

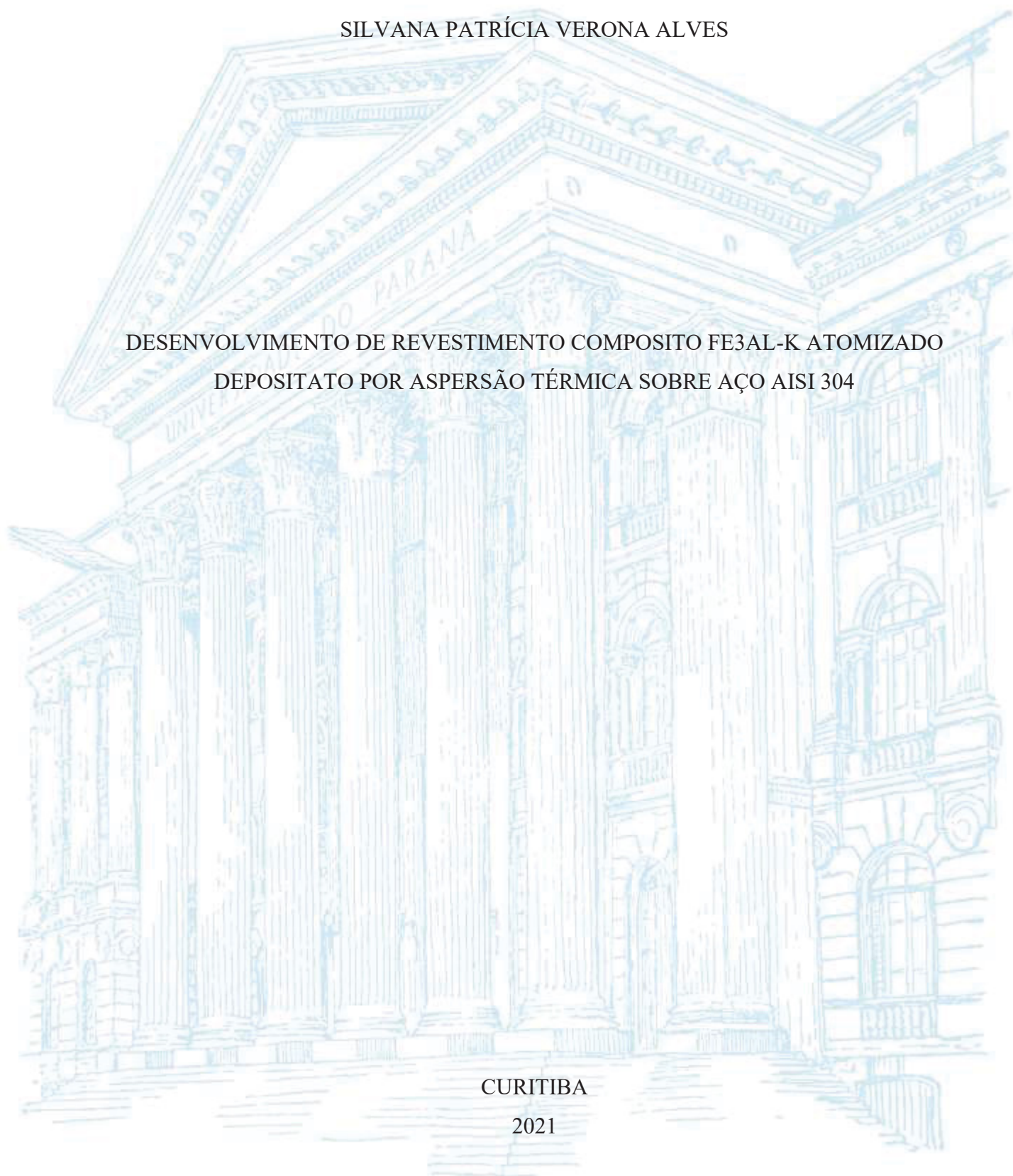
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

SILVANA PATRÍCIA VERONA ALVES

DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTO COMPOSITO FE3AL-K ATOMIZADO
DEPOSITATO POR ASPERSÃO TÉRMICA SOBRE AÇO AISI 304

CURITIBA

2021



SILVANA PATRÍCIA VERONA ALVES

DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTO COMPOSITO FE₃AL-K ATOMIZADO
DEPOSITATO POR ASPERSÃO TÉRMICA SOBRE AÇO AISI 304

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

Orientador: Prof. Dr. Ramón Sigifredo Cortes Paredes

Coorientador: Prof. Dr. Dalmarino Setti

CURITIBA

2021

A474d

Alves, Silvana Patrícia Verona

Desenvolvimento de revestimento composto Fe₃Al-k depositado por aspersão térmica sobre aço AISI 304 [recurso eletrônico] / Silvana Patrícia Verona Alves. – Curitiba, 2021.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, 2021.

Orientador: Ramón Sigifredo Cortes Paredes.

Coorientador: Dalmarino Setti.

1. Aspersão Térmica. 2. Aço inoxidável. I. Universidade Federal do Paraná. II. Paredes, Ramón Sigifredo Cortes. III. Setti, Dalmarino. IV. Título.

CDD: 620.17

Bibliotecária: Vanusa Maciel – CRB9/1928




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

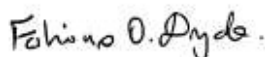
TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA MECÂNICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **SILVANA PATRICIA VERONA ALVES** intitulada: **DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTO INTERMETÁLICO FE3AL-K ATOMIZADO DEPOSITADO POR ASPERSÃO TÉRMICA SOBRE AÇO AISI 304**, sob orientação do Prof. Dr. RAMON SIGIFREDO CORTES PAREDES, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutora 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, 03 de Dezembro de 2021.


RAMON SIGIFREDO CORTES PAREDES
Presidente da Banca Examinadora



FABIANO OSCAR DROZDA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



CESAR EDIL DA COSTA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA)



GUSTAVO BAVARESCO SUCHARSKI

Avaliador Externo (INSTITUTO DE TECNOLOGIA PARA O DESENVOLVIMENTO)



SINEI ANTONIO PIANARO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA)

Dedico esta tese!

Ao meu amado filho Eduardo, sua presença nos meus dias foi determinante.

Aos meus pais Vitório e Ernestina por me abastecerem de amor e de paz.

AGRADECIMENTOS

Foi um grande desafio escrever esta tese, até mesmo para em poucas páginas buscar termos adequados para agradecer a todos aqueles que fizeram parte dessa conquista.

Agradeço!

Ao PGMec da UFPR por viabilizar a obtenção do título de Doutora em Engenharia Mecânica.

A UTFPR campus de Pato Branco por permitir minha dedicação exclusiva a este trabalho. Agradeço também ao campus de Curitiba e Ponta Grossa por disponibilizar os laboratórios e equipamentos para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisa Tecnológica de São Paulo (IPT), especificamente ao Laboratório de Processos Metalúrgicos do Centro de Tecnologia em Metalurgia e Materiais por fornecer materiais e estrutura para a atomização do material.

Ao meu orientador Prof. Dr. Ramón Sigifredo Cortés Paredes, professor e amigo, obrigada pela confiança e pela constante demonstração de sabedoria e conhecimento.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Dalmarino Setti, pela ajuda e direcionamento em todas as etapas.

Ao Dr. Eng. Daniel Bayerlein, gratidão! Reconheço que esta tese se concretizou pela sua generosidade, além disso, acrescentaria: obrigada por todas as informações e ajudas que precisei.

Ao professor, Dr. Sidnei A. Pianaro, que desde a minha graduação, como meu orientador de estágio, sempre se mostrou um pesquisador exemplar. Obrigada por dedicar seu tempo com as análises de WDS.

Ao Dr. Gustavo Bavaresco Sucharski, pela prontidão e disponibilidade.

Ao físico Dr. Railson Bolsoni Falcão do IPT pelas discussões construtivas com o DRX. Estendo o agradecimento ao químico Dr. Maciel Santos Luz, que colaborou com as análises químicas. Ainda bem que “NÃO” somos um exército de um homem só! Obrigada pela parceria.

Ao meu querido esposo Cleverson, pela compreensão e paciência em minha ausência.

A minha irmã Prof^a. Dr^a. Nalu, a inquestionável incentivadora, obrigada pelas revisões, correções, palpites, “pitacos”, sugestões, broncas, pela ajuda e companhia nas idas e vindas das viagens, que foram tantas e tantas. Não teria conseguido sem sua ajuda.

A minha querida irmã Viviane, sempre presente com suas valiosas contribuições e pensamento crítico.

A minha bela sobrinha Laura pelo quarto sempre disponível. Agradeço ao seu esposo Rafael pelos “busca, leva e traz com as amostras”, não esqueci do canecão de chopp!

Aos engenheiros Erick Santos e Filipe Estevão da Anton Paar Brasil pela colaboração com os ensaios de desgaste, *scratch test* e microindentação.

Ao Prof. Dr. Anderson Pukasiewicz do Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU/PROPESP) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), pela ajuda com o MEV e orientações sobre desgaste. Muito obrigada!

Ao Alexandre José Gonçalves do Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) da UTFPR - Campus Curitiba, pelas imagens de MEV, pela paciência e disponibilidade.

Ao doutorando Gustavo Prass do *Laboratory of Additive Manufacturing and Surface Engineering* (LAMSE) da UFPR pelas imagens do confocal. Com certeza você melhorou o seu “karma”.

Ao Prof. Wagner da Silveira da UTFPR campus Francisco Beltrão pela ajuda com o tratamento das imagens no *ImageJ*. Obrigada!

Ao colega Vitor Baldin pelos contatos fornecidos.

Ao Eng. Dr. Leonardo Rodrigues por auxiliar nas discussões sobre desgaste.

Ao pessoal do LABATS, ao Pedro Polato, Watena, Felipe, Caio, pela ajuda incondicional em todos os momentos que precisei.

Ao mestrando Rullian Ferreira Pinheiro, pela ajuda no “segundo tempo” com preparação metalográfica. Sempre que precisar, sabe que pode contar comigo.

Ao Laboratório de Biomateriais e Engenharia de Superfícies da PUC PR e ao Prof. Dr. Ricardo Diego Torres por disponibilizar o laboratório para os ensaios de desgaste em alta temperatura.

Às empresas Kucmaq Máquinas e Equipamentos e Kauteng Automação Industrial de Dois Vizinhos-Paraná pela doação dos tarugos e chapas de aço AISI 304 para a deposição.

À indústria Flessak de Francisco Beltrão-Paraná pelo corte dos lingotes do compósito para a atomização.

À Revesteel Metalização de Pinhais e ao Sr. Antônio pela deposição por HVOF.

À Marialice Silverio pelo esforço em manter a fidelidade das normas da ABNT bem como as normas requeridas pela UFPR.

Enfim, a todos aqueles que de alguma maneira, mesmo não citados, estiveram ao meu lado durante a realização deste trabalho.

“A felicidade faz você ser doce, a dor faz você
ser humilde. A luta faz você ser forte. O
sucesso faz você brilhar! Mas somente Deus
faz você prosseguir”.

Autor desconhecido.

RESUMO

A aspersão térmica é utilizada em todos os setores industriais como uma técnica estabelecida para depositar revestimentos e conferir ao substrato resistência ao desgaste e à corrosão. Entre os processos de aspersão térmica, o processo chama a pó (FSp) é o mais antigo e ainda bastante utilizado que permite depositar diversos tipos de materiais em diferentes substratos, com baixo custo de aplicação e facilidade de operação. Para se obter revestimentos resistentes ao desgaste, o processo *High Velocity Oxygen Fuel* (HVOF) é o mais empregado, devido ao menor teor de porosidade, maior aderência ao substrato e maior dureza do revestimento. Os revestimentos desenvolvem características morfológicas próprias dependendo da técnica empregada e dos parâmetros de processo que juntamente com as características do material influenciam nas propriedades finais do revestimento. O objetivo deste estudo foi obter e caracterizar revestimentos depositados por aspersão térmica FSp e por HVOF do compósito intermetálico Fe₃Al-κ atomizado sobre um substrato de aço inox 304. Para a deposição por FSp observou-se a influência da granulometria do pó e do pré-aquecimento do substrato sobre a formação da camada, morfologia do revestimento, aderência por tração, formação de óxidos e porosidade. No processo HVOF, foi considerado a influência da taxa de deposição na morfologia do revestimento e nas propriedades mecânicas. As amostras dos revestimentos foram caracterizadas quanto a composição química, formação de fases, morfologia, microdureza *Vickers*, aderência por tração, microdureza instrumentada e *scratch test*. Para avaliação da resistência ao desgaste, o revestimento adquirido por HVOF, foi submetido a ensaio de pino disco em temperatura ambiente, 350 °C e 500 °C. Os revestimentos não obtiveram alteração significativa na composição química, no entanto manteve-se a presença das fases Fe₃Al e Fe₃AlC. Os revestimentos depositados por FSp manifestaram espessura inferior a 200 µm, tensão de aderência de até 24,36 MPa, teor de óxidos entre 8,18% e 11,2 de óxidos, fração de poros de 4,2%, microdureza de 250 a 380 HV, módulo elástico de 68,3 MPa e baixa adesão e coesão no ensaio de *scratch test*. Os revestimentos por HVOF exibiram espessura próxima a 250 µm, tensão de aderência de até 20 Mpa, teor de óxido de 6,18%, fração de poros inferior a 0,95%, microdureza de 350 e 650 HV, módulo elástico de 152 Mpa e boa coesão e aderência por *scratch test*. O coeficiente de atrito em temperatura ambiente foi de 0,27 (µ) com taxa de desgaste de 1,27E-04 (mm³/N.m) para 1 N e 1E-05 (mm³/N.m) para cargas de 3 e 5 N. O coeficiente de atrito médio em alta temperatura foi de 0,06 µ para 350 °C 0,05 µ para 500 °C. A taxa de desgaste diminuiu com o aumento da temperatura e da carga, revelando mecanismos de desgaste por fadiga, abrasivo e oxidativo.

Palavras-chave: Aspersão Térmica. Alumineto. Atomização a gás. Desgaste a quente. *Scratch test*

ABSTRACT

Thermal spray is used in all industrial sectors as an established technique for depositing coatings and giving the substrate resistance to wear and corrosion. Among the thermal spraying processes, the flame spray powder process (FSp) is the oldest and still widely used, allowing to deposit different types of materials, on different types of substrates, with low application cost and easy operation. To obtain wear-resistant coatings, the High Velocity Oxygen Fuel (HVOF) process is the most used, due to the lower porosity content, better adhesion to the substrate and high hardness of the coating. The coatings have their own morphological characteristics depending on the technique used and the process parameters which, together with the material characteristics, influence the final properties of the coating. The objective of this work was to develop and characterize coatings obtained by FSp and HVOF thermal spray of the Fe₃Al-κ intermetallic composite atomized on a 304 stainless steel substrate. on layer formation, coating morphology, tensile adhesion, oxide formation and porosity. In the HVOF process, the influence of the deposition rate on the coating morphology and mechanical properties was verified. The coating samples were characterized by the chemical composition, phase formation, morphology, Vickers microhardness, tensile adhesion, instrumented microhardness and scratch test. To evaluate the wear resistance, the coating obtained by HVOF was submitted to a disc pin test at room temperature, 350 °C and 500 °C. The coatings showed no significant change in chemical composition and showed the presence of Fe₃Al and Fe₃AlC phases. The coatings deposited by Fsp presented a thickness of less than 200 μm, adhesion tension of to 24.36 MPa, oxide content between 8.18% and 11.2 of oxides, pore fraction of 4.2%, microhardness 250 to 380 HV, elastic modulus of 68.3 MPa, showing low adhesion and cohesion in the scratch test. The HVOF coatings presented thickness close to 250 μm, adhesion tension of up to 20 MPa, oxide content of 6.18%, pore fraction less than 0.95%, microhardness of 350 and 650 HV, elastic modulus of 152 MPa and in the scratch test, the coating deposited by HVOF showed good cohesion and adhesion. The coefficient of friction at room temperature was 0.27 (μ) with a wear rate of 1.27E-04 (mm³/Nm) for 1 N and 1E-05 (mm³/Nm) for loads of 3 and 5 N. The mean friction coefficient at high temperature was 0.06 μ for 350 °C 0.05 μ for 500 °C. The wear rate decreased with increasing temperature and load, showing fatigue, abrasive and oxidative wear mechanisms.

Keywords: Thermal spray. Iron aluminede. Gas Atomization. Dry-Sliding. scratch test.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	- CLASSIFICAÇÃO DAS TÉCNICAS DE ASPERSÃO TÉRMICA.....	27
FIGURA 2	- DESENHO ESQUEMÁTICO DO PROCESSO FSP.....	29
FIGURA 3	- DESENHO ESQUEMÁTICO DO PROCESSO HVOF.....	35
FIGURA 4	- REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE ATOMIZAÇÃO.....	38
FIGURA 5	- MECANISMOS DE AQUECIMENTO PARA ATOMIZAÇÃO.....	39
FIGURA 6	- TIPOS DE BOCAIS (<i>NOZZLE</i>) DE ATOMIZAÇÃO.....	39
FIGURA 7	- ESQUEMA DA ATOMIZAÇÃO A GÁS EM ACOPLAMENTO FECHADO.....	41
FIGURA 8	- SECÇÃO TRANSVERSAL DA ESTRUTURA DE UM REVESTIMENTO.....	44
FIGURA 9	- ENTRAVAMENTO MECÂNICO DA PARTÍCULA NO SUBSTRATO.....	45
FIGURA 10	- DIAGRAMA DE FASES FE-AL.....	47
FIGURA 11	- ESTRUTURAS DOS ALUMINETOS DE FERRO.....	48
FIGURA 12	- TENSÃO DE ESCOAMENTO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA UMA LIGA FE40AL-5CR-0,2ZR-0,02B.....	49
FIGURA 13	- INFLUÊNCIA NO TEOR DE AL NA TENSÃO DE ESCOAMENTO COM A TEMPERATURA E SENSIBILIDADE A TAXA DE DEFORMAÇÃO.....	49
FIGURA 14	- INFLUÊNCIA DO TEOR DE AL COM O AUMENTO DA TEMPERATURA NO MÓDULO DE YOUNG.....	50
FIGURA 15	- EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA NA TENSÃO DE ESCOAMENTO.....	51
FIGURA 16	- CÉLULA UNITÁRIA DA FASE K.....	54
FIGURA 17	- DIAGRAMA DE FASES DO FE-AL-C.....	55
FIGURA 18	- CINÉTICA DE OXIDAÇÃO DE UMA LIGA FE-AL-C A 700, 900 E 1000 °C.....	56
FIGURA 19	- MECANISMOS DE DESGASTE.....	60
FIGURA 20	- FLUXOGRAMA DO DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL.....	66

FIGURA 21	-	ATOMIZADOR A GÁS.....	70
FIGURA 22	-	CADINHO DE ALUMINA PARA FUSÃO DO MATERIAL.....	71
FIGURA 23	-	TUBO GUIA E <i>STOPPER ROD</i>	71
FIGURA 24	-	BOCAL DE ATOMIZAÇÃO.....	72
FIGURA 25	-	VISOR DA CAMARA DE ATOMIZAÇÃO.....	73
FIGURA 26	-	CADINHO POSICIONADO DENTRO DA CÂMARA DE FUSÃO.....	74
FIGURA 27	-	DISPOSITIVO DE ENSAIO DE ADERÊNCIA POR DOBRAMENTO.	85
FIGURA 28	-	PADRÕES DE AVALIAÇÃO POR CONTROLE VISUAL DOS ENSAIOS DE ADERÊNCIA POR DOBRAMENTO.....	86
FIGURA 29	-	DISPOSITIVO DE ALINHAMENTO E PRESSÃO.....	86
FIGURA 30	-	MAPEAMENTO DAS INDENTAÇÕES REALIZADAS NOS REVESTIMENTOS.....	89
FIGURA 31	-	CURVA CARGA-PROFUNDIDADE PARA CONTATO ELÁSTICO- PLÁSTICO.....	90
FIGURA 32	-	ESQUEMA DO ENSAIO DE RISCO.....	92
FIGURA 33	-	PARÂMETROS PARA CÁLCULO ENSAIO DE DESGASTE.....	93
FIGURA 34	-	TRIBÔMETRO CSM PARA ENSAIO DESGASTE ALTA TEMPERATURA.....	94
FIGURA 35	-	FLUXO DE METAL DURANTE A ATOMIZAÇÃO.....	97
FIGURA 36	-	DISTRIBUIÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO DAS PARTÍCULAS COLETADAS DO CICLONE.....	99
FIGURA 37	-	DISTRIBUIÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO DAS PARTÍCULAS DO COLETOR.....	100
FIGURA 38	-	DIÂMETRO DAS PARTÍCULAS MEDIDOS POR MEV.....	101
FIGURA 39	-	IMAGENS DO FORMATO E MEDIDAS DO DIÂMETRO DAS PARTÍCULAS.....	103
FIGURA 40	-	CIRCULARIDADE E SMOOTHNESS DAS PARTÍCULAS ATOMIZADAS.....	104
FIGURA 41	-	MORFOLOGIA DO PÓ ATOMIZADO.....	105
FIGURA 42	-	TIPOS DE PARTÍCULAS ATOMIZADAS.....	105
FIGURA 43	-	PARTÍCULA COM POROSIDADE.....	106
FIGURA 44	-	PARTÍCULA SATÉLITE E COM CAPA.....	107
FIGURA 45	-	MORFOLOGIA DA PARTÍCULA COM CAPA.....	108

FIGURA 46	-	EDS DE LINHA EM PARTÍCULA COM FORMAÇÃO DE CAPA.....	109
FIGURA 47	-	MICROESTRUTURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO PÓ ATOMIZADO OBTIDA POR MO.....	110
FIGURA 48	-	MICROESTRUTURA DO BULK.....	110
FIGURA 49	-	MICROESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO DA PARTÍCULA FE ₃ AL-K ATOMIZADA.....	111
FIGURA 50	-	CRESCIMENTO DENDRÍTICO DE PÓ ATOMIZADO DE NIAL-FE.....	111
FIGURA 51	-	EDS DO PÓ ATOMIZADO.....	113
FIGURA 52	-	EDS PONTUAL NA PARTÍCULA.....	113
FIGURA 53	-	MAPEAMENTO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NA SUPERFÍCIE DA PARTÍCULA.....	114
FIGURA 54	-	FE E AL NA REGIÃO DENDRÍTICA DA PARTÍCULA.....	115
FIGURA 55	-	DIFRATOGRAMA DO COMPÓSITO ATOMIZADO RETIRADO DO COLETOR.....	116
FIGURA 56	-	DIFRATOGRAMA DO COMPÓSITO PRODUZIDO POR PRL.....	116
FIGURA 57	-	DIFRATOGRAMA DO COMPÓSITO SUBMETIDO A MOAGEM DE ALTA ENERGIA.....	117
FIGURA 58	-	DIFRATOGRAMA DO PÓ RETIRADO DO CICLONE.....	118
FIGURA 59	-	ESPESSURA DAS CAMADAS DOS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS POR FSP E HVOF.....	122
FIGURA 60	-	DESPLACAMENTO DO REVESTIMENTO.....	125
FIGURA 61	-	ENSAIO DE DOBRAMENTO.....	126
FIGURA 62	-	MORFOLOGIA DE SUPERFÍCIE DOS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS POR FSP.....	131
FIGURA 63	-	MO DA SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS POR FSP E HVOF	132
FIGURA 64	-	INFLUÊNCIA DO ESTADO TÉRMICO DA PARTÍCULA NA FORMAÇÃO DA LAMELA.....	134
FIGURA 65	-	MORFOLOGIA DE SUPERFÍCIE DOS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS POR HVOF.....	135

FIGURA 66	- MORFOLOGIA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS POR FSP NAS CONDIÇÕES C1 E C2.....	136
FIGURA 67	- MORFOLOGIA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS POR FSP NA CONDIÇÃO C3.....	137
FIGURA 68	- MORFOLOGIA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO DEPOSITADO POR HVOF NA CONDIÇÃO C4.....	138
FIGURA 69	- MORFOLOGIA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO DEPOSITADO POR HVOF NA CONDIÇÃO C5	139
FIGURA 70	- ANÁLISE PONTUAL DE EDS DO REVESTIMENTO DEPOSITADO POR FSP.....	140
FIGURA 71	- ANÁLISE PONTUAL POR EDS NO REVESTIMENTO DEPOSITADO POR FSP NA CONDIÇÃO C2.....	140
FIGURA 72	- ANÁLISE DE LINHA ENTRE LAMELAS EM REVESTIMENTO OBTIDO POR FSP.....	141
FIGURA 73	- EDS NO REVESTIMENTO OBTIDO POR HVOF.....	142
FIGURA 74	- EDS ENTRE LAMELAS EM REVESTIMENTO OBTIDO POR HVOF.....	143
FIGURA 75	- MAPEAMENTO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS POR EDS DO REVESTIMENTO OBTIDO POR FSP.....	144
FIGURA 76	- MAPEAMENTO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS POR EDS DO REVESTIMENTO OBTIDO POR HVOF.....	144
FIGURA 77	- EDS TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO DEPOSITADO POR HVOF.....	145
FIGURA 78	- FRAÇÃO DE POROS DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS POR FSP E HVOF.....	146
FIGURA 79	- DIGRATOGRAMA DO REVESTIMENTO OBTIDO POR FSP E HVOF.....	148
FIGURA 80	- PERFIL DE DUREZA VICKERS DOS REVESTIMENTOS.....	149
FIGURA 81	- CURVAS CARGA-DESCARGA, INDENTAÇÕES E MAPEAMENTO DA DISTRIBUIÇÃO DA DUREZA E DO MÓDULO ELÁSTICO DOS REVESTIMENTOS NAS CONDIÇÕES C3, C4 E C5.....	152

FIGURA 82	-	ENSAIO DE RESISTÊNCIA A RISCOS.....	154
FIGURA 83	-	INFLUÊNCIA DA CARGA NO COEFICIENTE DE FRICÇÃO.....	157
FIGURA 84	-	ENSAIO DE DESGASTE EM ALTA TEMPERATURA.....	160
FIGURA 85	-	PERFIL DE DESGASTE EM ALTA TEMPERATURA.....	161
FIGURA 86	-	COEFICIENTE DE ATRITO A 350° C E A 500° C.....	162
FIGURA 87	-	TAXA DE DESGASTE EM TEMPERATURA AMBIENTE, 350 °C E 500 °C.....	163
FIGURA 88	-	EDS DE LINHA NAS TRILHAS DE DESGASTE.....	163
FIGURA 89	-	MECANISMOS DE DESGASTE EM ALTA TEMPERATURA.....	164

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1	- COMPARATIVO DOS PROCESSOS CHAMA A PÓ E HVOF.....	28
QUADRO 2	- PRINCIPAIS CARACTERISTICAS DAS TECNICAS DE AT.....	28
QUADRO 3	- MORFOLOGIA DOS PÓS PARA AT POR DIFEERENTES ROTAS DE PROCESSAMENTO.....	35
QUADRO 4	- INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA NAS PROPRIEDADES DO FE_3AL	53
QUADRO 5	- FRATURA DO ENSAIO DE ADERÊNCIA POR TRAÇÃO.....	128

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	-	PROPRIEDADES MECÂNICAS DO COMPÓSITO.....	67
TABELA 2	-	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO COMPÓSITO Fe ₃ Al-κ.....	68
TABELA 3	-	PARÂMETROS EXPERIMENTAIS DE ATOMIZAÇÃO.....	69
TABELA 4	-	PROCESSOS DE ANÁLISES REALIZADOS NO PÓ ATOMIZADO.....	75
TABELA 5	-	TERMOS UTILIZADOS NO ANALISADOR DE PARTÍCULAS.....	7 6
TABELA 6	-	PARÂMETROS UTILIZADOS PARA DRX.....	76
TABELA 7	-	CONDIÇÕES PARA DEPOSIÇÃO NO REVESTIMENTO POR AT.....	78
TABELA 8	-	PARÂMETROS PARA JATEAMENTO.....	81
TABELA 9	-	PARÂMETROS UTILIZADOS NO PROCESSO DE ASPERSÃO POR CHAMA PÓ.	82
TABELA 10	-	PARÂMETROS UTILIZADOS NO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO POR HVOF.....	83
TABELA 11	-	CRITÉRIOS DE AVALIAÇÃO DO ENSAIO DE ADERÊNCIA POR DOBRAMENTO.....	85
TABELA 12	-	TEMPERATURA E PRESSÃO DURANTE A ATOMIZAÇÃO	96
TABELA 13	-	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PÓ ATOMIZADO.....	98
TABELA 14	-	VALORES MÉDIOS DE DIÂMETRO.....	99
TABELA 15	-	DIÂMETROS D _{3,2} E D _{4,3}	100
TABELA 16	-	DADOS QUANTITATIVOS OBTIDOS UTILIZANDO O MÉTODO RIETVELD.....	119
TABELA 17	-	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	119
TABELA 18	-	RUGOSIDADE DO SUBSTRATO APÓS O JATEAMENTO....	120
TABELA 19	-	TEMPERATURA DE PRÉ-AQUECIMENTO DO SUBSTRATO.....	121
TABELA 20	-	VALORES DE ESPESSURA, RUGOSIDADE E RESISTÊNCIA A ADERÊNCIA POR TRAÇÃO DOS REVESTIMENTOS.....	127
TABELA 21	-	ANÁLISE QUANTITATIVA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS REVESTIMENTOS E INDICATIVA DE ÓXIDOS.....	146

TABELA 22	-	DADOS QUANTITATIVOS DAS FASES OBTIDOS PELO MÉTODO RIETVELD.....	148
TABELA 23	-	MICRODUREZA INSTRUMENTADA E MÓDULO ELÁSTICO DO REVESTIMENTO DEPOSITADO POR HVOF	150
TABELA 24	-	TAXA DE DESGASTE DO REVESTIMENTO OBTIDO POR HVOF.....	157
TABELA 25	-	PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS DE REVESTIMENTOS DE Fe3Al ENCONTRADOS NA LITERATURA.....	158

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	20
1.1	JUSTIFICATIVA.....	22
1.2	OBJETIVOS.....	24
1.2.1	Objetivo geral.....	24
1.2.2	Objetivos específicos.....	24
1.3	HIPÓTESES.....	24
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	25
2.1	ASPERSÃO TÉRMICA.....	25
2.1.1	Aspersão térmica por chama a pó (<i>Flame Powder Spray</i> - FSp).....	29
2.1.2	Aspersão térmica por <i>high velocity oxygen-fuel</i> (HVOF).....	30
2.2	PÓS PARA ASPERSÃO TÉRMICA.....	31
2.3	PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE PÓS.....	33
2.3.1	Atomização.....	37
2.4	REVESTIMENTOS ASPERGIDOS	42
2.5	ALUMINETO DE FERRO (Fe ₃ Al).....	46
2.5.1	Propriedades do alumineto de Ferro.....	48
2.5.2	Carbeto Fe ₃ AlC _x	54
2.5.3	Produção de alumineto de ferro.....	57
2.5.4	Aplicações do alumineto de ferro.....	58
2.6	DESGASTE.....	59
2.7	DESGASTE EM REVESTIMENTOS ASPERGIDOS.....	63
3	MATERIAL E MÉTODO.....	65
3.1	OBTENÇÃO DA MATÉRIA PRIMA.....	67
3.1.1	Materiais.....	67
3.1.2	Atomização do compósito Fe ₃ Al-κ.....	68
3.1.3	Caracterização do pó atomizado.....	74
3.1.4	Peneiramento	77
3.2	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	78
3.3	ASPERSÃO TÉRMICA.....	80
3.3.1	Materiais.....	80

3.3.2	Preparação do substrato.....	80
3.3.3	Deposição do compósito por AT FSp.....	82
3.3.4	Deposição do compósito por AT HVOF.....	83
3.4	CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS ASPERGIDOS.....	84
3.4.1	Ensaio de aderência por dobramento.....	84
3.4.2	Ensaio de aderência por tração.....	86
3.4.3	Características morfológicas dos revestimentos	87
3.4.4	Composição química e fases presentes.....	88
3.4.5	Ensaio microdureza vickers - HV	89
3.4.6	Ensaio de indentação instrumentada.....	89
3.4.7	Ensaio de resistência a riscos (<i>scratch test</i>).....	91
3.4.8	Ensaio de desgaste (<i>dry sliding</i>) pino-disco em temperatura ambiente, 350 °C e 500 °C.....	92
4	APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS.....	96
4.1	OBTENÇÃO DA MATÉRIA PRIMA POR ATOMIZAÇÃO.....	96
4.1.1	Caracterização do pó obtido.....	97
4.2	ASPERSÃO TÉRMICA DO COMPÓSITO	120
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS.....	124
4.3.1	Ensaio de dobramento.....	124
4.3.2	Ensaio de aderência por tração.....	127
4.3.3	Microestrutura dos revestimentos depositados.....	130
4.3.4	Microdureza <i>Vickers</i>	149
4.3.5	Microdureza instrumentada	150
4.3.6	Resistência a risco (<i>scratch test</i>).....	153
4.3.7	Ensaio de desgaste.....	156
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	166
5.1	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	168
	REFERÊNCIAS.....	169
	ANEXO A - CARTAS ICSD.....	188

1 INTRODUÇÃO

A aspersão térmica (AT) tem sido amplamente utilizada em todos os setores da indústria na proteção superficial e recuperação de componentes, mostrando ser uma tecnologia bem estabelecida e de bons resultados para depositar revestimentos. É um processo que proporciona ao substrato propriedades específicas de resistência ao desgaste em muitos setores industriais, no setor de transporte (LOU; ALPAS, 2020), no setor de energia (RUBINO, 2021), em extração e processamento de materiais (AMIN, 2016; VARDELLE, 2016), além de ser ambientalmente favorável (PALANIVELU RAMASAMY; SUNDHARAM, 2021). As melhorias nos equipamentos e na qualidade dos materiais utilizados como matéria prima aumentou a credibilidade técnica dos processos de AT, levando a um crescimento significativo em novos mercados, por exemplo, revestimentos biomédicos, dielétricos e eletrônico (AMIN, 2016).

Diferentes rotas foram propostas para obter revestimentos, tais como, processos de deposição de vapor químico (CVD), deposição física de vapor (PVD) e AT. Os processos de AT têm propriedades melhoradas em comparação aos processos CVD e PVD, além de não afetar as propriedades do substrato e oferecer maior produtividade e menor custo de implantação (PORCAYO-CALDERON, 2013) com revestimentos de maior espessura (CINCA,CANO, 2019). Materiais com alto ponto de fusão podem ser aplicados por AT sem modificar as propriedades e sem apresentar distorção térmica excessiva do substrato, do componente ou da peça (DA SILVA, 2016).

Segundo Sucharski (2012) os processos por AT são classificados de acordo com a matéria-prima que utilizam, que podem ser na forma de arames, pós, varetas ou cordões flexíveis; pela forma como as partículas são aceleradas, podendo ser com ar comprimido ou gás inerte, e pela fonte de aquecimento, que pode ser combustão ou eletricidade. Entre as diversas técnicas de AT, o processo por chama com gás oxiacetileno ou *flame spray* (FS) é o mais antigo e ainda muito utilizado e permite o aporte do material na forma de arame ou pó (FSp). Sua popularidade se deve a possibilidade de depositar diferentes tipos de materiais em diferentes tipos de substratos com baixo custo de aplicação, facilidade de operação e altas taxas de deposição e eficiência (PREMKUMAR; BALASUBRAMANIAN, 2019). A maioria das pistolas de aspersão por chama pode ser adaptada para usar várias combinações de gases e para equilibrar o custo operacional e propriedades de revestimento.

Em função das vantagens apresentadas pelo processo de FSp inúmeros trabalhos têm sido desenvolvidos com esta técnica tais como os de Arrabal *et al.* (2010), Torres *et al.* (2013),

Xanthopoulou *et al.* (2014), Sucharski (2012) e Lavigne *et al.* (2017). As propriedades dos revestimentos aspergidos estão relacionadas com as características do material depositado e com a morfologia do revestimento e são dependentes das variações dos parâmetros de deposição do processo de aspersão utilizado (SUCHARSKI, 2012).

A deposição por combustão com alta velocidade, ou mais conhecido por HVOF (*highvelocity oxygen-fuel*), tem recebido grande atenção como uma das técnicas mais utilizadas para depositar partículas de pó fino em diferentes tipos de substratos. O sistema HVOF utiliza um jato supersônico ocasionando uma velocidade de impacto da partícula no substrato muito maior. O maior impacto e a menor permanência das partículas em voo, minimizando a degradação e a interação da partícula com a atmosfera circundante, implicando em uma menor quantidade de poros e óxidos nos revestimentos (EL-ESKANDARANY, 2020).

Componentes mecânicos são usados em ampla variedade de aplicações para servir sob condições severas de altas cargas, alta ou baixa temperatura e condições de ambientes químicos diversos. O desgaste é um problema bastante comum que afeta os componentes mecânicos que sofrem com movimentos relativos. Para que não ocorra perdas com substituições de componentes desgastados, diminuindo assim a eficiência da operação, os revestimentos são amplamente utilizados como barreira de proteção, aumentando a vida útil do conjunto (MEHTA *et al.*, 2017). Devido às suas boas propriedades de resistência à corrosão, os aços inoxidáveis são amplamente utilizados em aplicações operando em condições ambientais adversas. No entanto suas propriedades tribológicas têm motivado o uso de revestimentos para aumentar a sua resistência ao desgaste (POUGOUM *et al.*, 2018)

Para a produção de revestimentos resistentes ao desgaste, o processo HVOF é o mais utilizado, devido ao menor teor de porosidade, maior aderência ao substrato e maior dureza do revestimento. No entanto, o custo de reparação de componentes mecânicos que apresentam grandes dimensões, ou formas complexas e que operam em condições de mecanismos de desgaste, por meio da aplicação de revestimento por processos de rápida deposição, como é o caso da AT por Chama Pó (FSp), podem representar uma redução de custo operacional (BONETTI, 2019).

O uso de compostos intermetálicos como camada superficial se apresenta como uma alternativa atraente para conferir propriedades químicas e mecânicas ao substrato. Os intermetálicos de alumínio de ferro (Fe_3Al) apresentam propriedades únicas, incluindo alto ponto de fusão (1540 °C), baixa densidade em comparação com os aços inoxidáveis resistentes à corrosão (DEEVI, 2020) e alta dureza (338HV) (CINCA *et al.*, 2015), propriedades em altas temperaturas, tais como resistência a oxidação (STOLOFF, 1998), a carbonetação (CÂMARA

COZZA *et al.*, 2015; DEEVI; SIKKA, 1996) a sulfetização (LANG *et al.*, 2004; LEE; LIN, 1999; SZCZUCKA-LASOTA *et al.*, 2005; Totemeier *et al.* 2004) e a ambientes corrosivos com cloretos e sulfetos (AMAYA *et al.*, 2003; CINCA *et al.*, 2013; GUILMANY *et al.*, 2007; PORCAYO-CALDERON *et al.*, 2013), capacidade de autocura (SUN *et al.*, 2017) e alta resistividade elétrica que aumenta com a temperatura (DEEVI, 2020). Em função de suas características e propriedades estes compósitos podem ser aplicados como revestimento no setor de refino de petróleo.

Estudos demonstraram que a adição de carbono ao Fe₃Al formando carbonetos (conhecido como fase κ), contribui para o aumento da resistência mecânica, melhora a fluência em alta temperatura e reduz a fragilidade em relação ao hidrogênio em temperatura ambiente, proporcionando aumento na resistência ao desgaste (BALIGIDAD *et al.*, 1998; CONNÉTABLE; MAUGIS, 2008; SHANKAR 2004). ITOI *et al.* (2010) testaram a resistência ao desgaste de compósitos Fe₃Al com fase κ (Fe₃AlC_x) dispersa na matriz e os resultados foram satisfatórios, sendo comparado com aços alto carbono ao cromo, mostrando que a fase κ pode ser utilizada como reforço, aumentando a dureza e a tenacidade do intermetálico, sendo possível ganho de ductilidade do compósito em temperatura ambiente.

A resistência ao desgaste do aço inox AISI 304 pode ser significativamente melhorada pela adição de revestimentos compostos à base de Fe₃Al usando a técnica de AT por HVOF (POUGOUM *et al.*, 2016). A resistência ao desgaste abrasivo da liga Fe₃Al foi considerada comparável à resistência ao desgaste do aço AISI 1060 e SS 304 e superior àquela dos aços *Hadfield*, material de alta tenacidade usado em aplicações de mineração (TAILOR *et al.*, 2014). Thiem *et al.* (2017) em seus trabalhos comparou as propriedades de dureza do intermetálico Fe-28Al-5Cr depositado por HVOF e FSp e obteve valores de dureza para o revestimento HVOF significativamente maiores.

1.1 JUSTIFICATIVA

O desenvolvimento de revestimentos de intermetálico compósito Fe₃Al- κ aplicados por AT para melhorar as propriedades tribológicas de substratos de aço inox AISI 304 pode ser justificada de acordo com os seguintes aspectos: comparativo com desgaste do inox sem revestimento.

Desenvolvimento científico e tecnológico - o intermetálico Fe₃Al com presença da fase κ (Fe₃AlC_x) apresenta vantagens de resistência mecânica em relação ao Fe₃Al monofásico (PRAKASH; SAUTHOFF, 2001; BORGES *et al.*, 2014). Os compostos Fe₃AlC e Fe₃Al têm

coeficiente de expansão equivalentes quando expostos a temperatura de 600 °C e suas evoluções com a temperatura são muito próximas (KELLOU *et al.*, 2008). O Fe_3AlC_x é promissor para materiais submetidos a alta temperatura e requer uma investigação mais aprofundada para utilizá-lo como revestimento. A obtenção de pós atomizados do compósito $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$ pode propiciar boas propriedades para aplicações estratégicas e economizar elementos como níquel, cromo e molibdênio em aplicações a altas temperaturas ou em ambientes corrosivos (VERONA *et al.*, 2018).

Redução de custos e preocupação com o meio ambiente: a proteção de materiais contra a corrosão e desgaste por meio de revestimentos metálicos é um importante segmento de pesquisa para desenvolvimento científico, tecnológico e de inovação, com grande aplicação no setor produtivo, particularmente para a indústria do petróleo, que sofre com a degradação de materiais devido à corrosão por oxidação, por sulfetização e desgaste, podendo aumentar a vida útil e com isso reduzir gastos e paradas para manutenção (BARELLI *et al.*, 2018). O intermetálico além de possuir boa resistência à corrosão, possui baixo custo de matéria prima comparado com os elementos constituintes dos aços inoxidáveis (SVEC; MACAJOVÁ 2015; DEEVI, 2020).

Métodos de revestimento especialmente por AT de aluminetos de ferro foram bem estabelecidos para abranger diversos setores (CINCA *et al.*, 2013), porém a seleção do processo de AT depende das características do pó, além do projeto e aplicação do componente (AMIRIYAN, 2019). Entre as rotas de obtenção de pós para AT, a atomização tornou-se o modo dominante de produção devido à alta taxa de produção, proporcionando pós mais regulares, esféricos, densos e com baixo nível de oxidação e porque pós pré-ligados só podem ser produzidos por atomização (NEIKOV, 2019).

O processo de AT FSp apresenta um baixo custo na aplicação de camadas protetivas e muita flexibilidade na otimização dos parâmetros de processo, podendo obter revestimentos com características para aplicações contra a corrosão, com formação de revestimentos espessos, com boa aderência e baixa porosidade (TOTEMEIER *et al.*, 2002, 2003; SOBOLEV, 2004; LI, 2013; VUORISTO, 2014; AMIRIYAN, 2019; POUGOUM *et al.*, 2019). Já o processo HVOF é o mais utilizado para aplicações de revestimento com resistência ao desgaste.

Este trabalho tem a aplicação inédita e inovadora do compósito intermetálico $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$ atomizado depositado por AT chama pó (FSp) e por HVOF para obter um revestimento com desempenho de resistência ao desgaste. Pelas características da matéria prima pode ser aplicado em altas temperaturas em condições de corrosão naftênica, não havendo na literatura relatos sobre esse material aplicado nessas condições.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Desenvolver revestimentos depositados por AT FSp e por HVOF, do compósito intermetálico Fe₃Al-κ atomizado, sobre substratos de aço inox AISI 304.

1.2.2 Objetivos específicos

- a) obtenção do compósito intermetálico Fe₃Al-κ por atomização; caracterizar o pó atomizado quanto a composição química, fases presentes, distribuição de tamanho e morfologia das partículas;
- b) realizar a deposição do revestimento pelo processo FSp considerando como fatores de análise a temperatura de pré-aquecimento do substrato e o tamanho das partículas;
- c) realizar a deposição pelo processo HVOF considerando como fator de análise a taxa de deposição;
- d) caracterizar o revestimento quanto a composição química e fases presentes, microestrutura e morfologia das lamelas, presença de óxidos e quantificação de poros;
- e) avaliar a adesão do revestimento ao substrato através de ensaio de aderência por tração e resistência ao risco (*scratch test*);
- f) avaliar as propriedades mecânicas com relação à microdureza e módulo elástico;
- g) avaliar a resistência ao desgaste (*dry-sliding*) em tribômetro pino-disco em temperatura ambiente, em 350 °C e a 500 °C do revestimento depositado por HVOF.

1.3 HIPÓTESE

O compósito intermetálico Fe₃Al-κ atomizado pode ser depositado sob um substrato de aço inox 304 para formar um revestimento por AT FSp e apresentar boas propriedades de aderência ao substrato. Quando esse compósito intermetálico Fe₃Al-κ atomizado for aplicado por HVOF apresentará boas propriedades de resistência ao desgaste em temperatura ambiente e alta temperatura.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 ASPERSÃO TÉRMICA

Os materiais foram sendo desenvolvidos ao longo dos anos para apresentarem desempenho funcional em aplicações específicas e entre esses materiais estão uma série de aços especiais e superligas. No entanto, requisitos funcionais combinados, como altas temperaturas e atmosferas corrosivas, além de desgaste abrasivo e a dificuldade de usinagem de algumas ligas para a forma final, bem como os custos de ter um componente fabricado com esses materiais especiais, levou a uma demanda cada vez maior para a aplicação de revestimentos (FAUCHAIS, 2014).

A principal função dos revestimentos é proteger os substratos de todos os tipos de agentes nocivos. Os agentes podem atuar destrutivamente a partir da superfície de revestimentos das seguintes maneiras: -de forma mecânica, por ação de abrasão, erosão ou fricção de corpos externos; - de forma física em particular, submetendo o substrato a altas temperaturas e ao fluxo de calor intensivo e – de forma química ou bioquímica, por reação de compostos externos com substrato promovendo processos de corrosão (LATCA, 2020).

A motivação para revestir peças estruturais são resumidas nas necessidades de melhorar o desempenho funcional, por exemplo, permitir maior temperatura de exposição através do uso de revestimentos de barreira térmica; melhorar a vida útil do componente, reduzindo o desgaste devido à abrasão, erosão e corrosão; estender a vida útil do componente reconstruindo a peça desgastada às suas dimensões originais evitando a necessidade de substituir todo o componente; melhorar a funcionalidade de um componente fabricado de material de baixo custo, dispondo das vantagens do material depositado para melhorar as propriedades. Nos últimos anos, melhorias na qualidade de equipamentos e materiais aumentaram a credibilidade técnica dos processos, levando a um crescimento significativo em novos mercados, por exemplo, revestimentos biomédicos, dielétricos e eletrônicos. (PAREDES, 1998; LIMA; TREVISAN, 2007; FAUCHAIS, 2014; SAGAR, 2016).

A aspersão térmica (AT) é uma tecnologia bem estabelecida para a aplicação de revestimentos em diversos setores industriais importantes, incluindo aeroespacial, automotivo, geração de energia, petroquímica e *offshore*, além de ser utilizada para restauração de componentes desgastados tanto em fábrica como em campo. A vantagem dessa técnica está relacionada com a variedade de revestimentos que podem ser aplicados em diferentes tipos de substratos, como materiais metálicos, cerâmica, madeira e polímeros.

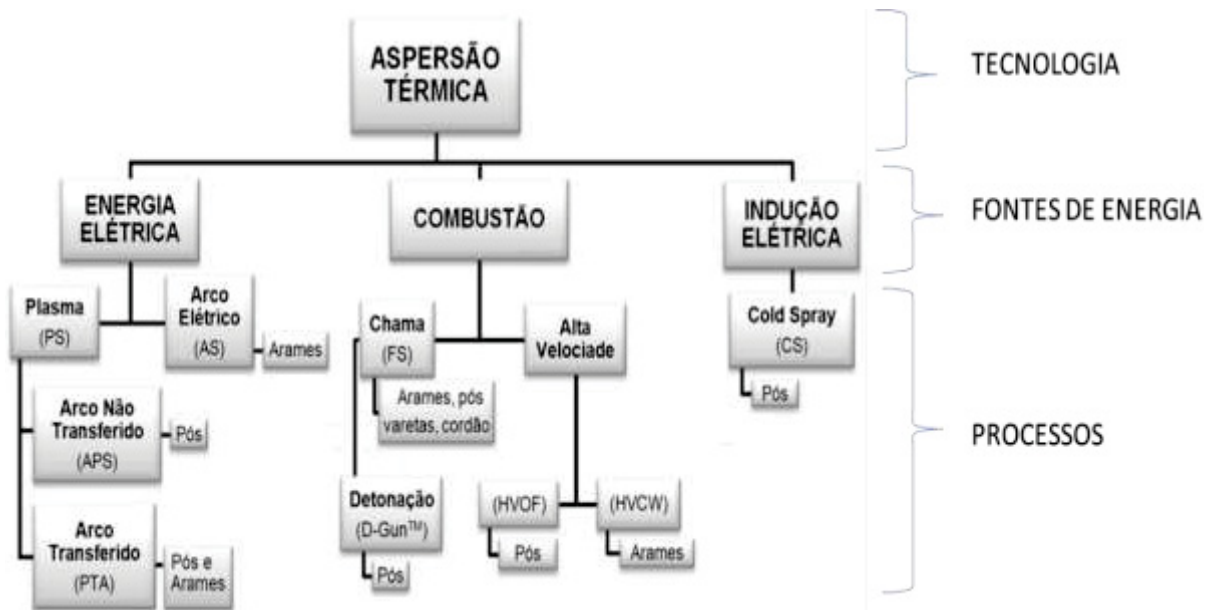
De maneira geral, a AT pode ser definida como um grupo de processos de deposição de camadas de materiais metálicos ou não metálicos, na forma de pó ou arame sobre uma superfície previamente preparada. As partículas aspergidas são aceleradas por gases sob pressão, concentradas em um feixe, contra um substrato. Após o impacto, essas partículas aderem ao substrato por mecanismos de natureza mecânica, químico-metalúrgica e física, dependendo da temperatura da fonte de calor e da velocidade imposta às partículas. O material aspergido forma camadas ou lamelas aproximadamente paralelas ao substrato, com formato achatado, sobrepostas com óxidos e poros oriundas da deformação das partículas fundidas, ou semifundidas (SUCHARSKI, 2012).

O princípio do processo de AT é introduzir a matéria prima a ser depositada na zona de aquecimento, que pode ser por chama, plasma ou arco, onde é fundida ou semifundida, acelerada e depois projetada à superfície a ser revestida onde ao encontrar com a superfície do substrato ocorre uma rápida solidificação e acúmulo de depósitos, formando uma estrutura lamelar. A microestrutura e a qualidade do revestimento produzido resultam diretamente da técnica de deposição utilizada. Desenvolvimentos recentes de equipamentos e processos melhoraram a qualidade e expandiram a faixa de aplicação para revestimentos termicamente aspergidos.

Destaca-se como vantagem da aplicação a capacidade da maioria dos processos de AT depositar o revestimento no substrato sem aquecê-lo significativamente. Assim, materiais com pontos de fusão elevados podem ser aplicados em peças acabadas, sem alterar as propriedades e sem distorção térmica. Outra vantagem é a capacidade, na maioria dos casos, de remover e recobrir revestimentos desgastados sem alterar as propriedades ou dimensões da peça. A desvantagem desses processos de deposição é que eles só podem revestir o que a pistola pode "alcançar". Naturalmente, existem também limitações de tamanho e de pequenas cavidades nas quais uma pistola não se encaixa (TUCKER, 1994).

Os processos de AT são classificados em três tipos básicos de acordo com a forma de aquecimento da partícula, sendo eles, o aquecimento por combustão, por energia elétrica e por indução, conforme exposto na FIGURA 1.

FIGURA 1- CLASSIFICAÇÃO DAS TÉCNICAS DE ASPERSÃO TÉRMICA



FONTE: Adaptado de Sucharski (2012)

Cada processo de AT possui suas particularidades e características. O número variável que define cada um dos processos é grande e quando escolhidos em conjunto e devidamente aplicados, produzem um revestimento de melhor qualidade com melhores propriedades (FREITAS, 2015).

Dentre os processos de AT, a deposição por combustão com alta velocidade, ou mais conhecido por HVOF (*highvelocity oxygen-fuel*) é largamente empregado em indústrias como aeronáutica, aeroespacial, petroquímica, automotiva, entre outros, devido as excelentes propriedades de adesão ao substrato e por apresentarem revestimento com uma microestrutura bastante homogênea e ausência de defeitos na interface, favorecendo aplicações de resistência a corrosão e desgaste. Nesse processo a temperatura que atinge as partículas é mais baixa e a velocidade é maior, ocasionado assim menores taxas de oxidação no revestimento e menor descarburização das partículas. Já o processo de AT combustão chama pó (*Flame Powder Spray* FSp) com gás oxi-acetileno é o mais antigo e utilizado devido a seu baixo custo, facilidade de utilização e possibilidade de depositar diferentes tipos de materiais e de variáveis de processo, para otimizar as propriedades do revestimento (FAUCHAIS, 2014). Algumas características dos processos de AT FSp e HVOF estão descritos no QUADRO 1.

QUADRO 1 - COMPARATIVO DOS PROCESSOS CHAMA A PÓ E HVOF

Características	Tipo de revestimento	Chama pó	Hvof
Temperatura do gás (°C)		3000	2600-3000
Taxa de deposição (Kg/h)		2-6	1-9
Velocidade de partícula (m/s)		<50	<700
Força de adesão (MPa)	Ligas Ferrosas	14-21	48-62
	Ligas Não Ferrosas	7-34	48-62
	Cerâmicas	14-34	-
	Carbetos	34-48	-
Espessura de revestimento (µm)	Ligas Ferrosas	50-200	50-250
	Ligas Não Ferrosas	50-500	50-250
	Cerâmicas	250-2000	-
	Carbetos	150-800	50-500
Dureza (hrc)	Ligas Ferrosas	35	45
	Ligas Não Ferrosas	20	55
	Cerâmicas	40-65	-
	Carbetos	45-55	55-72
Porosidade (%)	Ligas Ferrosas	3-10	<2
	Ligas Não Ferrosas	3-10	<2
	Cerâmicas	5-15	-
	Carbetos	5-15	<1

FONTE: Adaptado de Oerlikon Metco (2016)

Algumas vantagens do uso de AT para a deposição de revestimentos com outras técnicas de aplicação de revestimentos, como PVD ou CVD, estão resumidas no QUADRO 2.

QUADRO 2 - PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DAS TÉCNICAS DE AT

Recurso	Descrição	Continua
Espessura do revestimento	Depende da técnica de AT, variam de 25 µm até 6,5 mm	
Tamanho das peças/estruturas revestidas	Varia de poucos centímetros até 15m	
Matéria prima para aspersão	Podem ser depositado metais e ligas, cerâmicas, <i>cermets</i> , polímeros e compósitos na forma de pó, haste ou varetas	
Substrato	Se aplica a uma ampla variedade de substratos	
Porosidade	Porosidade e trincas são inerentes aos processos de AT, porém pode estar abaixo de 0,5% para HVOF. A porosidade pode ser reduzida por pós-tratamentos ou métodos de selagem	
Anisotropia	A microestrutura lamelar dos revestimentos depositados causa comportamento anisotrópico especialmente em condições sem pós-tratamento.	
Ângulo de deposição	Somente partes expostas podem ser revestidas. Os ângulos de deposição são no máximo ±15° para processos de baixa velocidade a até ±45° para processos de alta velocidade	
Resistência a tração	A resistência à tração é geralmente menor que em outros processos de deposição. Pode ocorrer delaminação do revestimento	
Rugosidade	A superfície dos revestimentos aspergidos requer técnicas de acabamento	

Conclusão	
Produtividade	As técnicas oferecem alta eficiência de deposição
Qualidade	Técnicas automatizadas possuem reprodutibilidade e repetibilidade
Ambiente	São mais ecológicas que técnicas de deposição de cromo duro, cádmio e níquel

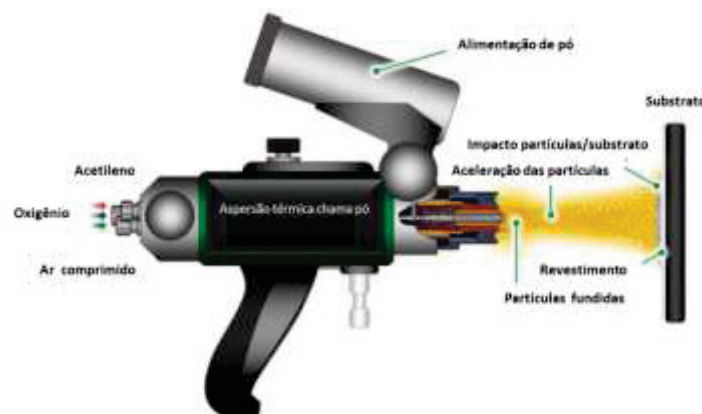
Fonte: Nouri (2019)

2.1.1 Aspersão térmica por chama a pó (*Flame Powder Spray* - FSp)

A técnica de AT FSp utiliza o material na forma de pó e como fonte de aquecimento a combustão de gases e um jato de ar comprimido, geralmente gás inerte (argônio ou nitrogênio) que pulveriza o pó através de uma pistola em direção ao substrato (ASM, 2004). O pó de deposição que forma o revestimento pode ser de metal puro, liga, compósito, material polimérico ou a combinação destes. A taxa de alimentação pode variar de 50 a 100 g/min e com taxa de fluxo de gás de arraste entre 3 e 5 l/min (ASM, 2004; PAWLOWSKI, 2008a; PAREDES, 2012).

No processo AT FSp a pistola possui um sistema de gás combustível (acetileno) e oxigênio em proporções determinadas para uma operação constante. A temperatura na saída da pistola pode atingir 3100 °C. A chama fornece energia térmica para a fusão do material a ser depositado e para dar energia cinética para o deslocamento da partícula até o substrato a ser revestido. O processo de AT FSp, apresenta-se esquematizado na FIGURA 2.

FIGURA 2 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO PROCESSO FSP



FONTE: Adaptado de Flame Spray Technologies (2016)

Nesse processo a quantidade de passes de deposição define a espessura do revestimento, formando como resultado inerente ao processo de AT uma estrutura lamelar heterogênea com inclusões, óxidos, poros e partículas não fundidas (LIMA; TREVISAN, 2007; CAPRA; PAREDES, 2006). A técnica AT FSp apresenta algumas desvantagens em comparação ao processo de AT por HVOF, pois produz revestimento com maior quantidade de poros e óxidos e menor adesão, porém tem as vantagens de ser mais econômico, fácil de implementar e adaptável a uma ampla variedade de materiais.

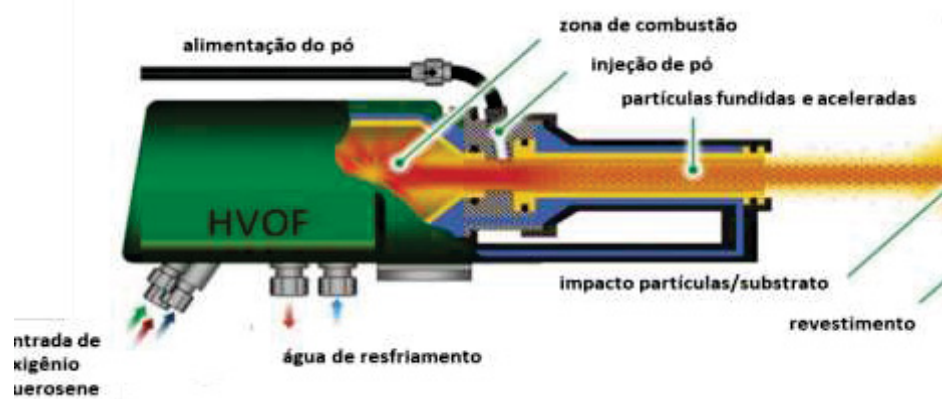
Na técnica FSp é utilizado o acetileno como combustível e oxigênio para gerar altas temperaturas de combustão que chegam até 2600° C. As velocidades das partículas estão tipicamente na faixa de 150 a 300 m/s, dependendo da densidade da liga, da forma da partícula e da textura da superfície (RACHIDI *et al.*, 2017). Dependendo das características do material depositado e da forma do pó e dos parâmetros do processo pode-se obter revestimentos com tensão de aderência média entre 20 e 38 MPa. Um exemplo são os revestimentos aspergidos de liga NiAl que podem alcançar resistência adesiva na ordem de 60 MPa (PAWLOWSKI, 2008).

2.1.2 Aspersão térmica por *High Velocity Oxygen-Fuel* (HVOF)

O processo HVOF é muito empregado nas indústrias aeronáutica, espacial e petroquímica por seus revestimentos de excelentes propriedades de resistência ao desgaste, corrosão e adesão das partículas ao substrato. Utilizado para recuperação de grande variedade de peças em veículos rodoviários, ferroviários, navios, aeronaves, bombas, válvulas, impressoras, motores elétricos, máquinas para fabricação de papel, máquinas para mineração, escavadeiras, máquinas-ferramenta, reparo de turbinas aeroespaciais, substituição de cromo em trens de pouso, ou seja, qualquer equipamento que esteja sujeito a desgaste, erosão ou corrosão (METTALISATION, 2021).

A técnica HVOF, tem recebido grande atenção como uma das técnicas mais eficientes para depositar partículas de pó fino em diferentes tipos de substratos de materiais. Os combustíveis usados nesse processo podem ser propileno, propano, querosene (líquido), acetileno e hidrogênio. O oxigênio é usado como um agente oxidante e o ar atmosférico é utilizado para pressurizar a câmara de combustão (EL-ESKANDARANY, 2020). A FIGURA 3 exibe um desenho esquemático do processo HVOF.

FIGURA 3 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO PROCESSO HVOF



FONTE: Adaptado de *Flame Spray Technologies* (2021)

Conforme se observa na FIGURA 3, as partículas são fundidas e aceleradas dentro da pistola, tendo pouco contato com a atmosfera. O sistema HVOF utiliza um jato supersônico, o que difere do processo convencional por chama, ocasionando uma velocidade de impacto da partícula no substrato muito maior. A menor quantidade de óxidos nos revestimentos HVOF decorrem entre outros fatores do fato que a permanência das partículas em voo é baixa, minimizando a degradação e a interação da partícula com a atmosfera circundante (EL-ESKANDARANY, 2020).

2.2 PÓS PARA ASPERSÃO TÉRMICA

A maior variedade de matérias-primas para AT está na forma de pó. A motivação para o uso de pó está na aplicação de revestimentos cerâmicos que não podem ser fabricados como fios. Pós também são preferíveis porque eles resultam em microestruturas mais densas. Além disso, matérias-primas na forma de pó são mais adequadas para a deposição de revestimentos compostos realizados através da pré-mistura de pós diferentes ou por aspersão de dois pós separadamente em proporções apropriadas ou usando pós compostos ou revestidos (NOURI, 2019).

Revestimentos preparados a partir de materiais em pó normalmente resultam em propriedades de revestimento melhoradas e são usados em aplicações industriais mais exigentes, por exemplo, em aplicações aeroespaciais e de energia. A estrutura e as propriedades dos revestimentos obtidos por AT que utilizam pó como matéria prima, dependem fortemente da qualidade do pó, entre os quais a morfologia do pó, distribuição do tamanho das partículas e densidade da partícula. Essas características estão relacionadas com a rota de fabricação do

pó. Revestimentos podem apresentar variações significativas na sua qualidade mesmo que os pós iniciais sejam equivalentes em sua composição química e distribuição de partículas, apenas com a variação da morfologia do pó (FAUCHAIS, 2014; VUORISTO, 2014).

Os pós são caracterizados pela composição química, quantidade de impurezas e homogeneidade dos elementos, pela distribuição de tamanho de partícula, pela estrutura cristalina, fases presentes quando o pó for uma liga, teor de umidade do pó, morfologia e a sua microestrutura. Pós com a mesma composição química e distribuição de tamanho de partículas podem apresentar morfologias muito diferentes, dependendo do processo de fabricação, ocasionando propriedades diferentes nos revestimentos (CUENCA-ALVAREZ *et al.*, 2012; FAUCHAIS, 2014).

O comportamento da partícula durante o voo também é resultado da variação da massa específica da partícula. Diferentes massas de partículas resultam em diferença de condutividade e difusibilidade. A fluidez do pó, isto é, a sua capacidade de fluir através do alimentador e sistema de injeção é extremamente importante em todos os processos de AT, uma vez que pode causar entupimento ou baixas taxas de deposição. A baixa fluidez resulta em flutuações na taxa de alimentação do pó e, portanto, em estruturas de revestimento não homogêneo, diminuindo assim a qualidade do revestimento (FAUCHAIS, 2014).

Partículas muito pequenas não são adequadas para o processamento com a técnica de HVOF devido à sua temperatura aumentada e diminuição de velocidade antes da deposição. As partículas excessivamente grandes também são inadequadas, uma vez que não são completamente fundidas durante o tempo de permanência na zona de combustão. Koga *et al.* (2019) em seu trabalho utilizou uma faixa de tamanho de $140 \pm 60 \mu\text{m}$ para aplicação por HVOF. Esta escolha é baseada na eficiência da atomização em água que, comparada com a atomização a gás, produz partículas mais grossas, mas a um custo menor. Segundo Pawlowski (2004) o menor tamanho de partícula que pode ser utilizado em AT sem técnicas de aglomeração é em torno de 10-15 μm , porém para processos de AT por FSp tamanhos menores de 45 μm já são mais problemáticos para as pistolas.

A morfologia das partículas também desempenha papel importante tanto dentro no jato como no impacto com o substrato, além de garantir a consistência e reprodutibilidade do mecanismo de alimentação, para controlar a interação entre as partículas da matéria-prima e o calor da fonte do processo de aspersão que influenciam na microestrutura do revestimento (NOURI, 2019).

A fragmentação de partículas aglomeradas resulta na formação de partículas muito finas que tendem a vaporizar durante sua trajetória dependendo da temperatura da chama,

reduzindo a capacidade de formação do revestimento (FAUCHAIS, 2014). De uma forma geral, partículas satélites são indesejadas em pós para aplicação por AT, pois podem prejudicar o controle da taxa de alimentação de pó, pela dificuldade de arraste e normal escoamento dos pós pelos canais de alimentação do funil até o bico da pistola bem como, gerar superaquecimento localizado e excesso de oxidação dessas partículas aspergidas (DUNKLEY, 2013).

A distribuição do tamanho das partículas afeta a transferência de calor entre a chama e o pó. Uma distribuição de tamanho estreita aumenta a eficiência da deposição. Partículas menores fundem mais rápido, pelo contrário, uma ampla distribuição favorece a heterogeneidade dos estados de fusão das partículas, gerando maior porosidade e rugosidade nos revestimentos. Partículas formadas a partir de partículas irregulares ou esponjosas contêm fissuras e estas favorecem a compressão e a falha por fadiga e fragmentação, em comparação com as partículas esferoidais lisas, relativamente não porosas, formadas por atomização (FAUCHAIS *et al.*, 2010). Por outro lado, as propriedades dos materiais estão relacionadas ao empacotamento das partículas que depende da forma e distribuição espacial, bem como da dispersão de tamanho de partículas. A seleção de tamanho e distribuição de tamanhos adequados no material para aspersão em forma de pó, determina a quantidade de vazios e por consequência a densidade de camada do revestimento (FAUCHAIS *et al.*, 2010).


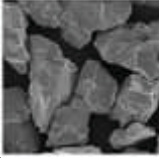
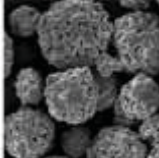
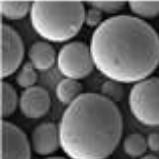

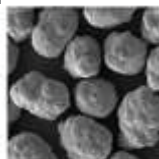
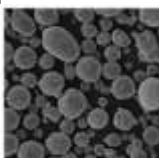

A oxidação das partículas também precisa ser considerada, pois afeta o nível de oxidação do revestimento, prejudicando, por exemplo, o desempenho para corrosão. (FAUCHAIS *et al.*, 2010). A oxidação é um parâmetro chave para um processo que se dedica principalmente à aspersão de metais ou compósitos com matriz metálica. Além disso, as partículas são frequentemente combinadas com partículas de carboneto cuja decomposição é muito sensível à oxidação. Materiais com carbonetos também tendem a se dissolver na matriz de metal quando sua temperatura é muito alta (FAUCHAIS, 2014), sendo preferencialmente nesses casos o uso da técnica por HVOF baseada mais na cinética da partícula que na temperatura (NOURI, 2019).

2.3 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE PÓS

As principais características das partículas estão fortemente ligadas ao processo de fabricação. O modo de fabricação determina, entre outros fatores também importantes para a qualidade do revestimento, a morfologia dos pós. Essa característica tem importante influência na troca de calor entre as partículas e os gases de combustão, pois diferencia os pós pela área de troca de calor e capacidade de absorver a energia térmica.

Formas irregulares variam de estruturas de tipo cúbico a agulhas com alta taxa de alongamento, enquanto as partículas de blocos geralmente exibem uma taxa de alongamento próxima à unidade. Além disso, as partículas em blocos geralmente são mais densas, já as esféricas e irregulares podem ser densas ou porosas dependendo do processo que foi utilizado, com uma gama bastante ampla de conteúdo de vazios. Além do efeito da forma da partícula em seu comportamento aerodinâmico, diferentes massas específicas de partículas resultam em diferentes condutividades e difusividades térmicas e, portanto, em diferentes tratamentos térmicos de partículas (RIGEZA METALÚRGICA, 2019). A morfologia do pó resultante das diferentes rotas de processamento pode ser contemplada no QUADRO 3.

QUADRO 3 – MORFOLOGIA DOS PÓS PARA AT POR DIFERENTES ROTAS DE PROCESSAMENTO

	Fundido e Moído	Sinterizado e Moído	Aglomerado e Sinterizado	Atomizado à Gás	Atomizado via úmida	Densificado e recoberto	Esferoidizado	Mecanicamente recoberto
Tipo de pó								
PROCESSO	Os componentes são misturados, fundidos, solidificados e moídos na forma de pó	Auto-propagação em alta temperatura e moído	Atomizado a partir de uma suspensão de pós e aglomerantes orgânicos	Atomização da liga metálica fundida sob alta pressão de gases inertes em uma câmara	Atomização com água dentro de uma câmara e subsequente secagem	Redução do metal a partir de uma solução salina	Aglomerados usando chama plasma para produzir partículas esféricas	Mistura de dois pós formando um aglomerado que permite a AT de partículas nanométricas
Características	Bloco, irregular e denso	Bloco, irregular, relativa mente denso	Esférico, poroso, com constituintes distribuídos homogeneamente	Esférico, denso, alta pureza, baixo teor de oxigênio	Irregular, denso, maior teor de oxigênio comparado com a atomização à gás	Compósito em forma irregular ou bloco	Esférico poroso, em forma de concha	Diferentes morfologias
Exemplo	Al_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2 - Y_2O_3	WC-Co, WC-CoCr	WC-Co; Cr; Cr_3C_2 -NiCr; ZrO_2 - Y_2O_3 ;	MCrAlY; Ni-Bases de Cu; NiAl	NiAl; Ni-Cr	Ni-Grafite	ZrO_2 - Y_2O_3	NiFS + WC-Co; Mo +NiF; Cr_3C_2 -NiCr

FONTE: Adaptado de Rijeza Metalúrgica (2019); Nouri (2019)

Os métodos de produção de pó são numerosos e permitem a fabricação de diferentes pós destinados a atender aos requisitos para uma variedade de aplicações. Processos de produção de pós permitem o controle preciso da composição química e das características físicas dos pós com atributos prescritos para suas aplicações. Os métodos adequados para a produção de pó dependem das taxas de produção necessárias, das propriedades do pó e das propriedades físicas e químicas do material (NEIKOV, 2019).

Dentre as rotas de fabricação de pós para AT, destaca-se os pós obtidos por processo de atomização (*Atomized Powders*), fusão e fratura (*Fused and Crushed Powders*), sinterização e moagem (*Milled and Sintered Powders*), moagem mecânica (*Mechanical Milled Powders*), liga mecânica (*Mechanical Alloy*), Pulverização e secagem (*Spray-Drying Powders*), sol-gel e esferoidização de partículas por plasma (FAUCHAIS *et al.*, 2010).

A moagem é frequentemente aplicada para obter pós de materiais frágeis, especialmente cerâmicas. As partículas moídas podem ser compactadas, sinterizadas e trituradas até um tamanho apropriado para AT. As partículas obtidas por moagem são angulares e relativamente porosas, dependendo do grau de compactação e da temperatura de sinterização. Uma vez que os pós fundidos e sinterizados são geralmente aglomerados e angulares com uma fluidez muito baixa, eles podem ser reprocessados por meio de esferoidização (NOURI, 2019).

Os métodos químicos e eletrolíticos são úteis para a produção de pós de alta pureza e compreendem os métodos de redução e precipitação a partir da solução, processamento hidrometalúrgico em autoclaves de lixiviação. Os métodos eletrolíticos incluem eletrólise de soluções aquosas, processo de cimentação e eletrólise da fusão. O método de evaporação-condensação é um processo físico-químico básico para a produção de pós ultrafinos (*submicrons*) e nanométricos usados em nanotecnologias na metalurgia do pó (PM) e moldagem por injeção (NEIKOV, 2019).

O processo de obtenção de pós por recobrimento (*clad*) produz partículas compostas em camadas, onde um núcleo de um material é cercado por uma camada externa que pode ser feito de um material denso e uniforme ou poroso e heterogêneo. O processo de recobrimento por mecanofusão de dois ou mais pós com diferentes tamanhos de partícula são misturados e comprimidos a tal ponto que o material com o ponto de fusão mais baixo atinge um estado plástico ou fusão. Como consequência, as partículas mais dúcteis tornam-se o núcleo de uma partícula mais dura, ou seja, a partícula com ponto de fusão mais alto é o invólucro externo. Esses pós compósitos revestidos combinam a alta dureza do recobrimento com a alta tenacidade do núcleo.

2.3.1 Atomização

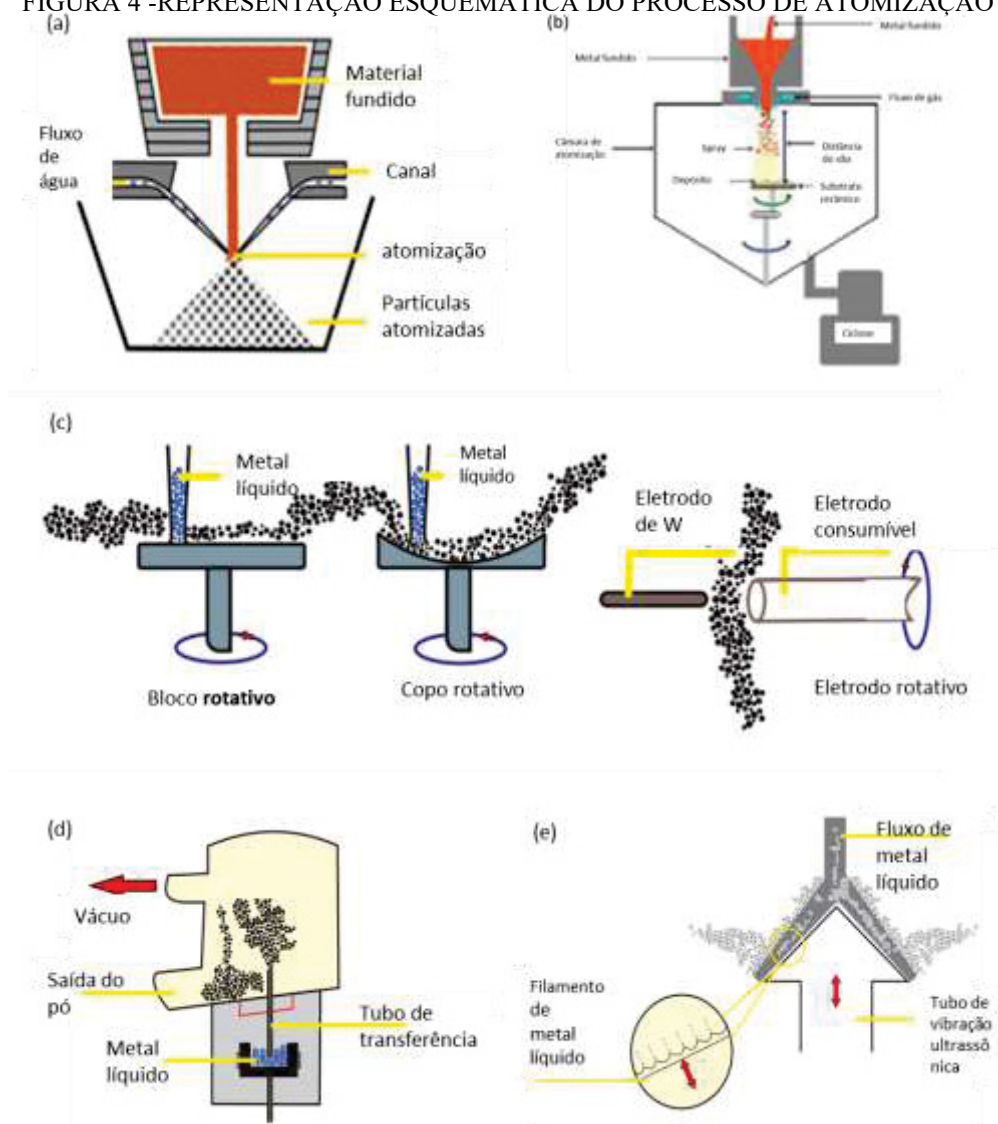
Atomização é uma rota muito comum para a fabricação de pós de metais e ligas. Neste processo, um fluxo de metal fundido é atomizado em gotículas que são rapidamente solidificadas. O material de partida, na forma de ligas metálicas elementares ou multi-elementares é fundido em um forno de indução, arco ou outro tipo de forno. Depois do material estar fundido e o banho resultante homogêneo o metal é transferido para um funil que visa fornecer um fluxo constante e controlado de metal para a câmara de atomização. O fluxo que sai do funil é interceptado pelo fluxo de alta velocidade do meio de atomização que pode ser água, ar ou gás inerte, atomizando o fluxo do material fundido em gotículas finas. (FAUCHAIS, 2014).

Para partículas recolhidas na parte inferior da câmara de atomização, duas questões são importantes. Por um lado, a distribuição de tamanho e forma das partículas (se possível com um elevado grau de esfericidade) e, por outro lado, o grau de oxidação. A esfericidade também está correlacionada com a oxidação das partículas em voo e se torna importante quando a atomização é realizada com água, porém quando utiliza gases neutros (geralmente argônio ou nitrogênio), torna-se um processo de fabricação bastante oneroso (FAUCHAIS, 2014).

A atomização tornou-se o modo dominante de produção de pó devido à alta taxa de produção porque os pós pré-ligados só podem ser produzidos por esta técnica. Tipicamente, o tamanho dos pós atomizados é inferior a 150 μm , embora possam ser produzidos pós de tamanho maior, caso em que a atomização é chamada de granulação (NEIKOV, 2019).

Os tipos gerais de processos de atomização englobam uma série de métodos conforme mostra a FIGURA 4, que incluem: -a atomização por gravidade, ou queda livre, onde um metal líquido é transformado em gotículas pelo impacto de jatos de água, visto em 4 (a) ou gás em alta pressão em 4 (b); -a atomização centrífuga, onde um fluxo líquido é disperso em gotas pela força centrífuga de um disco rotativo, copo ou eletrodo consumível, 4 (c); - a atomização à vácuo, onde o fundido é fortemente saturado com um gás e atomizado a vácuo na imagem 4 (d) e -a atomização ultra-sônica, onde um filme de metal líquido é agitado por vibração ultrassônica em 4 (e) (NEIKOV, 2019).

FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE ATOMIZAÇÃO

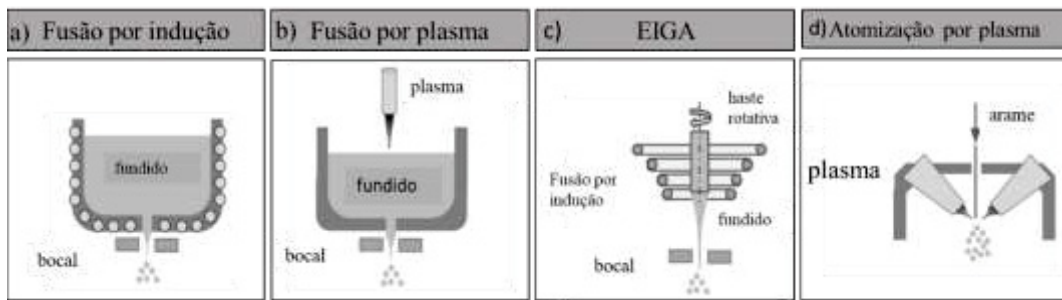


FONTE: adaptado de Neikov (2019)

LEGENDA: (a) atomização em água; (b) atomização a gás; (c) atomização centrífuga; (d) atomização a vácuo; (e) atomização ultrassônica

Para Dietrich (2016), os processos de atomização podem ser agrupados pelo método de fusão do material, que pode ser por indução, por plasma e por eletrodos de indução, com ou sem o uso de um cadinho. Quando o material é fundido sem o cadinho, são utilizados aquecimento indutivo ou uma tocha de plasma. Subsequentemente, o material fundido é conduzido através do bocal, ou canal para a câmara de atomização, representado na FIGURA 5.

FIGURA 5 - MECANISMOS DE AQUECIMENTO PARA ATOMIZAÇÃO

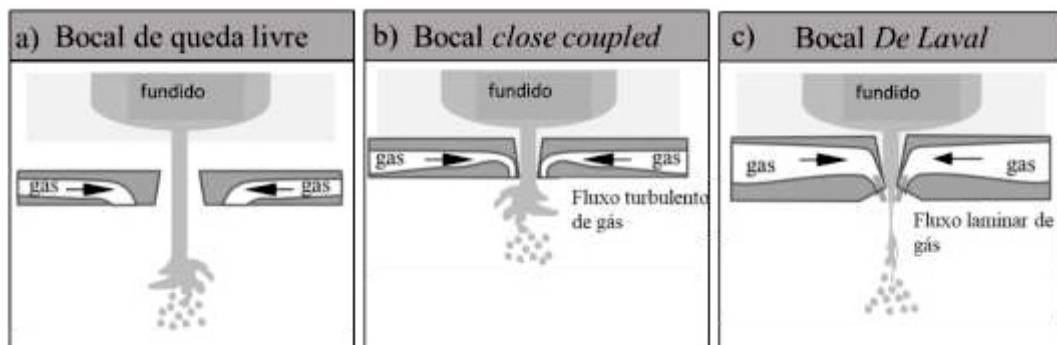


FONTE: Adaptado de Dietrich (2016)

LEGENDA: (a) Fusão por indução; (b) fusão por tocha de plasma; (c) fusão por indução com haste rotativa (*Electrode induction melting gas atomization-EIGA*); (d) atomização por plasma

Ainda de acordo com Dietrich (2016), a atomização pode ser classificada pelo tipo e geometria do bocal utilizado onde os tipos de atomizadores mais comuns são com passagem do fundido pelo canal por gravidade, canal de acoplamento fechado e com canal *De Laval*, conforme descrito na FIGURA 6.

FIGURA 6 - TIPOS DE BOCAIS (NOZZLE) DE ATOMIZAÇÃO



FONTE: Adaptado de Dietrich (2016)

LEGENDA: (a) bocal de queda livre; (b) bocal *close coupled*; (c) bocal de Laval

No processo EIGA e no processo de atomização por plasma, o material não é fundido no cadinho e, portanto, a contaminação por degradação do cadinho não acontece. No processo EIGA o material é fundido a partir da indução de uma haste rotativa e o metal líquido cai no bico de atomização sem qualquer contato com as partes circundantes. O processo de atomização por plasma utiliza como matéria prima um fio com aproximadamente 3 mm de diâmetro e é fundido usando o calor e a cinética de tochas de plasma. Nesse processo partículas entre 5 e 250 μm podem ser obtidas, além de excelente esfericidade (DIETRICH *et al.*, 2016).

No atomizador com canal de queda livre, o material fundido cai por gravidade para a câmara de atomização. A taxa de fluxo limitada do fundido é uma grande desvantagem do canal

de queda livre e geralmente o tamanho das partículas é maior que 50 μm . Em canal de acoplamento fechado (*close coupled*), o gás de atomização puxa o material fundido para o canal. Nesta configuração, o fluxo de fusão pode ser ajustado através de uma mudança no fluxo de gás de atomização. Em comparação com o processo de canal de queda livre, as taxas de fluxo são significativamente maiores e partículas muito menores de aproximadamente 10 μm podem ser obtidas. No canal tipo *De Laval*, um fluxo laminar de gás é acelerado até a velocidade supersônica e em comparação com os outros tipos de canal, uma menor quantidade de gás é necessária e o diâmetro da partícula resultante é tipicamente entre 15 e 45 μm com uma distribuição estreita do diâmetro da partícula (DIETRICH *et al.*, 2016).

Atomização a gás é um processo em que o metal líquido é disperso por um jato de alta velocidade de ar, geralmente inerte tais como, nitrogênio, argônio ou hélio. Esse tipo de atomização é utilizado para a produção comercial de pós de cobre, ligas de cobre, alumínio e suas ligas, magnésio, zinco, titânio, ligas de titânio, ligas à base de níquel, ligas à base de cobalto, chumbo, estanho, metais preciosos, metais refratários, berílio etc. Gases inertes são usados quando o teor de oxigênio deve ser mantido baixo, ou ao atomizar metais reativos, como superligas e titânio (NEIKOV, 2019).

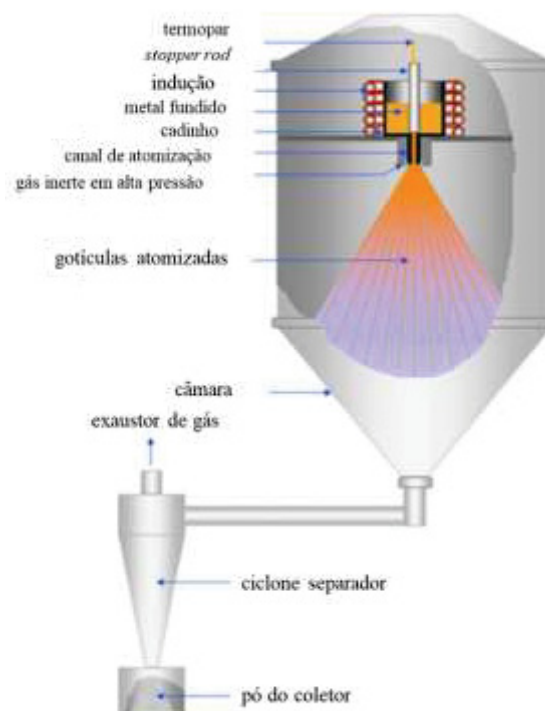
Um significativo teor de porosidade da partícula é comum para a atomização a gás, pois retém o gás inerte durante a produção. Este gás aprisionado é transferido para a partícula, devido à rápida solidificação, e resulta em porosidade induzida no material fabricado ou no revestimento (NEIKOV, 2019).

Na atomização a gás em acoplamento fechado (*close-coupled*), o material fundido tem baixo percentual em termos de inclusões e é uma maneira de produzir pó metálico esférico adequado para processos de AT FSp ou para manufatura aditiva. Neste processo, o gás de atomização é direcionado para a extremidade do tubo a partir do qual o fundido emerge, isso permite que a energia da corrente de gás seja absorvida pela corrente de fusão, muito rapidamente, aumentando consideravelmente o rendimento de partículas mais finas. Em alguns casos, a distribuição de pó pode conter mais da metade do seu peso com partículas menores que 15 μm de diâmetro. Trata-se de uma técnica de produção importante para pós-metálicos finos e esféricos (MULLIS *et al.*, 2019).

No entanto, na prática, a interação complexa entre os jatos de gás de alta velocidade e o metal resulta em um fluxo turbulento e muitas vezes caótico, tornando os detalhes do processo longe de serem bem compreendidos. Muitos avanços notáveis no *design* do atomizador foram trazidos nos últimos anos através do cuidadoso estudo científico do processo de atomização. Estes permitiram progressos significativos no sentido de compreender um número de fatores

que podem influenciar o tamanho médio das partículas e o desvio padrão. Apesar disso, um problema significativo com a atomização a gás em acoplamento fechado continua sendo a ampla distribuição de tamanhos de partículas produzidas. Isso contrasta com a especificação de muitos usuários finais para uma distribuição restrita, o que exige uma peneiração e classificação significativas para obter o produto na especificação, reduzindo assim o rendimento do processo. (MULLIS *et al.*, 2019). Um resumo do esquema de atomização a gás é ilustrado na FIGURA 7.

FIGURA 7 - ESQUEMA DA ATOMIZAÇÃO A GÁS EM ACOPLAMENTO FECHADO



FONTE: Adaptado de Zheng *et al.*, (2009)

A taxa exata de resfriamento alcançada depende de vários fatores, entre eles: (i) tipo de gás, (ii) temperatura e pressão, (iii) propriedades térmicas e temperatura das gotículas de metal fundido, (iv) tamanho e velocidade das gotículas. Atingir altas taxas de resfriamento requer uma relação superfície-volume que leve a uma alta taxa de extração de calor. Uma alta taxa de resfriamento fornece materiais com tamanhos de grãos pequenos, boa homogeneidade química e alta solubilidade no estado sólido (CIFTCI *et al.*, 2019).

Diversos modelos térmicos e investigações experimentais foram propostos para estimar a taxa de resfriamento durante a atomização. Estes estudos referenciados mostram uma forte correlação entre a taxa de resfriamento, pressão de gás de atomização e o tamanho da

partícula fundida. A taxa de resfriamento segue uma função de potência em relação ao diâmetro da partícula (d_p). Exames microestruturais baseados no espaçamento dos braços dendrítico primário e secundário podem ser utilizados para estimar uma taxa média de resfriamento (UHLENWINKEL, 2019).

2.4 REVESTIMENTOS ASPERGIDOS

De uma forma geral, independente do material que compõem um revestimento aspergido, a morfologia é definida pela formação estrutural (de lamelas) do revestimento (microconstituintes), a qual é composta pelas partículas aspergidas deformadas (tipo panquecas), salpicos (respingos), óxidos e porosidade. A ligação entre as lamelas e o substrato pode ser mecânica, metalúrgica, química, física ou uma combinação dessas formas (FAUCHAIS et al., 2010).

As propriedades dos revestimentos considerados funcionais incluem: (i) propriedades mecânicas (aderência, tenacidade, dureza); (ii) propriedades físicas (porosidade, condutividade térmica e difusividade, expansão térmica, atividade fotocatalítica) e; (iii) propriedades de bioatividade e corrosão. Essas propriedades são úteis nas aplicações atuais de revestimentos compósitos para barreiras térmicas, nos revestimentos bioativos de próteses, em revestimentos para tratamento de água e nos revestimentos usados na indústria gráfica (LATKA, 2020).

Uma condição para melhorar a qualidade, economia e reprodutibilidade dos revestimentos para a aceitação em novos campos de aplicação, é conhecer os fundamentos em relação a interação do material de deposição com a fonte de calor, a fase transitória de fusão e aceleração do material e a interação da partícula depositada com a atmosfera circundante. (FAUCHAIS, 2014).

O material aspergido é ligado ao substrato por 3 tipos básicos de mecanismos: - que pode ser por ligação mecânica, quando o material se adere nas saliências e reentrâncias do substrato, também chamada de ligação por ancoramento. - Por ligação através da difusão, ou ligação metalúrgica resultante da fusão localizada e difusão atômica, originando soluções sólidas e partículas intermetálicas, em termos de adesão é considerado o mais significativo. - ou por ligação adesiva, onde o material é ligado fisicamente por forças de *Van Der Waals*, que é considerado o menos significativo em termos de adesão (FREITAS, 2015).

As características da microestrutura dos revestimentos e as propriedades mecânicas apresentadas, são diretamente influenciadas pela limpeza da superfície do substrato (Sa3), rugosidade e pré ou pós aquecimento do substrato, além da magnitude das energias térmica e

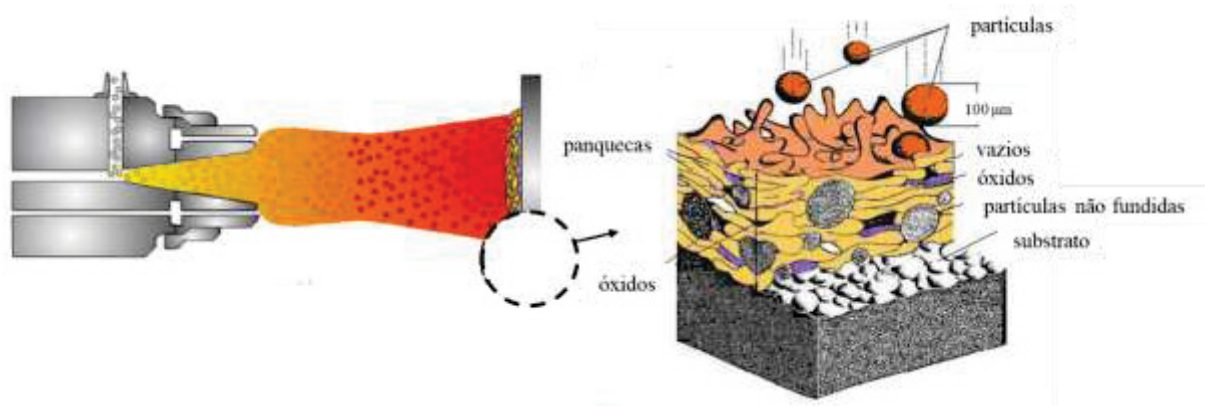
cinética transferidas às partículas durante a AT. Essa energia depende do tipo de processo e dos parâmetros de deposição (LIMA; TREVISAN, 2007).

As propriedades do revestimento são definidas pelos parâmetros de deposição, tais como, a distância de aspersão (pistola-substrato), o pré-aquecimento do substrato e a taxa de alimentação do material. Torres *et al.* (2013) estudaram a deposição do revestimento composto de Al/MoSi₂ utilizando a técnica aspersão à chama e mostraram que, pela diminuição da distância de pulverização, a interface substrato-revestimento era mais compacta e aumentava com o aumento da espessura do revestimento. Além disso, o pré-aquecimento do substrato levou a uma boa adesão entre o substrato e o revestimento e, subsequentemente, formou uma camada de revestimento mais compactada. A temperatura média das partículas pulverizadas diminuiu aumentando a taxa de alimentação do material, o que poderia aumentar a porosidade do revestimento.

A qualidade dos revestimentos é avaliada pela estabilidade de fase, densidade do revestimento, resistência adesiva, dureza, tenacidade, teor de óxido e rugosidade da superfície. Os revestimentos aspergidos apresentam como principal característica uma morfologia lamelar com presença de partículas fundidas ou semifundidas, poros e inclusões que podem alterar as propriedades. Os poros formam-se durante a sobreposição das lamelas, enquanto os óxidos são provenientes da interação química entre as partículas e os gases utilizados na AT (SANTOS, *et al.*, 2010).

Para as técnicas de AT as partículas são na grande maioria fundidas ou semifundidas que se deformam plasticamente e se achatam em uma forma de lamelas (semelhante a panquecas) ao atingir o substrato. Devido à condução de calor para o substrato, as primeiras lamelas são solidificadas e aderem ao substrato. O contato lamela/substrato resultante desencadeia uma nucleação heterogênea e subsequente crescimento colunar. Alguns cristais crescem em uma direção preferencial chamada de "textura". No entanto, se a remoção de calor na lamela/substrato ocorre lentamente como consequência da baixa condutividade térmica, que pode ser devido à oxidação da superfície, rugosidade ou aquecimento do substrato, a nucleação torna-se equiaxial. Sob condições extremas de resfriamento, a cristalização pode ser suprimida e o lamela adquire uma forma amorfa (PAWLOWSKI, 2008). Uma secção transversal típica das técnicas de AT pode ser observada na FIGURA 8.

FIGURA 8 - SECÇÃO TRANSVERSAL DA ESTRUTURA DE UM REVESTIMENTO



FONTE: Adaptado de Krepski (1993); Nouri (2019)

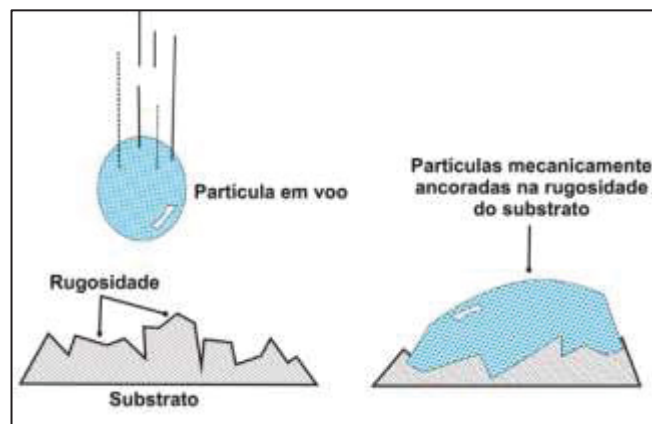
Há casos em que as propriedades dos revestimentos são muito diferentes daquelas do substrato e sua aplicação direta pode levar à geração de tensões mecânicas ou térmicas na interface revestimento/substrato. Uma maneira de reduzir esse problema é o projeto de revestimentos múltiplos com gradiente de composição. Por exemplo, em revestimentos compósitos ou múltiplos as camadas que estejam em contato com o substrato devem ter propriedades semelhantes ao substrato e inversamente, aquela que está em contato com o ambiente tenha propriedades que permitam cumprir a função protetora (LATKA, 2020).

Dependendo do tamanho da peça a ser revestida, para que atinja a espessura de camada suficiente para garantir a propriedade desejada, a tocha de aspersão retorna ao ponto inicial para iniciar o processo de deposição da camada subsequente. Dessa forma, à medida que a pistola atravessa o substrato, a microestrutura em camadas sobrepostas vai sendo formada, conforme demonstrada na FIGURA 9. Durante o tempo necessário para finalizar o processo, a superfície do revestimento interage com o meio ambiente e induz ao resfriamento e a oxidação. O processo de resfriamento é fundamental, pois pode causar problemas térmicos de tensões residuais que levam a fratura ou desprendimento do revestimento.

Após a deposição da primeira camada, as partículas permanecem aderidas às asperezas superficiais do substrato. A adesão entre partículas e substrato dependem tanto de intertravamento como de interação atômica com ligação metalúrgica na interface substrato/revestimento. Um aumento na rugosidade da superfície corresponde a um aumento na adesão do revestimento. Antes da deposição o substrato deve ser pré-tratado por limpeza química ou mecânica a fim de remover as impurezas da superfície e criar superfícies para melhor adesão por ancoragem mecânica ou entrelaçamento (NOURI, 2019).

Em uma superfície rugosa, o intertravamento mecânico, ou a maneira como a partícula aspergida adere ao substrato desempenham um papel fundamental na ligação. Revestimentos compósitos com um dos materiais mais dúctil tendem a favorecer a deformação plástica e a ligação metálica das partículas, conseqüentemente, a ligação física combinada com o intertravamento mecânico pode ser responsável pelos mecanismos de deposição das partículas parcialmente fundidas (RAOELISON *et al.*, 2018). O travamento mecânico da partícula na superfície rugosa do substrato pode ser conferido na FIGURA 9.

FIGURA 9 -TRAVAMENTO MECÂNICO DA PARTÍCULA NO SUBSTRATO



FONTE: Adaptado de Rijeza Metalúrgica (2019)

O pré-aquecimento do substrato permite aumentar o mecanismo de molhamento, pela diminuição da taxa de transferência de calor para o substrato, ou seja, o aumento do tempo de resfriamento da partícula permite que seja mais eficiente o efeito do molhamento. Isto possibilita obter revestimentos com maior aderência e menor porosidade, principalmente nos processos de HVOF. Devido à oxidação da partícula durante o voo da tocha até a superfície do substrato é possível a penetração de óxidos no núcleo de partículas fundidas, após o impacto, ocorrendo achatamento e solidificação. Essas camadas de óxido podem acabar dentro das lamelas ou em suas regiões limítrofes, diminuindo a adesão entre o revestimento e o substrato e entre as lamelas. Isso resulta, por exemplo, na deterioração da resistência à corrosão dos revestimentos. Para aumentar a resistência do revestimento com o acréscimo das solicitações térmicas e mecânicas é necessário o desenvolvimento de materiais com propriedades específicas para aumentar o desempenho nas mais diversas condições de serviço. Além do aperfeiçoamento dos processos, é interessante o controle de porosidade e teor de óxidos, acarretando a melhoria da qualidade do revestimento (FAUCHAIS *et al.*, 2010).

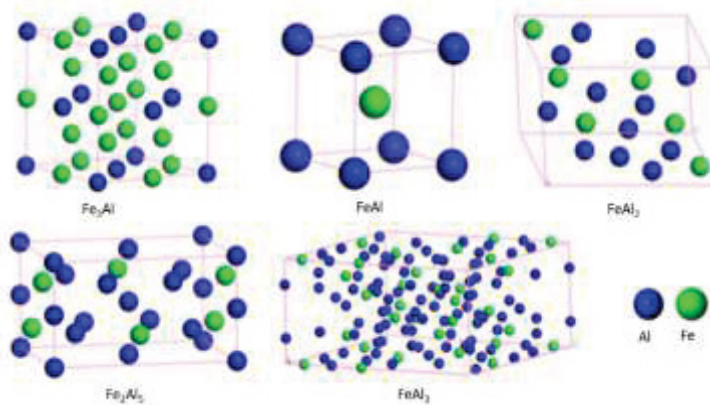
2.5 ALUMINETO DE FERRO (Fe_3Al)

A baixa solubilidade do Al no Fe foi notada e referenciada em vários estudos, especialmente para entender as fases de não equilíbrio formadas nas rotas de processamento da liga. Os resultados publicados indicam que existe uma grande quantidade de fases intermediárias, representando uma variedade de estruturas, desde a ortorrômbica metaestável Al_6Fe até o equilíbrio da fase $\text{Al}_{11}\text{Fe}_4$ de estrutura monoclinica. A formação das várias fases presentes no sistema Fe-Al depende de vários fatores, incluindo fatores térmicos e condições de solidificação (SALLER *et al.*, 2015).

Fases intermetálicas estáveis formadas no sistema Fe-Al são conhecidas por aluminetos de ferro e muitas dessas fases, tais como, FeAl_2 , Fe_2Al_5 , Fe_2Al_7 e FeAl_3 possuem elevada dureza e fragilidade, sendo problemática a sua aplicação. A fase Fe_3Al possui denominação DO3 e B2, temperatura de ordenamento cristalino $540\text{ }^\circ\text{C}$ para Fe_3Al (DO3) CCC e $760\text{ }^\circ\text{C}$ para Fe_3Al (B2) CCC com temperatura de fusão de $1540\text{ }^\circ\text{C}$ (DEEVI; SIKKA, 1996)

Acima de $760\text{ }^\circ\text{C}$ adquire uma estrutura desordenada (PALM, 2005). A temperatura de transição DO3 para B2 diminui com o aumento da concentração de alumínio acima de 25% em peso. Para níveis superiores a 36% em peso de Al, somente a estrutura B2 é estável (PALM, M. 2005). Por serem menos frágeis, a composição mais frequentemente estudada é de 18%at Al a 40%at Al que são relativas as fórmulas químicas Fe_3Al e FeAl . Assim, o crescimento preferencial destas fases aumenta a tenacidade do material e sua resistência à corrosão. (CAPRA; PAREDES, 2006; SZCZUCKA-LASOTA *et al.*, 2006; CINCA *et al.*, 2013), O diagrama de fases do sistema Fe-Al, demonstra-se na FIGURA 10.

FIGURA 11 - ESTRUTURAS DOS ALUMINETOS DE FERRO



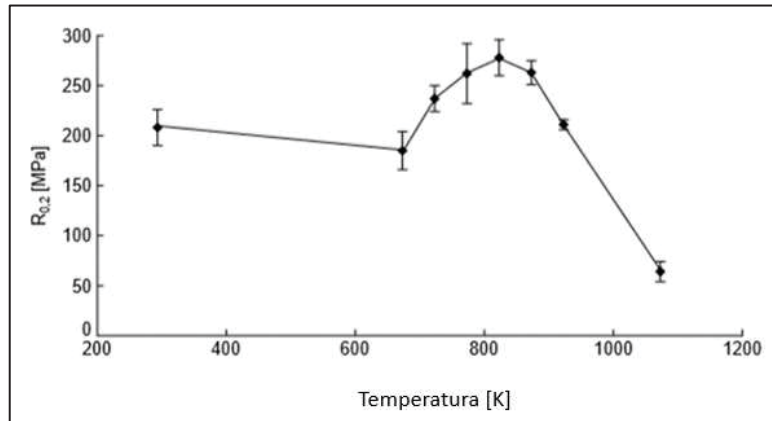
FONTE: Yanhui *et al.* (2017)

2.5.1 Propriedades do alumineto de ferro

De acordo com Deevi e Sikka (1996) as principais vantagens dos intermetálicos de Fe_3Al incluem: (i) baixa densidade, na faixa de 5,4 a 7,7 g/cm^3 , oferecendo uma melhor relação resistência/peso; (ii) resistência ao H_2S e gases SO_2 (sulfatação); (iii) possuem uma alta resistividade elétrica que aumenta com a temperatura; (iv) possuem boa resistência à corrosão em ambientes aquosos (HALFA, 2010; CINCA *et al.*, 2013; BERNSTEIN, 1998; TUCKER, 1994; TOTEMEIER *et al.*, 2010; SZCZUCKA-LASOTA *et al.*, 2006; FIAMONCINI, 2008; STOLOFF, 1998; LEE; LIN, 1999). O coeficiente de expansão térmica do Fe_3Al é próximo ao do aço inoxidável 316 e a sua resistência à fluência é semelhante ao aço inoxidável 304 (MCKAMEY *et al.*, 1991).

Amiryan (2019) reportou algumas propriedades de interesse dos aluminetos de ferro tipo Fe_3Al tais como, módulo de Young de 141 GPa e dureza de 3 a 6 Gpa. Kupla (2006) mostrou esse comportamento quando estudou uma liga de Fe_{40}Al e evidenciou que aproximadamente a 700 K a tensão de escoamento teve um aumento significativo, como demonstrado na FIGURA 12, evidenciando-se que pode ter sido causado por uma mudança de ordenamento da estrutura.

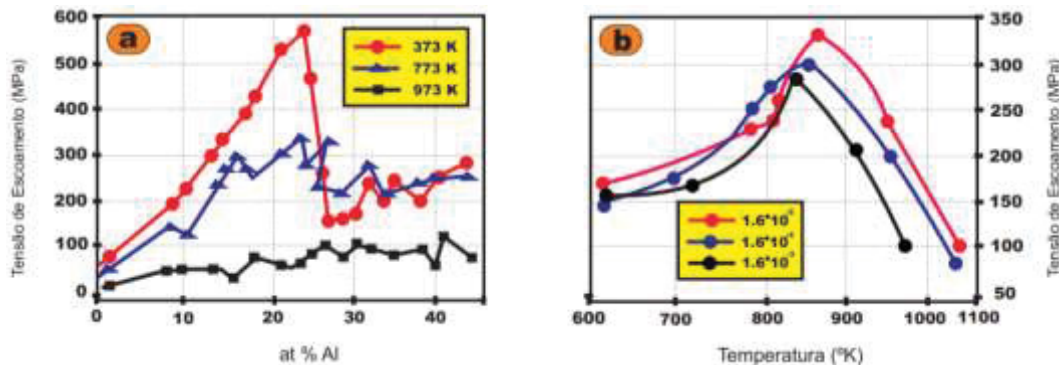
FIGURA 12 – TENSÃO DE ESCOAMENTO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA UMA LIGA Fe40Al-5Cr-0,2ZR-0,02B



FONTE: Kupla (2006)

O aumento da porcentagem de alumínio na composição de ligas Fe-Al melhora a resistência à oxidação e sulfidização e diminui a densidade, mas reduz a ductilidade (DEEVI; SIKKA, 1996). Além disso, ligas de Fe com altos teores de Al são difíceis de fabricar por meio de fundição convencional (KOCH, 1996). Estudos em ligas com Fe-8,5Al (% em peso) fundidas mostraram uma maior ductilidade deste material sem perda da resistência mecânica, comparado ao Fe₃Al. Acredita-se que uma menor porcentagem de Al torna o material menos suscetível a fragilização por hidrogênio, o Al reage com vapor d’água na atmosfera para gerar hidrogênio que é responsável pela fragilização (BALIGIDAD; PRAKASH; RADHAKRISHNA, 1998). O efeito do teor de Al sobre a tensão de escoamento de ligas binárias em três temperaturas diferentes é ilustrado na FIGURA 13.

FIGURA 13 - INFLUÊNCIA NO TEOR DE AL NA TENSÃO DE ESCOAMENTO COM A TEMPERATURA E SENSIBILIDADE A TAXA DE DEFORMAÇÃO

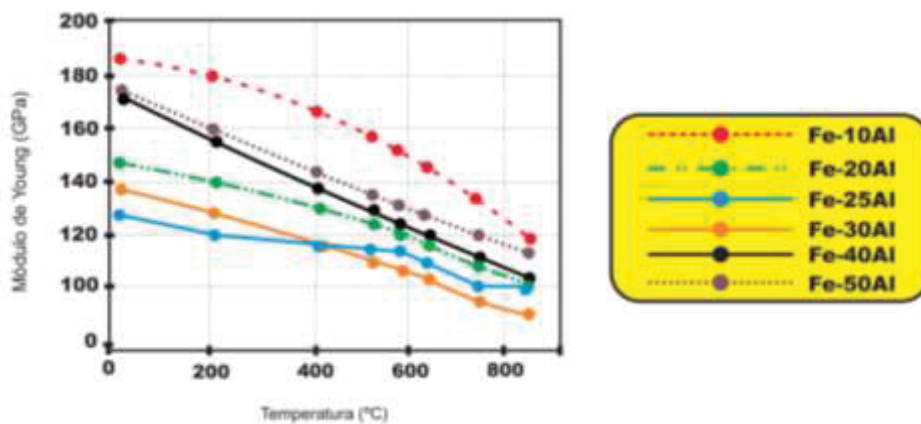


FONTE: Adaptado de Palm (2005)

Em temperaturas baixas a moderadas (até aproximadamente 500 K) observa-se uma melhora de propriedades para a superestrutura D03 com concentração estequiométrica, visto na FIGURA 13 (a). Outra característica mecânica notável dos aluminetos de ferro é o aumento anômalo da tensão de escoamento com um aumento de temperatura de até 850 K aproximadamente, como ilustra a FIGURA 13 (b). A origem dessa anomalia ainda é muito investigada, pois parece ser controlada por uma série de mecanismos diferentes. Estes mecanismos incluem relaxamento de contornos antifase levando a uma movimentação de discordâncias, cruzamento das discordâncias, mudança de direções de escorregamento de $\langle 111 \rangle$ para $\langle 001 \rangle$, bloqueio das super discordâncias e endurecimento por vacâncias (PALM, 2005).

O Módulo de Young (E) do FeAl aumenta com o teor de Al, mostrando o efeito do alumínio no fortalecimento das ligações interatômicas, conforme exposto na FIGURA 14.

FIGURA 14 - INFLUÊNCIA DO TEOR DE AL COM O AUMENTO DA TEMPERATURA NO MÓDULO DE YOUNG

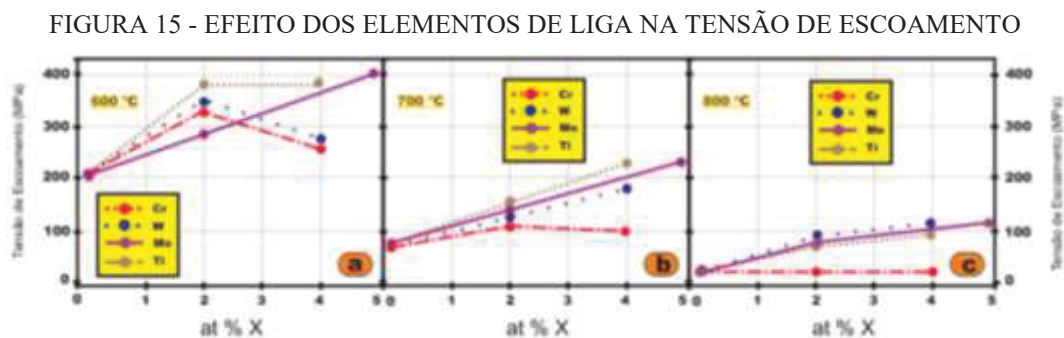


FONTE: Adaptado de Yoo *et al.* (1997)

Curiosamente, o módulo elástico dos aluminetos com elevado teor de Al diminui significativamente com o aumento de temperatura (cerca de 40%), enquanto esta diminuição é menor nos aluminetos com menos teor de Al (cerca de 25%). (YOO *et al.*, 1997).

Durante a última década, os esforços foram concentrados para melhorar a ductilidade à temperatura ambiente, resistência à alta temperatura e à fluência. Dois tratamentos foram inicialmente considerados para melhorar essas propriedades: endurecimento por solução sólida (Ti, Mn, Si, Mo, V, Cr, Co, Zn e Ni) e precipitação (Nb, Cu, Ta, Zr, B e C). Em alguns casos, o endurecimento por solução sólida também aumentou a temperatura de transição DO3-B2. A transformação de fase DO3 para B2 que ocorre a temperaturas de aproximadamente 550 °C

pode causar efeitos prejudiciais nas propriedades mecânicas. Para aumentar a temperatura de transição, pode-se adicionar diferentes elementos como V, Mo, Ti e Nb que aumentam a temperatura de transição consideravelmente. Os efeitos de diferentes elementos de liga, como Cr, Mo, Ti e V, no endurecimento por solução sólida em várias temperaturas está resumido na FIGURA 15. O Cr parece não influenciar no aumento da resistência a altas temperaturas, enquanto V, Mo e Ti aumentam a tensão de escoamento cerca de 500% em comparação com a liga FeAl (ZAMANZADE *et al.*, 2016).



FONTE: Adaptado de Zhang (2004)

LEGENDA: A (a) 600 °C; (b) 700 °C e (c) 800 °C.

A resistência à corrosão e oxidação dos aluminetos de ferro a altas temperaturas aumenta com o aumento do conteúdo de Al. A resistência à oxidação dos aluminetos podem ser melhorados pelas adições de metais terras raras e metais de transição tais como Cr, Ti, Nb, Y e Ce. No entanto, a adição de altas concentrações de Mo ou Zr pode aumentar a taxa de corrosão. A adição de pequenas quantidades de elementos reativos, por exemplo, Y, Ce, H também aumenta a resistência. Zhang (2004) demonstraram que a taxa de fluência a 700 °C foi menor para ligas FeAl com teor de 0,7 % at de C até uma tensão de aproximadamente 100 MPa. Para tensões mais baixas (até 90 MPa) a liga com maior teor de C apresentou menores taxas de fluência, enquanto para tensões mais altas a liga com maior teor de Titânio teve menor taxa de fluência.

O alumineto de ferro apresenta taxas de fluência com valores mais adequados comparados com um aço inoxidável. Outro elemento que melhora a resistência à fluência é o C, onde o alto teor dificulta a difusão pela precipitação de finas partículas de carbonetos em altas temperaturas. Porém, esse efeito não é efetivo quando o material passa por processo de recozimento, pois ocorre a solubilização dos precipitados. A resistência à fluência do FeAl

também pode ser aprimorada através do endurecimento por dispersão de óxidos (ODS). (ZAMANZADE *et al.*, 2016).

Outra propriedade interessante dos aluminetos de ferro é a super plasticidade a altas temperaturas. Segundo Dongliang Lin (1997), a super plasticidade foi encontrada em ligas Fe₃Al e FeAl, sob uma taxa de deformação de $2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ a $4 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ a temperaturas de 800 °C. O máximo alongamento de 333% a 850 °C sob uma taxa de deformação de $1 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ e 208% a 1000°C foram obtidos para Fe-28Al-2Ti e Fe-36,5 Al-2Ti. O fenômeno de super plasticidade é explicado pela recuperação contínua e recristalização da microestrutura. Durante a deformação superplástica, uma rede de sub grãos instáveis absorvem as discordâncias e são transformados em grãos de alto ângulo, dificultando o processo de difusão.

Os aluminetos foram testados em ambientes com NaVO₃, V₂O₅, Na₂SO₄ e a adição de B e Al₂O₃ melhorou a resistência à corrosão com a temperatura (AMAYA *et al.*, 2003). Zhan (2004) usaram técnicas de microligagem para adicionar uma pequena concentração de Boro a esses aluminetos na tentativa de controlar a química e a coesão dos limites de grão nos materiais, aumentando assim a ductilidade dos aluminetos. Embora os efeitos das adições de ligas nas propriedades mecânicas desses compostos intermetálicos tenham sido determinados em uma ampla faixa de temperaturas, um trabalho muito limitado foi realizado para avaliar a oxidação, sulfatação e resistência à corrosão a quente desses materiais.

Lee (1999) verificou que a resistência à corrosão a 600 °C em 1% de SO₂ de Fe₃Al com 5% de Cr é melhor que com 2% de Cr, porém sem adição de Cr o intermetálico é corroído de forma catastrófica (LEE; LIN, 1999).

Xingiang (2003) demonstrou que a resistência à corrosão naftênica de intermetálicos Fe-Al foi 20 vezes superior à do aço carbono. Capra e Paredes (2005) comprovou ser viável o recobrimento com Fe/Al em aço inoxidável austenítico e ao carbono para melhorar a resistência à corrosão naftênica.

Svec e Macajová (2015) avaliaram o coeficiente de expansão térmica de 3 ligas baseadas no sistema Fe-Al nas temperaturas entre 400 e 1200° C. A primeira liga de Fe₃₀Al_{3.7}Cr_{0.3}Zr_{0.2}C tem coeficiente que varia de 18 até um máximo de 23×10^{-6} (1/k) a 980° C e depois tem uma diminuição no coeficiente para 22,5 a 1200° C. A liga Fe₄₀Al_{10.1}ZrBC tem coeficiente que varia de 21 até $25,5 \times 10^{-6}$ (1/k). Já a liga Fe₃₀Al tem um coeficiente de $15,5 \times 10^{-6}$ (1/k) a 400° C, com aumento de 20,5 a 980° C, seguida de uma diminuição para $19,5 \times 10^{-6}$ (1/k) a 1200° C. Conclui também que com o aumento no teor de Al na liga, o coeficiente aumenta, visto que a expansão do Al é o dobro da expansão do Fe.

Os compostos Fe_3Al são geralmente mais dúcteis à temperatura ambiente e mais resistentes em altas temperaturas do que as ligas $FeAl$, enquanto as ligas $FeAl$ exibem melhor oxidação e resistência à corrosão do que as ligas Fe_3Al . (LIU *et al.*, 1997), possuem Módulo de Elasticidade constante até $500^\circ C$ (RISANTI, 2011; SCHENEIDER *et al.*, 2005). A influência positiva do C no aumento da resistência à fluência se dá até aproximadamente $1000^\circ C$. (DOBES *et al.*, 2016). Essas ligas baseadas em Fe_3Al estão sendo desenvolvidas para temperatura de serviço de cerca de $600^\circ C$. No entanto, os precipitados da fase κ são estáveis até $1000^\circ C$, levando a uma melhoria da resistência a altas temperaturas (SIKKA *et al.*, 1993). Um resumo das pesquisas pode ser observado no QUADRO 4.

QUADRO 4 - INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA NAS PROPRIEDADES DO Fe AL

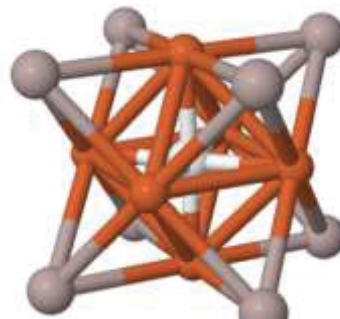
Referência	Elementos adicionados (%)	Propriedade	Observações
MCKAMEY; LIU, 1990	5,46% em peso Cr	Resistência mecânica e ductilidade	
MILENKOVIC; PALM, 2008	9,5% at. Nb	Resistência ao escoamento de compressão em temperaturas baixas e altas até $800^\circ C$	
BALIGIDAD; PRAKASH; KRISHNA, 1997	Pequenas quantidades de C	Aumento da resistência mecânica e da resistência à fluência a altas temperaturas, sem significativa perda da ductilidade	
PARK <i>et al.</i> , 2008	Al e 10% Nb	resistência à fratura e deformação plástica	Em liga eutética $FeAl$
DEEVI; SIKKA 2003	Mo e Zr	Resistência à tração e fluência	
ZHANG, 2004	Mo, Ti, Zr, B e C	Resistência à fluência	
POUGOUM, <i>et al.</i> 2016; XU <i>et al.</i> , 2004	Adição de partículas cerâmicas, tais como WC boretos e nitretos como reforço de fase	Resistência ao desgaste	
GOWARD, 1998.	A adição de Pt ao revestimento de aluminetos de ferro	aumenta a resistência a oxidação cíclica a altas temperaturas ($>1000^\circ C$) e melhora a aderência do filme protetivo	
BALIGIDAD <i>et al.</i> , 1997.	C	resistência à fluência, usinabilidade, e resistência à fragilização a temperatura ambiente,	formação de precipitados de $Fe_3AlC_{0.5}$.

FONTE: Autor (2019)

2.5.2 Carbetos Fe_3AlC_x

O carbeto Fe_3AlC_x também chamado de fase κ , é uma fase ordenada baseada na célula cristalina CFC. Nesta estrutura, os átomos de Fe e Al estão dispostos em uma super-rede do tipo L12, na qual os átomos de C ocupam os locais intersticiais, resultando em uma superestrutura de designação *Strukturbericht* E21. A aplicação deste material a partir da formação de uma microestrutura fina coerente composta por uma solução sólida de fase κ é utilizada em situações que exigem resistência a altas temperaturas (OHTANI *et al.*, 2004). O carbeto κ forma uma estrutura perovskita formada pelos seis átomos de ferro onde os átomos de ferro estão localizados no centro de cada face, os átomos de alumínio ficam nos cantos do cubo e o átomo de carbono ocupa a posição intersticial octaédrica central. Devido à similaridade estrutural entre $\text{Fe}_3\text{Al-L12}$ e $\text{Fe}_3\text{AlC}_x\text{-E21}$ investigações de Parker *et al.* (1984) indicam que a fase κ pode não ser magnética. Os defeitos dos antisítios (átomos de alumínio em locais de ferro e ferro reciprocamente em locais de alumínio) parecem estar na origem do momento magnético reduzido. A célula unitária da fase κ é ilustrada na FIGURA 16.

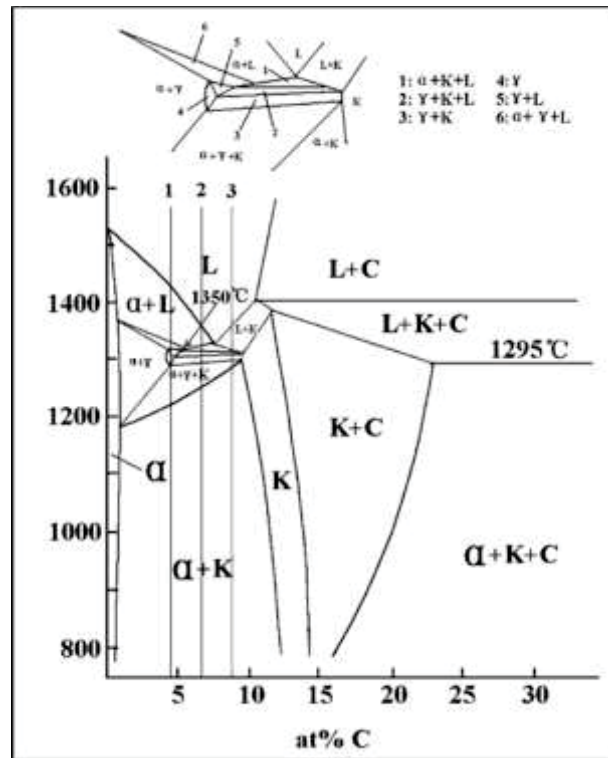
FIGURA 16 - CÉLULA UNITÁRIA DA FASE κ



FONTE: Connétable (2008)

A inserção de um átomo de carbono diminui o magnetismo dos átomos de ferro, modifica fortemente a capacidade térmica e as constantes elásticas em κ em comparação com a fase Fe_3Al . A interação entre Fe e C é a principal origem dessas modificações. Os valores previstos de energia coesiva indicam que a fase κ é um composto estável. A fase κ é dura e quebradiça e seu ponto de fusão é de cerca de 1600°C . Porém essas características ainda estão em discussão. Por exemplo, a composição química exata do carboneto não foi relatada. O valor da literatura da composição química é expresso como $\text{Fe}_{4-y}\text{Al}_y\text{C}_x$ onde $x = 0,42 \sim 0,71$ e $y = 0,8$ a $1,2$ (RADHAKRISHNA *et al.*, 2001; BALIGIDAD *et al.*, 1997). A solidificação da fase κ segue o diagrama de fases apresentado na FIGURA 17.

FIGURA 17 - DIAGRAMA DE FASES DO FE-AL-C



FONTE: Jun Yang *et al.* (2004)

Conforme visto na FIGURA 17, o diagrama de fases compreende em percentuais de carbono até 30% em peso atômico, a formação de fase α - Fe₃Al, fase γ - Fe₃Al e a fase κ (Fe₃AlC_x), e a formação dessas fases depende da taxa de resfriamento e do teor de carbono.

A combinação de Fe₃Al-Fe₃AlC_x não interfere na resistência à oxidação e sulfatação, promove melhoria de várias propriedades como: aumento da resistência mecânica a alta temperatura (BALIGIDAD *et al.*, 1997; RADHAKRISHNA *et al.*, 2001), redução da fragilidade ao hidrogênio (RAO, 2004), aumento na resistência ao desgaste entre outras (BALIGIDAD *et al.*, 1997; ZHU *et al.*, 2002).

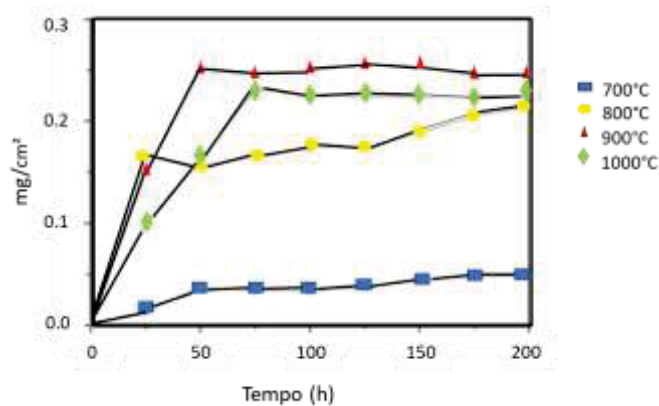
Os compósitos Fe₃Al-Fe₃AlC_x apresentam vantagens de processamento, dentre eles, parece relevante destacar: redução de custos de matéria-prima (FEIJÓ *et al.*, 2014) e fusão por indução com cobertura de escória (BALIGIDAD *et al.*, 1998). O compósito Fe₃Al-Fe₃AlC_x em relação ao Fe₃Al apresenta melhor ductilidade à temperatura ambiente (SCHNEIDER *et al.*, 2005), melhor resistência à fluência (BALIGIDAD *et al.*, 1997) e resistência ao desgaste, aumento da dureza e resistência mecânica, pouco efeito na oxidação e sulfatação e tem um efeito significativo na melhoria da usinabilidade (PRAKA; SAUTHOFF, 2001). Também é relatado que a probabilidade de fragilização por hidrogênio (HE) na liga bifásica (Fe₃Al-Fe₃AlC) é menor que a da liga Fe₃Al monofásica, embora o mecanismo ainda esteja em

discussão. (RA0, 2003). Os precipitados da fase κ , podem inibir a deformação plástica na superfície do revestimento e impedir a remoção de material em casos de desgaste (ZHU *et al.*, 2002).

A adição de C ao intermetálico que leva a formação da fase κ favorece um aumento na resistência mecânica do material, resistência a fluência e melhora a fragilização a temperatura ambiente, sendo adequado para aplicação de desgaste. Aços ferramentas e ferro fundido branco possuem excelente resistência ao desgaste pelo seu alto teor de carbono e carbonetos dispersos na matriz. Por analogia, aluminetos com uma adição de uma adequada quantidade de carbono na sua composição podem apresentar boas propriedades tribológicas. Além de que recentes estudos reportaram que o carbono tem efeito benéfico na ductilidade a temperatura ambiente e usinabilidade dos aluminetos de ferro. Este aumento na ductilidade está atribuído a formação de precipitados da fase κ . (ZHU *et al.*, 2002).

Shankar Rao (2003) estudou o efeito da temperatura na oxidação de uma liga Fe-Al-C com 16% de Al e 0,15% de C, conforme FIGURA 18.

FIGURA 18: CINÉTICA DE OXIDAÇÃO DE UMA LIGA FE-AL-C A 700, 900 E 1000 °C



Fonte: Adaptado de Shankar Rao (2003)

É evidente que o aumento da temperatura de 700 para 900 °C a tendência de oxidação da liga aumenta, enquanto com aumento da temperatura para 1000 °C a tendência a oxidação diminui consideravelmente em relação a 900 °C. Esse incomum aumento da oxidação foi explicado com base no diagrama de fases e atribuído a redução do volume de carboneto em altas temperaturas. Com o aumento do teor de carbono na liga para 1% está inversão de oxidação desaparece.

A estabilidade dos carbonetos também foi investigada e as ligas com 16% em teor de Al foram consideradas resistentes à descaburação, enquanto ligas com teor de Al mais baixos

sofrem descarburização. A influência da temperatura nas ligas Fe-Al-C entre 700 e 1000 °C foi discutida em relação a sua metalurgia física. Para as ligas Fe₃Al-Fe₃AlC_{0.69} ocorre dissolução do carbeto da fase κ a 1000°C que compensou o ganho de peso devido ao efeito da temperatura. Esta inversão de oxidação depende da fração de volume de carbonetos e da fase primária. Já a inversão de oxidação em Fe₃Al-Fe₃AlC_{0.69} a 800 °C é atribuída à oxidação preferencial de Al da fase Fe₃Al (SHANKAR RAO, 2003).

Kang *et al.* (2014) utilizaram o compósito Fe₃Al com 60% da fase κ para teste de desgaste em pressão atmosférica e vácuo. O compósito exibiu uma alta resistência mecânica, em torno de 1 100 MPa e uma dureza de 4.73 GPa.

2.5.3 Produção de pós e revestimentos de alumineto de ferro

Dentre os vários processos de formação de revestimentos de intermetálico Fe₃Al vale mencionar o de AT que consiste no depósito de alumínio sobre uma superfície de aço carbono e posterior refusão (PAREDES *et al.*, 2003). Outro processo parte da deposição de misturas de pó de Fe a Al através do processo a plasma PTA e a moagem de alta energia (SILVÉRIO *et al.*, 2003). Doris 2010, obteve alumineto de ferro usando matéria prima reciclada em forno de indução sem atmosfera protetora com solubilização por 10 horas a 1100 °C para dissolver parte dos carbonetos e reprecipitação a 800 °C com o aparecimento de finos precipitados de carbeto na matriz. A formação de intermetálicos do tipo Fe/Al através de aspersão térmica por chama oxiacetilênica e posterior tratamento térmico por refusão também teve resultados satisfatórios (CAPRA; PAREDES, 2006).

A produção de aluminetos de ferro por meio de processamento de pós apresenta também uma grande diversidade de técnicas de processamento. A obtenção direta de Fe₃Al a partir da mistura de pós-elementares de ferro e alumínio seguido de sinterização apresenta problemas de dilatação e expansão, por este motivo as técnicas de Prensagem Isostática à Quente ou *hot isostatic pressing* (HIP) em atmosfera de argônio são utilizadas. (KANG *et al.*, 2005). De acordo com Siemiaszko *et al.* (2013), a produção de aluminetos FeAl densos e com microestrutura homogênea foi obtida com temperaturas acima de 900°C pela sinterização rápida por plasma ou *spark plasma sintering* (SPS) e tem sido aplicada na produção de aluminetos de ferro a partir de pós nanométricos com melhores propriedades mecânicas e com tamanho de grão refinado (ARCHANA *et al.*, 2014).

Técnicas recentes de fabricação de aluminetos de ferro incluem processos de Manufatura Aditiva também conhecida como impressão 3D. Shen *et al.* (2015) relataram a

fabricação do alumineto Fe_3Al in situ com utilização de soldagem *wire-arc additive manufacturing* (WAAM).

Amiriyani (2015) e outros pesquisadores, produziram compósito $\text{Fe}_3\text{Al-TiC}$ por moagem mecânica de alta energia utilizando pós comerciais de Fe_3Al , Ti e grafite. Uma rota de processamento composta por fusão por indução ao ar (AIM) com fluxo protetor e refusão com eletro escória (ESR) para a produção de Fe_3Al foi utilizado e o uso do fluxo protetor reduz a absorção de hidrogênio que causa porosidade e redução significativa de impurezas (SUNDAR, 1998).

Pós de FeAl foram preparados por atomização de gás ou por atomização de gás seguido por moagem de bolas para induzir a estrutura nanocristalina desejada. Os resultados obtidos mostram revestimentos com tensões de compressão benéficas e melhorias em termos de dureza e resistência à trinca por tração, aumentando as velocidades das partículas. Revestimentos de alumineto de ferro também foram produzidos por aspensão de arco de alta velocidade (HVAS). Esta técnica de AT proporciona maior resistência à adesão e microdureza, menor densidade e porosidade, além de excelente resistência à erosão a altas temperaturas. Revestimentos de alumineto de ferro reforçados com partículas de TiN , TiB_2 e Fe_2B precipitadas in-situ foram sintetizados a partir de pós de Fe_3Al , BN e Ti usando uma combinação de moagem de alta energia e processo de HVOF (POUGOUM *et al.*, 2016).

A síntese de combustão oferece uma maneira mais eficiente e econômica de fabricar pós pré-ligados devido aos menores tempos de processamento e consumo de energia envolvidos. Além disso, na maioria dos estudos sobre ligas mecânicas de $\text{Fe}_3\text{Al-TiC}$, o material de base consiste em pós Fe_3Al pré-ligados moídos com titânio puro e carbono ou nanopartículas de TiC (GHAZANFARI, 2019).

2.5.4 Aplicações do alumineto de ferro

As principais aplicações de aluminetos de ferro incluem elementos estruturais em aeronaves, dispositivos de fornos, sistema de exaustão de gases em automóveis, turbinas e trocadores de calor, componentes para equipamentos de processamento químico e petroquímico e para reatores nucleares. Os aluminetos de ferro mostraram boa resistência à corrosão em temperaturas elevadas em ambientes contendo enxofre e, portanto, potencial de uso como material de construção para filtros metálicos usados para limpar gases derivados de combustíveis fósseis antes da sua introdução na turbina em aplicações em sistema de energia fóssil (LIU *et al.*, 2017).

A redução das emissões de CO₂ em motores de combustão e o esgotamento dos recursos de combustíveis fósseis leva a uma tendência para o aumento da eficiência térmica dos motores na indústria automotiva. Uma oportunidade para aumentar a eficiência térmica é usar revestimentos de barreira térmica (TBCs) em motores a diesel, aplicando revestimentos isolantes nas superfícies internas da câmara de combustão e os aluminetos de ferro podem ser utilizados como TBCs para melhorar a eficiência térmica do motor. Aluminetos de ferro têm coeficientes de expansão térmica semelhantes a ligas eutéicas Al-Si que são frequentemente usados como pistão e materiais de bloco de motor (THIEM *et al.*, 2017).

Além das aplicações estruturais, os aluminetos de ferro também vêm ganhando importância como materiais potenciais para componentes críticos e revestimentos de caldeiras para sistemas de geração de energia. (LILLO, 2012). Importante aplicação das ligas à base de Fe₃Al são os filtros porosos para refinarias de carvão (JUDKINS; RAO, 2000).

Cozza *et al.* (2015), estudaram a aplicação de uma liga de alumineto de ferro com 6%Cr sob condições de desgaste abrasivo e obteve excelente desempenho em uma temperatura de 250 °C caracterizada por uma diminuição no volume de desgaste e coeficiente de atrito. Concluindo também que esses resultados podem ser úteis para cientistas e engenheiros que estudam o desenvolvimento de materiais para aplicações de alta temperatura sob condições de desgaste abrasivo. Resistência ao desgaste microabrasivo da liga de alumineto de ferro Fe-30Al-6Cr (at.%) aumentou com o aumento da temperatura, caracterizada por uma diminuição no volume de desgaste e do coeficiente de atrito.

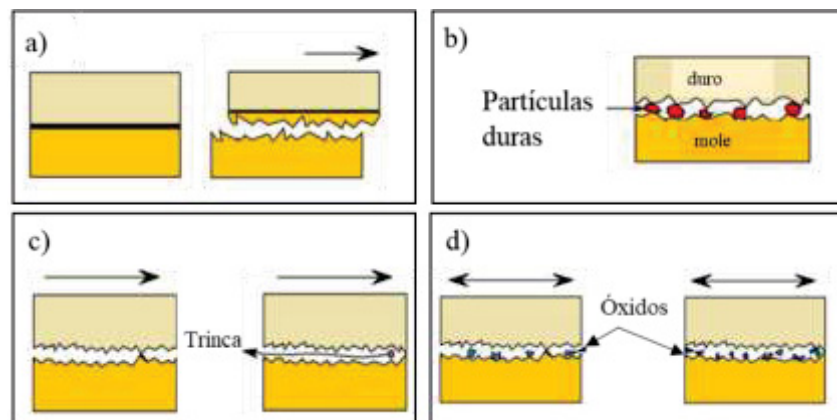
2.6 DESGASTE

Desgaste é um processo de remoção de material de uma ou ambas as partes de um sistema onde as superfícies estão em contato e em movimento deslizante e/ou giratório. (ASTM G40-15, 2021). A taxa de remoção de material submetido ao desgaste é lenta, porém estável e contínua.

O volume de desgaste pode ser calculado pela equação dada por Archard e Hirst (1956), onde o volume é diretamente proporcional a carga aplicada e a distância de movimento e inversamente proporcional a dureza do material. O desgaste também pode ser determinado por ensaios em tribossistemas, onde parâmetros como propriedades da superfície, composição química do material, distância de deslizamento, velocidade e carga aplicada, devem ser analisadas para uma melhor compreensão dos mecanismos de desgaste (SERRANO, 2017).

Ao identificar um revestimento que possa ter potencial para resolver um problema de desgaste ou abrasão, é importante entender os diferentes tipos de mecanismos de desgaste. (MEHTA *et al.*, 2017). Segundo a norma DIN 50320 (1979) o desgaste pode assumir vários mecanismos, incluindo: - Desgaste adesivo ou por deslizamento; – Desgaste abrasivo; - Desgaste por reação triboquímica e - Desgaste por fadiga de contato. Os quatro mecanismos de desgaste podem ser verificados na FIGURA 19.

FIGURA 19 - MECANISMOS DE DESGASTE



FONTE: Adaptado de Upadhyay; Kumaraswamidhas (2014)

LEGENDA: (a) Desgaste adesivo; (b) Desgaste abrasivo; (c) Desgaste por fadiga de contato; (d) Desgaste por reação triboquímica

O desgaste adesivo ocorre devido ao contato entre duas superfícies em movimento relativo, que se aderem fortemente, podendo ocasionar dano a uma das superfícies decorrente do deslocamento da outra. É também designado desgaste de deslizamento. Nesse tipo de desgaste os picos da rugosidade entram em contato com outra superfície e se deformam plasticamente sob pressão e formam ligações atômicas na interface, podendo ser consideradas soldagem de fase sólida. Como o movimento relativo entre as superfícies continua, a tensão de cisalhamento no ponto de contato aumenta até que se atinja o limite de cisalhamento de um dos materiais, fazendo com que ocorra ruptura do material e arrasta parte da superfície oposta. Esse pedaço pode ser liberado com detritos ou permanecer grudado ao material (FAUCHAIS, 2014).

Também pode ser definido como o deslocamento do material causado pela presença de partículas duras, que podem estar entre ou incorporadas em uma ou ambas as duas superfícies em movimento relativo, ou pela presença de protuberâncias rígidas em uma ou ambas as superfícies em movimento relativo. Uma partícula dura pode ser o produto do processamento, por exemplo, um mineral tal como sílica, alumina ou outros minérios, ou um fragmento de

desgaste endurecido, também podem surgir de entrada acidental de partículas duras, como sujeira de fora do sistema tribológico. O desgaste adesivo é um fenômeno que resulta de forças atrativas entre as superfícies em contato. Essas ligações adesivas são favorecidas por deformação plástica e ausência de impurezas na superfície (SERRANO, 2017). Esse tipo de desgaste ocorre nos processos produtivos por exemplo em laminação, forjamento e extrusão, processos de mineração e movimentação de terra, transporte e processamento de particulados e lamas, como britagem, moagem e bombeamento. Está presente em sistemas envolvendo gás e partículas, como nos processos de turbinas e exaustão. Tanto partículas livres como protuberâncias presas ao contra corpo causam esse tipo de desgaste.

O desgaste abrasivo incorpora fator força e movimento, além de forma do abrasivo, dureza do abrasivo e se ele está solto ou preso no sistema. Dois tipos de desgaste abrasivo são definidos com base no grau de tensão na superfície do componente ou nos componentes envolvidos. A abrasão de dois corpos sob condições de baixo estresse, que são partículas abrasivas deslizando sobre uma superfície, nesse caso geralmente não causa fragmentação do abrasivo, esse tipo de situação é típico em calhas, onde os abrasivos deslizam sobre a superfície, exercendo força de pequena intensidade. A abrasão de alta tensão, ocorre quando as partículas são forçadas entre duas superfícies de contato, levando a perda de material de ambas as superfícies. Esse tipo de desgaste é muito comum em moinhos, onde os grãos do abrasivo exercem força suficiente para causar a fratura das partículas duras (FAUSCHAI, 2014).

Os fatores que afetam a taxa de desgaste abrasivo são as propriedades da superfície do material e do abrasivo e depende do grau de penetração da partícula abrasiva na superfície. A superfície desgastada está sujeita a carga elevadíssima que causa não somente a penetração do adesivo como também a fratura de fases duras presentes na superfície (STACHOWIAK, 2017).

O desgaste erosivo é um subgrupo do desgaste abrasivo e é a deterioração contínua de um material de uma superfície sólida devido a interação mecânica com um fluido ou impacto de líquido ou partículas sólidas. Quando o fluido está percorrendo uma direção que é normal para a superfície do material, pode ser considerado desgaste por impacto. O impacto repetido por partículas que são muito pequenas em relação ao tamanho do material sendo impactado, resulta em desgaste erosivo. Qualquer que seja o tamanho das partículas impactantes, eles podem causar deformação no material que está sendo impactado, o que pode resultar na retirada de partículas da superfície do material ou a formação de trincas na superfície que sob impactos repetitivos podem causar a fratura de pedaços da superfície (FAUSCHAI, 2014).

Nesse tipo de desgaste o fator velocidade e ângulo de incidência são fatores importantes. O desgaste erosivo pode ser esperado em bombas e impulsores, ventiladores,

linhas de vapor e bocais, no interior de curvas acentuadas em tubos e tubulações e áreas semelhantes onde existe um movimento relativo considerável entre o metal e as partículas (SERRANO, 2017).

O desgaste erosivo pode ser classificado em um número de termos mais específicos, tais como: - erosão por cavitação: devido formação e explosão de bolhas de vapor ou gás; a cavitação é um tipo de desgaste erosivo que ocorre durante o fluxo turbulento de partículas na superfície sólida do revestimento. A deformação das partículas pelo impacto do líquido ocorre devido à interação das ondas de tensão geradas pelo colapso das bolhas com a superfície. A cavitação pode ser a seco, por exemplo, um processo de jateamento ou em meio líquido. (FAUSCHAI, 2014). - Erosão por impacto de líquido: impacto por gotas ou jatos líquidos sobre a superfície e; - erosão de partículas sólidas sobre a superfície (SERRANO, 2017).

O ângulo de impacto é o ângulo entre a superfície desgastada e a trajetória das partículas, imediatamente antes do impacto, contra a superfície, podendo variar de 0° a 90° . O baixo ângulo de impacto favorece o processo de desgaste, similar ao desgaste abrasivo, pois as partículas tendem a se arrastar sobre a superfície após o impacto. O alto ângulo de impacto favorece mecanismos de desgaste que são característicos da erosão. Quando ocorre alta taxa de erosão e baixo ângulo de impacto, prevalece o desgaste por fratura dúctil. Caso a taxa máxima seja encontrada para altos ângulos de impacto, o desgaste frágil predomina (STACHOWIAK, 2017).

A velocidade da partícula erosiva influencia muito no processo erosivo, de tal modo que se a velocidade da partícula for baixa, a tensão do impacto não é suficiente para causar deformação plástica, então o desgaste ocorre por fadiga da superfície. Quando a velocidade aumenta, a erosão da superfície acontece por deformação plástica com o impacto da partícula. Este fato é comum em processos de engenharia, o desgaste pode ocorrer por repetitivas deformações plásticas (STACHOWIAK, 2017).

O desgaste por fadiga de contato ocorre quando uma pressão sobre uma superfície cria uma tensão na zona de contato, ocasionado trincas de tensões cíclicas e aumentando à medida que a pressão aumenta. As reações triboquímicas ocorrem entre as interfaces de superfície, por exemplo, o desgaste por oxidação (HUTCHINGS, 2017). Desgaste oxidativo e corrosivo é a perda de material devido a reações químicas ou eletroquímicas dependendo do ambiente em que a ação ocorre. O aumento da temperatura pode acelerar a oxidação das superfícies. A presença de um eletrólito favorece as reações químicas devido a uma diferença de potencial entre as duas superfícies (POUGOUM *et al.*, 2018).

2.7 DESGASTE EM REVESTIMENTOS ASPERGIDOS

Componentes mecânicos são usados em ampla variedade de aplicações para servir sob condições severas de altas cargas, alta ou baixa temperatura e condições extremas de ambientes químicos. Para que não ocorra perdas com substituições de componentes desgastados, diminuindo assim a eficiência da operação, os revestimentos são amplamente utilizados como barreira de proteção, aumentando a vida útil do conjunto. Qualquer que seja a temperatura de serviço, os revestimentos devem proteger a superfície dos componentes e melhorar as propriedades de resistência ao desgaste, corrosão por desgaste e resistência a riscos (MEHTA *et al.*, 2017).

Entre as técnicas de revestimento por AT, a deposição por detonação e HVOF são os melhores métodos para produzir revestimentos de materiais duros, densos e resistentes ao desgaste. Porém, outras técnicas como chama a pó e cold spray também são bastante utilizadas, uma vez que os revestimentos por essas técnicas apresentam vantagens com relação a técnicas de PVD e CVD (MEHTA *et al.*, 2017).

Os revestimentos estão sujeitos a uma variedade de condições tribológicas que envolvem adesão, abrasão, atrito, erosão e tribocorrosão. Revestimentos duros geralmente apresentam alta resistência à abrasão. Upadhyay e Kumaraswamidhas (2014) avaliaram os mecanismos de desgaste em revestimentos duros com base em quatro parâmetros principais: espessura do revestimento, rugosidade da superfície, dureza relativa entre o revestimento e o substrato e tamanho e dureza dos detritos soltos do material por desgaste.

Como os processos de AT envolvem um espectro muito amplo de materiais, diferentes tipos de revestimentos resistentes ao desgaste e à abrasão podem ser utilizados. O revestimento de WC-Fe₃Al pode ser um candidato promissor para materiais de desgaste de alto desempenho em ambientes de alta abrasividade e oxidação, onde alta dureza e boa resistência à oxidação são necessárias (LIU *et al.*, 2017).

Ligas usadas para fabricar turbinas para geração de energia hidrelétrica estão sujeitas a desgaste por cavitação e o condicionamento através de soldagem rápida de tais infraestruturas gigantescas é demorado e dispendioso. Portanto, desenvolver revestimentos que estendam o intervalo de tempo são essenciais, e o compósito de Fe₃Al-TiC aplicados por HVOF, podem ser aplicados para melhorar a resistência à cavitação dessas estruturas (GHAZANFARI, 2019).

Kang *et al.* (2014) estudaram o desgaste de ligas Fe₃Al com 40, 60 e 80% em peso da fase κ , fabricados por síntese de combustão e os compósitos apresentaram elevada resistência mecânica e boa resistência ao desgaste, sendo que o composto com 60% da fase κ exibiu as melhores propriedades gerais. Ainda nos seus trabalhos, testaram a resistência ao desgaste do compósito com 60% da fase κ em condições de desgaste a pressão atmosférica e sob vácuo. A taxa de desgaste do composto em pressão atmosférica foi menor do sob vácuo, enquanto o coeficiente de atrito foi maior a pressão atmosférica que sob vácuo. A formação de uma película de óxido na superfície de atrito sob o ar pode proteger o material do desgaste. A subcamada da superfície desgastada do compósito em vácuo sofreu deformação plástica severa e rachaduras. No ar, a deformação da subcamada não era evidente na seção transversal devido à proteção pelas camadas de óxido na superfície desgastada. Como conclusão tem-se que os mecanismos de fricção e desgaste do compósito sob vácuo sofreram deformação plástica, adesão e delaminação, enquanto em pressão atmosférica os mecanismos foram desgaste oxidativo e leve delaminação.

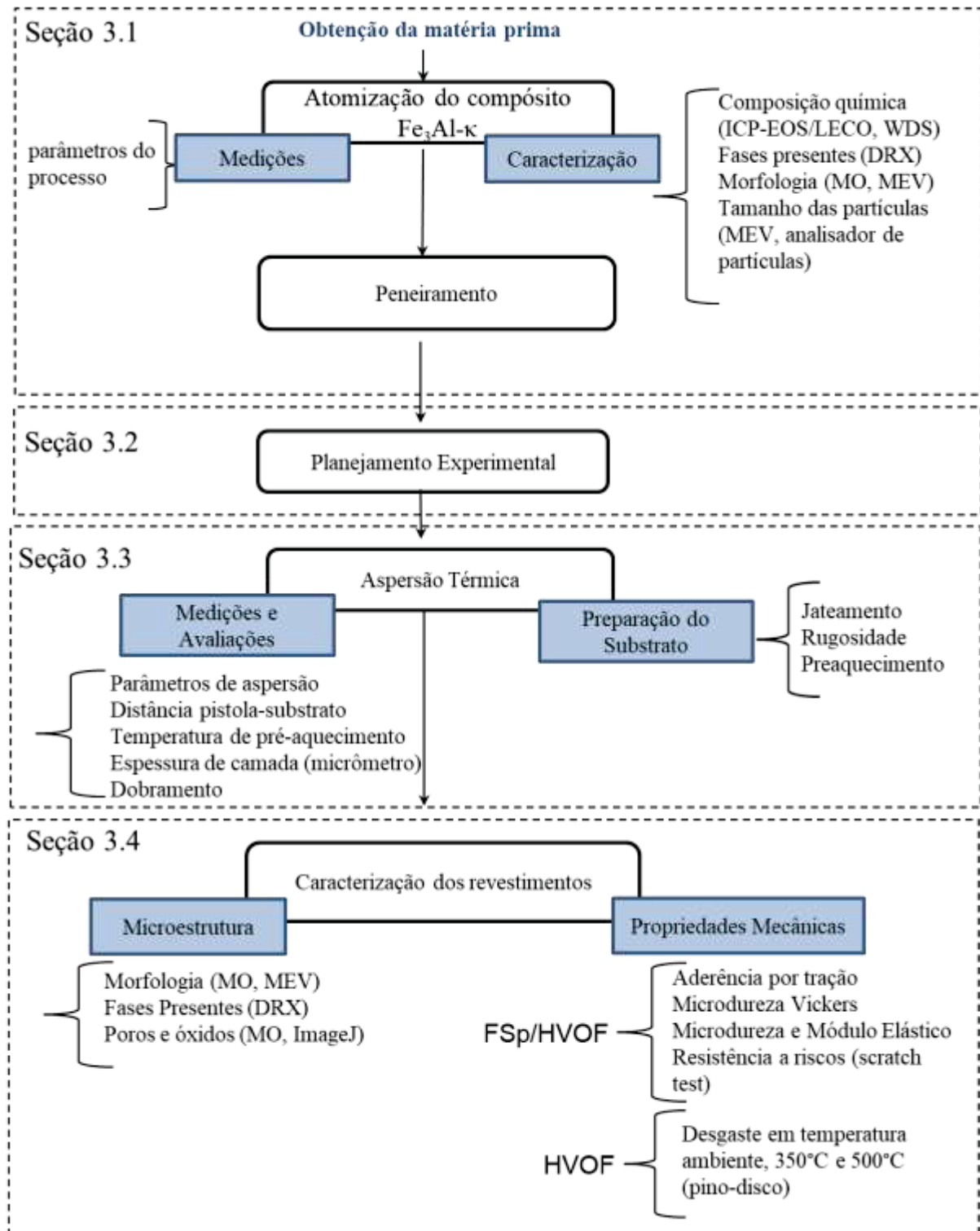
3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais, equipamentos e métodos utilizados para a obtenção e caracterização do revestimento depositado sobre aço AISI 304. O desenvolvimento experimental foi realizado no Laboratório de Processos Metalúrgicos do Centro de Tecnologia em Metalurgia e Materiais do IPT – São Paulo–SP, no Laboratório de Aspersão Térmica e Soldagens Especiais (LABATS) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU/PROPESP) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), no Centro de Caracterização Multiusuário em Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais (LabMult C²MMA) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)- Campus Ponta Grossa, no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) - Campus Curitiba, no Laboratório de Ensaios Mecânicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) - Campus Pato Branco, no Laboratório de Biomateriais e Engenharia de Superfícies da PUCPR, no *Laboratory of Additive Manufacturing and Surface Engineering* (LAMSE) da Universidade Federal do Paraná e no Laboratório de Caracterização de Superfícies da Anton Paar Brasil Ltda.

Ainda participaram no desenvolvimento da pesquisa a indústria Kucmaq Máquinas e Equipamentos e Kauteng Automação Industrial - Dois Vizinhos – Paraná, na doação dos tarugos e chapas de aço AISI 304 para a deposição; a indústria Flessak - Francisco Beltrão - Paraná com o corte dos lingotes do compósito para a atomização e a Revesteel Metalização - Pinhais -Paraná com a deposição por HVOF para os ensaios de desgaste.

Na seção 3.1, são descritos os materiais e procedimentos para a obtenção da matéria prima utilizada para o revestimento e a sua caracterização, quanto à morfologia, composição química e fases presentes. Na seção 3.2 está o desenvolvimento experimental para a deposição do intermetálico, com a definição dos fatores de controle e dos parâmetros que foram mantidos constantes. Na seção 3.3 foi detalhado o processo de AT pelo processo FSp e HVOF do revestimento e na seção 3.4 a caracterização dos revestimentos depositados, com relação a sua microestrutura, propriedades mecânicas de aderência à tração, microdureza e resistência ao desgaste. As seções descritas neste capítulo estão apresentadas no fluxograma da FIGURA 20.

FIGURA 20 – FLUXOGRAMA DO DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL



FONTE: Autor (2021)

3.1 OBTENÇÃO DA MATÉRIA PRIMA

A escolha do método de obtenção da matéria prima é uma importante decisão e depende dos custos, viabilidade de processo, além das características requeridas do produto. Como o material não foi fornecido na forma de pó foi necessário reduzir para a forma de particulados e o processo de obtenção da matéria prima utilizada nesta pesquisa foi a atomização a gás em acoplamento fechado, em que utiliza um banho de metal fundido, forçado através de um bico ou canal, sendo em seguida desintegrado para formar pequenas partículas com um fluxo de gás inerte. Segundo Neikov (2019) materiais pré-ligados são comumente obtidos por atomização em gás inerte. O fluxo de gás inerte faz com que o metal fundido solidifique preservando a composição química do material evitando oxidação e outras reações com a atmosfera.

3.1.1 Materiais

O material utilizado neste trabalho foi o compósito intermetálico Fe₃Al-κ obtido pelo processamento reativo de líquidos (PRL) na forma de lingotes no estado bruto de solidificação.

As propriedades mecânicas do composto estão descritas na TABELA 1, apresentando uma densidade de 6,395 (g/m³) e as durezas das fases encontradas no compósito.

TABELA 1 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DO COMPÓSITO

PROPRIEDADES OBTIDAS	VALOR
Massa específica (g/cm ³)	6,395 ±0,06
Dureza (HV ₁₀)	334,25±8,75
Microdureza da matriz (Fe ₃ Al) (HV _{0,05})	301,17±20,53
Microdureza fase k (HV _{0,05})	607,67±32,58
Módulo de Elasticidade compósito (GPa)	152,13±1,87
Proporção da Fase k (%)	30%

FONTE: Verona *et al.* (2018)

A TABELA 2 descreve a composição química do compósito que apresenta uma quantidade de aproximada de 81% em peso de Fe, 16% em peso de Al e 1% em peso de C. Os valores de Mn, P, S, Cr e Cu são residuais e não interferem na formação de fases ou alteração nas propriedades do produto. As fases encontradas no compósito apresentam uma quantidade de 55,60% da fase Fe₃Al, 30% da fase Fe₃AlC_x e 14,3% da fase FeAl e uma quantidade de

10,62% de C na fase κ (VERONA *et al.*, 2018). A fusão do material inicia em torno de 1298° C e finaliza a aproximadamente 1374° C.

TABELA 2 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO COMPÓSITO Fe₃Al- κ

Elemento	Fe	Al	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu
(% wt.)	81,81	16,59	0,964	0,305	0,105	0,034	0,012	0,089	0,088
(% at.)	67,28	28,23	3,686	0,499	0,088	0,050	0,017	0,079	0,064

FONTE: Verona *et al.* (2018)

Os lingotes foram cortados na forma de barras com dimensões 15x30x100mm para que coubessem no interior no cadinho do atomizador. O corte foi feito na empresa Flessak - Francisco Beltrão- Paraná, que disponibilizou o equipamento de corte com jato d'água.

3.1.2 Atomização do compósito Fe₃Al- κ

De acordo com Verona *et al.* (2018) a solidificação do compósito Fe₃Al- κ ocorre em duas etapas a partir do líquido. A solidificação dendrítica inicia em torno de 1374° C com a fase Fe₃Al, aproximadamente em 1357° C inicia a solidificação da fase κ . A solidificação direta da fase κ ocorre a partir do líquido enriquecido com carbono após a solidificação das dendritas da fase Fe₃Al. Em torno de 1298° C a solidificação finaliza. Esses valores reportados foram utilizados como referência para as temperaturas de início de fusão do material utilizado neste processo de atomização.

O compósito intermetálico Fe₃Al- κ foi atomizado em atomizador a gás inerte, do tipo “*close-coupled*” (canais de acoplamento fechado) da marca PSI modelo Hermiga 75/3 VI do Laboratório de Processos Metalúrgicos do Centro de Tecnologia em Metalurgia e Materiais do IPT – São Paulo - SP. Este equipamento tem taxa de atomização de 2 kg/min (120Kg/h), com capacidade para atomizar cerca de 3kg de material por corrida e obtém pós com diâmetro médio das partículas atomizadas (D50) de 10 – 100 μ m e possui características nominais de potência de 200 kVA, trifásico, 50—60 Hz. O equipamento utilizado possui duas câmaras, uma câmara de alta pressão (autoclave), contendo as unidades de fusão e vazamento, e uma câmara de atomização de baixa pressão dividida por um bico de gás. Para Neikov (2019), a diferença de pressão entre as duas câmaras força o fluxo de gás através do bocal ou canal de atomização para

uma velocidade sônica, quando a proporção da pressão entre as duas câmaras excede um valor crítico.

Para a fusão do compósito no atomizador, foi utilizado um cadinho de alumina com diâmetro interno de 90 mm com aquecimento por indução a vácuo. Foram utilizados conector do cadinho e tubo guia em alumina com diâmetro de 7 mm, bico do tubo guia em grafite com bocal de saída de nitrato de boro com diâmetro de 2,5 mm. Todos os consumíveis foram fornecidos pela PSI, fabricante do atomizador e cedidos pelo IPT. Para a atomização foi utilizado gás argônio, que segundo relata Dietrich *et al.* (2016), favorece a formação de partículas esféricas, densas e mais regulares. A potência total utilizada foi de 14 Kw. A TABELA 3 mostra os parâmetros de atomização utilizados.

TABELA 3 - PARÂMETROS EXPERIMENTAIS DE ATOMIZAÇÃO

D_0 (mm)	Δp_1 (KPa)	M_1 (Kg/h)	P_g (MPa)	M_g (Kg/h)	GMR (-)	ΔT_1 (C)
2,5	25	128,57	4,0	344,05	2,68	120

FONTE: Autor (2021)

Onde D_0 é o diâmetro do canal de atomização, Δp_1 é a pressão na câmara de fusão, M_1 é o fluxo de metal que passa pelo canal, P_g é a pressão de gás de atomização, M_g é o fluxo de gás de atomização, GMR é a razão de fluxo gás/metal e ΔT_1 é o superaquecimento. Para o resfriamento da câmara foi utilizado água com pressão de 60 Psi (0,41 MPa) e como gás de refrigeração foi utilizado o nitrogênio a uma pressão de 190 bar (19 MPa). Os parâmetros foram baseados em referências de materiais com pontos de fusão próximos ao compósito do estudo. Li *et al.* (2019) utilizou parâmetros de pressão de gás de atomização similares para atomizar uma liga AlSi10Mg, Sang *et al.* (2018) utilizou pressão de atomização de 3,5 MPa para atomizar Ni₃Al para uma faixa de granulometria entre 60 e 220 μ m, Carolina e Anderson (2019) utilizaram uma pressão de 3.6 MPa para atomizar Fe-Al-Si e obtiveram partículas menores que 100 μ m. Segundo Neikov (2019) em processos convencionais de atomização a gás as pressões de atomização estão normalmente na faixa de 5-40 bar (0,50-4 MPa). Em base a estes resultados citados, a pressão de gás utilizada foi de 4 MPa para obter partículas com tamanho médio faixa de 100 μ m. Segundo Unal (1987) o diâmetro médio das partículas aumenta em proporção à raiz quadrada da taxa de fluxo de metal, assim como a dispersão do tamanho médio.

Para a atomização foi utilizado um bocal de 2,5 mm de diâmetro. Foi utilizado um superaquecimento de 165° C sob o início da fusão do material (em torno de 1298° C) e mantido

por 30 minutos para homogeneização do banho e da temperatura antes do início da atomização. Para Neikov (2019), o superaquecimento do metal fundido ou o diferencial de temperatura entre a temperatura de fusão da liga e a temperatura de atomização é geralmente entre 70 e 150° C.

O uso de energia na atomização é frequentemente colocado em termos de quantidade de gás consumido por quantidade de pó produzida. Assim, a massa gás/taxa de fluxo de metal (GMR) é um indicador chave de economia de processo. Os valores típicos variam entre 2 e 10 para atomizadores industriais. Diminuir os valores da massa de gás pela taxa de fluxo de metal (GMR) estão associados a uma produção menos dispendiosa, enquanto os valores mais altos geralmente resultam em aumento de custos (MATES; SETTLES, 2017). No presente trabalho o GRM teve um valor de 2,68, resultando numa produção com baixo consumo de gás. O atomizador utilizado nesta pesquisa e os detalhes do equipamento estão ilustrados na FIGURA 21.

FIGURA 21 - ATOMIZADOR À GÁS



FONTE: Autor (2021)

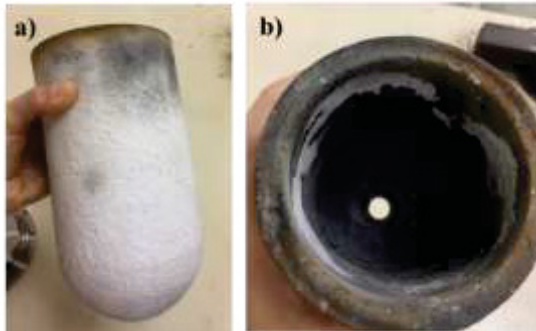
LEGENDA: 1- tampa da câmara; 2- sistema de acionamento do *Stopper rod*; 3- câmara de fusão; 4- sistema de segurança contra sobre pressão; 5- conexão ao sistema de vácuo; 6- visor de atomização; 7- câmara de atomização; 8- sistema de filmagem da atomização; 9- acionamento da caneca de segurança; 10- acionamento da atomização; 11- tubo de saída de argônio; 12- sistema de refrigeração da caneca de recolhimento do pó atomizado

O sistema de atomização utilizado consiste em duas câmaras principais, a câmara de fusão (3), ou forno de fusão, localizada na parte superior do equipamento, que tem aquecimento por indução e funde o material a ser atomizado. A câmara de fusão foi fechada hermeticamente por uma tampa (1) selada com anel de vedação para permitir vácuo no sistema através de uma

conexão (5) que consiste em uma mangueira sanfonada em aço inox que faz a conexão entre a câmara e a bomba de vácuo. A câmara de fusão permaneceu sob vácuo através de uma bomba de vácuo mecânica de duplo estágio que atingiu nível de vácuo de 1 Pa.

Dentro do forno de indução foi colocado o cadinho de alumina demonstrado em detalhe na FIGURA 22 (a) e (b), onde se observa um furo na parte inferior por onde passa o material fundido para o canal de atomização.

FIGURA 22 - CADINHO DE ALUMINA PARA FUSÃO DO MATERIAL

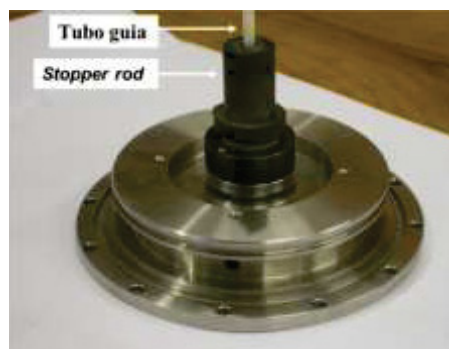


FONTE: Autor (2021)

LEGENDA: (a) vista lateral do cadinho (b) vista frontal com detalhe para o canal de vazamento

O furo permanece fechado pelo dispositivo chamado *stopper rod*. Este dispositivo foi utilizado para direcionar o fluxo de metal para o canal de atomização. O *stopper rod* foi montado no bocal de atomização, como se pode ver na FIGURA 23.

FIGURA 23 - TUBO GUIA E STOPPER ROD

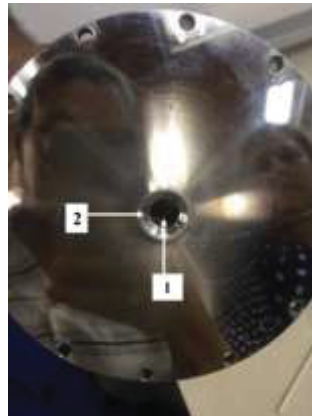


FONTE: Autor (2021)

Quando o metal estava totalmente líquido e na temperatura adequada (superaquecida) para a operação de atomização, o *stopper rod* foi levantado pelo sistema de acionamento do *stopper rod* (2), que ergue a peça permitindo que o metal líquido descesse até a câmara de atomização por gravidade. Após o metal estar fundido, foi injetado gás argônio na câmara de fusão até atingir pressão atmosférica. A pressão de argônio é controlada por um sistema de segurança contra sobre pressão (4) que previne pressão excessiva de argônio durante a atomização.

A câmara de atomização (7) é localizada na parte inferior do atomizador. As duas câmaras são interconectadas através de um furo que permite que o metal líquido desça até a câmara de atomização. O metal líquido desce do cadinho de fusão até o bocal de atomização, exposto na FIGURA 24, através de um tubo guia aquecido para evitar entupimento. Quando o filete de metal líquido entra na câmara de atomização ele é desintegrado pelo argônio e o metal se solidifica na forma de pequenas partículas de formato predominantemente esférico.

FIGURA 24 - BOCAL DE ATOMIZAÇÃO



FONTE: Autor (2021)

LEGENDA: 1- orifícios de saída de argônio a alta pressão - 2- canal de vazamento

A câmara de atomização possui um sistema de filmagem (8), com câmera de vídeo de alta velocidade que permite filmar o momento da desintegração do metal líquido pelo argônio. Todo o processo de atomização foi acompanhado pelo visor de atomização (6), conforme ilustrado na FIGURA 25. É possível observar o bocal de atomização e o tubo guia de atomização.

FIGURA 25- VISOR DA CÂMARA DE ATOMIZAÇÃO



FONTE: Autor (2021)

LEGENDA: 1- Tubo guia da atomização

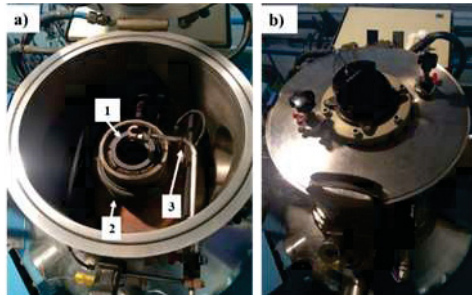
Na câmara de atomização, existe um acionamento da caneca de segurança (9), que consiste num sistema de proteção caso aconteça o entupimento do gás de atomização fazendo com que o metal líquido caia diretamente na câmara de atomização. A atomização é iniciada pelo acionamento da atomização (10), constituído de um botão para acionamento do sistema de levantamento do *stopper rod* e outro para acionamento do gás de atomização.

Durante a atomização é injetada uma grande quantidade de gás que tem que sair do sistema para não haver aumento da pressão interna. Para isto, no momento da atomização é aberta uma válvula que permite a saída do gás através do tubo de saída do gás de atomização (11). Finalizada a atomização, o pó produzido cai dentro de uma caneca refrigerada a água pelo sistema de refrigeração da caneca de recolhimento do pó atomizado (12).

A quantidade de 3,141 kg de barras do composto intermetálico $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$ foi acomodada dentro do cadinho de forma que pudesse obter o maior rendimento possível em apenas uma corrida devido aos custos de cada operação com os consumíveis. O cadinho foi posicionado dentro da câmara de fusão (autoclave) que foi fechada hermeticamente. Antes da fusão e atomização, ambas as câmaras de fusão e atomização foram evacuadas por meio de uma bomba de vácuo rotativa mecânica, sendo novamente preenchidas com gás inerte e iniciou-se o aquecimento controlado pela potência do atomizador. A taxa de aquecimento foi ajustada manualmente aumentando a potência do atomizador.

A FIGURA 26 exhibe o cadinho posicionado dentro do forno de fusão condicionado na câmara de fusão (a) e a câmara de fusão fechada (b) hermeticamente para iniciar o processo de vácuo.

FIGURA 26- CADINHO POSICIONADO DENTRO DA CÂMARA DE FUSÃO



FONTE: Autor (2021)

LEGENDA: 1- cadinho; 2- forno de indução; 3- sistema de acionamento do *Stopper rod*

Durante o aquecimento da liga, a temperatura foi fornecida por um termopar que fica localizado dentro da haste de bloqueio, de forma que a temperatura de fusão possa ser controlada e quando totalmente fundida e homogeneizada, a liga possa ser prontamente enviada para a zona de atomização.

Quando finalizou a fusão, foi dado o tempo de 30 minutos para a homogeneização e em seguida foi aberto o vácuo para dar início ao processo de atomização. Todo o processo de atomização foi filmado pela câmera acoplada ao equipamento e ao final da atomização o pó atomizado foi recolhido do coletor do atomizador. Foram recolhidos os pós do ciclone, que são as partículas mais finas e todo o resto de material incrustado no cadinho, assim como gotículas do final do processo que não foram atomizadas, formando partículas de tamanho maior e de formato irregular. Todo o material recolhido foi pesado para verificar o rendimento do processo e devidamente armazenado em potes fechados livres de umidade.

3.1.3 Caracterização do pó atomizado

A caracterização foi realizada conforme objetivo e técnica de análise descrita na TABELA 4.

TABELA 4 - PROCESSOS DE ANÁLISES REALIZADOS NO PÓ ATOMIZADO

Técnicas de análise	Objetivo
ICP-OES e LECO	Conferir a composição química do pó atomizado
Analizador de Partículas	Verificar distribuição de tamanho e morfologia das partículas
Difração de Raios X	Detectar as fases formadas
MO- MEV-FEG + EDS +WDS	Microestrutura, análise semiquantitativa da composição química, morfologia

FONTE: Autor (2021)

As análises químicas foram realizadas no Laboratório de Processos Metalúrgicos do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). As determinações elementares foram realizadas por técnicas analíticas instrumentais, sendo que o Fe e Al foram determinados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES, iCAP7400, *Thermo Fisher Scientific*), C por combustão e detecção infravermelha (EMIA 920V2, Horiba) e O por fusão de gás inerte com detecção infravermelha (ONH836, Leco). Para análise por ICP OES, as amostras foram previamente dissolvidas em digestor assistido por microondas utilizando ácido nítrico e clorídrico concentrado (*Emsure, Merck*), seguido da etapa de diluição com água deionizada (18,2 Mohm.cm a 25 ° C). As demais análises foram realizadas por meio de análise direta de sólidos.

A morfologia e tamanho de partículas foram obtidos no equipamento analisador de imagens modelo *Particle Insight* marca *Micromeritics* no Laboratório de Processos Metalúrgicos do Centro de Tecnologia em Metalurgia e Materiais do IPT - SP. A análise morfológica foi realizada em amostra do pó retirado do ciclone do atomizador, que corresponde às partículas mais finas do processo e em amostra de partículas obtidas do coletor do atomizador, que corresponde a granulometria dentro da faixa de atomização obtidas pelo tipo de equipamento utilizado. A análise de imagem é uma técnica de medição indireta que permite obter informações mais exatas sobre a forma das partículas, obtendo dados referente a área da superfície, volume, raio médio, circularidade e superfície (*smoothness*) das partículas.

As distribuições de tamanho (D_{50}) são valores definidos como o valor em que metade da população está acima desse ponto representado graficamente. Na prática esse valor relata dados conforme descritos na TABELA 5.

TABELA 5 – TERMOS UTILIZADOS NO ANALISADOR DE PARTÍCULAS

Dado obtido	Representação
Aritmética ou média numérica do diâmetro	D[1,0]
Diâmetro médio do volume	D[4,3]
Diâmetro médio da área da superfície	D[3,2]
Volume médio	D[3,0]
Área da superfície média	D[2,0]
Circularidade	D _{BC}

FONTE: Adaptado de *Particle Insight Analysis Report* (2021)

A circularidade das partículas é calculada em base aos valores da área do círculo delimitador e pelo diâmetro médio das partículas. Assumindo como referência que valor de circularidade igual a 1 a partícula é dada como uma esfera perfeita, portanto valores de circularidade quanto mais próximo de 1 o valor, mais esféricas estão as partículas, sendo típico de atomização a gás inerte. O valor da circularidade é representado por D_{BC} (MALVERN, 2015).

A rugosidade (*smoothness*) é obtida pela análise das imagens, levando em consideração o grau de circularidade e a rugosidade superficial da partícula. O valor é estipulado entre 0 e 1. Quanto mais próxima de 0 mais rugosa e abrasiva é a partícula.

As fases presentes foram analisadas por Difração de Raios X (DRX) em difratômetro marca Shimadzu, modelo XRD-7000 – UTFPR – Campus Curitiba e os parâmetros utilizados para a determinação dos difratogramas estão ilustrados na TABELA 6.

TABELA 6 - PARÂMETROS UTILIZADOS PARA DRX

Alvo	Cu K α ($\lambda_1 = x \text{ \AA}$)
Tensão	40 kV
Corrente	30.0 (mA)
Movimentação do eixo	$\theta - 2\theta$
Faixa de varredura	20-120 °
Step	0,02 (graus)
Modo de varredura	Contínua
Velocidade angular	0,16 °/min
Abertura	1mm

FONTE: Verona (2016).

Os ângulos de difração 2θ para os prováveis compostos existentes foram comparados com as cartas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) e da ICDD (*The International Centre for Diffraction Data*), obtidas no banco de dados PDF da ICDD, através

da ferramenta de busca e tratamento *X Pert High Score Plus*. As cartas ICSD e os respectivos PDF utilizados nas análises de DRX estão apresentados no ANEXO - A.

O software *X Pert High Score Plus* também foi utilizado para a quantificação das fases presentes que utiliza refinamento pelo método *Rietveld*. Foram utilizadas para refinamento as cartas cristalográficas do banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) que contém informações cristalográficas básicas e algumas propriedades dos compostos cristalinos.

A microestrutura das partículas foi analisada por microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e para uma análise semiquantitativa da composição química foi realizada análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e espectroscopia por detecção do comprimento de onda (WDS). Para as análises foram capturadas imagens por BSE (Elétrons retroespalhados) e SE (elétrons secundários) nos seguintes equipamentos:

- a) TESCAN VEGA3 com detector EDS (Oxford, x-Act) – UTFPR – Campus Ponta Grossa
- b) ZEISS EVO MA15 com detector EDS Oxford Instruments – UTFPR- Campus Curitiba
- c) FEG Mira 3/Tescan com detector EDS Oxford Instruments do C-LABMU Universidade Estadual de Ponta Grossa
- d) A análise da composição química por WDS foi obtida no equipamento Rigaku ZSX Primus II do C-LABMU da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

3.1.4 Peneiramento

Uma grande dispersão de distribuição de tamanho das partículas pode conduzir a heterogeneidades nas propriedades mecânicas e microestruturais do revestimento em função da diferença de aceleração das partículas durante a aspersão. As partículas maiores por apresentarem maior massa eventualmente teriam menor aceleração e demandariam de maior energia térmica para mantê-las no estado de fusão. As partículas de menor tamanho poderiam experimentar uma aceleração excessiva e comprometer o processo de aspersão promovendo dificuldades na fluidez do pó e conseqüentemente o possível entupimento no sistema de alimentação do equipamento (BONETTI, 2019).

Assim, para a aplicação por FSp e HVOF foi realizada uma separação de uma faixa granulométrica mais estreita. A partir do pó recolhido do processo de atomização foram obtidas três granulometrias classificadas por peneiramento mecânico em malhas da série *Taylor* com 150# (abertura 0,106 mm), 200# (abertura 0,074 mm) e 325# (abertura 0,045 mm).

3.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A seguir, foi estabelecido um planejamento experimental para viabilizar a realização de um experimento que permita em função do número de variáveis envolvidas nos processos de AT observar como o efeito das variáveis influenciam no desempenho da formação do revestimento depositado. Foi utilizado um planejamento experimental tipo 2^k para avaliar resultados iniciais de formação de camada e aderência do revestimento ao substrato. As variáveis que afetam as características do revestimento para o processo de AT FSp avaliadas neste estudo foram a granulometria do pó e a temperatura de pré-aquecimento do substrato, tendo como resposta a presença de óxidos e porosidade do revestimento, a resistência a aderência por tração, a microdureza da seção transversal do revestimento e as características morfológicas. Para os revestimentos depositados por HVOF tiveram como fator de controle a variação da taxa de deposição, tendo como resposta a presença de óxidos e porosidade do revestimento, a resistência a aderência por tração, a microdureza da seção transversal do revestimento e as características morfológicas.

As condições de deposição do revestimento foram definidas conforme o arranjo experimental 2^k proposto na TABELA 7. Para caracterizar o intermetálico $Fe_3Al-\kappa$ em aplicação de desgaste, o intermetálico foi aplicado por HVOF, seguido de ensaio de desgaste (*dry-sliding*) pino disco em temperatura ambiente, 350 e 500 °C.

TABELA 7 - CONDIÇÕES PARA DEPOSIÇÃO NO REVESTIMENTO POR AT

Identificação	Processo de Aspersão	Granulometria (μm)	Temperatura de pré-aquecimento do substrato (°C)	Distância do substrato (mm)	Taxa de Deposição (g/min)
Condição 1 (C1)	FSp	+75-100	sem pré-aquecimento	200	-
Condição 2 (C2)	FSp	+75-100	200	200	-
Condição 3 (C3)	FSp	+45 – 75	200	200	-
Condição 4 (C4)	HVOF	- 45	90	250	30
Condição 5 (C5)	HVOF	- 45	90	250	50

FONTE: Autor (2021)

Para a condição 1 (C1), o processo de AT utilizado foi o FSp, com granulometria maior que 75 μm , sem pré-aquecimento do substrato. e com distância de 200 mm entre bocal da pistola de aspersão e substrato. A condição 2 (C2) tem como variação em comparação com C1 a temperatura do pré-aquecimento para 200 °C e foi verificado nessas duas condições a influência do pré-aquecimento nas propriedades e características morfológicas do revestimento. O pré-aquecimento parece influenciar na quantidade de óxidos dos revestimentos.

Na condição 3 (C3), foram tomados os mesmos parâmetros de pré-aquecimento da C2 com alteração de faixa granulométrica do pó para partículas entre 45 e 75 μm , para verificar a influência do tamanho das partículas nas propriedades de aderência e características morfológicas do revestimento. A distância de 200 mm é um parâmetro otimizado nos trabalhos de Silva (2016), apresentando melhores propriedades de baixa porosidade, baixo teor de óxidos, melhora nas propriedades de aderência e dobramento e foi utilizada nas condições C1, C2 e C3. O objetivo das condições C1, C2 e C3 é para o desenvolvimento do revestimento de intermetálico $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$ atomizado aplicado por FSp.

Para o processo HVOF os parâmetros de processo que podem influenciar as características de camada, aderência e quantidade de poros e óxidos é a pressão e fluxo do oxigênio utilizado para a formação da chama, pressão e fluxo do propano utilizado para a formação da chama e fluxo de nitrogênio utilizado para transferir as partículas através da chama até o substrato. Foram aplicadas duas condições pelo processo de HVOF do compósito, para a condição 4 (C4), foi utilizado o processo com uma taxa de deposição de 30g/min e na condição 5 (C5), foi aumentada a taxa de deposição para 50g/min, com o propósito de verificar a influência da taxa de deposição nas características do revestimento depositado por HVOF. Segundo Silva (2016) a taxa de deposição tem influência no percentual de desgaste de um revestimento de Stedille 6 sob um substrato de alumínio, concluindo que quanto maior a taxa de deposição, maior é o volume de material removido em mm^3 . A distância entre o substrato e a pistola para essas condições foi de 250 mm.

Para as condições C3 e C4 foram utilizados pós com granulometria $-45\mu\text{m}$ do pó retirado do coletor do atomizador. Segundo El-Eskandarany (2020) a granulometria do pó para HVOF devem ter tamanhos de partículas na faixa entre 10 e 40 μm . Pós mais grossos que consistem em partículas acima de 40 μm geralmente levam a partículas não fundidas na estrutura da camada depositada enquanto partículas muito finas (abaixo de 10 μm) degradam completamente antes de atingir o substrato.

Os parâmetros fixos para os dois processos de AT foram a rugosidade do substrato (mantidas iguais em cada um dos processos), a limpeza abrasiva (Sa3) e o número de passes (6 passes). Os parâmetros dos processos de FSp e HVOF tais como a pressão, fluxo de gases, taxa de alimentação são detalhados na seção 3.3.3.

3.3 ASPERSÃO TÉRMICA

3.3.1 Materiais

Para o revestimento, foram utilizadas quantidades de pó do compósito Fe₃Al- κ suficientes para depositar as condições planejadas. O substrato escolhido para a deposição dos revestimentos foi o aço AISI 304. Para os ensaios de dobramento e análise microestrutural do revestimento foram utilizadas chapas com dimensões de 75 mm x 50 mm x 2 mm. Para os ensaios de aderência foram preparados corpos de prova de acordo com a norma ASTM E633 - 13, utilizando tarugos de 25,4 mm de diâmetro e 25 mm de comprimento em aço inox AISI 304 com contra corpo em aço carbono 1020 nas mesmas dimensões. Para os ensaios de desgaste foram utilizados os mesmos tarugos de 25,4 mm de diâmetro utilizados para os ensaios de aderência, porém cortados em uma espessura de 12mm.

3.3.2 Preparação do substrato

A aderência é definida como a resistência mecânica de um revestimento aplicado por AT compreendendo a adesão entre o material depositado e o substrato, podendo ser também definida como a coesão entre as partículas depositadas no substrato (Petrobrás N2568, 2011). O primeiro passo na preparação de um substrato para AT é a retirada de todos os contaminantes superficiais, tais como poeira, óleo, graxa e pintura. As peças devem ser protegidas de partículas transportadas pelo ar e marcas de dedos.

O jateamento ainda é a o método de ativação de superfície mais popular devido à sua simplicidade e eficácia. A técnica é comumente utilizada para melhorar a aderência do revestimento ao substrato é realizado por meio de um procedimento de jateamento que aumenta a energia livre e cria asperezas para favorecer a aderência das partículas aspergidas. A obtenção de uma superfície rugosa é requerida para aumentar a aderência e a coesão entre as partículas do revestimento por geração de tensões superficiais de contração, intertravamento de camadas, aumento da área de interação e descontaminação da superfície.

Segundo Tucker (2013), este procedimento é geralmente realizado em condições normais de temperatura e pressão atmosféricas e, portanto, deve ser concluído durante um curto período e próximo ao processo de AT a fim de limitar fenômenos de oxidação adversos na superfície do substrato. No jateamento foi utilizado um abrasivo não contaminante de óxido de alumínio, que apresenta geometria do grão favorável para promover o arrancamento das

partículas superficiais e promover as irregularidades que atuam como ponto de ancoramento para o revestimento no substrato.

O jateamento das amostras que foram submetidas a deposição do revestimento pelo processo de FSp foi realizado em equipamento tipo cabine de jateamento marca CMV modelo 65 9075 do LABATS – UFPR conforme parâmetros descritos na TABELA 8. Os parâmetros utilizados foram baseados nos trabalhos de Oscar Junior (2011) que garantem um grau de limpeza Sa3 e rugosidade adequados para garantir o alcance da faixa de aderência planejada. Após o jateamento, as amostras foram limpas com jato de ar comprimido, lavadas com álcool doméstico e colocadas em estufa a 60 °C até a etapa de AT do revestimento.

TABELA 8 - PARÂMETROS PARA JATEAMENTO

Parâmetros	Valores
Abrasivo	Al ₂ O ₃
Granulometria	36 Mesh
Ângulo de jateamento	90°
Pressão	80-90psi
Distância	120-150 mm

FONTE: Adaptado de Oscar Junior (2011)

Segundo o fabricante de sistemas para AT *Oerlikon Metco* que utiliza pistolas 5P-II ou 6P-II (OERLIKON METCO, 2018), sugere que a rugosidade do substrato deve apresentar valores entre 9 e 11 µm. Segundo Lima e Trevisan (2007) a rugosidade superficial adequada apresenta valores de Ra entre 2,5 e 13 µm, sendo que a adesão das partículas aumenta com o aumento da rugosidade até um valor de 10 µm, tendendo a reduzir para rugosidades acima desses valores.

Foram realizadas cinco medidas de rugosidade em cada amostra, seguindo as normas de medição ABNT NBR 4287:2002 utilizando o equipamento rugosímetro de contato mecânico -MITUTOYO SJ-201 com capacidade de medição entre 0,05 e 15 µm Ra, que fornece as medidas de Ra (desvio médio aritmético) e Ry (altura máxima das irregularidades).

As condições C4 e C5 foram jateadas na empresa Revesteel Metalização -Pinhais -Pr e teve como padrão os parâmetros de jateamento utilizados na linha de produção da empresa. Os dados de parâmetros de jateamento não foram informados.

O pré-aquecimento das amostras C2 e C3 foram feitos através de maçarico com gás GLP e controladas no substrato por pirômetro infravermelho portátil. No processo HVOF foi utilizado um pré-aquecimento somente para retirada da umidade superficial do substrato. Foi utilizado um pré-aquecimento de 90 °C apenas para retirar a umidade da superfície do substrato.

A temperatura entre 90 e 100 °C antes da AT foram escolhidas para garantir que nenhuma mudança de fase ocorresse no substrato como nos trabalhos de Redjdal *et al.* (2013) para depositar FeCr em aço inox.

3.3.3 Deposição do compósito por AT FSp

O compósito Fe₃Al-κ foi depositado sobre placas e tarugos de aço AISI 304 por meio do processo de AT FSp, com chama oxiacetilênica. Todo o processo de deposição dos revestimentos C1, C2 e C3 foi realizado no Laboratório de Aspersão Térmica e Soldagens Especiais (LABATS) do Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC) da Universidade Federal do Paraná. Utilizou-se como equipamento a pistola 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.

Os parâmetros utilizados para a deposição estão mostrados na TABELA 9 e as condições ambientais durante a aplicação do compósito foram de 50% de umidade relativa do ar e 27 °C de temperatura ambiente.

TABELA 9 – PARÂMETROS UTILIZADOS NO PROCESSO DE ASPERSÃO POR CHAMA PÓ

Parâmetros	Valores Utilizados
Fluxo de Nitrogênio	15 (pes ³ /h) – 0,42 (m ³ /h)
Fluxo de Oxigênio	60 (pes ³ /h) – 1,7 (m ³ /h)
Fluxo de Acetileno	50 (pes ³ /h) – 1,42 (m ³ /h)
Pressão de Nitrogênio	52 psi (358 kPa)
Pressão de Oxigênio	58 psi (400 kPa)
Pressão de Acetileno	15 psi (103 kPa)
Taxa de Alimentação	0,45 gs ⁻¹
Número de passes	6

FONTE: Autor (2021).

Os parâmetros de controle e os níveis utilizados no processo de AT foram otimizados para obtenção de uma resistência mecânica entre o substrato e a camada depositada, além de uma coesão entre as partículas. A aderência do substrato foi qualificada pelo ensaio de dobramento realizado após iniciada as primeiras deposições para ajuste dos parâmetros. A pistola de aspersão em relação ao substrato no momento da deposição foi mantida em posição perpendicular para assegurar baixa quantidade de poros e de óxidos entre lamelas. O número de passes foi mantido constante (6 passes) e os valores de espessura foram medidos para atingir um valor de espessura requerido para cada ensaio. Inicialmente o valor do parâmetro do fluxo

de oxigênio foi de 85 (pes³/h) (2,41 m³/h), pois conforme descreve Da Silva (2016) em sua pesquisa, com uma taxa de alimentação de 70 g/min reduziu o número de partículas parcialmente fundidas nas camadas aspergidas de Stellite 6 aumentando a resistência ao desgaste por deslizamento nos revestimentos. A liga Stellite 6 apresenta características de dureza Vickers próximas à dureza do intermetálico Fe₃Al-κ. Por esse motivo foi definido como parâmetros iniciais de deposição do revestimento.

3.3.4 Deposição do compósito por AT HVOF

A deposição dos revestimentos C4 e C5 pelo processo HVOF foi feito na empresa Revesteel Metalização – Pinhais- Paraná e os parâmetros utilizados estão descritos na TABELA 10.

TABELA 10 - PARÂMETROS UTILIZADOS NO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO POR HVOF

Parâmetros	Valor
tipo de pistola	Sulzer Metco DJ2700
combustível	Propano (C ₃ H ₈)
pressão do combustível	80 PSI – (551 kPa)
fluxo de combustível	30 FMR
pressão de oxigênio	140 PSI – (965 kPa)
vazão de oxigênio	40 FMR
pressão de ar-comprimido	120 PSI – (137 kPa)
fluxo de ar-comprimido	48 FMR
gás de arraste	Nitrogênio (N ₂)
pressão do gás de arraste	120 PSI – (137 kPa)
fluxo de gás de arraste	21 SCFH – (0,59 m ³ /min)
distância entre peça e bocal	200 mm
tipo de deposição	manual
alimentador de pó	Sulzer Metco 5MPE-HP

FONTE: Autor (2021)

SCFH = *Standard cubic feet per minute* (pés³/min)

FRM = Escala de referência utilizada pelo fabricante do fluxômetro

SLPM = *Standart liter per minute* – Litro padrão por minuto (1 FRM Oxigênio) = 6,3 SLPM

Foi utilizada granulometria de partículas menores que 45 μm, taxa de alimentação do pó variando entre 30 e 50 g/min para a condição C4 e C5 respectivamente. Fluxo de gás combustível entre 30 l/min e o fluxo de gás oxigênio de no máximo 400 l/min. Esses parâmetros estão de acordo com o que descreve PAREDES (2009) para processos de deposição por HVOF. Foi utilizado como parâmetro de controle a variação da taxa de deposição conforme planejamento experimental.

Elshalakany *et al.* (2019) utilizaram os seguintes parâmetros para depositar NiCoCrAlY com granulometria de aproximadamente 55 μm em substrato de AISI 304 pelo processo HVOF: pressão de oxigênio de 10.3 bar, vazão de oxigênio de 139 (SLPM), pressão de propileno 6.9 bar, fluxo de propileno 89 (SLPM), pressão de ar 7.2 bar, taxa de alimentação de 38g/min a uma distância de 250 mm de aplicação.

3.4 CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DOS REVESTIMENTOS ASPERGIDOS

Para cada condição de deposição foram preparados corpos de prova a partir do corte transversal das amostras obtidas no processo de AT, obtendo assim corpos de prova para o ensaio de aderência por dobramento, aderência por tração, microscopia para análise morfológica, análise da fração de área de óxidos e poros, verificação de inclusões, medidas dimensionais da espessura de camada, ensaios de microdureza *Vickers*, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microanálise de energia dispersiva (EDS), WDS, difratometria de raios-X, ensaios de microdureza instrumentada, ensaio de resistência a riscos (*scratch test*) e para um revestimento depositado por HVOF foram realizados ensaios de desgaste (*dry-sliding*) em tribômetro pino-disco em temperatura ambiente, 350° e 500° C.

3.4.1 Ensaio de aderência por dobramento

Este ensaio fornece uma avaliação qualitativa da ductilidade e da aderência do revestimento ao substrato, com a apresentação ou não de trincas na superfície da camada. É considerado um ensaio muito agressivo pois consiste em dobrar a chapa em um ângulo de 180°. Para o ensaio foi utilizado um dispositivo do LAMATS – UFPR fabricado segundo as recomendações da norma PETROBRAS N-2568, conforme ilustrado na FIGURA 27, que consiste em um dispositivo com mandril de diâmetro 13 mm que força o dobramento do corpo de prova.

FIGURA 27 - DISPOSITIVO DE ENSAIO DE ADERÊNCIA POR DOBRAMENTO



FONTE: Lamats (2013)

A norma da Petrobras é destinada para revestimentos de alumínio, zinco, aço inox, submetidos a aplicações de resistência à corrosão, fornecendo uma referência de avaliação. O ensaio de dobramento foi realizado segundo a norma NACE N.12/AWS C2.23M - *Specification for the Application of Thermal Spray Coatings (Metallizing) of Aluminum, Zinc, and Their Alloys and Composites for the Corrosion Protection of Steel*. De acordo com a norma, no teste padrão, o revestimento deve possuir uma camada entre 175 e 300 μm de espessura. Os critérios de avaliação do ensaio de dobramento estão descritos na TABELA 11.

TABELA 11 - CRITÉRIOS DE AVALIAÇÃO DO ENSAIO DE ADERÊNCIA POR DOBRAMENTO

Condição	Superfície
Ideal	Sem micro trincas ou micro trincas superficiais
Marginal	Micro trincas sem desgarramento ou delaminação da camada
Rejeitada	Trincas e fendas com desgarramento da camada

FONTE: Adaptado de Petrobras N-2568 (2011)

Cada uma dessas condições foi baseada na observação da superfície da amostra que sofreu o dobramento em conformidade com os padrões apresentados na FIGURA 28.

FIGURA 28 - PADRÕES DE AVALIAÇÃO POR CONTROLE VISUAL DOS ENSAIOS DE ADERÊNCIA POR DOBRAMENTO



FONTE: Adaptado de Petrobras N-2568 (2011)

LEGENDA: (a) Ideal; (b) Marginal; (c) Rejeitada

Para a condição ideal não se observa trincas aparentes a olho nu, para a condição marginal, ou aprovada com restrição algumas trincas são visíveis, porém sem deslocamento da camada ao substrato, e a condição rejeitada, observa-se deslocamento do revestimento.

3.4.2 Ensaio de aderência por tração

A técnica para avaliação da aderência do revestimento ao substrato foi o ensaio de aderência por tração ou adesão segundo a norma ASTM C 633-13. Neste ensaio um corpo de prova com dimensões padronizadas é revestido e colado a um contra-corpo de mesma dimensão, não revestido e submetido a uma força de tração. A avaliação é feita pela tensão necessária para o rompimento ou descolamento da amostra e do contra-corpo e do local onde ocorreu a separação. Para a medição das espessuras foi utilizado um micrômetro digital com resolução de 0,001 mm, capacidade de 25 a 50 mm.

Uma quantidade de adesivo, de forma a cobrir toda a superfície, foi passada sobre o revestimento depositado em aço AISI 304 e sobre a superfície jateada do contra corpo em aço carbono. O conjunto colado foi colocado em um dispositivo (perfil com mola de fixação) de alinhamento, com uma pressão de 24 horas, conforme a FIGURA 29. Em seguida, o excesso de adesivo entre o corpo de prova e o contra corpo foi retirado com escova de aço.

FIGURA 29 - DISPOSITIVO DE ALINHAMENTO E PRESSÃO



FONTE: Laboratório de ensaios mecânicos UTFPR – Campus Pato Branco (2020)

O ensaio foi realizado em máquina universal de tração marca EMIC de 100 kN, utilizando uma velocidade de 1mm/min, no laboratório de ensaios na UTFPR – Campus Pato Branco. Após o rompimento do corpo de prova, eles foram identificados e dispostos lado a lado e obtidas as imagens para análise do tipo de falha.

No ensaio de resistência a aderência por tração, quando a força aplicada no ensaio excede a capacidade de resistência do adesivo tem-se que ocorreu falha no adesivo. Quando a falha ocorre ao longo da camada de revestimento, a falha é chamada coesiva. E ainda pode ocorrer a falha na interface entre revestimento e substrato, neste caso trata-se de uma falha adesiva. A falha tendo origem adesiva significa que ocorreu algum problema na preparação da superfície do substrato, do contra corpo ou no processo de cura do adesivo. Se a falha for de origem coesiva a falha é de origem no revestimento e pode estar relacionado ao processo ou ao material utilizado na aspersão (BONETTI, 2019).

3.4.3 Características morfológicas e microestruturais dos revestimentos

A análise microestrutural foi realizada para verificar a microestrutura das camadas formadas, como morfologia das lamelas, porosidade, microtrincas e formação de óxidos. Essas avaliações foram feitas por MO e MEV com detectores SE e BSE.

Para as microscopias os revestimentos foram preparados por técnicas metalográficas de acordo com a norma ASTM E1920-03 (re-aprovada em 2014). As amostras do revestimento foram seccionadas em cortadeira metalográfica de precisão (marca Buehler, modelo Isomet 4000), utilizando discos de corte diamantados com rotação de 4100 rpm e avanço de 6.3mm/min. Para o embutimento das amostras foi utilizado resina fenólica (baquelite marca Aka-Resin) e um sistema de embutimento automático (marca Buehler, modelo Simplimet XPS1) por 4 minutos a uma temperatura de 180° e 4200 Psi de pressão. O lixamento e o polimento foram realizados em politriz automática com polimento final em solução de diamante de 1 µm e pasta de diamante 0,25 µm. A preparação metalográfica foi realizada no Centro de Caracterização Multiusuário em Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais - UTFPR- Campus Ponta Grossa e no Laboratory of Additive Manufacturing and Surface Engineering (LAMSE) - UFPR- Curitiba.

Microscopia para análise da morfologia e microestrutura das amostras, quantificação da porosidade, presença de oxidação e teor de óxidos, foram obtidas imagens com diferentes aumentos em regiões da amostra, utilizando os equipamentos:

- a) microscópio ótico metalográfico (marca Zeiss, modelo A2.m), com câmera AxioVision - UTFPR – Campus Ponta Grossa;
- b) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS);
- c) TESCAN VEGA3 com detector EDS (Oxford, x-Act) – UTFPR – Campus Ponta Grossa;
- d) ZEISS EVO MA15 com detector EDS Oxford Instruments – UTFPR- Campus Curitiba;
- e) FEG Mira 3/Tescan com detector EDS Oxford Instruments do C-LABMU Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Os perfis de composição química por EDS foram realizados em diferentes regiões e ao longo dos revestimentos depositados. As imagens capturadas no MO foram analisadas através do *software ImageJ* versão 1.50i que permite fazer medição de espessuras e quantificar a fração de poros. A análise de fração em área de poros foi realizada pela conversão de imagens, de tons de cinza utilizando imagens da seção transversal, com ampliações de 100 e 500 x. Medidas de espessura de camada foram realizadas por MO.

3.4.4 Composição química e fases presentes

As fases presentes nos revestimentos aspergidos foram analisadas por difratometria de raios-X (DRX). Os ensaios de DRX do revestimento foram realizados no mesmo equipamento utilizado para o pó atomizado e os parâmetros estão descritos na seção 3.1.2. As difratometrias dos revestimentos foram analisadas e comparadas com as do pó atomizado para verificar as interações que ocorreram durante a deposição e a formação de possíveis novas fases utilizou-se como referência o banco de dados JCPDS e ICDD (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Centre for Diffraction Data*) para verificação e identificação de novos picos e refinamento pelo programa X-Pert.

A análise da composição química quantitativa do revestimento foi realizada pelos mesmos métodos e equipamentos utilizados para a análise do pó atomizado. Para a análise semiquantitativa, mapeamento e análise pontual da composição química do revestimento foi realizado por EDS acoplado aos equipamentos de MEV.

3.4.5 Ensaio microdureza Vickers - HV

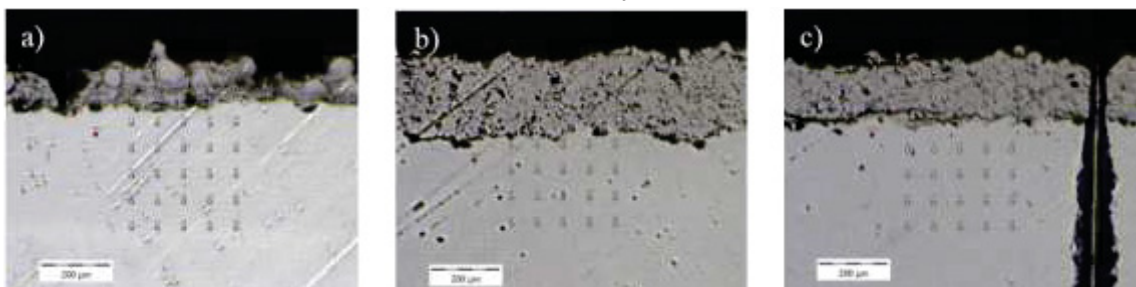
Foram realizados ensaios de microdureza Vickers e para todas as indentações foram observadas as indicações da Norma ASTM E0384-2017. As medidas foram conduzidas por um equipamento Shimadzu Microhardness Testers HMV-2 do laboratório de Ensaios Mecânicos do Departamento de Engenharia Mecânica da UTFPR Campus Pato Branco- Paraná, com escala Vickers de HV0,01 e carga de 98,07 mN (10 gf) para as indentações feitas nas fases do revestimento, utilizando como tempo de carregamento 15 segundos.

3.4.6 Ensaio de indentação instrumentada

A microdureza e o módulo de elasticidade (E) são propriedades mecânica empregadas em cálculo de tensões térmicas e de tensões induzidas no revestimento quando o componente revestido está sujeito a cargas externas ou em análise de fratura mecânica que visa estudar a delaminação do revestimento do substrato (LA BARBERA-SOSA *et al.*, 2008). É uma técnica simples baseada na resposta do material à penetração de um indentedor.

Para obter a microdureza e o módulo elástico dos revestimentos, os testes de indentação instrumentada foram realizados na seção transversal do revestimento depositado por FSp na condição C3 e nos revestimentos depositados por HVOF nas condições C4 e C5. Os ensaios foram realizados empregando um indentedor Vickers com carga máxima de 1N em um medidor de indentação instrumentada modelo MCT³ Step 500 marca Anton Paar no Laboratório de Caracterização de Superfícies da Anton Paar – SP. As identações foram realizadas de acordo com o mapeamento mostrado na FIGURA 30 para cada um dos revestimentos avaliados.

FIGURA 30 – MAPEAMENTO DAS INDENTAÇÕES REALIZADAS NOS REVESTIMENTOS



FONTE: Autor (2021)

O módulo de elasticidade foi calculado pelo método Oliver e Pharr (OLIVER; PHARR, 1992). Este método tem sido amplamente empregado para a determinação do módulo

elástico, assumindo que na curva de descarga do ciclo de indentação, a carga (P) aplicada pode ser expressa como uma função da profundidade máxima da penetração (h_{max}). O módulo de elasticidade é obtido com dados correspondentes ao segmento de descarga das curvas de profundidade de penetração. A curva obtida no ensaio de indentação é demonstrada esquematicamente na FIGURA 31 e conforme as equações do método é possível obter os valores do módulo de elasticidade de acordo com a dureza obtida através da EQUAÇÃO 1, onde a dureza instrumentada é expressa como:

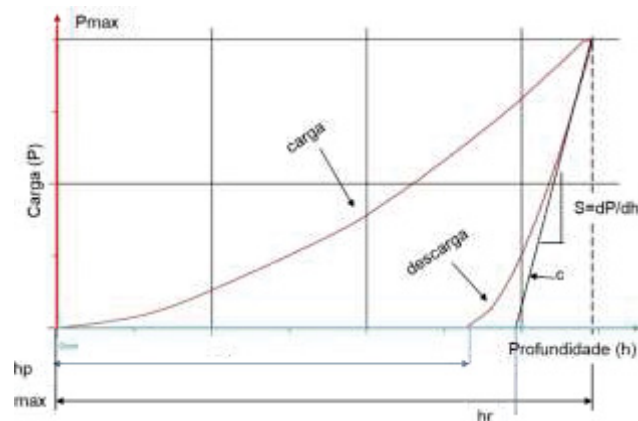
$$H_{IT} = P_{max}/A_c \text{ e } S = \sqrt{\pi} E_{eff} \sqrt{A_c}$$

Onde, H_{IT} representa a dureza instrumentada, P_{max} a carga máxima aplicada pelo indentador, A_c a área projetada pelo indentador, S é a rigidez do indentador e E_{eff} é o valor do módulo de elasticidade calculado com o coeficiente de Poisson do material do revestimento e o módulo elástico do indentador com a EQUAÇÃO 2:

$$1/E_{eff} = (1 - \nu^2)/E + (1 - \nu_i^2)/E_i \cdot \nu$$

Onde E_{EFF} é o módulo elástico do revestimento, ν é o coeficiente de Poisson do revestimento, E_i é o módulo de *Young* e ν_i é o coeficiente de Poisson do indentador.

FIGURA 31 - CURVA CARGA-PROFUNDIDADE PARA CONTATO ELÁSTICO-PLÁSTICO



FONTE: Adaptado de Amiriyan (2019)

LEGENDA: h_{max} = profundidade máxima; S = rigidez, ou inclinação da curva de descarga na profundidade de penetração máxima; c = tangente da curva de descarga na P_{max} ; h_p = profundidade após recuperação elástica; h_r = profundidade da indentação da tangente

O segmento de carregamento da curva apresentada na FIGURA 31 corresponde à resposta elasto-plástica do material em relação à penetração do indentador. E a curva da

descarga sugere que o material se recupera elasticamente da deformação inicial quando a carga é retirada (POUGOUM *et al.*, 2018). Os resultados são fornecidos diretamente pelo *software* do equipamento, que emprega as equações apresentadas.

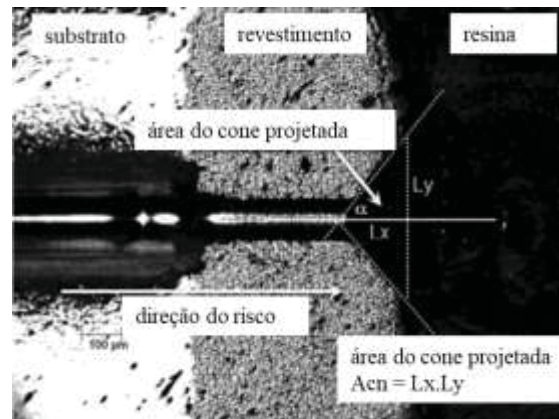
3.4.7 Ensaio de resistência a riscos (*scratch test*)

Outros testes têm sido propostos para caracterizar a aderência em revestimentos depositados por AT. O teste de resistência ao risco (*scratch test*) tem sido utilizado como uma alternativa ao ensaio de tração, principalmente em revestimentos de materiais cerâmicos, revestimentos porosos e revestimentos de camadas mais finas do que abrange a norma ASTM C633-13 (OKSA *et al.*, 2011). Este ensaio é utilizado para caracterizar o sistema substrato/revestimento e quantificar parâmetros como força de adesão, força de fricção ou resistência a riscos, como método complementar aos tradicionalmente utilizados, observando a ocorrência ou não de deslocamento (CHEN *et al.*, 2019).

O ensaio de riscamento (*scratch test*) tem o objetivo avaliar a durabilidade dos revestimentos. O teste é realizado submetendo os corpos em condições de desgaste, ao aplicar esforço de compressão a partir de um indentador de formato esférico ou trapezoidal com pressão de contato elevada e pequeno ângulo de deslizamento, deste modo julga-se a resistência que o material oferece à ponta e a carga aplicada (CHEN *et al.*, 2019). Neste ensaio o indentador de formato trapezoidal de diamante (Rockwell C), semelhante ao usado na dureza Vickers, é arrastado com velocidade constante, e aplicada esforço de compressão que pode ser constante ou aumentado progressivamente até ocorrer a falha do revestimento. A carga crítica L_c é definida como a carga mínima que causa um evento de falha no revestimento, ou seja, é a carga que desloca o revestimento do substrato (CHEN *et al.*, 2019).

Houve tentativas de determinar a adesão dos revestimentos usando a mesma técnica *scratch test* utilizada em filmes finos, ou seja, riscar a superfície do revestimento com carga progressiva até obter a carga que ocorresse deslocamento do revestimento. No entanto, devido à maior espessura dos revestimentos depositados por AT, o método se mostrou insatisfatório. (NOHAVA, 2010). Lopez *et al.* (1989) propôs um método onde o risco é realizado na seção transversal do revestimento sob carga constante e o penetrador movendo-se do substrato para o revestimento, ocorrendo a formação de um risco, seguida da formação de um cone quando ocorre a ruptura do revestimento. Pela projeção da área do cone é possível avaliar de forma qualitativa a adesão ou a coesão do revestimento, conforme detalhado no esquema da FIGURA 32. Quanto maior a área do cone, menor é a coesão do revestimento.

FIGURA 32 – ESQUEMA DO ENSAIO DE RISCO



FONTE: Adaptado de XCSIA028EN-A Anton Paar

Neste teste dois tipos de falhas são observados, se o cone tem origem na interface substrato/revestimento caracteriza-se uma falha adesiva. Se o cone tem origem no revestimento caracteriza-se uma falha coesiva (NOHAVA, 2010)

Para esse ensaio foi utilizado o equipamento modelo Plataforma Step marca AntonPaar do Laboratório de Caracterização de Superfícies da Anton Paar Brasil Ltda. Os ensaios foram realizados com indentador de diamante (tipo Rockwell), foram feitos riscos na seção transversal do revestimento no sentido substrato para o revestimento, com carregamento constante de carga de 5 N, primeiro risco com taxa de carregamento de 1 N/min e uma velocidade de deslocamento de indentador de 2 mm/min, comprimento total do risco de 1 mm, raio do indentador de 100 μm . Foram realizados ensaios nos revestimentos das condições C3, C4 e C5. Para calcular a força de adesão foi utilizada a medida do cone conforme norma ASTM C1624. A aparência do risco foi utilizada para comparar qualitativamente a força de adesão do revestimento ao substrato com a aderência e adesão obtidas no ensaio por tração.

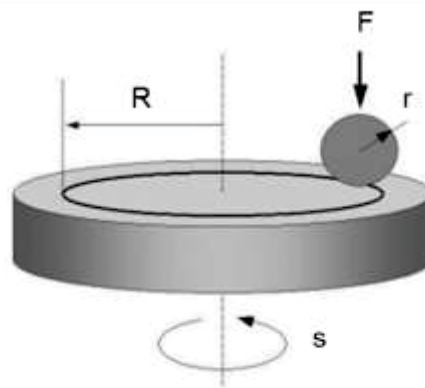
3.4.8 Ensaio de desgaste (*dry sliding*) pino-disco em temperatura ambiente, 350 °C e 500 °C

O tribômetro é uma ferramenta que mede o atrito e o desgaste de diferentes pares de materiais sob diferentes condições de contato. A caracterização do comportamento tribológico dos materiais é influenciado pelo tipo de amostra (disco e pino), ambiente (por exemplo, lubrificação e temperatura) e pelos parâmetros de teste escolhidos. O padrão de ensaio determina a quantidade de desgaste medindo a dimensão linear das espécies (pino e disco) antes e depois do teste. A preparação dos corpos de prova para o ensaio de desgaste foi realizada em

amostras do tipo tarugos com dimensões iguais às do ensaio de aderência e passaram pelo processo de lixamento e polimento.

A configuração típica do ensaio é demonstrada na FIGURA 33 onde R é o raio da pista de desgaste, F é a carga aplicada, r é o raio da esfera de desgaste e s é a velocidade de rotação do disco (corpo de prova).

FIGURA 33 - PARÂMETROS PARA CÁLCULO ENSAIO DE DESGASTE



FONTE: Adaptado de AntonPaar *Reference Guide* disponível em www.antonpaar.com.br TRB3 (2021)

Na prática, a perda de material pode ser definida utilizando perfis sobre a faixa de desgaste. As variações que ocorrem ao redor da pista de desgaste podem ser causadas por detritos do material desgastado e por deformação plástica. Para os ensaios de desgaste em temperatura ambiente foi utilizado um tribômetro pino-disco (esfera-disco) modelo TRB³ marca Anton Paar, que atende as normas ASTM G99 e ASTM G133. O *software* do tribômetro utilizado para desgaste em temperatura ambiente calcula o desgaste do material multiplicando a área do perfil de desgaste pelo valor da circunferência da trilha de desgaste e fornece diretamente a taxa de desgaste em (mm^3/Nm). (ANTONPAAR *REFERENCE GUIDE* TRB3, 2021). As amostras foram polidas até uma rugosidade média de $0,09 \mu\text{m}$.

Foram utilizadas cargas de 1, 3 e 5 N, com velocidade de 5 cm/min em uma distância linear de 100 metros. Pougoum *et al.* (2018) testou a resistência ao desgaste em revestimentos de Fe_3Al com reforço de BN utilizando um sistema esfera-disco com velocidades de deslizamento de 7 cm/s com cargas de 5 N.

Para os testes em alta temperatura foi utilizado um tribômetro modelo CSM *High Temperature Tribometer*, marca Anton Paar do Laboratório de Biomateriais e Engenharia de Superfícies da PUC-PR. Para esse ensaio foi utilizado uma esfera de alumina de 6 mm de diâmetro, conforme FIGURA 34 (a). A amostra foi colocada dentro de um forno à indução e

aquecida até 350° C, ilustrada na FIGURA 34(b). Quando o forno atingiu a temperatura, foi aplicada a carga, FIGURA 34 (c) e iniciado o teste de desgaste.

FIGURA 34 - TRIBÔMETRO CSM PARA ENSAIO DESGASTE ALTA TEMPERATURA



FONTE: Autor (2021)

LEGENDA: (a) esfera de alumina; (b) amostra e forno para aquecimento; (c) aplicação da carga para ensaio

Os parâmetros utilizados para os ensaios foram velocidade linear de 5 cm/min e distância de 30 m com carga normal aplicada de 1 N, 3N e 5N para 350° C e para 500° C. Após a realização do ensaio em alta temperatura, as amostras foram analisadas em microscópio confocal modelo Lext OLS4000, marca *Olympus do Laboratory of Additive Manufacturing and Surface Engineering* (LAMSE) da Universidade Federal do Paraná. Também foi realizado MEV/EDS de linha e de mapa de forma transversal à trilha de desgaste para identificação dos elementos presentes na amostra após os ensaios e identificação do tipo de desgaste ocorrido no revestimento. O volume perdido na amostra foi calculado a partir do raio e da largura da trilha formada (EQUAÇÃO. 3). A taxa de desgaste foi calculada em função do volume perdido, da carga aplicada e da distância percorrida (EQUAÇÃO. 4). Todos esses cálculos foram feitos utilizando-se a norma ASTM G99.

$$VP = (\pi R L^3)/6 r_p \quad (3)$$

$$TD = VP/C \cdot D \dots \dots \dots (4)$$

Onde:

VP = Volume perdido da amostra em mm³;

R = Raio da pista em mm;

L = Largura da pista em mm;

TD = Taxa de desgaste do disco, dada em mm³.N⁻¹.m⁻¹;

C = Carga aplicada em N;

D = Distância percorrida em metros;

4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

O compósito Fe₃Al-κ foi depositado por AT FSp e HVOF sobre um substrato de aço inox AISI 304. O pó utilizado no revestimento foi obtido pelo processo de atomização a gás em acoplamento fechado (*close-coupled*), a partir do compósito Fe₃Al-κ na forma de tarugos.

4.1 OBTENÇÃO DA MATÉRIA PRIMA POR ATOMIZAÇÃO

Durante o processo de atomização não foram observados acúmulo de material ou bloqueio no bocal de atomização. A temperatura de aquecimento, a potência do atomizador e a pressão no interior da câmara de atomização teve andamento conforme descrito na TABELA 12.

TABELA 12 - TEMPERATURA E PRESSÃO DURANTE A ATOMIZAÇÃO

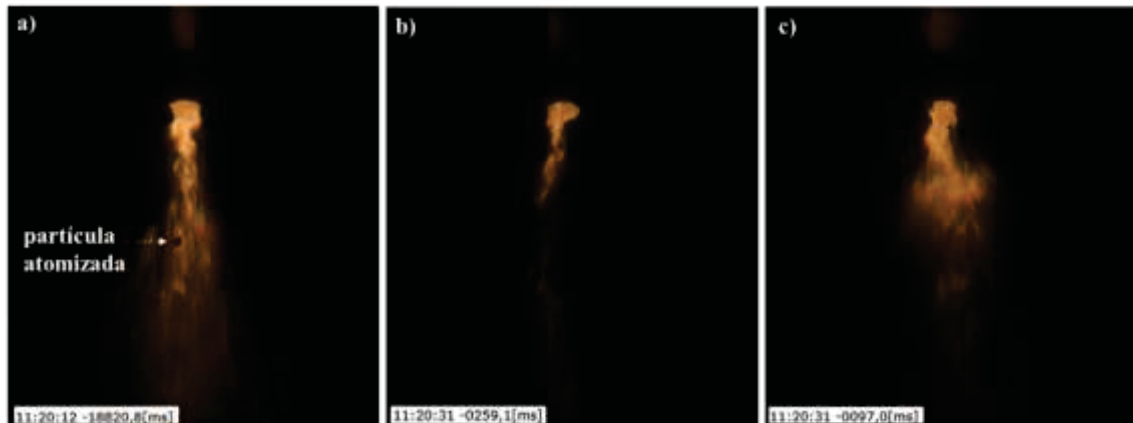
Temperatura (°C)	Potência (KW)	Pressão (10 ⁻¹ bar)	Frequência (Hz)
20	1	1,7	3500
120	2	1,8	5000
238	2	2,1	5000
308	3	2,2	6250
620	4	3,5	6250
826	5	3,5	6500
985	6	3,5	6500
1056	7	3,5	6500
1116	8	3,6	6500
1136	9	3,6	6750
1144	10	3,6	6750
1175	11	3,7	6750
1222	12	4,0	6750
1255	13	4,3	6750
1300	14	4,7	6750
1385	14	5,7	6750
1409	14	5,58	6750
1466	14	-	6750
1533	14	-	6750
1550	12	-	6750

FONTE: Autor (2019)

O tempo de aquecimento do forno até início da fusão foi de aproximadamente 116 minutos e o tempo de fusão do compósito e homogeneização do banho líquido totalizou 18 minutos. O processo de atomização deu-se em 1,04 minutos. A temperatura de início de fusão foi de 1300 °C e aumentou para 1385 °C ao final da fusão, em seguida foi dado o superaquecimento para iniciar o processo de atomização. Durante a atomização a pressão de gás na câmara de fusão foi de 25 bar (2,5 MPa) e a pressão de gás na atomização foi de 40 bar

(4,0 MPa). O vácuo durante a fusão foi de $5,58 \times 10^{-1}$ bar (0,0558 MPa). Esses parâmetros estão de acordo com os valores planejados para a atomização. A FIGURA 35 mostra imagens adquiridas da filmagem durante a atomização nos primeiros segundos em que se verifica o fluxo de atomização dentro da câmara.

FIGURA 35 - FLUXO DE METAL DURANTE A ATOMIZAÇÃO



FONTE: Autor (2021)

LEGENDA: (a) atomização no segundo zero; (b) atomização após 15 segundos; (c) atomização após 15,162 milésimos de segundos

No tempo inicial do processo mostrado na FIGURA 35 (a), o *spray* do metal aparece de forma contínua e constante, sendo que o metal se espalhou facilmente e a taxa de fluxo foi preservada. Neste tempo, o fluxo de metal é maior, e no qual ocorre a atomização da maior quantidade de material. É possível ver nesta imagem uma partícula atomizada flutuando dentro da câmara de atomização. A partir dos 15 segundos, 35(b) e 35(c), a taxa de fluxo de metal diminuiu e as partículas não são atingidas pelo gás de forma constante, neste estágio pode ocorrer a formação de partículas *flakes*, devido à turbulência entre o fluxo de metal e o fluxo de gás. Segundo Unal (1987) as gotículas que encontram o gás na saída do bocal de atomização sofrem uma desintegração maior, são mais finas e de morfologia mais regular, já as partículas que são atingidas pelo gás mais abaixo do bocal de atomização são mais irregulares.

4.1.1 Caracterização do pó obtido

A composição química quantitativa e semiquantitativa do pó foi obtida por ICP/OES e LECO para C e os resultados estão apresentados na TABELA 13.

TABELA 13 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PÓ ATOMIZADO

Elemento	Fe	Al	C	Si	O	Material
% em massa	80,8	17,7	0,91	0,36	0,05	Pó atomizado
	81,99	16,59	0,96	0,30	-	Bulk (fundido) (Verona <i>et al.</i> (2018))

Fonte: Autor (2021)

Pelos dados obtidos na análise do pó atomizado, o teor dos elementos, em percentual de massa, está próximo aos dados do bulk (fundido) apresentado por Verona *et al.* (2018) do material utilizado como matéria prima. Pequenas alterações na composição química podem ser devidas ao uso de técnicas de análises diferentes. A perda de 1,59% no teor de Al e de 1% no teor de Fe não é significativa para alteração da fase Fe₃Al ou da fase κ. Todo o processo de fusão foi realizado sob vácuo e a atomização em atmosfera com gás inerte, com isso era esperado que as perdas dos elementos fossem minimizadas. O teor de O obtido foi 0,05%, segundo Neikov (2019) o teor de oxigênio no pó é tipicamente 200 ppm, mas aumenta para valores de 1020 ppm em partículas <45 μm devido ao grande aumento na área superficial.

A facilidade com que as partículas fluem ou se misturam é influenciada pelas suas propriedades físicas e morfológicas. As propriedades físicas, como tamanho e forma são importantes para melhorar a eficiência da deposição por AT que influencia nas propriedades finais do revestimento. De acordo com Neikov (2019) o tamanho médio das partículas é controlado pela pressão do atomizador e pela taxa de fluxo de fusão.

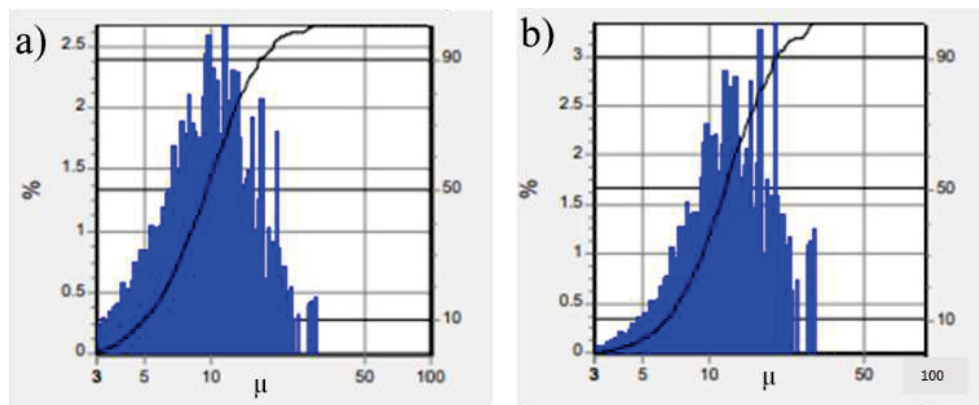
O tamanho e a forma das partículas não são os únicos parâmetros que influenciam na fluidez do pó. Outros parâmetros como porosidade, textura da superfície (*smoothness*) e densidade também influenciam na fluidez. Partículas com textura lisa ou regularmente moldada, geralmente, fluem mais facilmente do que aquelas de tamanho análogo que são mais ásperas ou mais irregulares. Isso pode ser atribuído a fricção reduzida e uma menor tendência para o travamento mecânico, que é mais acentuado quando existe irregularidade superficial na partícula. Além disso, partículas esféricas tendem a empacotar de forma mais eficiente e, portanto, pode ser adicionalmente vantajoso da perspectiva de alcançar altas densidades aparentes nos revestimentos ou em casos de manufatura aditiva. (HUCK-JONES; LANGLEY, 2017).

Partículas com porosidade alteram a sua massa específica, resultando diferenças na condutividade térmica e difusividade das partículas, conseqüentemente, afetando o perfil térmico da partícula antes do impacto no substrato e de como ela resfria no revestimento. A

taxa de fluxo do pó também depende de sua massa específica, que será mais alta quanto mais densa for a partícula (FAUCHAIS, 2014).

O tamanho e distribuição de tamanhos de partículas foi examinada por um analisador de partículas. Da amostra coletada no ciclone do atomizador foram investigadas um total de 3261 partículas e destas foi obtido um valor médio $(D1,0) = 6,9 \mu\text{m}$ num intervalo entre $3,0 \mu\text{m}$ e $29,7 \mu\text{m}$. Os gráficos de distribuição do tamanho médio das partículas podem ser vistos na FIGURA 36 (a) e (b), que correspondem respectivamente a distribuição do diâmetro médio calculado pela área da superfície $(D3,2)$ e a distribuição do diâmetro médio calculado pelo volume $(D4,3)$ das partículas coletadas e os valores estatísticos médios correspondentes estão mostrados na TABELA 14.

FIGURA 36 - DISTRIBUIÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO DAS PARTÍCULAS DO CICLONE



Fonte: Autor (2021)

LEGENDA: (a) D3,2 e (b) D4,3

TABELA 14 - VALORES MÉDIOS DE DIÂMETRO

D3,2	D4,3
D10 = $6 \mu\text{m}$	D10 = $6,5 \mu\text{m}$
D25 = $7 \mu\text{m}$	D25 = $9 \mu\text{m}$
D50 = $10 \mu\text{m}$	D50 = $12 \mu\text{m}$
D75 = $13,2 \mu\text{m}$	D75 = $16,5 \mu\text{m}$
D90 = $18 \mu\text{m}$	D90 = $20,5 \mu\text{m}$

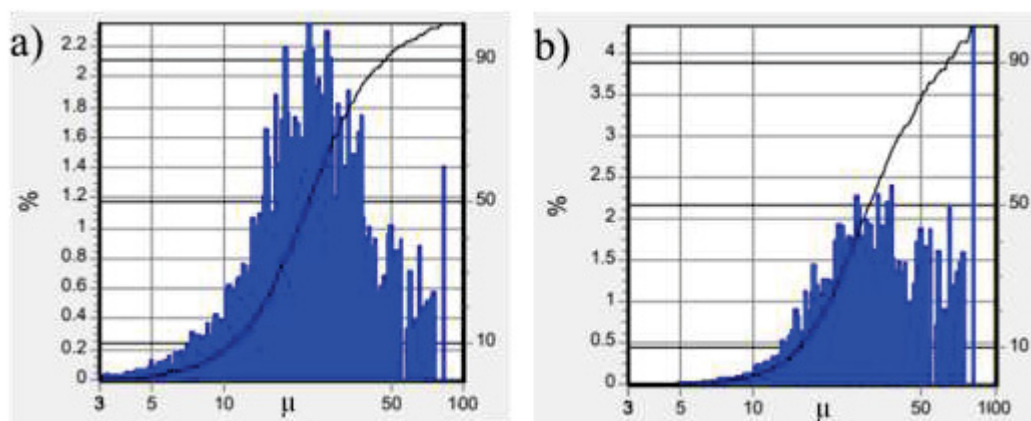
FONTE: Autor (2021)

Pelos valores mostrados na TABELA 14, cerca de 90% (D90) das partículas tem um diâmetro médio de até $18 \mu\text{m}$. Já os valores de diâmetro calculados pelo diâmetro médio do volume das partículas apresentam valores discretamente maiores, ou seja, $D90 = 20,5 \mu\text{m}$.

A amostra de pó retirado do coletor do atomizador, que foram as partículas utilizadas no processo de AT, apresentaram a distribuição de tamanho de partícula mostrada na FIGURA 37 onde (a) corresponde a distribuição do diâmetro médio calculado pelo diâmetro da área da

superfície (D3,2) e (b) a distribuição do diâmetro calculado pelo volume (D4,3). Estas são as partículas consideradas para o rendimento da atomização, uma vez que deve representar o tamanho médio definido pelo equipamento. Foram analisadas um total de 3829 partículas, destas foi obtido um valor médio de diâmetro (D1,0) = 13 μ m de um intervalo mínimo de 3,0 μ m a 73,3 μ m e os valores estatísticos médios correspondentes são demonstrados na TABELA 15.

FIGURA 37 - DISTRIBUIÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO DAS PARTÍCULAS DO COLETOR



Fonte: Autor (2021)

LEGENDA: (a) D3,2 e (b) D4,3

TABELA 15 - DIÂMETROS D3,2 E D4,3

D3,2	D4,3
D10 = 11,1 μ m	D10 = 15,8 μ m
D25 = 16,3 μ m	D25 = 22 μ m
D50 = 23,3 μ m	D50 = 31,3 μ m
D75 = 33,3 μ m	D75 = 47,9 μ m
D90 = 49 μ m	D90 = 66,3 μ m

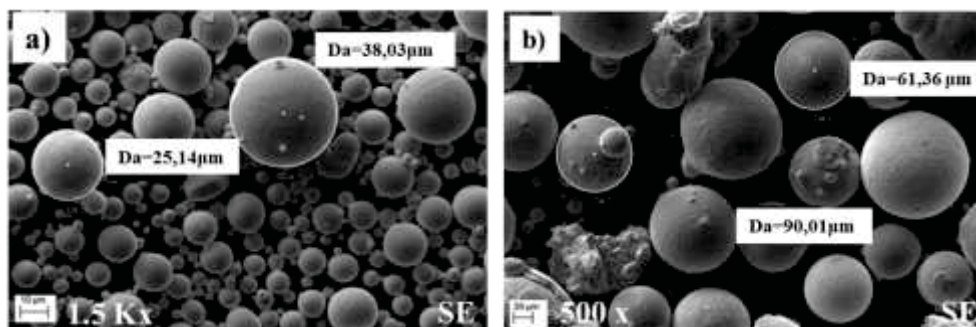
FONTE: Autor (2021)

A TABELA 15 revela que D10 ou 10% das partículas tem diâmetro médio menor que 11,1 μ m calculados pelo diâmetro médio da área superficial e D10 = 15,8 μ m calculados pelo diâmetro médio do volume e 90% das partículas tem diâmetro de até 49 μ m calculados pelo diâmetro médio da área superficial e de até 66,3 μ m calculados pelo diâmetro médio do volume das partículas.

A FIGURA 38 mostra as medidas do diâmetro de algumas partículas feitas nas imagens de MEV onde se observa em (a) partículas coletadas no ciclone com diâmetro de 25,14 e 38,00 μ m e em (b) partículas coletadas do coletor com diâmetro de 61,36 e 90,01 μ m. Ainda

que a leitura do diâmetro feita pelo MEV seja uma pequena comunidade de partículas e que o analisador de partículas calcula a média dos diâmetros leitura das projeções de uma grande quantidade de partículas, os valores encontrados estão em concordância.

FIGURA 38 - DIÂMETRO DAS PARTÍCULAS MEDIDOS POR MEV



Fonte: Autor (2021)

LEGENDA: (a) partículas coletadas do ciclone; (b) partículas do coletor

Para a atomização foi definido os parâmetros para a obtenção de partículas na faixa entre 10 e 100 μm . Foi carregado no atomizador 3140g de lingotes do compósito e ao final da atomização foram retirados 2,382 g com tamanho de partículas entre 10 e 100 μm correspondendo a 75,86% de rendimento. As perdas estão atribuídas a 8,5% de partículas finas coletadas pelo ciclone (268g), 1,08% de partículas grossas acima de 100 μm (34g) e 14,52% do material foi perdido (456g) no fundo do cadinho.

O ideal para AT FSp, de acordo com o fabricante do equipamento (SULZER METCO) são partículas de tamanho acima de 45 μm enquanto para o processo HVOF as partículas podem ter tamanhos menores que 45 μm . Ainda que as partículas obtidas ficaram na faixa definida o maior percentual (próximo a 80%) ficaram com partículas menores que 45 μm . Isto resultou em uma amostra com pequena quantidade de material (próximo a 20%) para ser utilizado no processo FSp. Quanto maior a taxa de resfriamento na atomização menor é o tamanho médio do diâmetro das partículas. Diâmetros menores também podem ter sido gerados pelo grau de superaquecimento dado, favorecendo a baixa viscosidade do fluxo. Li *et al.* (2019), confirmaram que durante a atomização, quando o material tem baixa viscosidade, o crescimento das partículas fica inibido pela rápida solidificação. A taxa de resfriamento é controlada pelo fluxo de gás de atomização conforme descreve Unal (1987). Uma das formas de se obter uma quantidade mais significativa de partículas de diâmetro maior é diminuir a taxa de fluxo de gás em relação à taxa de fluxo de metal.

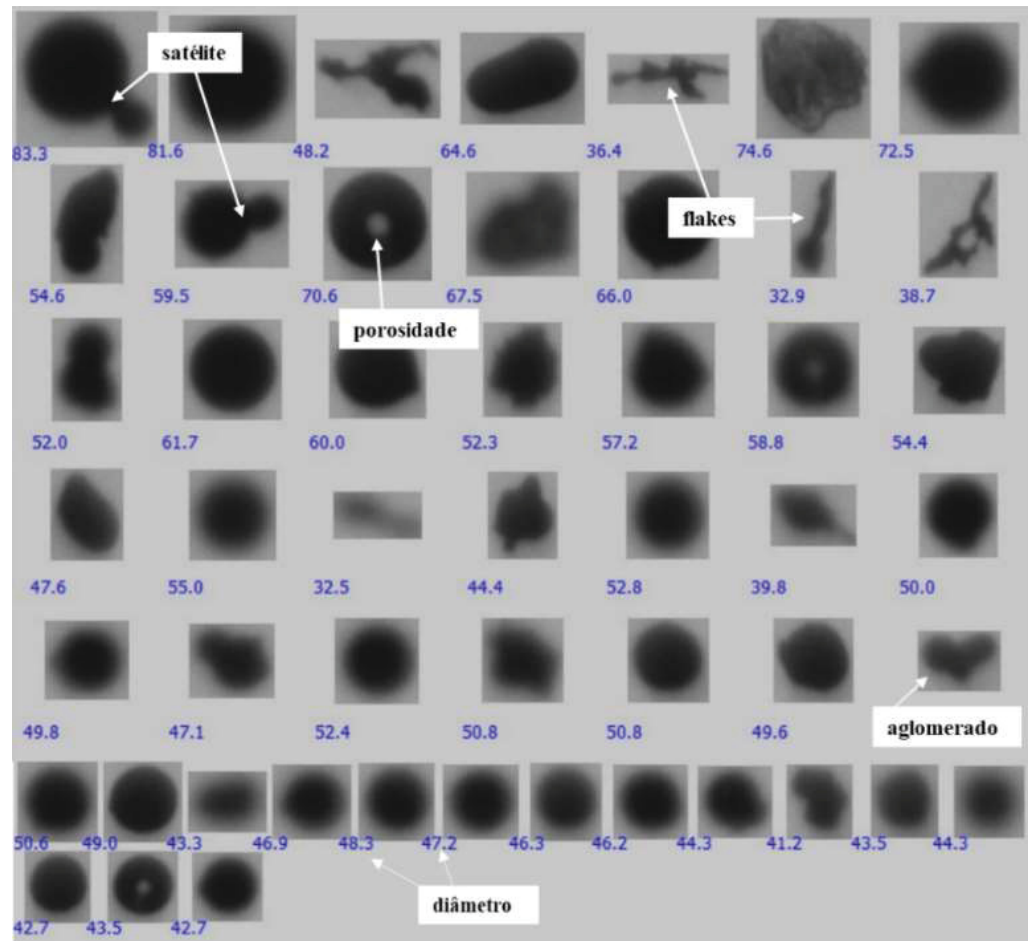
Outro fator que influencia na distribuição do tamanho das partículas é a taxa média de resfriamento do pó com a temperatura das pequenas partículas diminuindo mais rapidamente. Esta ampla faixa de taxas de resfriamento leva a diferentes distribuições e formas de células nas partículas de pó (SABARD, 2017).

Em uma configuração de acoplamento fechado (*close-coupled*) os jatos de gás atingem o metal fundido imediatamente após a saída do bico de atomização. Quanto mais estreita for a solicitação de tamanho de partículas, menor é o rendimento da atomização e maior é o consumo de gás. Li *et al.* (2019), encontraram para uma liga de AlSi10Mg com tamanho médio de partículas na faixa de 53 μ m, um rendimento de apenas 30%. O rendimento do pó pode ser melhorado otimizando o arranjo entre o fluxo de gás e o bocal de atomização ou otimizando o fluxo de gás, além da temperatura e pressão do gás.

A circularidade de uma partícula é uma medida que pode avaliar a capacidade de fluxo em um processo e como cada partícula irá interagir com as outras. Partículas que são mais circulares por natureza possuem mais fluidez e se misturam melhor. Partículas com uma circularidade inferior podem ficar presas a outras ou nos alimentadores que afetarão a capacidade de mistura e capacidade de fluxo. O grau de circularidade da partícula influencia na fluidez. Partículas com maior grau de circularidade tendem a fluir melhor, enquanto partículas com menor grau de circularidade tendem a ficar presas em outras partículas e impactar na alimentação da tocha de aspersão (DIETRICH *et al.*, 2016).

Para análise da circularidade das partículas foram examinadas 3261 partículas retiradas do coletor do atomizador. A FIGURA 39 ilustra o formato e medidas do diâmetro de algumas partículas fotografadas e agrupadas em formatos semelhantes pelo *software* do equipamento.

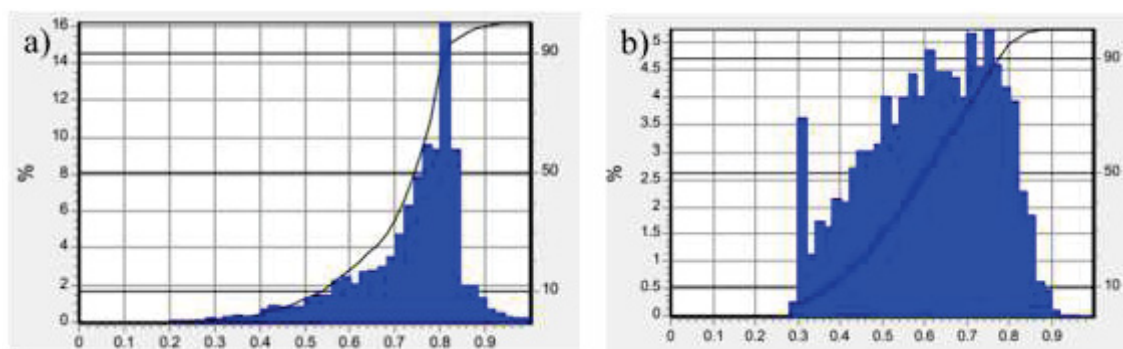
FIGURA 39 - IMAGENS DO FORMATO E MEDIDAS DO DIÂMETRO DAS PARTÍCULAS



Fonte: Autor (2021)

Nestas imagens podem se observar que a maior partícula possui um diâmetro de 83,3 μm . Como essa partícula apresenta formato satélite é possível que o equipamento não diferencie o satélite e que este faça parte da medida. Nessa imagem também foram observadas algumas partículas na forma de *flakes*. Como foi previamente definido que as partículas seguem modelo circular, o baixo valor do raio pode ser atribuído pelo fato do *software* considerar apenas uma dimensão como base de valor. A FIGURA 40, apresenta o histograma de circularidade e de *smoothness* das partículas atomizadas em que a máxima circularidade da partícula é dada pelo valor 1 e a superfície da partícula lisa e arredondada também tem um valor máximo de 1.

FIGURA 40 – CIRCULARIDADE E SMOOTHNESS DAS PARTÍCULAS ATOMIZADAS



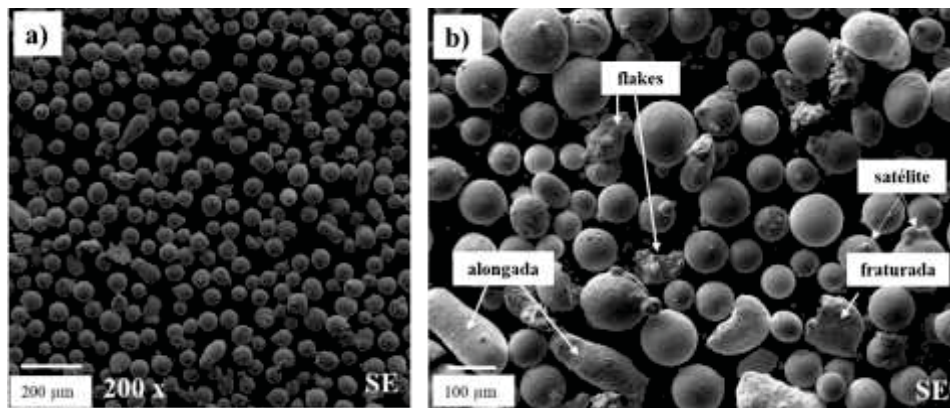
Fonte: Autor (2021)

Pelo histograma da FIGURA 40 (a), verifica-se que aproximadamente 90% das partículas possuem circularidade próxima de 0,8 indicando que a maioria das partículas tem bom grau de circularidade. Um dos fatores que pode ter contribuído para a circularidade das partículas foi o alto grau de superaquecimento que favorece a quebra do fluxo de material ocasionando um aumento na troca de calor.

Os dados do histograma da FIGURA 40 (b) apontam que 90% das partículas possuem valor próximo de 0,8 indicando que a maioria das partículas possuem a superfície lisa. Com estas características as partículas apresentam boa fluidez para o processo de AT. Cardoso *et al.* (2001) verificaram na atomização de Al-Fe-Nd que partículas menores que 25 μm de diâmetro apresentavam superfície mais lisa e regular, enquanto, em partículas maiores a superfície se apresentava mais áspera. A rugosidade das partículas (*smoothness*) é afetada pelo grau de arredondamento e pela irregularidade do perímetro das partículas. Esse valor estipula quanto uma partícula é circular e lisa ou irregular e abrasiva. O valor é estipulado entre 0 e 1, quanto mais próximo de 0, mais rugosa e abrasiva é a partícula. Esse valor influencia na fluidez da partícula nos processos de mistura e deposição.

A FIGURA 41 mostra, por imagens de MEV a morfologia das partículas atomizada em (a) uma vista geral, no entanto, maiores detalhes podem ser vistos em (b) para aumentos maiores, que algumas partículas se apresentam alongadas, fraturadas, com formação de cobertura (capa), satélite ou *flakes*.

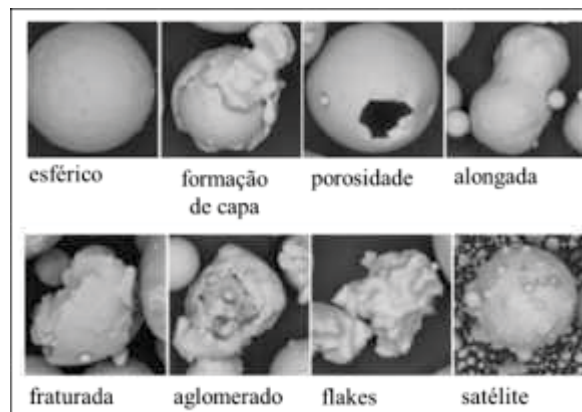
FIGURA 41 - MORFOLOGIA DO PÓ ATOMIZADO



Fonte: Autor (2021)

A morfologia das partículas encontradas na atomização está de acordo com a classificação dada por Huck-Jones e Langley (2017) estando ilustradas na FIGURA 42.

FIGURA 42 - TIPOS DE PARTÍCULAS ATOMIZADAS

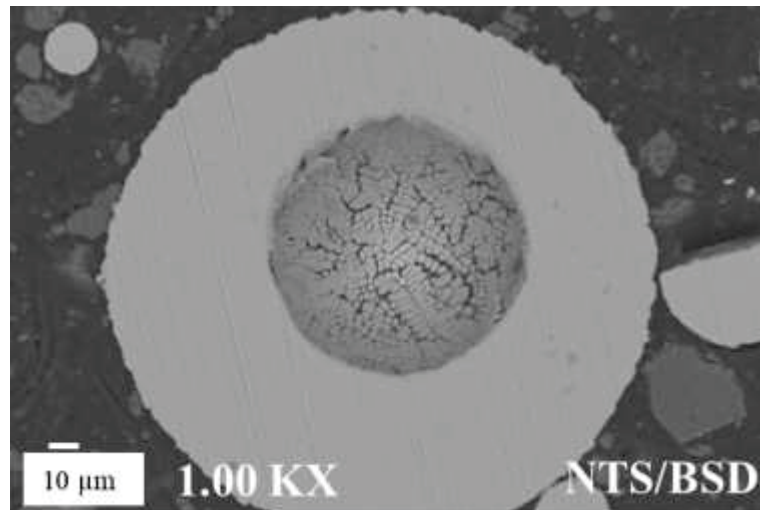


FONTE: Adaptado de Huck-Jones, Langley (2017)

Defeitos em partículas podem ocorrer pelo aumento da tensão superficial provocada pela formação de óxidos. Dietrich *et al.* (2016), explica que a afinidade do Al com o O promove a formação de uma camada de óxido de alumínio na superfície da partícula que aumenta a tensão superficial da gotícula, resultando em partículas irregulares e porosas. Mesmo que a atomização seja com gás inerte reduzindo a reatividade do ar, a oxidação das partículas não é completamente evitada.

Em corte na seção transversal de uma partícula, demonstrada na FIGURA 43, foi identificado a presença de porosidade indicando que este defeito também está presente na amostra.

FIGURA 43 - PARTÍCULA COM POROSIDADE

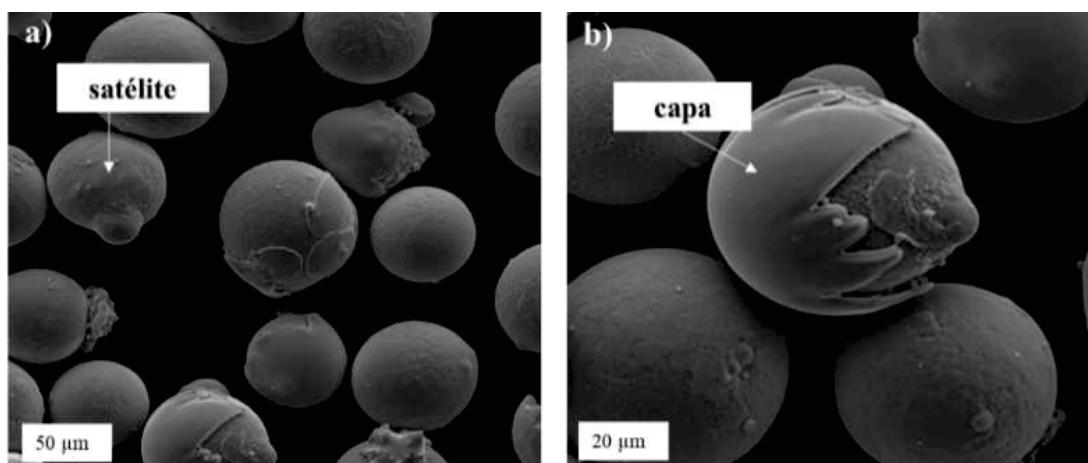


FONTE: Autor (2021)

A porosidade dentro das partículas é devido ao aprisionamento de gás durante o processo de atomização ou pela retração de solidificação da partícula durante o rápido resfriamento, sendo mais comum em partículas maiores. Atualmente os caminhos para remover a porosidade nas partículas atomizadas em gás são limitados. Os meios comumente utilizados são pós-tratamentos como prensa isostática a quente ou utilização de gás com coeficiente de difusão mais baixo, por exemplo, hélio (CHEN, 2019).

De acordo com Unal (1998) partículas *flakes* são formadas quando o processo de atomização tem uma baixa taxa de fluxo de gás. O fluxo de gás pode ser facilmente corrigido, em próximas corridas, possibilitando uma melhora na morfologia das partículas. Colisões e subsequente refusão entre partículas fundidas e semifundidas, também formam as partículas (*flakes*) além de partículas aglomeradas e alongadas (HUCK-JONES; LANGLEY, 2017). A FIGURA 44 mostra em detalhes em (a) partícula satélite e em (b) partículas com capa.

FIGURA 44 - PARTÍCULA SATÉLITE E COM CAPA



FONTE: Autor (2021)

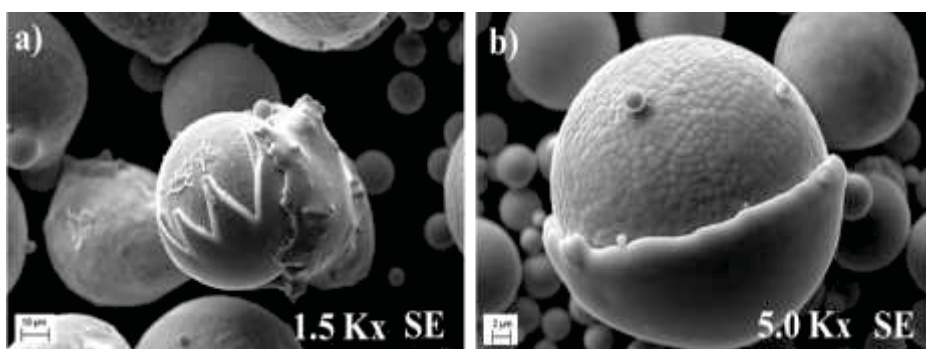
LEGENDA: (a) presença de satélite (c) partícula com formação de capa

Partículas satélites ou com capa na superfície da partícula podem ser formadas quando pequenas partículas se ligam em partículas maiores pela circulação de gás dentro da câmara de atomização, que suspende as partículas menores e estas colidem com as partículas maiores parcialmente solidificadas (DUNKLEY, 2013; Li *et al.* 2019). A formação de partículas satélites pode ser diminuída utilizando um bico de atomização com diâmetro interno menor, que exibe uma distribuição de tamanho de partículas mais estreita e uniforme.

A formação de partículas satélite e com capa também é influenciada pela condutividade térmica do metal fundido, que afeta a velocidade de resfriamento durante a formação das partículas e o processo de solidificação associado. Para Li *et al.* (2019) a troca de gás e a transferência de calor entre a partícula e a gotícula são influenciadas principalmente pelo tamanho da gotícula. Pequenas gotículas, que inicialmente se solidificam e são mais facilmente aceleradas pelo gás de atomização, colidem com grandes gotículas que não estão totalmente solidificadas. Esta colisão pode causar adesão, penetração parcial ou fusão entre as gotículas, levando à formação de partículas satélites que aderem à superfície das partículas maiores ou causam deformação levando à formação de partículas parcialmente recobertas por outra partícula (capa).

A FIGURA 45 mostra a imagem por MEV da morfologia de partículas com formação de capa. Pela imagem pode-se verificar que a microestrutura de solidificação da partícula “hospedeira” e da capa são diferentes.

FIGURA 45 - MORFOLOGIA DE PARTÍCULAS COM CAPA



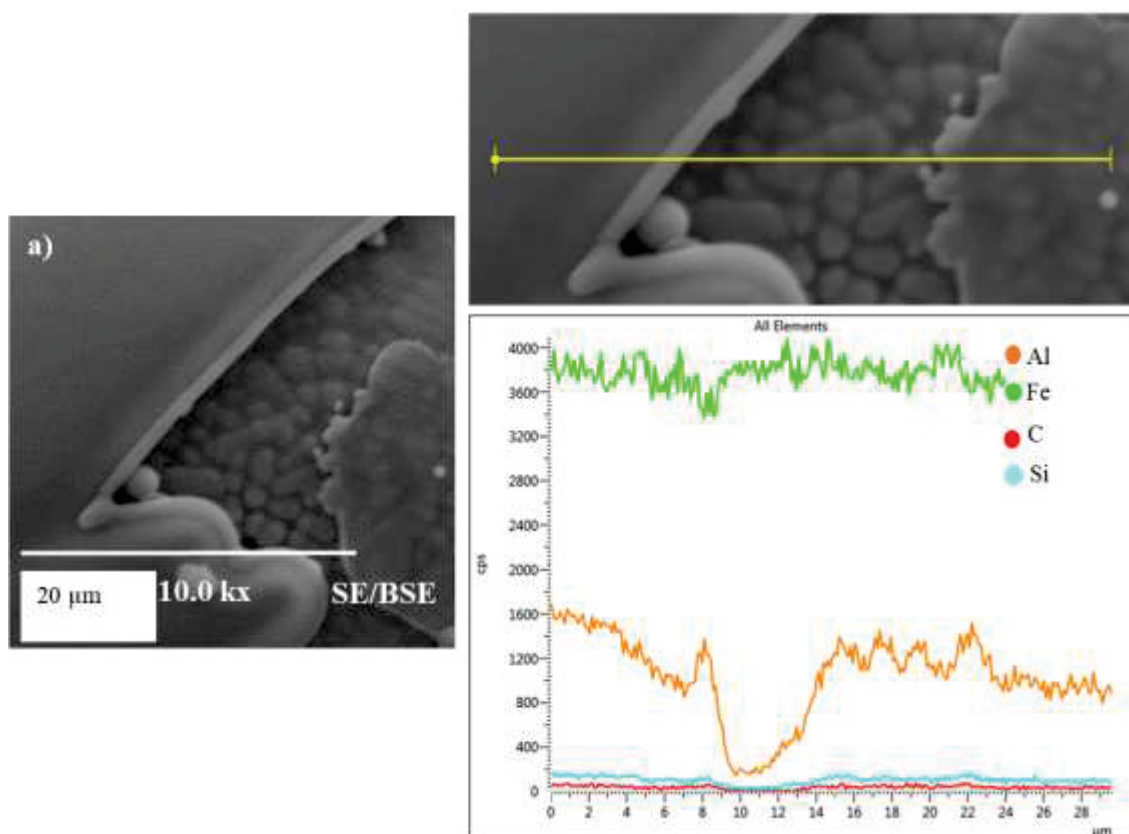
Fonte: Autor (2021)

LEGENDA: (a) partículas que se chocaram durante a atomização (b) formação de capa

Na capa que se formou sobre a partícula “hospedeira”, não foi possível visualizar, neste grau de aumento, uma estrutura de solidificação definida, podendo apresentar estrutura amorfa ou então, que a microestrutura seja extremamente refinada. Essa microestrutura indefinida encontrada aderida na superfície de outras partículas como uma espécie de capa também foi observada por Cardoso *et al.* (2001). A microestrutura de solidificação é fortemente influenciada pela taxa de resfriamento.

A FIGURA 46 ilustra a análise por EDS de linha feita sobre uma partícula onde ocorreu a formação de capa. Na análise se verifica a alteração quantitativa dos elementos na capa e no interior da partícula hospedeira.

FIGURA 46 - EDS DE LINHA EM PARTÍCULA COM FORMAÇÃO DE CAPA



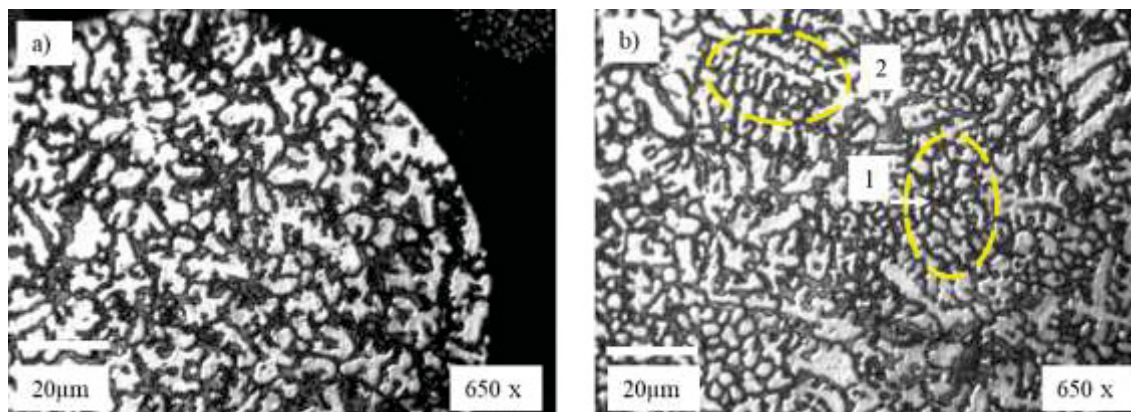
FONTE: Autor (2021)

LEGENDA: (a) detalhe ampliado com capa mostrada na FIGURA 11 (b); (b) análise de linha; (c) curva dos elementos

Em análise feita por EDS de linha, na partícula vista na FIGURA 46 (b), verificou-se a presença de altos teores dos elementos Fe e Al, e teores de Si e C baixos, próximo de zero cps e não foi detectada a presença de O por esse método de análise. Ainda que análises quantitativas de C e O não sejam confiáveis por este método, ele permite verificar como os elementos Fe e Al variam de concentração nas diferentes fases da partícula. No espectro tomado na linha mostrada em (b) e visto em (c) mostra que quando o EDS cruza pela partícula ‘hospedeira’, o teor de Al cai e conseqüentemente o teor de Fe aumenta. Ao cruzar novamente pela capa, o teor de Al aumenta novamente, com leves quedas no teor de Fe.

Na seção transversal do pó atomizado foi realizada microscopia ótica para análise da microestrutura da partícula. O ataque químico para revelar as fases foi feito com solução de ácido acético (33% em vol.), ácido fluorídrico (1 % em vol.), água destilada (33% em vol.) e ácido nítrico (33% em vol.) por 10 segundos. A imagem da microscopia ótica da seção transversal do pó atomizado é ilustrada na FIGURA 47.

FIGURA 47 - MICROESTRUTURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO PÓ ATOMIZADO OBTIDA POR MO



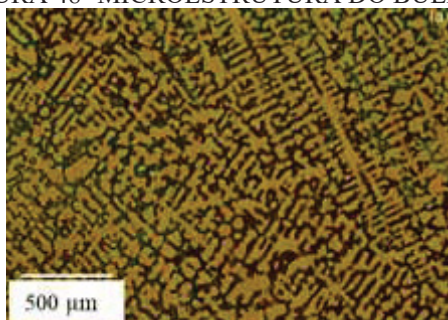
FONTE: Autor (2021)

LEGENDA: (a) microestrutura da seção transversal do pó atomizado; (b) identificação de regiões com dendritas equiaxiais e dendritas alongadas

Pela imagem da FIGURA 47 é possível verificar em (a) que na parte mais externa da partícula, pelo sentido de extração do calor, ocorreu a formação de dendritas colunares e no núcleo, devido ao maior módulo de *Chvorinov*, se formaram as dendritas equiaxiais pela inoculação dos pedaços de dendritas quebradas. Na FIGURA 47 (b) na região pontilhada 1, observam-se as dendritas equiaxiais e na região pontilhada 2 observam-se as dendritas colunares, mostrando que a taxa de resfriamento não foi homogênea em toda a partícula. Esse fenômeno é típico da solidificação de pós ligados e foi observado por Sang *et al.* (2018) em partículas de NiAl_3 atomizadas em gás inerte.

Na imagem se observa a formação de duas fases, uma mais clara representada pela fase Fe_3Al e a outra mais escura pela fase $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$. Microestrutura similar foi observado por Verona *et al.*, (2018) e pode ser vista na FIGURA 48, onde verifica-se a formação dendrítica formada pela fase Fe_3Al e a região interdendrítica formada pela fase κ .

FIGURA 48- MICROESTRUTURA DO BULK

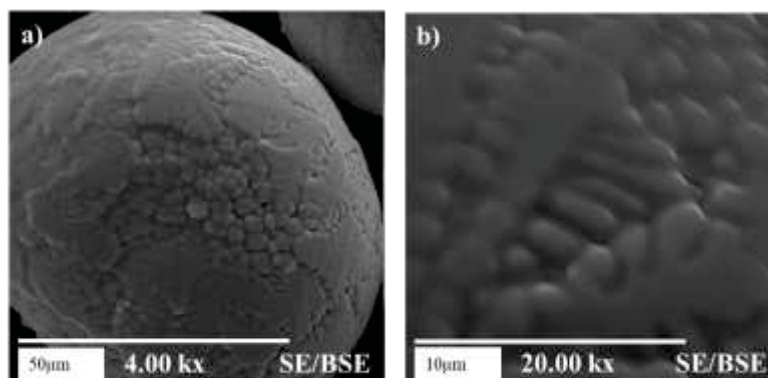


FONTE: Adaptada de Verona *et al.*, (2018)

A microestrutura comumente observada em pós compósitos atomizados a gás tem sido atribuída a vários fenômenos que ocorrem durante o processo de fabricação do pó, como solidificação e taxa de resfriamento, equilíbrio térmico e refusão parcial de partículas sólidas, bem como a presença de microgotas pré-solidificadas e fragmentos de dendritas. Durante a solidificação do pó, o crescimento das dendritas de Al é acompanhado por uma rejeição de soluto. Os elementos de soluto são segregados nas laterais das dendritas e se encontram, formando as células dendríticas. A variação na de taxas de resfriamento leva a diferentes distribuições e formas de dendritas nas partículas de pó (SABARD, 2017).

A FIGURA 49 apresenta a microestrutura de solidificação do pó atomizado, analisada por MEV, a qual revelou uma solidificação com estrutura dendrítica fina característica do crescimento da fase sólida e da fase líquida durante a rápida solidificação. Kaplanskii (2018) em um estudo com pó atomizado de liga à base de NiAl-Fe mostrado na FIGURA 50 obteve microestrutura similar.

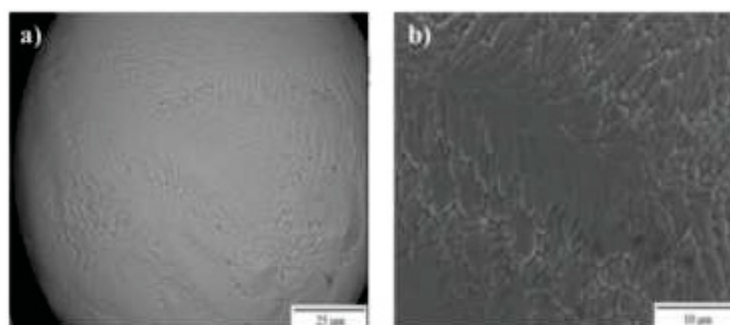
FIGURA 49- MICROESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO DA PARTÍCULA $Fe_3Al-\kappa$ ATOMIZADA



FONTE: Autor (2021)

LEGENDA: (a) microestrutura dendrítica da solidificação; (b) detalhe do crescimento dendrítico

FIGURA 50 – CRESCIMENTO DENDRÍTICO DE PÓ ATOMIZADO DE NiAl-Fe



FONTE: Adaptado de Kaplanskii (2018)

LEGENDA: (a) morfologia da solidificação; (b) detalhe do crescimento dendrítico

Observando a imagem da FIGURA 49 do compósito Fe₃Al-κ e a imagem da FIGURA 50 do compósito NiAl-Fe, nota-se que existe semelhança na microestrutura de solidificação entre os dois compósitos. Em ambas, a microestrutura da partícula apresenta regiões de dendritas equiaxiais e em outras regiões dendritas mais alongadas, como mostrado na FIGURA 47.

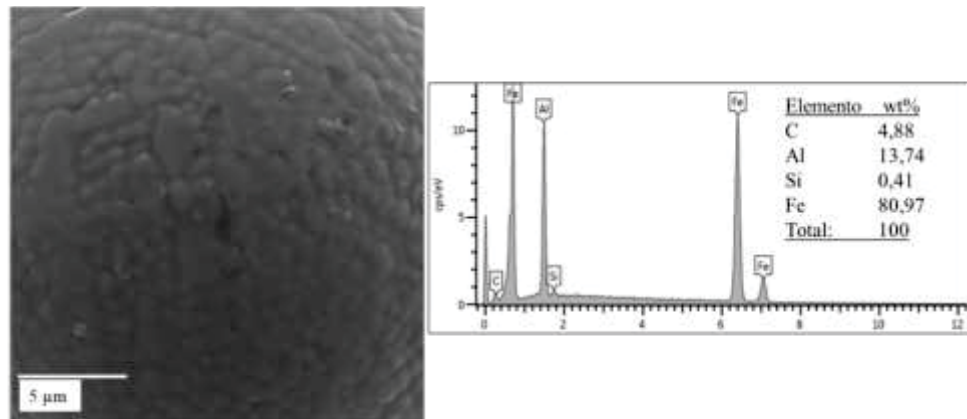
Cardoso *et al.* (2001) obtiveram em atomização de Al-Fe-Nd a ocorrência de uma frente de solidificação não planar com subsequente retração de solidificação e à medida que a partícula aumentava de tamanho, a microestrutura se tornava mais grosseira com precipitados maiores em formato de pétalas em uma estrutura lamelar mais fina.

Saller *et al.* (2015) em seus trabalhos com Al-Fe, mostraram a evolução da microestrutura em função da taxa de resfriamento, em que as partículas de diâmetro maior, que tem uma taxa de resfriamento mais baixa, solidificam numa microestrutura celular e à medida que a taxa de resfriamento aumenta evolui para celular/dendrítica. Utilizando-se de Boettinger *et al.* (1986) que se basearam no diâmetro médio das partículas atomizadas, na condutividade térmica do gás, na capacidade térmica do metal líquido e da diferença de temperatura entre o gás e a partícula fundida para calcular a taxa de resfriamento na atomização de Al-Fe em argônio. Saller *et al.* (2015) chegaram à conclusão de que quanto menor foi o diâmetro médio das partículas, maior é taxa de resfriamento, por exemplo, para partículas na faixa de 40 μm a taxa de resfriamento na atomização é de aproximadamente $1.0 \times 10^5 \text{ K/s.}^{-1}$

Zheng *et al.* (2009) estudaram a relação entre o espaçamento do braço dendrítico e taxa de resfriamento e fornecem uma abordagem útil para estabelecer o efeito preciso das condições térmicas sobre a microestrutura. Uma abordagem comum que é frequentemente usada para determinar a relação entre tamanho da partícula e a taxa de resfriamento é utilizar a relação entre o espaçamento dendrítico e a taxa de resfriamento e a relação entre o espaçamento dendrítico com o diâmetro da partícula. O espaçamento das dendritas diminui com o aumento da taxa de resfriamento. Taxas de resfriamento mais altas permitem menos tempo para difusão lateral do soluto rejeitado e, portanto, exigem braços menores para evitar o super-resfriamento constitucional. Assim, as microestruturas de não equilíbrio podem ser formadas durante o processamento de solidificação rápida.

A análise da composição química semiquantitativa do pó atomizado analisada por meio de EDS da superfície da partícula é apresentada na FIGURA 51 e mostra que a composição do pó corresponde com a composição básica do compósito bruto fundido (bulk).

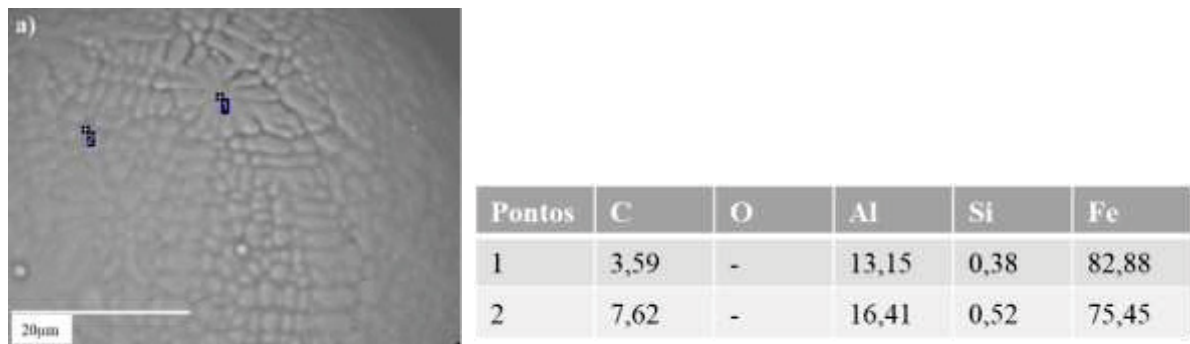
FIGURA 51- EDS DO PÓ ATOMIZADO



FONTE: Autor (2021)

A obtenção do pó pelo processo de atomização não causou desperdício de conteúdo de elementos de liga. A partícula possui duas colorações distintas na sua estrutura, uma de coloração cinza mais clara, representada pela estrutura dendrítica e outra cinza mais escura, representada pela estrutura interdendrítica. Uma análise pontual foi realizada em cada uma dessas regiões para avaliar a diferença de composição química e os resultados estão mostrados na FIGURA 52.

FIGURA 52 - EDS PONTUAL NA PARTÍCULA

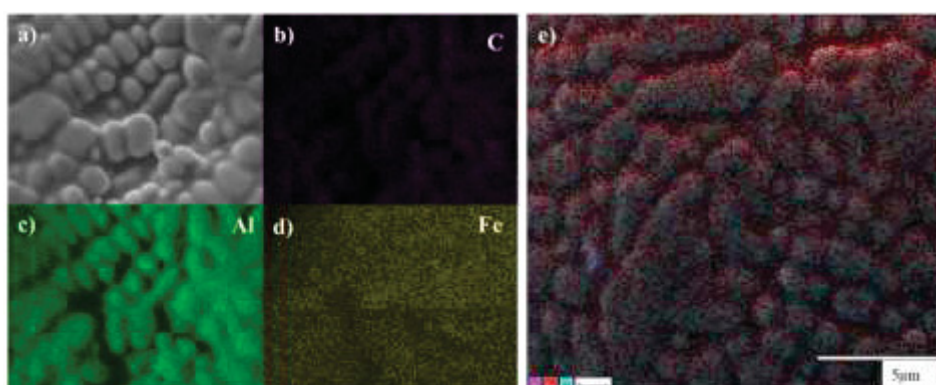


Fonte: Autor (2021)

Pelo resultado apresentado, a região mais clara (ponto 1) possui teor de Fe em torno de 82% em peso e Al em torno de 13%. O teor de Fe na região mais escura (ponto 2) diminuiu para 75% em peso e o teor de Al aumenta para 16% em peso, sendo o teor de Al neste ponto próximo ao valor global do composto $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$, aumentando também o percentual de C, sugerindo que a região mais escura é formada pela fase κ .

A análise por EDS pode receber interferência da composição da vizinhança tornando essa técnica inconclusiva para a identificação precisa da composição de cada fase. Inicialmente ocorre a solidificação da fase Fe_3Al e rejeição do C. A fase κ , rica em C solidifica por último na região interdendrítica. Uma discussão sobre a solidificação do compósito Fe_3Al - κ pode ser encontrada em Verona *et al.* (2018). A estrutura mapeada por EDS, está apresentada na FIGURA 53 e mostra a distribuição dos elementos na superfície do pó.

FIGURA 53 - MAPEAMENTO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NA SUPERFÍCIE DA PARTÍCULA

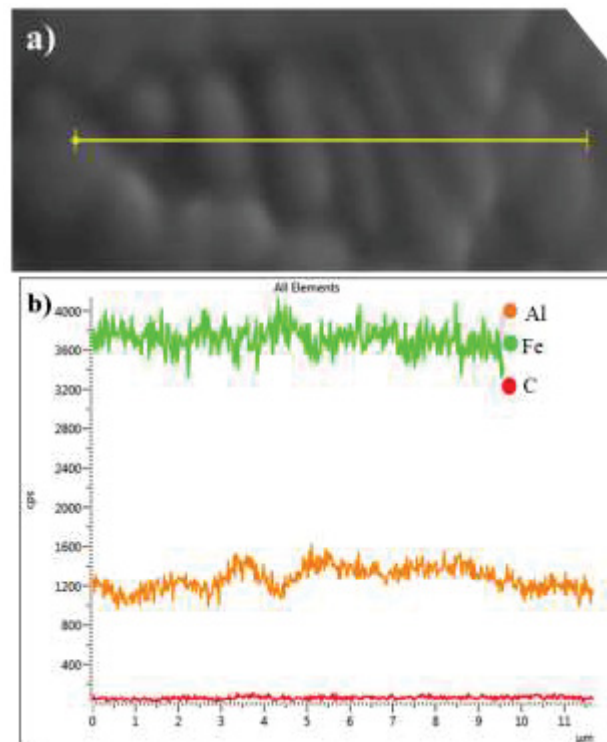


Fonte: Autor (2021)

Na imagem (a) é visto o mapa geral da região onde foi feita a análise na partícula. A cor roxa na imagem (b) representa o C presente na fase κ . A presença de Al na cor verde, imagem (c) indica a presença do Al com maior intensidade na região dendrítica. Na imagem (d) indica que o elemento Fe está disperso em toda a partícula, tanto nas regiões mais claras, quanto nas mais escuras, mostrando que toda a partícula possui a fase Fe_3Al ou Fe_3Al - κ . Na imagem (d) é possível verificar a sobreposição dos elementos na superfície do pó. Foi detectada a presença de Si na sobreposição dos elementos na imagem (e), este elemento está presente na composição inicial do compósito Fe_3Al - κ descrito por Verona *et al.*, (2018).

Com uma ampliação na imagem da região de formação dendrítica da partícula, ilustrada na FIGURA 54 (a) e (b) verifica-se que o teor de Fe e Al tem pequenas alterações, com queda na quantidade de Al quando o espectro atravessa as regiões mais escuras e consequentemente leves aumentos no teor de Fe. Sabard *et al.* (2017) observaram em seus trabalhos com pó atomizado de FeAl que a diferença de contraste entre a matriz e as regiões interdendríticas pode indicar a possível presença de átomos de Fe nos limites das células dendríticas.

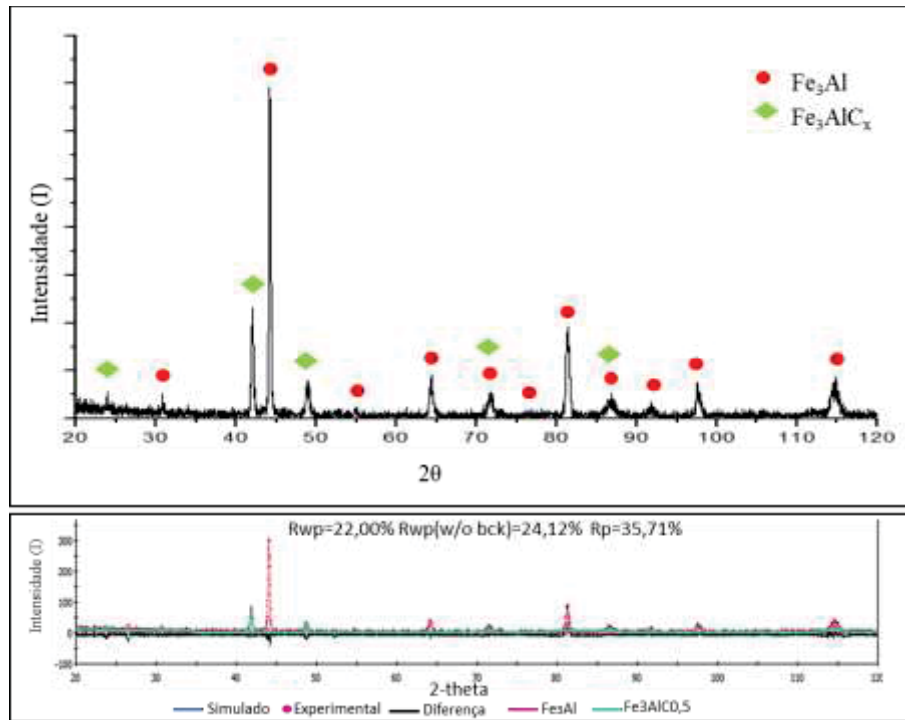
FIGURA 54 - FE E AL NA REGIÃO DENDRÍTICA DA PARTÍCULA



FONTE: Autor (2021)

Geralmente pós atomizados podem apresentar novas fases metaestáveis devido ao rápido resfriamento durante o processo de atomização. O padrão de DRX foi avaliado e comparado com os picos encontrados por Verona *et al.* (2018) para o bulk do compósito obtido por fundição. A FIGURA 55 ilustra o difratograma qualitativo do compósito Fe₃Al-κ atomizado retirado do coletor.

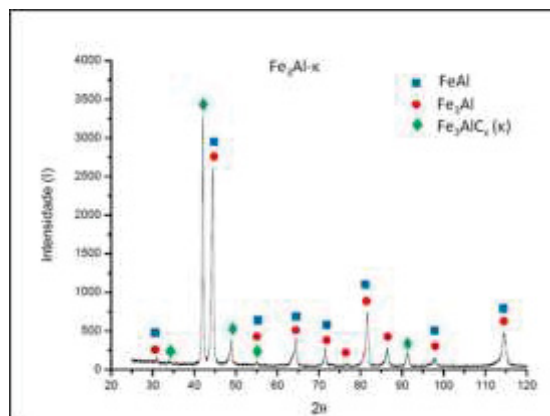
FIGURA 55 - DIFRATOGRAMA DO COMPÓSITO ATOMIZADO RETIRADO DO COLETOR



Fonte: Autor (2021)

Foram identificados picos de difração correspondentes às fases Fe_3Al e Fe_3AlC_x (κ), muito semelhante ao encontrado por Verona *et al.* (2018) para o compósito fundido, apresentando apenas diferenças nos valores de intensidade. A fase FeAl não foi identificada no refinamento, já que os picos se sobrepõem aos do Fe_3Al , o programa finalizou o ajuste somente com as fases Fe_3Al e Fe_3AlC_x (κ). O difratograma do compósito fundido (bulk) para comparação é apresentado na FIGURA 56, podendo observar a fase Fe_3Al - κ e a sobreposição das fases FeAl e Fe_3Al .

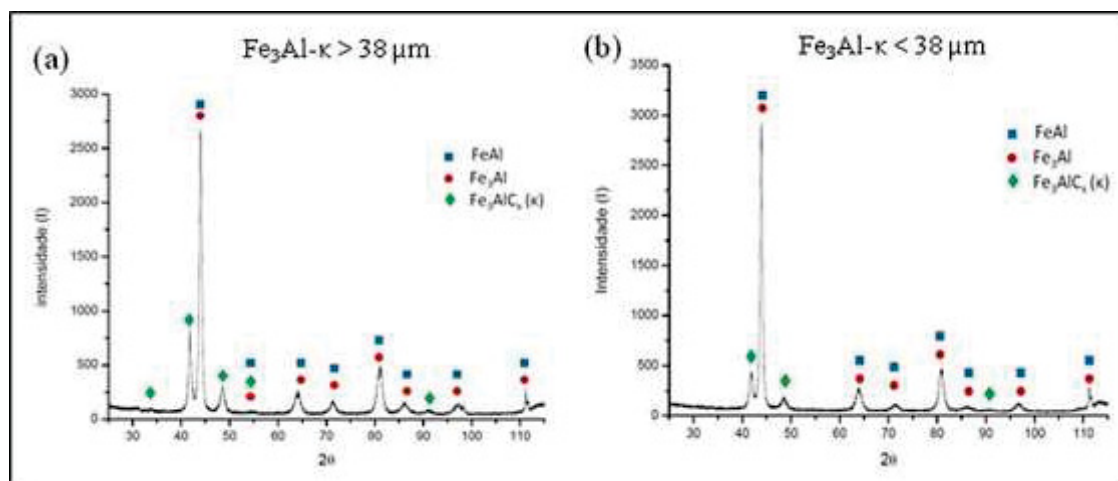
FIGURA 56 - DIFRATOGRAMA DO COMPÓSITO PRODUZIDO POR PRL



Fonte: Verona *et al.* (2016)

A queda de intensidade para o pico da fase κ no pó foi observada nos trabalhos de Verona *et al.*, (2016) que avaliaram os efeitos da moagem sobre as fases do compósito $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$ e verificou que o pico $2\theta = 42^\circ$ referente a fase κ diminui de intensidade quando o material passou pelo processo de moagem, como pode ser visto na FIGURA 57.

FIGURA 57 - DIFRATOGRAMA DO COMPÓSITO SUBMETIDO A MOAGEM DE ALTA ENERGIA



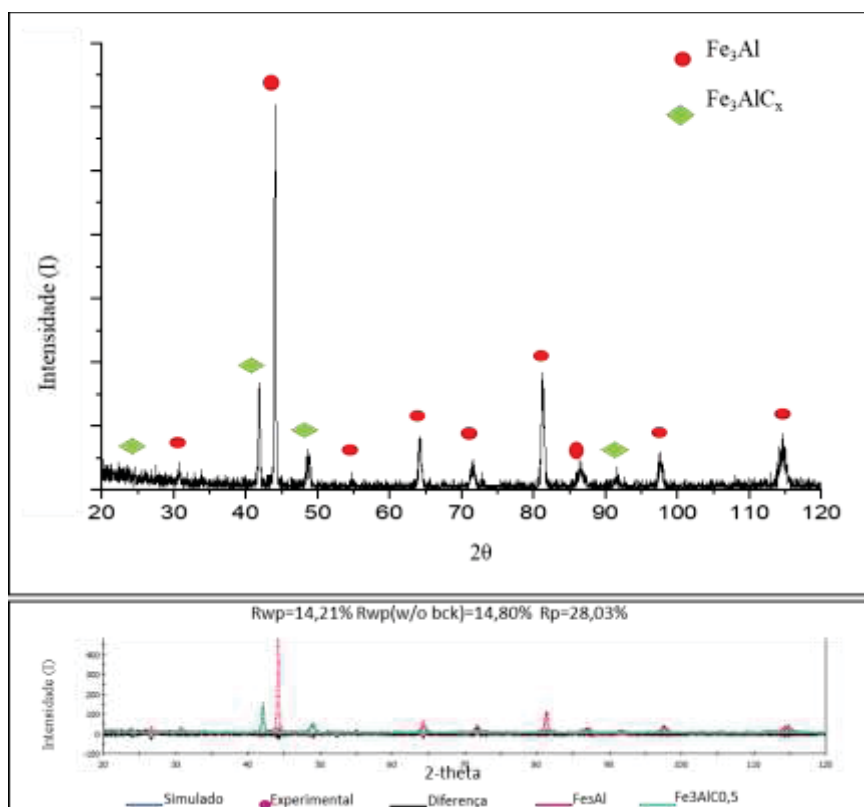
FONTE: Verona (2016)

LEGENDA: (a) pó maior que 38 μm; (b) pó menor que 38 μm

Essa alteração de intensidade pode estar relacionada com deformações cristalógraficas ou porque a difração em amostras de pó incide de forma mais aleatória no cristal, causando diferenças na intensidade. Cada partícula deste pó vai se comportar como um pequeno cristal, com orientação aleatória em relação ao feixe de raios-x incidente. Essa técnica mistura as informações contidas nas intensidades e dificulta a análise de um agregado com número excessivo de compostos cristalinos. Outro fator que influencia na intensidade dos picos são os efeitos físicos e instrumentais de preparação da amostra. Em caso de amostras de pó, devem estar devidamente dispersas no porta amostras (GOBBO, 2009).

Uma pequena queda na intensidade da fase κ foi verificada no difratograma do pó retirado do ciclone, no qual o tamanho médio das partículas é menor. Como mostra a FIGURA 58, os picos referentes a fase κ tem uma pequena queda na intensidade, enquanto os picos da fase FeAl/Fe₃Al tem um discreto aumento de intensidade.

FIGURA 58 - DIFRATOGRAMA DO PÓ RETIRADO DO CICLONE



Fonte: Autor (2021)

Lavernia (1989), demonstrou que em pós mais finos devido às diferentes taxas de resfriamento durante o processo de atomização, podem ocasionar transformação de fase por resfriamento ou por deformação, dependendo da energia. Neste estudo, isso não foi verificado, por não ter sido verificada a presença de outras fases do sistema Fe-Al. Não foi identificado mudança de fases durante o processo de atomização, pois o difratograma não apresentou novos picos 2θ . Foram feitas análises de DRX nas diferentes faixas de tamanho de partículas e os picos detectados foram semelhantes, não tendo variação significativa para as outras granulometrias utilizadas no presente trabalho.

O refinamento de Rietveld realizado nas amostras de pó do coletor e do ciclone indica a presença das fases Fe_3Al e $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$, como observado na análise qualitativa, mostrada na TABELA 16.

TABELA 16 - DADOS QUANTITATIVOS OBTIDOS UTILIZANDO O MÉTODO RIETVELD

Fase	Quantidade (pct)			Parâmetro de Rede (Å)			
				Referência	Pó coletor		
	Bulk	Pó coletor	Pó ciclone		Fundido	Pó coletor	Pó ciclone
Fe ₃ Al	65,3	63,35	66,1	5,805	5,7945	5,7916	5,7856
Fe ₃ Al-κ	27,7	36,65	33,9	3,78	3,7410	3,7583	3,7250

*Rwp (%) 14, 2 para o pó do ciclone e Rwp (%) 22,0 para o pó do coletor

FONTE: Autor (2021)

Mesmo que a qualidade do ajuste do refinamento não tenha sido ideal, ou seja, Rwp menos que 15%, a variação do percentual das fases não é significativa nesse estudo, sendo que com essa qualidade de ajuste a quantidade das fases pode variar em torno de 5% do valor real. O refinamento foi realizado para confirmar a presença das fases no pó. O pequeno deslocamento dos parâmetros de rede pode ser devido a variação do teor de C, ou da variação na quantidade de Al, já que a fase κ possui estequiometria variável.

4.2 ASPERSÃO TÉRMICA DO COMPÓSITO

O compósito Fe₃Al-κ atomizado foi depositado por AT FSp nas condições C1, C2 e C3 e por HVOF nas condições C4 e C5, conforme planejamento experimental apresentado na TABELA 17, sobre um substrato de aço inox 304 para formar um revestimento.

TABELA 17 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Identificação	Processo de Aspersão	Granulometria [μm]	Temperatura de preaquecimento do substrato [°C]	Distância do substrato [mm]	Taxa de deposição [g/min]
Condição 1 (C1)	FSp	+75-100	Sem preaquecimento	200	-
Condição 2 (C2)	FSp	+75-100	200	200	-
Condição 3 (C3)	FSp	+45-75	200	200	-
Condição 4 (C4)	HVOF	-45	60	250	30
Condição 5 (C5)	HVOF	-45	60	250	50

FONTE: Autor (2021)

Na preparação do substrato seguindo o procedimento de jateamento apresentado na metodologia foi possível obter rugosidade adequada e os valores estão apresentados na TABELA 18. A preparação do substrato das condições C4 e C5 foi feita na empresa Revesteel Metalização, a qual não considera relevantes os valores de Ry das rugosidades e, portanto, não

possui o procedimento de medida desses valores. Por esse motivo não estão apresentados na TABELA 18.

TABELA 18 - RUGOSIDADE DO SUBSTRATO APÓS O JATEAMENTO

Amostra	Ra	σ	Ry	σ
C1	8,05	0,48	55,68	3,85
C2	8,15	0,52	53,58	4,21
C3	7,85	0,55	55,30	3,98
C4	3,00	0,57	-	-
C5	3,15	0,49	-	-

FONTE: Autor (2021)

Os substratos utilizados para as condições C1, C2 e C3 apresentaram rugosidade Ra com valores médios de 8,01 com desvio padrão médio de 0,51 μm , indicando uma rugosidade muito semelhante entre as amostras de mesma condição. Bonetti (2019) obteve um valor médio de rugosidade Ra de 7,87 μm , garantindo boa ancoragem mecânica das partículas na interface do revestimento de FeNbC depositado em substrato de aço carbono aplicado por AT FSp.

Lima e Marple (2007) relataram que genericamente a rugosidade superficial mais adequada para uma boa aderência do revestimento ao substrato apresenta valores de Ra entre 2,5 e 13 μm . Relatam ainda que em testes de adesão a tenacidade interfacial tende a aumentar com o aumento de Ra para revestimentos de até 140 μm e uma tendência oposta é observada para revestimentos mais espessos (330 μm). Como a propagação de trincas em uma interface lisa é mais fácil do que em uma interface mais áspera, a tenacidade interfacial deve aumentar com Ra e então eles concluíram que o efeito da tensão residual seria dominante para revestimentos mais espessos.

A rugosidade dos substratos C4 e C5 que foram submetidos a deposição por HVOF foi de Ra=3,07 μm com desvio padrão de 0,53. Roberto *et al.* (2002) caracterizou revestimentos de Wc-Co resistentes ao desgaste aplicados por HVOF com Ra de 3 μm e obteve bons resultados. Myalska *et al.* (2019) depositou revestimento FeVCrC em substrato de inox com rugosidade de 6 μm . O valor da rugosidade dos substratos para os processos HVOF são menores porque a partícula absorve grande energia cinética inerente do processo, facilitando assim a ancoragem no substrato.

Paredes *et al.* (2006) verificaram que uma redução da rugosidade permitiu nos processos ASP e HVOF sem pré-aquecimento do substrato superar os requisitos de aderência da Norma Americana MS 2138 – A para revestimentos de Al.

O pré-aquecimento favorece a redução da tensão térmica residual, que por sua vez favorece a adesão e coesão da camada. Quando as partículas colidem com o substrato, ocorre um rápido resfriamento, seguido pela contração do material depositado. Por outro lado, o substrato aquece com a absorção da energia cinética do impacto e da energia transferida pela chama. Portanto, o pré-aquecimento pode reduzir ou distribuir essas tensões de tração opostas na interface substrato/revestimento. Para avaliar o efeito do pré-aquecimento do substrato na aderência do revestimento aplicado por FSp o pó foi depositado sobre o substrato em diferentes condições: sem pré-aquecimento (C1) e com pré-aquecimento (C2 e C3). A temperatura de pré-aquecimento do substrato foi medida antes da aplicação e estão descritas na TABELA 19.

TABELA 19 - TEMPERATURA DE PRÉ-AQUECIMENTO DO SUBSTRATO

Amostra	Chapas pré-aquecimento	Tarugos (Adesão) pré-aquecimento
C1	-	-
C2	220	210
C3	210	215
C4	90	90
C5	90	90

FONTE: Autor (2021).

Pougoum *et al.* (2016) depositou Fe₃Al em substrato de inox 304 por HVOF e não fez referência a necessidade de pré-aquecimento do substrato.

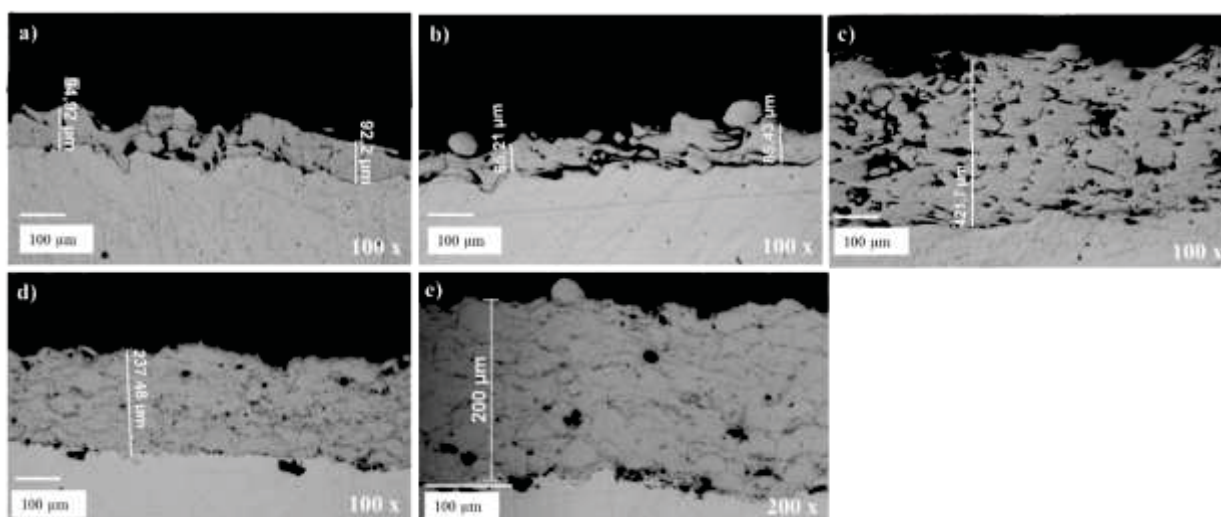
Para as condições C4 e C5 foi utilizada uma temperatura de pré-aquecimento de 90 °C somente para retirada da umidade superficial do substrato. Ghazanfari *et al.* (2019) testou desgaste (*dry-sliding*) em revestimentos compósitos de Fe₃Al/TiC aplicados por HVOF e não utilizou pré-aquecimento no substrato. As temperaturas recomendadas para a maioria dos revestimentos estão na faixa de 90 °C até 150 °C (MARANHO, 2006). Deve-se atentar que para altas temperaturas de pré-aquecimento praticadas, podem resultar na produção de camadas de óxidos espessas na superfície do substrato (LIMA; TREVISAN, 2007).

Durante a AT FSp, o pó compósito atomizado utilizado teve bom comportamento, não apresentando entupimento no bico da pistola e na tubulação de alimentação do pó, sugerindo que o tamanho médio de partícula utilizada foi adequado para um bom fluxo do material. No início do processo de deposição na condição C1, utilizando uma taxa de 70g/min foi observado o rebote de uma grande quantidade de partículas ocasionando uma perda considerável na quantidade de pó. A taxa então foi regulada para 45 g/min e nesta condição o processo

apresentou dificuldade de obter uma boa camada com 3 passes, sendo necessário pelo menos 6 passes, ocasionando baixo rendimento de aspersão. Em uma tentativa de melhorar o rendimento, para a deposição da condição C3 a taxa de alimentação foi reduzida para 30 g/min e com o mesmo número de passes foi possível construir uma camada mais espessa.

As condições C4 e C5 foram depositadas por HVOF na empresa Revesteel Metalização, com taxas de 30 g/min e 50 g/min e obtiveram espessura de camada entre 200 e 250 μm . As espessuras dos revestimentos depositados por AT FSp e por HVOF estão ilustradas na FIGURA 59.

FIGURA 59 - ESPESSURA DAS CAMADAS DOS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS POR FSp E HVOF



FONTE: Autor (2021)

LEGENDA: (a) revestimento depositado por FSp na condição C1; (b) revestimento depositado por FSp na condição C2; (c) revestimento depositado por FSp na condição C3; (d) revestimento depositado por HVOF na condição C4; (e) revestimento depositado por HVOF na condição C5

As imagens da FIGURA 59 revelam que os revestimentos C1 em (a) e C2 em (b) apresentam baixa espessura de camada em relação às demais condições, além disso, não apresentaram uniformidade na espessura de camada nas duas condições, indicando que o pré-aquecimento não teve interferência na construção da camada. As espessuras mostradas nas imagens (a) e (b) para essas condições estão abaixo de 100 μm .

Durante a preparação metalográfica, nas etapas de corte e lixamento das condições C1 e C2 foi verificado a ocorrência de deslocamento de parte do revestimento permitindo a infiltração da baquelite entre as lamelas durante o embutimento. Este fato pode ter alterado a espessura do revestimento, pois medidas feitas por micrômetro após a deposição encontraram resultados próximos a 200 μm . Da Silva (2016), descreve que a norma ASTM E1920 prevê a

possibilidade de perdas de vínculo camada/camada e camada/substrato durante a preparação metalográfica devido a tensões residuais durante o corte e lixamento.

O deslocamento das lamelas no processo de preparação metalográfica podem indicar uma baixa coesão entre as lamelas do revestimento o que justifica a espessura mais baixa nos revestimentos C1 e C2.

O revestimento C3, ilustrado na FIGURA 61 (c) apresentou uma melhora significativa na construção da camada. Não foi possível precisar se a espessura maior da condição C3 foi conseguida devido ao menor tamanho médio de partículas utilizadas nesta condição ou devido a menor taxa de aplicação. A taxa de aplicação para a condição C3 foi alterada em decorrência do baixo rendimento do pó nas condições anteriores. A influência dos parâmetros de aspersão, como fluxo e pressão dos gases de combustão e de arraste, distância entre a pistola e o substrato, velocidade de deslocamento da pistola e taxa de aplicação do pó, não foram objetivos deste trabalho. Um estudo futuro variando estes parâmetros podem dar indicativos do efeito deles sobre a aderência no substrato, adesão entre as camadas e conseqüentemente sobre a espessura do revestimento.

Thiem *et al.* (2017) depositaram Fe-28Al-5Cr em substrato de AlSi10Mg por FSp e não atingiram camadas maiores que 200 μm mesmo variando parâmetros do processo, ocorrendo delaminação do revestimento. Porcayo-Calderon *et al.* (2013) depositaram revestimentos de Fe₃Al em substrato de aço inox 304 e obtiveram camadas de aproximadamente 120 μm para deposição por FSp com pós de tamanho médio entre 56-84 μm . Isso indica que o tamanho da partícula também pode ser um fator considerável para a construção da camada, já que nas condições C1 e C2 o tamanho médio foi entre 75-100 μm e na condição C3 que teve uma camada mais espessa o tamanho médio das partículas foi entre 45-75 μm .

Amiriyani (2019) depositou Fe₃Al/TiC por HVOF e obteve camadas de 80 μm . Pougoum *et al.* (2018) depositou Fe₃Al pelo processo de HVOF e obteve uma camada de 100 μm . Neste trabalho, revestimentos depositados por HVOF obtiveram camadas com espessuras superiores a 200 μm nas duas condições, o que indica que a maior energia deste processo, somada a maior velocidade da partícula contribuíram para a obtenção de uma camada mais espessa. A taxa de deposição não parece ter influenciado na construção da camada para o processo HVOF.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

A caracterização dos revestimentos obtidos nas condições experimentais por AT FSp e HVOF foi realizada para verificar: visualmente se o revestimento aderiu ao substrato ou apresentou fissuras e trincas; a adesão, pelo ensaio de dobramento e a aderência, pelo ensaio de tração; além de verificar os principais constituintes microestruturais e morfológicos como lamelas, vazios, microtrincas, óxidos e quantidade de poros. A caracterização é complementada através do mapeamento químico semiquantitativo, identificação das fases presentes e microdureza Vickers dos revestimentos, propriedades como obtenção do módulo elástico por microdureza instrumentada, aderência do revestimento por resistência a riscos (*scratch test*).

Para avaliar o comportamento do intermetálico $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$ em aplicações de desgaste, foi avaliada a resistência ao desgaste (*dry-sliding*) em tribômetro tipo pino-disco em temperatura ambiente, 350 °C e 500 °C para revestimento depositado por HVOF e avaliado o mecanismo de desgaste em alta temperatura.

Pela análise visual e por lupa foi possível verificar que os revestimentos foram distribuídos de forma regular e homogênea por todo o substrato em todas as condições aplicadas e não apresentaram fissuras ou trincas aparentes.

4.3.1 Ensaio de dobramento

O ensaio de dobramento foi realizado inicialmente como referência de aprovação dos parâmetros da aplicação dos processos de AT utilizados, até que fosse possível obter uma camada que atendesse aos requisitos de aprovação para o ensaio de dobramento. Inicialmente na C1, com uma taxa de alimentação de 70 g/min, o revestimento atingiu, com 4 passes, uma espessura de camada de 700 μm , medida por micrômetro. Nessa configuração de taxa de deposição, o revestimento deslocou, mostrado na FIGURA 60, e não apresentou aderência ao substrato.

FIGURA 60 - DESPLACAMENTO DO REVESTIMENTO

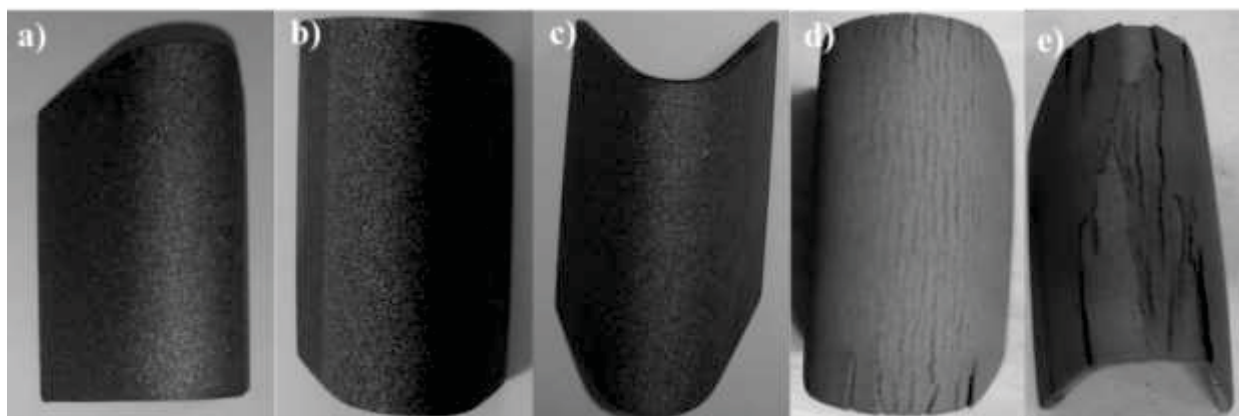


Fonte: Autor (2021)

Foi preciso diminuir o fluxo de nitrogênio para a deposição por FSp, com a finalidade de diminuir a taxa de alimentação para 45 g/min, para obter camada menor e melhor aderência do pó, confirmada pelo sucessivo teste de dobramento.

De acordo com a norma NACE, o revestimento é aprovado no ensaio de dobramento se no raio de curvatura não houver trincas aparentes, ou pequenas trincas que não podem ser levantadas ou raspadas com uma lâmina ou faca. O revestimento é reprovado se no raio de curvatura ocorrer trincas ou deslocamento. Para os padrões de classificação da norma Petrobrás, os revestimentos (a), (b) e (c) podem ser classificados como ‘ideal’, já o revestimento (d) pode ser classificado como ‘marginal’ pois apresenta microtrincas sem deslocamento da camada e (e) por apresentar deslocamento e trincas grosseiras até o substrato é classificada como ‘rejeitada’ nessa condição. A FIGURA 61 apresenta os ensaios de dobramento das cinco condições aspergidas do revestimento.

FIGURA 61 - ENSAIO DE DOBRAMENTO



Fonte: Autor (2021)

Na avaliação da aparência da superfície de dobramento, após os ajustes dos parâmetros, a FIGURA 61 demonstra que para as condições C1 (a), C2 (b) e C3(c) não foram verificadas microtrincas e o revestimento aderiu ao substrato. Já para as condições C4 (d) o revestimento trincou e para a condição C5 houve deslocamento do revestimento. As trincas e o deslocamento para essas condições podem ter sido causadas pela espessura mais elevada do revestimento.

A AT para as condições C4 e C5 foram repetidas com ajustes na taxa de alimentação para 40g/min de modo a obter camadas menores e mais aderentes para que fossem preparadas as amostras para os ensaios de desgaste. Não foram obtidas, após repetição do processo, as imagens do ensaio de dobramento, mas visualmente apresentaram resultado classificado como “ideal”. A classificação ideal, marginal e rejeitada utilizada pela NORMA Petrobrás, segue os mesmos critérios de avaliação da NORMA NACE.

4.3.2 Ensaio de aderência por tração

A TABELA 20 descreve o resultado das medidas de espessura da camada do revestimento no substrato dos corpos de prova para ensaio de tração, medidas de rugosidade com micrômetro, distância de aplicação, tamanho das partículas e temperatura de pré-aquecimento para as condições de aplicação.

TABELA 20 - VALORES DE ESPESSURA, RUGOSIDADE E RESISTÊNCIA A ADERÊNCIA POR TRAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

Amostra	Espessura Média		Rugosidade média do substrato				Resistência de aderência	
	(μm)	(σ)	Ra	(σ)	Ry	(σ)	MPa	(σ)
C1	217,4	25,8	8,05	0,48	55,68	3,85	24,36	0,05
C2	221,8	30,5	8,15	0,52	53,58	4,21	16,74	3,26
C3	350,4	50,4	7,85	0,55	55,30	3,98	7,9	0,36
C4	214,8	15,2		0,57		3,94	17,42	4,20
C5	225,6	34,0		0,49		5,24	20,99	5,44

*medida com micrômetro antes e após a deposição

FONTE: Autor (2021)

O ensaio de aderência por tração fornece um dado referente a tensão máxima suportada pelo corpo de prova para medir a adesão do revestimento ao substrato. A norma ANSI/AWS C2 18 apresenta um padrão aceitável mínimo com média de 13,8 MPa e valores maiores que 10,3 MPa. A Norma MIL-STD-2138A apresenta um padrão aceitável de 10,3 MPa individual e 13 MPa como valor médio das amostras. Esse ensaio fornece dois resultados para avaliação, um valor numérico que indica a tensão suportada para separar o revestimento do substrato e um aspecto visual que evidencia o tipo de falha que a amostra sofreu durante a aplicação da força de tração. Através da avaliação visual da região submetida ao teste de aderência é possível ter um indicativo do tipo de falha. O QUADRO 5 apresenta os resultados dos ensaios de aderência por tração de dois dos cinco corpos de prova que sofreram rompimento para cada condição.

QUADRO 5 - FRATURA DO ENSAIO DE ADERÊNCIA POR TRAÇÃO

Condição	Resultado do ensaio de adesão	
C1	 FALHA ADESIVA	 FALHA ADESIVA
C2	 FALHA ADESIVA	 FALHA ADESIVA
C3	 FALHA COESIVA	 FALHA COESIVA
C4	 FALHA ADESIVA	 FALHA ADESIVA
C5	 FALHA ADESIVA	 FALHA ADESIVA

FONTE: Autor (2021)

As amostras das condições C1, C2, C4 e C5 tiveram falha do tipo adesiva, na interface revestimento/substrato. Já a condição C3 teve falha do tipo coesiva que ocorreu no interior do recobrimento. Bonetti (2019) cita que a falha tipo adesiva é caracterizada quando a ruptura do corpo de prova ocorre na interface entre o revestimento e o substrato. Tal tipo de falha é desejada, uma vez que ocorre em valores mais elevados de tensão, indicando que problemas de coesão interlamelar foram minimizados. Já as falhas do tipo coesiva indicam que existe fraca ligação entre as camadas do revestimento.

De acordo com os valores apresentados, todas as condições apresentaram valores superiores ao mínimo estipulado pela norma ANSI/AWS C2 18 e pela norma MIL-STD-2138A, apenas a condição C3, que apresentou falha coesiva, teve um valor inferior. O maior valor de resistência foi o da condição C1, que não teve pré-aquecimento, portanto para esse tipo de revestimento, o pré-aquecimento parece não ter influenciado na aderência do revestimento ao substrato.

É possível dizer que quando ocorre uma falha prematura, abaixo da tensão esperada, na região do adesivo, entende-se que o problema pode estar na preparação superficial durante o processo de colagem. Se ocorrer uma falha prematura de forma coesiva, indica que houve erros nos parâmetros do processo de deposição e/ou problema com o material a ser aspergido (ARAÚJO, 2015).

A aderência pode ser influenciada pelo teor de óxido, quanto maior o percentual de óxido menor é a tensão de aderência. Óxidos entre lamelas contribuem na nucleação e propagação de trincas. A ocorrência destas microtrincas influenciam negativamente tanto na resistência adesiva, quanto na resistência coesiva do revestimento (BONETTI, 2019).

O maior valor de rugosidade do substrato foi encontrado na condição C2 (8,15 μm), que apresentou um valor médio de adesão de 16,6 MPa. A condição C3 apresentou uma adesão média de 7,9 MPa, valor abaixo do recomendado pela norma para revestimentos de Al e suas ligas. Não foi encontrada norma para indicar valores de resistência a aderência por tração para revestimentos compósitos de alumínetos de ferro.

Uma possível causa da baixa aderência na condição C3 poderia ser devido a tensões residuais nas interfaces de camada de ligação revestimento/substrato. Nazir *et al.* (2015) estudaram a influência da rugosidade do substrato na adesão do revestimento e relatou que a adesão dos revestimentos aumenta com o aumento da rugosidade do substrato. Além disso, com o aumento da rugosidade do substrato, há um aumento na tenacidade interfacial devido a altas tensões compressivas associadas a superfícies altamente rugosas, mas a temperatura e a pressão adicionais do processo de AT afetam o perfil de tensão residual.

Como a diferença de rugosidade da condição C3, em relação às outras condições, não foi muito elevada, nesse caso, a falta de aderência dessa condição não deve ter sido influenciada somente pela rugosidade do substrato, mas sim por outros fatores. Lima e Marple (2007) e Redjidal *et al.* (2013) enfatizam que um aumento na espessura do revestimento acompanhada por tensão residual de tração induz fraqueza na adesão. Portanto a alta espessura da camada da condição C3 somado com a menor rugosidade do substrato, gerando uma menor tensão compressiva e consequentemente uma maior tensão residual pode ter afetado a aderência do

revestimento. Wright *et al.* (1995) observaram deslocamento dos revestimentos de Fe15.9% peso de Al2.2Cr-0.01B depositados por HVOF em substrato de aço inox AISI 304 após o resfriamento.

A topografia da superfície do substrato tem influência significativa sobre a morfologia das lamelas. Na primeira fase, quando o metal líquido se aproxima da superfície do substrato mais áspera, o contato ocorre inicialmente nos picos de asperezas. O rápido resfriamento nesses picos causa a solidificação do metal líquido, o que reduz a molhabilidade das partículas. A adesão dos revestimentos depende das interações entre lamelas individuais e das interações entre as lamelas e o substrato. Defeitos como vazios, rachaduras e oxidação nas interfaces entre lamelas causam concentrações de tensão e enfraquecem o revestimento (REDJDAL *et al.*, 2013).

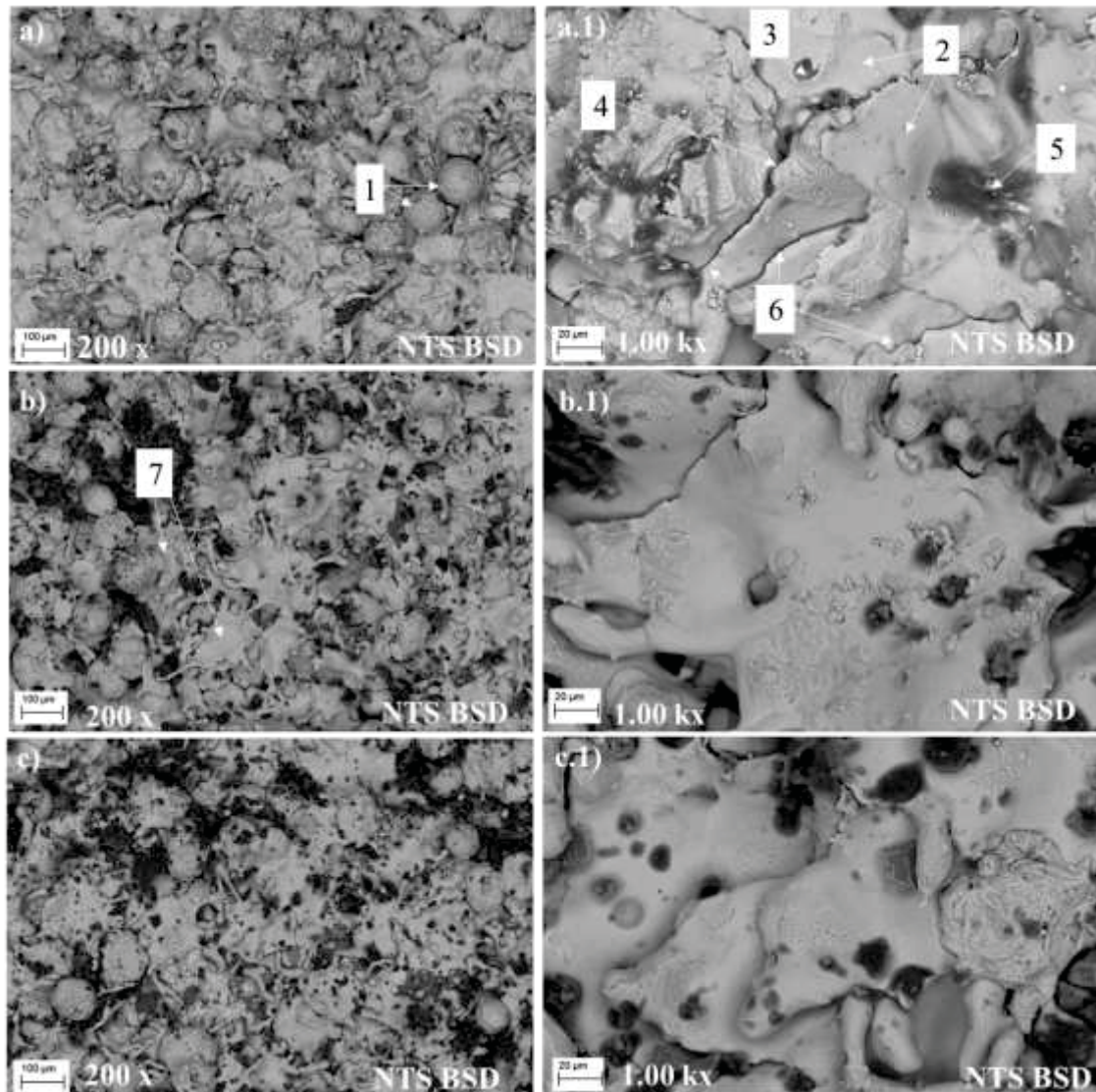
De um modo geral, as partículas do intermetálico Fe₃Al-κ aderiram ao substrato de aço inox AISI 304 nos processos de HVOF. No processo FSp alguns estudos específicos para ajuste nos parâmetros podem ser futuramente desenvolvidos para melhorar a aderência e a espessura da camada.

4.3.3 Microestrutura dos revestimentos depositados

Revestimentos depositados por AT são formados pelo acúmulo de lamelas oriundas da deposição das partículas, fundidas ou semifundidas individualmente, no substrato. A aderência do revestimento e defeitos como porosidade e vazios dependem como essas lamelas se ligam umas com as outras e com o substrato. A forma como a lamela se espalha e a forma que ela assume é função de parâmetros do processo, tais como a distribuição de tamanho das partículas, velocidade das partículas, temperatura das partículas, material, temperatura e taxa de resfriamento do substrato, material e temperatura do substrato e claro, propriedades específicas do material do revestimento (PASANDIDEH-FARD, 2002).

Na FIGURA 62 é possível verificar a morfologia de superfície dos revestimentos depositados por AT FSp nas condições C1(a), condição C2(b) e condição C3(c).

FIGURA 62 - MORFOLOGIA DE SUPERFÍCIE DOS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS POR FSp



FONTE: Autor (2021)

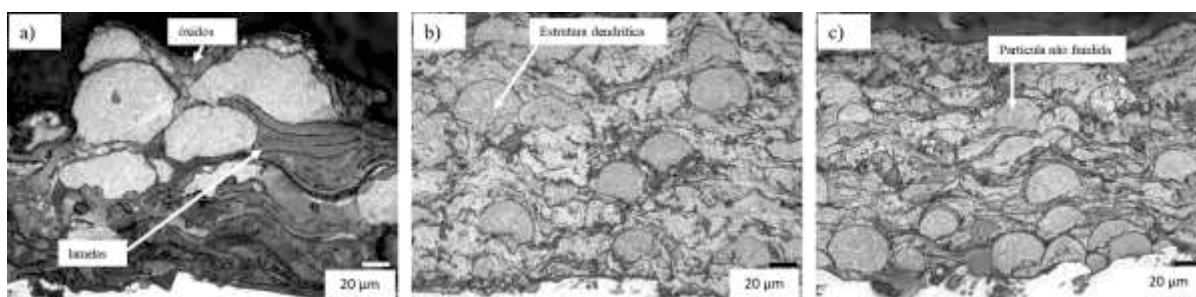
LEGENGA: 1- partículas não fundidas; 2- lamelas; 3- poros; 4- dendritas; 5- óxidos; 6-vazios entre lamelas; 7- salpicos

Nos revestimentos mostrados na FIGURA 62, partículas não fundidas (1) chegaram ao substrato nas três condições de deposição, tendo uma maior quantidade na condição C1 possivelmente pela falta de pré-aquecimento do substrato, fazendo com que as lamelas formadas anteriormente resfriassem mais rapidamente, não oferecendo aporte térmico para as partículas sucessivas. A presença de partículas não fundidas nos revestimentos impede a ligação entre as lamelas e promove o deslocamento das lamelas (LA BARBERA-SOSA *et al.*, 2008).

Além das partículas não fundidas, foram destacadas nas estruturas a formação das lamelas mais alongadas (2), poros (3), estrutura dendrítica preservada do pó (4), óxidos (5), vazios entre lamelas (6) e formação de respingos (7). As condições C2 (b) e C3 (c) possuem

morfologia de lamelas similares, ou seja, formato e tamanho parecidos, que pode ser devido a mesma temperatura de pré-aquecimento do substrato, além de que a estrutura dendrítica das partículas, nessas condições, foi menos preservada do que na condição C1. Fukumoto *et al.* (2013) observaram que a taxa de solidificação dentro da lamela em um substrato à temperatura ambiente é mais alta do que em substratos em alta temperatura. A microestrutura com formação dendrítica nos revestimentos pode ser vista pela imagem da microscopia ótica da seção transversal mostrada na FIGURA 63 (a) para a condição C1, (b) para a condição C4 e (c) para a condição C5.

FIGURA 63 –SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS



FONTE: Autor (2021)

Pela imagem da FIGURA 63 se observa que no revestimento depositado por FSp a microestrutura dendrítica foi mais preservada nas partículas que não foram totalmente fundidas no processo de AT e que não sofreram maior deformação. Nas lamelas mais deformadas, a estrutura dendrítica não é verificada nesse aumento, provavelmente encontra-se mais refinada. Nas condições de AT por HVOF (b) e (c), como as partículas não são totalmente fundidas, é possível verificar a estrutura dendrítica mesmo em partículas mais deformadas. Também nessas condições observa-se a presença de partículas não fundidas.

Com relação a presença de poros passantes, a condição C3 foi a que apresentou os melhores resultados e pode ter sido influenciado pela maior espessura apresentada. A não presença desses poros é uma característica importante para revestimentos sujeitos a ambientes corrosivos.

A condição C1 apresenta uma quantidade menor de respingos ou salpicos e de vazios entre as lamelas. Os respingos são causados pelo congelamento das gotículas que se espalham pelo substrato após o impacto e a quantidade de respingos aumenta à medida que as camadas vão se formando. A morfologia das lamelas no substrato depende da temperatura de transição, que é a temperatura onde ocorre a mudança de 50% das lamelas do formato de respingo (ou

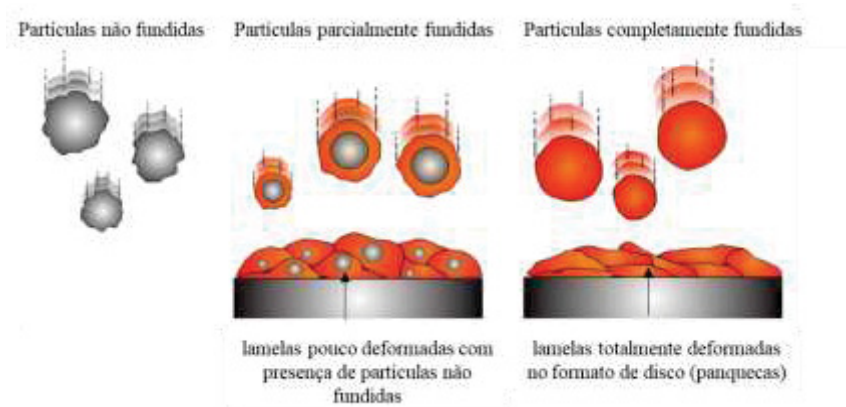
salpico) para o formato de disco (similar a uma panqueca) (GOUTIER *et al.*, 2012; MUTTER *et al.*, 2016). Outro fator importante, que influencia na morfologia das lamelas é a temperatura da superfície do substrato e a condutividade térmica do substrato e do revestimento. O material do substrato e o $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$ possuem baixa condutividade térmica o que pode ter influenciado na formação de respingos, vazios e baixa quantidade de lamelas com formato de disco.

Goutier *et al.* (2012) afirma que a quantidade de respingos diminui quando a temperatura de pré-aquecimento aumenta, mas por outro lado, se a temperatura de pré-aquecimento for muito alta (acima da temperatura de transição), os respingos que se formam na periferia das lamelas podem induzir ao esticamento da borda criando assim porosidades alongadas, prejudicando as propriedades do revestimento.

Numerosas variações de morfologia de lamela também correspondem a diferentes graus de achatamento. O achatamento das lamelas é afetado principalmente pelo grau de fusão das partículas e da energia que elas usam para a deformação. Para partículas totalmente fundidas, a condição da superfície do substrato não tem tanta influência no achatamento (MUTTER *et al.*, 2016).

Trompeter *et al.* (2006) analisaram a presença de partículas não fundidas em revestimentos e concluíram que a ocorrência de partículas sólidas nos revestimentos indica que a partícula permaneceu com temperatura abaixo da temperatura de fusão durante o processo de AT. Já a presença de partículas semifundidas, indica que as partículas sofreram amolecimento ou fusão parcial, além de que esse tipo de formação ocorre pela deformação plástica da partícula. Durante o impacto a partícula absorve a energia cinética na forma de energia térmica ocasionando o amolecimento. E por fim as lamelas fundidas aparecem de duas formas, como respingos ou no formato mais arredondado. Uma ilustração de como o estado térmico da partícula que chega ao substrato influencia no grau de achatamento ou deformabilidade da lamela é apresentada na FIGURA 64.

FIGURA 64 – INFLUÊNCIA DO ESTADO TÉRMICO DA PARTÍCULA NA FORMAÇÃO DA LAMELA



Fonte: Nouri (2019)

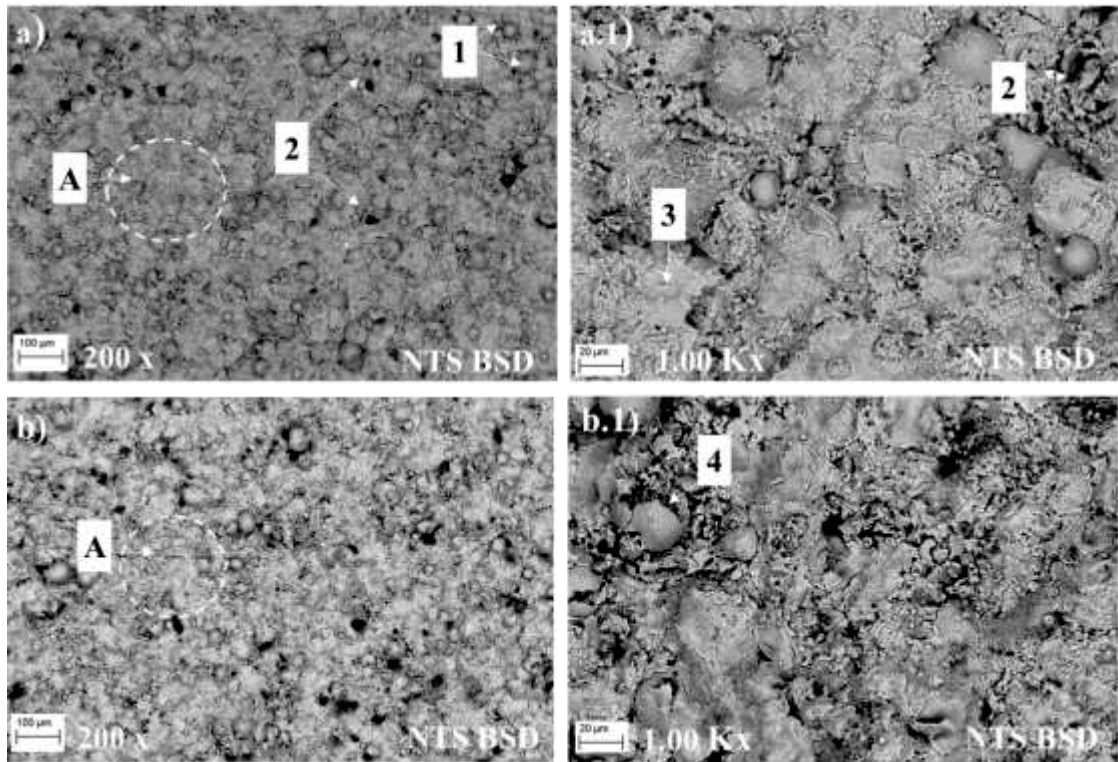
No $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$, que possui alto ponto de fusão, para que ocorresse fusão total das partículas, favorecendo o achatamento, seria necessário fornecer mais energia ao processo de deposição, ou aumentar o tempo de passagem da partícula pela chama, que pode ser conseguido reduzindo a taxa de deposição e o fluxo do gás de arraste.

Além da condição fundida das partículas, o achatamento ou formação de disco ocorre pela deformação plástica da partícula. Durante o impacto a partícula absorve energia cinética na forma de energia térmica ocasionando o amolecimento (TROMPETTER *et al.*, 2006).

Para o revestimento $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$, o que deve ter contribuído para a incidência de lamelas com menor deformação ou esféricas é que a dureza do material do revestimento é bem maior que do material do substrato (dureza aço inox 304 é aproximadamente 137 HV (NBR ISO6892)), o que dificulta a deformação plástica da partícula ao se chocar com o substrato. Trompetter *et al.* (2006) mostraram que partículas sólidas são verificadas em revestimentos onde o material do revestimento é mais duro que o material do substrato, formando lamelas sólidas ou fraturadas. Por outro lado, ocorre uma maior deformação quando as partículas têm dureza mais baixa do que o material do substrato. A dureza do substrato não influencia na morfologia das lamelas quando o material a ser depositado apresenta partículas totalmente fundidas. Cita também que as partículas precisam ter velocidade e energia suficiente para quebrar os óxidos superficiais formados e alcançar uma deformação plástica suficiente para uma ligação bem-sucedida.

Para os processos HVOF, o estado fundido das partículas depende do calor ganho durante a aceleração, fornecendo ao revestimento um amplo estado térmico de solidificação das partículas. A morfologia de superfície dos revestimentos obtidas no processo HVOF são mostradas na FIGURA 65 (a) para a condição C4 e 65 (b) para a condição C5.

FIGURA 65 - MORFOLOGIA DE SUPERFÍCIE DOS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS POR HVOF



FONTE: autor (2021)

LEGENDA: (1) partículas não fundidas; (2) poros; (3) panquecas; (4) pó fraturado

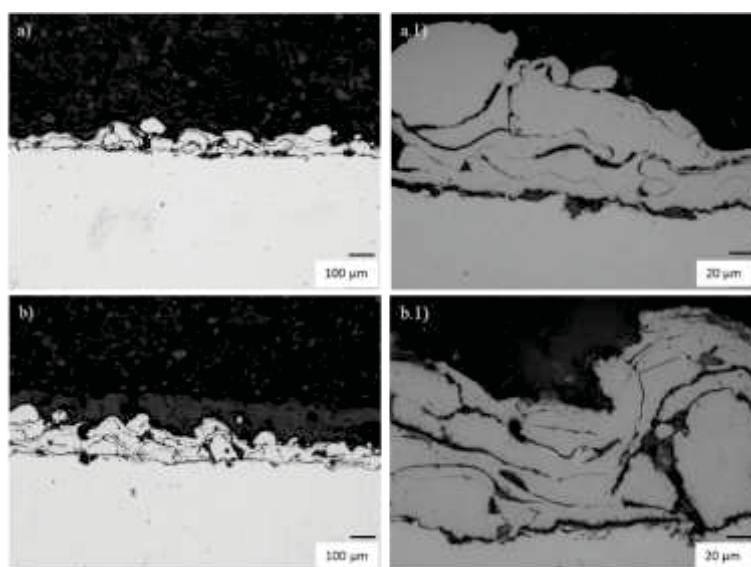
Na morfologia de superfície dos revestimentos depositados por HVOF e mostrados na FIGURA 65, foram observados poros menores que no processo por FSp, menor deformabilidade das lamelas, definidas pela geometria mais arredondada. Além disso, foi possível observar nas imagens que algumas partículas tiveram uma fratura do tipo frágil (4). A fragilidade é característica de materiais intermetálicos. A condição C5 teve maior quantidade de poros que C4. Aparentemente a uma maior taxa de deposição (velocidade de transferência de partículas) diminui a plasticidade e favorece a fratura das partículas.

Sucharski (2012) avaliou que lamelas maiores e de geometria mais arredondada que apresentam baixa molhabilidade ou pouca deformação são características do processo HVOF, sendo que, dependendo da granulometria do material, algumas partículas não fundem devido à grande velocidade de transferência, somente superaquece e deformam com o impacto no substrato. Foi observado algumas regiões com estrutura lamelar refinada onde as partículas sofreram uma maior deformação (pontilhada A) devido a fusão das partículas mais finas, presentes no pó utilizado neste processo. Essas regiões são compostas por pequenas lamelas intercaladas com vazios e filmes finos de óxidos. A maior oxidação observada nessas regiões

pode ser explicada por um menor tamanho de partículas que apresenta uma maior área superficial exposta à atmosfera oxidante durante o voo.

A morfologia da seção transversal dos revestimentos depositados por FSp foram analisadas e as condições C1 e C2 estão apresentadas na FIGURA 66 e na FIGURA 67 a condição C3.

FIGURA 66 - MORFOLOGIA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS POR FSp NAS CONDIÇÕES C1 E C2

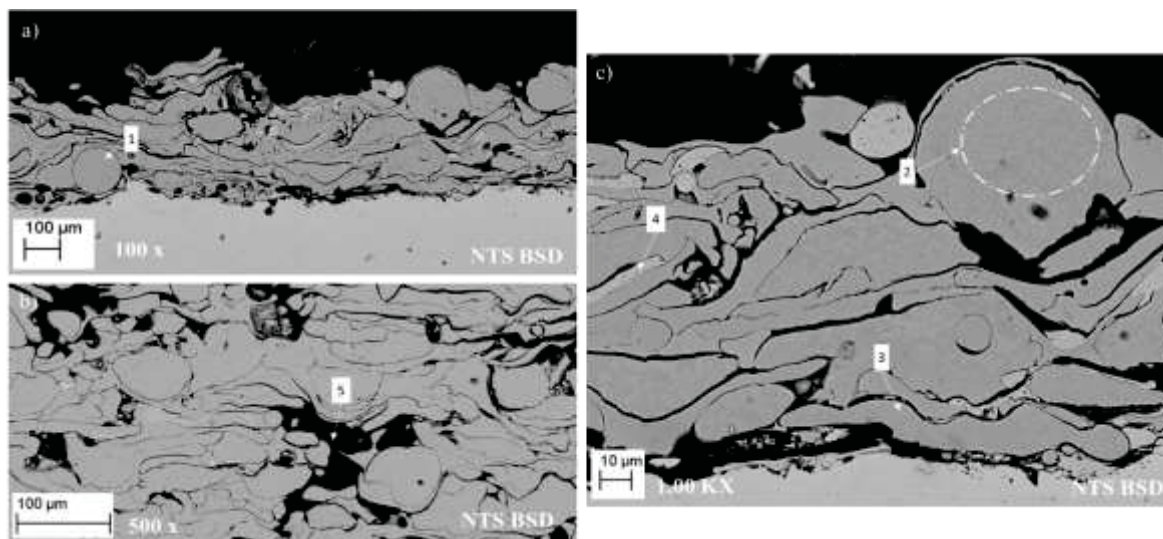


FONTE: Autor (2021)

LEGENDA: (a) (a.1) revestimento depositado por FSp na condição C1; (b) (b.1) revestimento depositado por FSp na condição C2

Os revestimentos aplicados por FSp, mostrados na FIGURA 66, apresentam vazios entre as lamelas, baixa coesão entre as camadas de lamelas, motivando a dificuldade de preparação metalográfica pelo arrancamento do revestimento no corte e lixamento. Estas duas condições, C1 e C2, não obtiveram boas camadas de revestimento por motivos já discutidos, tais como a taxa de deposição elevada e ajustes nos parâmetros de processo. Os revestimentos aplicados por FSp, mostrados na FIGURA 67, não tiveram ancoramento mecânico ideal ao substrato, evidenciado pela baixa adesão apresentado na TABELA 20.

FIGURA 67 - MORFOLOGIA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS POR FSp NA CONDIÇÃO C3



FONTE: O Autor (2021)

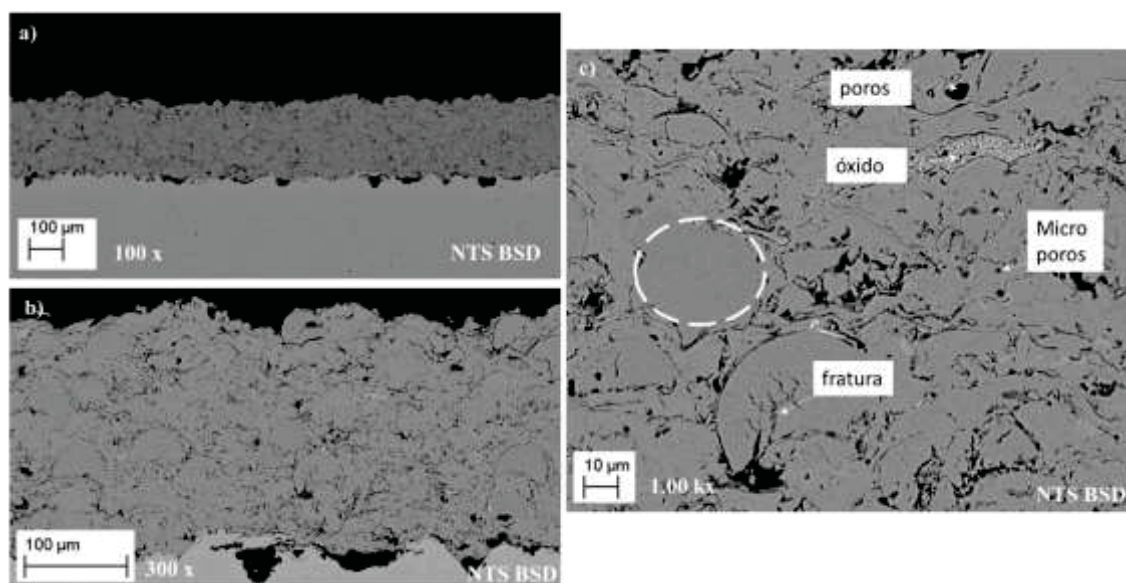
LEGENDA: (a) condição C3 com aumento de 100 x; (b) condição C3 com aumento de 500 x; (c) condição C3 com aumento de 1000 x

A condição C3, apresentada na FIGURA 67, mostra que algumas partículas chegaram ao substrato totalmente sólidas (1), inclusive apresentando a microestrutura dendrítica do pó, caracterizando as duas fases (2), algumas lamelas possuem características de geometria achatada, com mais deformação, paralelas à superfície do substrato (3) e outras com formato mais arredondado, caracterizando a pouca deformabilidade de algumas partículas. Foi observado óxidos entre as lamelas (4) e grandes vazios entre as lamelas (5). A condição C3 foi a condição que obteve uma melhor espessura de camada, mas a aderência do revestimento foi a mais baixa entre as condições aplicadas e a falha foi do tipo coesiva, indicando fraca adesão entre as lamelas.

É provável que os parâmetros utilizados para a deposição por FSp não tenham sido apropriados para esse tipo de material. Porcayo-Calderon *et al.* (2013) depositaram Fe_3Al em substrato de aço inox 304 por FSp e utilizaram como parâmetros de deposição 273 kPa de pressão de oxigênio e 1,7 m³/h de fluxo de oxigênio. A pressão de O utilizada neste trabalho foi maior, o que pode ter causado a falta de temperatura ao material do revestimento. Não foram mencionados os valores de aderência dos revestimentos e espessuras de camadas obtidos em seus trabalhos.

A morfologia da seção transversal dos revestimentos aplicados por HVOF nas condições C4 e C5 estão apresentadas nas FIGURAS 68 e 69 respectivamente.

FIGURA 68 - MORFOLOGIA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO DEPOSITADO POR HVOF NA CONDIÇÃO C4



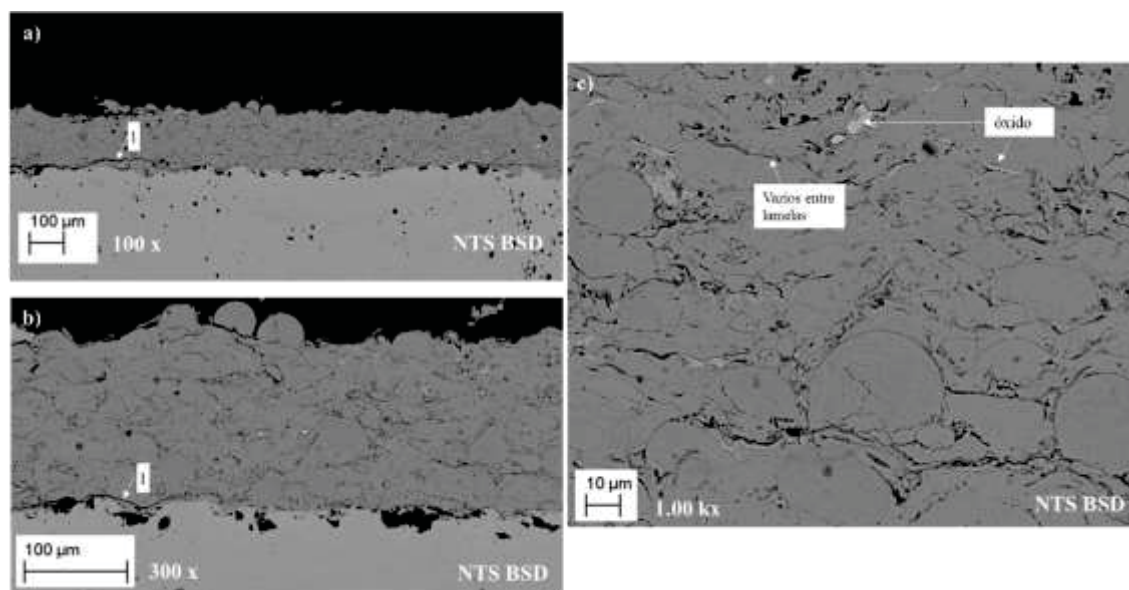
FONTE: Autor (2021)

LEGENDA: (a) microestrutura com aumento de 100 x; (b) microestrutura com aumento de 300 x; (c) microestrutura com aumento de 1.00 Kx, região pontilhada identifica estrutura dendrítica preservada do pó

Os revestimentos depositados pelo processo HVOF apresentaram uma estrutura mais homogênea comparando com os revestimentos depositados por FSp, com espessura de camadas maiores.

Na condição C4, verificou-se a presença de partículas não fundidas que fraturaram de forma frágil no momento do impacto com o substrato ou com a camada anterior aderida. O revestimento teve uma melhor adesão ao substrato comparando com os revestimentos depositados por FSp. Apresentou vazios e filmes de óxidos entre as lamelas, porém, não tão significativos como observado nos revestimentos depositados pelo processo FSp.

FIGURA 69 - MORFOLOGIA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO DEPOSITADO POR HVOF NA CONDIÇÃO C5



FONTE: Autor (2021)

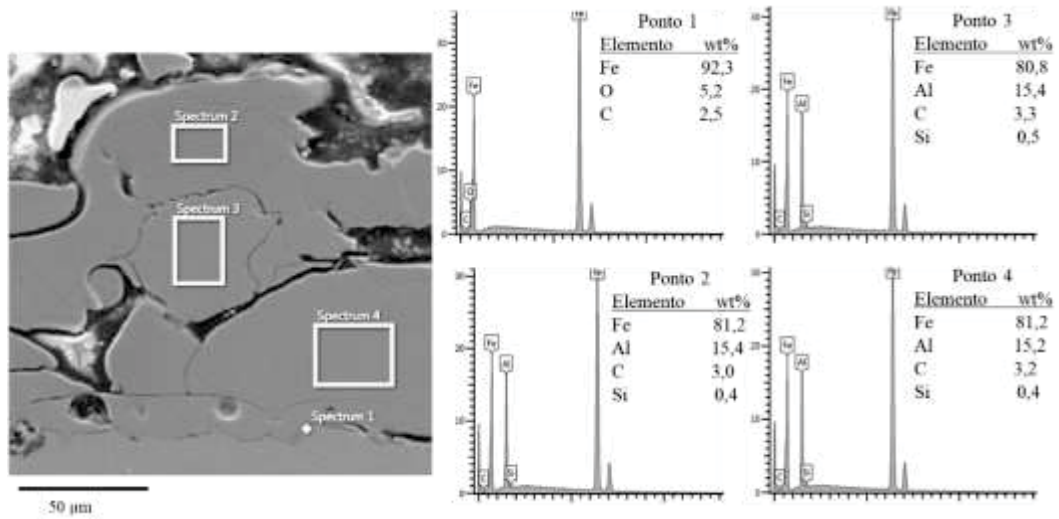
LEGENDA: (a) revestimento na depositado por HVOF na condição C5 com aumento de 100 x; (b) revestimento na depositado por HVOF na condição C5 com aumento de 300 x; (c) revestimento na depositado por HVOF na condição C5 com aumento de 1.00 k x

Na condição C5 o revestimento apresentou uma boa camada e aderiu ao substrato de forma satisfatória, porém, nessa condição parece que o revestimento sofreu algum tipo de tensão, pois é possível visualizar trincas próximas a interface entre o revestimento e o substrato (1). A taxa de deposição nessa condição foi mais alta, podendo ter favorecido para o aumento da energia de compressão dada ao substrato no momento do impacto, sendo compensada pela tração do revestimento ao resfriar, causando esse tipo de defeito.

Para Amiriyan (2019), a formação de porosidade e partículas não fundida em revestimentos de Fe_3Al depositados por HVOF parece ser inevitável. No entanto, comparando os dois processos, mostrados nas FIGURAS 67, 68 e 69, os revestimentos depositados por HVOF, apresentam-se mais homogêneos, com lamelas menos deformadas, menor quantidade de vazios entre as lamelas e de poros, além de não apresentar poros passantes. Além disso, como já mostrado, maior aderência na interface revestimento/substrato, maior adesão entre as lamelas e uma

Os revestimentos foram analisados por EDS para verificar a distribuição dos elementos químicos presentes, sendo possível, por este método, identificar a existência de óxidos entre as lamelas e/ou na interface entre o revestimento e o substrato. O revestimento depositado por FSp está detalhado na FIGURA 70.

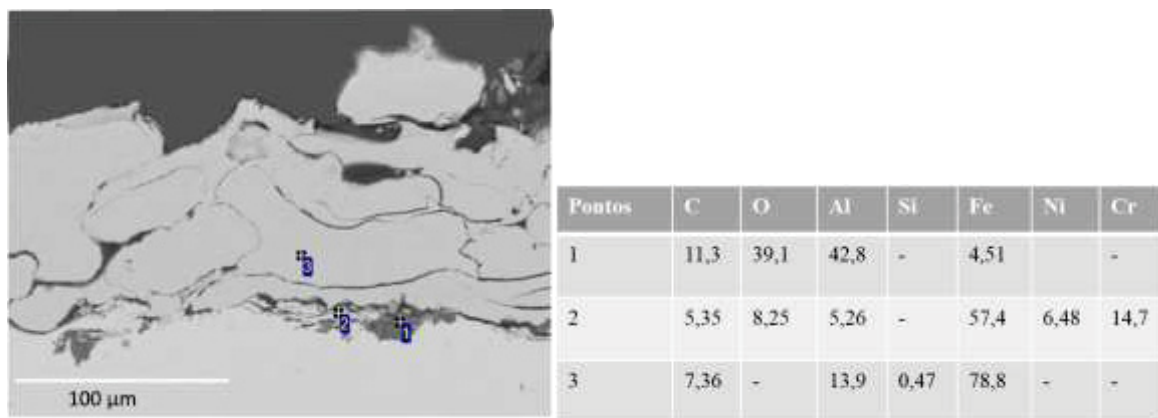
FIGURA 70 - ANÁLISE PONTUAL DE EDS DO REVESTIMENTO DEPOSITADO POR FSp



FONTE: Autor (2021)

O espectro 1 da FIGURA 70, corresponde a uma análise pontual realizada na interface entre o revestimento e o substrato. Neste ponto foi detectada a presença do elemento O, confirmando a formação de óxido na interface entre o substrato e o revestimento. Os espectros 2, 3 e 4 foram tomados de região intralamelar e mostraram a presença de Fe, Al, Si e C. Não foi detectado, nestas regiões, a presença de O. Uma análise EDS foi realizada para identificar a formação de óxidos na interface revestimento/substrato e a análise está detalhada na FIGURA 71.

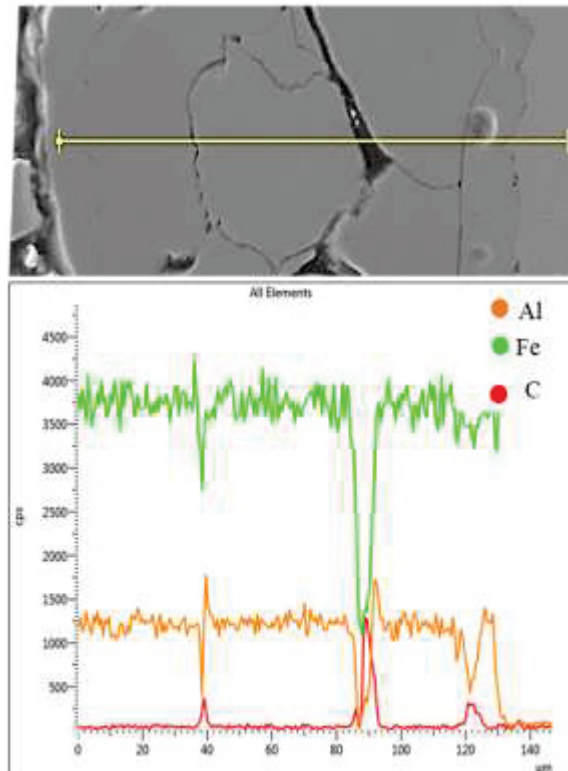
FIGURA 71 – ANÁLISE PONTUAL POR EDS NO REVESTIMENTO DEPOSITADO POR FSp NA CONDIÇÃO C2



FONTE: o Autor (2021)

A análise dos pontos 1, 2 e 3 mostrados na FIGURA 71 sugere que o ponto 1 é constituído de óxido de alumínio formado na interface revestimento/substrato. Essa alumina pode ser resíduo da etapa de jateamento. Já o ponto 2 sugere um arrancamento do substrato, evidenciado pelo teor de Fe, Cr e Ni. No ponto 3, confirma a composição do intermetálico do revestimento, não sendo observado teor de O nesta análise. EDS de linha foi realizado em coincidência com o espaçamento entre duas lamelas e está mostrado na FIGURA 72.

FIGURA 72- ANÁLISE DE LINHA ENTRE LAMELAS NO REVESTIMENTO OBTIDO POR FSp

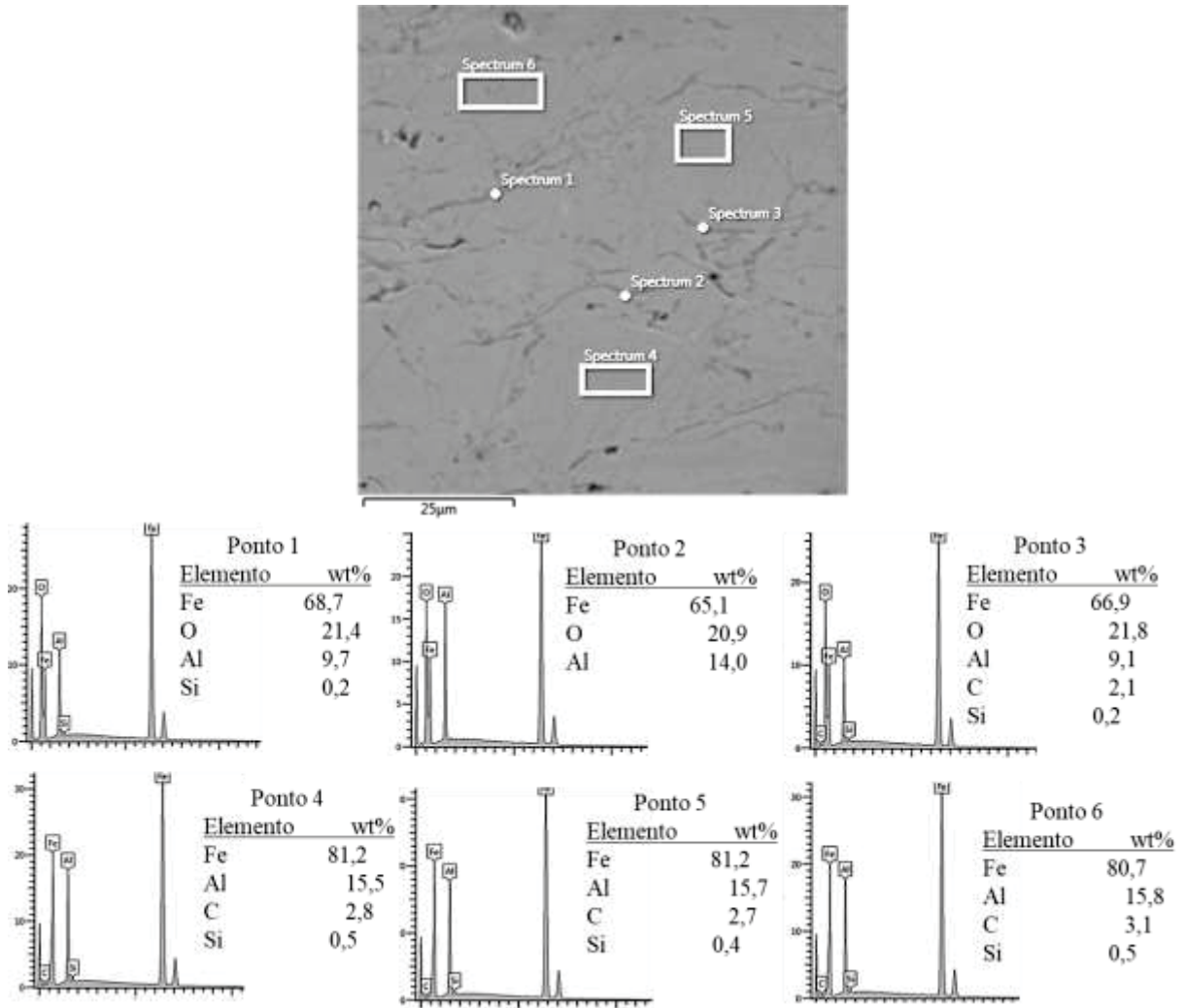


FONTE: Autor (2021)

Pela análise do espectro, verifica-se que entre 80 e 100 μm , ao atravessar a região mais escura (cor preta) entre as lamelas, as intensidades dos elementos Fe e Al diminuem e a intensidade do C aumenta, indicando que se trata de vazio entre as lamelas, sendo possível que tenha ocorrido infiltração da baquelite na preparação metalográfica. Fenômeno similar ocorre ao atravessar a interface entre lamelas, como por exemplo, em 40 μm . Como não foi verificada a presença de O não é possível precisar se é um vazio ou uma camada de óxido formada na interface das lamelas.

Para confirmar a ocorrência de filmes de óxidos entre as lamelas, foram realizados EDS de ponto, no revestimento HVOF com os dados apresentados na FIGURA 73 e EDS de linha em coincidência com um espaçamento entre as lamelas, ilustrado na FIGURA 74.

FIGURA 73 EDS NO REVESTIMENTO OBTIDO POR HVOF



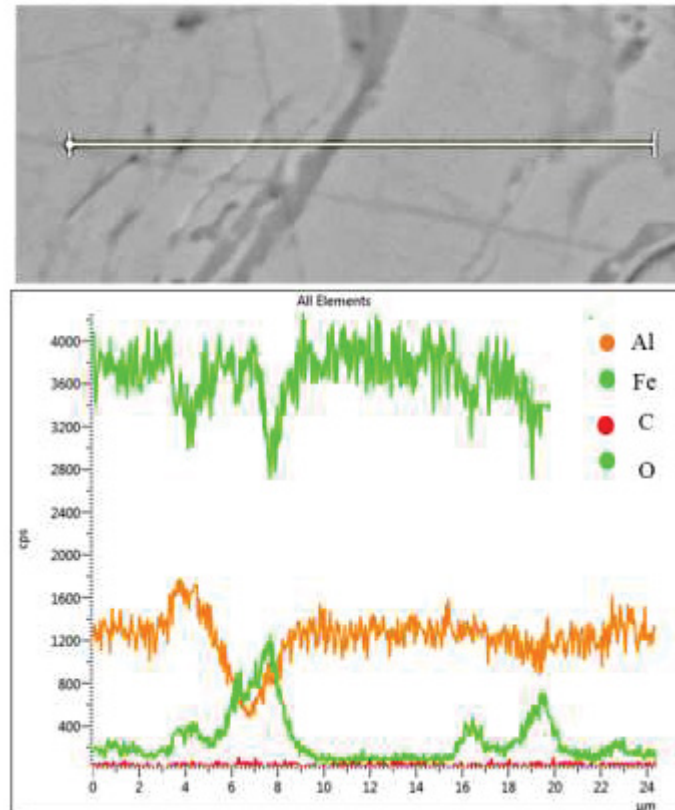
FONTE: Autor (2021)

As análises, por EDS, dos pontos 1, 2 e 3 feitas nas regiões interlamelares, apresentaram nos espectros a presença de teor de O superior a 20% indicando que pode ter ocorrido a formação de filmes de óxidos nestas regiões. Já nas regiões 4, 5 e 6 correspondentes às lamelas, apresentaram espectros com picos de intensidade dos elementos Fe, Al e C semelhantes a composição base do compósito Fe₃Al-κ. Nessas regiões não foi verificada, por EDS, a presença de O.

No EDS de linha, ilustrado na FIGURA 74, quando o feixe EDS cruza uma região interlamelar, mais escura, do revestimento, ocorre uma queda de intensidade dos picos de Fe e

Al e um aumento na intensidade do pico de O, confirmando estas regiões finas e alongadas, mais escuras, que ocorrem entre as lamelas do revestimento são óxidos. Por meio desta análise não foi detectado variação de C, possivelmente pelo baixo teor do elemento.

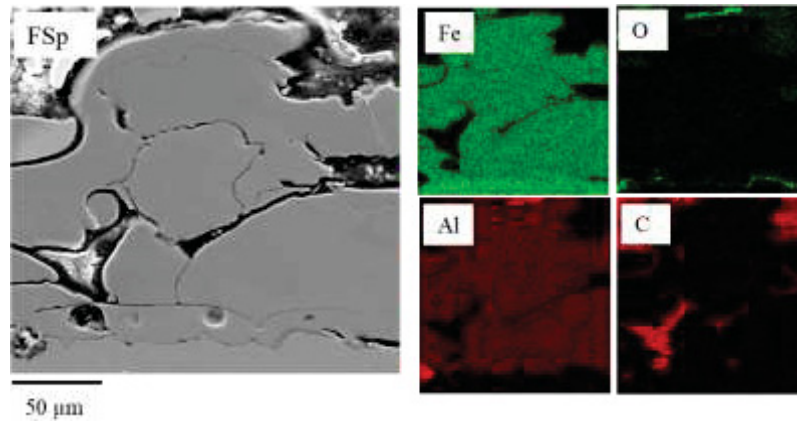
FIGURA 74 – EDS ENTRE LAMELAS NO REVESTIMENTO OBTIDO POR HVOF



FONTE: Autor (2021)

Foi realizado por EDS o mapeamento com a distribuição dos elementos químicos nos revestimentos obtidos por FSp e está mostrado na FIGURA 75.

FIGURA 75- MAPEAMENTO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS POR EDS NO REVESTIMENTO OBTIDO POR FSp

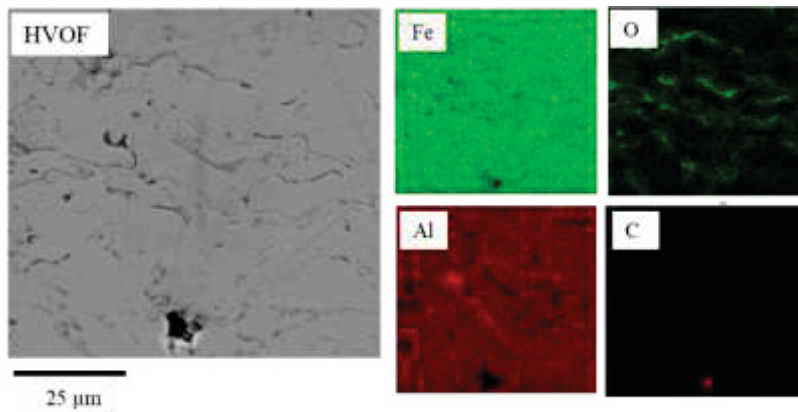


FONTE: Autor (2021)

Na imagem dos mapas é possível verificar que os elementos Fe e Al estão distribuídos de forma homogênea por todo o revestimento. O C aparece de forma mais intensa nas regiões onde coincide com maior espaçamento e vazio entre as lamelas, indicando a presença do material de embutimento ou do lixamento. Porém é possível de forma discreta notar a presença do elemento disperso nas regiões das lamelas. O elemento O está presente na região da interface revestimento/substrato e na superfície do revestimento.

Foi realizado por EDS o mapeamento com a distribuição dos elementos químicos nos revestimentos obtidos por HVOF e está mostrado na FIGURA 76.

FIGURA 76 – MAPEAMENTO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS POR EDS DO REVESTIMENTO OBTIDO POR HVOF

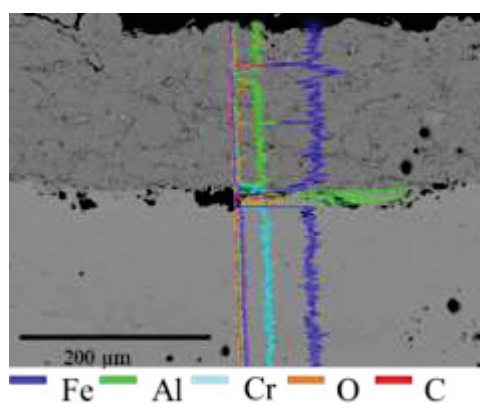


FONTE: Autor (2021)

Na imagem dos mapas é possível verificar que no revestimento depositado por HVOF os elementos Fe e Al também se encontram homogeneamente distribuídos pelo revestimento. O C aparece apenas como um ponto em uma região correspondente a um vazio ou poro, o que pode indicar ser oriundo da baquelite utilizado no embutimento. A não detecção de C em outras regiões possivelmente seja justificada pela baixa concentração do elemento no material.

Foi realizada, ainda, uma análise EDS de linha transversal passando pelo revestimento depositado por HVOF, pela interface revestimento/substrato e pelo substrato, e os dados estão apresentados na FIGURA 77.

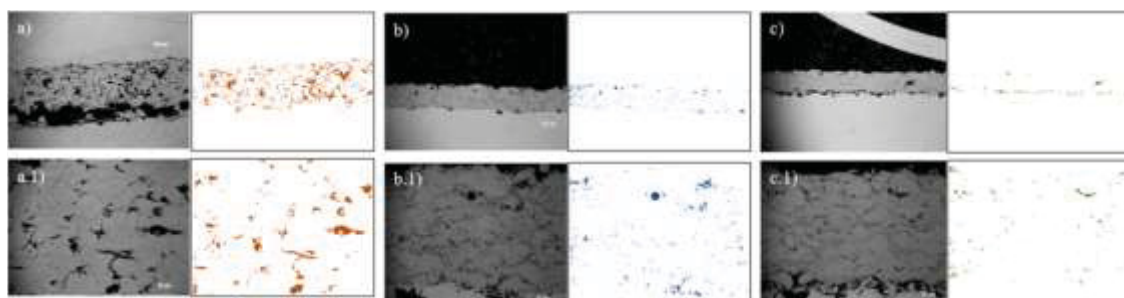
FIGURA 77 - EDS TRANSVERSAL DO REVESTIMENTO DEPOSITADO POR HVOF



FONTE: Autor (2021)

Pela imagem, verifica-se que o elemento Al, representado pela cor verde está presente somente no revestimento e tem um grande aumento de intensidade na interface, juntamente com o elemento O, representado pela cor laranja, indicando a possível presença de óxido de alumínio que nesta região pode ser resíduo do jateamento. A presença de óxido de alumínio também é vista em alguns pontos do revestimento, ocorrendo o aumento de intensidade desses dois elementos. O elemento Cr, representado pela cor verde-azulada, está presente no substrato e na interface parece interagir com o revestimento, indicando uma possível difusão de elementos do substrato para o revestimento.

A fração de poros dos revestimentos nas condições C3, C4 e C5 foi analisada por *ImageJ* em diferentes regiões e diferentes aumentos e uma das regiões de cada condição está ilustrada na FIGURA 78.

FIGURA 78 – FRAÇÃO DE POROS DOS REVESTIMENTOS OBTIDOS POR FS_p E HVOF

FONTE: Autor (2021)

LEGENDA: (a) condição C3 aumento 100 x; (a.1) condição C3 aumento 500 x; (b) condição C4 aumento 100 x; (b.1) condição C4 aumento 500 x; (c) condição C5 aumento 100 x; (c.1) condição C5 aumento 500 x

Pelas imagens da FIGURA 78 foi possível avaliar por meio do *software* os valores médios das frações de poros dos revestimentos e mostram para a condição C3, com um aumento de 100 x um valor de 4,16% e com 500 x um valor de 4,42%. Para o revestimento na condição C4, com aumento de 100 x a fração média de poros foi de 0,68% e com aumento de 500 x foi de 1,84%. Para o revestimento depositado na condição C5, com aumento de 100 x teve uma fração média de poros de 0,41% e com aumento de 500 x uma fração média de 0,88%. Esses valores estão dentro do esperado para as técnicas de deposição utilizadas.

Foi realizada análise da composição química dos revestimentos por WDS, ICP/ OES e LECO para os revestimentos C3 e C5 e os resultados estão apresentados na TABELA 21. A escolha das amostras foi em função da possibilidade de obter uma quantidade suficiente de material para realizar as análises, uma vez que era necessário realizar a raspagem do revestimento do substrato. A TABELA 21 mostra óxidos encontrados por análise química qualitativa realizada por WDS, que sugere a formação de óxido de alumínio e óxido de ferro nos revestimentos.

TABELA 21 - ANÁLISE QUANTITATIVA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS REVESTIMENTOS E INDICATIVA DE ÓXIDOS

Revestimento	Elementos analisados (% massa)						
	Fe ^(1*)	Al ⁽¹⁾	C ⁽²⁾	Si ⁽¹⁾	O ⁽²⁾	Óxidos ⁽³⁾	Outros elementos detectados por WDS
C3	86,0	16,2	0,91	0,27	0,4	Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	Mg, P, S, Ca, Cr, Mn
C5	85,3	15,3	1,25	0,28	1,39	Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	Mg, P, S, Ca, Cr, Mn

FONTE: Autor (2021)

LEGENDA: (1) análise feita por ICP * O ICP OES faz leituras individuais de cada elemento e os resultados apresentam a incerteza associada; (2) análise feita por LECO; (3) análise feita por WDS

De acordo com a TABELA 21, os valores percentuais do Al estão próximos aos valores nominais da composição química do pó atomizado. O teor de O obtido foi de 0,4% para

a condição C3 e 1,39% para a condição C5. É interessante destacar o ganho no teor de C no processo HVOF de 0,91 para 1,25% em massa. Esse aumento do C no processo HVOF pode ser devido ao combustível utilizado (propano) que pode ter possibilitado a carburação do revestimento. O aumento no teor de Fe em relação ao pó atomizado pode ser devido à técnica de raspagem do revestimento do substrato para a análise, possibilitando a leitura de resíduos do substrato.

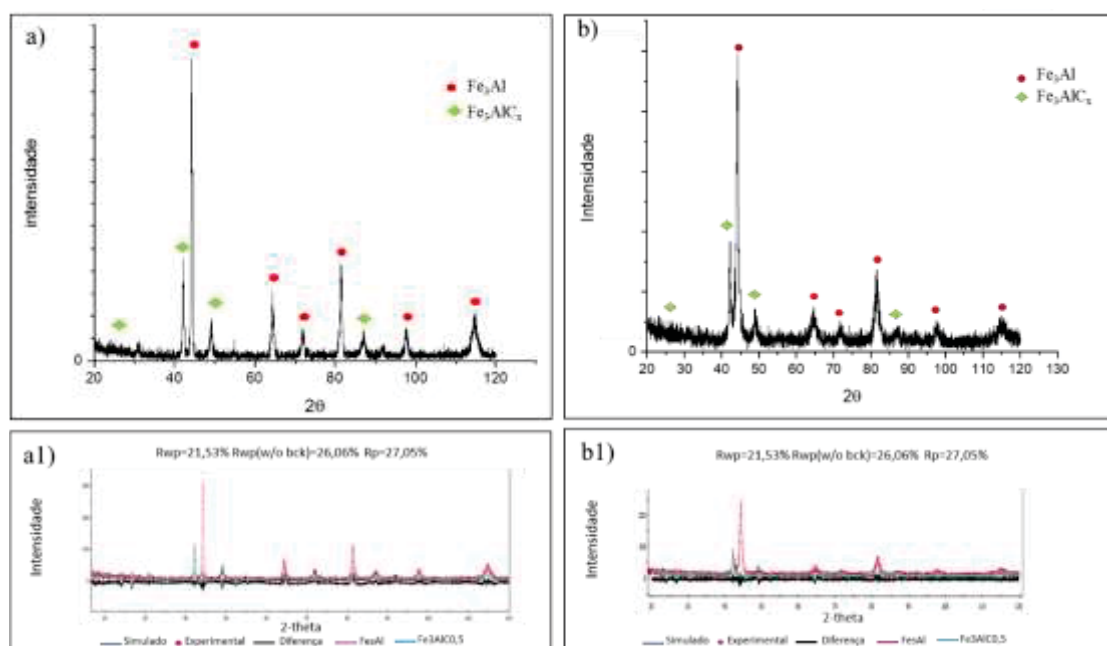
Foram detectados por WDS percentuais de 6,18% de óxidos para o processo HVOF e entre 8,18 e 11,2% para o processo FSp. Esses percentuais estão dentro do esperado para o processo de FSp, já para HVOF se esperava teores menores de óxidos. Foi observada a presença de alguns elementos residuais na análise química por WDS que são provenientes da matéria prima do material utilizado para a fabricação do compósito por fundição.

A oxidação é um parâmetro chave para um processo que se dedica principalmente a aspersão de metais ou compósitos com matriz metálica. Além disso, as partículas são frequentemente combinadas com partículas de carboneto cuja decomposição é muito sensível à oxidação. Os carbonetos também tendem a se dissolver na matriz de metal quando sua temperatura é muito alta (FAUCHAIS, 2014).

Revestimentos depositados por FSp exibem maiores níveis de oxidação quando comparados com revestimentos depositados por HVOF. No processo FSp as etapas de oxidação podem ser previstas nas seguintes condições: (i) oxidação do pó antes da AT, (ii) oxidação durante o voo quando as partículas fundidas são impulsionadas pelo gás quente e são inevitavelmente expostas ao ar e (iii) oxidação na superfície exposta das lamelas à medida que se solidificam no substrato (REDJDAL *et al.*, 2013).

As fases presentes foram analisadas por DRX e os difratogramas apresentados na FIGURA 79 em (a) para o processo FSp e em (b) para o processo HVOF.

FIGURA 79 - DIFRATOGRAMA DOS REVESTIMENTOS



FONTE: Autor (2021)

Pelas análises dos DRX dos revestimentos FSp e HVOF não houve a formação de novas fases, alterando apenas nas quantidades da fase κ e da fase Fe_3Al , conforme verificado nos resultados do refinamento apresentado na TABELA 22. Mesmo que a análise WDS tenha indicado a presença de óxido de alumínio e de óxido de ferro, pelo DRX não foi possível identificar a presença de formação dessas fases. Luer *et al.* (2000) em seus estudos com revestimento de $\text{Fe}_3\text{Al-Cr/TiC}$ depositado por HVOF observou que os produtos de oxidação, causados pelo processo aspersão, eram finos ($<1 \mu\text{m}$) e não foram detectados por DRX. Era de esperar que no revestimento HVOF pelo aumento de teor de C, houvesse aumento na quantidade da fase κ , porém o resultado da análise se mostrou contrária ao esperado, tendo uma queda na quantidade da fase.

TABELA 22 - DADOS QUANTITATIVOS DAS FASES OBTIDOS PELO MÉTODO RIETVELD DOS REVESTIMENTOS FSP E HVOF

Fase	Quantidade (pct)				Ref.	Fundido	Parâmetro de Rede (Å)		
	Fundido	Pó coletor	FSp	HVOF			Pó coletor		FSp
Fe_3Al	65,3	63,35	63,66	72,1	5,805	5,7945	5,7916	5,788	5,7834
Fe_2Al_5	27,7	36,65	36,34	27,9	3,78	3,7410	3,7583	3,750	3,6947

*Rwp (%) 21,5 para FSp e Rwp (%) 19,2 para HVOF

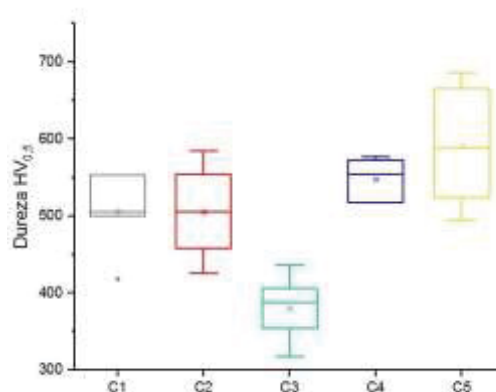
FONTE: Autor (2021)

As pequenas alterações nos picos observados nos revestimentos em relação aos picos do pó atomizado, pode estar associado aos resíduos de tensões devido às deformações plásticas e a alta taxa de resfriamento do processo de AT. Resultados semelhantes foram relatados por Amiriyan (2019) nas deposições de Fe_3Al com TiC por HVOF, onde os picos perderam intensidade e houve alargamento da base.

4.3.4 Microdureza *Vickers*

Foram realizadas medidas de microdureza Vickers na seção transversal para todas as condições de deposição. As medidas foram realizadas no sentido longitudinal em relação ao substrato e os resultados estão apresentados no gráfico da FIGURA 80.

FIGURA 80 - PERFIL DE DUREZA VICKERS DOS REVESTIMENTOS



FONTE: Autor (2021)

Os valores de microdureza Vickers para os revestimentos mostraram dureza superior ao apresentado pelo bulk (334 HV_{10}) e mais próximos com a microdureza da fase κ apresentada na matéria prima, que possui um valor de $607 \text{ HV}_{0,05}$, enquanto a dureza da fase Fe_3Al é em torno de $301 \text{ HV}_{0,05}$. O aumento da dureza nos revestimentos, pode ter sido influenciada por três fatores: i) formação de óxidos na superfície; ii) formação de carbeto e iii) presença de partículas não fundidas no revestimento.

Com relação à presença de partículas não fundidas, Grosdidier *et al.* (2006) argumentam que a presença dessas partículas em revestimentos depositados por HVOF foram responsáveis pelo aumento de dureza e mostram que o valor da dureza aumentou em proporção com o aumento das partículas não fundidas. Este mecanismo pode explicar os menores valores

de microdureza da condição C3, pois apresentaram uma menor quantidade de partículas não fundidas.

4.3.5 Microdureza instrumentada

Para projetar adequadamente um componente, as propriedades do substrato e do revestimento devem ser conhecidas, pois essas características influenciam na resposta mecânica do conjunto revestimento/substrato (NOHAVA *et al.*, 2014). As propriedades de microdureza e módulo elástico dos revestimentos são de interesse porque em muitas aplicações, as peças revestidas são submetidas a carregamento mecânico.

Revestimentos obtidos por AT podem conter várias fases que se formam durante o processo de aspersão e essas fases podem influenciar nas propriedades e afetar significativamente a função global do revestimento. A formação dessas fases pode afetar de forma positiva ou negativa, por exemplo, a presença de óxidos pode levar a um enfraquecimento da ligação local das lamelas, mas podem ter um efeito benéfico na dureza e desgaste do revestimento (NOHAVA *et al.*, 2014).

Ensaio de microdureza instrumentada para obter a microdureza e o módulo elástico dos revestimentos foi realizado na seção transversal dos revestimentos, na região próxima a interface revestimento/substrato e no substrato para as condições de deposição C3, C4 e C5 e os resultados estão apresentados na TABELA 23.

TABELA 23 - MICRODUREZA INSTRUMENTADA E MÓDULO ELÁSTICO DOS REVESTIMENTOS

Amostra	medida	HVIT (Vickers)	σ	EIT* (GPa)	σ
bulk	-	420,5	20,5	185,44	16,7
	revestimento	249,1		68,3	
C3	interface	378,3	66,43	189,9	97
	substrato	246,46		208,3	
C4	revestimento	533,9		127,3	
	interface	202,4	139,74	351,3	38,3
C5	substrato	191,2		252,3	
	revestimento	635,8		152,56	
C5	interface	402,1	173,47	294,4	67,7
	substrato	301,2		264,2	

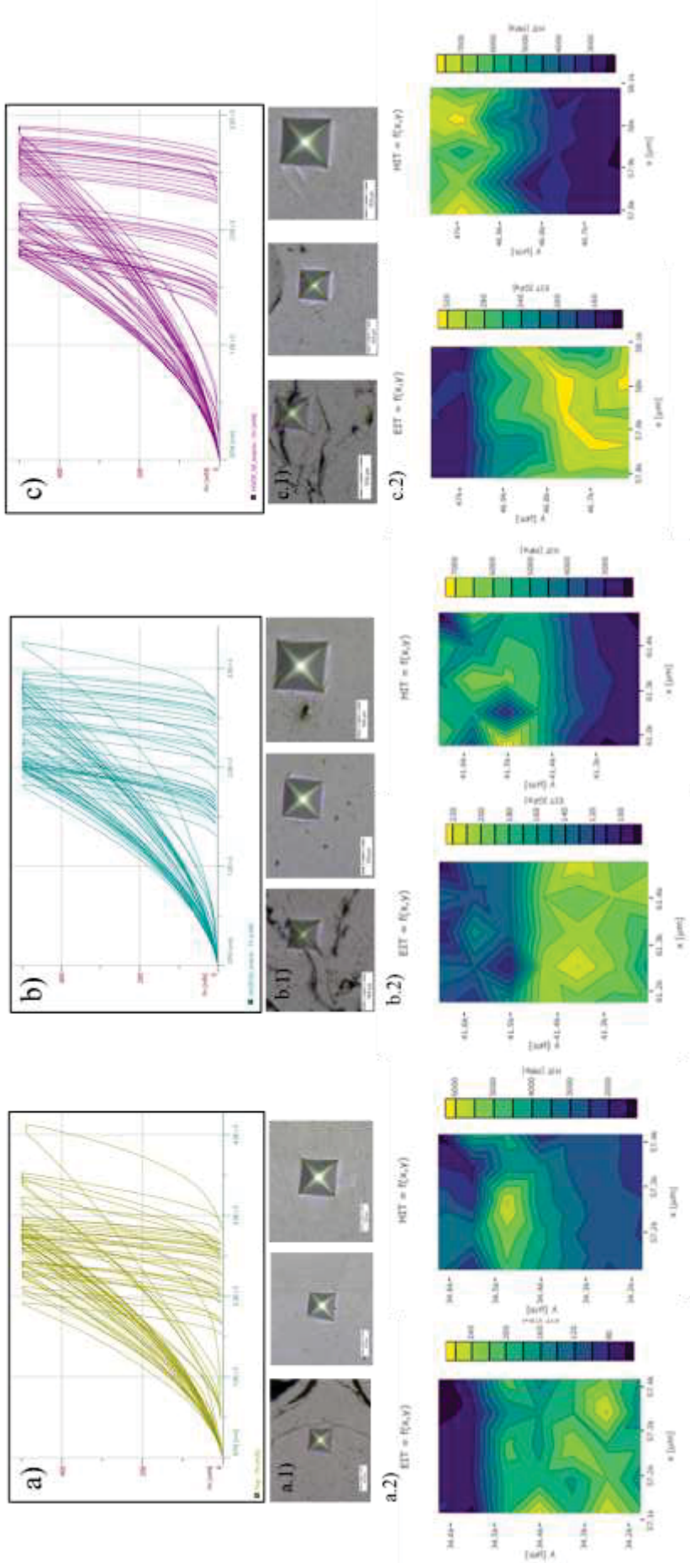
FONTE: Autor (2021)

LEGENDA: HVIT = dureza Vickers calculada; EIT* = módulo elástico calculado

Os valores de dureza dos revestimentos em uma análise geral são maiores do que os valores de dureza do substrato. O inverso ocorre com o módulo elástico, que é maior no substrato que nos revestimentos em todas as condições de deposição. A dureza diminui gradativamente à medida que as indentações se aproximam da interface até uma distância de 0,4 mm no substrato. Conforme mostra a TABELA 23, os valores de dureza dos revestimentos depositados por HVOF (condição C4 e C5) são maiores que o valor de dureza do revestimento depositado por FSP (condição C3). Ji *et al.* (2005) descobriram em revestimentos de Fe-40Al depositados por HVOF que as partículas não fundidas são a principal razão para alcançar uma dureza mais alta comparada com o mesmo revestimento depositado por *plasma spray* (APS). E numa mesma condição de processo de AT, os valores de dureza para o revestimento na condição C5 são maiores que a dureza do revestimento na condição C4 e possivelmente influenciados pela maior quantidade de partículas não fundidas encontradas no revestimento C5 e pelo aumento no teor de C nessa condição.

A medida do módulo elástico médio obtido no substrato foi de 250 GPa, valor coerente com o valor do módulo elástico do aço inox AISI 304. O módulo elástico para os revestimentos apresentou valor médio de 68,3 GPa para a condição C3, 137,3 GPa para a condição C4 e 152,56 GPa para a condição C5. A FIGURA 81 mostra as curvas carga-descarga dos revestimentos nas imagens (a) (b) e (c), as indentações realizadas no revestimento, na região da interface e no substrato nas imagens (a.1) (b.1) e (c.1) e o mapeamento da distribuição da dureza e do módulo elástico dos revestimentos e substratos nas imagens (a.2) (b.2) e (c.2).

FIGURA 81: CURVAS CARGA-DESCARGA, INDENTAÇÕES E MAPEAMENTO DA DISTRIBUIÇÃO DA DUREZA E DO MÓDULO ELÁSTICO DOS REVESTIMENTOS NAS CONDIÇÕES C3, C4 E C5



FONTE: Autor (2021)

LEGENDA: (a) curva carga-descarga revestimento C3; (a.1) indentações revestimento C3; (a.2) mapeamento distribuição do módulo elástico e da microdureza do revestimento C3; (b) curva carga-descarga revestimento C4; (b.1) indentações revestimento C4; (b.2) mapeamento distribuição do módulo elástico e da microdureza do revestimento C4; (c) curva carga-descarga revestimento C5; (c.1) indentações revestimento C5; (c.2) mapeamento distribuição do módulo elástico e da microdureza do revestimento C5.

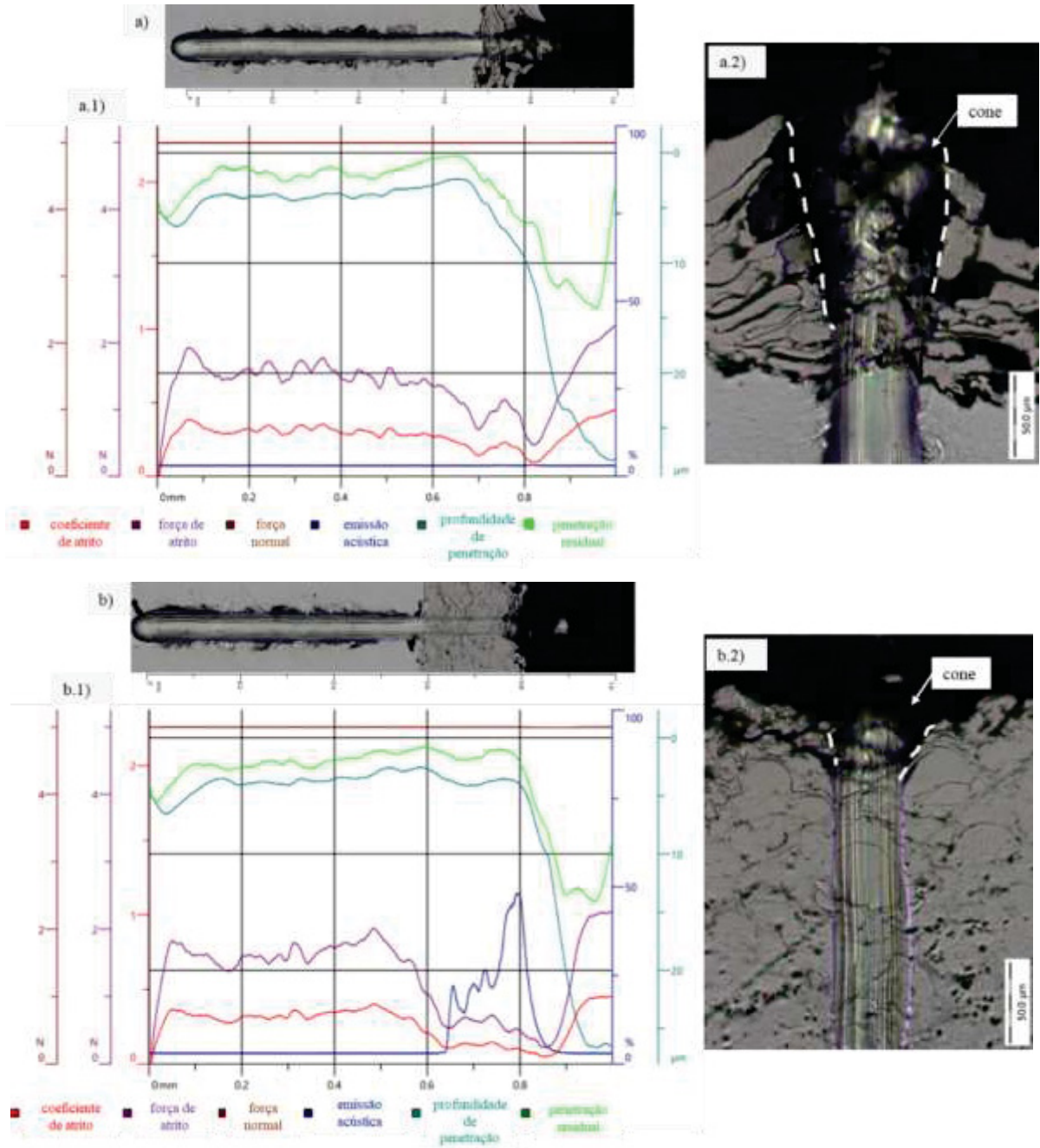
Os primeiros traços nas imagens (a), (b) e (c) correspondem às indentações do revestimento, da interface e substrato, construindo o gráfico das curvas de força-profundidade de indentação correspondentes. É possível verificar que a profundidade de indentação foi menor no revestimento do que no substrato em todas as condições e que todos os revestimentos apresentaram deformação elasto-plástica. A maior dureza dos revestimentos pode ser confirmada pelo menor tamanho das indentações nas imagens (a.1), (b.1) e (c.1), onde a primeira imagem corresponde a indentação do revestimento, próxima da interface e do substrato para as três condições respectivamente.

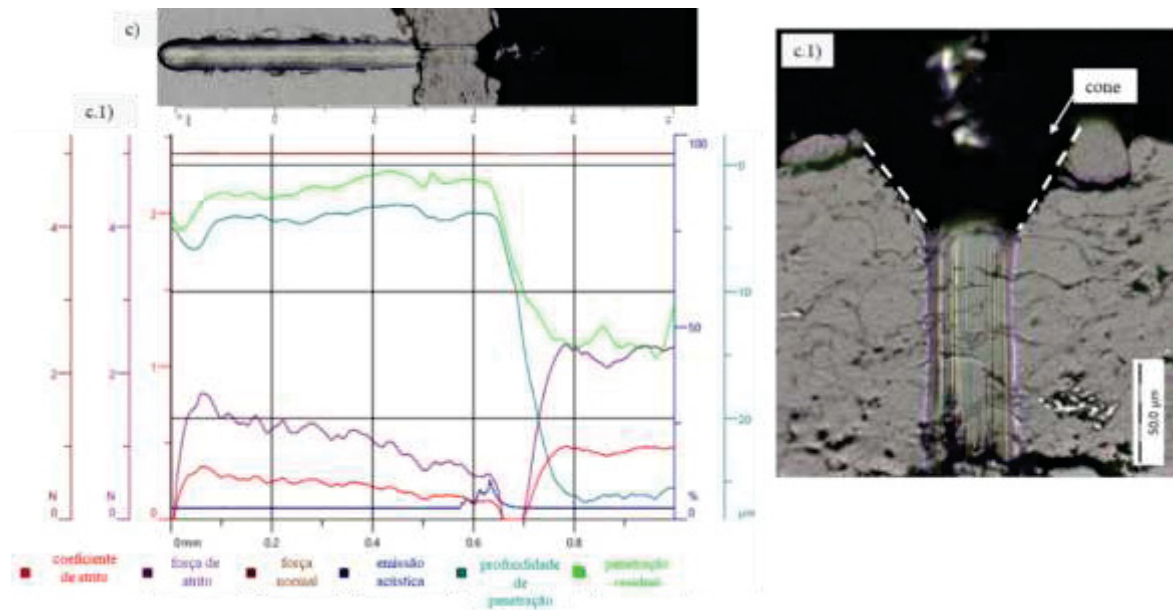
As imagens (a.2), (b.2) e (c.2) mostra o mapeamento do módulo elástico (EIT) e da microdureza (HIT) para as três condições. A parte superior da imagem representa o revestimento e a inferior o substrato. Em todas as condições, o revestimento tem dureza maior que o substrato, porém módulo elástico menor. A relação entre dureza e módulo elástico são parâmetros frequentemente relacionados para explicar as propriedades tribológicas dos revestimentos. Normalmente revestimentos com elevadas durezas e elevado módulo elástico, possuem boas características de resistência ao desgaste.

4.3.6 Resistência a risco (*scratch test*)

No contexto deste trabalho, o teste de resistência a risco foi realizado na seção transversal dos revestimentos nas condições C3, C4 e C5. A aparência da fratura, como rachaduras e delaminação, foram utilizadas para avaliar qualitativamente a adesão e coesão dos revestimentos no substrato. Os resultados dos ensaios de resistência a risco para avaliação da coesão do revestimento são mostrados na FIGURA 82.

FIGURA 82 - ENSAIO DE RESISTÊNCIA A RISCOS





FONTE: Autor (2021)

LEGENDA: (a) ensaio de risco para condição C3; (a.1) gráfico de força-profundidade para condição C3; (a.2) formação do cone para condição C3; (b) ensaio de risco para condição C4; (b.1) gráfico de força-profundidade para condição C4; (b.2) formação do cone para condição C4; (c) ensaio de risco para condição C5; (c.1) gráfico de força-profundidade para condição C5; (c.2) formação do cone para condição C5;

Na imagem 82 (a) é mostrada o risco formado durante o ensaio de *scratch test* na amostra da condição C3, na imagem (a.1) é verificado o gráfico do coeficiente de atrito, força normal, força de atrito e emissão acústica da resistência à penetração do indentador e na imagem (a.2) o arrancamento do revestimento com detalhe do cone formado. As imagens (b) e (c) são para as amostras C4 e C5 respectivamente.

Pela imagem (a) e (a.1) da FIGURA 82 é possível verificar a baixa coesão entre as lamelas e a baixa adesão ao substrato do revestimento na condição C3 onde o revestimento depositado por FSp foi praticamente arrancado do substrato confirmando o que foi apresentado no ensaio de aderência por tração. Observando as imagens (b) e (c) os revestimentos depositados pelo processo HVOF apresentaram coesão entre as lamelas e melhor aderência ao substrato em comparação com o processo FSp. Após o indentador atingir o substrato nas duas condições (C4 e C5) o arranhão segue pelo revestimento e nas proximidades da superfície do revestimento ocorre delaminação. Se verifica a formação de trincas perpendiculares à direção do risco próximas à superfície. Nessa região as partículas apresentam ligações de coesão mais fracas e apresentam delaminação do revestimento.

O método mais confiável para diferenciar a falha coesiva da falha adesiva é pela observação microscópica da área do cone e onde ele começa a se formar. A força de atrito (ou tangencial) visualizada nos gráficos da FIGURA 82 (linha cor roxa) sofre flutuações da força

ao longo do risco e uma ruptura na amostra resultará em uma queda abrupta da força de atrito e do coeficiente de atrito. Emissão acústica são ondas elásticas geradas como resultado da formação e propagação de microfissuras, que corresponde ao desprendimento gradual da camada. Portanto, quando inicia a microfissura, essas ondas aparecem. Quando ocorre uma mudança repentina nas inclinações das curvas de força de fricção e na profundidade de penetração, seguida da flutuação desses dois valores, a falha no revestimento começa a ocorrer.

Para a condição C3, a força de atrito e o coeficiente de atrito já apresentaram queda nas curvas quando o indentador passou da interface substrato para o revestimento, mostrando a falha por baixa adesão do revestimento ao substrato. Com um percurso de 20 μm pelo revestimento, a queda abrupta da profundidade de penetração seguida do aumento do coeficiente mostra a ruptura completa do revestimento causada pela baixa coesão entre as lamelas.

Para a condição C4, quando o indentador passa do substrato para o revestimento ocorre o surgimento das emissões acústicas, indicando a propagação de fissuras no revestimento. No momento em que o indentador passa para o revestimento ocorre uma queda na força de atrito e no coeficiente, sugerindo uma falha por coesão, porém a fraca coesão não é suficiente para causar uma ruptura no revestimento visto que a força coesiva entre as lamelas torna o revestimento mais resistente. A ruptura do revestimento se dá nas camadas mais superficiais, a aproximadamente 80 μm de percurso. A condição C5 é muito semelhante à condição C4, com a diferença que a propagação das fissuras iniciou em torno de 60 μm de percurso do indentador e já foi suficiente para causar a ruptura do revestimento.

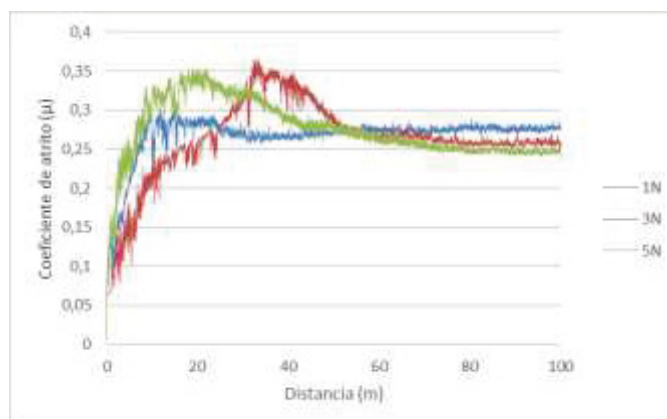
A coesão do revestimento é intimamente relacionada ao seu desgaste e resistência à abrasão. Essa falha é causada pela aplicação de uma força externa pelo deslizamento do indentador durante o riscamento (NOHAVA, 2010). Com base nessa premissa, pode-se esperar que a condição C4 tenha uma maior resistência à abrasão do que a condição C5.

4.3.7 Ensaio de desgaste

Foram realizados ensaios tribológicos no revestimento do compósito $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$ depositado pelo processo HVOF em temperatura ambiente, em 350 °C e 500 °C. Foram obtidos os coeficientes de atrito nas cargas de 1 N, 3 N e 5 N em uma distância linear de deslizamento de 100 m com velocidade de 0,05 m/s para a temperatura ambiente e em distância de 30 m com velocidade de 0,06 m/s para ensaios a quente. O gráfico da FIGURA 83 mostra o andamento

do coeficiente de atrito (μ) em função da distância de deslizamento no ensaio em temperatura ambiente.

FIGURA 83 - INFLUÊNCIA DA CARGA NO COEFICIENTE DE ATRITO



FONTE: Autor (2021)

A FIGURA 83 mostra que o coeficiente de atrito para as três variações de carga cresce no início do teste até um valor máximo de 0,35 para a carga de 3 e 5 N e até um valor de 0,3 para a carga de 1 N. O aumento inicial do coeficiente de atrito é devido ao rompimento das camadas superficiais (rugosidade) e a formação de uma tribocamada (óxidos formados pelo processo de desgaste) mais adesiva fazendo com que o coeficiente tenha uma queda até atingir a estabilidade. A partir de 60 m ocorre a estabilidade do coeficiente de atrito, chamado de regime permanente. Na região de estabilidade, o coeficiente de atrito diminui com o aumento da carga.

A taxa de desgaste obtida nos ensaios em temperatura ambiente para as cargas de 1, 3 e 5 N, está apresentada na TABELA 24.

TABELA 24 - TAXA DE DESGASTE DO REVESTIMENTO OBTIDO POR HV0F

		Carga 1 N	Carga 3 N	Carga 5 N
Coeficiente de atrito (μ)	média	0,267	0,263	0,275
	σ	0,006	0,013	0,008
Taxa de desgaste ($\text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$)	média	1,17E-05	1,86E-04	1,66E-04
	σ	2,54E-06	9,58E-06	4,45E-05

Fonte: Autor (2021)

Amiriyani *et al.* (2015) estudou a taxa de desgaste de revestimento de Fe_3Al reforçado com TiC. Para a velocidade de 0,04 (m/s) e uma carga de 5 N encontrou para os revestimentos com adição de 10% de TiC uma taxa de desgaste na ordem de 10^{-4} , diminuindo para 10^{-5}

somente para revestimentos com 50 e 70% de TiC como reforço. Neste estudo, com carga de 5 N, o revestimento Fe₃Al-κ atingiu uma taxa de desgaste de 10⁻⁴, podendo, desta forma, ser comparado com o revestimento Fe₃Al-10%TiC, nessas condições de carregamento e velocidade de deslizamento. Mesmo que a quantidade de reforço da fase κ do revestimento Fe₃Al-κ seja em torno de 26%, comparando com os 10% de TiC utilizado por Amiriyan *et al.* (2015), tem a vantagem de não utilizar elementos de liga com elevado custo.

A TABELA 25 mostra as propriedades de revestimentos Fe₃Al depositados por HVOF encontrados na literatura e comparados com as características encontradas no revestimento deste estudo. As cargas utilizadas nas referências são 5 N e a velocidade em torno de 0,04 m/s.

TABELA 25 – PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS DE REVESTIMENTOS DE Fe₃Al

Revestimento	H (GPa)	E (GPa)	Taxa de desgaste (mm ³ /Nm)	Coefficiente de atrito (μ)	Referência
Fe ₃ Al	4	121	10 ⁻³ -10 ⁻⁴	0.7 – 0.8	Amiriyan <i>et al.</i> , 2015 <i>et al</i> (2015)
Fe ₃ Al-TiC	6	-	10 ⁻⁵	0.7 – 0.8	Amiriyan <i>et al.</i> (2015)
Fe ₃ Al-TiB ₂	12	201	10 ⁻⁴ -10 ⁻⁷	0.7 – 0.8	Amiriyan (2016)
Fe ₃ Al-WC	3	-	10 ⁻⁵	0.7 – 0.8	Zhang (2004)
Fe ₃ Al-WC	12	-	10 ⁻⁷	0.7 – 0.8	Liu <i>et al.</i> (2017)
Fe ₃ Al-Al ₂ O ₃	2	-	10 ⁻² -10 ⁻³	0.5	Liu (2013)
Fe ₃ Al-BN	8	141	10 ⁻⁷	0.8	Pougoum <i>et al</i> (2018)
Fe ₃ Al-AlN-Fe ₂ B	8.9	195	10 ⁻⁷	0.8	Pougoum <i>et al.</i> (2018)
Fe ₃ Al- TiC	6	-	10 ⁻⁵	0.5	Ghazanfari (2019)
Fe ₃ Al-κ	6	152	10 ⁻⁴	0.26	Autor

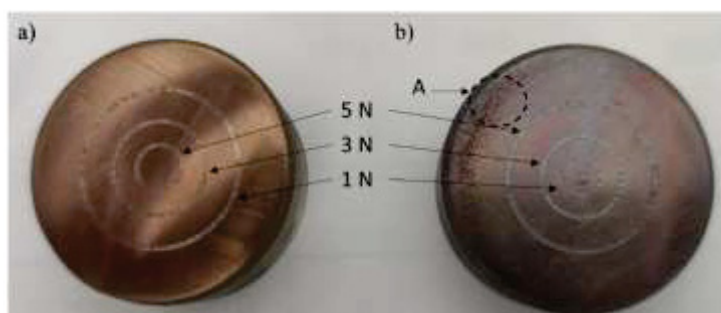
FONTE: Adaptado de Pougoum *et al.* (2018) e Autor

O revestimento Fe₃Al-κ tem microdureza entre 530 e 630 HV (aproximadamente 6 GPa), possui módulo elástico médio de 152 GPa, uma taxa de desgaste entre 10⁻⁴ e possui um coeficiente de atrito de 0,26 μ. Recobrimentos que são utilizados com a finalidade de aumentar a resistência ao desgaste apresentam elevada dureza e propriedades que conferem baixo coeficiente de atrito, além de inércia química.

A diminuição do coeficiente de atrito em relação aos outros pesquisadores pode estar relacionada ao fato de que segundo Alpas e Zhang. (1992) a camada de óxido que se forma na superfície do revestimento atua como um lubrificante sólido, ou mais provavelmente, como uma barreira adesiva que melhora a resistência ao desgaste do revestimento. A condição de diminuição do coeficiente de atrito com o aumento da carga também foi relatada por Kang *et al.* (2014) em estudo com desgaste em ligas de Fe₃Al com 60% de fase κ . Em seu estudo, à medida que o desgaste e a deformação plástica aumentaram com o aumento da carga aplicada, a interação entre as partículas de óxido duro, Fe₃Al e aço melhoraram a lubrificação da superfície desgastada, reduzindo o coeficiente de atrito. Valores de coeficiente de atrito mais baixos foram relatados por Guilemany *et al.* (2007) em revestimento de FeAl-0,05Zr com adição de Boro e Ytria (426 HV), depositado por HVOF em substrato de aço. O revestimento foi submetido a tratamento de oxidação a 900 °C antes do ensaio de desgaste para a obtenção de uma camada de óxido superficial. O ensaio foi realizado a uma velocidade de 0,11 m/s com uma carga de 5 N e o valor do coeficiente de atrito encontrado foi de 0,4 μ a uma distância de 1000 m de percurso.

Ensaio de desgaste foram conduzidos nas temperaturas de 350 °C e 500 °C para o revestimento depositado por HVOF, para verificar a influência da temperatura no coeficiente de atrito e na taxa de desgaste do revestimento. Foram realizadas 3 trilhas em cada amostra variando a carga em cada uma das trilhas. Para a temperatura de 350 °C a trilha mais externa foi realizada com carga de 1 N, a do meio com carga 3 N e a interna com carga de 5 N. Para a temperatura de 500 °C a trilha mais externa foi realizada com carga de 5 N, a do meio com carga de 3 N e a interna com carga de 1 N. As trilhas de desgaste dos corpos de prova podem ser visualizadas na FIGURA 84.

FIGURA 84 - ENSAIO DE DESGASTE EM ALTA TEMPERATURA

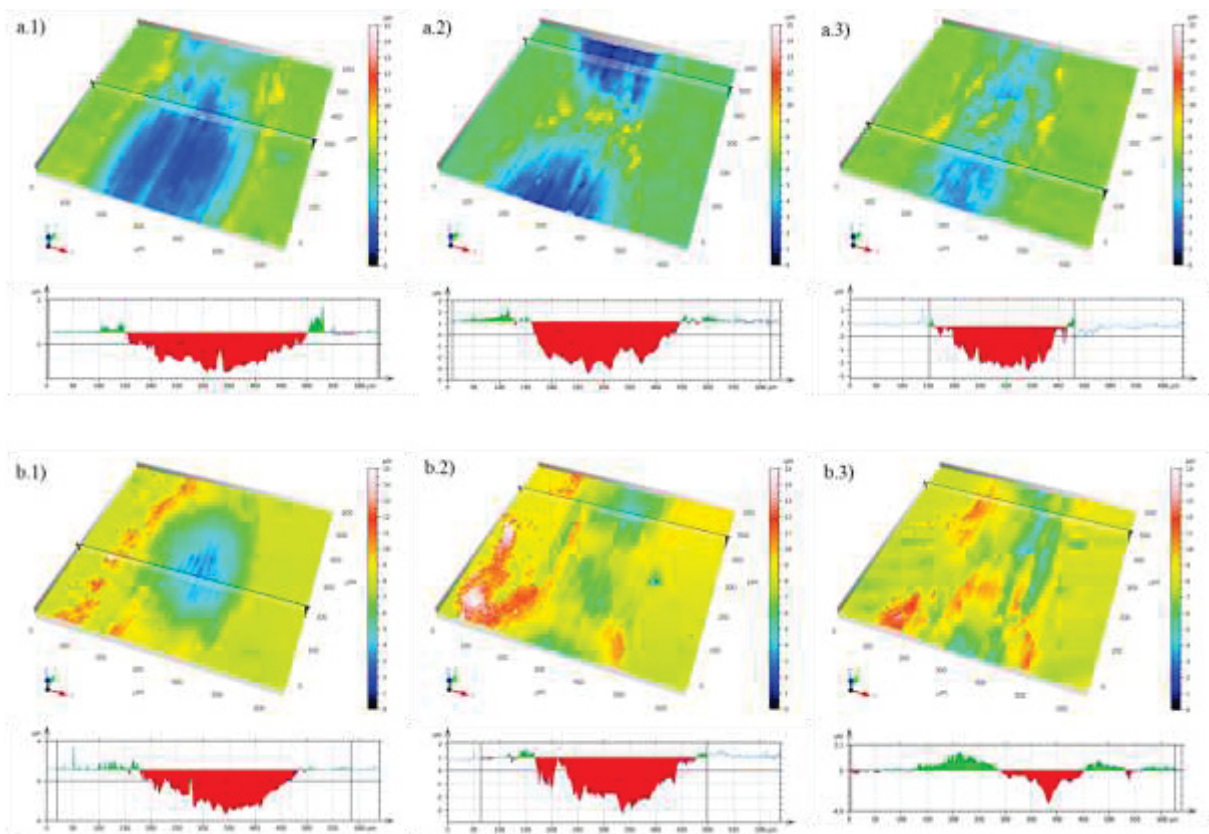


FONTE: Autor (2021)

LEGENDA: (a) ensaio realizado a 350 °C; (b) ensaio realizado a 500 °C; (A) região onde o revestimento não foi polido na preparação metalográfica

É visto na imagem da FIGURA 84 a diferença na coloração dos revestimentos após o ensaio de desgaste. O corpo de prova submetido a 350 °C apresentou uma coloração amarelo-cobre, já o corpo de prova submetido a 500 °C apresentou uma coloração mais típica de oxidação de revenido, ou tons entre roxo-azulado e vermelho, indicando que a amostra sofreu uma oxidação maior. Na imagem da FIGURA 85 é mostrado o perfil de desgaste das trilhas das amostras submetidas ao ensaio na temperatura de 350 °C e de 500 °C.

FIGURA 85 - PERFIL DE DESGASTE EM ALTA TEMPERATURA



FONTE: Autor (2021)

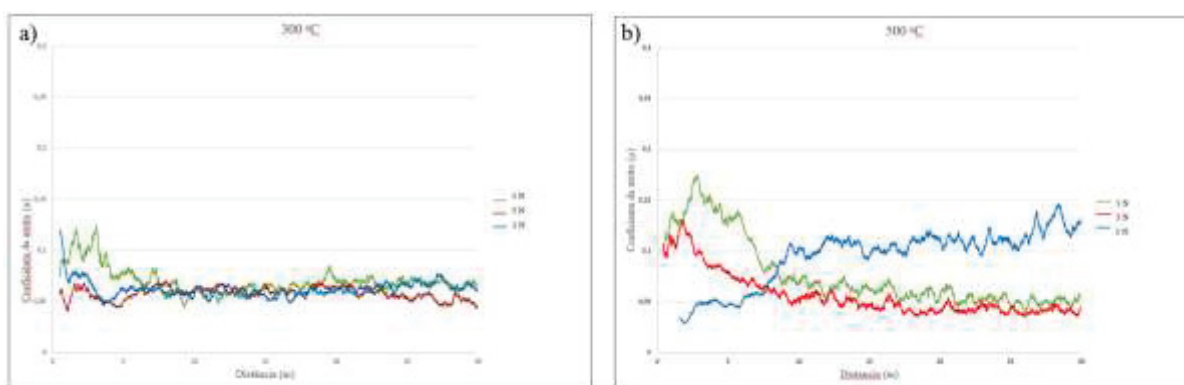
LEGENDA: (a.1) 350 °C 1 N; (a.2) 350 °C 3 N; (a.3) 350 °C 5 N; (b.1) 500 °C 1 N; (b.2) 500 °C 3 N; (b.3) 500 °C 5 N

Todos os ensaios foram realizados em baixa velocidade de deslizamento. De acordo com Oscar Junior (2011), a alteração do perfil de rugosidade nas bordas das trilhas de desgaste pode estar relacionada com o acúmulo de partículas geradas durante o desgaste, fazendo com que ocorra um aumento do coeficiente de atrito local. Hutchings (1992) descreve que a diminuição do coeficiente de atrito está associada com a formação de uma camada de óxidos

na superfície do revestimento. Se o coeficiente se mantém constante após a formação da camada de óxidos, a camada formada é estável (adesiva), se o coeficiente varia, essa camada pode estar sendo desgastada gerando partículas que agem como material erosivo.

O coeficiente de atrito dos ensaios de desgaste em alta temperatura foram obtidos e estão mostrados nos gráficos da FIGURA 86. As flutuações do coeficiente de atrito estão associadas a fatores como desgaste, quebra de óxidos, à variação da carga, velocidade e a fenômenos associados com a remoção de detritos, assim como das vibrações transmitidas das partes dos componentes móveis do equipamento (PANTALEON, 2012).

FIGURA 86 - COEFICIENTE DE ATRITO A 350° C E A 500° C



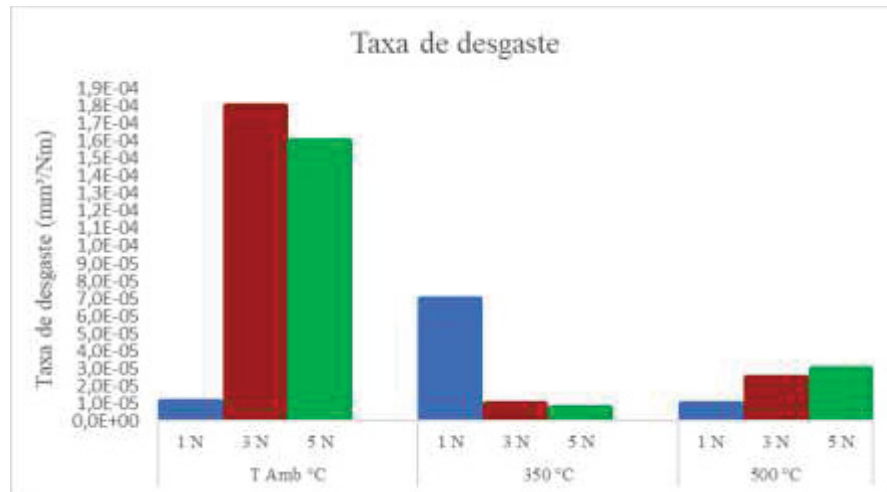
FONTE: Autor (2021)

LEGENDA: (a) coeficiente de atrito a 350 °C; (b) coeficiente de atrito a 500 °C

Pelo gráfico (a) da FIGURA 86, verifica-se que os coeficientes nas 3 cargas utilizadas para a temperatura de 350 °C tiveram variações e comportamentos semelhantes. Em relação ao coeficiente de atrito apresentado em temperatura ambiente, houve uma diminuição no valor para todas as cargas, apresentando um coeficiente médio de 0,06 μ . Nesta condição, o coeficiente se manteve estável após a primeira fase, indicando que a camada de óxidos formada é estável e adesiva. Para a temperatura de 500 °C a maior flutuação da média de valores apresentada pelas curvas indicam que nessa condição de temperatura houve uma maior incidência de partículas oxidativas que se soltaram do revestimento, ou seja, a camada de óxido formada não era estável, principalmente para a carga de 1 N, que apresenta uma tendência de aumento no coeficiente de atrito. Os coeficientes para as cargas de 3 e 5 N apresentaram valores médios de 0,04 e 0,05 μ e para a carga de 1 N o coeficiente de atrito médio foi de 0,08 μ .

A imagem da FIGURA 87 mostra o gráfico da taxa de desgaste das temperaturas ambiente, a 350 °C e a 500 °C.

FIGURA 87 – TAXA DE DESGASTE EM TEMPERATURA AMBIENTE, 350 °C E 500 °C

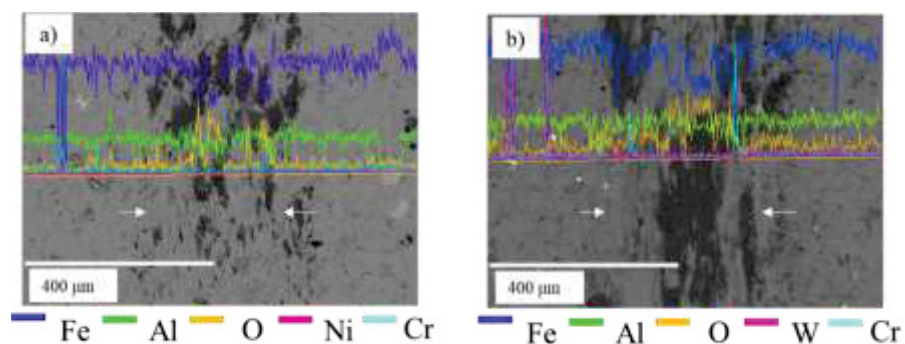


FONTE: Autor (2021)

Pelo gráfico apresentado na FIGURA 87 se verifica que a taxa de desgaste do revestimento $\text{Fe}_3\text{Al-}\kappa$ diminuiu com o aumento da temperatura. Essa diminuição da taxa de desgaste pode estar relacionada com a formação da camada de óxido com o aumento da temperatura.

Foram realizadas análises EDS nas trilhas de desgaste para verificar a ocorrência de alteração de fases ou deslocamento do revestimento através da análise dos elementos e o resultado é mostrado na FIGURA 88.

FIGURA 88 – EDS DE LINHA NAS TRILHAS DE DESGASTE



FONTE: o Autor (2021)

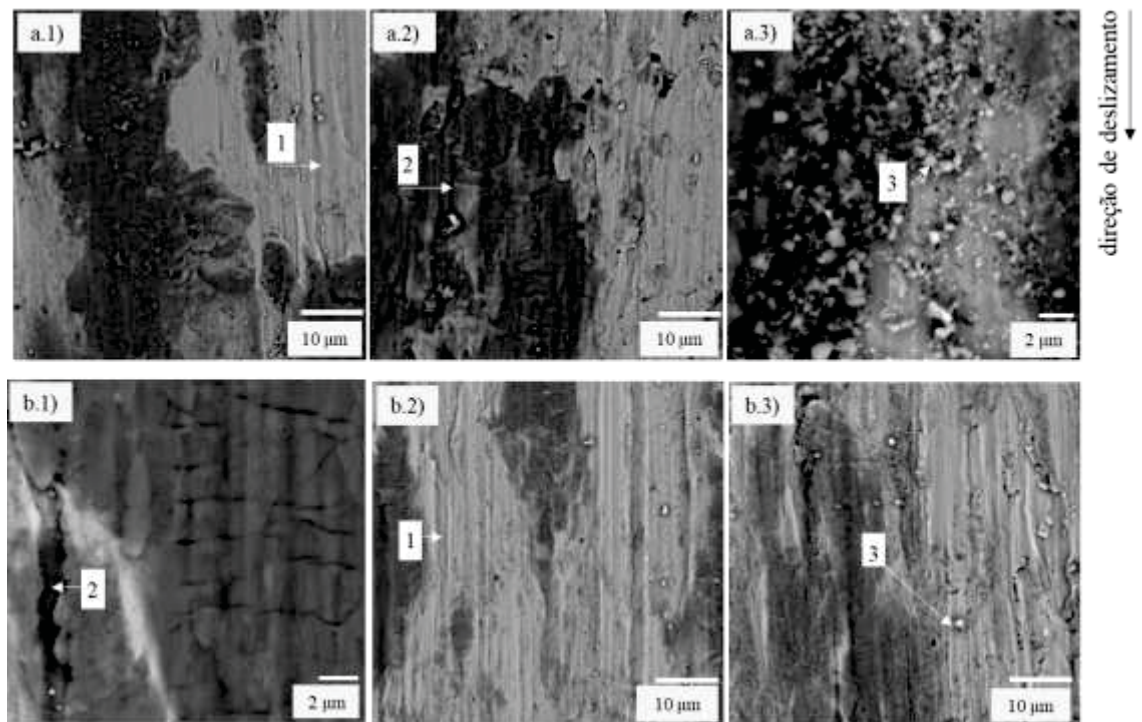
LEGENDA: (a) 1 N a 350 °C; (b) 1 N a 500 °C

Pela imagem da FIGURA 88 verifica-se a distribuição dos elementos no revestimento e na trilha de desgaste representada pela distância demarcada. Na imagem 88 (a) nas regiões mais escuras, ocorre um aumento no teor de O, indicando a presença de óxido. O mesmo ocorre na imagem 88 (b), onde nessa imagem se verifica picos de W e de Cr. O Cr é um elemento da

composição do substrato, nessas regiões pode ter ocorrido o arrancamento do revestimento. Já a presença do W pode ser devido a alguma impureza proveniente do processo de lixamento, da esfera de desgaste ou do processo de AT. A largura da trilha de desgaste é praticamente a mesma nas duas condições.

A interação de contato entre a superfície da amostra e a esfera do tribômetro pode ser avaliada para verificar os mecanismos de desgaste que ocorreram nas amostras submetidas em alta temperatura. É possível verificar nas micrografias da FIGURA 89 que a superfície desgastada apresenta delaminação, resíduos de desgaste, microfissuras e marcas de riscos. Além destes, arranhões e detritos de desgaste são visíveis dentro da trilha. Os detritos são resultado da interação da superfície áspera do revestimento com a esfera de alumina.

FIGURA 89 – MECANISMOS DE DESGASTE EM ALTA TEMPERATURA



FONTE: o Autor (2021)

LEGENDA: (a.1) 350° C carga 1N; (a.2) 350° C carga 3N; (a.3) 350° C carga 5N; (b.1) 500° C carga 1N; (b.2) 500° C carga 3N; (b.3) 500° C carga 5N.

Na imagem da FIGURA 89 (a.1) tem-se um detalhe da pista na condição de desgaste a 350° C com carga de 1 N. Nessa condição se observa desgaste do tipo erosivo, pela presença de detritos de partículas na trilha e desgaste do tipo adesivo, pelas ranhuras (1) provocadas pelo deslizamento da esfera. Na imagem (a.2) se observa a condição a 350° C com aumento da carga para 3 N, nessa condição é possível visualizar desgaste por fadiga evidenciada pela presença de

fissuras (2) perpendiculares à direção de deslizamento. Já na imagem (a.3) com carga de 5 N, o mecanismo de desgaste predominante é erosivo, com muitas partículas soltas sendo arrastadas na pista de desgaste (3).

Na imagem da FIGURA 89 (b.1) é mostrada a trilha de desgaste do ensaio submetido a temperatura de 500° C com carga de 1 N, nessa condição, apresenta o mecanismo de desgaste por fadiga com fissuras (1) perpendiculares ao movimento do pino. Na imagem 89 (b.2) é verificado em detalhe a condição de temperatura de 500° C com carga de 3 N. Nessa condição o mecanismo de desgaste é do tipo erosivo com alguns detritos de partículas que se soltaram durante o deslizamento da esfera sobre o revestimento. Na imagem 89 (b.3) é verificado a condição de temperatura de 500° C com carga de 5 N, que nesse caso, apresentou um mecanismo de desgaste do tipo adesivo, com formação de ranhuras no revestimento.

Os mecanismos de desgaste observados no revestimento nas duas temperaturas de ensaio foram do tipo desgaste por fadiga, evidenciado pelas microfissuras (1) e ranhuras paralelas na direção do deslizamento (2), que são indicativo desse tipo de mecanismo.

A presença de detritos nas pistas (3) é indicativa de que ocorreu remoção de material, ou desgaste do tipo abrasivo, sendo mais expressiva a presença de detritos na condição de temperatura de 350° C. É possível que essas asperezas na superfície sejam das partículas mais duras que interagiram com a esfera de alumina. Essas partículas agem como abrasivo. Amiriyan *et al.* (2015) encontrou mecanismo semelhante em seu revestimento de Fe₃Al/TiC.

A maior concentração do teor de O nas regiões da pista de deslizamento, confirmado pelo EDS, mostrado na FIGURA 88 é resultado da oxidação. Infelizmente não foram realizadas análises de EDS na esfera de desgaste para verificar a ocorrência do tipo adesivo, caso em que seria evidenciado pela presença de óxido de alumínio na pista de desgaste, indicando que a esfera teria sido desgastada. Pelo EDS não se confirmou a presença de óxido de alumínio, sugerindo que não ocorreu o mecanismo de desgaste na esfera.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Intermetálicos compósitos de $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$ devido a suas características e propriedades são materiais promissores para serem utilizados como revestimento de resistência ao desgaste em altas temperaturas aplicadas por aspersão térmica com grande aplicação no setor produtivo, particularmente para a indústria do petróleo que sofre com a degradação de materiais pela ação da corrosão por oxidação, sulfidização e desgaste.

Diante disso, este trabalho objetivou desenvolver um revestimento depositado por AT FSp e HVOF, do compósito intermetálico $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$ atomizado, sobre um substrato de aço AISI 304. O compósito foi depositado pelos dois métodos propostos (FSp e HVOF) e os revestimentos obtidos foram caracterizados e suas propriedades avaliadas. Os resultados obtidos nas condições experimentais estabelecidas na metodologia do presente trabalho, permitem ressaltar as seguintes considerações:

O processo de atomização a gás em acoplamento fechado (*close-coupled*) evidenciou ser eficaz na produção de pós do compósito intermetálico $\text{Fe}_3\text{Al}-\kappa$ com distribuição de tamanho e morfologia de partículas adequadas para ser aplicado por AT pelos processos de FSp e HVOF. O pó obtido na atomização, utilizando argônio como gás, não apresentou alteração de composição química que compromettesse as propriedades da matéria prima. Dentre as fases FeAl , Fe_3Al e Fe_3AlC_x presentes no *bulk* da matéria prima, o pó atomizado não apresentou a fase FeAl e nenhuma nova fase foi detectada. O pó apresentou microestrutura mais refinada do que o *bulk*, com crescimento dendrítico.

No processo de deposição por FSp o pré-aquecimento à temperatura de 250 °C não apresentou melhora nos resultados de resistência à aderência ao substrato de aço inox AISI 304. O revestimento construído com tamanho médio de partículas menores que 45 μm apresentou um revestimento com espessura de 200 μm e os revestimentos com partículas maiores que 45 μm apresentaram camadas próximas a 100 μm para mesmo número de passes.

O processo de deposição por HVOF revestiu o substrato de aço AISI 304 com camadas de espessura superior a 200 μm nas duas condições. A variação na taxa de deposição nas condições testadas (30 e 50 g/min) não interferiram significativamente na aderência, na espessura de camada e na morfologia do revestimento.

Os revestimentos depositados pelos processos FSp e HVOF não apresentaram alteração na composição química e nas fases com relação ao pó utilizado. A microestrutura dos revestimentos foram avaliadas e compreendem a formação de lamelas, com a presença de partículas fundidas e não fundidas, poros e vazios entre lamelas. Análises por meio de EDS

indicaram a presença de óxidos, que são característicos desse tipo de aplicação. Os revestimentos depositados por FSp apresentam morfologia intercalada entre lamelas alongadas e lamelas menos deformadas. Apresentaram grande quantidade de vazios entre as lamelas e não foi possível quantificar a porosidade nos revestimentos C1 e C2. A porosidade da condição C3 (com menor tamanho de partículas) é maior do que os depositados por HVOF, com mesmo tamanho de partículas, mas dentro dos padrões conhecidos para esse processo de deposição de revestimentos.

Os revestimentos apresentaram boa aderência ao substrato, apresentando falhas tipo adesiva. Os valores de aderência estão de acordo com as normas NACE N.12/AWS C2.23M, sendo que apenas o revestimento C3 não atingiu o valor mínimo de aderência (7,9 MPa) e apresentou falha do tipo coesiva. O teste de resistência ao risco (*scratch test*) mostrou que o revestimento na condição C1 apresentou falha do tipo adesiva e coesiva e que os revestimentos depositados por HVOF apresentaram falha do tipo coesiva abrasiva (por deslizamento). Entre os revestimentos obtidos por HVOF, a condição C4 apresentou maior resistência coesiva do que o revestimento C5. Os revestimentos aplicados por FSp precisam ser melhor estudados para ajustar os parâmetros que melhorem a espessura do revestimento, a coesão entre as partículas e a aderência ao substrato.

A microdureza e os módulo elástico dos revestimentos depositados pelo processo HVOF (533,9 a 635,8 HV) apresentaram valores superiores aos do revestimento por FSp (350 a 550 HV).

Os ensaios de desgaste em temperatura ambiente mostraram que o revestimento apresenta elevada dureza superficial, baixo coeficiente de atrito ($0,26 \mu$) e taxa de desgaste de E^{-4} . Para altas temperaturas, o revestimento apresentou diminuição na taxa de desgaste para E^{-5} e diminuiu o coeficiente de atrito médio ($0,05 \mu$), evidenciado a formação de uma camada de óxido que melhorou a resistência ao desgaste. Devido às suas características, o revestimento de $Fe_3Al-\kappa$ pode ser utilizado em ambientes sujeitos ao desgaste.

A baixa porosidade, baixo nível de oxidação, bom vínculo entre o revestimento e boas propriedades de desgaste, qualifica o compósito de $Fe_3Al-\kappa$ para ser utilizado em revestimentos por HVOF para aplicação em desgaste tanto em temperatura ambiente quanto em temperaturas até $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.1 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

A pandemia do COVID-19 impediu a utilização de laboratórios por grande parte do tempo de desenvolvimento experimental deste trabalho, limitando, com isso, a utilização de diferentes parâmetros de aplicação do revestimento e a obtenção de dados experimentais de caracterização e avaliação das propriedades em tempo hábil para um aprofundamento na compreensão dos mecanismos que pudessem favorecer a formação de um revestimento com melhores propriedades para o processo FSp. Diante disso, para dar seguimento na linha de pesquisa com intermetálico Fe₃Al-κ, sugerem-se:

- Avaliar revestimentos utilizando ajustes de parâmetros de deposição pelo processo FSp para melhorar as propriedades de aderência e adesão e construção de uma camada mais espessa.
- Realizar ensaio de corrosão naftênica em revestimento depositado por HVOF para comprovar a possível aplicação do material na indústria de refino de petróleo.
- Realizar ensaios de desgaste em maiores velocidades de deslizamento e em temperaturas mais elevadas, para avaliar a taxa de desgaste e coeficiente de atrito.
- Avaliar o mecanismo de desgaste em temperatura ambiente, para compreender qual é o tipo de desgaste e em que condições de carga ou velocidade de deslizamento ocorre.
- Realizar o mapeamento dos mecanismos de desgaste em alta temperatura, para avaliar em que situações o material apresenta o tipo de desgaste.

REFERÊNCIAS

ALPAS, A. T., ZHANG, J. Effect of SiC particulate reinforcement on the dry sliding wear of aluminium-silicon alloys (A356). **Wear**, v.155, p.83-104, 1992.

AMAYA, M.; ESPINOSA-MEDINA, M.A.; PORCAYO-CALDERON, J.; MARTINEZ, L.; GONZALEZ-RODRIGUEZ, J.G. High temperature corrosion performance of FeAl intermetallic alloys in molten salts. **Materials Science and Engineering** v. 349, p. 12-19, 2003.

AMERICAN E3: **Standard guide for preparation of metallographic specimens**. Estados Unidos: ASTM, 2012.

_____. **ANSI/AWS C2 18**: Guide for the Protection of Steel with Thermal Sprayed Coatings of Aluminum and Zinc and their Alloys and Composites.

_____. **C1624-05**: Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing, ASTM International, West Conshohocken (PA, 2015).

_____. **E2109**: Standard Test Methods for Determining Area Percentage Porosity in Thermal Sprayed Coatings. Estados Unidos: ASTM, 2014.

_____. **C1624-05**: Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing, ASTM International, West Conshohocken (PA, 2015).

_____. **C633-13**: Standard Test Method for Adhesion and Cohesion of Thermal Sprayed Coatings, 2013.

_____. **ASTM E0384**. Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials. ASTM, 2017.

_____. **ASTM E1920**. Standard Guide for Metallographic Preparation of Thermal Sprayed Coatings. ASTM.

_____. **ASTM G99**. Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus.

_____. **ASTM G133**. Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear.

_____. **ASTM G40-15**, Standard Terminology Relating To Wear And Erosion.

_____. **G1**: Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluation Corrosion Test Specimens. Estados Unidos: ASTM, 1999.

_____. **Handbook Metals**, v. 63, 10 th Edition, 1992.

_____. **Handbook Corrosion**, v. 13, 2005.

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

AMIN, S.; PANCHAL, H.; PROFESSOR, A. A Review on Thermal Spray Coating Processes. **International Journal of Current Trends in Engineering & Research Scientific Journal Impact Factor**, v. 2, n. 4, p. 556-563, 2016.

AMIRIYAN, M.; ALAMDARI, H.D.; BLAIS, C.; SAVOIE, S.; SCHULZ, R.; GARIÉPY, M. Dry sliding wear behavior of Fe₃Al and Fe₃Al/TiC coatings prepared by HVOF. **Wear**, v.342-343, p.154-162, 2015.

ANTONPAAR REFERENCE GUIDE. Disponível em: www.antonpaar.com.br TRB3. Acesso em: 15 jul.

ARAÚJO, J. C. S. **produção e caracterização de revestimento cerâmico Al₂O₃ – ZrO₂ – Y₂O₃ Inerte ao petróleo cru por processo de Aspersão térmica para indústria petrolífera**. Universidade Federal de Pernambuco - Programa de Pós-Graduação Em Engenharia Mecânica, 2015.

ARCHANA M. S, GUNDAKARAM RAVI C., RAO Y.S., SRIKANTH V.V.S.S., JOSH S.V. JOARDARA J. Rapid consolidation of FeAl–Fe₃AlC_x ultrafine composites by mechanically activated field-assisted technique. ASM International. **Metals Handbook**, v. 63, 1992.

ARCHANA M. S.; GUNDAKARAM, R.C.; RAO, Y. S; RIKANTH, V.V.S.S.; JOSHI, S.V.; JOARDAR, J. **Mater. Sci. Eng. A**, v. 611, p. 298–305, 2014.

ARCHARD; HIRST (1956) J. F. **The wear of metals under unlubricated conditions**. Research Laboratory, Associated Electrical Industries Limited, Aldermaston, Berks Disponível em: <https://doi.org/10.1098/rspa.1956.0144>. Acesso em: 25 mai. 2021.

ARRABAL, R.; PARDO, A.; MERINO, M. C.; MOHEDANO, M.; CASAJÚS, P.; MERINO, S. Al/SiC thermal spray coatings for corrosion protection of Mg–Al alloys in humid and saline environments. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 16-17, p. 2767-2774, 2010.

ASSOCIACAO BRASILEIRA DE NORMAS TECNICAS (ABNT). **NBR 4287**: Especificações geométricas do produto (GPS) - Rugosidade: Método do perfil - Termos, definições e parâmetros da rugosidade. Rio de Janeiro, 2002.

_____. **NBR ISO 6892**. Materiais metálicos - Ensaio de tração à temperatura ambiente. Rio de Janeiro, 2013.

AWS. American Welding Society. **Thermal Spray: practice, theory, and application**. Estados Unidos, Florida, 1985.

BALIGIDAD, R. G.; PRAKASH, U.; RADHAKRISHNA, A. Processing of High Carbon Fe₃Al based intermetallic alloy. **Intermetallics** 6. Elsevier Science Lim. Great Britain. p. 765-769, 1998.

BALIGIDAD, R. G.; PRAKASH, U.; KRISHNA, A. R. Thermal stability and elevated temperature mechanical properties of electroslag remelted Fe- 16 wt.%Al-(0.140.5) wt.% C intermetallic alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 230, p. 188-193, 1997.

BARELLI, L.; BIDINI, G.; CINTI, G.; et al. **Energies**, v. 6, n. 1, p. 1-8, 2018.

BERNSTEIN, H. L. **High temperature coatings for industrial gas turbine users**. San Antonio, Texas, USA, 1998. Disponível em: <http://turbolab.tamu.edu/proc/turboproc/T28/Vol28018.pdf>. Acesso em: 25 ago. de 2018.

BOETTINGER, W. J.; BENDERSKY, L.; EARLY, J. G. ANALYSIS OF THE MICROSTRUCTURE OF RAPIDLY SOLIDIFIED Al-8 Wt Pct Fe POWDER. **Metallurgical transactions. A, Physical metallurgy and materials science**, v. 17, n. 5, p. 781-790, 1986.

BONETTI, I. **Desenvolvimento e caracterização de revestimento a base de FeNbC depositado por aspersão térmica chama a pó sobre o aço aisi 1020**. 166f. Tese (Doutorado) - Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2019.

BORGES, D. F. L.; ESPINOSA, D. C. R.; C. G. SCHÖN, C. G. Making iron aluminides out of scrap. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 3, p. 101-106, 2014.

CANARIM, R. C.; BIANCHI, E.C. **Revestimentos de Fe-Al depositados por aspersão térmica, através da reação in-situ de pós elementares de Fe e Al**. VI Seminário da Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2006.

CAPRA, A.R.; PAREDES, R. S. C. Formação de intermetálicos Fe/Al através de aspersão térmica e posterior refusão e sua resistência à corrosão marinha. In: 17º CBECIMat - **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu, PR, 2006.

CARDOSO, K. R.; ESCORIAL, A. G.; LIEBLICH, M.; BOTTA F., W. J. Amorphous and nanostructured Al-Fe-Nd powders obtained by gas atomization. **Materials Science and Engineering A**, v. 315, n. 1-2, p. 89-97, 2001.

CHEN, X.; SHAW, C.; GELMAN, L.; GRATTAN, K. T. V. Advances in test and measurement of the interface adhesion and bond strengths in coating-substrate systems, emphasising blister and bulk techniques. Measurement. **Journal of the International Measurement Confederation**, v. 139, p. 387-402, 2019.

CIFTCI, N.; ELLENDT, N.; COULTHARD, G.; SOARES BARRETO, E.; MÄDLER, L.; UHLENWINKEL, V. Novel Cooling Rate Correlations in Molten Metal Gas Atomization. **Metallurgical and Materials. Transactions B**, v.50, p. 666-677, 2019.

CINCA, N.; LIMA, C. R. C.; GUILMANY, J. M. An overview of intermetallics research and application: Status of thermal spray coatings. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 2, n. 1, p. 75-86, 2013.

CINCA, N.; LISTA, A.; GÄRTNER, F.; GUILMANY, J.M.; KLASSEN, T. Influence of spraying parameters on cold gas spraying of iron aluminide intermetallics. **Surface and Coatings Technology**. v, 268, p.99-107, 2015.

CINCA, C. S. N.; CANO, S. D. I. G. The Effect of Hot Treatment on Composition and Microstructure of HVOF Iron Aluminide Coatings in Na₂SO₄ Molten Salts. **Journal of Thermal Spray Technology**, 2019.

CONNÉTABLE, D.; MAUGIS, P. First principle calculations of the k-Fe₃AlC perovskite and iron ealuminium intermetallics. **Intermetallics**, v. 16, p. 345-352, 2008.

COZZA, R. C.; RODRIGUES, L.C.R.; SCHÖN, G. Analysis of the micro-abrasive wear behavior of an iron aluminide alloy under ambient and high-temperature conditions **Wear**, v.330-331, p.2 50-260, 2015.

CUENCA-ALVAREZ, R.; MONTERRUBIO-BADILLO, C. JUAREZ-LOPES, F.; AGEORGES, H.; FAUCHAIS, P. T. The influence of Dry Particle Coating Parameters on Thermal Coating Properties. **Advanced Plasma Spray Applications**. Edited by DrjamidJazi. 2012.

DA SILVA V. C. **Análise do revestimento em aço inoxidável duplex depositado via aspersão térmica chama arame com e sem substrato pré-aquecido**. 151 f. Tese (Doutorado) - Área de Concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia – PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

DEEPANKAR, P.; LAILESH, K.; SYED, N. A. Development of Al-Fe₃Al Nanocomposite by Powder Metallurgy Route. 4th International Conference on Materials Processing and Characterization. **Materials Today: Proceedings**, v.2, p. 3565-3574, 2015.

DEEVI, S.C., Advanced Intermetallic Iron Aluminide Coatings for High Temperature Applications. **Progress in Materials Science** (2020), Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100769>. Acesso em: 20 jun. 2021.

DEEVI, S.C.; GEDEVANISHVILI, S.; PAL DEY, S. **US Patent 6489043**, 2002.

DEEVI, S.C.; SIKKA, V. K. Nickel and Iron Aluminedes: an overview on properties, processing, and applications. **Intermetallics** 4, 357-375. Elsevier Science Lim. Great Britain, 1996.

DIETRICH, M.; WUNDERER, A.; HUISSEL, A.; ZAEH, M.F. New Approach For A Flexible Powder Production For Additive Manufacturing. **Procedia Manufacturing**, v.6, p.88-95, 2016.

DIN 50320. **Wear Terms Systematic Analysis Of Wear Processes Classification Of Wear Phenomena Deutsches Institut fur Normung E.V.** (DIN), 1979.

DING, X.; CHENG, X.D.; YU, X.; LI, C.; YUAN, C.Q.; DING, Z.X. Structure and cavitation erosion behavior of HVOF sprayed multi-dimensional WC–10Co4Cr coating. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 28, p. 487-494, 2018.

DOBES, F.; PESICKA, J.; KRATOCHVIL, P. Creep of Fe₃Al-based alloys with vanadium and carbono additions. **Intermetallics**, v.74, p. 60-64, 2016.

DONGLIANG LIN (1997) LIN, D. L. T. L.; LI, D.; LIU, Y. Superplasticity in large-grained FeAl-based intermetallic alloys. **Intermetallics**, v. 9795, n. 97, p. 243–256, 1997.

DORIS, F. L.B. **Processamento e caracterização de aluminetos de ferro obtidos a partir de matéria-prima reciclada** **Processamento e caracterização de aluminetos de ferro obtidos a partir de matéria-prima reciclada**, Mestrado (Dissertação) – Engenharia metalúrgica. Universidade de São Paulo (USP), 2010.

DUNKLEY, J. J. **Atomization, Powder Metal Technologies and Applications**. ASM Handbook, ASM International, Materials Park, OH, USA, p 35-52,2013.

EL-ESKANDARANY, M. S. **Mechanical alloying energy storage, protective coatings, and medical applications**, 2020.

ELSHALAKANY, A. B.; OSMAN, T. A.; HOZIEFA, W.; ESCUDER, A. V.; AMIGÓ, V. Comparative study between high-velocity oxygen fuel and flame spraying using MCrAlY coats on a 304 stainless steel substrate. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 8, n. 5, p. 4253-4263, 2019.

ERICKSON, L. C. WESTERGÅRD R., WIKLUND U., AXÉN N., HAWTHORNE H. M., HOGMARK S., Cohesion in plasma-sprayed coatings – a comparison between evaluation methods, **Wear**, v, 214, 30-37, 1998.

FAUCHAIS, P.; MONTAVON, G.; BERTRAND, G. From Powders to Thermally Sprayed Coatings. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 19, p. 56-80, 2010

FAUCHAIS, P. L.; HEBERLEIN, J. V. R.; BOULOS, M. I. **Thermal Spray Fundamentals**. From Powders to Part Springer, 2014.

FEIJÓ, D.; BORGES, L.; CROCCE, D.; ESPINOSA, R.; GERALDO, C. Making iron aluminides out of scrap **Jounal Mater. Res. Technol.**, v. 3, p. 101-106, 2014.

FIAMONCINI, F. **Síntese de intermetálico Ni₃Al e Fe₃Al por moagem de alta energia**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, p 14, Florianópolis, 2008.

FLAME SPRAY TECHNOLOGIES (2021) Disponível em: lame powder spray systems (fst.nl). Acesso em mai. 2021.

FREITAS, B. C. **Estudo das propriedades microestruturais de ligas Ni-Cr e Co-Cr obtidas pelo processo de metalização a arco elétrico**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais. Centro Federal de Educação Tecnológica – CEFET. Rio de Janeiro, 2015.

FUKUMOTO; REDJDAL, O.; ZAID, B.; TABTI, M. S.; HENDA, K.; LACAZE, P. C. Journal of Materials Processing Technology Characterization of thermal flame sprayed coatings prepared from FeCr mechanically milled powder. **Journal of Materials Processing Tech.**, v. 213, n. 5, p. 779-790, 2013.

GHAZANFARI, H.; BLAIS, C.; ALAMDARI, H.; GARIÉPY, M.; SAVOIE, S.; SCHULZ, R. Characterization of dry-sliding wear of HVOF coatings made of Fe₃Al powders reinforced with sub-micrometer TiC particles produced by combustion synthesis. **Surface and Coatings Technology**, v. 360, p. 29-38, 2019.

GIUNCHI, G.; RIPAMONTI, G.; CAVALLIN, T.; BASSANI, E. **Cryogenics**, v. 46, p. 237–242, 2006.

GOBBO, L. D. **Aplicação da difração de raios X e método de Rietveld no estudo do cimento Portland.**, p. 17–29, 2009.

GOUTIER, S.; VARDELLE, M.; FAUCHAIS, P. Understanding of spray coating adhesion through the formation of a single lamella. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 21, n. 3-p. 522–530, 2012.

GOWARD, G.W. Progress in coatings for gas turbine airfoils. **Surface Coatings Technology**, v.739, p.108-109, 1998.

GROSDIDIER, H.; GANG, J. I BOZZOLO, N HARDNESS, thermal stability and yttrium distribution in nanostructured deposits obtained by thermal spraying from milled—Y₂O₃ reinforced—or atomized FeAl powders. **Intermetallics** 14 (7), 715-721, 2006.

GROSDIDIER, T.; TIDU, A; IAO, H. Nanocrystalline Fe-40Al coating processed by thermal spraying of milled powder. Pergamon. **Scripta Mater**, Elsevier, 2001.

GUILEMANY, J. M.; CINCA, N.; DOSTA, S.; LIMA, C. R. C. High temperature oxidation of Fe₄₀Al coating obtained by HVOF Thermal Spray. **Intermetallics**, 2007.

GUILEMANY, J. M.; DOSTA, S.; MIGUEL, J.R. The enhancement of the properties of WC-Co HVOF coatings through the use of nanostructured and microstructured feedstock powders. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 1180-1190, 2006.

HALFA, H. Oxidation Behavior of Fe₃Al-5Cr- (0, 0.5, 1.5) Ti Alloys at Temperature Ranges from 800 °C to 1200 °C, **Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering**, v. 9, p. 775-786, 2010.

HAN, K.; OHNUMA, I.; KAINUMA, R. Experimental determination of phase equilibria of Al-rich portion in the Al-Fe binary system. **Journal of Alloys and Compounds**, v.668, p. 97-106, 2016.

HAN, M.S.; WOO, Y.B.; KO, S.C.; JEONG, Y.J.; JANG, S.K.; KIM, S.J. Effects of thickness of Al thermal spray coating for STS 304. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 19, n. 4, p. 925-929, 2009.

HUCK-JONES, D.; LANGLEY, C. Beyond particle size: Exploring the influence of particle shape on metal powder performance. **Metal Am**, v. 3, n. 4, p. 99-103, 2017.

HUTCHINGS, I. M. Tribology. Friction and Wear of Engineering Materials. **Butterworth Heinemann**, p. 1; 65-67; 133-134, 1992.

HUTCHINGS, I. M. **Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials**. Edward Arnold, Hutchings, P Shipway – 2017. books.google.com.

ISONISHI, K. Formation of Fe₃AlC Base Alloy by Mechanical Alloying and Vacuum Hot Pressing, **Materials Science Forum**, v. 534-536, p. 189-192, 2007.

ITOI, T.; MINETA, S.; KIMURA, H.; YOSHIMI, K.; HIROHASHI, M. Fabrication and wear properties of Fe₃Al-based composites. **Intermetallics**, v.18, p. 2169-2177, 2010.

JL, G.; GROSDIDIER, T.; LIAO, H. L.; MORNIROLI, J. P.; CODDET, C. Spray forming thick nanostructured and microstructured FeAl deposits. **Intermetallics**, v. 13, n. 6, p. 596–607, 2005.

JUDKINS, R.; RAO, U. S. Fossil energy applications of intermetallic alloys. **Intermetallics**, v 8, Issues 9–11, p. 1347-1354, September 2000.

JUN YANG, PEIQING LA, WEIMIN LIU, YUAN HAO, Microstructure and properties of Fe₃Al–Fe₃AlC_{0.5} composites prepared by self-propagating high temperature synthesis casting. **Materials Science and Engineering: A**, v. 382, September, p. 8-14, 2004.

KAI, W.; CHU, J.P.; HUANG, R.T.; LEE, P.Y. High temperature corrosion behavior of iron aluminides containing ternary additions in H₂/H₂S/H₂O mixed gases. **Materials Science and Engineering**, 239-240, p. 859-870, 1997.

KANG, H. Z.; LEE, S. HU; C-T. The role of pre-formed Fe₂Al₅ in P/M processing of Fe₃Al. **Materials Science and Engineering A**, v. 398, p. 360-366, 2005.

KANG, Y.; HAO, J.; QIAO, Z.; et al. Tribological behavior of Fe₃Al-60 wt.% Fe₃AlC_{0.5} composite under air and vacuum conditions. v. 105, p. 999-1003, 2014.

KELLOU, A.; GROSDIDIER, T., RAULOT, J. M.; AOURAG, H. Atomistic study of magnetism effect on structural stability in Fe₃Al and Fe₃AlX (X = H, B, C, N, O) alloys. **Physica Status Solid**, v.4, p. 750-755, 2008.

KOCH, C. C. Fundamentals of Microfabrication. **Rev. Adv. Mater. Sci.** 5 (2003), p. 91(11) Madou M., CRC PRESS (1996).

KOGA, G.Y.; WOLFA, W.; SCHULZ, R.; SAVOIE, S.; BOLFARINI, C.; KIMINAMI, C.S.; BOTTA, W.J. Corrosion and wear properties of FeCrMnCoSi HVOF coatings. **Surface and Coatings Technology**, v.357, p. 993-1003, 2019.

KREIN, R.; SCHNEIDER, A.; SAUTHOFF, G.; FROMMEYER, G. Microstructure and mechanical properties of Fe₃Al-based alloys with strengthening boride precipitates. **Intermetallics**, v.15, p. 1172–1182, 2007.

KREPSKI R. P. “**Thermal Spray: Coating Applications in the Chemical Process Industries**”. Materials Technology Institute of Chemical Process Industries, Inc, by NACE 2, 8p. 1993.

KUPLA, M. High temperature strengthening of the FeAl intermetallic phase-based alloy. **Intermetallics** v.14, p. 149-155, 2006.

LANG, F.; YU, Z.; GEDEVANISHVILI, S.; DEEVI, S. C.; HAYASHI, S.; NARITA, T. Sulfidation behavior of Fe-40Al sheet in H₂-H₂S mixtures at high temperatures. **Intermetallics**, v. 12, n. 5, p. 469-475, 2004.

LA BARBERA-SOSA, J. G.; SANTANA, Y. Y.; STAIA, M. H.; et al. Microstructural and mechanical characterization of Ni-base thermal spray coatings deposited by HVOF. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 18, p. 4552-4559, 2008.

ŁATKA, L.; PAWŁOWSKI, L.; WINNICKI, M.; SOKOŁOWSKI, P. **Applied sciences Review of Functionally Graded Thermal Sprayed Coatings**, 2020.

LAVERNIA, E. J.; BARAM, J. On quenching rates, secondary dendrite arm spacings and particle sizes in gas atomization. **Journal of Materials Science Letters**, v. 8, n. 5, p. 612-614, 1989.

LAVIGNE, S.; POUGOUM, F.; SAVOIE, S.; MARTINU, L.; KLEMBERG-SAPIEHA, J.; SCHULZ, R. Cavitation erosion behavior of HVOF CaviTec coatings. **Wear**, v.386-387, p. 90-98, 2017.

LEE, W. H.; LIN, R.Y. Oxidation, sulfidation and hot corrosion of intermetallic compound Fe₃Al at 605 °C and 800 °C. **Materials Chemistry and Physics**, 58 p. 231-242, 1999.

LEVY, A.V.; WANG, B. Q. Erosion of hard material coating systems. **Wear**, v. 121, p. 325-346, 1988.

LI Z, GAO, W. High Temperature Corrosion of Intermetallics in: Intermetallics Research Progress Yakov N. BERDOVSKY EDITOR. **Nova Science Publishers, Inc.** New York, p. 164, 2008.

LI, X.; ZHU, Q.; SHU, S.; FAN, J.; ZHANG, S. Fine spherical powder production during gas atomization of pressurized melts through melt nozzles with a small inner diameter. **Powder Technology**, v. 356, p. 759-768, 2019.

LI, P. UNDERSTANDING COATING FAILURES USING SCRATCH TESTING, PhD INTRO, p. 1-10, 2013.

LILLO T. M., High temperature corrosion behavior of HVOF, Fe₃Al coatings, in: **Proceedings of 26th Annual Conference of Fossil Energy Materials**, Pittsburg, USA, 2012.

LIMA, C. C.; TREVISAN, R. **Aspersão Térmica: Fundamentos e Aplicação**. São Paulo: Artliber, 2007.

LIMA, R. S.; MARPLE, B. R. Thermal Spray Coatings Engineered from Nanostructured Ceramic Agglomerated Powders for Structural, Thermal Barrier and Biomedical Applications: A Review. **Journal of Thermal Spray Technology**. ASM International, v. 16, n. 1, p. 40-63, 2007.

GUILEMANY, J. M.; CINCA, N.; DOSTA, S.; LIMA, C. R. C. High temperature oxidation of Fe₄₀Al coating obtained by HVOF Thermal Spray. *Intermetallics*, 2007.

LIN, D.; LI, D.; LIU, Y. Superplasticity in large-grained FeAl-based intermetallic alloy. *Intermetallics*, v.6, 243-256, 1997.

LIU, C. T.; STIEGLER, J. O.; FROES, F. H. Ordered Intermetallics. *ASM Handbook*, 1997.

LIU, Y.; CHENG, J.; YIN, B.; et al. Study of the tribological behaviors and wear mechanisms of WC-Co and WC-Fe₃Al hard materials under dry sliding condition. *Tribology International*, v. 109, n. September 2016, p. 19–25, 2017.

LIU, Y.; CHONG, X; JIANG, Y.; ZHOU, R.; FENG, J. Mechanical properties and electronic structures of Fe-Al intermetallic. *Physica B*, v.506. p.1-11, 2017.

LOPEZ, E.; BELTZUNG, F.; ZAMBELLI, G. Measurement of cohesion and adhesion strengths in alumina coatings produced by plasma spraying. *Journal of Materials Science Letters*, v. 8, n. 3, p. 346–348, 1989.

LOU, M.; ALPAS, A. T. Characterization of lubricated friction behavior of thermal spray steel coatings in comparison with grey cast iron. *Lubricants*, v. 8, n. 1, 2020.

LUER, K. R., DUPONT, J. N.; MARDER, A. R. High-Temperature Sulfidation of Fe₃Al Thermal Spray Coatings at 600 °C. *CORROSION*, 56(2), p. 189-198, 2000.

MAHDI AMIRIYAN, T. Development of ceramic reinforced iron aluminide based composite coatings for wear resistant applications. (2019). Disponível em: <https://corpus.ulaval.ca/jspui/handle/20.500.11794/35012>. Acesso em: 5 jun. 2021.

MALVERN. A basic guide to particle characterization. **Malvern whitepaper**, p. 1-24, 2015. Disponível em: https://www.cif.iastate.edu/sites/default/files/uploads/Other_Inst/Particle Size/Particle Characterization Guide.pdf. Acesso em: 5 jun. 2021.

MARANHO, O. **Aspersão térmica de ferro fundido branco multicomponente**. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

MARDALI M., SALIMIJAZI H.R., KARIMZADEH F., LUTHRINGER B., BLAWERT C., S. LABBAF. Comparative study on microstructure and corrosion behavior of nanostructured hydroxyapatite coatings deposited by high velocity oxygen fuel and flame spraying on AZ61 magnesium-based substrates. *Applied Surface Science*, v. 465, p. 614-624, 2019.

MARTIN, C. L.; BOUVARD, D. Isostatic compaction of bimodal powder mixtures and composites. *International Journal of Mechanical Sciences*, v. 46, n. 1, p. 907-927, 2004.

MARTINEZ, L.; GONZALEZ-RODRIGUEZ, J.G. High temperature corrosion performance of FeAl intermetallic alloys in molten salts. *Materials Science and Engineering* v. 349, p. 12-19, 2003.

MATES, S. P.; SETTLES, G. S. **A study of liquid metal atomization using close-coupled**

nozzles , Part 2 : Atomization behavior, n. January 2005, 2017.

McKMEY, C.G. *et al.* A review of recent developments in Fe₃Al-based alloys. **J. Mater. Res.**, v. 6. n. 8. p.7 8, 1991.

McKAMEY, C. T.; LIU, C. T.; LEE, E. G. Environmental effects on room-temperature ductility and fracture of Fe₃Al. *Scripta Metall. Mater.* 24, 385-390, 1990.

MEHTA, J.; MITTAL, V. K.; GUPTA, P. Role of Thermal Spray Coatings on Wear , Erosion and Corrosion Behavior : A Review. , **Journal of Applied Science and Engineering**, v. 20, n. 4, p. 445-452, 2017.

MELLALI, M., GRIMAUD, A., LEGER, A. C., FAUCHAIS, P., LU, J. Alumina grit blasting parameters for surface preparation in the plasma spraying operation. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 6, n. 2, p. 217-227, 1997.

METALLISATION, www.metallisation.com metallisation ltd, pear tree lane, dudley, dy2 0xh-2021).

MILENKOVIC; PALM. **Intermetallics**, v. 16, p. 1212–1218, 2008.

MILITAR STANDARD, **2138a: metal sprayed coatings for corrosion protection aboard naval ship**. Washington, DC, USA, 1992, 33p.

MULLIS, A. **The Physical Mechanism for Melt Pulsation During Close-Coupled Atomization**, 2019.

MULLIS, A.M.; MCCARTHY, I.N.; COCHRANE, R. F. High speed imaging of the flow during close-coupled gas atomization: Effect of melt delivery nozzle geometry. **Journal of Materials Processing Technology**, v.211, p. 1471-1477, 2011.

MUTTER, M.; MAUER, G.; MÜCKE, R.; GUILLON, O.; VASSEN, R. Surface & Coatings Technology Correlation of splat morphologies with porosity and residual stress in plasma-sprayed YSZ coatings. **SCT**, 2016.

MYALSKA, H.; LUSVARGHI, L.; BOLELLI, G.; SASSATELLI, P.; MOSKAL, G. Tribological behavior of WC-Co HVOF-sprayed composite coatings modified by nano-sized TiC addition. **Surface and Coatings Technology**, v. 371, n. August 2018, p. 401-416, 2019. Elsevier.

NACE N.12/AWS C2.23M - **Specification for the Application of Thermal Spray Coatings (Metallizing) of Aluminum, Zinc**.

NAZIR, M. H.; KHAN, Z. A.; STOKES, K. Optimisation of interface roughness and coating thickness to maximise coating-substrate adhesion - A failure prediction and reliability assessment modelling. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 29, n. 14, p. 1415–1445, 2015.

NEIKOV, O. D. **Atomization and Granulation**. 2nd ed. Elsevier, 2019.

NOHAVA, J.; BONFERRONI, B.; BOLELLI, G.; LUSVARGHI, L. Interesting aspects of indentation and scratch methods for characterization of thermally-sprayed coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 4, p. 1127–1131, 2010.

NOHAVA, J.; MUŠÁLEK, R.; MATĚJÍČEK, J.; VILÉMOVÁ, M. A contribution to understanding the results of instrumented indentation on thermal spray coatings - Case study on Al₂O₃ and stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 240, p. 243–249, 2014.

NOURI, A. **Powder morphology in thermal spraying**, n. May, p. 1-19, 2019.

OERLIKON METCO. **Tungsten Carbide – 12 % Cobalt Fused (Cast) and Crushed Powders for Thermal Spray**. Switzerland. 2016. Disponível em: https://www.oerlikon.com/ecomaXL/files/metco/oerlikon_DSMTS-0114.4_88W2CWC12Co_FusedCrushed.pdf. Acesso em: 06 ago. 2018.

OHTANI, H.; YAMANO, M.; HASEBE, M. Thermodynamic Analysis of the Fe–Al–C Ternary System by Incorporating ab initio Energetic Calculations into the CALPHAD Approach **ISIJ International**, v. 44, n. 10, p. 1738–1747, 2004.

OKSA, M.; TURUNEN, E.; SUHONEN, T.; VARIS, T.; HANNULA, S. P. Optimization and characterization of high velocity oxy-fuel sprayed coatings: Techniques, materials, and applications. **Coatings**, v. 1, n. 1, p. 17–52, 2011.

OLIVER, G. M.; PHARR, W. C. Measurement of Thin Film Mechanical Properties Using Nanoindentation. **MRS Bulletin**, v. 17, n. (7), p. 28–33, 1992.

OSCAR JUNIOR, R. **Viabilidade dos revestimentos anticorrosivos com Nb₂O₅/ Cu, Nb₂O₅/ Ni e Nb₂O₅/ Al aplicados por aspersão térmica para estruturas enterradas de Linhas de Transmissão**. Tese (Doutorado) - Área de Concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 2011.

PALM, M. Concepts derived from Phase Diagram studies for the strengthening of Fe-Al based alloys. **Intermetallics**. v. 13, 2005.

PANTALEON, TANAKA & BERNARDES. Análise das variações do coeficiente de atrito e as correlações com os mecanismos de desgaste, **Holos**, v.1, p. 62, 2012.

PAREDES, R. S. C.; CAPRA, A.; DA SILVA, P. S. C. P.; “**Revestimentos protetores contra corrosão a corrosão pelo Ácido Nafthênico**”. Relatório Técnico Projeto Repronaf. 275p. 2003.

PAREDES, R. S. C. **Aspersão térmica**: Aspersão térmica por arco elétrico. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2012.

PAREDES, R. S. C. **Aspersão Térmica**. Texto Guia da Disciplina de Aspersão Térmica na Pós-graduação em Engenharia Mecânica da UFPR (disponível na Biblioteca da UFPR-Centro Politécnico). Universidade Federal do Paraná, 2009.

PAREDES, R.S.C. **Estudo de revestimentos de alumínio depositados por três processos de aspersão térmica para a proteção do aço contra a corrosão marinha**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

PAREDES, R.S.C.; CAPRA, A.R. Formação de intermetálicos Fe/Al através de aspersão térmica e posterior refusão e sua resistência à corrosão marinha. In: **17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu, PR, 2006.

PARKER, S.F.H.; GRUNDY, P.J.; JONES, A. *IEEE Trans. Magn.* 20, 1630, 1984.

PARTICLE INSIGHT ANALYSIS REPORT (2021). **Manual**.

PASANDIDEH-FARD, M.; PERSHIN, V.; CHANDRA, S.; MOSTAGHIMI, J. Splat shapes in a thermal spray coating process: Simulations and experiments. *Journal of Thermal Spray Technology*, v. 11, n. 2, p. 206–217, 2002.

PAWLOWSKI, L. **The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings**. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England (1995) e J.R. Davis. *Handbook of thermal spray technology*. ASM International, Materials Park, Ohio, 2004.

PAWLOWSKI, L. Finely grained nanometric and submicrometric coatings by thermal spraying: A review. *Surface and Coatings Technology*, v. 202, p. 4318-4328, 2008.

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

PETRÓLEO BRASILEIRO S.A., "Seleção e aplicação (por aspersão térmica) do alumínio, zinco e suas ligas como revestimento anticorrosivo. **Norma N-2568**". 1996.

PETROBRAS NORMA N-2598/Mai 2011: Revestimentos Metálicos por Aspersão Térmica. CONTEC - Comissão de Normas Técnicas, 2011.

PORCAYO-CALDERON, C.D. ARRIETA-GONZALEZ, A. LUNA-RAMIREZ, V.M. SALINAS-BRAVO, C. CUEVAS-ARTEAGA, A. BEDOLLA-JACUIENDE, L. MARTINEZ-GOMEZ. Corrosion Performance of Fe-Al Intermetallic Coatings in 1.0 M NaOH Solution. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, p. 12205-12218, 2013.

POUGOUM, F.; MARTIN, L.; DESJARDINS, P.; KLEMBERG-SAPIEHA, J.; GAUDET, S.; SAVOIE, S.; SCHULZ, R. Effect of high-energy ball-milling on the characteristics of Fe₃Al-based HVOF coatings containing boride and nitride phases. *Wear*, v. 358–359, p. 97-108, 2016.

POUGOUM, F.; QIAN, J.; LABERGE, M.; MARTINU, L.; KLEMBERG-SAPIEHA, J.; ZHOU, Z.; LI, K.Y.; SAVOIE, S.; SCHULZ, R. Investigation of Fe₃Al-based PVD/HVOF duplex coatings to protect stainless steel from sliding wear against alumina. *Surface and Coatings Technology*, v. 350, p. 699-711, 2018.

POUGOUM, F.; QIAN, J.; MARTINU, L.; KLEMBERG-SAPIEHA, J.; ZHOU, Z.; LI, K.Y.; SAVOIE, S.; LACASSE, R.; POTVIN, E.; SCHULZ, R. Study of corrosion and tribocorrosion of Fe₃Al-based duplex PVD/HVOF coatings against alumina in NaCl solution. *Surface & Coatings Technology*, v.357, p.774-783, 2019.

PRAKASH, U. Development of Iron Aluminides Containing Carbon. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, v. 61, n. 2-3, p. 193- 199, 2008.

PRAKASH, U.; SAUTHOFF, G. Machinable iron aluminides containing carbon. **Scripta Materialia**, v. 44, p. 73-78, 2001.

PREMKUMAR, K.; BALASUBRAMANIAN, K. R. Evaluation of cyclic oxidation behavior and mechanical properties of nanocrystalline composite HVOF coatings on SA 210 grade C material. **Engineering Failure Analysis**, v. 97, n. February 2018, p. 635–644, 2019.

RACHIDI, R.; KIHTEL, B. E. L; DELAUNOIS, F.; VITRY, V.; DESCHUYTENEER, D. Wear Performance of Thermally Sprayed NiCrBSi and NiCrBSi-WC Coatings. **Journal of Materials and Environmental Sciences**, v. 8, n. 12, p. 4550–4559, 2017.

RADHAKRISHNA, A.; BALIGIDAD, R. G.; SARMA, D. S. Effect of carbon on structure and properties of FeAl based intermetallic alloy. **Scripta Materialia**, v. 45, n. 9, p. 1077–1082, 2001.

PALANIVELU RAMASAMY, S. SUNDHARAM. Microhardness and corrosion resistance of plasma sprayed bioceramic bilayer coated Ti-6Al-4V implants. **Journal of the Australian Ceramic Society** 21 January 2021.

RAO, V. S. Fe₃Al-Fe₃AlC Intermetallics for High Temperature Applications: An Assessment. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 4193-4198, 2004.

RAOELISON, R. N.; XIE, Y.; SAPANATHAN, T. *et al.* Cold gas dynamic spray technology: A comprehensive review of processing conditions for various technological developments till to date. **Additive Manufacturing**, v. 19, p. 134-159, 2018.

REDJDAL, O.; ZAID, B.; TABTI, M. S.; HENDA, K.; LACAZE, P. C. Journal of Materials Processing Technology Characterization of thermal flame sprayed coatings prepared from FeCr mechanically milled powder. **Journal of Materials Processing Tech.**, v. 213, n. 5, p. 779–790, 2013.

RISANT, D. D. I.; SAUTHOFF, G. Microstructures and mechanical properties of Fe–Al– Ta alloys with strengthening Laves phase. **Intermetallics**, v.19, p. 1727–1736, 2011.

ROBERTO, C.; LIMA, C.; CAMARGO, F.; BRAZIL, S. P. **Study and characterization of high velocity oxy-fuel thermally sprayed wear coatings**, p. 0–4. Artigo apresentado no ITSC 2002 – International Thermal Spray Conference – ASM International – TSS, 2002.

RUBINO, F.; POZA, P.; PASQUINO, G.; CARLONE, P. Thermal spray processes in concentrating solar power technology. **Metals**, v. 11, n. 9, p. 1–30, 2021.

SABARD et al. Microstructural Evolution in Solution Heat Treatment of Gas-Atomized Al Alloy (7075) Powder for Cold Spray A. Sabard and T. Hussain Faculty of Engineering, University of Nottingham, Nottingham NG7 2RD, UK, 2017.

SAGAR A. H. P. A Review on Thermal Spray Coating Processes. **International Journal of Current Trends in Engineering & Research Scientific**, v. 2, issue 4, p. 556-563, 2016.

SALLER, B. D.; HU, T.; MA, K.; KURMANAEVA, L.; LAVERNIA, E. J. A comparative analysis of solubility, segregation, and phase formation in atomized and cryomilled Al – Fe alloy powders. **Journal of Materials Science**, p. 4683-4697, 2015.

SANG, L.; XU, Y.; FANG, P. et al. **Accepted Manuscript**, 2018.

SANTOS, D.; GULYURTLU, I.; CABRITA, I. Materiais e energia. Conversão Termoquímica de Combustível. Corrosão. **Prot. Mater.**, v. 29, n. 3, 2010.

SCHNEIDER, A.; FALAT, L.; SAUTHOFF, G.; FROMMEYER, G. Microstructures and mechanical properties of Fe₃Al-based Fe-Al-C alloys. **Intermetallics**, v. 13, n. 12, p. 1322–1331, 2005.

SEN, M.; BALASUBRAMANIAM, R. Effect of Hydrogen on the Mechanical Behaviour of Carbon-alloyed Fe₃Al-based Iron Aluminides **Bulletin of Materials Science**, v.25, p. 209-211, 2002.

SERRANO, R. O. P. **Metodologia para avaliação de desgaste abrasivo em pás de rotor de bombas centrifugas de estação elevatória. Universidade Federal de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.**, 2017.

SHANKAR R. A. O, V. Some observations on the hydrogen embrittlement of Fe₃Al–Fe₃AlC intermetallic compounds. **Corrosion Science and Engineering Program**, Indian Institute of Technology, 2003.

SHARMA GARIMA, SUNDARARAMAN M., PRABHU N., GOSWAMI G. L. Sliding wear resistance of iron aluminides. **Bulletin of Materials Science**, 26:311, 2003.

SHEN, C.; PAN, Z.; MA, Y.; CUIURI, D.; LI, H. Fabrication of iron-rich Fe-Al intermetallics using the wire arc additive manufacturing process. **Additive Manufacturing**, v.7, p. 20-26, 2015.

SHEN, P.Z. **Synthesis, Characterization and Application in High-temperature Industrial Gas Cleanup of FeAl Intermetallics**, 2010.

SHEN, Z.; PAN, Z.; CUIURI, D.; DONG, B.; LI, H. In-depth study of the mechanical properties for Fe₃Al based iron aluminide fabricated using the wire-arc additive manufacturing process. **Mater. Sci. Eng.**, v. 669, p. 118-126, 2016.

SHIPWAY, P.H.; MCCARTNEY, D.G.; SUDAPRASERT, T. Sliding wear behaviour of conventional and nanostructured HVOF sprayed WC-Co coatings. **Wear**, v. 259, p. 820-827, 2005.

SIEMIASZKO, D. *et al.* Influence of temperature during pressure-assisted induction sintering (PAIS) on structure and properties of the Fe₄₀Al intermetallic phase **Intermetallics**, v.41, , p. 16-21, October 2013.

SIKKA, V. K.; VISWANATHAN, S.; MCKAMEY, C. G.; “**Development and commercialization status of Fe₃Al-based intermetallic alloys**”. Structural Intermetallics, Proceedings of the First International Symposium on Structural Intermetallics, p. 483-491. 1993.

SILVA, V. C. **Influência da interação revestimento/substrato na resistência à corrosão do aço inoxidável duplex uns S31803 via aspersão térmica chama arame**. Tese (Doutorado) - Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

SILVÉRIO, R. B.; PAREDES, R. C.; OLIVEIRA A. S. C. M.; “Iron Aluminide Alloy Development Using Plasma Transferred Arc Coating Process”. Proceedings of Cobem, 2003.

SOBOLEV, V.V.; GUILLEMANY, J.M.; NUTTING, J. High Velocity Oxy-fuel Spraying: Theory, **Structure-property Relationships and Applications**, 2004.

SONG, B.; DONG, S.; LIAO, H.; CODDET, C. Microstructure and wear resistance of FeAl/Al₂O₃ intermetallic composite coating prepared by atmospheric plasma spraying. **Surface and Coatings Technology**, v. 268, p. 24–29, 2015.

STACHOWIAK, G. W. How tribology has been helping us to advance and to survive. **Friction**, v. 5, n. 3, p. 233–247, 2017.

STOLOFF, N. S.; LIU, C.T. Environmental embrittlement of iron aluminides. **Intermetallics**, v. 2, nº 2, p. 75-87, 1994.

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

STORY WILLIAM A., LUKE N. BREWER. Heat Treatment of Gas-Atomized Powders for Cold Spray Deposition. **Metallurgical and Materials Transactions A** 49(6), 2018.

SUCHARSKI, G., B. Deposição de revestimentos tipo barreira térmica por aspersão térmica. 165 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2012.

SUN, Y.; DONG, J.; ZHAO, P.; DOU, B. Formation and phase transformation of aluminide coating prepared by low-temperature aluminizing process. **Surface and Coatings Technology**, v. 330, n. July, p. 234–240, 2017.

SUNDAR, R.S.; BALIGIDAD, R.G.; PRASAD, Y. V. R. K.; SASTRY, D.H. Processing of iron aluminides. **Materials Science and Engineering: A**. v.258, p.219-228, 1998.

SVEC M.; MACAJOVÁ. E. The coefficient of thermal expansion of Fe₃Al and FeAl type iron aluminides. Technical University of Liberec, Faculty of Engineering, Department of Material Science, **Studentská 2**, 46117 Liberec, Czech Republic, 2015.

SZCZUCKA-LASOTA, B.; FORMANEK, B.; HERNAS, A. Growth of corrosion products on thermally sprayed coating with FeAl intermetallic phases in aggressive environments. 13th international scientific conference on achievements in mechanical and materials engineering. COMMENT - **Worldwide Congress on Materials and Manufacturing Engineering and Technology**. Poland, 2006.

TAILLON, G.; POUGOUM, F.S.L.; TON-THAT, L.; SCHULZ, R.; BOUSSER, E.; SAVOIE, S.; MARTINU, L.; KLEMBERG-SAPIEHA, J. Cavitation erosion mechanisms in stainless steels and in composite metal–ceramic HVOF coatings. **Wear**, v.364–365, p. 201-210, 2016.

TAILOR, S.; MOHANTY, R. M.; SHARMA, V. K.; SONI, P. R.; DOUB, A. V. Nanostructured 2024Al – SiC p composite coatings. p. 1-9, 2014.

THIEM, P. G.; CHORNYI, A.; SMIRNOV, I. V.; KRÜGER, M. **Surface & Coatings Technology** Comparison of microstructure and adhesion strength of plasma , fl ame and high velocity oxy-fuel sprayed coatings from an iron aluminide powder. , v. 324, p. 498–508, 2017.

TORRES, B.; CAMPO, M.; LIEBLICH, M.; RAMS, J. Oxy-acetylene flame thermal sprayed coatings of aluminium matrix composites reinforced with MoSi₂ intermetallic particles. **Surface and Coatings Technology**, v. 236, p. 274-283, 2013.

TORRES, B.; CAMPO, M.; RAMS, J. Properties and microstructure of Al–11Si/SiCp composite coatings fabricated by thermal spray. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, n. 14, p. 1947-1955, 2009.

TOTEMEIER, T.C.; WRIGHT, R.N.; SWANK W, D. Mechanical and physical properties of high-velocity oxy-fuel-sprayed iron aluminide coatings. **Metall. Mater. Trans. A**, v. 34, p. 2223-2231, 2003.

TOTEMEIER, T.C.; WRIGHT, R.N.; SWANK W, D. Microstructure and stresses in HVOF sprayed iron aluminide coatings. **J. Therm. Spray Technol.**, v. 11, p. 400-408, 2002.

TOTEMEIER, T.C.; WRIGHT, R.N; SWANK, W.D. FeAl and Mo-Si-B Intermetallic Coatings Prepared by Thermal spraying. **Idaho National Engineering and Environmental Laboratory**, P.O. Box 1625, MS 2218, Idaho Falls, 2010.

TROMPETTER, W.; HYLAND, M.; MCGROUTHER, D.; MUNROE, P.; MARKWITZ, A. Effect of Substrate Hardness on Splat Morphology in High-Velocity Thermal Spray Coatings, **Journal of Thermal Spray Technology** v. 15, n. December, p. 663–669, 2006.

TUCKER, JR, R.C. **Thermal Spray Technology**. ASM Handbook, v. 5A, ASM International, Russell, 2013.

TUCKER JR, R.C. **Thermal Spray Coatings**. ASM Handbook, ASM International Surf. Eng., v. 5, p. 497-5093, 1994.

UHLENWINKEL, V. **Novel Cooling Rate Correlations in Molten Metal Gas Atomization**, 2019.

UNAL, A. Effect of processing variables on particle size in gas atomization of rapidly solidified aliminum powders. **Materials Science and technology**, v. 3, n. December 1987, p. 11, 1987.

UPADHYAY, R. K.; KUMARASWAMIDHAS, L. A. **A review on tribology of surfaces and interfaces**. , v. 5, n. 9, 2014.

USMANI, S.; SAMPATH, S.; HOUCK, D.L.; LEE, D. Effect of carbide grain size on the sliding and abrasive wear behavior of thermally sprayed WC-Co coatings. **Tribol. T.**, v. 40, p. 470-478, 1997.

VARDELLE, A. The 2016 Thermal Spray Roadmap. **Journal of Thermal Spray Technology**, 2016.

VERONA M. N.; SETTI D.; PAREDES R. S. C. **Efeito da moagem sobre as fases do compósito Fe₃Al-Fe₃AlC**. p.5663–5673, 2016.

VERONA M. N.; SETTI D.; PAREDES R. S. C. Microstructure and Properties of Fe₃Al-Fe₃AlC x Composite Prepared by Reactive Liquid Processing. **Metalurgical and Materials Transactions B** 49, 2018.

VERONA, M. N. **Desenvolvimento de compósito de Fe₃Al-k nanométrico em matriz de alumínio para revestimento depositado por aspersão térmica chama pó**. 297 F. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Defesa: Curitiba, 2016.

VUORISTO, P. **Thermal Spray Coating Processes, in Comprehensive Materials PROCESSING**, v 4, ed., Elsevier, p. 229-276, 2014.

WANG et al. (2017) BARELLI, L.; BIDINI, G.; CINTI, G.; et al. **Energies**, v. 6, n. 1, p. 1–8, 2018.

WANG, Y.; DARUT, G.; POIRIER, T.; et al. Cavitation erosion of plasma sprayed YSZ coatings produced by feedstocks with different initial sizes. **Tribology International**, v. 111, p. 226–233, 2017.

WRIGHT R.N., J.R. FINCKE, W.D. SWANK, D.C. HAGGARD, AND C.R. CLARK. The Influence of Process Parameters on the Microstructure and Properties of Fe₃Al Based Coatings in Elevated Temperature Coatings. **Science and Technology I**, Ed. by N.B. Dahotre, J.M. Hampikian, and J.J. Stiglich, TMS, Warrendale, PA, p. 157-66, 1995.

XANTHOPOULOU, G.; MARINOU, A.; VEKINIS, G.; LEKATOU, A.; VARDAVOULIAS, M. Ni-Al and NiO-Al Composite Coatings by Combustion-Assisted Flame Spraying. **Coatings**, v. 4, n. 2, p. 231-252, 2014.

XIE, X.; CHEN, C.; XI, Y.; AUBRY, E.; REN, Z.; JI, G.; LIAO, H. Comparative investigation of microstructure and properties of Ni-coated FeSiAl soft magnetic composite coatings produced by cold spraying and HVOF. **Surface and Coatings Technology**, 2018.

XINGIANG, W.; “Erosion-corrosion of Various Oil-refining Materials in Naphthenic Acid”. **Wear**, v. 256, p. 133-144. 2003.

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

YANG, J. B.; LIN, C. B.; WANG, T. C.; CHU, H. Y. The tribological characteristics of A356.2Al alloy/Gr(p) composites. **Wear**, v. 257, Issues 9-10, 941-952, 2004.

YANG, J.; LA, P.; LIU, W.; HAO, Y. Microstructure and properties of Fe₃Al–Fe₃AlC_{0,5} composites prepared by self-propagating high temperature synthesis casting. **Materials Science and Engineering A**, v. 382, p. 8-14, 2005.

YANG, Q.; SENDA, T.; OHMORI, A. Effect of carbide grain size on microstructure and sliding wear behavior of HVOF-sprayed WC-12% Co coatings. **Wear**, v. 254, p. 23-349, 2003.

YANHUI SUN, J.D.; ZHAO, P.; DOU, B. Formation and phase transformation of aluminide coating prepared by low-temperature aluminizing process. **Surface and Coatings Technology**, v.330, p. 234-240, 2017.

YAOYAO FU, XIUYONG CHEN, BOTAO ZHANG, YONGFENG GONG, HAIJUN ZHANG, HUA LIA. Fabrication of nanodiamond reinforced aluminum composite coatings by flame spraying for marine applications. **Materials today communications**, v.17, 46-52, 2018.

YOO, KOEPPE M.; HARTIG M.; MECKING C., HERMANN H.; SOCKEL W., H.-G. Effect of temperature on elastic constants and dislocation properties of Fe 30% Al single crystals. **Acta Mater.** v.45, p. 4323-4332, 1997.

ZAMANZADE, M.; BARNOUSH, A.; MOTZ, C. **A Review on the Properties of Iron Aluminide Intermetallics**. Crystals. MDPI, 2016.

ZHAN, Z.; HE, Y.; WANG, D.; GAO, W. Low-temperature processing of Fe-Al intermetallic coatings assisted by ball milling. **Intermetallics**, v. 14, n. 1, p. 75–81, 2006.

ZHANG, D. L. Processing of Advanced Materials Using High-Energy Mechanical Milling. **Progress in Material Science**, 49, p. 749-754, 2004.

ZHANG, J.; SUN, K.; WANG, J.; TIAN, B.; WANG, H.; YIN, Y. Sliding wear behavior of plasma sprayed Fe₃Al–Al₂O₃ graded coatings. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 16, p. 5681-5685, 2004.

ZHANG, W.J.; SUNDAR, R.S.; DEEVI, S.C. Improvement of the creep resistance of FeAl-based alloys. **Intermetallics**, v.12, p. 893-897, 2004.

ZHANG, H.; LIU, X.; JIANG, Y.; GAO, L.; YU, L.; LIN, N.; HE, Y.; LIU, C. Direct separation of arsenic and antimony oxides by high-temperature filtration with porous FeAl intermetallic. **Journal of Hazardous Materials**, v.338, p. 364-371, 2017.

ZHENG, B.; LIN, Y.; ZHOU, Y.; LAVERNIA, E. J. **Gas Atomization of Amorphous Aluminum** : Part I. Thermal Behavior Calculations, 2009.

ZHU, S.M.; SHIBATA, K.; GUAN, X.S.; IWASAKI, K. Effect of Carbon Addition on with increasing carbon content. Metallurgical and Materials. **Transactions A**, v. 3A, p. 1292-1295, 2002.

ANEXO A - CARTAS ICSD**Card Information**

Names: epsilon-Aluminum Iron Carbide

Formula: Al Fe₃ C_{0.69}

PDF Number: 000-03-0965

Quality: unknown

Subfiles: inorganic alloy

Cell and Symmetry Information

System: cubic **Space Group:** Pm3m (no. 221)

a: 3.7708

Density (Dx): 6.400 **Z:** 1

Instrument Information

Radiation: FeK α 1 **Wavelength:** 1.936

Instrument(d): unknown

Instrument(I): unknown **I type:** unknown

Comments and Additional Information

General: Reference tabulates $\sin@2$ theta/2. Presumably this should be $\sin@2$ theta. **General:** Referred to as epsilon-phase.

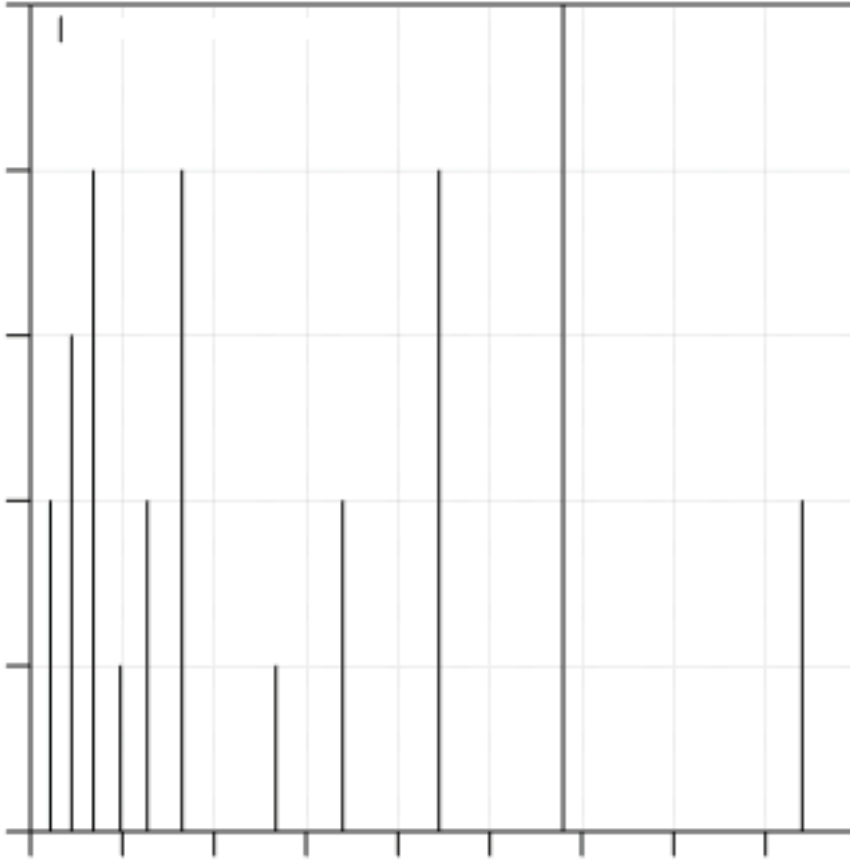
Preparation: Prepared by adding Al to molten Fe + C in Al₂ O₃.

Literature References

General: Morral. *J. Iron Steel Inst., London* **II** 419 (1934)

Peak Data

Wavelength 1.5406 used to convert d to 2theta



PeakList

h	k	l	d	2theta	I
1	1	0	2.6800	33.4069	40
1	1	1	2.1600	41.7844	100
2	0	0	1.8900	48.1027	80
2	1	0	1.6800	54.5807	40
2	1	1	1.5340	60.2831	20
2	2	0	1.3300	70.7827	80
3	0	0	1.2540	75.7961	40
3	1	0	1.1960	80.1885	20
3	1	1	1.1370	85.2920	80
2	2	2	1.0900	89.9307	60
3	2	0	1.0440	95.0914	40

Card Information

Names: Aluminum Iron
Formula: Al Fe₃
PDF Number: 000-50-0955
Quality: star
Subfiles: inorganic alloy

Cell and Symmetry Information

System: cubic **Space Group:** Fm-3m (no. 225)
a: 5.8152
Z: 4

Instrument Information

Radiation: CuK α **Wavelength:** 1.5418
Instrument(d): unknown
Instrument(I): unknown **I type:** unknown

Comments and Additional Information

Preparation: A solid solution with the composition Al₂₅ Fe₇₅ was heated from 500-600 C. **Pattern:** See 6-695 and 45-1203.

Pattern: To replace 6-695.

Literature References

General: Rafaja, D., Kratochvil, P., Kopecek, J. Scr. Metall. **34** 1387 (1996)

Peak Data

Wavelength 1.5406 used to convert d to 2theta

PeakList

h	k	l	d	2theta	I
1	1	1	3.3575	26.5263	7
2	0	0	2.9076	30.7247	4
2	2	0	2.0559	44.0067	100
3	1	1	1.7533	52.1228	3
2	2	2	1.6787	54.6283	1
4	0	0	1.4538	63.9911	15
3	3	1	1.3341	70.5357	1
4	2	0	1.3003	72.6550	1
4	2	2	1.1870	80.9244	29
5	1	1	1.1191	86.9928	1
4	4	0	1.0279	97.0671	10
5	3	1	0.9829	103.1975	1
6	0	0	0.9692	105.2720	1
6	2	0	0.9194	113.8153	18
5	3	3	0.8868	120.6030	1
6	2	2	0.8766	122.9681	1
4	4	4	0.8393	133.2014	7
5	5	1	0.8143	142.1519	1
6	4	0	0.8064	145.5848	1