do substrato de aço.

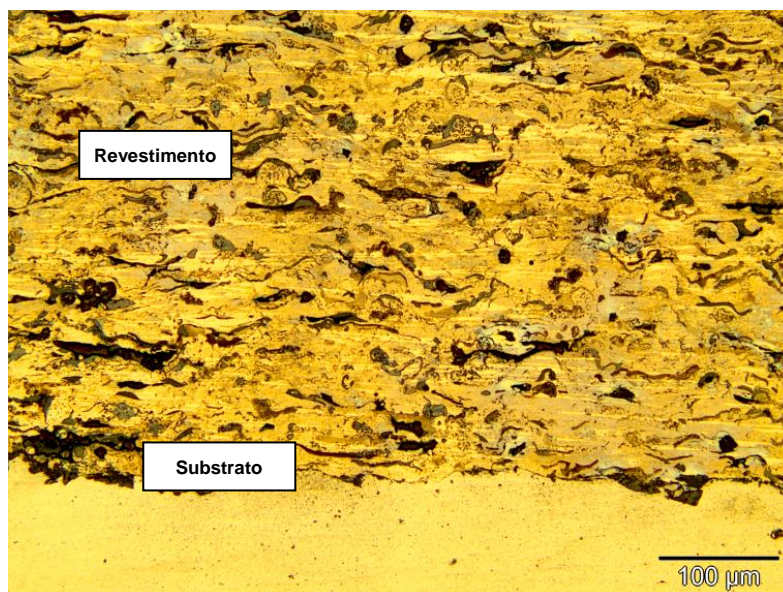


Figura 66. Aspecto da camada de revestimento da liga C1. Ampliação 200x

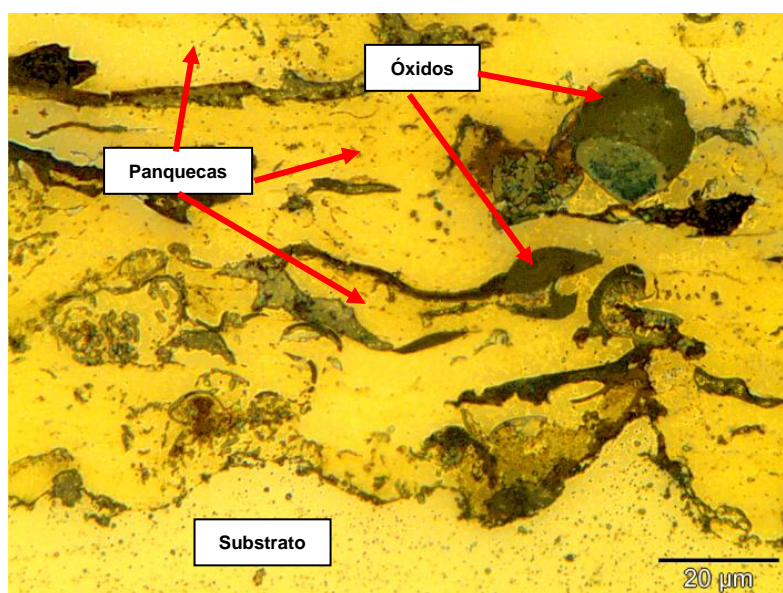


Figura 67. Aspecto da camada de revestimento da liga C1. Ampliação 1000x

A Figura 66 mostra que a camada aspergida tem lamelas relativamente grandes que garante significativa cobertura do substrato, apresentando poros muito pequenos e bastante distribuídos ao longo da seção analisada. Percebe-se pela Figura 68 que há um bom ancoramento mecânico do revestimento sobre o substrato, significando que grande parte do revestimento atingiu a superfície do material em estado fundido ou semi-fundido, podendo assim ficar facilmente na forma da rugosidade superficial devido a energia cinética imposta às partículas no processo.

Caso assim não fosse, a interface substrato-revestimento se apresentaria irregular e com grande presença de poros.

As Figuras 68 e 69, a seguir, apresentam a deposição da liga na condição C2, ou seja, aspergida com pré-aquecimento a 400 °C. Nota-se, pela Figura 68, que a camada depositada apresenta uma morfologia muito semelhante à deposição na condição C1, ou seja, a temperatura de pré-aquecimento pouco modifica a estrutura do material. Percebe-se uma maior formação de óxidos na região de interface depósito-substrato caracterizando a influência da elevação de temperatura na formação destes compostos.

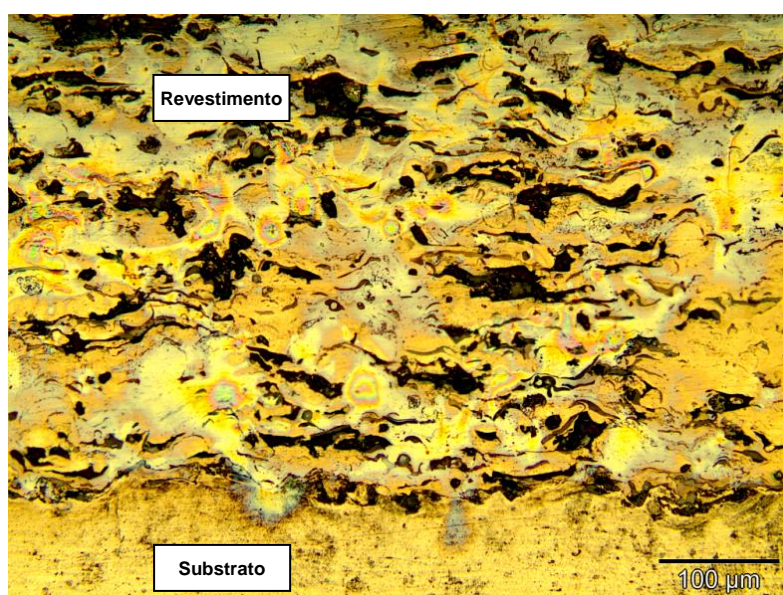


Figura 68. Aspecto da camada de revestimento da liga C2. Ampliação 200x

A homogeneidade do material depositado pode ser vista pela Figura 69. A estrutura se apresenta densa e bem distribuída, com finas camadas de óxidos e baixa porosidade apreciável, indicando uma condição de baixa permeabilidade deste revestimento, o que favorece sua aplicação onde seja necessária a proteção contra corrosão.

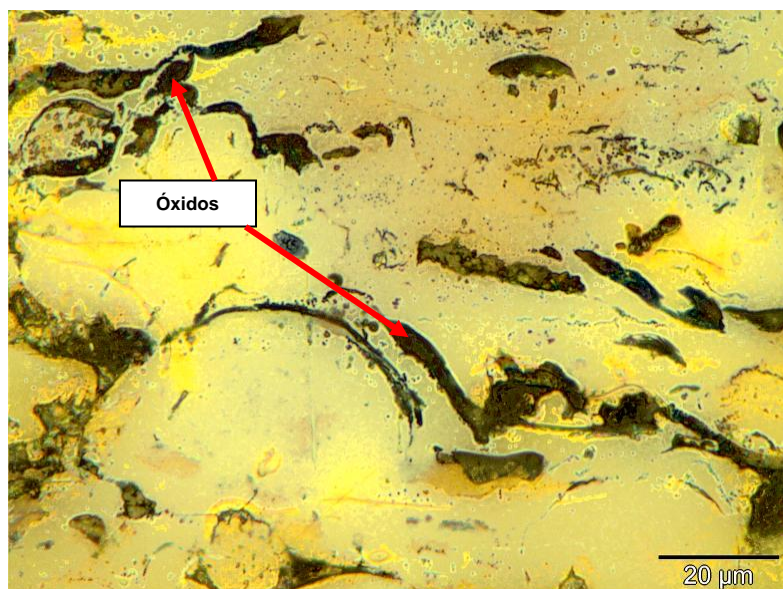


Figura 69. Aspecto da camada de revestimento da liga C2. Ampliação 1000x

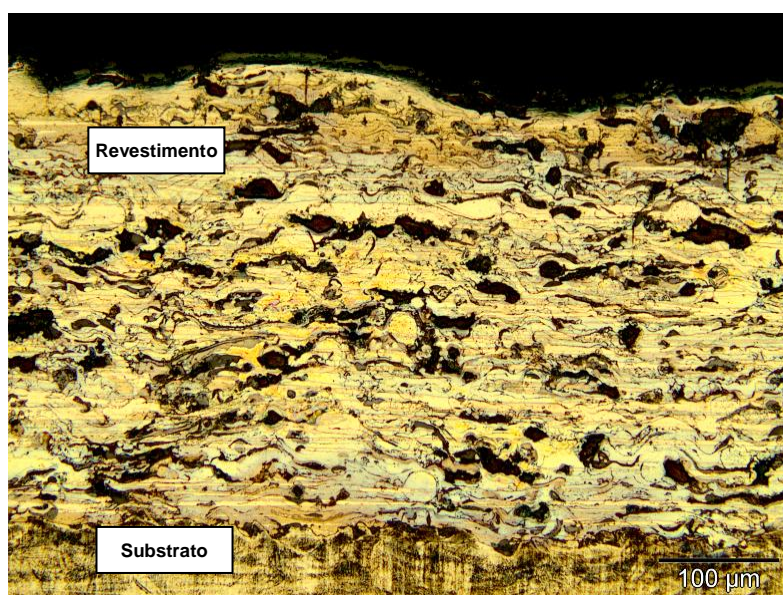


Figura 70. Aspecto da camada de revestimento da liga C3. Ampliação 200x

A Figura 70 apresenta o aspecto geral do revestimento na condição C3. A morfologia deste revestimento segue o padrão das amostras de liça C, anteriormente apresentadas.

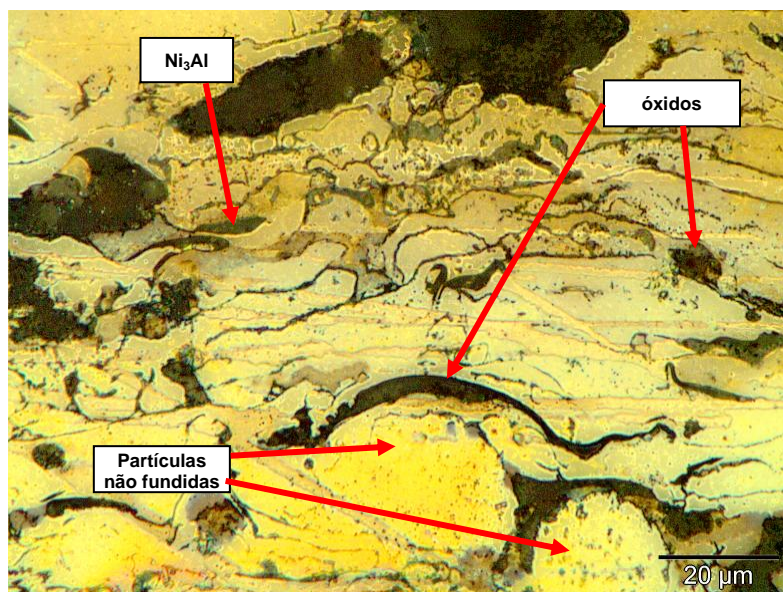


Figura 71. Aspecto da camada de revestimento da liga C3. Ampliação 1000x

Na Figura 71 percebe-se uma pequena quantidade de partículas não fundidas e a formação de elementos identificados como composto intermetálico Ni_3Al (identificados pelo EDS nas figuras a seguir). A formação deste teria sido favorecida pela temperatura durante o pós-aquecimento. As imagens em MEV e análise em EDS a seguir confirmam a presença destes compostos.

A seguir são apresentadas as análises MEV e EDS da liga na condição C3.

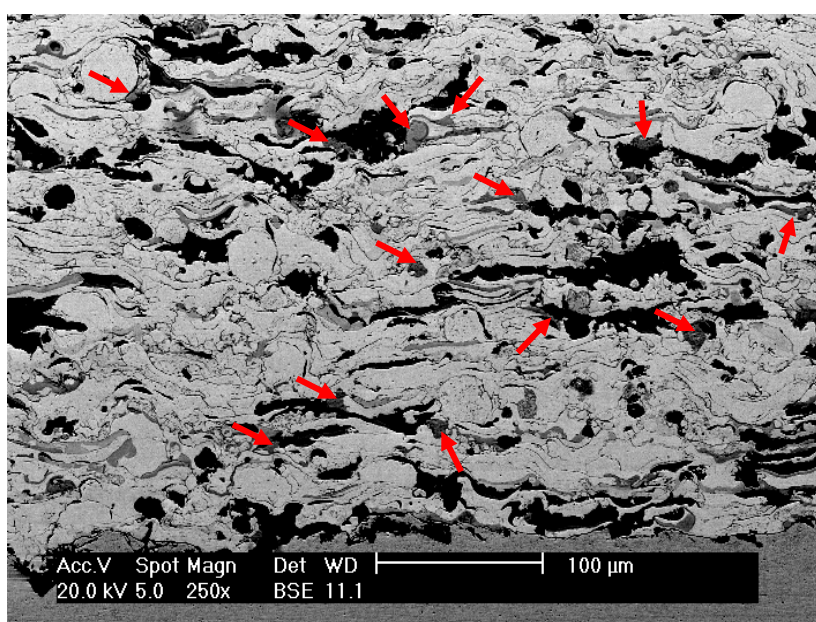


Figura 72. Aspecto geral do revestimento efetuado com a liga C3.

A Figura 72 mostra o aspecto geral do revestimento da liga C3, com distribuição bastante homogênea das panquecas, pouca porosidade e presença de alguns óxidos. Os pontos indicados por setas em vermelho representam a formação de compostos intermetálicos Ni_3Al . Estes podem ser identificados nesta análise por uma coloração cinza-escuro característica e com aparência bastante densa. Estas características estão bem evidenciadas nas Figuras 73 e 74 bem como as análises EDS efetuada nos pontos indicados.

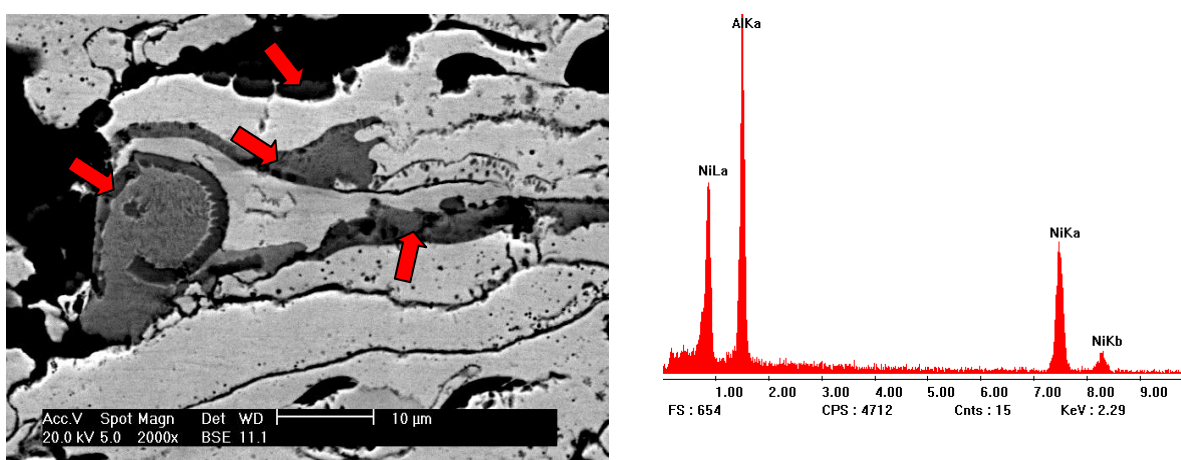


Figura 73. Aspecto do intermetálico Ni_3Al identificado na liga C3 e respectiva análise EDS

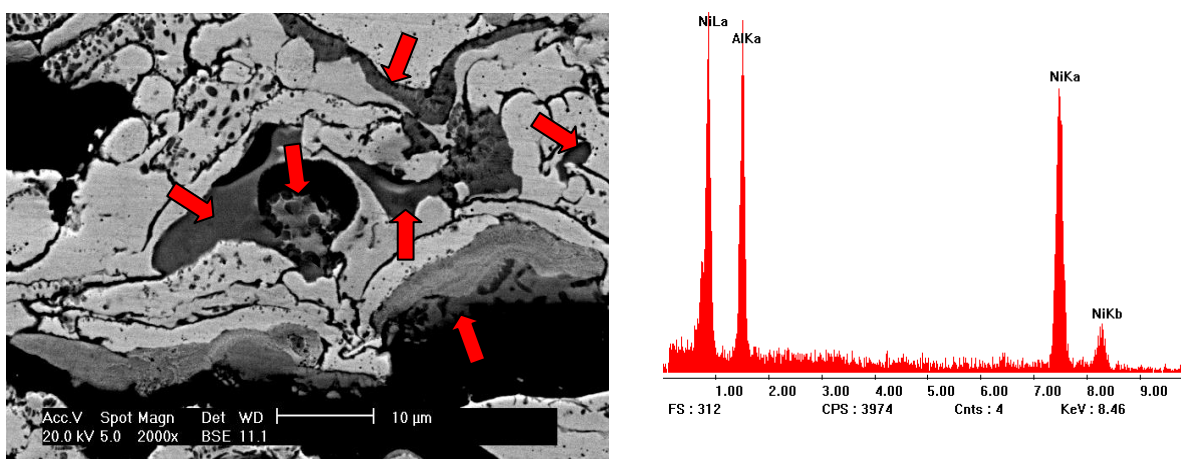


Figura 74. Aspecto do intermetálico Ni_3Al identificado na liga C3 e respectiva análise EDS

A Tabela 22 indica a composição dos elementos presentes indicada na análise EDS da Figura 74.

Tabela 22. Quantificação dos elementos presentes na liga C3 referente à análise EDS indicada na Figura 74.

Elemento	% Peso	% Atômica
Al	27,495	45,209
Ni	72,505	54,791

As Figuras a seguir apresentam a topografia da superfície do revestimento executado com as ligas nas condições C1, C2 e C3.

Pode-se observar pela Figura 75 uma cobertura bastante homogênea do revestimento, no qual as panquecas aparecem bem aderidas às regiões inferiores (boa molhabilidade). É pequena a presença de porosidade e partículas não fundidas nesta região. Há ainda a presença de óxidos distribuídos pela superfície.

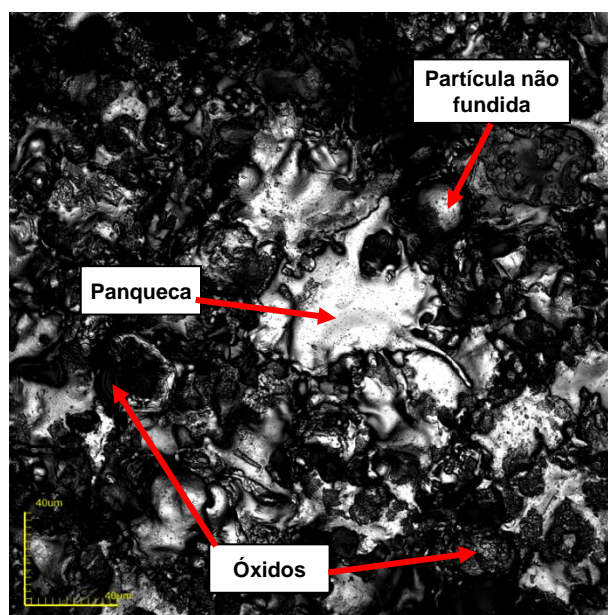


Figura 75. Aspecto superficial do revestimento na condição C1. Ampliação 1050x

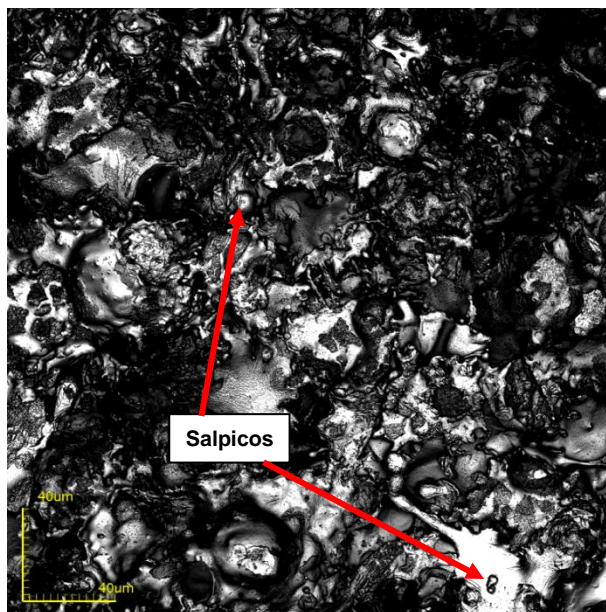


Figura 76. Aspecto superficial do revestimento na condição C2. Ampliação 1050x

A Figura 76 apresenta uma distribuição muito semelhante à evidenciada pela figura anterior, ressaltando a presença de alguns salpicos de pequenas dimensões, caracterizando o bom aproveitamento do material aspergido durante o processo de deposição.

A imagem seguinte (Figura 77) repete a formação obtida nas condições anteriores (C1 e C2), porém, percebe-se uma maior presença de óxidos superficiais, sugerindo um comportamento determinado pela temperatura de pós-aquecimento. Neste caso, ficaria favorecida a resistência à corrosão do revestimento, em se tratando de Al_2O_3 . Não se espera a formação NiO pois, em altas temperaturas (durante a deposição) este volatiliza.

A Figura 78 apresenta a visualização da camada aspergida efetuada por MEV. Nesta imagem pode-se perceber a densidade da cobertura efetuada pelo revestimento, apresentando poucos pontos de porosidade (em verde). É também mostrada, na mesma figura, a análise EDS na região indicada em vermelho. Esta análise mostra a presença dos elementos constituintes da liga e a presença de óxidos.

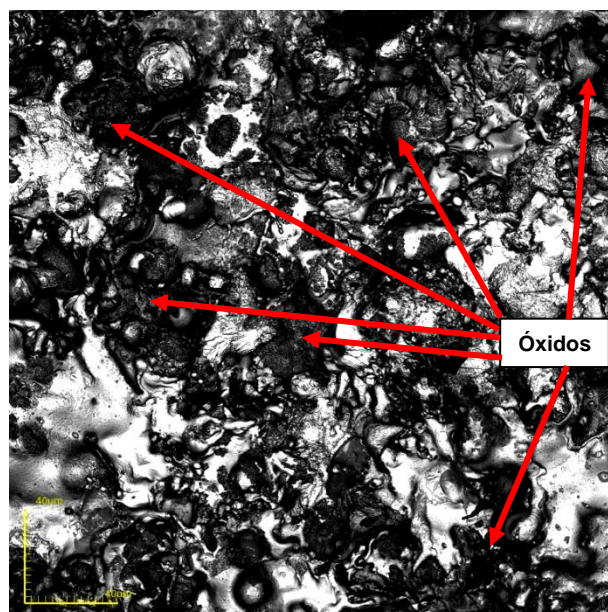


Figura 77. Aspecto superficial do revestimento na condição C3. Ampliação 1050x

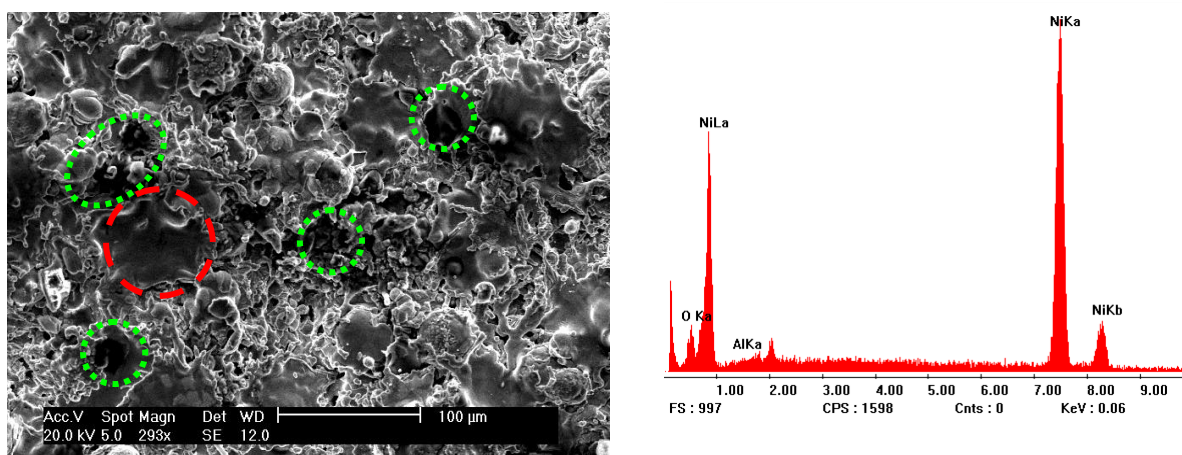


Figura 78. Aspecto da superfície revestida na condição C3 e análise EDS da região destacada

A Tabela 23 apresenta a composição da região analisada na Figura 78.

Tabela 23. Quantificação dos elementos presentes na liga C3 referente à análise EDS nos pontos indicados na Figura 78

Elemento	% Peso	% Atômica
Al	0,412	0,811
Ni	95,846	87,760
Óxidos	3,742	12,429

4.2.3 Análise microscópica dos revestimentos 95Ni5Al (amostras D)

A composição da mistura de pós da liga D foi escolhida para efeito de comparação com a liga comercial *Diamalloy* que apresenta a mesma composição, porém, processada por atomização da liga fundida. Em princípio, não deve ocorrer a formação dos intermetálicos NiAl, uma vez que, estes não são contemplados no diagrama binário Ni-Al, para esta composição (95Ni5Al). As Figuras 79 a 84 apresentam as imagens obtidas por microscopia ótica dos revestimentos aplicados.

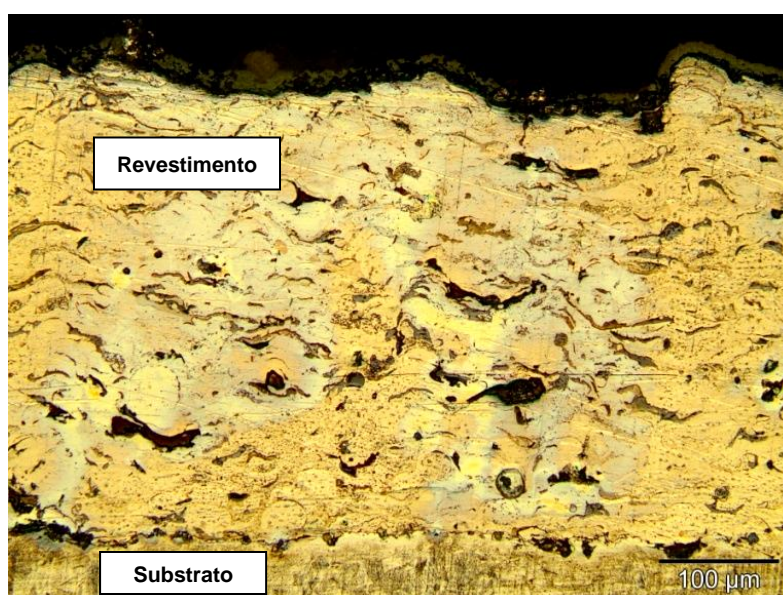


Figura 79. Aspecto da camada de revestimento da liga D1. Ampliação 200x

A Figura 79 apresenta o aspecto geral da camada aspergida com a liga D1. Percebe-se que este revestimento muito homogêneo, sem presença apreciável de poros e, quando comparado com a liga A1, é praticamente isento de partículas não fundidas.

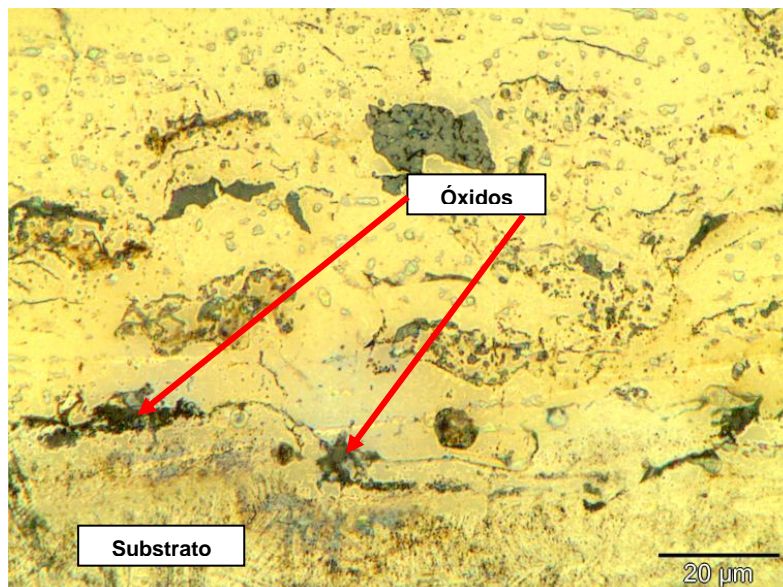


Figura 80. Aspecto da camada de revestimento da liga D1. Ampliação 1000x

A Figura 80 mostra a formação de alguns óxidos na interface entre o revestimento e o substrato. Como a proporção de alumínio é bastante reduzida, em comparação com o níquel, espera-se uma formação bastante reduzida destes óxidos (Al_2O_3), nestas condições de deposição.

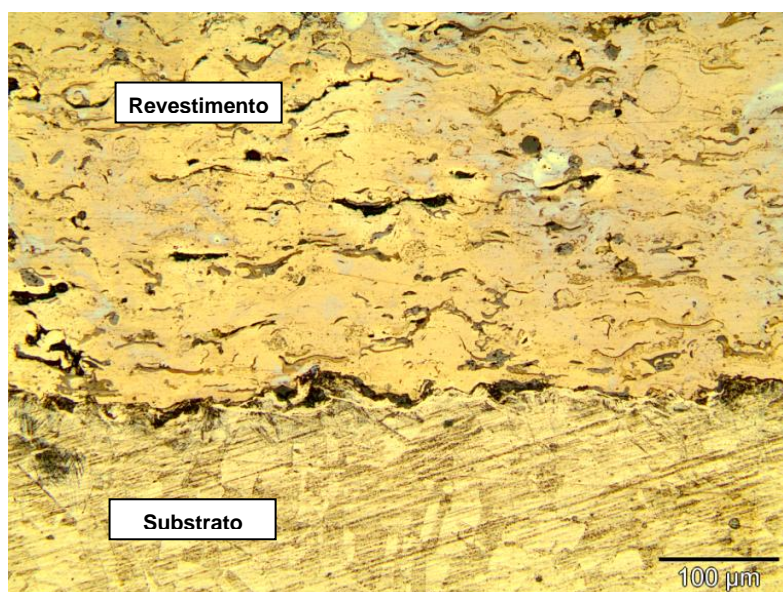


Figura 81. Aspecto da camada de revestimento da liga D2. Ampliação 200x

A Figura 81 apresenta o revestimento depositado na condição D2, ou seja, com pré-aquecimento a 400 °C. Pode-se perceber, neste caso, uma formação mais abundante de óxidos na interface substrato/revestimento. Tal presença de óxidos é

compreensível, uma vez que a presença de atmosfera oxidante e a elevação da temperatura favorecem a formação destes compostos.

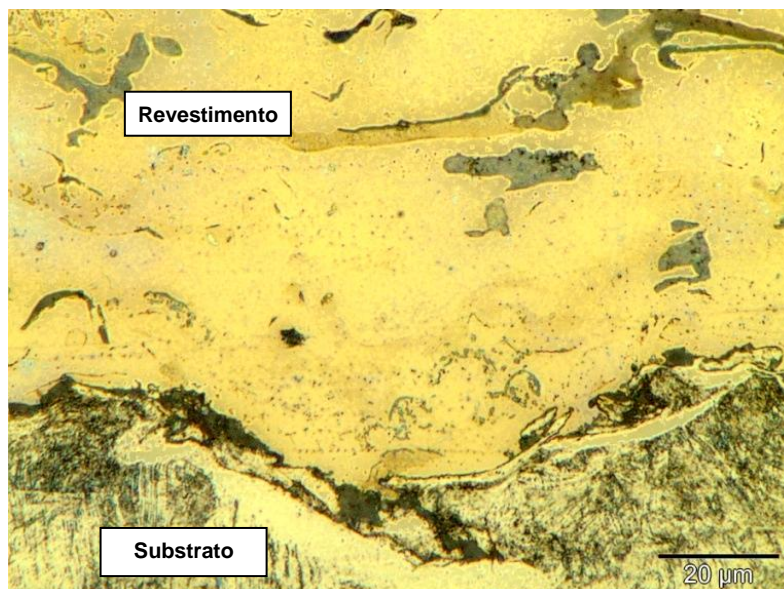


Figura 82. Aspecto da camada de revestimento da liga D2. Ampliação 1000x

Na Figura 82, pode-se verificar mais detalhadamente a formação da camada óxida, bem como a característica de boa cobertura do revestimento, sem porosidades apreciáveis.

As Figuras 83 e 84 apresentam o aspecto geral da camada depositada na condição D3. Nota-se que, para esta condição de deposição (pré e pós-aquecimento) há um considerável aumento na formação de óxidos, uma vez que, após a deposição do material, com o pré-aquecimento, os óxidos continuam se formando.

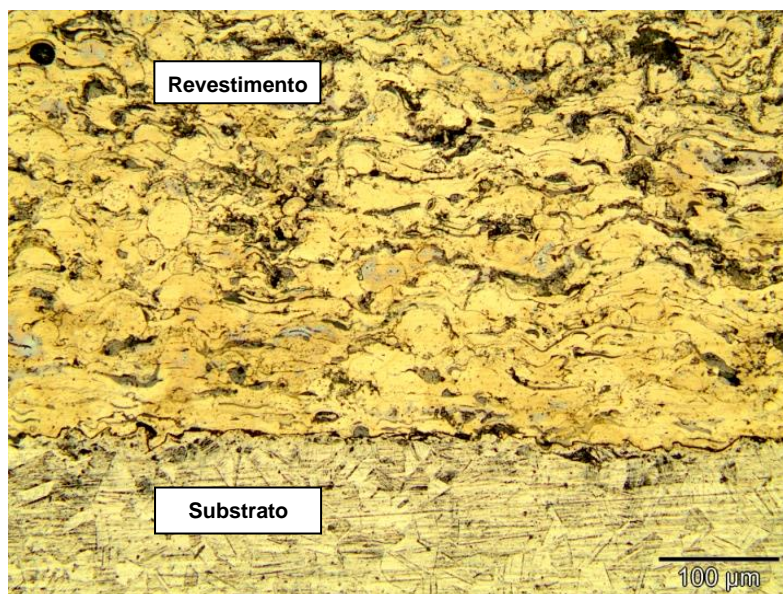


Figura 83. Aspecto da camada de revestimento da liga D3. Ampliação 200x

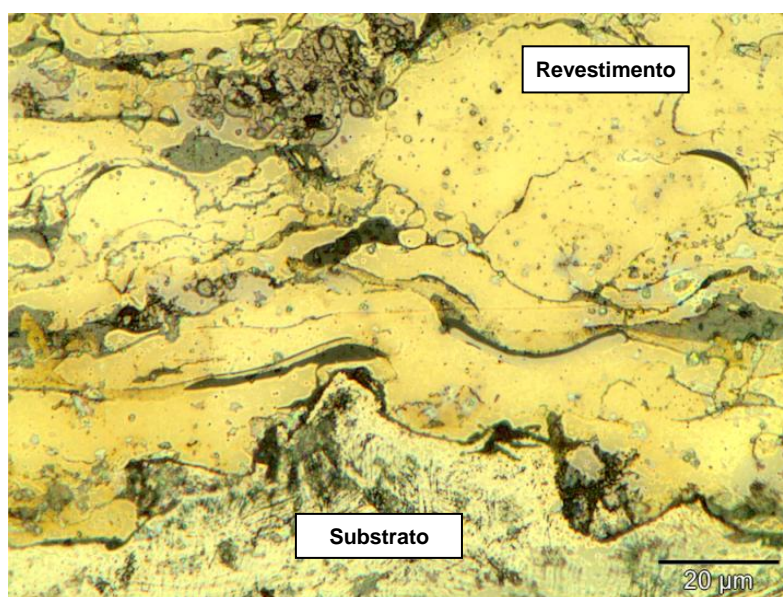


Figura 84. Aspecto da camada de revestimento da liga D3. Ampliação 1000x

A análise em MEV foi efetuada para a liga D nas condições D2 e D3. As imagens e as análises EDS para cada situação são apresentadas a seguir.

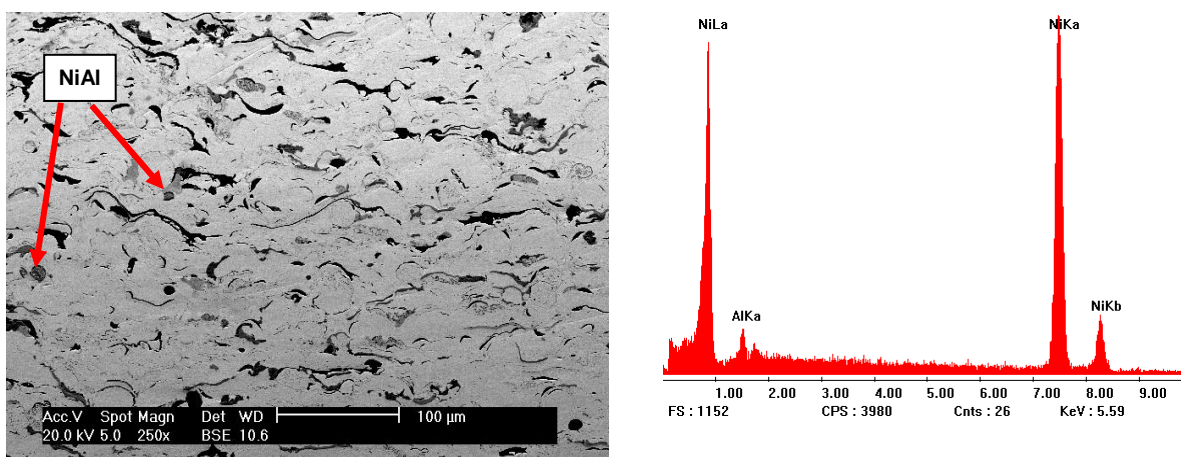


Figura 85. Aspecto geral do revestimento efetuado com a liga D2 e respectiva análise EDS

As análises das imagens mostradas nas Figuras 85 e 86 revelaram, compostos intermetálicos NiAl. A análise EDS acima não identificou esses intermetálicos, pois estão em pequena quantidade. Tal fato era esperado já que, para a composição desta liga, não está prevista a formação dos compostos intermetálicos NiAl. Ainda assim, fica claro o fato de que a superfície depositada apresenta uma menor presença de óxidos do que a liga comercial Diamalloy, com a mesma composição de níquel e alumínio que a liga D.

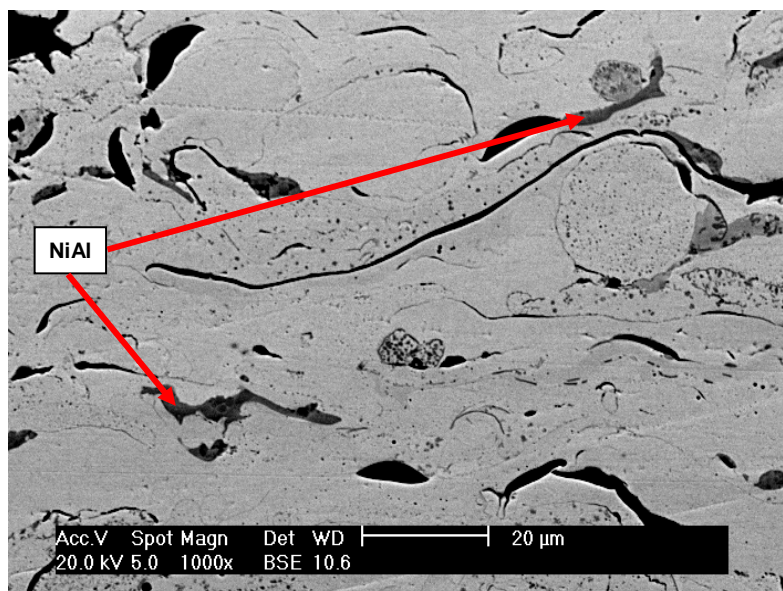


Figura 86. Detalhe do revestimento efetuado com a liga D2

A proporção dos elementos constituintes da liga D2 pode ser vista pela Tabela 24.

Tabela 24. Quantificação dos elementos presentes na liga D2 referente à análise EDS indicada na Figura 85

Elemento	% Peso	% Atômica
Al	3,944	8,202
Ni	96,056	91,798

As Figuras 87 e 88 apresentam a análise em MEV para a liga na condição D3 (pré e pós-aquecimento a 400 °C).

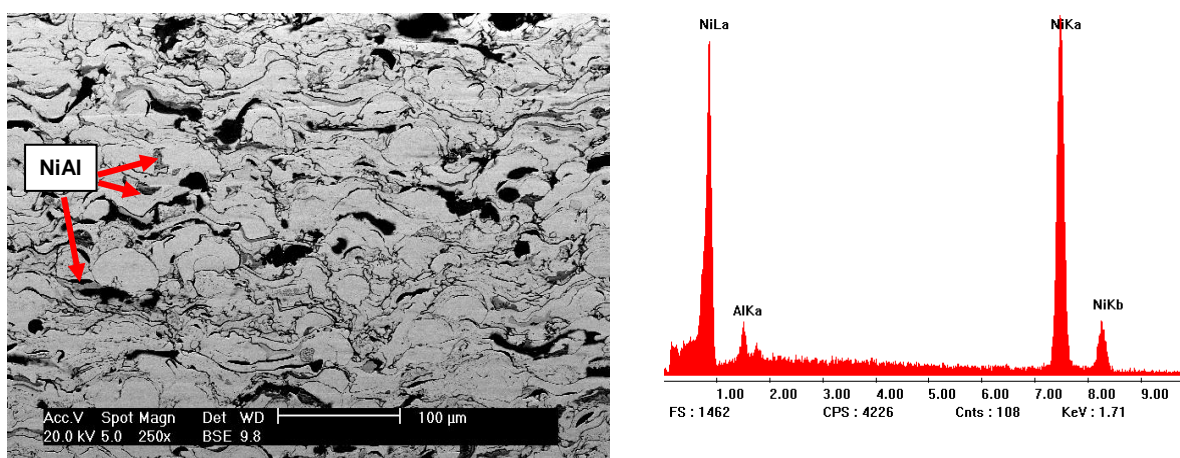


Figura 87. Aspecto geral do revestimento efetuado com a liga D3 e respectiva análise EDS

As imagens apresentadas nas Figuras 87 e 88 mostram que, as características da estrutura pouco se alteram, exceto pela maior presença dos óxidos e intermetálicos NiAl. A análise EDS tem pouquíssima variação quando comparada à liga na condição de deposição D2. Os componentes da liga nestas condições estão quantificados na Tabela 25.

Tabela 25. Quantificação dos elementos presentes na liga D2 referente à análise EDS indicada na Figura 87

Elemento	% Peso	% Atômica
Al	3,839	7,992
Ni	96,161	92,008

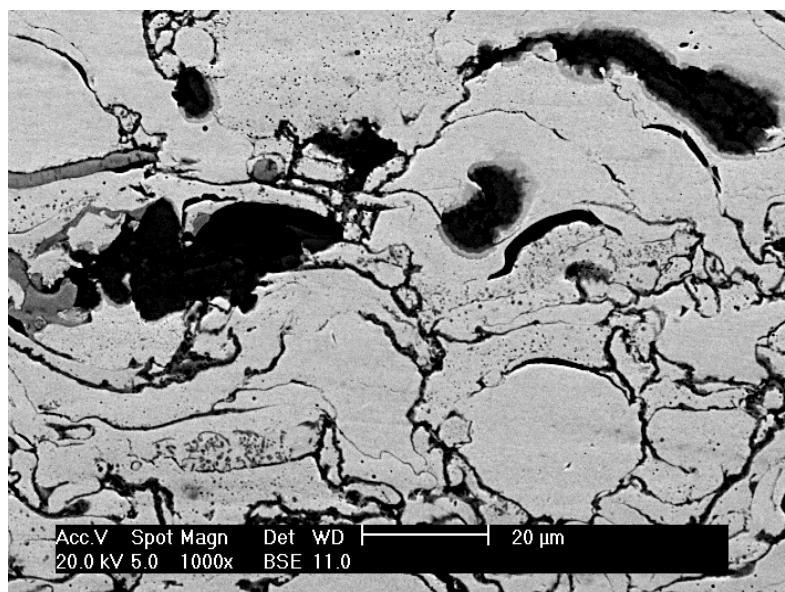


Figura 88. Detalhe do revestimento efetuado com a liga D3

As Figuras 89, 90 e 91 apresentam o aspecto superficial dos revestimentos efetuados nas condições D1, D2 e D3.

Na Figura 89, observa-se a presença de algumas partículas não fundidas entremeadas por panquecas bem formadas propiciando uma boa cobertura superficial contendo ainda a presença de alguns óxidos. A presença de uma quantidade pequena de poros produz, para as três condições de revestimento apresentadas, um excelente revestimento para emprego em situações onde seja necessária a proteção do substrato contra a corrosão.

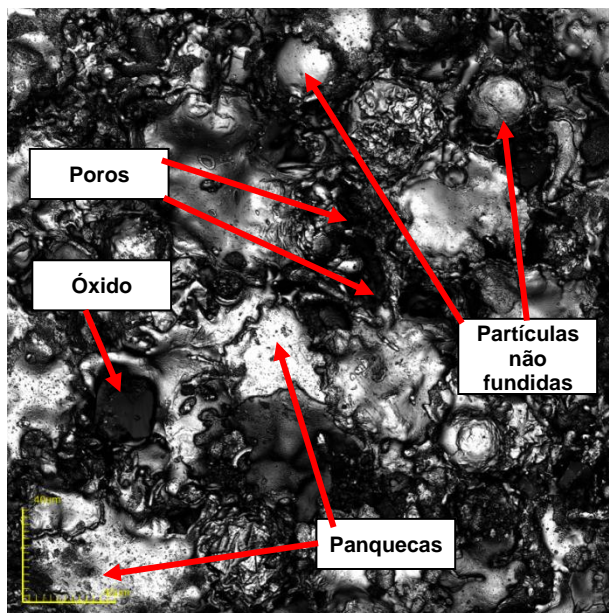


Figura 89. Aspecto superficial do revestimento na condição D1. Ampliação 1050x

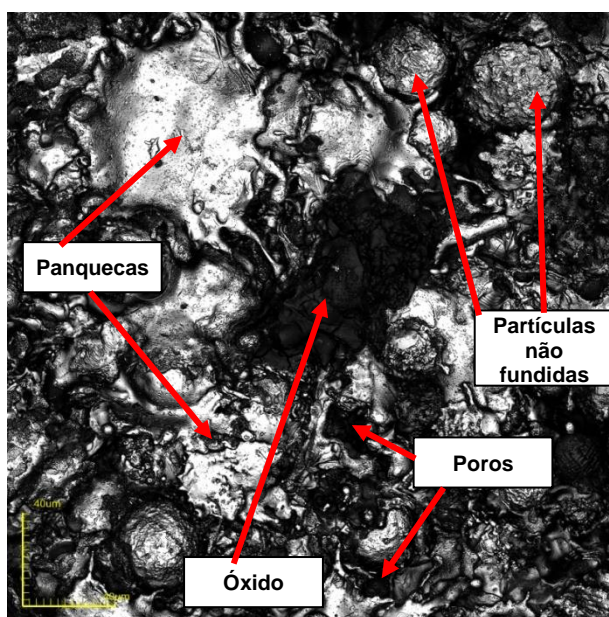


Figura 90. Aspecto superficial do revestimento na condição D2. Ampliação 1050x

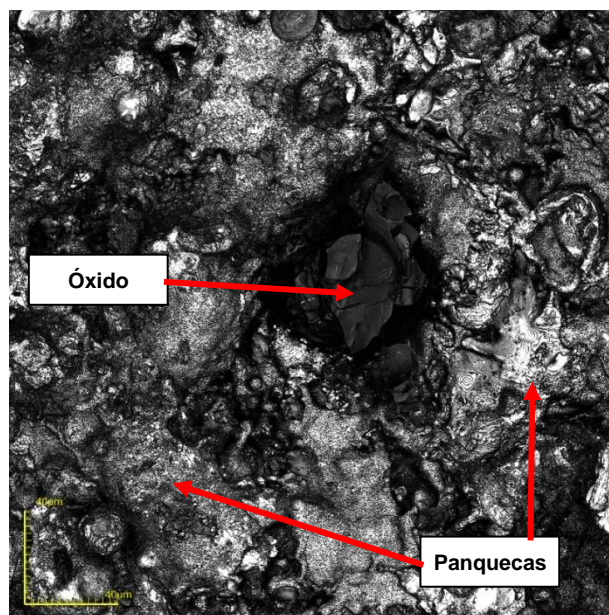


Figura 91. Aspecto superficial do revestimento na condição D3. Ampliação 1050x

A Figura 91 apresenta um aspecto visual um tanto diferenciado em relação às aquelas que representam as outras duas condições de revestimento (Figuras 89 e 90). Percebe-se que as panquecas têm um aspecto mais “rugoso” com uma aparência de maior cobertura da região superficial. Pode-se perceber bem ao centro da imagem uma grande partícula oxidada e não são visíveis grandes poros. Também não são evidentes partículas não fundidas sobre a área analisada.

A Figura 92 apresenta a visualização da camada aspergida efetuada por MEV. As partículas arredondadas com superfície de aparência irregular (em verde) são partículas não fundidas recobertas com uma camada de óxidos. É também mostrada, na mesma figura, a análise EDS na região indicada em vermelho. Esta análise mostra a presença dos elementos constituintes da liga e a presença de óxidos, também na panqueca.

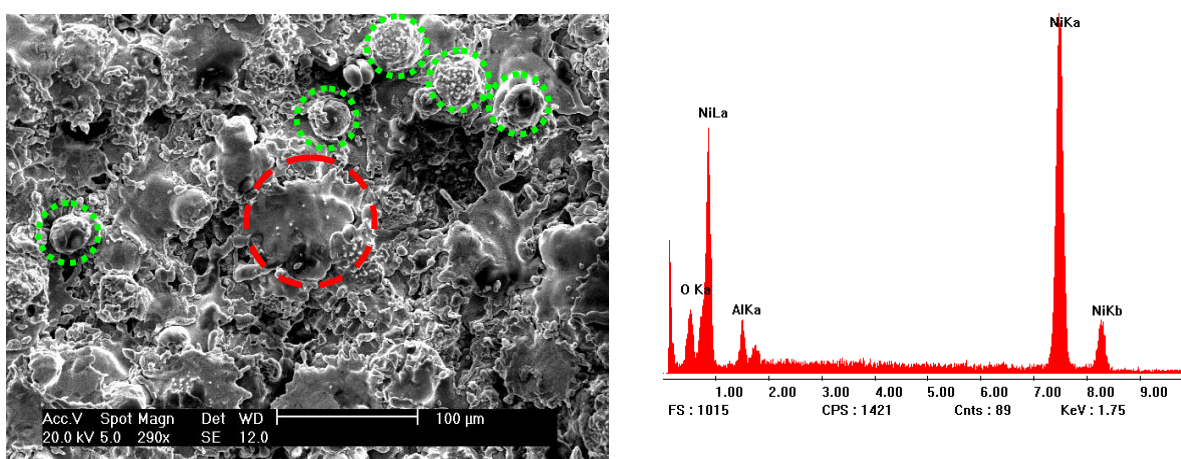


Figura 92. Aspecto da superfície revestida na condição D3 e análise EDS da região destacada

A Tabela 26 apresenta a composição dos elementos constituintes da amostra, referente à análise EDS na região destacada em vermelho na Figura 92.

Tabela 26. Quantificação dos elementos presentes na liga D3 referente à análise EDS indicada na Figura 92

Elemento	% Peso	% Atômica
Al	0,913	1,783
Ni	95,227	85,499
Óxidos	3,860	12,718

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS FASES POR DRX

Para averiguar a formação dos compostos intermetálicos durante a deposição das ligas empregadas neste estudo foram realizados ensaios de difração por Raios-X. Os resultados são apresentados pelos difratogramas a seguir.

O difratograma da Figura 93 apresenta as fases formadas durante o revestimento em cada condição da liga A. Percebe-se pela figura que ocorre a formação de alguns óxidos, conforme discutido anteriormente através das análises MEV/EDS. Os principais compostos formados são os intermetálicos NiAl e Ni₃Al. É bastante evidente a formação do NiO, que ocorre provavelmente durante o processo

de aspersão, devido às altas temperaturas em atmosfera oxidante, além de alguma formação do NiAl_2O_4 .

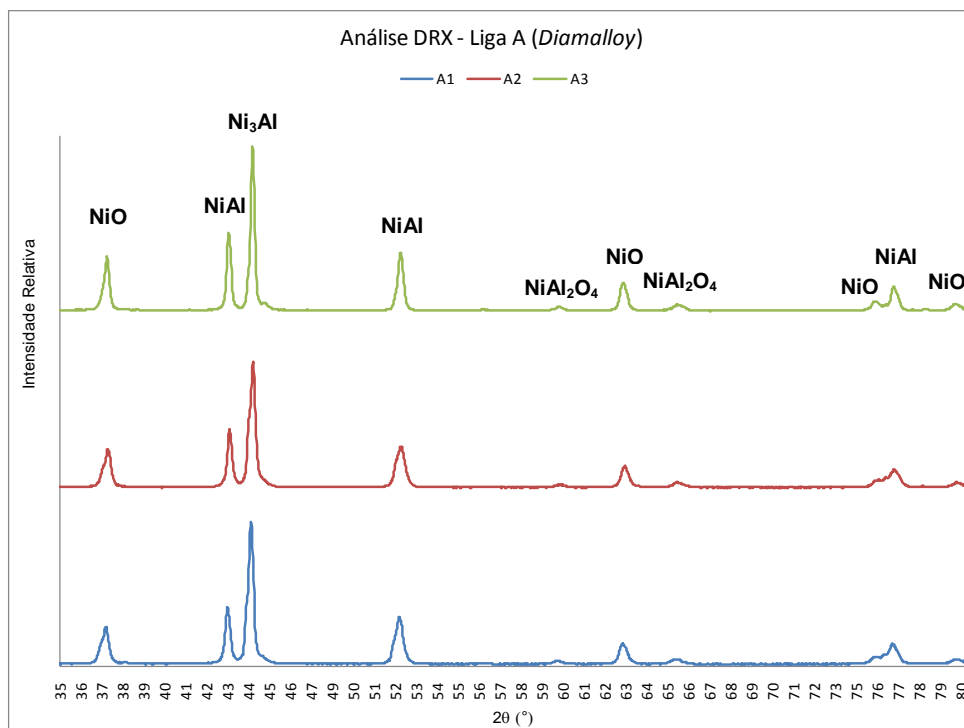


Figura 93. Difratoograma do revestimento efetuado com a liga A

Nas Figuras 94, 95 e 96, para as condições de deposição das ligas B, C e D, respectivamente, identifica-se um pico de Al, que não ocorreu na Liga A, e a formação de NiO e dos intermetálicos NiAl e Ni_3Al . Porém não houve a formação do óxido NiAl_2O_4 , como na liga A. Os filmes de óxido são muito finos, não sendo possível, muitas vezes, sua identificação por esta técnica, fato confirmado por RODRIGUEZ (72). Além disso, frações volumétricas menores que 5% não são detectadas pelo equipamento e os picos confundem-se com a radiação de fundo.

Através da formação destes compostos intermetálicos espera-se um reforço das propriedades mecânicas do revestimento, bem como, uma ação de proteção contra a corrosão para as aplicações em elevadas temperaturas.

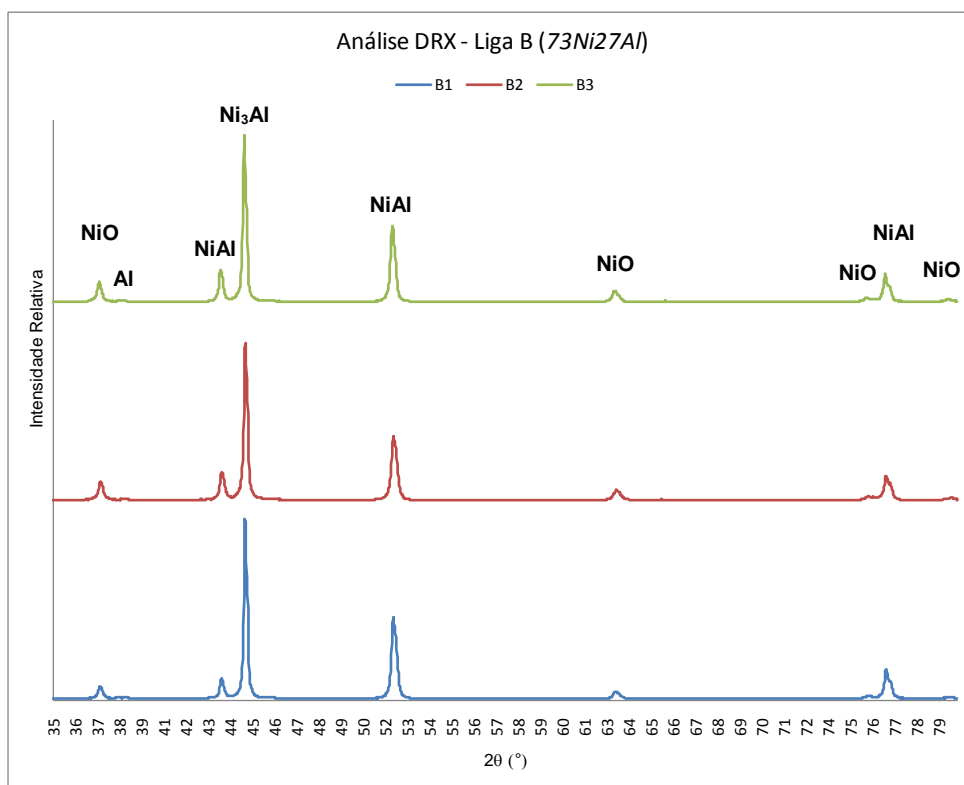


Figura 94. Difratoograma do revestimento efetuado com a liga B

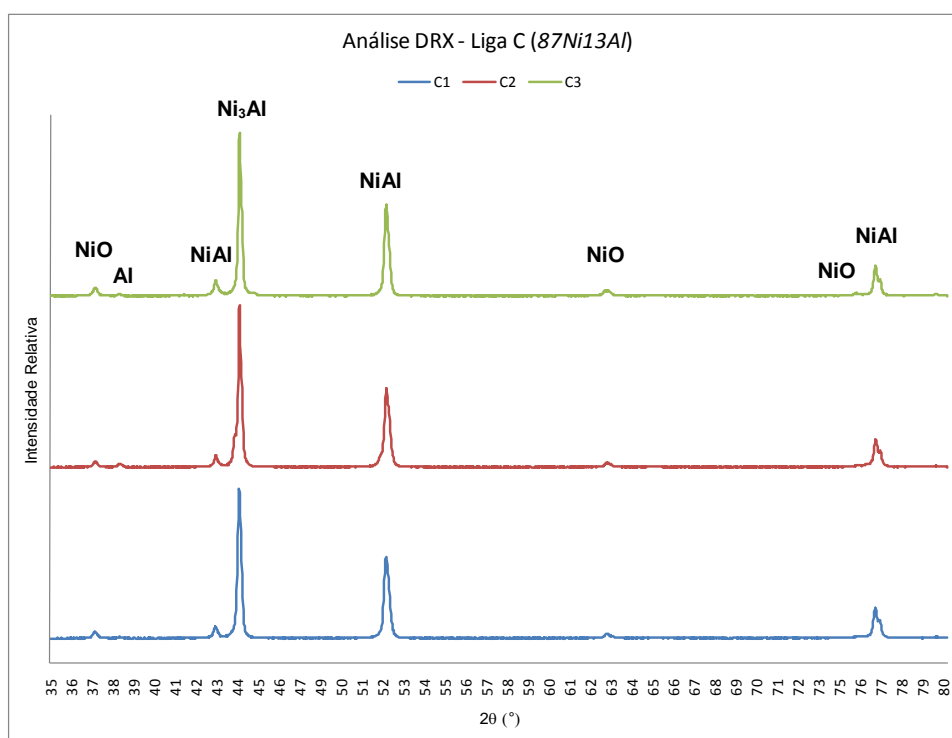


Figura 95. Difratoograma do revestimento efetuado com a liga C

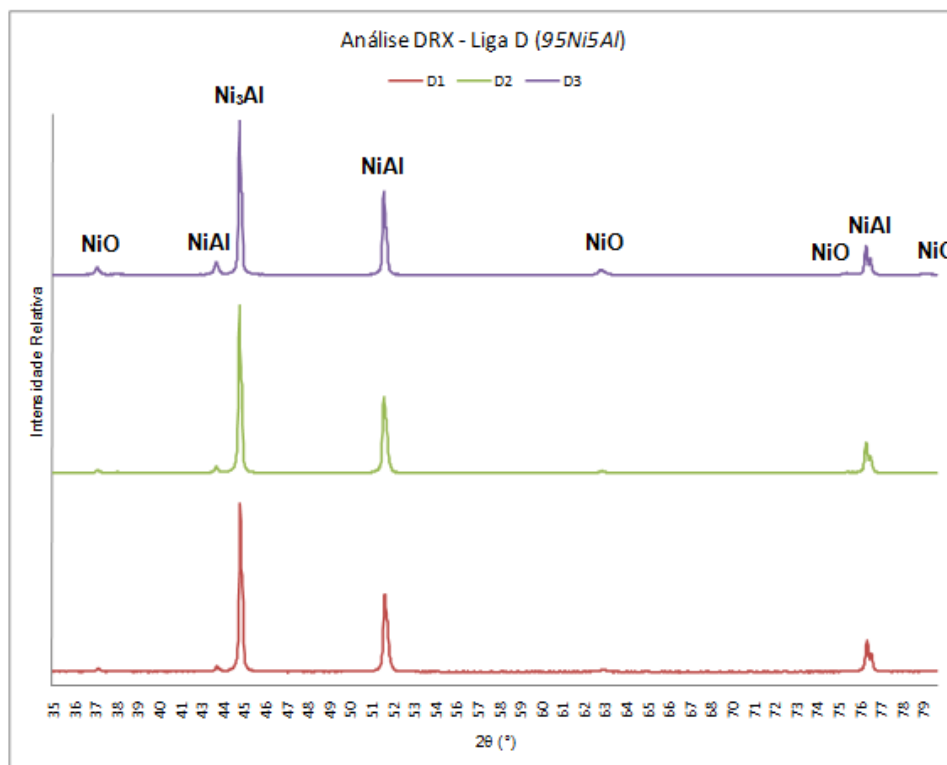


Figura 96. Difratograma do revestimento efetuado com a liga D

Comparando os difratogramas das Ligas B, C e D, observa-se que mesmo com porcentagens de Ni-Al diferentes, percebe-se, formação de fases iguais para todas as ligas.

5 CONCLUSÃO

Com base em análises morfológicas, microestruturais e semiquantitativas dos revestimentos obtidas respectivamente por MO, MEV, EDS e DRX, além dos ensaios de tração aplicados nas amostras, concluiu-se que:

- As análises DRX efetuadas evidenciaram a formação de compostos intermetálicos do tipo NiAl para todas as amostras analisadas.
- A formação dos intermetálicos ainda ocorre de maneira descontínua e não homogênea.
- As mesmas análises ainda mostraram a formação de óxidos de níquel e de alumínio, que tendem a funcionar como reforço mecânico à liga, além de serem benéficos para aplicações onde a prevenção à corrosão seja um requisito.
- A formação de óxidos é favorecida pela aplicação do pré e do pós aquecimento a 400 °C.
- A liga comercial *Diamalloy* é a que apresentou maior presença de óxidos, evidenciados através da microscopia ótica.
- Os ensaios de aderência realizados mostraram que todas as ligas estão acima dos limites especificados na norma N2568 da Petrobrás. (85)

6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A evolução dos resultados alcançados neste trabalho consiste em obter a formação, “*in situ*”, de uma camada contínua e homogênea de intermetálicos NiAl, revestindo-se um substrato de aço inoxidável AISI304, por meio da aspensão térmica de pós de níquel e de alumínio misturados.

Neste sentido, sugerem-se alguns trabalhos futuros relacionados ao aumento do nível de energia térmica absorvida pelas partículas dos metais difusíveis, tais como:

- Promover o aquecimento de amostras em temperaturas em torno de 600 °C por algumas horas (simulando condições de serviço), para comprovar a continuidade da formação dos intermetálicos;
- Reduzir o fluxo do pó e aumentar o número de passes;
- Estabelecer novos parâmetros de deposição para elevar a aderência do revestimento.
- Comparar amostras revestidas por aspensão efetuada pelo processo chama a pó com processos de maior nível de energia de impacto, como por exemplo, HVOF, D-GUN ou Plasma, para efetivamente caracterizar a qualidade dos revestimentos.

REFERÊNCIAS

1. LIU, C.T., STIEGLER, J.O., FROES, F.H., **Properties and selection: nonferrous alloys and special purpose materials. Ordered Intermetallics**. ASM Handbook ASM International, v. 2, 9th edition, pp.913-941, 1992.
2. SAUTHOFF, G. **Intermetallics phases – materials development and prospects**”, Zeitschrift fur Metallkunde, v.80, p.337-344, 1989. ASM
3. GONÇALVES, M. F.; BOCALLINI, M. **Ligas fundidas para a indústria petroquímica**, Relatório Interno – IPT/SP. 2002
4. MOREIRA, M. F.; SILVEIRA, T. L.; ALMEIDA, L. H.; FERREIRA, L. A. M. **Carburização de ligas resistentes ao calor em atmosfera composta por hidrogênio e metano**, 6º COTEQ – Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, Salvador, ago. 2002.
5. SWALES, G. L. **High temperature corrosion problems in petroleum refining and petrochemical industries**, International Conference of Behaviour of High Temperature Alloys in Aggressive Environments, Petten Netherlands, 1979, October 15th – 18th.
6. LIU, C. T.; SIKKA, V. K.; HORTON, J. A.; LEE, E. H. **Alloy development and mechanical properties of nickel aluminide (Ni₃Al) alloys**. Relatório do Oak Ridge National Laboratory – ORL, Division of Materials, ago. 1988, 55 p.
7. ALCOA. **Alcoa no Brasil: O alumínio: História**. Disponível em <http://www.alcoa.com/brazil/pt/custom_page/about_aluminum.asp>. Acesso em: 18/05/2011.
8. ORTH, J. E.; SIKKA, V. K. **Commercial casting of nickel aluminide alloys**. Advanced Materials & Processes, p.33-6, nov. 1995.
9. STOLOFF, N. S. **Physical and mechanical metallurgy of Ni₃Al and its alloys**. International Materials Reviews, v.34, n.4, p. 155-83, 1989.
10. WARD-CLOSE, C. M.; MINOR, R.; DOORBAR, P. J. **Intermetallic-matrix composites – a review**. Intermetallics, v.4, p.217-29, 1996.

11. FRITSCHER, K.; LEYENS, C.; SCHULZ, U. **Investigation of an as-sprayed NiCrCoAlY overlay coating. A thermoanalytical approach.** Materials Science and Engineering, A369, p.144-150. 2001
12. COTTON, J. D.; NOEBE, R. D.; KAUFMAN, M. J. **The effects of chromium on NiAl intermetallic alloys: Part I. Microstructures and mechanical properties.** Intermetallics, v.1, p.3-20, 1993.
13. BARROS, A. M. **Estudo da recuperação e ordenação de ligas Ni-Al próximas à composição Ni₃Al.** Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre, 1995.
14. SILVA Y. N. **Caracterização microestrutural e validação de banco de dados termodinâmico para simulação de propriedades de ligas do sistema Al-C-Cr-Ni.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, PMT/EPUSP, jul. 2003.
15. STOLOFF, N. S. **Ordered alloys – Physical metallurgy and structural applications.** International Metals Reviews, v.29, n.3, p. 123-135, 1984.
16. ASM HANDBOOK. **Nonferrous alloys and special purpose materials. Structural intermetallics.** Desk Edition, p.1630-1651, 1998.
17. OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY, **Intermetallic Alloy Development: A Program Evaluation,** National Academy Press, Washington, D.C., 1997.
18. LIU, C.T., STIEGLER, J.O., FROES, F.H., **Ordered Intermetallics.** ASM Handbook, Vol. 2, 9th edition, pp.913-941. 2008
19. DEEVI, S.C, SIKKA, V.K., LIU, C.T., **Processing, Properties and Applications of Nickel and Iron Aluminides.** Progress in Materials Science, Vol. 42 (1997), pp.177-192.
20. HAASEN, P., **Physical Metallurgy;** Cambridge University Press;p-171-239; 1996
21. MANKINS, W.L., LAMB, S., **Nickel and Nickel Alloys.** ASM Handbook, Vol. 2. 9th edition, pp428-445. 2008

22. THOMAS, J. E. **Fundamentos da Engenharia de Petróleo**; Interciência Editora, 2ª edição, São Paulo-SP, 2004.
23. VAN VLACK, L. H. **Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais**. 4ª. Edição, Editora Campus, p.216-222, 1984.
24. NASH, P.; SINGLETON, M. F.; MURRAY, J. L. **Al-Ni (Aluminum-Nickel)**. In: ASM HANDBOOK. Alloy phase diagrams. v.3, p.311, 1992.
25. OKAMOTO, H. **Al-Ni (Aluminum-Nickel)**. Journal of Phase Equilibria, v.25, n.4, p.394, out. 2004.
26. OOTOSHI, Y.; FUGIWARA, K.; HORITA, Z; NEMOTO, M. **Formation of Ni₅Al₃ phase in Ni₃Al/NiAl diffusion couples**. Materials Transactions, JIM, v.39, n.1, p.255-229, 1998.
27. ROBERTSON, I. M.; WAYMAN, C. M. **Ni₅Al₃ and the nickel-aluminum binary phase diagram**. Metallography, v.17, n.1, p.43-55, 1984.
28. NOEBE, R. D.; BOWMAN, R. R.; NATHAL, M. V. **Physical mechanical properties of the B2 compound NiAl**. International Materials Reviews, v.38, n.4, p.193-232, 1993.
29. TAMARIN, Y. **Protective coatings for turbine blades**. ASM International, 1ª ed., 231 p., 2002.
30. MEETHAM, G.W., VAN DE VOORDE, M.H. **Materials for high temperature engineering applications (engineering materials)**. Springer; 1st ed. 173p., 2000.
31. GONG, K, ZHOUB, Z, SHUMB, P.W., LUOC, H, TIANC, Z, LI, C. **Tribological evaluation on Ni₃Al-based alloy and its composites under unlubricated wear condition**, Wear. Vol. 270, p.195–203, 2011.
32. OZDEMIR, O., ZEYTIN, S., BINDAL, C. **Tribological properties of NiAl produced by pressure-assisted combustion synthesis**. Wear. Vol. 265, p. 979–985, 2008.
33. LASAMOLINE, A. **Intermetallics: Why is it so difficult to introduce them in gas turbine engines?** Intermetallics, v. 14, n. 10-11, p.11123-1129, out. /nov. 2006.

34. HAHN, K. H.; VEDULA, K. **Room temperature tensile ductility in polycrystalline B2 NiAl**. Scripta Metallurgica, v.23, n.1, p.7-12, jan. 1989.
35. PASCOE, R. T.; NEWAY, C. W. A. **The mechanical behavior of the intermediate phase NiAl**. Metal Science Journal, v.2, p. 138-143, 1968.
36. JEDLIŃSKI, J., MROWEC, S. **The influence of implanted yttrium on the oxidation behavior of B-NiAl**. Materials Science and Engineering. Vol. 87, p. 281-287, 1987.
37. MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Special materials: Intermetallics and foams**. In:___Mechanical Behavior Materials, 2.ed., New York: Cambridge University Press, p. 621-638, 2009.
38. MIRACLE, D. B. **Physical and mechanical properties of NiAl**. Acta Metallurgica and Materialia, v.41, n.3, p.649-684, 1993.
39. JACOBI, H.; VASSOS, B.; ENGELL, H. J. **Electrical properties of β -phase NiAl**. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v.30, n.5, p.1261-1271, mai. 1969.
40. JACOBI, H.; ENGELL, H. J. **Defect structure in non-stoichiometric β -(Ni, Cu)Al**. Acta Metallurgica, v.19, n.7, p.701-711, jul. 1971.
41. BESTOR, M. A., MARTENS, R.L., HOLLER, R.A., WEAVER, M.L. **Influences of annealing and hafnium concentration on the microstructures of sputter deposited coatings on β -NiAl superalloy substrates**. Intermetallics. Vo. 18, p. 2159-2168, 2010.
42. WANG, Y., WANG, Z., YANG, Y., CHEN, W. **The effects of ceria on the mechanical properties and thermal shock resistance of thermal sprayed NiAl intermetallic coatings**. Intermetallics. Vol. 16, p.682-688, 2008.
43. ZHANG, G., ZHANG, H., GUO, J., **Improvement of cyclic oxidation resistance of a NiAl based alloy modified by Dy**. Surface & Coatings Technology. Vol. 201, p. 2270–2275, 2006.
44. GUO, H., WANG, X., LI, J., WANG S., GONG, S. **Effects of Dy on cyclic oxidation resistance of NiAl alloy**. Transaction of Nonferrous Metals Society of China. Vol. 19 p.1185-1189, 2009.

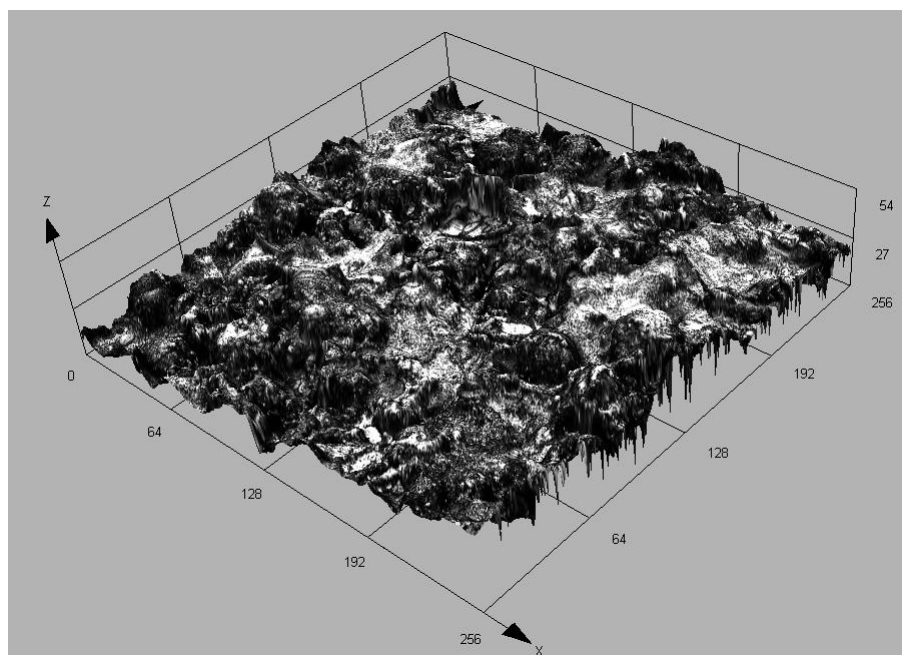
45. GUO, H., LI, D., PENG, H., CUI, Y., GONG, S. **High-temperature oxidation and hot-corrosion behavior of EB-PVD β -NiAlDy coatings**. Corrosion Science. Vol.53, p.1050–1059, 2011.
46. DONG , H.X., JIANG , Y., HE, Y.H., ZOU, J., XU , N.P., HUANG, B.Y., LIU, C.T., LIAW, P.K., **Oxidation behavior of porous NiAl prepared through reactive synthesis**. Materials Chemistry and Physics, vol. 122, p.417–423, 2010.
47. ZHU, S., BI, Q., YANG, J., LIU, W., XUE, Q., **Ni₃Al matrix high temperature self-lubricating composites**. Tribology International. Vol. 44, p.445-453, 2011.
48. MARCHI, C. W. S., **Processing of aluminum-nickel intermetallics by reactive infiltration**. Doctoral thesis – MIT - Massachussets Institute of Technology. 1997, 111p.
49. SHREIR, L. L.; JARMAN, R. A; BURSTEIN G. T. **Corrosion**. 3rd ed. cap. 12, p. 851, 1994.
50. AWS. **Thermal spraying: practice, theory and application**, cap. 1, p.1- 2. 2002.
51. CALL, T. **Thermal spray coatings – past, present & future**. KTA-Tator, Inc. Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 2000.
52. GUY, A.G., **Ciência dos materiais**. 1ed. USP. São Paulo, 418p. 1980.
53. KREPSKI R. P., **Thermal spray: coating applications in the chemical process industries**. Materials Technology Institute of Chemical Process Industries, Inc, by NACE 2, 8p. 1993.
54. SAMPSON, E. R. **Thermal spray coatings for corrosion protection: An Overview**, Coatings & Linings, v. 36, n. 12, p. 27-29. 1997.
55. DORFMAN, M. R.; **Thermal spray**. Advanced Materials & Processes, v. 160, n. 10, p. 66-68. 2002.
56. SMITH,R. W.; FAST,R.D. **The future of thermal spray technology**, Welding Journal, jul., p. 43-50,1994.

57. KREYE, H. **Properties and characterization of thermal spray coating**, Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, France, p.629-634, 1998.
58. IRVING, B. **The HVOF process: the hottest topic in the thermal spray industry**, Welding Journal, July, p.25-30, 1993.
59. NACE. Norma RM 01/70. **Visual standard for surfaces of new steel airblast. cleaned with sand abrasive**. 1970.
60. PAREDES, R. S. C. **Estudo de revestimentos de alumínio depositados por três processos de aspersão térmica para a proteção do aço contra corrosão marinha**. Tese de Doutorado, Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Mecânica, UFSC, Florianópolis/SC, abr. 1998, 246p.
61. Norma SWEDISH STANDARD **SIS 0559900/1967** (Stockholm: Korrosions-Institutet). 1967.
62. PAWLOWSKI, L. **The science and engineering of thermal spray coatings**. 2nd ed. 2007, p-59-60, John Wiley & Sons Ltd.
63. MARANHO, O. **Influência da preparação da superfície na aderência de revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica**. Dissertação de Mestrado – Depto. De Engenharia Mecânica,UFSC, Florianópolis, Outubro de 1996, 126p.
64. TREVISAN, R.; LIMA, C.C. **Aspersão térmica fundamentos e aplicações**. São Paulo. 2001. 148p. Artliber.
65. MELLALI, M.; FAUCHAIS, P.; GRIMAUD, A. **Influence of substrate roughness and temperature on the adhesion/cohesion of alumina coating. surface and coatings technology**. V.81, p.275-286.1996.
66. PAREDES, R. S. C.; BUSCHINELLI, A; PAES, M. T. P. **Propriedades dos revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica**. In: IV Congresso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica – CIDIM99, Santiago, v.1 e 2. p. 200-236, 1999.
67. MARANHO, O. **Aspersão térmica de ferro fundido branco multicomponente**. Tese de Doutorado – Depto. De Engenharia Mecânica, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, SP, 2006, 188p.

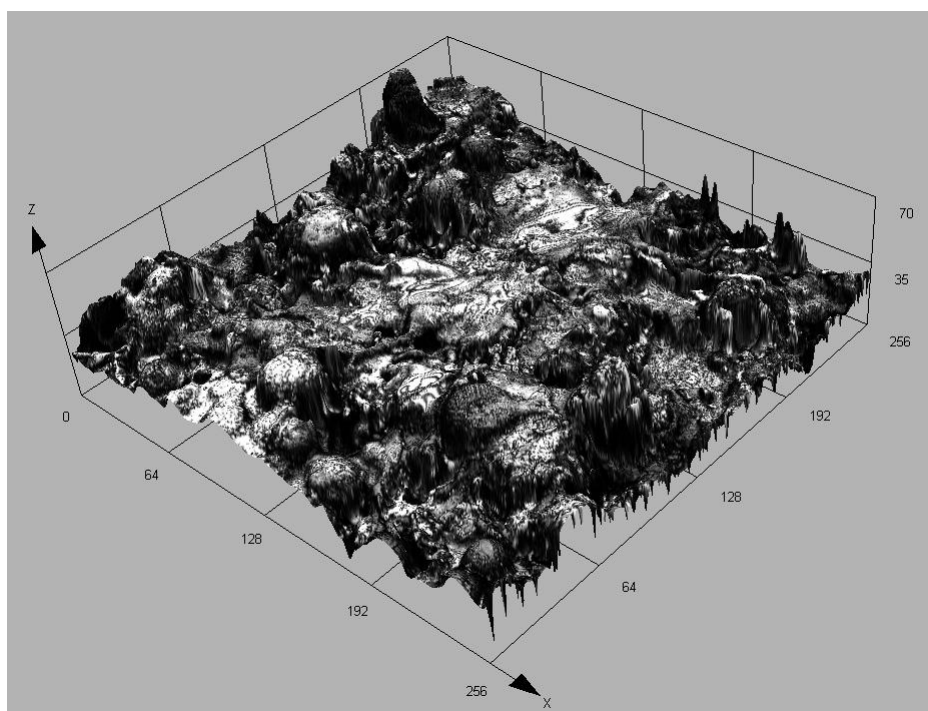
68. SCHIEFLER Fo., M. F. O. **Estudo microestrutural e eletroquímico de revestimentos metálicos depositados por aspensão térmica**. Tese de Doutorado – POSMEC / Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFSC, Florianópolis/SC, Abril de 2004, 281p.
69. PANOSIAN, Z. **Revestimentos metálicos para proteção contra corrosão**, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, Florianópolis. 2001.
70. BABIAK, Z.; WENZ T.; ENG, L. **Fundamentals of thermal spraying, flame and arc spraying, modern surface technology** , n. 136, p.119, 2006.
71. BERNDT, C. C.; BERNECKI, T. *et.al.* **Handbook of thermal spray technology**, ASM International, 2004.
72. KNIGHT R.; SMITH, R. W. **Thermal spray forming of materials, powder metal technologies and applications**, Vol. 7. ASM Handbook, ASM International, 1998, p 408–419.
73. RODRIGUEZ, R. M. H. P. **Formação de óxidos nos revestimentos de alumínio depositados por aspensão térmica**. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Paraná, 2003. 118p.
74. PAREDES, R. S. C; D'OLIVEIRA, A. S. C. M.; AMICO, S. **The effect of rugosite and substratum pre-heating on the morphology of aluminum coating deposited by thermal spray**. Surface and Coating Technology, Elsevier, v. 200, p. 3050 – 3055, 2006.
75. PUKASIEWICZ, A. G. M., **Desenvolvimento de revestimentos Fe-Mn-Cr-Si-Ni resistentes à cavitação depositadas por aspensão ASP**. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Paraná, 2008, 173p.
76. REGIS, O.Jr., **Viabilidade dos revestimentos anticorrosivos com Nb₂O₅/Cu, Nb₂O₅/Ni e Nb₂O₅/Al aplicados por aspensão térmica para estruturas enterradas de linhas de transmissão**. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Paraná, 2011, 221p.
77. CALIXTO, A., **Desenvolvimento “in situ” de intermetálicos Fe-Al em superfícies de aço carbono através da aplicação por aspensão térmica de pós de ferro e alumínio misturados**. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Paraná, 2011, 91p.

78. CAPRA, A. R., **Desenvolvimento de intermetálicos FeAl através de aspersão térmica e tratamento posterior**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Paraná, 2005, 137p.
79. CORRÊA, S. A., **Avaliação da soldabilidade de aços revestidos de alumínio utilizados na indústria petroquímica**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Paraná, 2003, 89p.
80. MARCHIS, L. K., **Correlação dos mecanismos de oxidação com parâmetros e aspersão térmica a arco elétrico na deposição de alumínio**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Paraná, 2008, 95p.
81. BRASIL, F., **Estudo de corrosão sob tensão em tubos de aço inoxidável AISI 304L aspergidos termicamente com alumínio por arco elétrico**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Paraná, 2003, 115p.
82. AMERICAN STANDARD TESTING MATERIALS-ASTM C633-79. **Standard test method for adhesion or cohesion strength of thermal spray coatings**. 1999, 7p.
83. LIMA, C. R. P., **Caracterização de coberturas obtidas por aspersão térmica a plasma**. Campinas, Engenharia Mecânica, UNICAMP, 2001, 143 p., Tese (doutorado).
84. CHOE, H.; DUNAND, D. C. **Creep of Ni-Al and Ni-Cr-Al superalloy foams**, Affordable Metal Matrix Composites for High Performance Applications II, p. 35-41, 2003.
85. CONTEC - Comissão de Normas Técnica- Petrobrás. Nº 2568. **Seleção e aplicação (por aspersão térmica) do alumínio, zinco e suas ligas**, 34p. Jan 1995.
86. MARQUES P.V.; **Aspersão Térmica**, Infosolda, 2003.

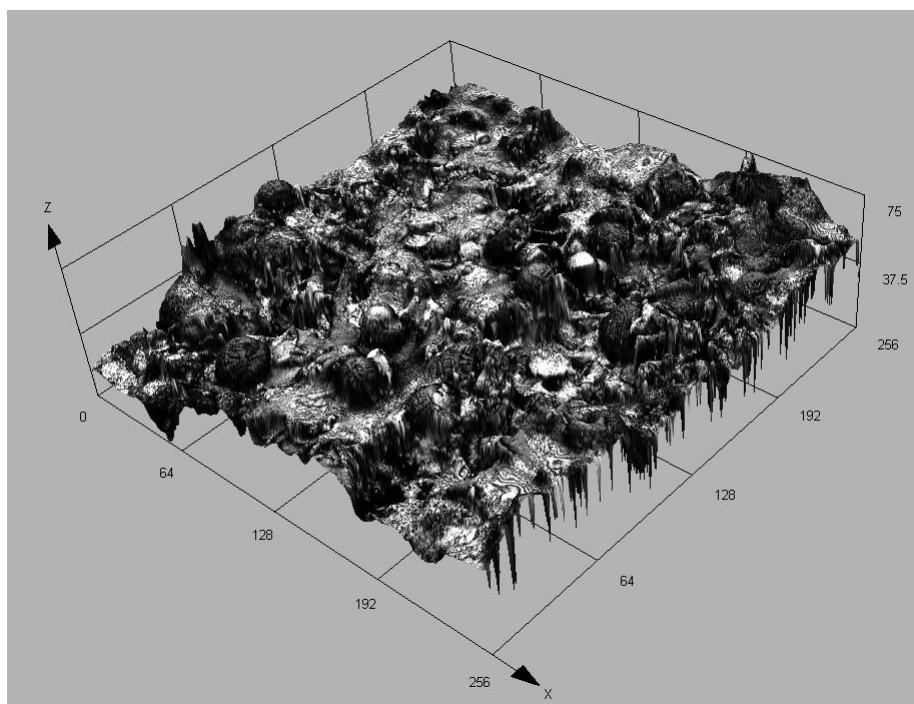
ANEXOS



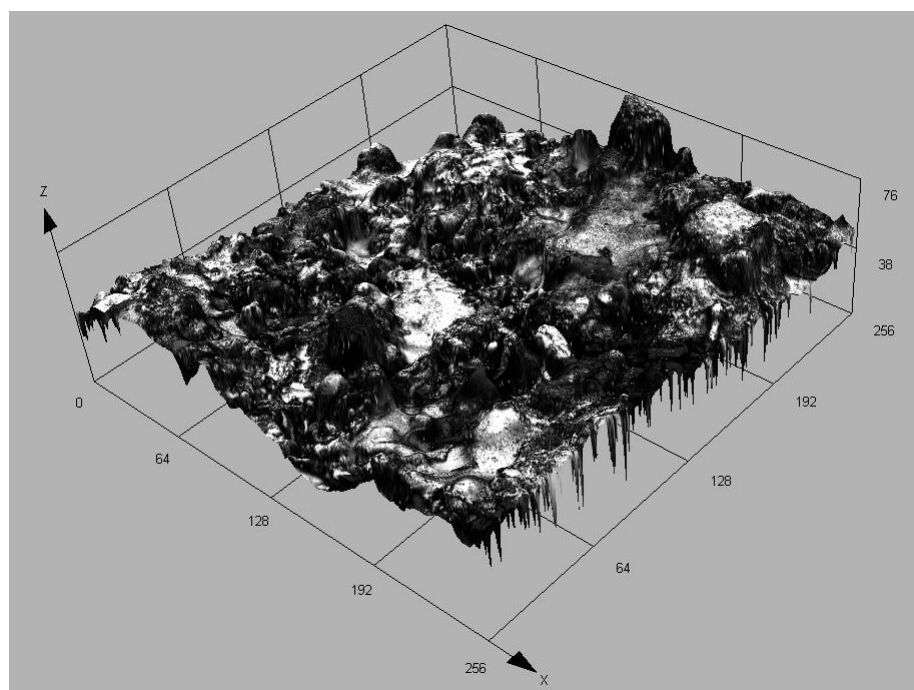
Topografia da amostra revestida na condição A1



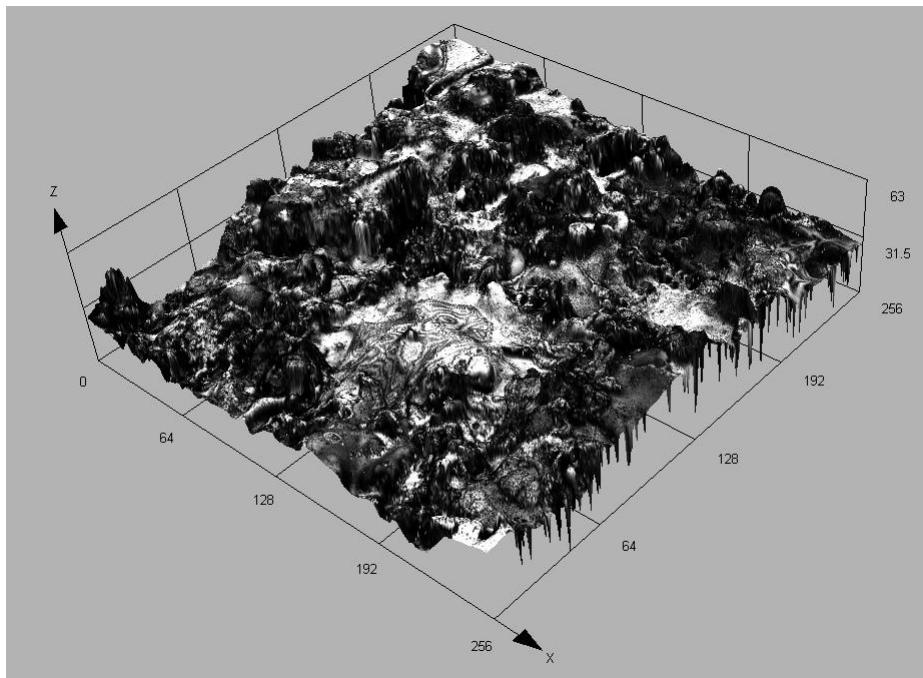
Topografia da amostra revestida na condição A2



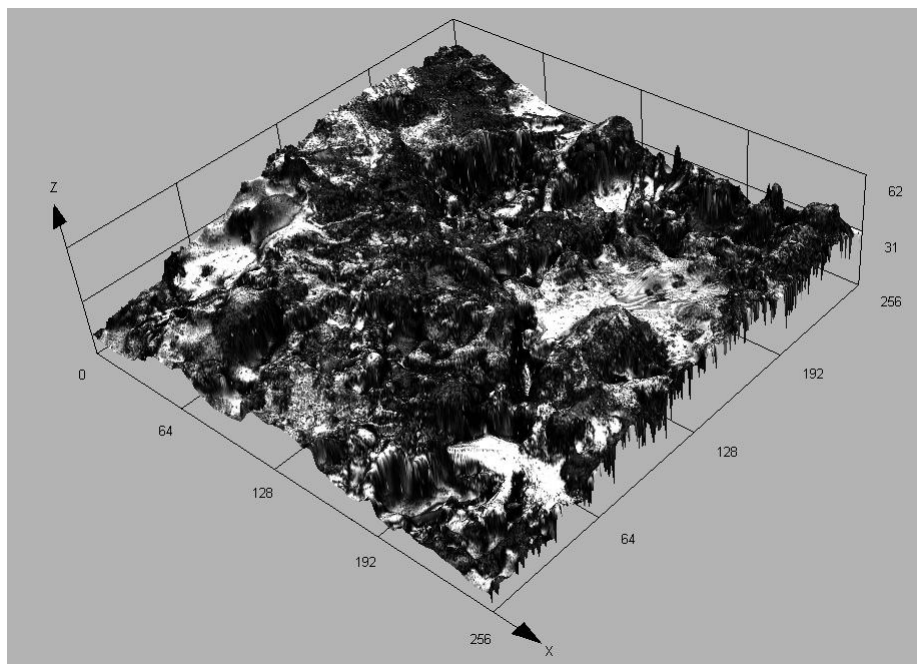
Topografia da amostra revestida na condição A3



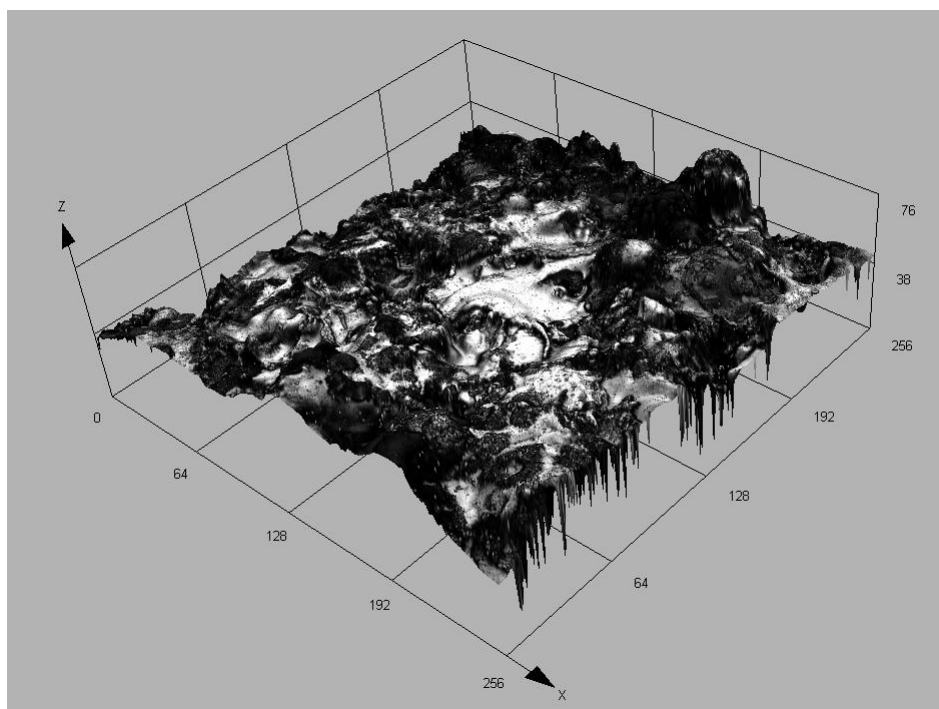
Topografia da amostra revestida na condição B1



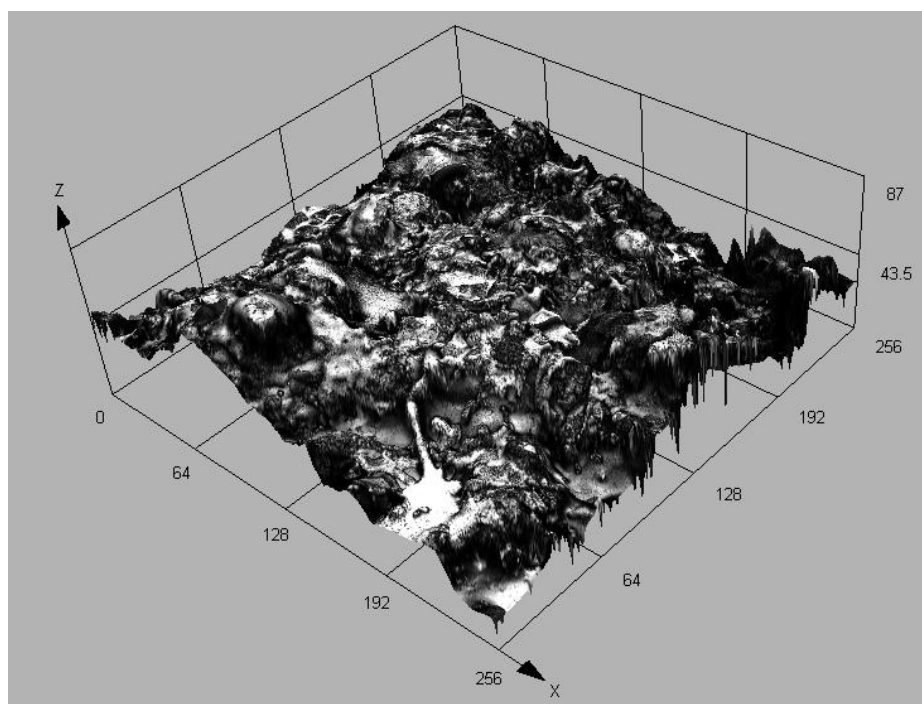
Topografia da amostra revestida na condição B2



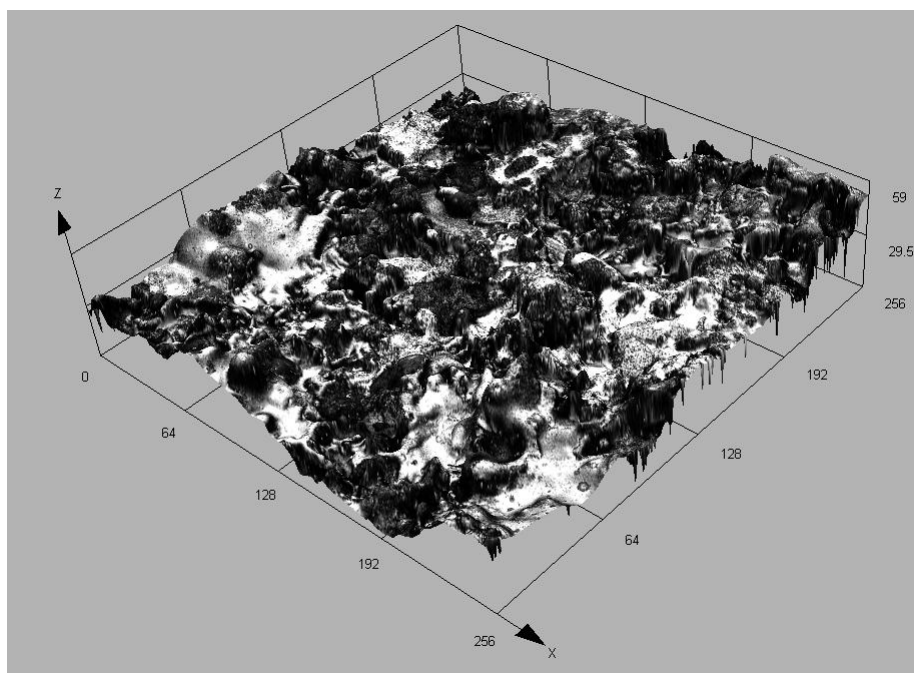
Topografia da amostra revestida na condição B3



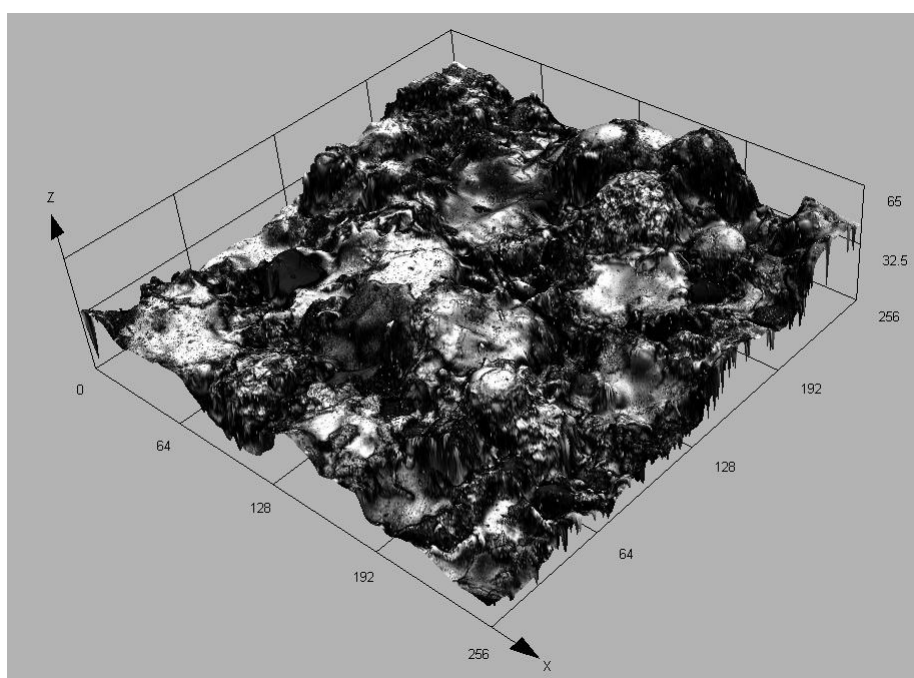
Topografia da amostra revestida na condição C1



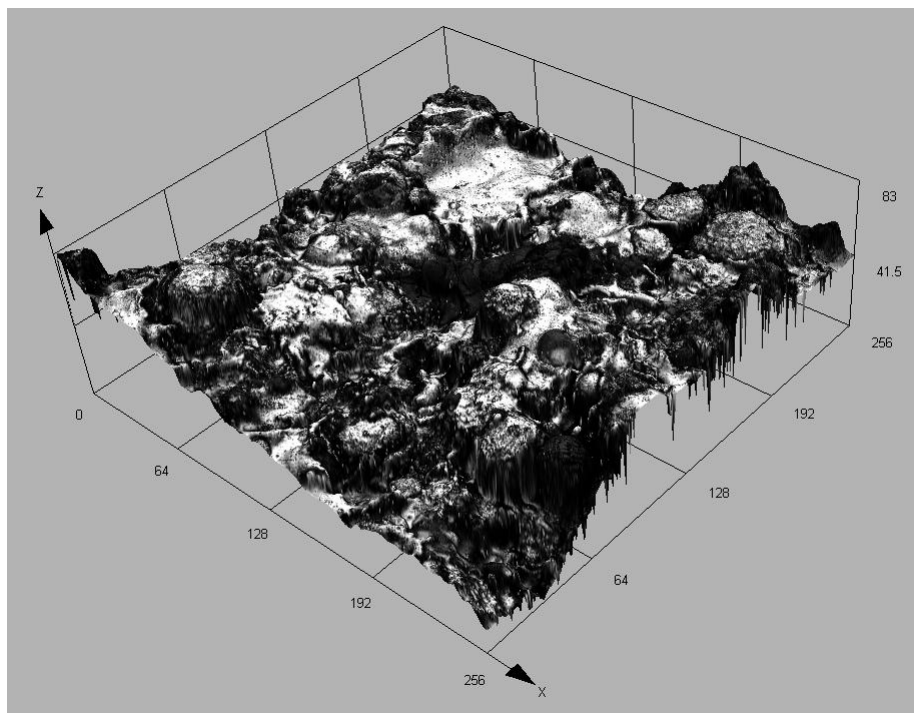
Topografia da amostra revestida na condição C2



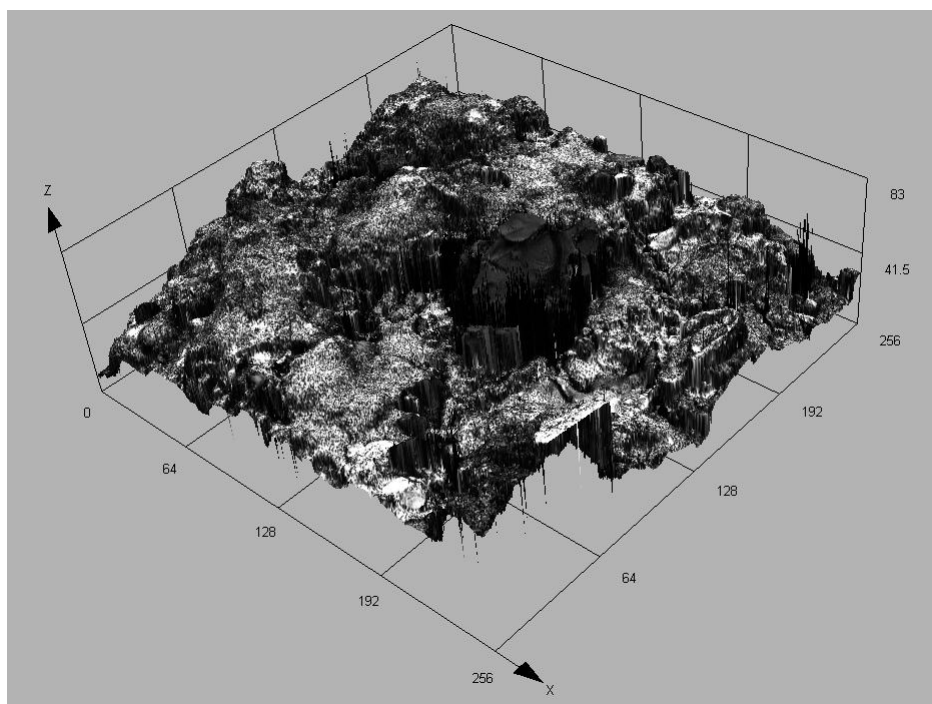
Topografia da amostra revestida na condição C3



Topografia da amostra revestida na condição D1



Topografia da amostra revestida na condição D2



Topografia da amostra revestida na condição D3