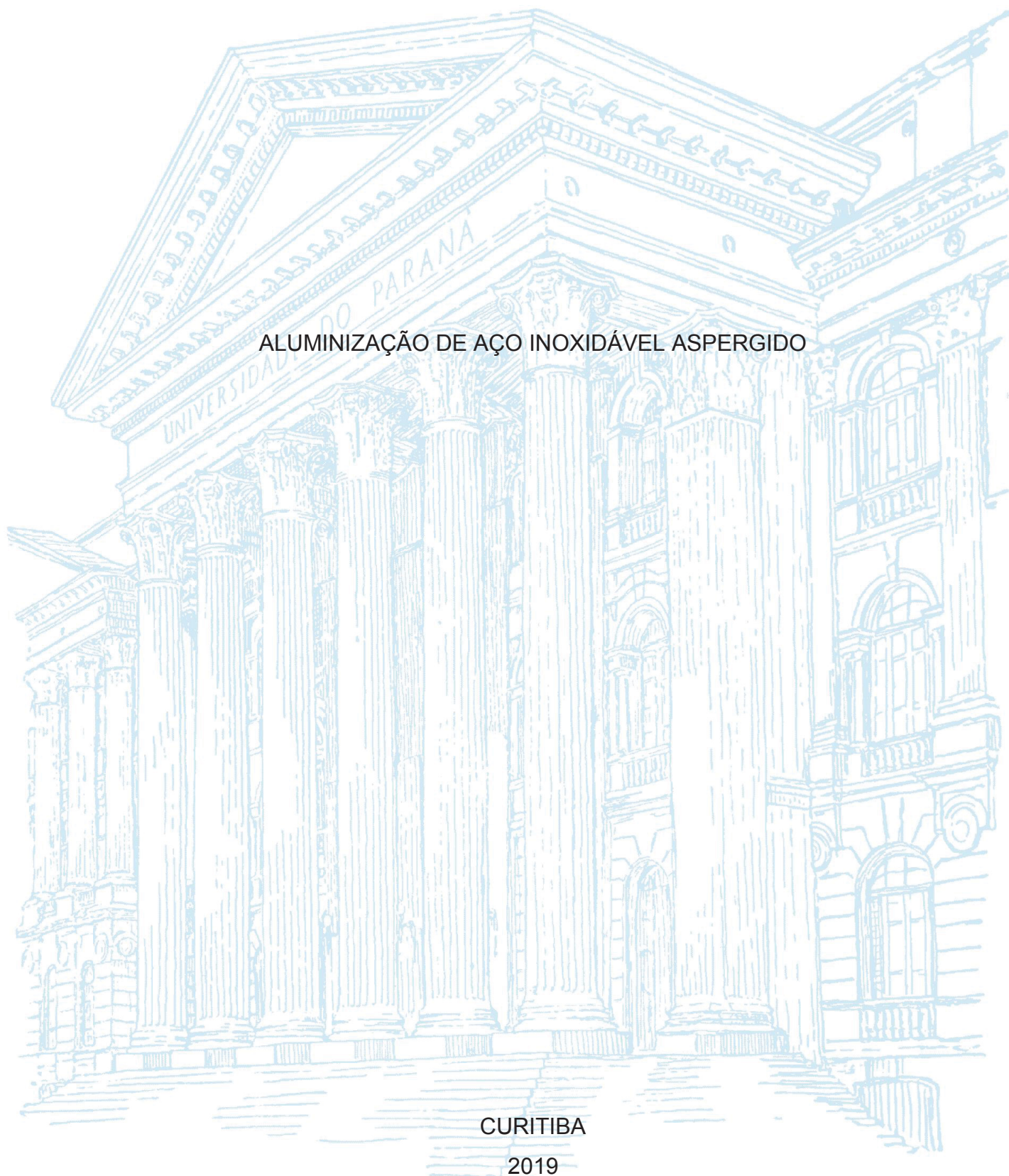


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

EDSON DANIEL BANAK VARELA

ALUMINIZAÇÃO DE AÇO INOXIDÁVEL ASPERGIDO



CURITIBA

2019

EDSON DANIEL BANAK VARELA

ALUMINIZAÇÃO DE AÇO INOXIDÁVEL ASPERGIDO

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Sofia C. M. d'Oliveira

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

V293a Varela, Edson Daniel Banak  
Aluminização de aço inoxidável aspergido [recurso eletrônico] / Edson Daniel Banak  
Varela. – Curitiba, 2019.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Mecânica, 2019.  
Orientadora: Ana Sofia Clímaco Monteiro de Oliveira.

1. Aspersão térmica. 2. Aços inoxidáveis. 3. Revestimentos. I. Universidade Federal do  
Paraná. II. Oliveira, Ana Sofia Clímaco Monteiro de. III. Título.

CDD: 624.1826

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA  
MECÂNICA - 40001016040P5

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA MECÂNICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **EDSON DANIEL BANAK VARELA** intitulada: **ALUMINIZAÇÃO DE AÇO INÓXIDÁVEL ASPERGIDO**, sob orientação da Profa. Dra. ANA SOFIA CLÍMACO MONTEIRO DE OLIVEIRA, que após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua **APROVAÇÃO** no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 27 de Setembro de 2019.

ANA SOFIA CLÍMACO MONTEIRO DE OLIVEIRA

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

SERGIO LUIZ HENKE

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

MARCIO MAFRA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

## **AGRADECIMENTOS**

Desejo agradecer a todos que de alguma forma fizeram parte do meu mestrado. Agradeço à Prof.<sup>a</sup> Ana Sofia pela paciência e empenho na orientação. Agradeço a todos os professores que contribuíram na minha formação. Agradeço minha família pelo apoio durante o tempo que levei para realizar o mestrado. Agradeço a todos meus amigos que me acompanharam durante esses anos. Por fim, agradeço à Universidade e às Instituições de fomento por permitirem a realização deste trabalho.

## RESUMO

Aluminização por *pack-cementation* é aplicada em aços inoxidáveis para aumentar sua resistência à oxidação ou à carburização em elevadas temperaturas. Aços inoxidáveis austeníticos que apresentam estruturas não uniformes podem afetar a formação e o desempenho dos revestimentos aluminizados. Nesse contexto, substratos com estruturas não uniformes foram depositados pelos processos de aspersão térmica a chama convencional (FS), a arco elétrico (WAS) e por chama de oxigênio de alta velocidade (HVOF). As superfícies aspergidas foram aluminizadas por *pack-cementation* a 850°C por 1, 2, 4 e 6h. Verificou-se que o mecanismo de difusão do Al se altera em função do tipo de heterogeneidade presente no substrato. A porosidade concentra Al em regiões internas, diminuindo a quantidade de Al na superfície responsável por formar o revestimento, levando a formar revestimentos aluminizados com menos espessos. As partículas de óxidos forneceram caminhos de difusão do Al por poros interconectados presente nessas fases, o que também diminuiu o Al disponível na superfície e, conseqüentemente, diminuiu a espessura do revestimento aluminizado. A taxa de crescimento do revestimento aluminizado foi afetada pelas heterogeneidades. Os substratos porosos forneceram uma grande interação do material do substrato com o Al, resultando em uma alta taxa de crescimento. Em contrapartida, substratos mais densos e substratos com óxidos exibiram menor taxa de crescimento comparada com substratos homogêneos.

Palavras-chave: Aluminização por *pack-cementation*. Aspersão térmica. Aços inoxidáveis.

## ABSTRACT

Pack-aluminizing is applied to stainless steels to increase its resistance to oxidation or carburization at high temperatures. Austenitic stainless steels with non-uniform structures can affect the formation and performance of aluminized coatings. In this research, substrates with non-uniform structures were deposited by thermal spraying processes of conventional flame (FS), electric arc (WAS) and high-speed oxygen flame (HVOF). The sprayed surfaces were aluminized by *pack-cementation* at 850 ° C for 1, 2, 4 and 6 hours. It was found that the diffusion mechanism of Al changes according to the type of heterogeneity present in the substrate. The porosity concentrates Al in internal regions, decreasing the amount of Al on the surface responsible for the formation of coatings, leading thinner aluminized coatings. The oxide particles provided diffusion paths for Al through interconnected pores within these phases, which also reduced the Al available on the surface and, consequently, decreased the thickness of the aluminized coating. The growth rate of the aluminized coating was affected by the heterogeneities. The porous substrates provided a great interaction of the substrate material with Al, resulting in a high growth rate. In contrast, denser substrates and substrates with oxides exhibited a lower growth rate compared to homogeneous substrates.

Keywords: Pack aluminizing. thermal spraying. stainless steels.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – FLUXO DE DIFUSÃO DAS PRINCIPAIS ESPÉCIES GASOSAS NA ALUMINIZAÇÃO .....	20
FIGURA 2 – REVESTIMENTO ALUMINIZADO EM AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO A 850°C E 25h .....	21
FIGURA 3 – MECANISMO DE FORMAÇÃO DA CAMADA ALUMINIZADA EM AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS. ....	22
FIGURA 4 – AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO ALUMINIZADO A 650°C POR 6h .....	24
FIGURA 5 – AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO ALUMINIZADO A 850°C POR 6h .....	24
FIGURA 6 – SEÇÃO TRANSVERSAL TÍPICA DE UM REVESTIMENTO ASPERGIDO .....	25
FIGURA 7 – TOCHA DE ASPERSÃO FS A PÓ .....	26
FIGURA 8 – TOCHA DE ASPERSÃO WAS .....	27
FIGURA 9 – TOCHA DE ASPERSÃO HVOF.....	28
FIGURA 10 – FLUXOGRAMA.....	29
FIGURA 11 – SECCIONAMENTO DAS AMOSTRAS.....	32
FIGURA 12 – MONTAGEM <i>PACK-CEMENTATION</i> .....	33
FIGURA 13 – IMAGEM BSE DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO AÇO INOXIDÁVEL AISI316 LAMINADO ALUMINIZADO A 850°C POR (a) 1h E (b) 6h..	36
FIGURA 14 – PERFIL EDS DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO AÇO INOXIDÁVEL AISI316 LAMINADO ALUMINIZADO A 850°C POR (a) 1h E (b) 6h..	36
FIGURA 15 – CAMADA DE INTERDIFUSÃO DO AISI316 ALUMINIZADO A 850°C POR 6h.....	38
FIGURA 16 – SUBSTRATO ASPERGIDO POR FS .....	39
FIGURA 17 – SUBSTRATO ASPERGIDO POR WAS.....	40
FIGURA 18 – SUBSTRATO ASPERGIDO POR HVOF .....	41
FIGURA 19 – ALUMINIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES POROSAS – TEMPO $t_0$ .....	42
FIGURA 20 – ALUMINIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES POROSAS – TEMPO $t_1$ .....	42
FIGURA 21 – ALUMINIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES POROSAS – TEMPO $t_2$ .....	43
FIGURA 22 – ALUMINIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES POROSAS – TEMPO $t_3$ .....	43

FIGURA 23 – REVESTIMENTO ASPERGIDO FS ALUMINIZADO A 850°C POR 1h (a) IMAGEM BSE (b) MAPA COMPOSICIONAL EDS DO Al .....	44
FIGURA 24 – REVESTIMENTO ASPERGIDO FS ALUMINIZADO POR A 850°C POR 1h.....	45
FIGURA 25 – PERFIL EDS DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO SUBSTRATO FS ALUMINIZADO A 850°C POR 1h.....	46
FIGURA 26 – SUBSTRATO ASPERGIDO FS ALUMINIZADO A 850°C POR 6h....	47
FIGURA 27 – SUBSTRATO ASPERGIDO WAS ALUMINIZADO A 850°C POR 1h	49
FIGURA 28 – SUBSTRATO ASPERGIDO WAS ALUMINIZADO A 850°C POR 1h	50
FIGURA 29 – SUBSTRATO WAS ALUMINIZADO A 850°C POR 6h .....	51
FIGURA 30 – SUBSTRATO ASPERGIDO WAS ALUMINIZADO A 850°C POR 6h	51
FIGURA 31 – EFEITO DO TEMPO NA ALUMINIZAÇÃO DO SUBSTRATO ASPERGIDO FS A 850°C POR 1, 2, 4 E 6h .....	53
FIGURA 32 – MÉTODO DE MEDIR A ESPESSURA DA CAMADA EXTERNA NO REVESTIMENTO ASPERGIDO .....	54
FIGURA 33 – EFEITO DO TEMPO DE ALUMINIZAÇÃO A 850°C POR 1, 2, 4 E 6h EM SUBSTRATOS HOMOGÊNEOS E HETEROGÊNEOS .....	55
FIGURA 34 – SUBSTRATO ASPERGIDO HVPF ALUMINIZADO A 850°C POR 6h .....	56
FIGURA 35 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS SUBSTRATOS ALUMINIZADOS.....	58

## LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 – ESPESSURA DA CAMADA EXTERNA NOS DIFERENTES SUBSTRATOS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ALUMINIZAÇÃO .....	57
---	----

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS AÇOS PARA ASPERSÃO TÉRMICA .....	30
TABELA 2 – PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO POR CHAMA CONVENCIONAL (FS).....	30
TABELA 3 – PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO POR ARCO ELÉTRICO (WAS) ...	31
TABELA 4 – PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO POR ARCO ELÉTRICO (WAS) ...	31
TABELA 5 – ESPESSURA DAS CAMADAS ALUMINIZADAS POR 1h E 6h NO AÇO AISI316 LAMINADO .....	37

## LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

- FS – Flame Spray
- HVOF – High Velocity Oxygen Fuel
- WAS – Wire Arc Spray

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
1.1	OBJETIVOS .....	15
1.1.1	Objetivo geral .....	15
1.1.2	Objetivos específicos.....	15
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>16</b>
2.1	AÇOS INOXIDÁVEIS.....	16
2.2	PACK-CEMENTATION.....	17
2.2.1	Aluminização em caixa .....	18
2.2.2	Aluminização de aços inoxidáveis austeníticos .....	21
2.3	ASPERSÃO TÉRMICA.....	25
2.3.1	Aspersão térmica por Chama Convencional a Pó (FS).....	26
2.3.2	Aspersão térmica por Arco Elétrico com Arame (WAS – Wire Arc Spray)....	27
2.3.3	Aspersão por Chama de Oxigênio de Alta Velocidade (HVOF – High Velocity Oxigen Fuel) .....	27
2.3.4	Influência dos parâmetros de aspersão na microestrutura dos revestimentos .....	28
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>29</b>
3.1	ASPERSÃO TÉRMICA.....	29
3.1.1	Chama convencional .....	30
3.1.2	Arco elétrico.....	31
3.1.3	HVOF.....	31
3.2	ALUMINIZAÇÃO POR PACK CEMENTATION .....	32
3.3	CARACTERIZAÇÃO.....	33
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>36</b>
4.1	ALUMINIZAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO .....	36
4.2	INFLUÊNCIA DAS HETEROGENEIDADES DO SUBSTRATO NOS MECANISMOS DE DIFUSÃO .....	39
4.2.1	Substratos aspergidos .....	39
4.2.2	Efeito da porosidade do substrato no mecanismo de aluminização .....	41
4.2.3	Efeito dos óxidos do substrato no mecanismo de aluminização.....	48

4.3	IMPACTO DAS HETEROGENEIDADES DO SUBSTRATO NO CRESCIMENTO DA CAMADA ALUMINIZADA.....	52
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>59</b>
5.1	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	60
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>61</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A aluminização é aplicada em aços inoxidáveis quando a resistência à oxidação ou à carburização for uma questão importante que possa comprometer o desempenho de peças e equipamentos. Aços inoxidáveis são amplamente utilizados em ambientes de elevadas temperaturas, tais como os encontrados nas industriais químicas e de energia, por possuírem resistência à oxidação/corrosão e resistência mecânica adequadas para estes ambientes (COLOMBIER; HOCHMANN, 1968; HORITA et al., 2004; RUFNER et al., 2008; OLEKSAK et al., 2019; SURESH KUMAR et al., 2019). No entanto, ambientes mais severos, como fornos de incineração, podem acelerar a taxa de degradação do material, se fazendo necessário um aumento na sua resistência à corrosão. A aluminização de aços pode ser realizada através de diferentes métodos, como *pack-cementation* (SIVAKUMAR; RAO, 1982; AKUEZUE; WHITTLE, 1983; BANGARU; KRUTENAT, 1984; FORCEY et al., 1989; STEIN-FECHNER et al., 1997; TSAI; HUANG, 2000; HU et al., 2006; RAVI et al., 2014; MAJUMDAR et al., 2017), imersão a quente (BARBIER et al., 1997), aspersão térmica (AGÜERO et al., 2001) e deposição a vapor (PÉREZ et al., 2001; CHRISTOGLOU et al., 2002).

O processo de *pack-cementation* oferece alta aderência do revestimento aluminizado ao substrato e pode ser aplicado em componentes com diferentes formas e tamanhos (RAVI et al., 2014). Nesse processo, o alumínio é depositado na superfície do metal, onde reage e difunde, formando camadas de aluminetos (BANGARU; KRUTENAT, 1984). Essas camadas atuam como um reservatório de alumínio para a formação de um filme protetor de óxido de alumínio. Majumdar et al. (2017), através da aluminização por *pack-cementation* em temperaturas acima de 700°C, identificou a formação de várias camadas de aluminetos de ferro, consistindo em Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>/FeAl/ $\alpha$ -Fe(Al), formadas da superfície externa para o substrato, respectivamente. O autor também observou que a oxidação controlada do revestimento aluminizado pode sustentar a formação de um filme protetor de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a fase alotrópica mais estável dos óxidos à base de alumínio.

Muitos estudos abordaram as características da superfície aluminizada. Entretanto, por se tratar de um processo difusivo, a microestrutura dos substratos pode interferir nos mecanismos de formação do revestimento e, com isso, novos dados são necessários para melhor entender o uso do material protegido. Nesse

contexto, a aluminização pode ser aplicada em substratos processados por aspersão térmica para simular heterogeneidades que possam interferir nos mecanismos de difusão do Al.

Bellucci et al. (2014) avaliaram a resistência à oxidação de superfícies FeCr aspergidas por HVOF (*high velocity oxygen fuel*) e aluminizadas por *pack-cementation*. O aumento da resistência à oxidação foi atribuído à formação de uma barreira protetora de aluminetos, responsável pela formação de um filme de  $Al_2O_3$ . Mohammadi et al. (2016) investigaram a resistência à oxidação cíclica de substratos CoNiCrAlYSi aspergidos por HVOF e aluminizados por *pack-cementation*. O revestimento apresentou melhor resistência à oxidação cíclica devido à reserva de Al na superfície aspergida que poderia sustentar o crescimento e a recuperação do filme de  $Al_2O_3$ .

Apesar da literatura indicar a melhora no desempenho dos revestimentos aluminizados e aspergidos, é importante se investigar como as heterogeneidades dos substratos interferem nos mecanismos de formação da camada aluminizada. Este trabalho contribuiu para essa discussão, uma vez que investigou como superfícies processadas por aspersão térmica afetam na formação de revestimentos aluminizados por *pack-cementation*. Em particular, substratos de aços inoxidáveis austeníticos AISI309 e AISI316 foram aspergidos pelos processos a chama convencional (FS), arco elétrico (WAS) e chama de oxigênio de alta velocidade (HVOF) e aluminizadas por *pack-cementation*. O estudo analisou como heterogeneidades nas formas de poros e óxidos presentes nos substratos aspergidos comportaram a difusão do Al e afetaram o mecanismo de formação das camadas aluminizadas.

Os resultados indicaram que a porosidade permitiu rápida difusão através dos poros, fazendo com que o Al atingisse regiões mais internas do substrato. Os poros também concentraram Al fornecendo um reservatório para posterior difusão no substrato aspergido. Em contraste, os óxidos que contornam as lamelas aspergidas apresentaram poros interconectados que funcionaram como caminhos de difusão rápida do Al para o interior do substrato. Entretanto, os óxidos funcionaram como uma barreira à difusão do Al para dentro das lamelas. As heterogeneidades dos substratos aspergidos permitiram a formação de caminhos de difusão para o interior do substrato, reduzindo a espessura das camadas aluminizadas formadas em comparação a substratos homogêneos.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Avaliar a influência que as heterogeneidades do substrato, impostas por processos de aspersão térmica, possuem na formação de revestimentos aluminizados por *pack-cementation*.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Identificar os mecanismos da aluminização em substratos com diferentes quantidades de poros e óxidos.
- Avaliar como as heterogeneidades afetam a taxa de crescimento do revestimento aluminizado.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

Aços inoxidáveis são ligas a base de ferro que contém como principal elemento de liga o cromo, que permite a formação de uma fina camada passiva de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) na superfície. Essa camada ocorre naturalmente em ambientes oxidantes e atua como uma barreira que impede o avanço do processo corrosivo.

Os aços inoxidáveis são classificados de acordo com sua microestrutura. Podem ser ferríticos, austeníticos, martensíticos, duplex e endurecíveis por precipitação. Além do cromo, outros elementos de liga são adicionados para estabelecer as diferentes microestruturas e conferir ao aço determinadas propriedades. Esses elementos podem ser divididos em elementos alfa-gêneos, que estabilizam a fase ferrita CCC, ou gama-gêneos, que estabilizam a austenita CFC. Os principais elementos ferritizantes utilizados são o Cr, Al, Mo, Ti e Nb. Já os principais elementos austenitizantes são o Ni, C, N, Mn e Co (STOTT et al., 1995).

Os aços inoxidáveis austeníticos, material utilizado neste trabalho, são ligas essencialmente Fe-Cr-Ni. O níquel é responsável por conferir a estrutura austenítica até a temperatura ambiente. Esses aços possuem uma boa combinação de resistência à fluência e resistência à oxidação, porém, a exposição prolongada a altas temperaturas pode levar à fragilização pela precipitação de carbonetos e da fase sigma ( $\sigma$ ), o que também diminui sua resistência à corrosão devido à retirada do cromo de solução sólida. Os aços do tipo AISI 316 contém molibdênio e são capazes de manter sua resistência mecânica em temperaturas de até cerca de  $815^\circ\text{C}$ . Entretanto para temperaturas acima de  $900^\circ\text{C}$ , em ar, esse aço sofre rápida oxidação (TRUMAN, 1992).

Os aços da classe 309, possuem alto teor de cromo, entre 23 a 25 wt.%. Entre os aços inoxidáveis austeníticos, são os que oferecem melhor resistência mecânica em temperaturas de até  $870^\circ\text{C}$  (TRUMAN, 1992).

## 2.2 PACK-CEMENTATION

*Pack-cementation* é um processo de engenharia de superfícies usualmente aplicado em superligas de níquel (KOURTIDOU et al., 2019), em aços, incluindo aços carbono e inoxidáveis (RAVI et al., 2014) e em materiais refratários, tais como o nióbio (SHAO; ZHOU, 2018), para proteger os componentes contra diferentes formas de corrosão em elevadas temperaturas. Esse processo envolve a aplicação de uma camada superficial rica de um elemento protetor, geralmente Al, Cr ou Si, através de significativa interdifusão com o substrato, ou seja, o revestimento é formado em consequência da difusão do elemento protetor para dentro do substrato (*inward diffusion*) e/ou da difusão de elementos do substrato para fora. (*outward diffusion*). Essa interdifusão resulta em mudanças químicas e microestruturais na superfície formando camadas de fases distintas as que existiam no substrato.

Os revestimentos por difusão são efetivos contra a oxidação devido à formação de um filme de óxido protetor na superfície, podendo ser  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  em função da espécie difundida. A eficiência dos revestimentos em proteger o substrato está na formação da camada difundida para que esta garanta uma reserva do elemento e mantenha o filme de óxido protetor. Além da resistência às condições ambientais, os revestimentos de difusão são versáteis por poderem ser aplicados em várias geometrias, por exemplo, superfícies planas, curvas e tubulares e regiões de difícil acesso, tais como as superfícies internas de tubos de trocadores de calor.

Para o processo de *pack-cementation* é necessário preparar uma mistura de pós (pack-mistura), que consiste (BENNETT. K. L.; BAYER, 1994):

- a) no elemento a ser difundido para formar o revestimento: Al, Cr ou Si
- b) um ativador: usualmente um sal de haleto, tal como  $\text{NH}_4\text{X}$  ou  $\text{NaX}$  (X = F, Cl, Br ou I);
- c) um material de enchimento inerte: óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

O substrato a ser revestido é colocado em um recipiente selado juntamente com a pack-mistura. O substrato pode ser imerso dentro da pack-mistura (procedimento *in-the-pack*) ou suspenso acima da pack-mistura (procedimento *above-the-pack*). A montagem é aquecida em forno, usualmente em vácuo ou em ambiente com atmosfera controlada, onde uma série de eventos ocorrem internamente à pack resultando na formação do revestimento. Esses eventos incluem:

- a) Reações químicas na *pack*-mistura entre o elemento principal e o ativador formando vapores de haletos;
- b) Difusão dos vapores através da *pack* em pó até a superfície do substrato;
- c) Reação dos vapores com o substrato levando à deposição do elemento do revestimento na superfície;
- d) Difusão no estado sólido do elemento do revestimento para dentro do substrato.

O material de enchimento inerte permite que os constituintes ativos da *pack*-mistura (o elemento principal e o ativador) sejam bem distribuídos, permitindo que os vapores de haleto alcancem de maneira uniforme a superfície do substrato (LEVINE; CAVES, 1974).

### 2.2.1 Aluminização em caixa

Quando o elemento depositado pela *pack* cementation é o alumínio, o processo passa a ser chamado aluminização em caixa (*pack-aluminizing*). Neste trabalho o termo aluminização será designado para se referir ao processo de aluminização em caixa. Pesquisas nessa área se dedicam ao estudo da influência da composição da *pack*-mistura, da temperatura e do tempo de processamento e da composição do substrato na microestrutura do revestimento formado e em sua resistência a condições adversas. Uma revisão dos principais trabalhos será exposta neste capítulo.

O clássico trabalho de Goward e Boone (1971) investigou a aluminização em superligas a base de Ni. Apesar desse trabalho não ser com substratos de aços inoxidáveis, foco desta dissertação, foi um importante estudo que sistematizou os mecanismos de formação de camadas aluminizadas nesse material. Foi identificado que as fases produzidas no revestimento correspondem às encontradas no diagrama de fases binário Ni-Al. Essa afirmação é razoável, já que as taxas de aquecimento e resfriamento na *pack* dentro dos fornos são lentas o suficiente para considerarmos que o processo ocorre em quase-equilíbrio.

Os autores classificaram os revestimentos em dois tipos, ditos de alta atividade e de baixa atividade da *pack*. O primeiro tipo, referente ao revestimento de alta atividade de alumínio foi realizado com o uso de pó de alumínio puro. A alta

atividade permitiu que o revestimento se formasse pela difusão *inward* do alumínio, originando uma camada da fase rica em alumínio  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> e uma camada mais interna da fase  $\beta$ -NiAl. Devido à baixa solubilidade de elementos do substrato, formou precipitados dispersos ao longo de todo o revestimento, o que evidencia a difusão *inward* do alumínio. Posterior tratamento térmico neste revestimento formou três zonas da fase  $\beta$ -NiAl, o que ocorre primeiramente devido a difusão *inward* do alumínio e posteriormente devido à difusão *outward* do níquel do substrato.

O segundo tipo de revestimento, com baixa atividade de alumínio na pack, foi realizado através de uma pack-mistura com Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>. Esse revestimento se formou pela difusão *outward* de Ni que reagiu com o Al acima da superfície, originando duas camadas: uma mais externa de  $\beta$ -NiAl como única fase e uma mais interna de  $\beta$ -NiAl com precipitados de segunda fase. A presença dos precipitados apenas na camada mais interna evidenciou que a camada externa é formada através da difusão *outward* do Ni, que reage com o Al acima da superfície. Esse trabalho concluiu que o tipo do revestimento pode ser, em princípio, previsto em função da atividade do Al na pack-mistura.

Levine e Caves (1974) estudaram os efeitos da composição da *pack*-mistura, do ativador utilizado, da temperatura e do tempo de processamento na microestrutura do revestimento aluminizado na superliga de níquel IN-100. Os autores propuseram um modelo da cinética de aluminização supondo equilíbrio termodinâmico entre os vapores da *pack*-mistura e a superfície do substrato, no qual a difusão gasosa dos vapores ocorre através de uma zona empobrecida de Al adjacente à superfície do substrato. Sivakumar e Seigle (1976) e Gupta e Seigle (1980) também evidenciaram a formação desta zona empobrecida de Al.

Os ativadores podem ou não formar fase condensada na pack. Para ativadores que não condensam, por exemplo o NH<sub>4</sub>Cl, as zonas de difusão são mostradas na FIGURA 1.

Nas temperaturas de processamento, o ativador se decompõe na pack-mistura, segundo a equação (1).

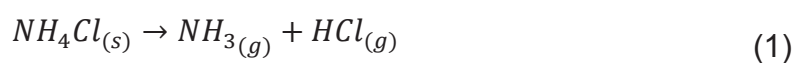
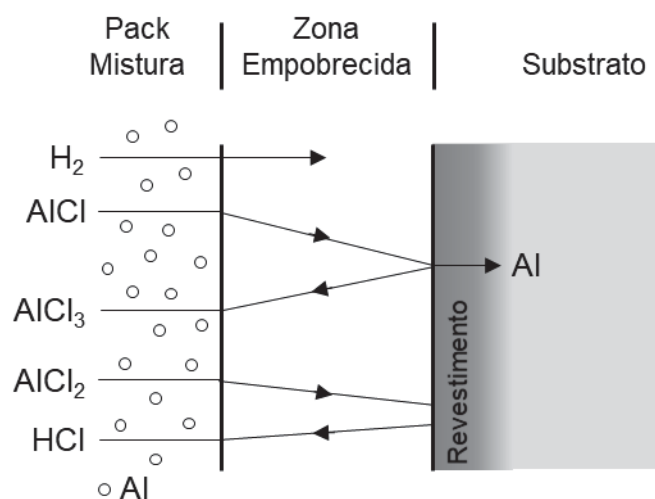
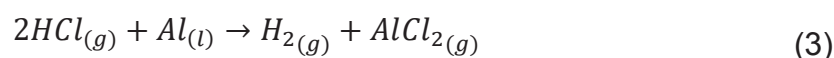
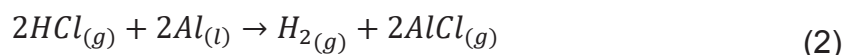


FIGURA 1 – FLUXO DE DIFUSÃO DAS PRINCIPAIS ESPÉCIES GASOSAS NA ALUMINIZAÇÃO

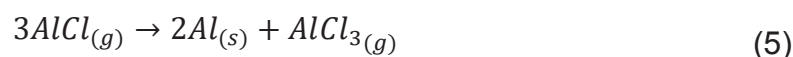


FONTE: Adaptado de (LEVINE; CAVES, 1974)

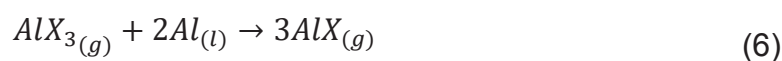
Os produtos da decomposição do ativador reagem com o Al, formando haletos de vapores de alumínio voláteis, de acordo com as equações (2), (3) e (4).



A difusão dos vapores haletos de alumínio ocorre através da zona empobrecida de Al, que se forma devido aos gradientes de pressão parcial que existem entre os vapores de haletos e a superfície do revestimento. O alumínio é transportado principalmente pela difusão do  $AlCl_{(g)}$ , que se decompõe e se deposita na superfície do substrato segundo a equação (5).



O alumínio sólido interdifunde com o substrato formando o revestimento, enquanto o  $AlCl_{3(g)}$  difunde de volta para a pack-mistura realimentando as reações, de acordo com a equação (6)

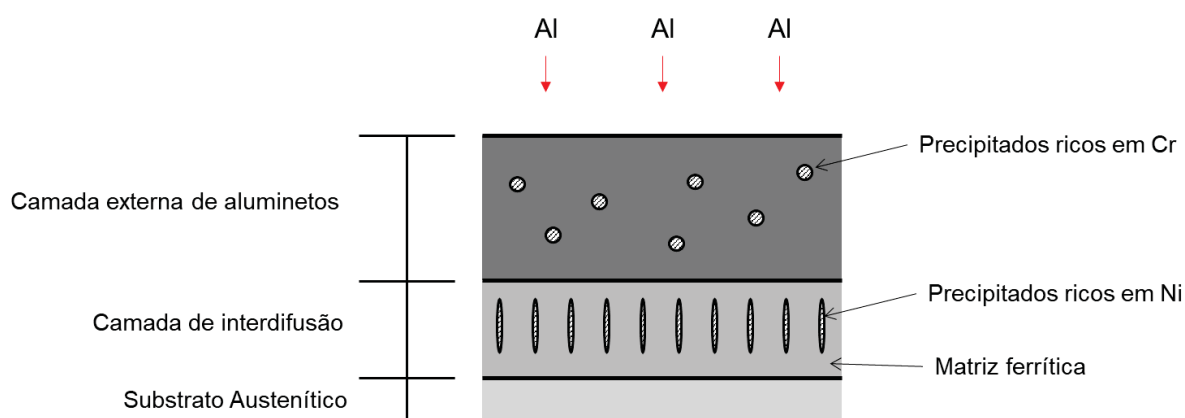


Sivakumar e Rao (1982) investigaram a cinética da aluminização em aços carbono através do efeito da temperatura e da atividade do Al na *pack*-mistura. Os autores identificaram que as fases formadas na camada aluminizada também corresponderam às do diagrama de fase binário Fe-Al, assim como identificado por Goward e Boone (1971) em seu trabalho com ligas de Ni. A atividade do Al na *pack*-mistura determinou a fase formada na camada aluminizada. A *pack*-mistura com alta atividade do Al (obtida utilizando Al puro) formou a fase rica em alumínio  $Fe_2Al_5$ , enquanto a *pack*-mistura de baixa atividade do Al (obtida através de uma mistura de pós de Fe e Al) formou a fase FeAl.

### 2.2.2 Aluminização de aços inoxidáveis austeníticos

A aluminização por *pack-cementation* de aços inoxidáveis austeníticos foi investigada por Bangaru e Krutenat (1984), através da aluminização a  $850^{\circ}C$  pelo tempo de 25h. O estudo mostrou que o mecanismo de formação e a morfologia do revestimento aluminizado é fortemente sensível à composição do aço. No entanto, em geral, o revestimento aluminizado nessas condições possui duas camadas, conforme FIGURA 2.

FIGURA 2 – REVESTIMENTO ALUMINIZADO EM AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO A  $850^{\circ}C$  E 25h



FONTE: O autor (2019), baseado em (BANGARU; KRUTENAT, 1984)

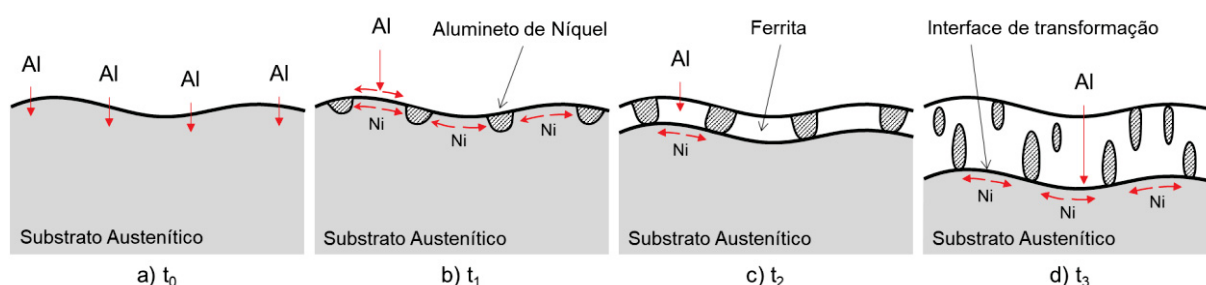
A camada externa é composta por uma matriz intermetálica de aluminetos de ferro e precipitados ricos em cromo. A camada de interdifusão, formada através da interdifusão de elementos da camada externa com o substrato, possui uma matriz ferrítica CCC e precipitados ricos em níquel. Através da aluminização dos aços

AISI316 e AISI310, os autores formularam um modelo para o mecanismo de crescimento da camada de interdifusão.

Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam um caso distinto de formação da camada aluminizada em relação aos aços ferríticos e martensíticos. Sua composição Fe-Cr-Ni é balanceada de modo a lhes conferir estabilidade da austenita na temperatura ambiente. O níquel é um importante elemento estabilizador da austenita, porém também tem uma grande afinidade com o alumínio para formar aluminetos de níquel. Dessa forma, à medida que o alumínio difunde no substrato, pode combinar-se com o níquel e precipitar localmente aluminetos de níquel, esgotando, assim, o substrato de um importante elemento austenitizante. Isso induz localmente a transformação da matriz austenítica para a ferrita.

O mecanismo de formação da camada de interdifusão é esquematizado na FIGURA 3 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**. Nos estágios iniciais (a), o Al depositado na superfície do substrato inicia a difusão na matriz austenítica. Com o avanço da difusão ocorre nucleação localizada de aluminetos de níquel na superfície inicial (b). Conforme o processo continua, a matriz austenítica próxima da superfície se torna instável e se transforma em ferrita (c). A taxa de difusão do alumínio na estrutura mais aberta da ferrita CCC é significativamente maior do que na estrutura compacta CFC da austenita. Desse modo, uma vez que a ferrita se forma, ela atua como um caminho de rápida difusão do Al, permitindo rápida entrega do Al na interface de transformação.

FIGURA 3 – MECANISMO DE FORMAÇÃO DA CAMADA ALUMINIZADA EM AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS.



FONTE: O autor (2019), baseado em (BANGARU; KRUTENAT, 1984)

A difusão de ambos os elementos, o Al e o Ni, ocorre por caminhos preferenciais de difusão. O Al pela matriz ferrítica e o Ni pela interface de

transformação. A transformação da austenita para ferrita ocorre através do movimento dessa interface (d), levando ao desenvolvimento da região de interdifusão.

A camada externa é composta pelo intermetálico  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . Perfis de composição mostram que a composição do Al é aproximadamente constante ao longo da camada externa, mas decresce continuamente na camada de interdifusão até próximo de zero na interface revestimento/substrato. Este comportamento evidencia que o revestimento é formado por um mecanismo de reação difusiva, o que significa que o Al ao difundir reage com o substrato, levando a formação de compostos com estequiometria bem definida e diferentes daqueles que existiam anteriormente.

A aluminização de aços inoxidáveis ferríticos, que são ligas essencialmente Fe-Cr, foi estudada por Xiang e Datta (2006). Diferentemente dos aços austeníticos, forma-se uma única camada composta do intermetálico  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , sem a formação da camada de interdifusão.

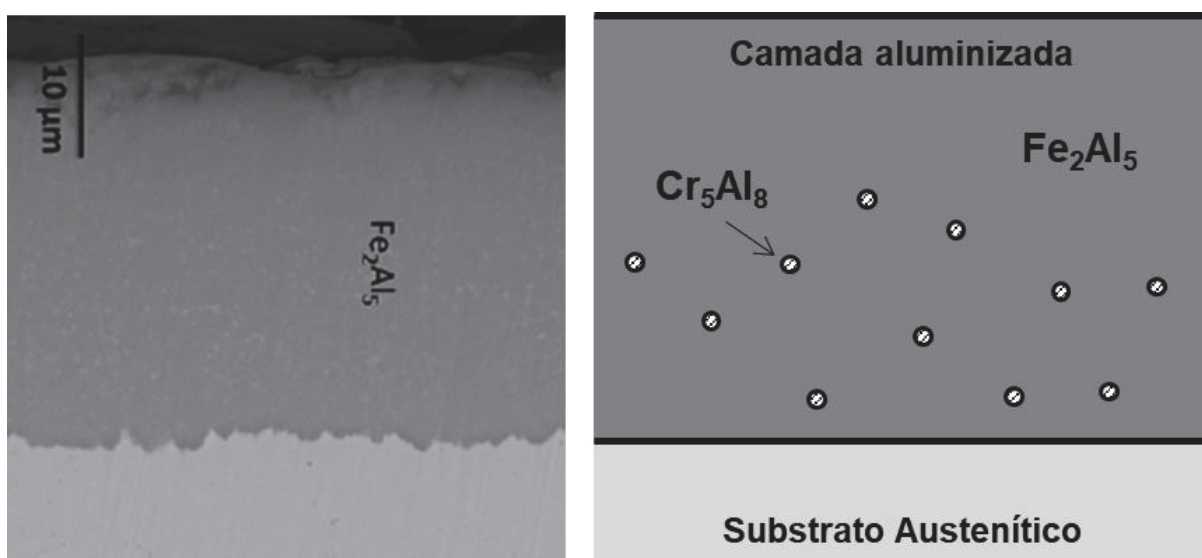
O composto  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  possui estrutura ortorrômbica e faixa de homogeneidade entre 70-73 at.% Al. Através de experimentos de par de difusão entre o Fe e o Al sólido, Naoi e Kajihara (2007) verificaram que esse intermetálico é a fase de crescimento mais rápida entre os outros intermetálicos ricos em Al do diagrama Fe-Al.

Outro fator a se considerar na aluminização de aços inoxidáveis austeníticos, é que a solubilidade do Al na austenita CFC é baixa, enquanto a solubilidade do alumínio na ferrita CCC é maior. Desse modo, a aluminização do substrato austenítico depende da formação da ferrita localmente na superfície. Considerando isso, substratos com maior teor de Ni, elemento fortemente austenizante, retarda o processo de ferritização induzido pela difusão do Al.

O efeito da estabilidade da austenita foi verificada por Lopez et al. (2015), através da aluminização dos aços inoxidáveis austeníticos AISI304, AISI303, AISI316, AISI309 e AISI310, mostrados em ordem de aumento da estabilidade da austenita. A estabilidade da austenita é a razão entre o níquel e o cromo equivalentes na matriz (KORINKO; MALENE, 2001). Todos os substratos apresentaram morfologia similar da camada aluminizada, sendo uma camada externa de alumineto intermetálico e uma camada interna de interdifusão com matriz ferrítica e precipitados. À medida que a estabilidade da austenita aumenta, a espessura da camada de interdifusão diminui de forma exponencial. Isso é atribuído à maior resistência à difusão do alumínio nas ligas de alta estabilidade da austenita e à difusão mais fácil nas ligas com baixa estabilidade da austenita.

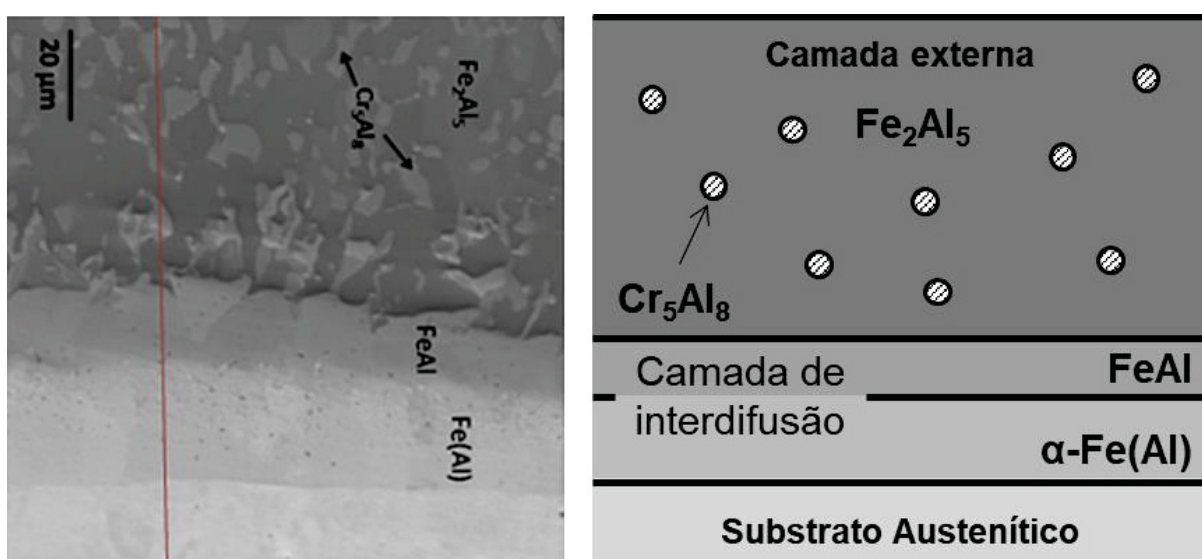
A cinética da aluminização no aço inoxidável austenítico AISI316 foi investigada para tempos menores de processamento, intervalo de 1 a 6h, por Majumdar et al. (2017). A aluminização realizada em temperatura menores de 650°C, que corresponde a temperaturas abaixo da temperatura de fusão do alumínio (660,4°C), produziu uma camada contínua de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  (FIGURA 4). Todavia, para temperaturas de aluminização acima de 700°C, formou-se múltiplas camadas de aluminetos de ferro (FIGURA 5).

FIGURA 4 – AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO ALUMINIZADO A 650°C POR 6h



FONTE: O autor (2019), adaptado de (MAJUMDAR et al., 2017)

FIGURA 5 – AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO ALUMINIZADO A 850°C POR 6h



FONTE: O autor (2019), adaptado de (MAJUMDAR et al., 2017)

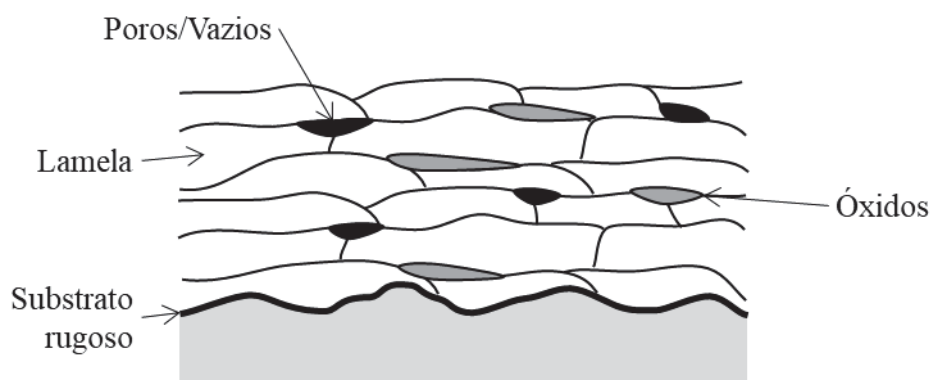
A camada externa foi identificada como sendo  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  com precipitados de  $\text{Cr}_5\text{Al}_8$  distribuídos ao longo de toda a camada. A precipitação ocorre em razão da baixa solubilidade do Cr no  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  (PAVLYUCHKOV et al., 2014). A região de interdifusão se apresentou com duas camadas, uma intermediária do intermetálico FeAl e uma mais interna de matriz ferrítica.

### 2.3 ASPERSÃO TÉRMICA

Aspersão térmica é um importante processo industrial utilizado para revestir componentes metálicos. De acordo com Dorfman (2002), os revestimentos aspergidos propiciam proteção à corrosão e resistência ao desgaste, além de serem utilizados para reparar peças desgastadas em serviço e restaurar suas dimensões.

Segundo Lima e Trevisan (2007), o processo de aspersão utiliza uma pistola que gera calor através de gases em combustão ou de um arco elétrico, para aquecer o material do revestimento até um estado fundido ou semifundido. As altas velocidades dos gases aceleram o material como partículas finamente dispersas e às impelem contra o substrato. As partículas colidem contra a superfície, se achatam, resfriam a uma velocidade extremamente alta, solidificam e aderem, partícula por partícula, às irregularidades da superfície e umas às outras. O resultado é um revestimento formado por sucessivas camadas, constituídas de pequenas partículas achatadas em direção paralela à superfície do substrato, resultando em uma macroestrutura lamelar. A estrutura típica da seção transversal de um revestimento aspergido é ilustrada na FIGURA 6.

FIGURA 6 – SEÇÃO TRANSVERSAL TÍPICA DE UM REVESTIMENTO ASPERGIDO



FONTE: O autor (2019), adaptado de Lima e Trevisan (2007)

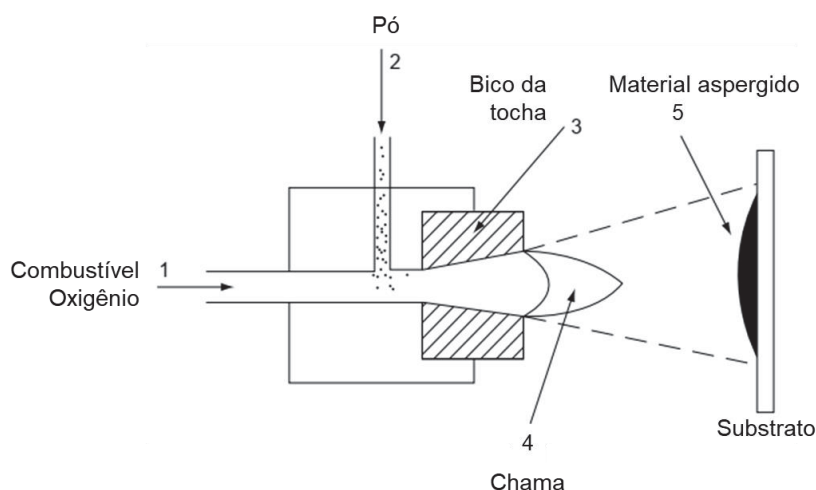
A estrutura lamelar resultante dos revestimentos aspergidos pode conter variada quantidade de óxidos, poros e vazios em função da técnica de aspersão empregada, do material aspergido e das características da superfície (PAWLOWSKI, 2008).

Várias técnicas de revestimento por aspersão térmica estão disponíveis no mercado. Estas técnicas são classificadas de acordo com a fonte de calor utilizada para fundir o material do revestimento. A seguir serão revisados os processos que foram utilizados neste trabalho.

### 2.3.1 Aspersão térmica por Chama Convencional a Pó (FS)

Na aspersão por chama convencional (FS – Flame Spraying), o calor necessário para fundir o material do revestimento é gerado através da combustão de um gás combustível, que pode ser acetileno, propano ou hidrogênio, em oxigênio. Quando o gás utilizado é o acetileno o processo é chamado de aspersão por chama oxiacetilênica. O material de aporte a ser depositado pode estar na forma de pó ou arame. Uma tocha típica de aspersão FS a pó é representada na FIGURA 7.

FIGURA 7 – TOCHA DE ASPERSÃO FS A PÓ



FONTE: Adaptado de Pawlowski (2008)

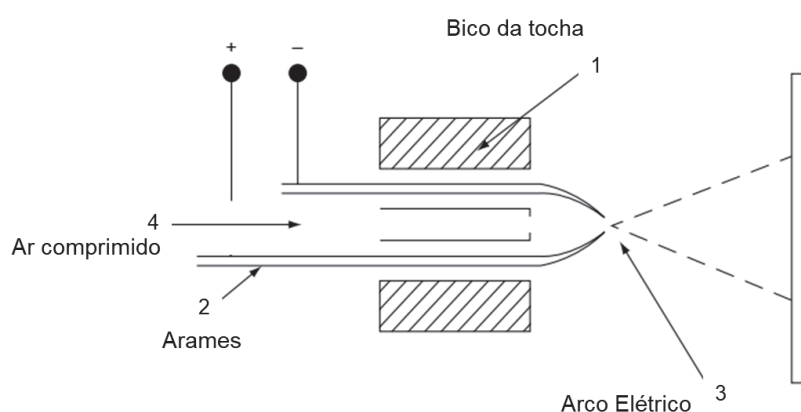
O gás combustível e o oxigênio (1) entram de forma axial, enquanto um jato de gás comprimido, normalmente inerte (nitrogênio ou argônio) pulveriza o pó através da pistola em direção à chama. O pó (2) pode ser inserido por gravidade ou por um alimentador remoto na tocha (3). As partículas aceleradas se fundem na chama (4) e são arrastadas pelo fluxo de gás direção ao substrato (5).

No processo FS, as velocidades das partículas são relativamente baixas, entre 80 e 100 m/s. A chama chega a temperaturas em torno de 3.000°C. A razão entre o oxigênio e o combustível pode variar, resultando em uma chama com atmosfera mais oxidante ou mais carburante.

### 2.3.2 Aspersão térmica por Arco Elétrico com Arame (WAS – Wire Arc Spray)

Na tocha do processo a arco elétrico (1), dois arames eletricamente condutivos (2), isolados um do outro, avançam automaticamente para se encontrarem com um ângulo pré-determinado (3). Uma diferença de potencial aplicada entre os arames inicia um arco elétrico (3) que funde as pontas dos arames. Um fluxo de ar comprimido (4) é dirigido através da zona do arco, atomizando o metal fundido e projetando as partículas sobre o substrato (4).

FIGURA 8 – TOCHA DE ASPERSÃO WAS



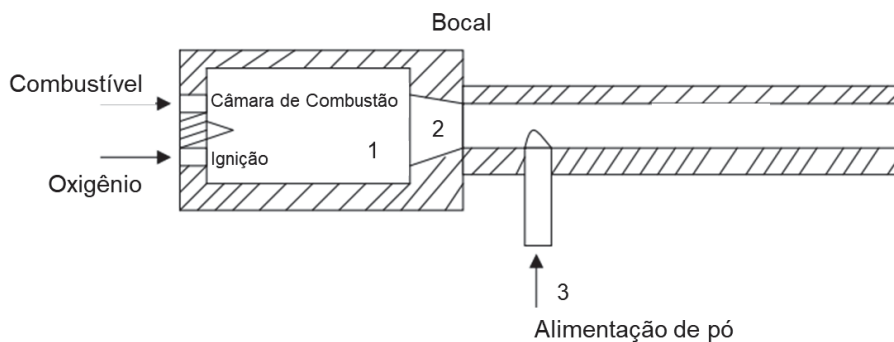
FONTE: Adaptado de Pawlowski (2008)

### 2.3.3 Aspersão por Chama de Oxigênio de Alta Velocidade (HVOF – High Velocity Oxygen Fuel)

No processo de aspersão de chama de alta velocidade, mais conhecido por HVOF (high velocity oxygen fuel), o calor é gerado pela queima de um gás combustível, que pode ser gasoso ou líquido, com oxigênio a alta pressão. O combustível é misturado com o oxigênio em uma câmara de combustão (1). A queima inicia através de ignição e os produtos da combustão se expandem através de um bocal (2), onde as velocidades dos gases se tornam supersônicas, formando um jato de exaustão de alta velocidade. O pó é introduzido axial ou radialmente no jato (3). A câmara de combustão e o bocal são resfriados continuamente com água. Os combustíveis

usualmente utilizados são propano, propileno, metil-acetileno-propadieno, hidrogênio e querosene.

FIGURA 9 – TOCHA DE ASPERSÃO HVOF



FONTE: Adaptado de Pawlowski (2008)

#### 2.3.4 Influência dos parâmetros de aspersão na microestrutura dos revestimentos

O revestimento aspergido é formado pelo impacto, deformação e rápida solidificação de cada partícula fundida, de modo que a estrutura do revestimento consiste em uma série de lamelas sobrepostas. Partículas fundidas com maior energia cinética, isto é, com maiores velocidades, se deformam mais facilmente com o impacto, aumentando assim a densidade do revestimento e reduzindo a porosidade (SAMPATH et al., 2004).

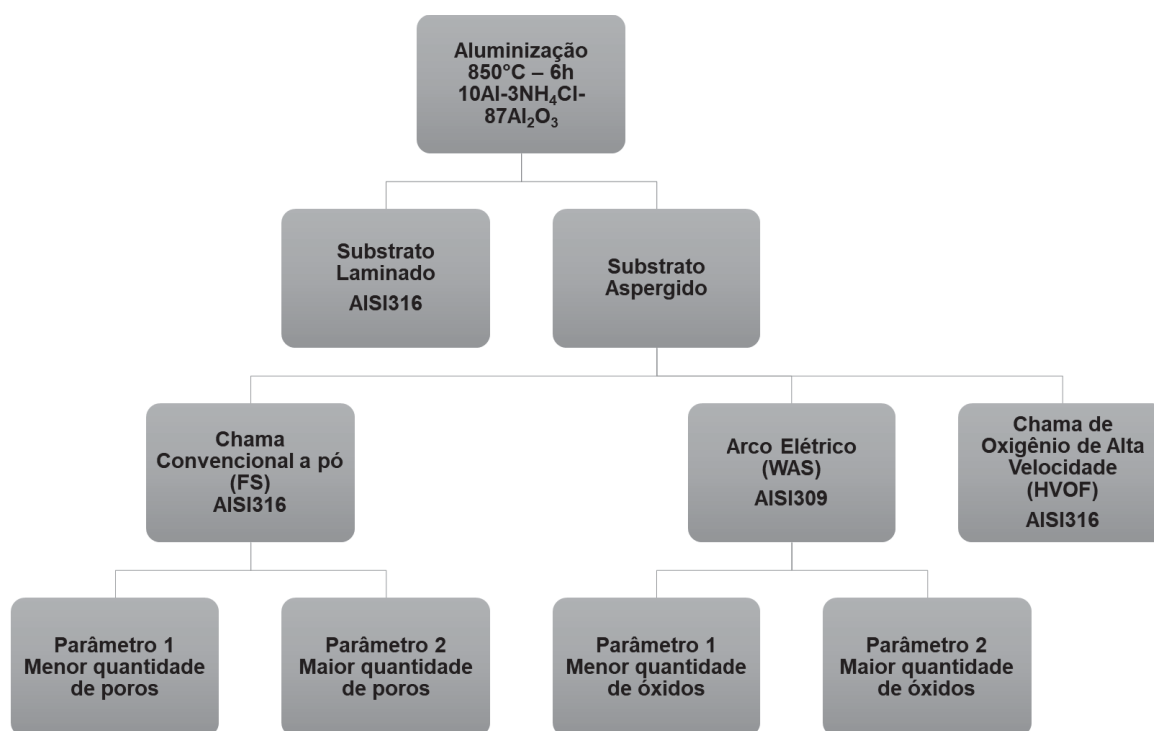
Devido a esse fator, a aspersão FS, que possuem menores velocidades, resulta em revestimentos com maiores porosidades. A distância entre a tocha de aspersão e o substrato é um parâmetro que pode influenciar a velocidade com que as partículas atingem o substrato. Maiores distâncias provocam maiores desacelerações das partículas entre o bico da tocha e a superfície do substrato, levando a um aumento da porosidade (ARBOLEDA et al., 2018).

Os revestimentos de aspersão WAS, são formados através da atomização do material de aporte por ar comprimido. Isso causa significativa oxidação das partículas durante sua projeção até o substrato. O aumento da pressão do ar de pulverização leva a velocidades da corrente de gás mais altas, que por sua vez quebram as partículas fundidas em gotículas menores. As partículas menores possuem área superficial específica maiores, fazendo com que reajam mais facilmente com o oxigênio, resultando em revestimento com maiores teores de óxidos (GEDZEVICIUS; VALIULIS, 2006).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O processamento dos revestimentos envolveu duas etapas: a aplicação dos substratos de aspersão térmica e posterior aluminização desses materiais por *pack-cementation*. A FIGURA 10 apresenta o fluxograma dos procedimentos experimentais realizados.

FIGURA 10 – FLUXOGRAMA



FONTE: o autor (2019)

#### 3.1 ASPERSÃO TÉRMICA

Os revestimentos de aspersão térmica foram obtidos através de três processos:

- a) Chama convencional a pó (FS – flame spray);
- b) Arco elétrico com arame (WAS – wire arc spray);
- c) Chama de oxigênio de alta velocidade a pó (HVOF – high velocity oxygen fuel).

Os revestimentos aspergidos FS e WAS foram depositados no Laboratório de Aspersão Térmica e Soldagens Especiais do departamento de Engenharia Mecânica da UFPR. Ao passo que o revestimento aspergido por HVOF foi realizado no Centro

de Pesquisa de Aspersão Térmica da Universidade de Stony Brook, EUA. Em função do processo de aspersão, foram depositadas diferentes ligas de aços inoxidáveis austeníticos, cujas composições químicas fornecidas pelos fabricantes estão compiladas na TABELA 1.

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS AÇOS PARA ASPERSÃO TÉRMICA

AT	Liga	C	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	P	S	Cu	Fe
FS	Stellite Delcrome 316	0,03	17	12	-	2,5	1,0	-	-	-	Bal.
WAS	ER 309 LSI	0,02	23,5	12,6	2	0,28	0,85	0,02	0,01	0,17	Bal.
HVOF	AISI316	0,08	17	10	1,5	2,5	1	-	-	-	Bal.

### 3.1.1 Chama convencional

Como substratos para a aspersão FS foram utilizadas chapas de aço inoxidável AISI316 de dimensões 200 x 40 x 3 mm. Os substratos foram preparados através de jateamento abrasivo com óxido de alumínio marrom de granulometria 20 *mesh*. A pistola de jateamento foi mantida perpendicular em relação à superfície do substrato. A pressão de jateamento utilizada foi de 50 psi. Esses parâmetros de jateamento foram utilizados em trabalho anterior com bons resultados (GOMES, 2016).

O pó da liga SD316 foi peneirado na faixa de granulometria 63-106  $\mu\text{m}$ . Utilizou-se a pistola de aspersão METCO 6P-II fabricada pela Sulzer Metco com uma unidade alimentadora de pó do modelo 5MPE do mesmo fabricante em uma cabine com sistema de exaustão e retirada do pó por lâmina de água. A aplicação do revestimento foi manual e a pistola foi mantida perpendicular ao substrato. O substrato foi pré-aquecido a 150°C. Os parâmetros da aspersão FS estão agrupados na TABELA 2.

TABELA 2 – PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO POR CHAMA CONVENCIONAL (FS)

Distância pistola – substrato	300 mm
Número de passes	24
Espessura dos revestimentos	720 $\mu\text{m}$
Pressão do ar comprimido	1 bar
Fluxo de Nitrogênio	15 SCFG <sup>1</sup>
Fluxo de Oxigênio	80 SCFH
Fluxo de Acetileno	40 SCFH

<sup>1</sup> SCFH: *standart cubic feet per minute*

Taxa de alimentação	40 g/min
Temperatura de pré-aquecimento	150°C

FONTE: O autor (2019)

A espessura dos substratos aspergidos foi determinada medindo-se a espessura do substrato com um micrômetro antes e depois da aplicação da camada aspergida.

### 3.1.2 Arco elétrico

Os substratos para a aspersão WAS foram os mesmos utilizados para a FS, AISI316 de dimensões 200 x 40 x 3 mm e com o mesmo preparo. A liga ER 309 LSI foi fornecida na forma de arame de diâmetro 1,2 mm. Utilizou-se uma pistola de aspersão a arco Suzler-Metco Eletric Arc Gun LCAG e uma fonte Suzler-Metco Value Arc 300E. A aplicação do revestimento por este processo também foi manual e realizada na mesma cabine do processo FS.

A pistola foi mantida perpendicular à superfície do substrato. O substrato foi pré-aquecido a 150°C. Os parâmetros de deposição são exibidos na TABELA 3.

TABELA 3 – PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO POR ARCO ELÉTRICO (WAS)

Pressão do ar comprimido	45 psi
Espessura dos revestimentos	730 µm
Distância pistola – substrato	150 mm
Corrente	120 A
Tensão	32 V
Número de passes	14
Temperatura pré-aquecimento	150°C

FONTE: O autor (2019)

### 3.1.3 HVOF

Revestimentos aspergidos por HVOF de AISI316 foram depositados em chapas AISI1020 de dimensões 150x20x3 mm. O processo utilizou querosene líquido como combustível e a pistola JP500 Praxair Tafa. Os parâmetros de deposição são mostrados na TABELA 4.

TABELA 4 – PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO POR ARCO ELÉTRICO (WAS)

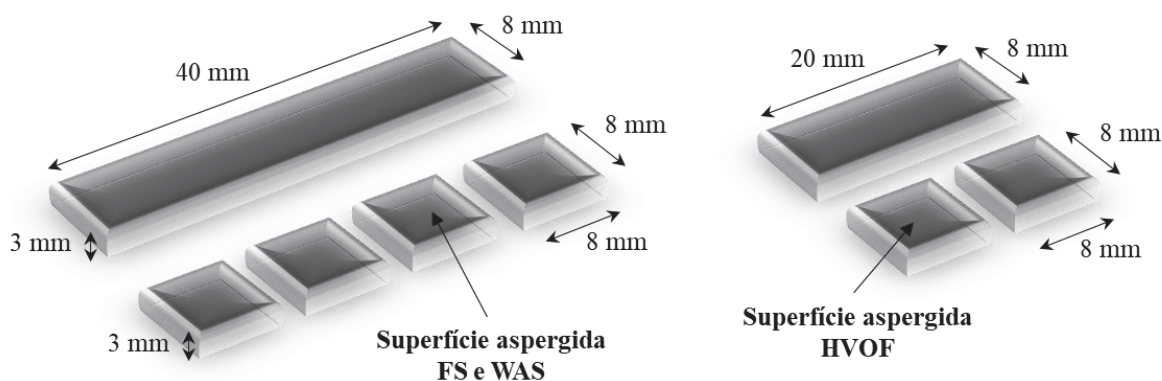
Liga	Parâmetro 1
Número de passes	8
Taxa de alimentação do pó	80 g/min
Espessura dos revestimentos	340 µm

FONTE: O autor (2019)

### 3.2 ALUMINIZAÇÃO POR PACK CEMENTATION

A aluminização por *pack-cementation* foi utilizada para produzir uma camada aluminizada nos revestimentos aspergidos. Amostras dos processos de aspersão FS e WAS foram cortadas nas dimensões 40 x 8 x 3 mm e do processo HVOF foram cortadas nas dimensões 20 x 8 x 3 mm (FIGURA 11) em um cut-off de precisão automático com avanço do disco de 1,5 mm/min e rotação 1500 rpm. As superfícies aspergidas foram lixadas na sequência de acabamento 220, 320, 400, 600 e 1200 *mesh* e polidas com diamante em suspensão policristalino 3 $\mu$ m. Após preparo das superfícies, cada amostra foi seccionada em partes de 8 x 8 x 3 mm. Esse procedimento de polir as superfícies aspergidas antes e depois seccionar em amostras menores garantiu que todas as amostras de cada processo possuísem a mesma espessura do revestimento aspergido após polimento. As espessuras foram verificadas em microscópio óptico.

FIGURA 11 – SECCIONAMENTO DAS AMOSTRAS



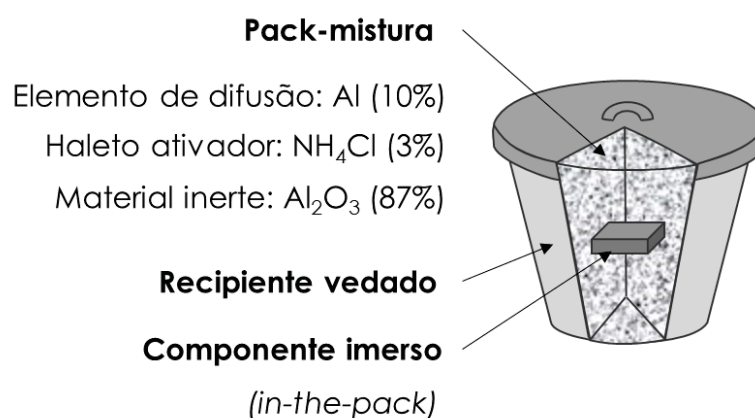
FONTE: o autor (2019)

O aço laminado AISI316 foi cortado em dimensões 8 x 8 x 3 mm e todas as faces foram preparadas com lixa de carbetto de silício com acabamento 220 *mesh*. Uma das faces foi lixada na sequência de acabamento 220, 320, 400, 600 e 1200 *mesh* e polida com diamante em suspensão policristalino 3 $\mu$ m. Todas as amostras foram lavadas em água corrente e em ultrassom com álcool etílico.

A aplicação da *pack-cementation* envolveu a preparação de uma *pack*-mistura e a montagem em um cadinho selado. A *pack*-mistura foi preparada com 10%Al, 3%NH<sub>4</sub>Cl e 87%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (em wt. %). A mistura foi homogeneizada em um misturador Y fabricado em PVC a 120 rpm. Foram utilizados cadinhos de alumina de 32 mm de

diâmetro. Os cadinhos foram limpos em água corrente e secos com álcool e ar quente. Os conjuntos foram preparados conforme o procedimento *in-the-pack*, onde as amostras são imersas na *pack*-mistura horizontalmente com a face polida para cima dentro dos cadinhos preenchidos com a *pack*-mistura. Em cada cadinho foi colocada uma amostra de cada vez. Os cadinhos foram tampados e selados com cimento cerâmico refratário (FIGURA 12). O conjunto foi mantido em estufa a 100°C por 12h para cura da cerâmica refratária. As aluminizações foram realizadas em forno tubular de aquecimento por resistência, com atmosfera inerte de argônio e com pressão positiva.

FIGURA 12 – MONTAGEM *PACK-CEMENTATION*



FONTE: o autor (2019)

Todas as amostras foram aluminizadas nas mesmas condições, com a mesma *pack*-mistura, com temperatura de 850°C e com os tempos de 1h, 2h, 4h e 6h. A taxa de aquecimento utilizada no forno foi de 20°C/min. Após o término de cada processo, o forno foi desligado e os cadinhos foram mantidos dentro do forno com atmosfera de pressão positiva e inerte até o resfriamento para temperatura ambiente, quando as amostras eram retiradas. O resfriamento levava aproximadamente 12h. As amostras aluminizadas foram limpas em água corrente e em ultrassom com álcool etílico para retirar resíduos da *pack*-mistura. Para cada condição de revestimento aspergido e cada tempo de aluminização, a aluminização foi realizada três vezes.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO

Nos revestimentos aspergidos, a quantidade de poros e de óxidos foi definida como a média das frações das áreas de poros e óxidos das seções transversais de

cada processo. Para essa avaliação, três amostras de cada parâmetro de aspersão foram cortadas com dimensões 10 x 10 x 3 mm e cada amostra foi também cortada no sentido de expor a seção transversal das camadas aspergidas. As amostras foram embutidas a quente com baquelite, de forma que a seção transversal ficasse exposta, e preparadas com lixas de carbetto de silício na sequência de acabamento 220, 320, 400, 600 e 1200 *mesh* e polidas com diamante em suspensão policristalino 3  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ .

As seções transversais das camadas aspergidas foram examinadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV - TESCAN VEGA3 LMU) do centro de microscopia eletrônica da UFPR, com imagens de elétrons retroespalhados (BSE) e através de análises químicas semiquantitativa do tipo EDS. Foram tiradas cinco imagens MEV-BSE com ampliação 500 x de posições diferentes de cada amostra. Sendo três amostras por processo, totalizando 15 imagens de cada processo de aspersão térmica. Mapas EDS foram utilizados para, em conjunto com as imagens BSE, verificar as regiões de poros e as regiões com partículas de óxidos. A porosidade foi definida como o conjunto de todos os espaços vazios entre as lamelas e os poros formados no interior das lamelas. A área de porosidade e de óxidos de cada imagem foi determinada utilizando um software de edição de imagens (ImageJ)<sup>2</sup>. A fração de poros e de óxidos de cada processo foi definida como a média das frações das áreas de poros e óxidos das 15 imagens.

As amostras aluminizadas foram cortadas no cut off de precisão com avanço de 1,5 mm/min na região central e no sentido transversal, com o objetivo de expor a camada difundida de alumínio. As amostras foram embutidas a quente com baquelite, lixadas com acabamento sequencial 220, 320, 400, 600 e 1200 *mesh* com lixas de SiC e polidas com diamante em suspensão policristalino 3  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ . As camadas difundidas de Al foram investigadas através de MEV com imagens BSE e com análise química semi-quantitativa EDS para definir a distribuição das fases.

As espessuras das camadas difundidas de Al foram medidas no ImageJ. Todas as espessuras foram calculadas médias de 15 medidas (5 medidas de cada

---

<sup>2</sup> Software livre de processamento e análise de imagens disponível para download em <https://imagej.nih.gov/ij/>.

amostra, sendo 3 amostras de cada processo). Para se determinar a espessura da camada difundida, a presença do Al foi identificada nos mapas de composição EDS e as distâncias foram medidas nas imagens MEV-BSE.

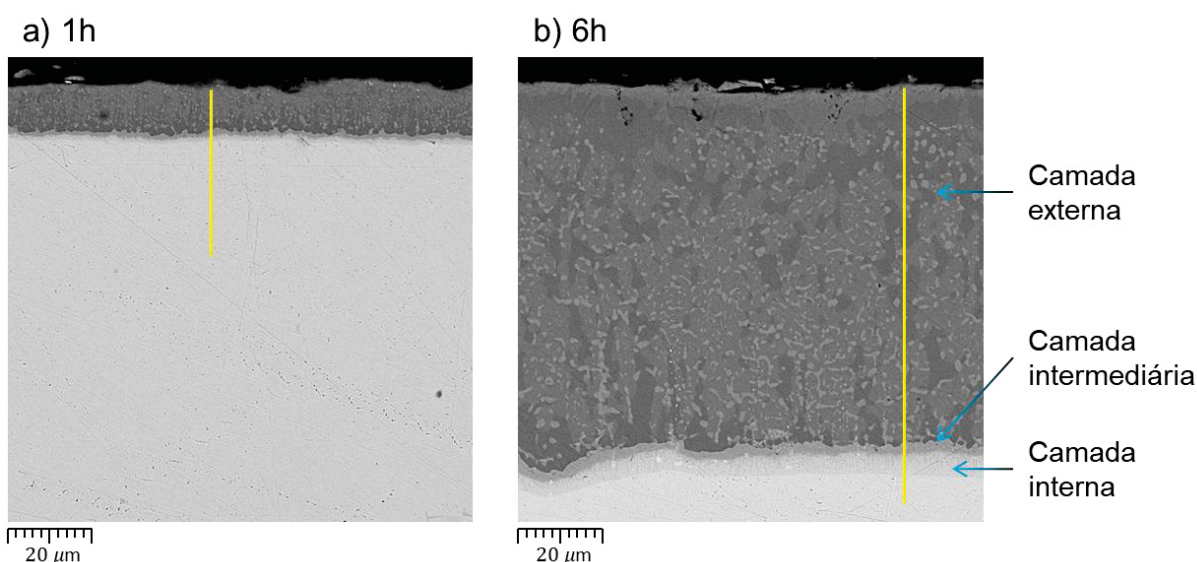
A superfície das amostras aluminizadas também foram analisadas através de difração de raios-x (DRX – SHIMADZU XRD-7000) do Departamento de Física da UFPR, com radiação  $\text{Cu } \alpha$ , velocidade de varredura  $0,17^\circ/\text{min}$  e ângulo  $2\theta$  variando de  $30^\circ$  a  $60^\circ$ , com o objetivo de se identificar as fases presentes na camada aluminizada.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 ALUMINIZAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO

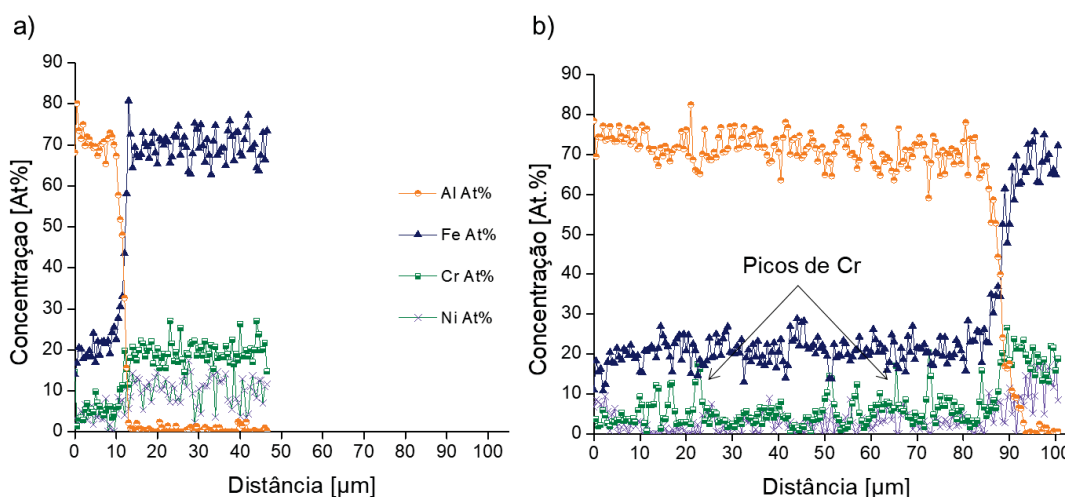
Análise da seção transversal dos revestimentos aluminizados no AISI316 por 1h e 6h e os perfis de composição EDS dos principais elementos são exibidos na FIGURA 13 e na FIGURA 14, respectivamente. Os perfis EDS foram medidos ao longo das linhas marcadas nas micrografias.

FIGURA 13 – IMAGEM BSE DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO AÇO INOXIDÁVEL AISI316 LAMINADO ALUMINIZADO A 850°C POR (a) 1h E (b) 6h



FONTE: O autor (2019)

FIGURA 14 – PERFIL EDS DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO AÇO INOXIDÁVEL AISI316 LAMINADO ALUMINIZADO A 850°C POR (a) 1h E (b) 6h



FONTE: O autor (2019)

Observa-se um aumento das espessuras das camadas aluminizadas entre os tempos de 1 e 6h, porém, para ambos os tempos de processamento, a superfície aluminizada é composta por três camadas. A TABELA 5 resume as espessuras das camadas aluminizadas das superfícies processadas nos dois tempos.

TABELA 5 – ESPESSURA DAS CAMADAS ALUMINIZADAS POR 1h E 6h NO AÇO AISI316 LAMINADO

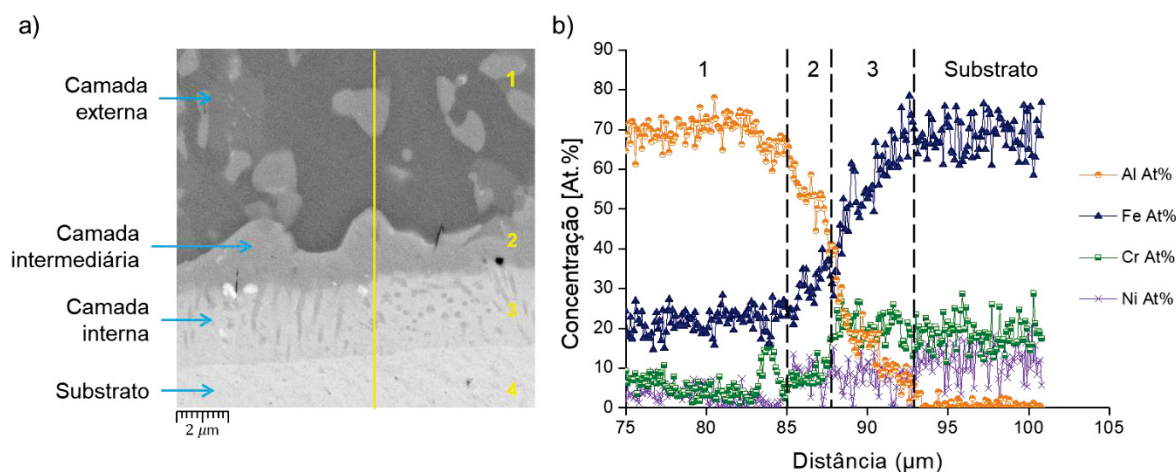
Espessura ( $\mu\text{m}$ )	1h	6h
Camada Externa	23,7 $\pm$ 2,6	84,5 $\pm$ 2,4
Camada Intermediária	0,8 $\pm$ 0,2	1,4 $\pm$ 0,3
Camada Interna	1,1 $\pm$ 0,2	2,7 $\pm$ 0,5

FONTE: O autor (2019)

A camada externa é constituída pelas fases  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  e  $\text{Al}_8\text{Cr}_5$ , confirmadas pela difração de raios-x (FIGURA 35), favorecendo a interação com elementos do substrato, Fe e Cr, respectivamente. Resultado similar foi reportado por Majumdar et al. (2017), quando avaliou a aluminização por *pack-cementation* na temperatura de 900° e tempo de 6h do aço inoxidável AISI316. Os perfis de composição química EDS indicam que, ao longo da camada externa, a concentração do alumínio é em média 71,0  $\pm$  2,5% at.% e 71,5  $\pm$  3,6 at.%, para os tempos de 1h e 6h, respectivamente. A concentração média constante ao longo da camada externa sugere que essa camada é composta por um intermetálico com estequiometria bem definida. Os picos de concentração de cromo são referentes aos precipitados  $\text{Cr}_5\text{Al}_8$ . A formação desses precipitados se deve à solubilidade limitada do Cr no  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  (XIANG; DATTA, 2006).

As camadas mais internas são consequência da interdifusão com elementos do substrato. Esta condição de interdifusão é confirmada no detalhamento da seção transversal dessa região e o perfil de composição EDS dos principais elementos (FIGURA 15).

FIGURA 15 – CAMADA DE INTERDIFUSÃO DO AISI316 ALUMINIZADO A 850°C POR 6h



FONTE: O autor (2019)

Atravessando a região de interdifusão até o substrato, são identificados três patamares de composição de Al no perfil EDS. Cada patamar condiz a uma camada do revestimento, até se chegar ao substrato. O patamar 1 se refere à camada externa, onde se observa picos de cromo indicando os precipitados de  $\text{Cr}_5\text{Al}_8$ . O patamar 2 corresponde à camada intermediária, que é contínua, sem precipitados, e com espessura média de  $1,4 \pm 0,3 \mu\text{m}$ . A composição média de Al nessa camada é de  $61,5 \pm 10,0 \text{ at.}\%$ . Majumdar et al. (2017), em seu estudo de aluminização por *pack-cementation* no aço inoxidável AISI316, identificou que essa camada é composta por FeAl. Esse resultado é consistente com a análise EDS desta região.

O patamar 3, que se refere à camada interna junto à interface com o substrato, exhibe uma redução significativa do teor de Al, sugerindo que se trata do substrato de Fe com Al em solução sólida. Essa camada possui precipitados alongados ricos em Ni, o que aponta que é constituída de  $\alpha\text{-Fe}(\text{Al})$ , originada através da ferritização da matriz austenítica pela adição de Al e retirada de Ni durante a precipitação de aluminetos de níquel, de acordo com o modelo desenvolvido por Bangaru e Krutenat (1984). A presença dos precipitados alongados na seção transversal corrobora com o modelo desse autor. A microestrutura geral do revestimento se assemelha com a encontrada por Majumdar et al. (2017) para parâmetros de processamento similares, o que sugere que o revestimento é formado pelas três camadas com a sequência de fases  $\text{Fe}_2\text{Al}_5/\text{FeAl}/\alpha\text{-Fe}(\text{Al})/\text{substrato}$ , respectivamente.

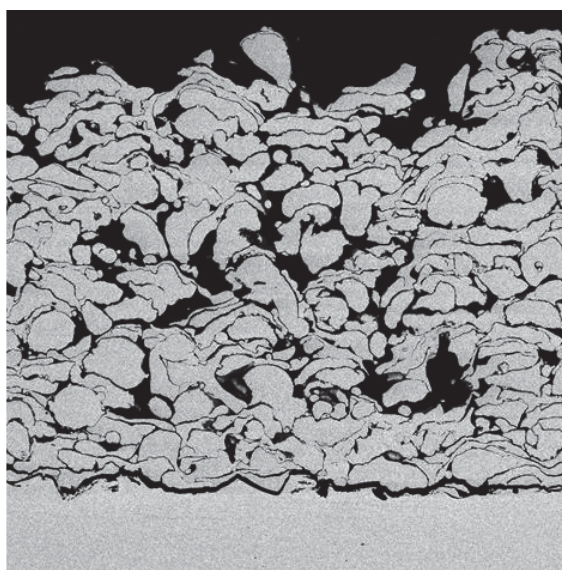
## 4.2 INFLUÊNCIA DAS HETEROGENEIDADES DO SUBSTRATO NOS MECANISMOS DE DIFUSÃO

As heterogeneidades na superfície de aço inoxidável impostas pelos processos de aspersão térmica impactam na deposição e na difusão do Al. Para um melhor entendimento do mecanismo de formação dos revestimentos aluminizados a discussão está organizada considerando o acidente predominante em cada superfície produzida. Para isso, primeiramente serão apresentadas as características de cada substrato aspergido.

### 4.2.1 Substratos aspergidos

A estrutura grosseira das lamelas dos substratos aspergidos por FS, assim como as quantidades relativas de óxidos e poros são exibidas na FIGURA 16.

FIGURA 16 – SUBSTRATO APSERGIDO POR FS



200  $\mu\text{m}$

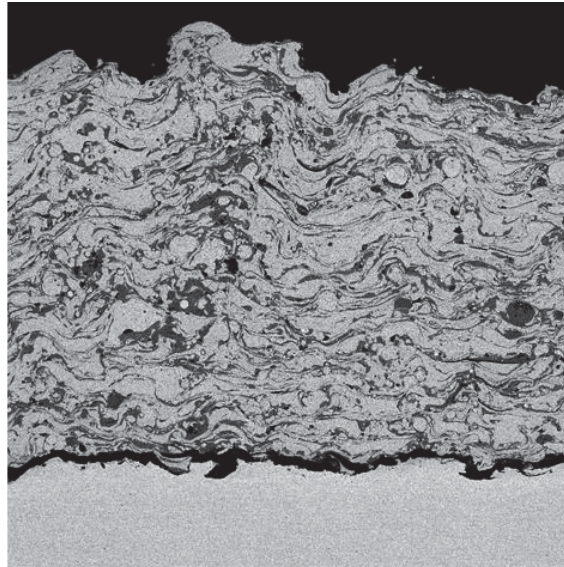
- Distância de aspersão = 300 mm
- Poros =  $12,7 \pm 3,5 \%$
- Óxidos =  $7,8 \pm 1,3 \%$

FONTE: O autor (2019)

Para a deposição FS, os parâmetros foram escolhidos de forma a se produzir uma chama neutra, com razão ar-combustível 1:1. Isso resulta em um revestimento com baixa oxidação.

Lamelas mais alongadas e compactadas constituem a estrutura do substrato WAS, mostrado na FIGURA 17. Se observa menor porosidade e aumento na quantidade de óxidos, comparado ao substrato FS.

FIGURA 17 – SUBSTRATO ASPERGIDO POR WAS



200  $\mu\text{m}$

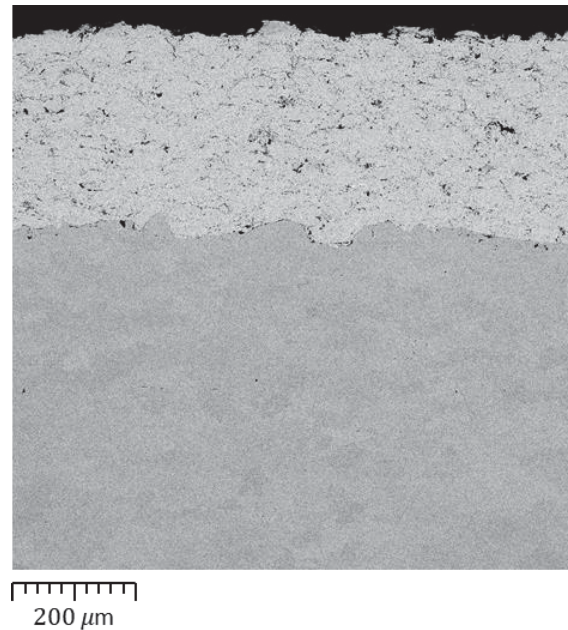
- Pressão do ar comp. = 45 psi
- Poros =  $1,8 \pm 0,3$  %
- Óxidos =  $31,8 \pm 2,8$  %

FONTE: O autor (2019)

A baixa porosidade está relacionada com a alta velocidade das partículas devido à pulverização com o ar comprimido. O uso do ar comprimido resulta em maior oxidação das partículas.

Substratos compactos com níveis reduzidos de porosidade podem ser obtidos por HVOF, FIGURA 18. O processo HVOF fornece alta velocidade das partículas, o que resulta em revestimentos com menor porosidade.

FIGURA 18 – SUBSTRATO ASPERGIDO POR HVOF

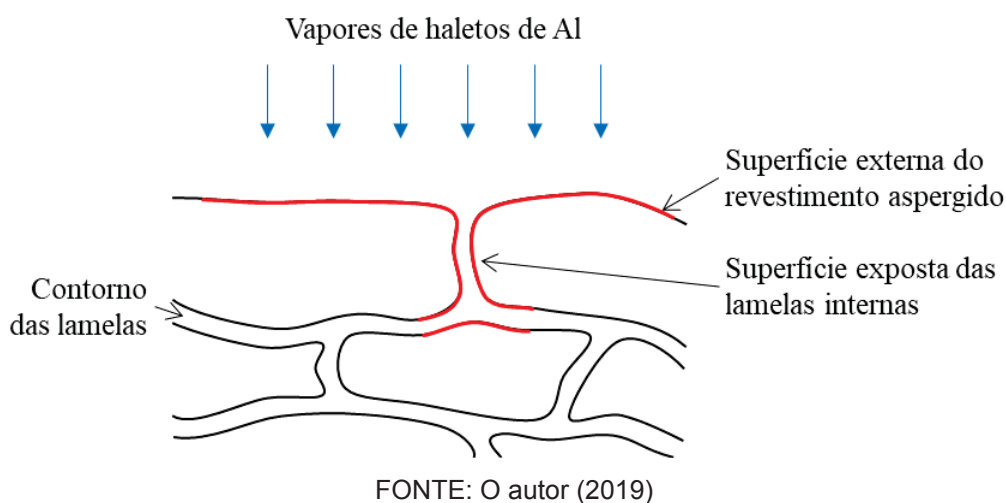


- Poros =  $0,6 \pm 0,2$  %
- Óxidos =  $10,3 \pm 2,1$  %

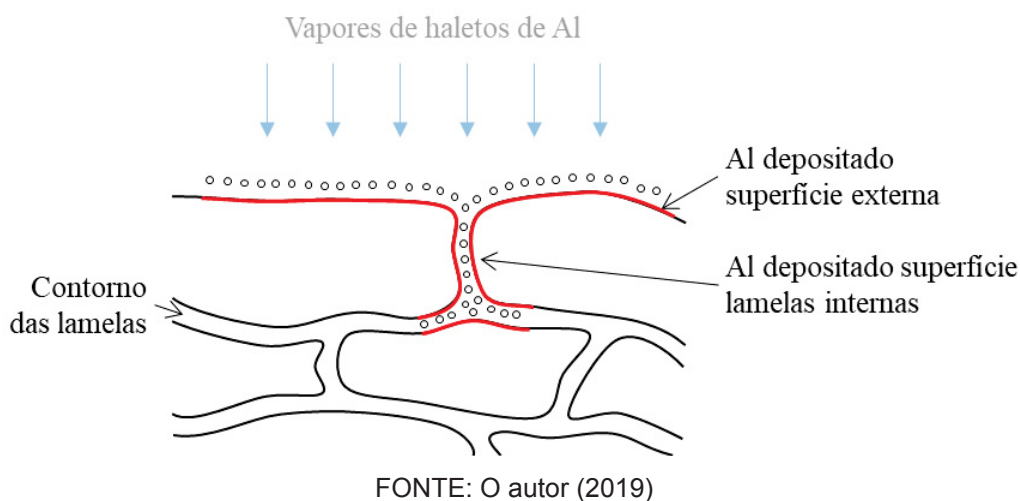
FONTE: O autor (2019)

#### 4.2.2 Efeito da porosidade do substrato no mecanismo de aluminização

Para verificar o efeito das discontinuidades impostas pelas lamelas grosseiras e pela porosidade, é necessário considerar que o mecanismo de formação dos revestimentos aluminizados inclui as etapas de deposição de Al na superfície e posterior difusão para o substrato. Nas estruturas aspergidas a superfície de deposição do Al não é contínua e existem diferentes caminhos pelos quais o Al pode difundir. Assim, é importante definir qual é a superfície inicial em que os vapores provenientes da *pack*-mistura depositam o Al durante a *pack cementation*. A hipótese é de que essa superfície inicial pode ser a superfície mais externa do substrato aspergido ou as superfícies das lamelas mais internas que estão expostas devido à porosidade, como esquematizado na FIGURA 19.

FIGURA 19 – ALUMINIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES POROSAS – TEMPO  $t_0$ 

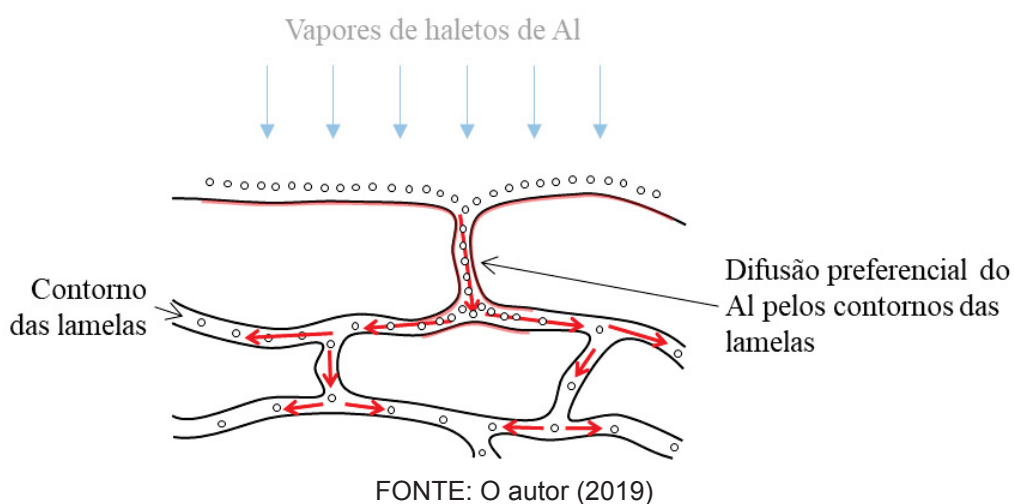
De acordo com a teoria da aluminização de Levine e Caves (1974), durante a pack cementation, os vapores de haletos de alumínio difundem através da *pack*-mistura até a superfície do substrato, onde reagem e depositam Al. O Al depositado na superfície sólida interdifunde com o substrato formando o revestimento aluminizado. Estendendo essa teoria para os substratos aspergidos, os vapores devem depositar o Al na primeira superfície sólida exposta encontrada, conforme mostra a FIGURA 20.

FIGURA 20 – ALUMINIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES POROSAS – TEMPO  $t_1$ 

O Al depositado nas superfícies expostas pode difundir para o interior das lamelas para formar o revestimento aluminizado ou difundir através de seus contornos. De acordo com a discussão de Mehrer (2007) em seu livro sobre difusão em sólidos, o fluxo de difusão ao longo de superfícies livres é mais alto do que a

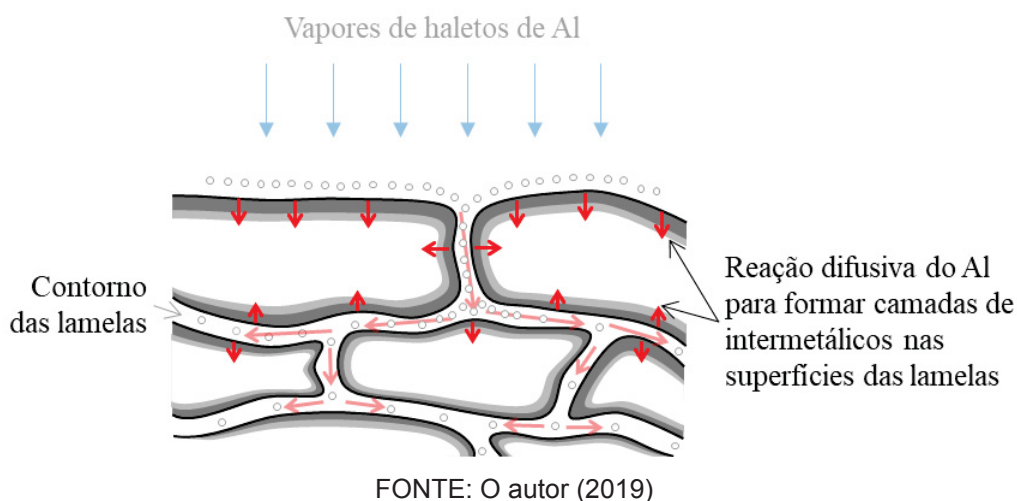
difusão na rede cristalina. Assim, os contornos das lamelas se tornam caminhos de alta difusividade, permitindo a difusão preferencial do Al para o interior do revestimento aspergido e seu acúmulo nas porosidades, o que é representado na FIGURA 21.

FIGURA 21 – ALUMINIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES POROSAS – TEMPO  $t_2$



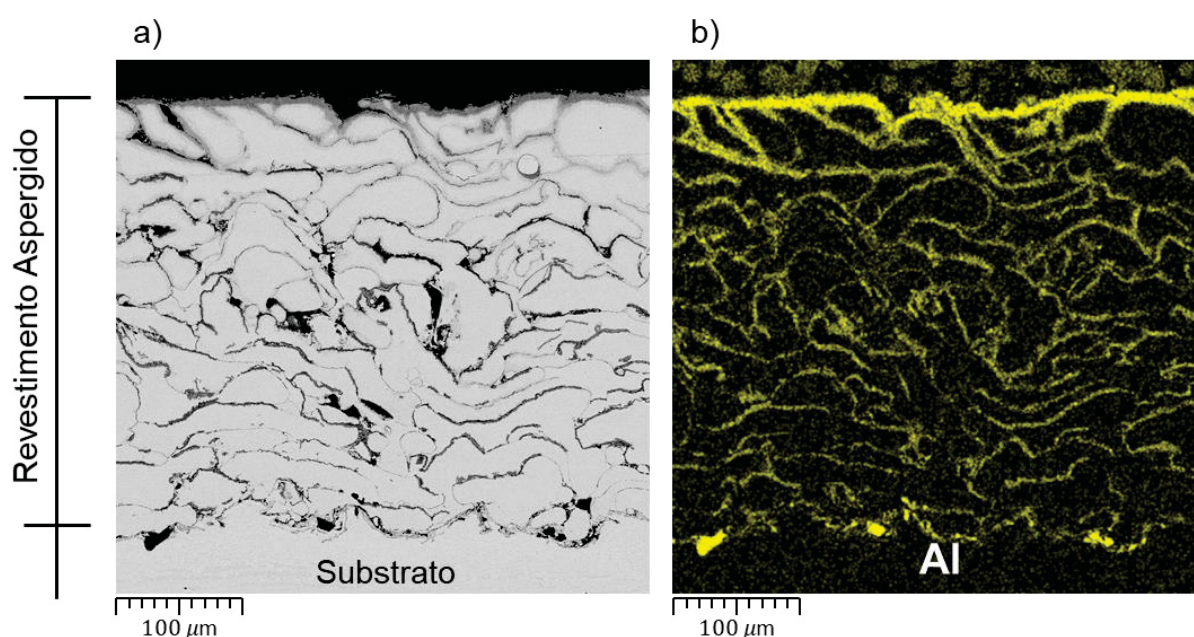
A medida que o Al é depositado e difunde ao longo dos contornos das lamelas, cada lamela se torna um sistema de aluminização, originando nas superfícies ao redor do volume de cada lamela o revestimento aluminizado com a sequência de camadas intermetálicas de aluminetos de ferro  $Fe_2Al_5/FeAl/\alpha-Fe(Al)$ , conforme o que ocorre na aluminização dos aços inoxidáveis laminados. Esse conceito é ilustrado na FIGURA 22

FIGURA 22 – ALUMINIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES POROSAS – TEMPO  $t_3$



Com a finalidade de corroborar esse mecanismo da aluminização em superfícies porosas, utilizou-se os substratos aspergidos por chama convencional (FS), que possuem maior porosidade quando comparados aos processos WAS e HVOF. Substratos FS foram aluminizados pelo tempo de 1h a fim de se observar o início da difusão do Al e identificar os caminhos preferenciais de difusão. A FIGURA 23 mostra a seção transversal do substrato FS aluminizado a 850°C por 1h.

FIGURA 23 – REVESTIMENTO ASPERGIDO FS ALUMINIZADO A 850°C POR 1h (a) IMAGEM BSE (b) MAPA COMPOSICIONAL EDS DO Al



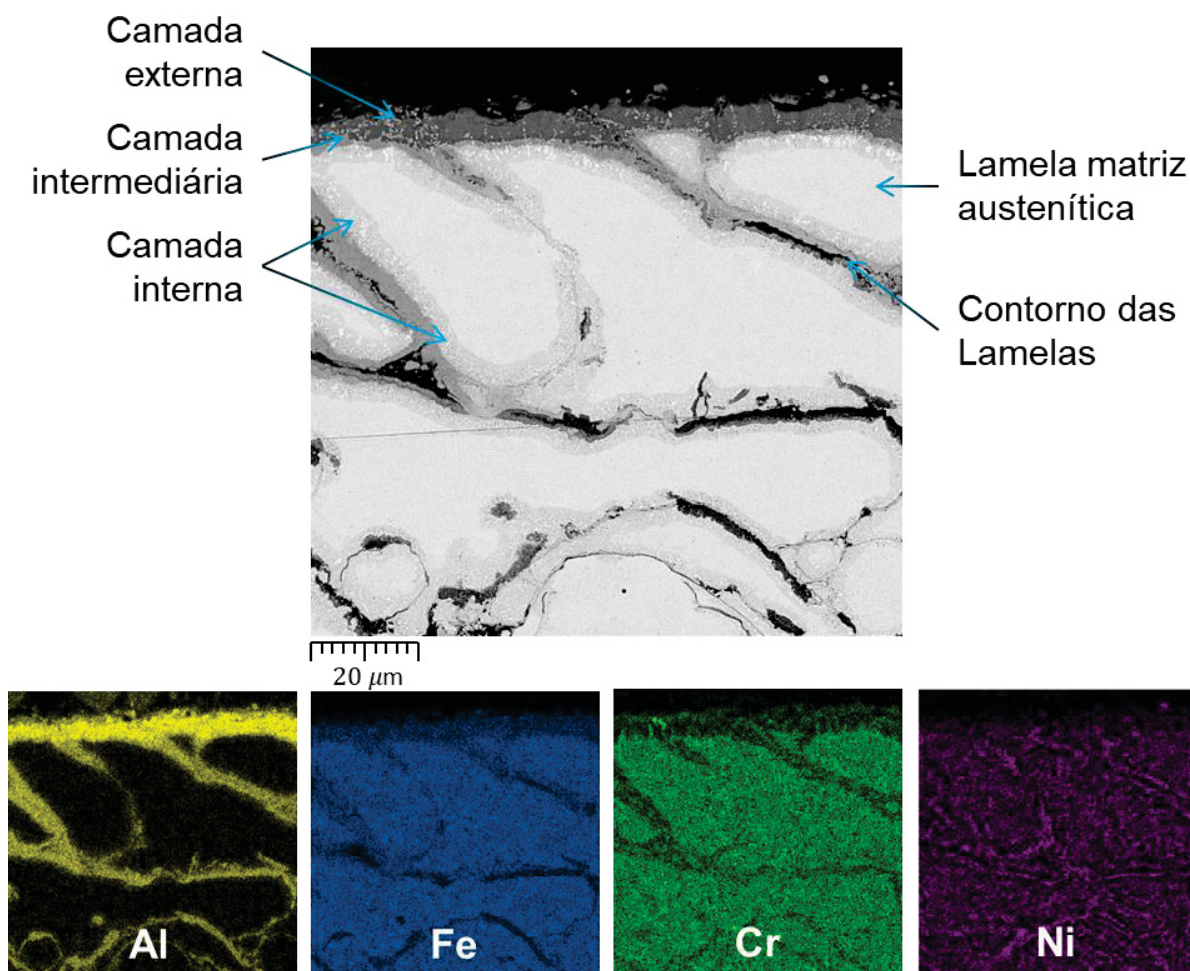
FONTE: O autor (2019)

O mapa composicional do Al confirma que os contornos das lamelas agem como caminhos preferenciais de difusão para o Al. O mapa também mostra que esses caminhos preferenciais de difusão permitem que o Al difunda até a interface da camada aspergida com o substrato e se acumule nos espaços entre as lamelas.

A formação do revestimento aluminizado pelo conjunto dos sistemas locais de aluminização, que envolve a difusão do Al depositado em torno de cada lamela, é exibido na FIGURA 24. Observa-se que na superfície externa da estrutura aspergida forma-se um revestimento difundido mais espesso, constituído de três camadas: uma externa mais escura, uma intermediária, e uma interna mais clara. A análise também mostrou que no entorno das lamelas ao longo do revestimento aspergido também se forma uma camada de difusão com características similares à camada interna mais

clara. Isso evidencia que a porosidade concentra o Al durante a *pack-cementation* e age como um reservatório desse elemento para a aluminização.

FIGURA 24 – REVESTIMENTO ASPERGIDO FS ALUMINIZADO POR A 850°C POR 1h



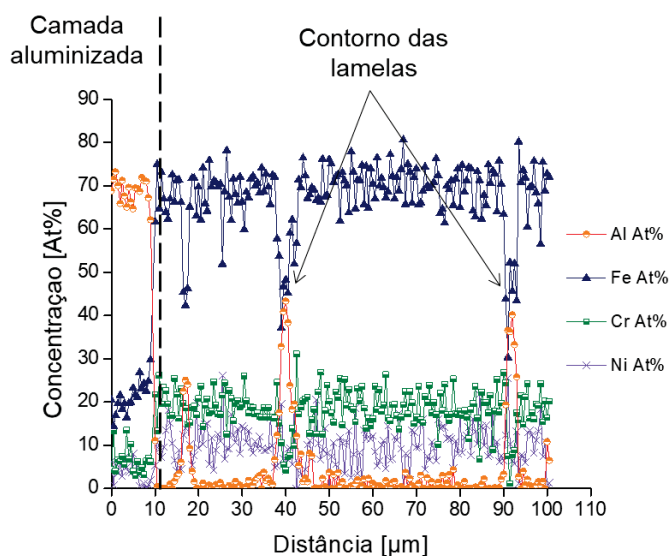
FONTE: O autor (2019)

Observa-se que a morfologia da camada difundida formada a partir da superfície externa do revestimento aspergido para dentro do substrato FS é similar às encontradas no aço laminado AISI316 aluminizado (FIGURA 13).

O perfil EDS do substrato FS aluminizado, exibido na FIGURA 25, indica que as composições das camadas aluminizadas no substrato FS heterogêneo são similares às do substrato laminado homogêneo, isso permite extrapolar que se formam na superfície externa do substrato FS a mesma sequência de camadas  $Fe_2Al_5/FeAl/\alpha-Fe(Al)$  da superfície externa para o substrato, respectivamente. Entretanto, já para o tempo de processamento de 1h, ocorre uma diminuição significativa da espessura da camada externa formada no substrato FS, que foi de

$6,0 \pm 0,5 \mu\text{m}$ , em relação à espessura da camada externa formada no substrato homogêneo, que foi de  $23,7 \pm 2,6 \mu\text{m}$ .

FIGURA 25 – PERFIL EDS DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO SUBSTRATO FS ALUMINIZADO A  $850^\circ\text{C}$  POR 1h



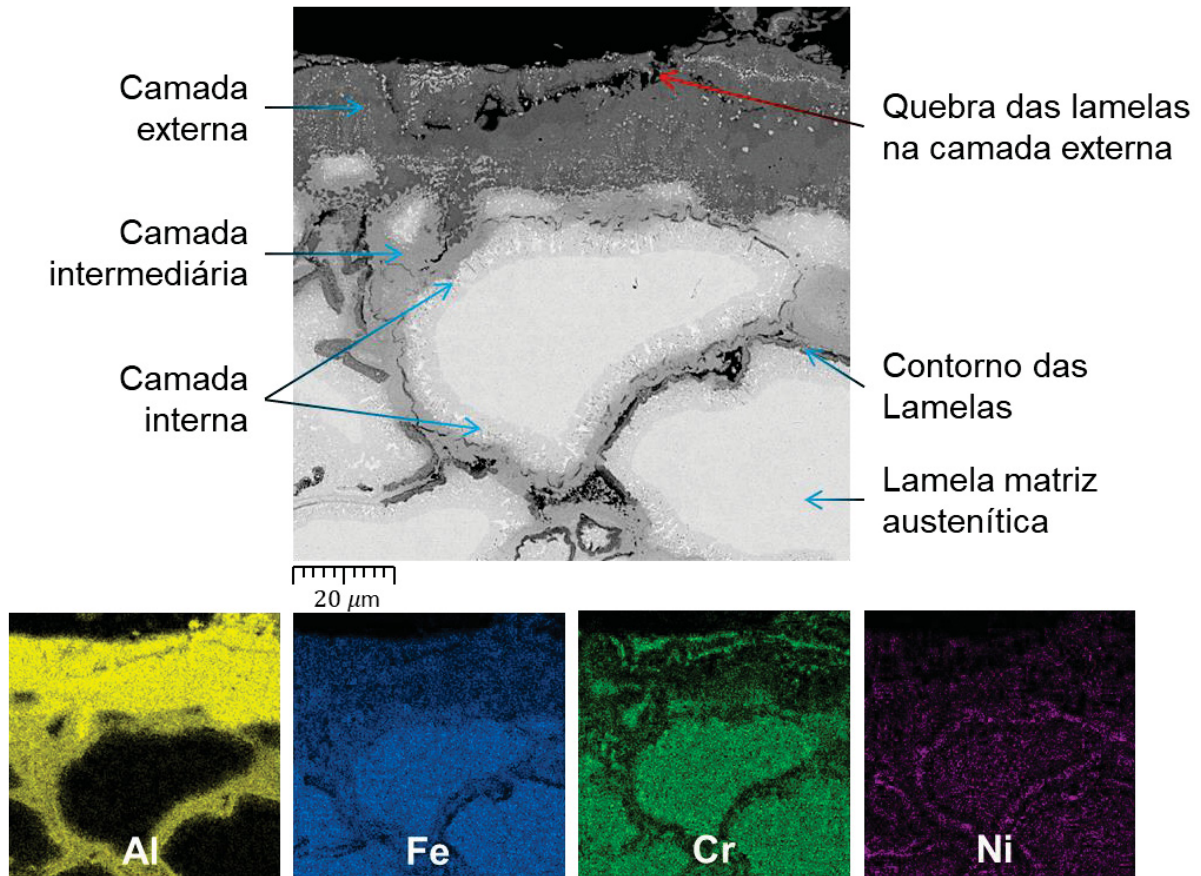
FONTE: O autor (2019)

Durante a aluminização por *pack-cementation*, os haletos de alumínio difundem na forma de vapores através da pack-mistura para se depositarem na superfície do substrato, onde o Al depositado passa a difundir no estado sólido para formar o revestimento. Esse processo não é contínuo, pois a difusão do vapor é mais rápida que a difusão no estado sólido (SIVAKUMAR; SEIGLE, 1976), resultando no acúmulo de Al na superfície. Quando se passa a ter a superfície porosa, o vapor de haleto proveniente da pack-mistura aproveita todo o espaço fornecido pelas porosidades para se depositar (FIGURA 21), ocorrendo efetivamente um aumento da área de superfície em que o haleto se deposita. Isso faz com que o Al, ao invés de se depositar apenas na superfície para difundir em volume e formar o revestimento, seja transportado para dentro do substrato pelos caminhos preferenciais de difusão, no caso as porosidades, diminuindo seu gradiente de concentração na superfície. A menor concentração do Al na superfície do substrato resulta em camadas aluminizadas menos espessas.

O processamento da aluminização no tempo de 6h é exibido na FIGURA 26. O maior tempo resultou no aumento da espessura da camada externa. Entretanto, a porosidade continuou a oferecer um caminho preferencial de difusão do Al para dentro

do substrato, fazendo com que o Al se acumule em maior quantidade nas porosidades dentro do substrato. A maior quantidade de alumínio nos contornos das lamelas levou a um espessamento das camadas difundidas de alumínio para dentro das lamelas.

FIGURA 26 – SUBSTRATO ASPERGIDO FS ALUMINIZADO A 850°C POR 6h



FONTE: O autor (2019)

Segundo Majumdar et al. (2017) é possível determinar qual fase irá se formar em função da atividade do alumínio, através do ajuste de sua composição na *pack*-mistura. Na aluminização com alta concentração de alumínio na *pack*-mistura (5-10 wt.% Al) formou a sequência de camadas intermetálicas  $Fe_2Al_5/FeAl/\alpha-Fe(Al)$ . Contudo, para *pack*-mistura com menor concentração de alumínio (1-2 wt.% Al) a formação da fase  $Fe_2Al_5$  foi suprimida, originando-se uma camada contínua de FeAl. Expandindo esse conceito para a aluminização do substrato FS, a quantidade de Al junto à superfície é maior, o que permite a formação da sequência de camadas  $Fe_2Al_5/FeAl/\alpha-Fe(Al)$  a partir da superfície externa para dentro do substrato. Contudo, entre os contornos das lamelas, a quantidade de alumínio é menor, resultando na formação apenas da camada mais interna.

O diagrama de fases Fe-Ni (BAKER, 1992), mostra que a solubilidade do Ni no  $\alpha$ -Fe é no máximo aproximadamente 5 at.%. No diagrama de fases ternário Fe-Ni-Al (BAKER, 1992) a fase  $\beta$ -FeAl, de estrutura B2, possui solubilidade ilimitada do Ni, formando uma liga desde  $\beta$ -FeAl até  $\beta$ -NiAl.

Analisando o diagrama ternário Fe-Cr-Al (BAKER, 1992), a solubilidade do Cr no  $\beta$ -FeAl é inferior a 2 at.% e possui solubilidade ilimitada no  $\alpha$ -Fe(Cr, Al). Hu et al. (2006) estudou a microestrutura de aços austeníticos aluminizados e verificou que, durante a formação da camada de interdifusão, o Ni é rejeitado da matriz  $\alpha$ -Fe(Al) para os precipitados  $\beta$ -NiAl presentes nessa camada, mas também ocorre difusão *outward* do Ni para a camada  $\beta$ -FeAl. Evidência da difusão *outward* do Ni pode ser observada no mapa composicional da FIGURA 26, que mostra a concentração de Ni em camada em torno da lamela. Como as camadas se formam no entorno das lamelas, a difusão *outward* do Ni ocorre para fora das lamelas aumentando sua concentração na região da camada intermediária  $\beta$ -FeAl que contorna as lamelas. Essa região também se caracteriza por ser pobre em cromo. A difusão *outward* do Ni também já foi verificada por Lopez et al. (2015).

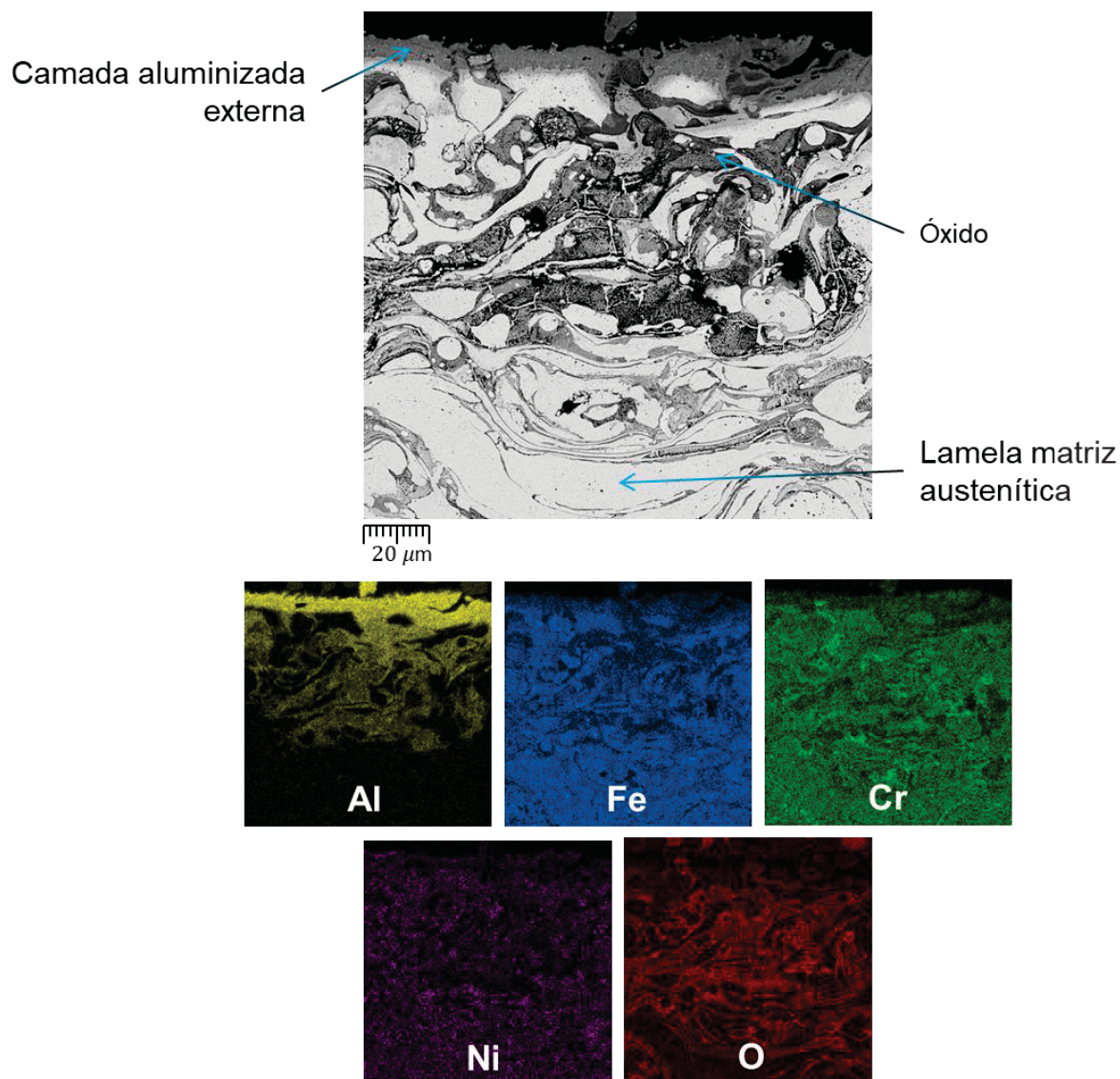
#### 4.2.3 Efeito dos óxidos do substrato no mecanismo de aluminização

Os substratos aspergidos por WAS, por apresentarem elevado grau de oxidação e baixa porosidade, quando comparados aos substratos FS e HVOF, foram utilizados para avaliar o efeito que a quantidade de óxidos do substrato aspergido causa na aluminização por pack cementation. Substratos WAS foram aluminizados pelo tempo de 1h a fim de se observar o início da difusão do Al e identificar os caminhos preferenciais de difusão. A FIGURA 27 mostra a seção transversal do substrato WAS aluminizado a 850°C por 1h.

A espessura da camada externa formada no tempo de 1h de aluminização no substrato WAS foi de  $7,8 \pm 1,9 \mu\text{m}$ . Essa espessura diminuiu significativamente em relação ao substrato homogêneo aluminizado por 1h, que foi de  $23,7 \pm 2,6 \mu\text{m}$ . O substrato WAS não possui grande quantidade de poros, como é no substrato FS. Logo, os vapores de haletos depositam o Al na superfície externa do substrato. Por isso pode se esperar que a formação da camada aluminizada no revestimento WAS seja controlada pela difusão em volume na rede cristalina. Entretanto, os mapas composicionais da FIGURA 27 apontam que o Al difunde preferencialmente através

dos óxidos que envelopam as lamelas, formados durante o processo de aspersão térmica.

FIGURA 27 – SUBSTRATO ASPERGIDO WAS ALUMINIZADO A 850°C POR 1h



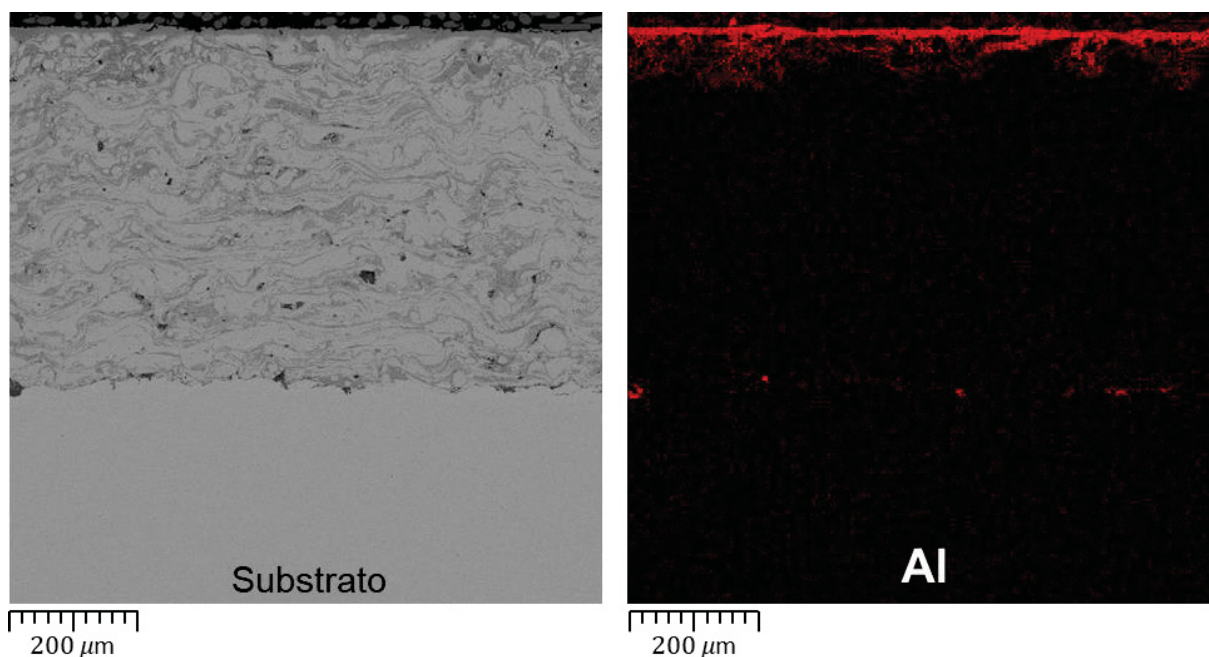
FONTE: O autor (2019)

Os óxidos interferem com a difusão do Al comprometendo a distância de difusão, como pode se observar na seção transversal do revestimento WAS aluminizado por 1h (FIGURA 28). A menor taxa de difusão nos óxidos é confirmada pela menor distância percorrida pelo Al que não atinge a interface com o substrato.

Essa aparente contradição de que o Al possui baixa taxa de difusão pelos óxidos, mas ainda assim difunde preferencialmente por essas fases, pode ser explicada pelos óxidos possuírem porosidade interconectada, formando caminhos de difusão através dessa porosidade e permitindo que o Al se acumule nos poros

interconectados dos óxidos. A difusão preferencial do Al em torno dos óxidos se torna um mecanismo de retirada de Al da superfície, diminuindo o gradiente de concentração do Al na superfície do substrato e levando a formação de camadas aluminizadas menos espessas.

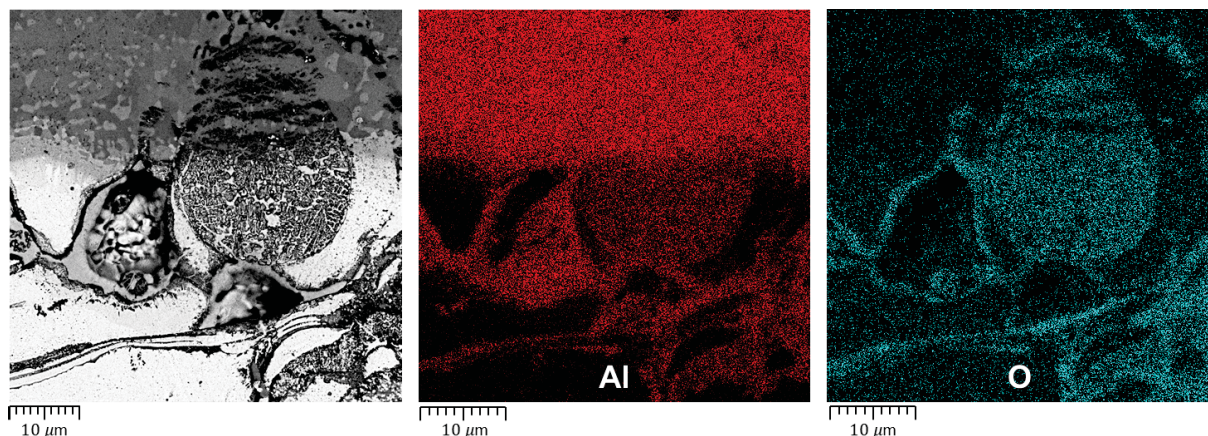
FIGURA 28 – SUBSTRATO ASPERGIDO WAS ALUMINIZADO A 850°C POR 1h



FONTE: O autor (2019)

Evidências da difusão do Al pela porosidade no óxido são apresentadas na FIGURA 29, se observa que o Al preenche a porosidade no óxido, mas não se formam as camadas aluminizadas nas lamelas. A baixa taxa de difusão do Al nos substratos que contém óxidos, significa que o óxido que envelopa as lamelas funciona como uma barreira para a difusão do Al para dentro da lamela.

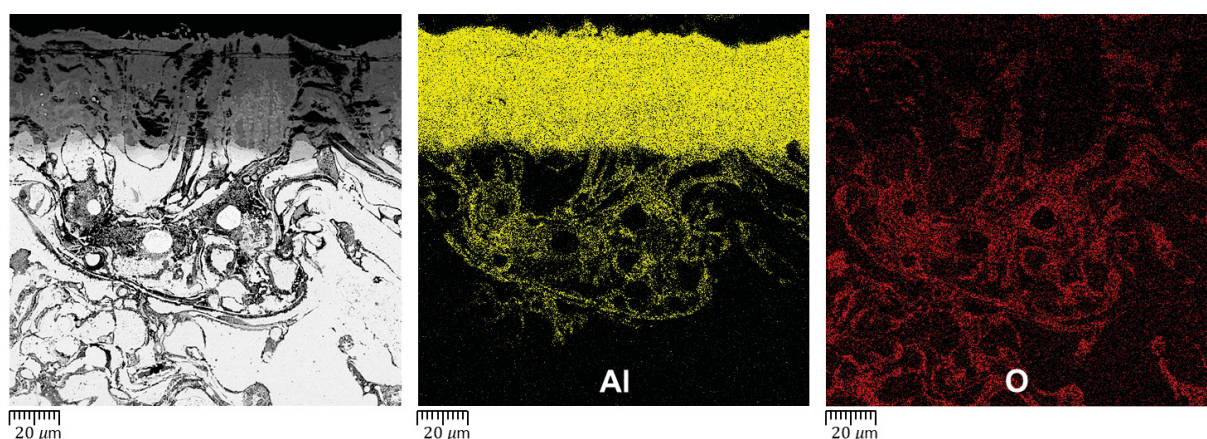
FIGURA 29 – SUBSTRATO WAS ALUMINIZADO A 850°C POR 6h



FONTE: O autor (2019)

O desenvolvimento das camadas é analisado através da aluminização do revestimento aspergido WAS a 850°C por 6h, mostrado na FIGURA 30.

FIGURA 30 – SUBSTRATO ASPERGIDO WAS ALUMINIZADO A 850°C POR 6h



FONTE: O autor (2019)

O processamento da aluminização por 6h confirmou que o Al difunde por entorno dos óxidos e revelou que a camada aluminizada cresce da superfície externa para dentro do revestimento aspergido através das lamelas de aço inoxidável, sugerindo que a difusão em volume pela rede cristalina possui um papel significativo nesse tipo de revestimento. Porém, não se observa o desenvolvimento de múltiplas camadas, como ocorre no substrato homogêneo ou no aspergido por FS. Lopez et al. (2015) verificou a influência que a estabilidade da fase austenítica do aço inoxidável possui na formação das camadas de interdifusão. Através do cálculo de níquel e cromo equivalentes, verifica-se que aços com maior estabilidade da austenita

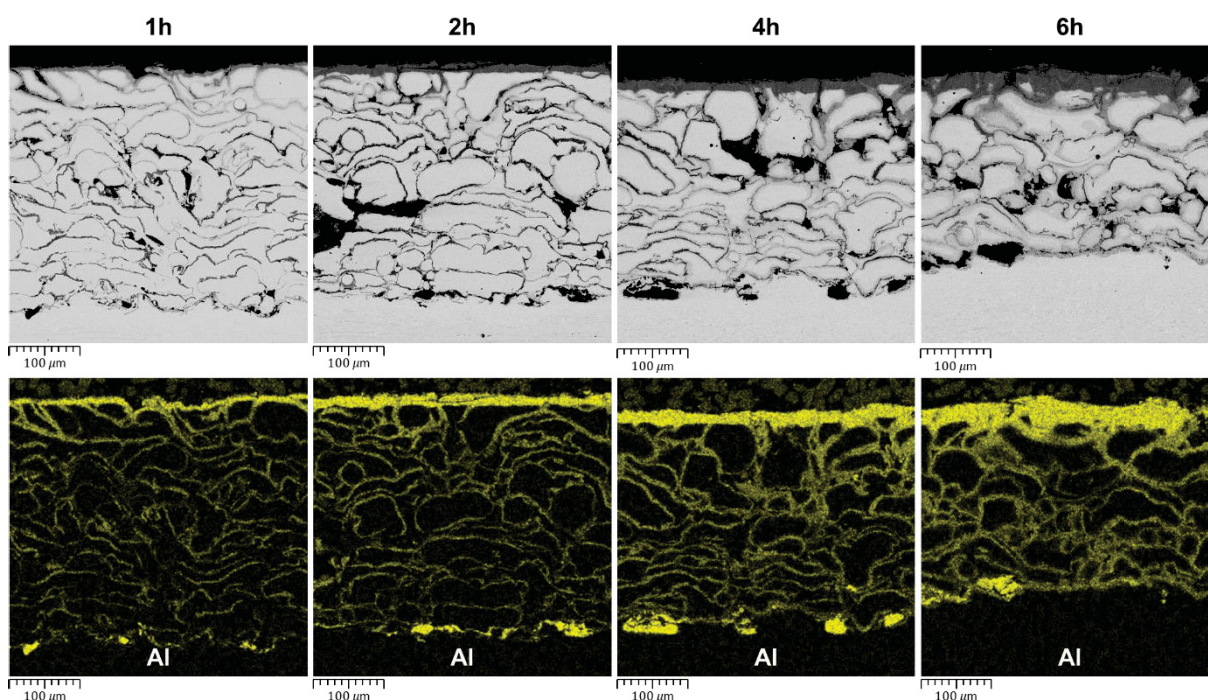
resultam em camadas de interdifusão menos espessas. Isso é atribuído à alta resistência à difusão do Al em substratos com alta estabilidade da austenita. O revestimento WAS foi depositado com a liga ER309LSI, que possui maior estabilidade da austenita em contraste ao AISI316 utilizado nos outros substratos, o que pode ter contribuído para reduzir a espessura de difusão.

A aluminização de substratos porosos e de substratos com fases de óxidos presentes, processados pelas técnicas de aspensão FS e WAS, respectivamente, confirmam que as heterogeneidades dos substratos fornecem mecanismos de redução da concentração de Al da superfície. Estas características no substrato, resultam em camadas aluminizadas menos espessas quando comparadas à de substratos homogêneos aluminizados. Em função do tipo de heterogeneidade do substrato identificaram-se dois mecanismos diferentes que permitem a retirada de Al da superfície. No caso do substrato poroso o Al é retirado da superfície devido à difusão preferencial dos vapores de haletos pelas porosidades que levam à deposição do Al em outras regiões dentro do substrato, o que diminui o gradiente de concentração do Al na superfície e conseqüentemente diminui a espessura do revestimento aluminizado. O Al concentrado nos poros fornece um reservatório para a difusão local para dentro das lamelas, permitindo o aumento da camada difundida nas lamelas com o tempo de processamento. No caso do substrato com óxidos, a superfície mais densa resulta na deposição do Al na superfície do substrato, mas é a própria difusão em volume que fornece caminhos preferenciais de difusão retirando Al da superfície. A difusão do Al pela porosidade interconectada dos óxidos diminui a concentração do Al na superfície resultando em camadas aluminizadas menores. Entretanto, o óxido fornece uma barreira à difusão do Al para dentro das lamelas, comprometendo a formação do revestimento aluminizado.

#### 4.3 IMPACTO DAS HETEROGENEIDADES DO SUBSTRATO NO CRESCIMENTO DA CAMADA ALUMINIZADA

O impacto das heterogeneidades na taxa de crescimento da camada aluminizada foi avaliado pelo efeito do tempo de aluminização a 850°C por 1, 2, 4 e 6h. O efeito do tempo de aluminização na taxa de crescimento de substratos porosos é apresentado na FIGURA 31, através de imagens BSE e mapas de composição EDS.

FIGURA 31 – EFEITO DO TEMPO NA ALUMINIZAÇÃO DO SUBSTRATO ASPERGIDO FS A 850°C POR 1, 2, 4 E 6h



FONTE: O autor (2019)

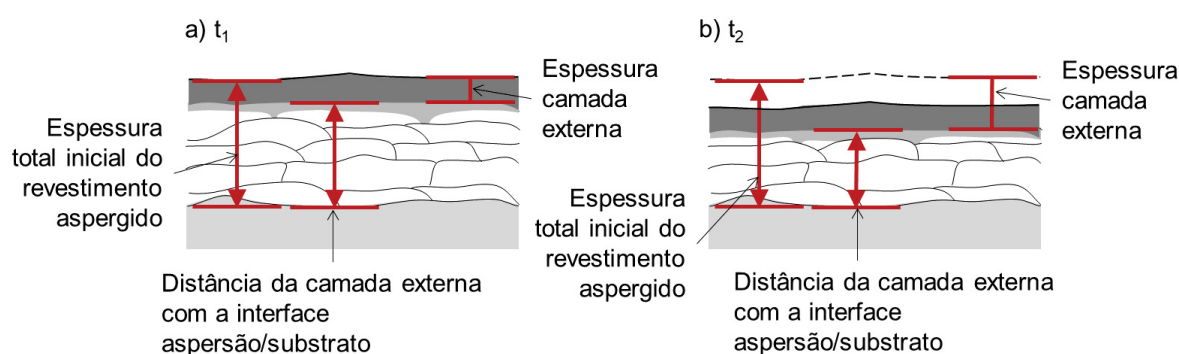
Nos substratos porosos FS, observa-se que a quantidade de Al difundida ao longo do substrato aspergido aumenta com o tempo, confirmado pelo aumento da área de Al que contorna as lamelas.

Os substratos aspergidos FS foram preparados de forma que todas as amostras possuíssem a mesma espessura aspergida antes da aluminização, porém observa-se que a espessura total do revestimento aspergido após aluminização diminui com o aumento do tempo de processamento. Este comportamento pode ser explicado pelas características das fases formadas na aluminização. Os aluminetos de ferro ricos em alumínio  $\text{FeAl}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ,  $\text{FeAl}_3$  possuem baixa tenacidade, como confirmado por vários autores através do aparecimento de trincas ao longo das camadas desses aluminetos. (BANGARU; KRUTENAT, 1984; STEIN-FECHNER et al., 1997; KOBAYASHI; YAKOU, 2002; MAJUMDAR et al., 2017). O acúmulo de alumínio entre as lamelas e a formação desses aluminetos nos contornos das lamelas, faz com que todo o contorno da lamela seja destacado do substrato. Esse fenômeno é exibido na FIGURA 26, que mostra o substrato FS aluminizado a 850°C por 6h.

Para quantificar a taxa de crescimento da camada aluminizada, foram medidas as distâncias totais que a camada externa de aluminetos atinge desde a

superfície inicial para dentro do substrato aspergido. Entretanto, como nos substratos aspergidos pode ocorrer delaminação da camada externa, foi desenvolvido um método de se medir a espessura total que a camada externa consome do revestimento aspergido levando em consideração a delaminação das camadas aluminizadas. Foram medidas a espessura total do substrato aspergido e a distância perpendicular entre o limite interior da camada externa do revestimento aluminizado e a interface da camada aspergida com o substrato. A diferença entre esses valores resulta na espessura da camada externa. Esse conceito é representado na FIGURA 32.

FIGURA 32 – MÉTODO DE MEDIR A ESPESSURA DA CAMADA EXTERNA NO REVESTIMENTO ASPERGIDO

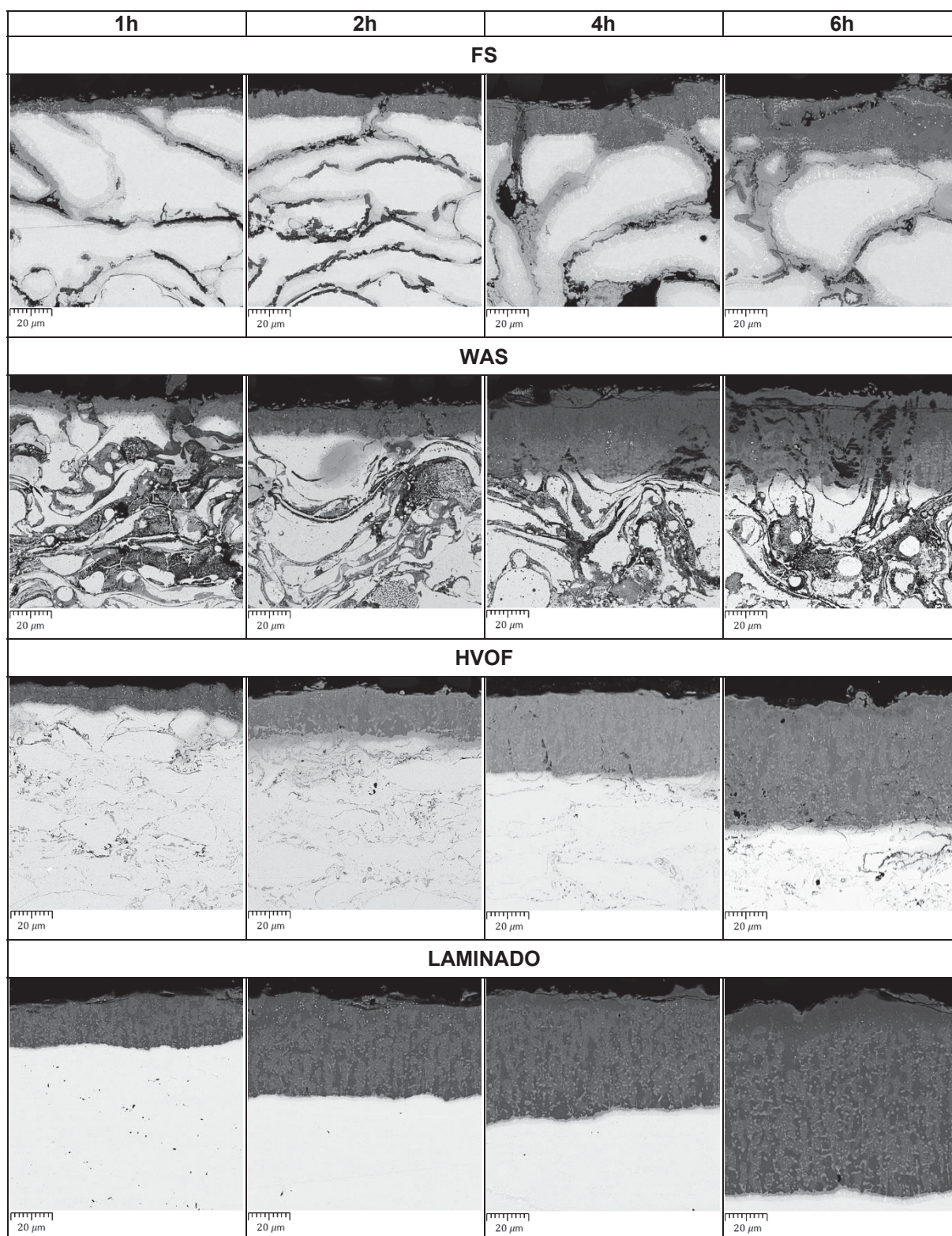


FONTE: O autor (2019)

O impacto do tempo de aluminização nos diferentes substratos heterogêneos estão compilados na FIGURA 33. A análise do revestimento poroso processado por FS confirma que com o tempo ocorre o aumento do acúmulo de Al nas porosidades do substrato e o espessamento das camadas de difusão para dentro das lamelas. Os substratos processados por WAS, que exibem maior quantidade de óxidos, revelam que o Al difunde através da porosidade dos óxidos, porém a baixa taxa de difusão do Al nos óxidos confirma que o mecanismo de difusão em volume através das lamelas é mais significativo para a formação do revestimento aluminizado. Isso é evidenciado através do crescimento da camada aluminizada com o tempo como uma frente de transformação paralela à superfície do revestimento aspergido.

A aluminização em estruturas aspergidas mais compactas, como aquelas obtidas pelo processo HVOF, mostra que a camada aluminizada se desenvolve semelhante ao substrato homogêneo, com a formação das camadas externa, intermediária e interna. A menor espessura sugere que existem obstáculos a difusão não presentes no material laminado.

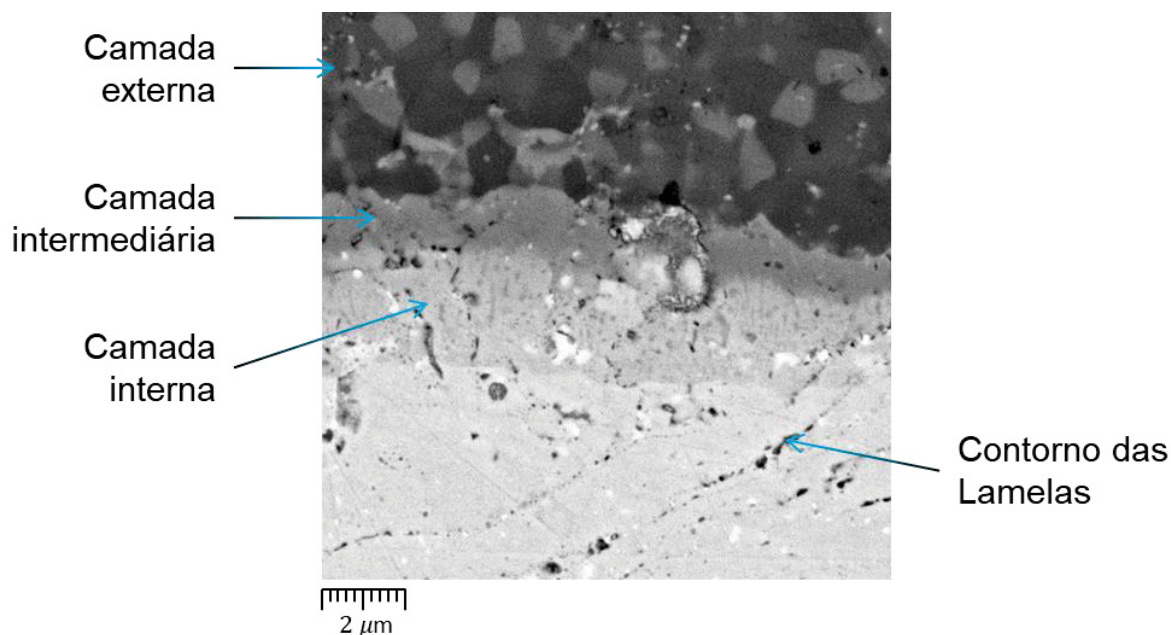
FIGURA 33 – EFEITO DO TEMPO DE ALUMINIZAÇÃO A 850°C POR 1, 2, 4 E 6h EM SUBSTRATOS HOMOGÊNEOS E HETEROGÊNEOS



FONTE: O autor (2019)

O detalhamento das camadas aluminizadas formadas no substrato HVOF é mostrado na FIGURA 34.

FIGURA 34 – SUBSTRATO ASPERGIDO HVPF ALUMINIZADO A 850°C POR 6h



FONTE: O autor (2019)

Observa-se que o HVOF apresentou menor espessura de aluminização que o substrato homogêneo para todos os tempos. As espessuras das camadas externas nos diferentes substratos, medidas conforme modelo da FIGURA 32, em função do tempo de aluminização são mostradas no GRÁFICO 1. Foram determinadas as taxas de crescimento para identificar como elas são afetadas pelas heterogeneidades.

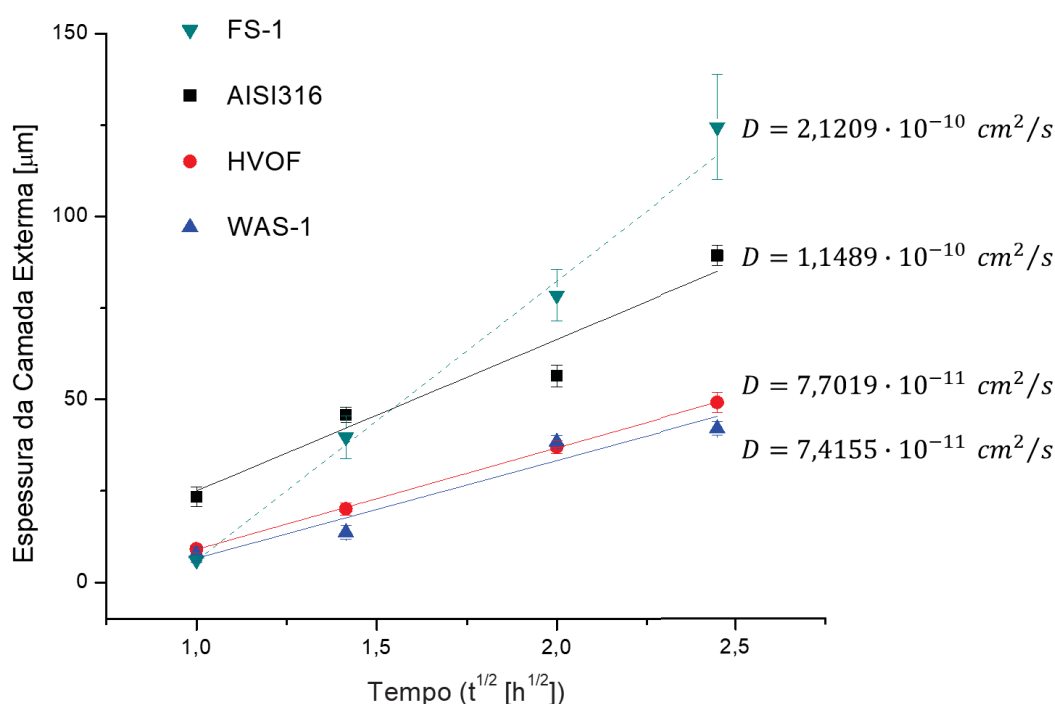
As estruturas heterogêneas lamelares imposta pelos processos WAS e HVOF possuem baixo teor de porosidade, então o mecanismo de redução do gradiente de concentração do Al na superfície resulta da difusão em volume em torno dos óxidos. Como no substrato homogêneo a concentração de Al na superfície deve ser maior devido à não possuir os caminhos diferenciais de difusão para dentro do substrato, a taxa de crescimento nos substratos WAS e HVOF em relação ao substrato homogêneo são menores. O substrato WAS possui teor de óxidos mais elevado que o substrato HVOF, porém se observa que a taxa de crescimento entre os dois substratos não difere entre si e são igualmente diferentes em relação ao substrato homogêneo. Isso mostra que o mecanismo de difusão por entorno dos óxidos não influencia de maneira significativa, sendo que a própria estrutura lamelar que compromete a difusão do Al.

No substrato a porosidade alterou significativamente o comportamento, aumentando a taxa de crescimento da camada aluminizada acima da do substrato

homogêneo. As espessuras medidas nesse substrato são de camadas hipotéticas, que medem a espessura difundida de Al no substrato aspergido e leva em conta a delaminação da superfície ao longo do tempo de aluminização, segundo o modelo da FIGURA 32. Esse comportamento ajudou o Al chegar em diferentes pontos do substrato poroso, ocorrendo uma interação muito mais intensa do Al com o material do substrato.

Observa-se que nos substratos heterogêneos para tempos curtos de processamento, os mecanismos de retirada do Al da superfície não são tão impactantes quanto à difusão em volume, o que resultou em espessuras similares ao fim de 1h. Entretanto, tempos de aluminização maiores mostraram maior interação do revestimento aluminizado com o substrato resultando em diferentes espessuras aluminizadas para os diferentes processos de aspersão térmica.

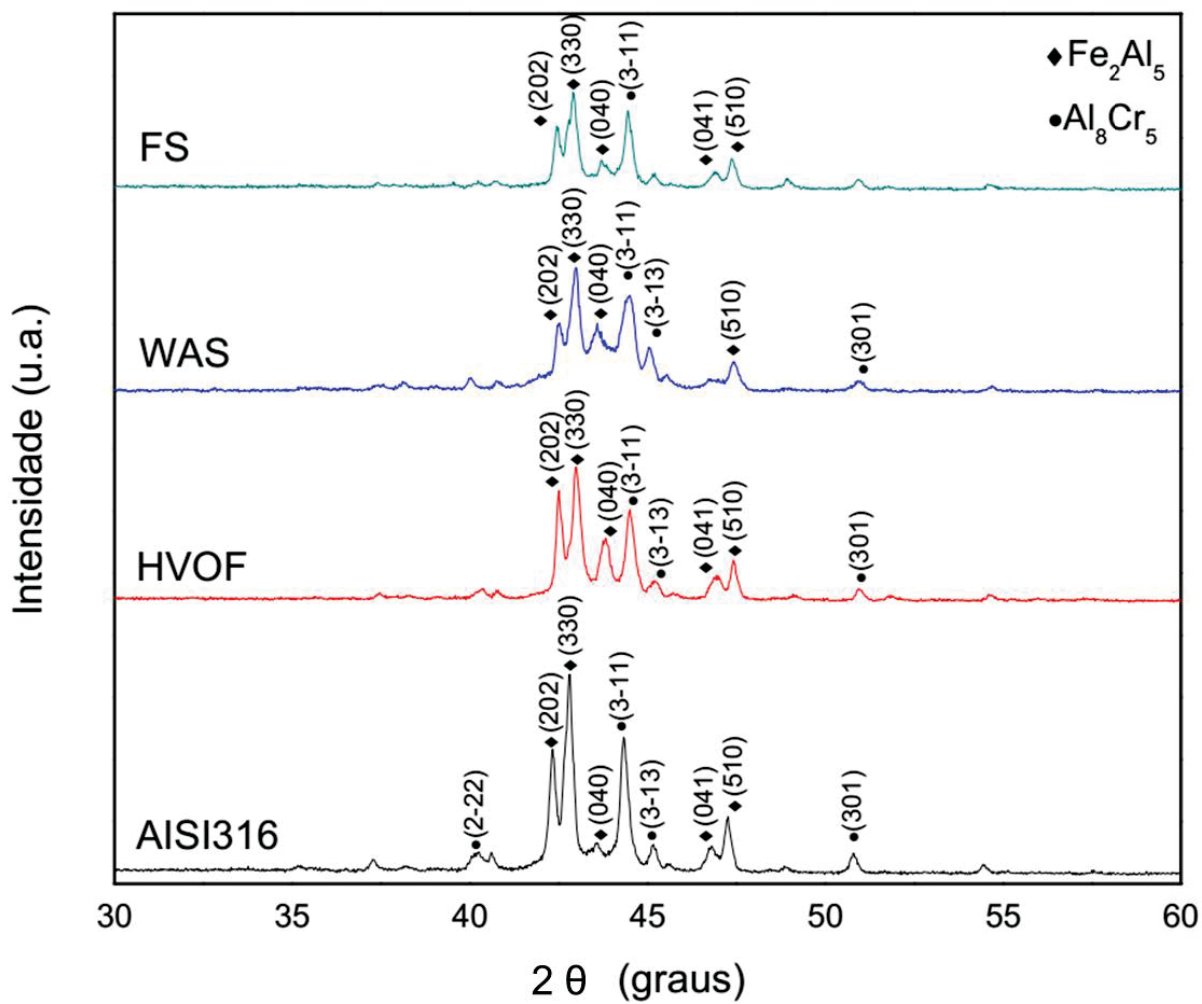
GRÁFICO 1 – ESPESSURA DA CAMADA EXTERNA NOS DIFERENTES SUBSTRATOS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ALUMINIZAÇÃO



FONTE: O autor (2019)

Os difratogramas dos substratos aluminizados por 6h, mostrados na FIGURA 35, confirmam na camada externa as fases  $Fe_2Al_5$  e  $Al_8Cr_5$  para todos os substratos.

FIGURA 35 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS SUBSTRATOS ALUMINIZADOS



FONTE: O autor (2019)

## 5 CONCLUSÕES

Nas condições de teste utilizadas, de aluminização de substratos aspergidos foi possível identificar que as heterogeneidades presentes no substrato afetam o mecanismo de difusão do Al e impactam na taxa de crescimento do revestimento aluminizado.

As heterogeneidades no substrato provocam a redução da concentração do Al na superfície, através de sua difusão preferencial para regiões internas do substrato. Esse mecanismo é diferente em função do tipo de heterogeneidade. Em substratos porosos, durante a *pack-cementation*, os vapores de haletos provenientes da pack-mistura difundem pelos espaços vazios e depositam o Al nas regiões mais internas do substrato. Isso reduz a quantidade de Al disponível na superfície para difusão em volume e formação do revestimento aluminizado. O que resulta em camadas aluminizadas menos espessas. As porosidades que concentram o Al funcionam como um reservatório para difusão do Al para dentro das lamelas.

Nos substratos mais densos e com grande quantidade de óxidos os haletos depositam o Al na superfície externa. Porém, a presença de poros interconectados nos óxidos oferece caminhos de rápida difusão do Al, diminuindo o gradiente de concentração de Al disponível na superfície para formar o revestimento aluminizado, assim diminuindo a espessura das camadas aluminizadas.

A taxa de crescimento dos revestimentos aluminizados é alterada pelas heterogeneidades do substrato. Os substratos heterogêneos possuem taxa de crescimento menor devido ao mecanismo de redução do gradiente de composição do Al na superfície. Entretanto, os substratos porosos acumulam o Al em regiões de seu interior, fornecendo grande interação com o substrato e taxas de crescimento do revestimento aluminizado maiores do que em substratos homogêneos.

Os substratos heterogêneos mais densos minimizam as oportunidades de transporte de Al para o interior do substrato, concentrando o Al perto da superfície, resultando na redução na taxa de crescimento em relação aos substratos homogêneos. Substratos densos com grande quantidade de óxidos apresentaram comportamento similar aos substratos mais densos com menor quantidade de óxidos. O que mostra que a difusão em torno dos óxidos não é tão significativa quanto nos substratos porosos.

## 5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Investigar os parâmetros de disposição do Al, para formar fases menos frágeis na superfície e verificar o mecanismo de deposição destas fases.
- b) Avaliar como as heterogeneidades do substrato afetam no desempenho das camadas aluminizadas.

## REFERÊNCIAS

- AGÜERO, A.; GARCÍA DE BLAS, F. J.; GARCÍA, M. C.; MUELAS, R.; ROMÁN, A. Thermal spray coatings for molten carbonate fuel cells separator plates. **Surface and Coatings Technology**, v. 146–147, p. 578–585, 2001.
- AKUEZUE, H. C.; WHITTLE, D. P. Interdiffusion in Fe–Al system: Aluminizing. **Metal Science**, v. 17, n. 1, p. 27–31, 1983.
- ARBOLEDA, J. A.; SERNA, C. M.; CADAVID, E.; et al. Effect of flame spray deposition parameters on the microstructure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 13 %TiO<sub>2</sub> coatings applied onto 7075 aluminum alloy. **Materials Research**, v. 21, n. 5, 2018.
- BAKER, H. Alloy phase diagrams. **ASM Handbook**, v. 3, 1992.
- BANGARU, N. V.; KRUTENAT, R. C. Diffusion coatings of steels: formation mechanism and microstructure of aluminized heat-resistant stainless steels. **Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, v. 2, n. 4, 1984.
- BARBIER, F.; MANUELLI, D.; BOUCHÉ, K. Characterization of aluminide coatings formed on 1.4914 and 316L steels by hot-dipping in molten aluminium. **Scripta Materialia**, v. 36, n. 4, p. 425–431, 1997.
- BELLUCCI, A.; BELLINI, S.; PILEGGI, R.; STOCCHI, D.; TUURNA, S. Effect of Al Enrichment by Pack Cementation of FeCr Coatings Deposited by HVOF. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 24, n. 1–2, p. 244–251, 2014.
- BENNETT, K. L.; BAYER, T. Pack cementation aluminizing of steels. **ASM Handbook. Surface Engineering**, v. 5, p. 1707–1714, 1994.
- CHRISTOGLOU, C.; VOUDOURIS, N.; ANGELOPOULOS, G. N. Formation and modelling of aluminide coatings on iron by a fluidised bed CVD process. **Surface and Coatings Technology**, v. 155, n. 1, p. 51–58, 2002.
- COLOMBIER, R.; HOCHMANN, J. **Aceros inoxidables. Aceros refractarios**. Paris: Ediciones Urmo, 1968.
- DORFMAN, M. R. Thermal spray basics. **Advanced materials and processes**, v. 160, n. 7, p. 47–50, 2002.
- FORCEY, K. S.; ROSS, D. K.; SIMPSON, J. C. B.; EVANS, D. S.; WHITAKER, A. G. The use of aluminising on 317 austenitic and 1.4914 martensitic steels for the reduction of tritium leakage from the net blanket. **Journal of Nuclear Materials**, v. 161, n. 2, p. 108–116, 1989.

GEDZEVICIUS, I.; VALIULIS, A. V. Analysis of wire arc spraying process variables on coatings properties. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 175, n. 1–3, p. 206–211, 2006.

GOMES, M. N. V. **Desenvolvimento do compósito de Fe<sub>3</sub>Al-k nanométrico em matriz de alumínio para revestimento depositado por aspersão térmica chama a pó**. 2016. 299 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Paraná. 2016.

GOWARD, G. W.; BOONE, D. H. Mechanisms of formation of diffusion aluminide coatings on nickel-base superalloys. **Oxidation of Metals**, v. 3, n. 5, 1971.

GUPTA, B. K.; SEIGLE, L. L. Effect on the kinetics of pack aluminization of varying the activator. **Thin Solid Films**, v. 73, n. 2, 1980.

HORITA, T.; XIONG, Y.; KISHIMOTO, H.; et al. Application of Fe-Cr alloys to solid oxide fuel cells for cost-reduction: Oxidation behavior of alloys in methane fuel. **Journal of Power Sources**, v. 131, n. 1–2, p. 293–298, 2004.

HU, T. L.; HUANG, H. L.; GAN, D.; LEE, T. Y. The microstructure of aluminized type 310 stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 6, p. 3502–3509, 2006.

KOBAYASHI, S.; YAKOU, T. Control of intermetallic compound layers at interface between steel and aluminum by diffusion-treatment. **Materials Science and Engineering A**, v. 338, n. 1–2, 2002.

KORINKO, P. S.; MALENE, S. H. Considerations for the weldability of types 304L and 316L stainless steel. **Journal of Failure Analysis and Prevention**, 2001.

KOURTIDOU, D.; CHALIAMPALIAS, D.; VOGIATZIS, C.; et al. Deposition of Ni-Al coatings by pack cementation and corrosion resistance in high temperature and marine environments. **Corrosion Science**, v. 148, p. 12–23, 2019.

LEVINE, S. R.; CAVES, R. M. Thermodynamics and Kinetics of Pack Aluminide Coating Formation on IN-100. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 121, n. 8, p. 1051–1064, 1974.

LIMA, C. C.; TREVISAN, R. **Aspersão térmica: fundamentos e aplicações**. 2nd ed. São Paulo: Artliber, 2007.

LOPEZ, C.; KVRYSAN, A.; KASNAKJIAN, S.; et al. Effect of Austenite Stability on Pack Aluminizing of Austenitic Stainless Steels. **JOM**, v. 67, n. 1, p. 61–67, 2015.

MAJUMDAR, S.; PAUL, B.; KAIN, V.; DEY, G. K. Formation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fe-Al layers on SS 316 surface by pack aluminizing and heat treatment. **Materials Chemistry and Physics**, v. 190, 2017.

MEHRER, H. **Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-controlled Processes**. first ed. ed. 2007.

MOHAMMADI, M.; JAVADPOUR, S.; JAHROMI, S. A. J.; KOBAYASHI, A. Cyclic Oxidation and Hot Corrosion Behaviors of Gradient CoNiCrAlYSi Coatings Produced by HVOF and Diffusional Processes. **Oxidation of Metals**, v. 86, n. 3–4, p. 221–238, 2016.

NAOI, D.; KAJIHARA, M. Growth behavior of Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> during reactive diffusion between Fe and Al at solid-state temperatures. **Materials Science and Engineering A**, v. 459, n. 1–2, p. 375–382, 2007.

OLEKSAK, R. P.; HOLCOMB, G. R.; CARNEY, C. S.; TEETER, L.; DOĞAN, Ö. N. Effect of Surface Finish on High-Temperature Oxidation of Steels in CO<sub>2</sub>, Supercritical CO<sub>2</sub>, and Air. **Oxidation of Metals**, v. 92, n. 5–6, p. 525–540, 2019.

PAVLYUCHKOV, D.; PRZEPIÓRZYŃSKI, B.; KOWALSKI, W.; VELIKANOVA, T. Y.; GRUSHKO, B. Al-Cr-Fe phase diagram. Isothermal Sections in the region above 50 at% Al. **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 45, 2014.

PAWLOWSKI, L. **The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings: Second Edition**. John Wiley and Sons, 2008.

PÉREZ, F. J.; HIERRO, M. P.; PEDRAZA, F.; et al. Effect of fluidized bed CVD aluminide coatings on the cyclic oxidation of austenitic AISI 304 stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 145, n. 1–3, p. 1–7, 2001.

RAVI, V. A.; NGUYEN, T. K.; NAVA, J. C. Aluminizing of steel to improve high temperature corrosion resistance. **Thermochemical Surface Engineering of Steels: Improving Materials Performance**. p.751–767, 2014.

RUFNER, J.; GANNON, P.; WHITE, P.; et al. Oxidation behavior of stainless steel 430 and 441 at 800 °C in single (air/air) and dual atmosphere (air/hydrogen) exposures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 4, p. 1392–1398, 2008.

SAMPATH, S.; JIANG, X. Y.; MATEJICEK, J.; et al. Role of thermal spray processing method on the microstructure, residual stress and properties of coatings: An integrated study of Ni-5 wt. % Al bond coats. **Materials Science and Engineering A**, v. 364, n. 1–2, p. 216–231, 2004.

SHAO, W.; ZHOU, C. Oxidation behavior of the B-modified silicide coating on Nb-Si based alloy at intermediate temperatures. **Corrosion Science**, v. 132, p. 107–115, 2018.

SIVAKUMAR, R.; RAO, E. J. An investigation of pack-aluminide coating on steel.

**Oxidation of Metals**, v. 17, n. 5–6, 1982.

SIVAKUMAR, R.; SEIGLE, L. L. On the kinetics of the pack-aluminization Process. **Metallurgical Transactions A**, v. 7, n. 7, p. 1073–1079, 1976.

STEIN-FECHNER, K.; KONYS, J.; WEDEMEYER, O. Investigations on the transformation behavior of the intermetallic phase  $(\text{Fe, Cr})_2\text{Al}_5$  formed on MANET II steel by aluminizing. **Journal of Nuclear Materials**, v. 249, n. 1, p. 33–38, 1997.

STOTT, F. H.; WOOD, G. C.; STRINGER, J. The influence of alloying elements on the development and maintenance of protective scales. **Oxidation of Metals**, v. 44, n. 1/2, p. 113–145, 1995.

SURESH KUMAR, T.; NAGESHA, A.; KANNAN, R. Thermal cycling effects on the creep-fatigue interaction in type 316LN austenitic stainless steel weld joint. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, v. 178, 2019.

TRUMAN, J. E. Stainless Steels. In: R. W. Cahn; P. Haasen; E. J. Kramer (Eds.); **Materials Science and Technology. Constitution and Properties of Steels**. p.529–581, 1992.

TSAI, W. T.; HUANG, K. E. Microstructural aspect and oxidation resistance of an aluminide coating on 310 stainless steel. **Thin Solid Films**, v. 366, n. 1–2, p. 164–168, 2000.

XIANG, Z. D.; DATTA, P. K. Relationship between pack chemistry and aluminide coating formation for low-temperature aluminisation of alloy steels. **Acta Materialia**, v. 54, n. 17, 2006.