

VERÔNICA ALEXANDRA BUSS ALMEIDA

OBTENÇÃO IN-SITU DE INTERMETÁLICOS Ni/Al

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof.^a Ana Sofia Climaco M. d'Oliveira, Ph.D.

CURITIBA

2003

VERÔNICA ALEXANDRA BUSS ALMEIDA

OBTENÇÃO IN-SITU DE INTERMETÁLICOS Ni/Al

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof.^a Ana Sofia Climaco M. d'Oliveira, Ph.D.

CURITIBA

2003



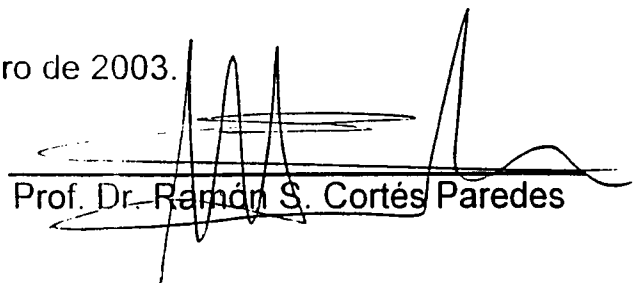
RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

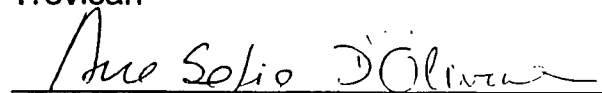
Aos dezenove dias do mês de dezembro de 2003, no auditório do SIMEPAR no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Oscar Felipe von Meien, coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia, a Banca Examinadora para a quinquagésima sétima defesa de mestrado área de concentração: Engenharia e Ciência de Materiais. Estiveram presentes no Ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo determinação do Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia, ficou constituída pelos professores doutores Roseana da Exaltação Trevisan (UNICAMP), Ramón S. Cortés Paredes (LACTEC), Ana Sofia Clímaco Monteiro d'Oliveira (UFPR). Às 13:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a (a) candidata (a) **Verônica Alexandra Buss Almeida** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “**Obtenção In-Situ de Intermetálicos Ni/Al**.” Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes.

Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca atribuiu as seguintes notas: Profa. Dra. Roseana da Exaltação Trevisan, Nota: 9,0, Prof. Dr. Ramón S. Cortés Paredes, Nota: 9,5. A média obtida: 9,25, resulta na aprovação da candidata, (de acordo com a determinação dos Artigos 61,62,63,64 da Resolução 38/96 de 14.06.96), e corresponde ao conceito A/B/C/D.

Curitiba, 19 de dezembro de 2003.


Profa. Dra. Roseana da Exaltação
Trevisan


Prof. Dr. Ramón S. Cortés Paredes


Profa. Dra. Ana Sofia Clímaco Monteiro
d'Oliveira

A meu Senhor Jesus, por sua inspiração e apoio. Sua inspiração veio nas horas difíceis, de desânimo, onde Ele me ajudou a não desistir e me fez seguir em frente. A Ele seja a honra, a glória, o poder e o louvor pelos séculos dos séculos.
A meu marido Davi e filha Isabelle pela paciência, amor, carinho e auxílio.

AGRADECIMENTOS

- A minha orientadora Prof. Ana Sofia pelas correções e excelente orientação.
- À equipe do LaMaTS, em especial à Karin Graf, Noraney Rosa e Rodrigo Silvério.
- Ao Prof. Ramón Cortés Paredes pelo esclarecimento de diversos pontos da dissertação.
- À Robert Bosch S/A pelo uso do equipamento de microscopia eletrônica de varredura, em especial a Sra. Alba Regina Turin.
- Ao Prof. Irineu do GORXI – Física – pelo uso do equipamento de difração de raios-X.

Porque o Senhor dá a sabedoria; da sua boca
procedem o conhecimento e o entendimento.
Provérbios 2 vers. 6

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	viii
LISTA DE ABREVIATURAS	xii
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
INTRODUÇÃO	1
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
1.1. INTERMETÁLICOS ORDENADOS.....	4
1.1.1. Efeito dos elementos de liga em aluminóides de níquel.....	7
1.1.2. Vantagens, limitações e usos de aluminóides de níquel.....	8
1.2. LIGAS DE NÍQUEL.....	10
1.3. PROCESSOS DE FORMAÇÃO DE LIGAS IN-SITU EM REVESTIMENTOS.....	13
1.4. PROCESSO DE PLASMA POR ARCO TRANSFERIDO – PLASMA TRANSFERRED ARC (PTA).....	19
2. MATERIAIS E MÉTODOS	25
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
3.1. EFEITO DA ADIÇÃO DE ALUMÍNIO NA LIGA COMERCIAL DE NÍQUEL.....	32
3.1.1. Aspecto visual e diluição	32
3.1.2. Microestrutura	34
3.1.3. Microdureza	42
3.2. INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DE PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO NA FORMAÇÃO DE LIGAS.....	45
3.2.1. Aspecto Visual e Diluição.....	45
3.2.2. Microestrutura.....	47
3.2.3. Microdureza.....	57
3.3. ESTABILIDADE A TEMPERATURAS ELEVADAS.....	63
3.3.1. Revestimento analisado quanto à influência da quantidade de alumínio.....	64
3.3.2. Revestimentos com 23%Al processados com variação de parâmetros de deposição.....	68
4. CONCLUSÕES	75
5. TRABALHOS FUTUROS	76
REFERÊNCIAS	77
ANEXOS	84
ANEXO I.....	84
ANEXO II.....	87
ANEXO III.....	89
ANEXO IV.....	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Propriedades de aluminóides de níquel.....	6
Tabela 1.2. Atribuições e temperatura máxima de uso para aluminóides de níquel.....	9
Tabela 1.3. Comparação entre os processos de revestimentos.....	23
Tabela 2.1. Composição da liga a base de níquel	26
Tabela 2.2. Parâmetros de deposição no PTA.....	28
Tabela 2.3. Taxa de alimentação das misturas durante a deposição	28
Tabela 2.4. Parâmetros variados no presente trabalho	28
Tabela 3.1. Valores de diluição obtidos nos revestimentos estudados segundo a influência da quantidade de Al adicionado à liga de Ni.....	33
Tabela 3.2. Variação nos parâmetros de deposição	45
Tabela 3.3. Valores de diluição obtidos dos revestimentos processados com intensidade de corrente (a) e velocidade de deslocamento (vd) variados.....	46

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1. Estrutura: a) ordenada; b) desordenada.....	4
Figura 1.2. Diagrama de equilíbrio Níquel-Alumínio.....	5
Figura 1.3. Estruturas cristalinas dos compostos intermetálicos: a) Ni ₃ Al e b) NiAl.....	6
Figura 1.4. Esquema da camada transversal do revestimento obtido por aspersão térmica a plasma a vácuo.....	17
Figura 1.5. Esquema representativo do processo de deposição de pós por PTA	20
Figura 1.6. Efeito da taxa de vazão do gás de carregamento e da taxa de alimentação do pó (morfologia partícula esférica) na qualidade do depósito.....	21
Figura 1.7. Esquema representativo do processo de revestimento por laser com injeção de pós.....	22
Figura 2.1. Diagrama de equilíbrio Ni-Al	27
Figura 2.2. Esquema representativo de razão das áreas para cálculo da diluição.....	29
Figura 2.3. Esquema de distâncias de identificações utilizadas.....	30
Figura 3.1. Diagrama de barras das diluições obtidas no conjunto analisado segundo a variação de quantidade de Al adicionado à liga de níquel.....	33
Figura 3.2. Microscopia ótica dos revestimentos de liga de Ni: a) sem Al; b) com 5%Al; c) com 12,4%Al; d) com 23%Al. Ataque eletrolítico: ácido oxálico.....	35
Figura 3.3. Diagrama de fases: a) Al-Cr; b) Fe-Al; c) Fe-Ni; e d) Mo-Ni.....	37
Figura 3.4. MEV do revestimento de liga de Ni sem adição de Al com vista geral.....	38
Figura 3.5. MEV do revestimento de liga de Ni com adição de 5%Al com vista geral.....	39
Figura 3.6. MEV do revestimento de liga de Ni com adição de 5%Al com vista geral.....	41

Figura 3.7. MEV do revestimento de liga de Ni com adição de 5%Al com vista geral.....	41
Figura 3.8. a) Perfis de microdureza medidos nos revestimentos com e sem adição de Al; b) Média das microdurezas medidas nos revestimentos.....	43
Figura 3.9. Fotografias obtidas por MEV dos revestimentos sem adição de Al.....	49
Figura 3.10. Fotografias obtidas por MEV dos revestimentos com 5%Al.....	51
Figura 3.11. Fotografias obtidas por MEV dos revestimentos com 12,4% Al.....	53
Figura 3.12. Fotografias obtidas por MEV dos revestimentos com 23% Al.....	56
Figura 3.13. Perfil de microdureza Vickers dos revestimentos sem adição de Al com variação de a) intensidade de corrente; b) velocidade de deslocamento.....	58
Figura 3.14. Perfil de microdureza Vickers dos revestimentos com adição de 5%Al com variação de a) intensidade de corrente; b) velocidade de deslocamento.....	59
Figura 3.15. Perfil de microdureza Vickers dos revestimentos com adição de 12,4%Al com variação de a) intensidade de corrente; b) velocidade de deslocamento.....	61
Figura 3.16. Perfil de microdureza Vickers dos revestimentos com adição de 23%Al com variação de a) intensidade de corrente; b) velocidade de deslocamento.....	62
Figura 3.17. Fotografias de MEV dos revestimentos sem Al como depositado, a 700°C e 1000°C.....	65
Figura 3.18. Fotografias de MEV dos revestimentos com 5%Al como depositado, a 700°C e 1000°C.....	65
Figura 3.19. Fotografias de MEV dos revestimentos com 12,4% Al como depositado, a 700°C e 1000°C.....	66
Figura 3.20. Fotografias de MEV dos revestimentos com 23% Al como depositado, a 700°C e 1000°C.....	67
Figura 3.21. Gráfico de barras para comparação das durezas obtidas nos revestimentos sem Al e com 5, 12,4 e 23%Al.....	67

Figura 3.22. Fotografias de MEV dos revestimentos com 23%Al processados com 130 A e 10 cm/min como depositado, a 700°C e 1000°C.....	69
Figura 3.23. . Fotografias de MEV dos revestimentos com 23%Al processados com 150 A e 10 cm/min como depositado, a 700°C e 1000°C.....	70
Figura 3.24. . Fotografias de MEV dos revestimentos com 23%Al processados com 170 A e 10 cm/min como depositado, a 700°C e 1000°C.....	70
Figura 3.25. . Fotografias de MEV dos revestimentos com 23%Al processados com 150 A e 5 cm/min como depositado, a 700°C e 1000°C.....	71
Figura 3.26. . Fotografias de MEV dos revestimentos com 23%Al processados com 150 A e 15 cm/min como depositado, a 700°C e 1000°C.....	72
Figura 3.27. Gráfico de barras de dureza dos revestimentos com 23%Al processados com variação de parâmetros de deposição.....	73
Figura 3.28. Fotografias de MEV dos revestimentos com X%Al processados com 130 A e 10 cm/min como depositado, a 700°C e 1000°C.....	74
Figura I.1. Difratoograma do revestimento de níquel sem Al.....	85
Figura I.2. . Difratoograma do revestimento com 5%Al.....	85
Figura I.3. . Difratoograma do revestimento com 12,4% Al.....	86
Figura I.4. . Difratoograma do revestimento com 23% Al.....	86
Figura III.1. Difração de raios-X revestimento com 23% de Al. Parâmetros de deposição: 130 A e 10 cm/min. Comparação com liga de níquel sem Al e Al puro.....	90
Figura III.2. Difração de raios-X revestimento com 23% de Al. Parâmetros de deposição: 150 A e 10 cm/min. Comparação com liga de níquel sem Al e Al puro.....	90
Figura III.3. Difração de raios-X revestimento com 23% de Al. Parâmetros de deposição: 170 A e 10 cm/min. Comparação com liga de níquel sem Al e Al puro.....	91

Figura III.4. Difração de raios-X revestimento com 23% de Al. Parâmetros de deposição: 150 A e 5 cm/min. Comparação com liga de níquel sem Al e Al puro.....	91
Figura III.5. Difração de raios-X revestimento com 23% de Al. Parâmetros de deposição: 150 A e 15 cm/min. Comparação com liga de níquel sem Al e Al puro.....	92
Figura IV.1. Difrátograma comparativo dos revestimentos sem alumínio como depositado, a 700°C e 1000°C.....	100
Figura IV.2. Difrátograma comparativo dos revestimentos com 5%Al como depositado, a 700°C e 1000°C com o revestimento sem Al.....	100
Figura IV.3. Difrátograma comparativo dos revestimentos com 12,4%Al como depositado, a 700°C e 1000°C com o revestimento sem Al.....	101
Figura IV.4. Difrátograma comparativo dos revestimentos com 23%Al como depositado, a 700°C e 1000°C com o revestimento sem Al.....	101
Figura IV.5. Difrátograma comparativo dos revestimentos com 23%Al como depositado, a 700°C e 1000°C processado com 130 A e 10 cm/min.....	103
Figura IV.6. Difrátograma comparativo dos revestimentos com 23%Al como depositado, a 700°C e 1000°C processado com 150 A e 10 cm/min.....	103
Figura IV.7. Difrátograma comparativo dos revestimentos com 23%Al como depositado, a 700°C e 1000°C processado com 170 A e 10 cm/min.....	104
Figura IV.8. Difrátograma comparativo dos revestimentos com 23%Al como depositado, a 700°C e 1000°C processado com 150 A e 5 cm/min.....	104
Figura IV.9. Difrátograma comparativo dos revestimentos com 23%Al como depositado, a 700°C e 1000°C processado com 150 A e 15 cm/min.....	105

LISTA DE ABREVIATURAS

1. PTA – Plasma Transferred Arc – Plasma de arco transferido
2. CFC – cúbico de face centrada
3. CCC – cúbico de corpo centrado
4. %at – porcentagem atômica
5. %wt – porcentagem em peso
6. T_m – temperatura de fusão
7. SHS – self propagation high-temperature synthesis – Síntese de reação de auto-propagação em altas temperaturas.
8. MMC – composto matriz metal
9. TIG – tungsten inert gas
10. PVD – physical vapour deposition
11. CVD – chemical vapour deposition
12. APT – Atmospheric plasma spraying
13. I – intensidade de corrente (A)
14. v_d – velocidade de deslocamento da tocha (cm/min)
15. A_i – área fundida abaixo da linha do substrato
16. A_t – área total da seção transversal do revestimento
17. MEV – microscopia eletrônica de varredura
18. EDS – energy dispersive scattering
19. C – carga aplicada (kgf)
20. d – diagonal da indentação (μm)
21. f – fator de multiplicação do equipamento de microdureza

RESUMO

A pesquisa de formação in-situ de ligas, incluindo ligas intermetálicas, tem levado ao desenvolvimento e aperfeiçoamento de técnicas para deposição e formação de ligas direto sobre um substrato. A técnica de deposição por Plasma por Arco Transferido vem sendo utilizada para modificação de superfícies e melhoramento das mesmas através da deposição de ligas enriquecidas por carbetos e através da formação de nitretos pela reação de elementos do substrato com o gás de deposição quando este é N_2 . Estudos recentes revelaram o potencial da técnica na formação in situ de intermetálicos FeAl quando depositado Al puro sobre aço baixo carbono. Com o objetivo de obter revestimentos reforçados por intermetálicos à base de Ni/Al produzidos in situ, a técnica de deposição por PTA foi utilizada para depositar sobre aço baixo carbono misturas de uma liga de níquel com alumínio. Misturas com três composições foram usadas: 5, 12,4 e 23% Al. O primeiro passo foi analisar a influência do Al na formação in situ de ligas. Foi observado que a adição de 23%Al favoreceu a formação de uma nova fase na matriz γ -Ni. A partir destes resultados, modificaram-se os parâmetros de deposição a fim de analisar sua influência na formação in situ de ligas. Verificou-se que alterando os parâmetros de velocidade de deslocamento da tocha e intensidade de corrente não ocorreram alterações significativas nos revestimentos. Com adição de 23%Al houve a formação de intermetálico NiAl nos revestimentos processados com todos os parâmetros utilizados. Em todos os revestimentos processados neste estudo houve a formação de $Al_x(Fe,Ni,Cr,Mo)$, distribuído de maneira homogênea nos revestimentos. A estabilidade em altas temperaturas foi avaliada expondo os revestimentos a 700°C e 1000°C por 13 horas. Os resultados confirmaram a formação de fases intermetálicas mas mostraram que, ao contrário do esperado, não são estáveis.

ABSTRACT

Development and improvement of intermetallic alloys have been the aim of several researches, due to their excellent properties at high temperatures. Plasma Transferred Arc (PTA) surfacing has been used to improve and modify surfaces, by depositing alloys reinforce with carbides or by nitrides formation due to reaction of alloying elements with the deposition gas. Recent studies revealed that when pure Al was PTA deposited on low carbon steel, there was FeAl intermetallics in situ formation, showing PTA ability for in situ alloy processing. Aiming to produce in situ Ni-Al intermetallics, mixtures of a Ni-based alloy with Al were deposited by PTA technique. Three compositions were tested according to the amount of Al added: 5, 12,4 and 23 wt% Al. A first set of tests evaluated the influence of Al on in situ intermetallic formation. Results showed that 23wt% Al addition favored the formation of a new phase on γ -Ni matrix. From these results, processing parameters were modified to analyze their influence on in situ alloy formation. There was no significant modification on microstructure with processing parameters. It was observed that $Al_x(Fe,Ni,Cr,Mo)$ phase was present at all coatings. For 23 wt% Al, all coatings presented in situ NiAl formation. Some coatings were exposed at 700°C and 1000°C for 13 hours, in order to verify high temperature stability. Results shows that coatings did not exhibited the expected stability and that an increase on Al content would lead to high temperature stability.

INTRODUÇÃO

Os revestimentos de superligas são depositados sobre materiais de menor resistência superficial a fim de melhorar as propriedades superficiais de peças utilizadas em condições severas, como em turbinas de aviões onde a temperatura é elevada e a propensão ao desgaste oxidativo é grande.

Com o intuito de melhorar tais propriedades, materiais altamente resistentes a oxidação em altas temperaturas tem sido desenvolvidos na última década^[1]. Materiais a base de níquel-alumínio conhecidos como intermetálicos apresentam propriedades intermediárias entre metais e cerâmicas devido a seu ordenamento atômico de longa distância. E tais como as cerâmicas apresentam grande fragilidade. Estudos vêm sendo realizados com o intuito de melhorar sua ductilidade a temperatura ambiente, assim como tornar o processamento mais fácil. Para tanto, diversos elementos de liga vem sendo adicionados, entre eles o cromo (mantém a resistência a oxidação em temperaturas intermediárias), o molibdênio (melhora as propriedades mecânicas a altas e baixas temperaturas), o ferro (melhora a soldabilidade) e assim por diante^[1].

Até os dias atuais, estas ligas tem sido produzidas por processos de fundição especialmente desenvolvidos (Exo-melt process) ^[2], já que sua reação é exotérmica e necessita de controle rígido de processo. Esta liga é então processada em forma de arames para soldagem ou moldadas diretamente na forma desejada. Por se tratar de um material de difícil processabilidade, seu custo ainda inviabiliza a substituição de materiais amplamente utilizados nestas condições, como as superligas a base de

níquel, por estas ligas intermetálicas.

Alguns estudos tem tratado da formação in situ destes materiais sobre substratos de propriedades mais pobres em condições severas^[2]. Tais estudos levam em conta apenas a deposição de um ou dois dos elementos constituintes utilizando técnicas como aspersão térmica a plasma, laser, deposição de vapor e novas técnicas como a double glow plasma surface alloying technique (Xu-tec) e a síntese de auto-propagação a alta temperatura.

Em nenhum estudo avaliou e/ou viabilizou-se a formação das ligas de intermetálicos níquel-alumínio através do processo de deposição por plasma por arco transferido. Este processo apresenta inúmeras vantagens sobre os outros, já que a adesão revestimento/substrato é maior que na aspersão térmica em geral, além da espessura do revestimento ser maior que desta técnica. O uso de Plasma por Arco Transferido também apresenta custo menor que o uso do laser^[3].

O presente trabalho de pesquisa exploratória tem por objetivo avaliar a eficiência da técnica de deposição por PTA na formação in situ de ligas. Para tanto se acrescentou alumínio à liga comercial de Ni-Cr-Mo-W tipo Hastelloy C em diferentes proporções, avaliando-se os efeitos da quantidade de alumínio adicionado. Os efeitos da variação de intensidade de corrente e variação da tensão aplicada, alterando desta forma a diluição e a quantidade de calor fornecida à poça de fusão, também foram analisadas. As proporções de mistura de alumínio foram: 5, 12,4 e 23 wt% Al. Em uma segunda fase, variaram-se os parâmetros de deposição velocidade de deslocamento da tocha e intensidade de corrente a fim de verificar seus efeitos na formação in situ de ligas utilizando as mesmas proporções de mistura utilizadas na primeira fase.

A formação de NiAl ocorreu nos revestimentos com adição de 23%Al, independente do parâmetro de processamento.

Graf et al.^[4] apresentou em seu trabalho de envelhecimento acelerado de superliga de níquel um pico de dureza a 1100°C após 2 horas de exposição.

Trabalhos de Galc e King ^[5] demonstraram a estabilidade de ligas NiAl a 850-900°C por períodos de até 138 horas de exposição. Sendo assim, os revestimentos obtidos na primeira etapa de estudos, assim como os revestimentos com 23%Al que apresentaram formação de fase intermetálica, foram expostos a 700°C e 1000°C por 13 horas a fim de se avaliar a estabilidade destas ligas em temperaturas elevadas.

1. Revisão Bibliográfica.

1.1 Intermetálicos Ordenados

Compostos intermetálicos compõem uma gama de materiais com arranjo atômico de longa distância (fig.1.1), possuindo propriedades de grande interesse como ponto de fusão relativamente alto, comparado com o ponto de fusão de materiais metálicos, baixa densidade e boa resistência a altas temperaturas.^[6]

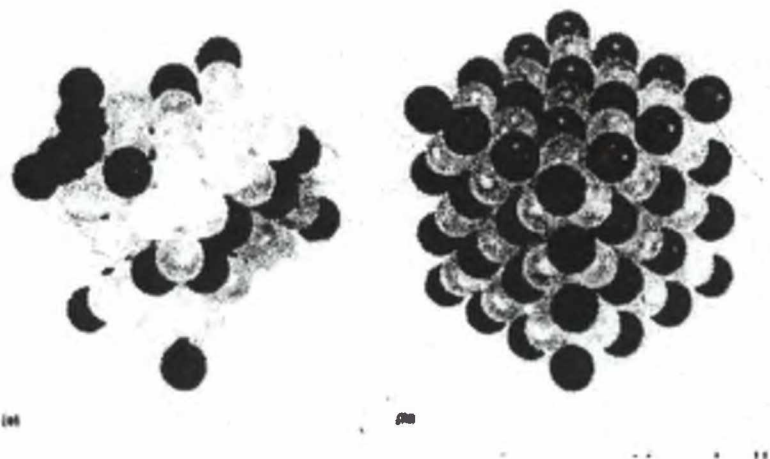


Figura 1.1- Estrutura: a) desordenada; b) ordenada.^[6]

Os intermetálicos de maior interesse e mais estudados nas últimas décadas tem sido aqueles a base de alumínio, os chamados aluminoides. Estes intermetálicos possuem como característica principal a formação de uma camada protetora de óxido de alumínio (Al_2O_3) que é um óxido de baixa porosidade estável a altas temperaturas. O Oak Ridge National Laboratory (ORNL), instituição que tem voltado suas pesquisas ao desenvolvimento destes materiais, tem colocado seu foco

em intermetálicos a base de ferro (Fe_3Al e FeAl), níquel (Ni_3Al e NiAl) e titânio (Ti_3Al e TiAl)^[1]. Os intermetálicos a base de níquel são o alvo de pesquisa deste trabalho. Segundo o diagrama de fases apresentado na figura 1.2, há a possibilidade de obtenção de cinco intermetálicos (NiAl_3 , Ni_2Al_3 , Ni_5Al_3 , NiAl e Ni_3Al) sendo o intermetálico Ni_3Al obtido com adição de 12 a 14% em peso de alumínio em níquel, e o intermetálico NiAl com adição de 24 a 36 % em peso de alumínio.

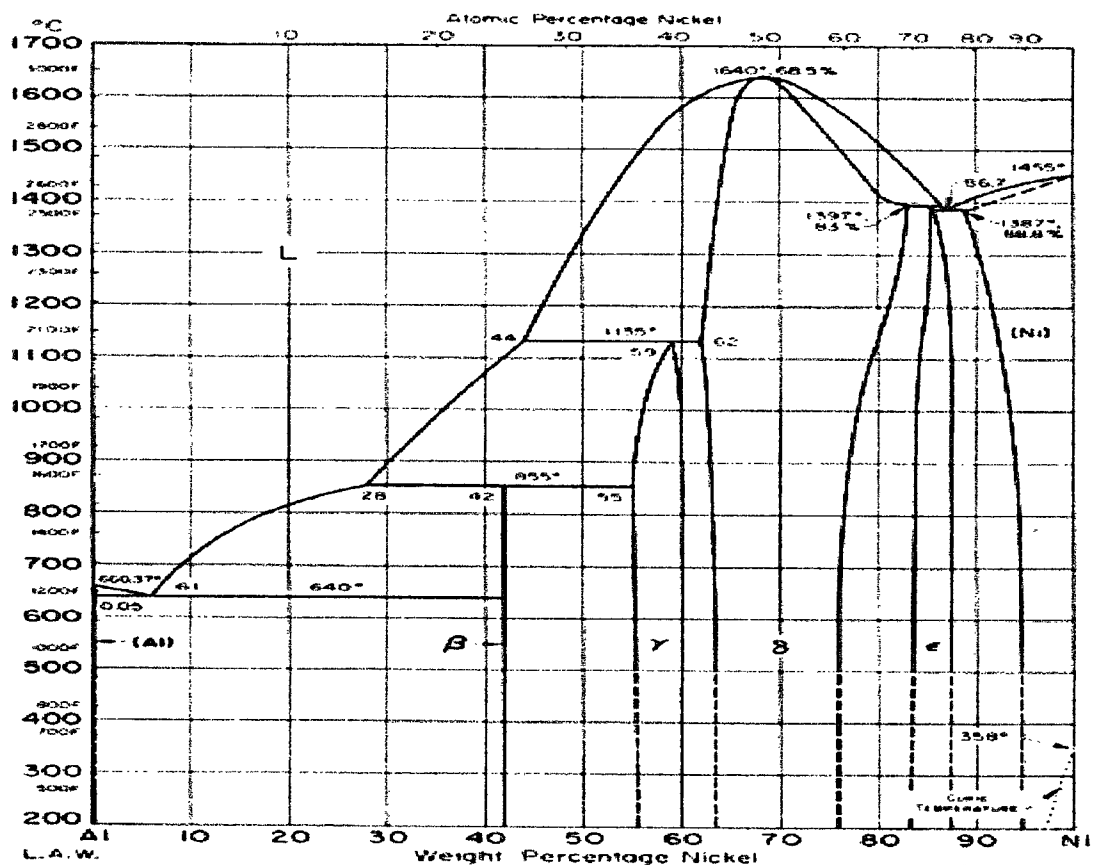


Figura 1.2 – Diagrama de equilíbrio Níquel – Alumínio^[7]

A estrutura cristalina de ambos intermetálicos está ilustrada na figura 1.3. A estrutura do composto Ni_3Al corresponde a uma estrutura denominada L1_2 , derivada da estrutura cristalina CFC. Do composto NiAl , a estrutura cristalina denominada B_2 , deriva da estrutura cristalina CCC. Esta diferença na estrutura resulta em variações nas propriedades, como pode ser observado na tabela 1. A temperatura

crítica de ordenamento, temperatura abaixo da qual ocorre o ordenamento atômico a longa distância, nestes composto é a mesma que a temperatura de fusão. O composto NiAl possui uma temperatura de fusão maior e densidade menor, mas apresenta maior fragilidade a temperatura ambiente, tornando-o de difícil processabilidade^[6].

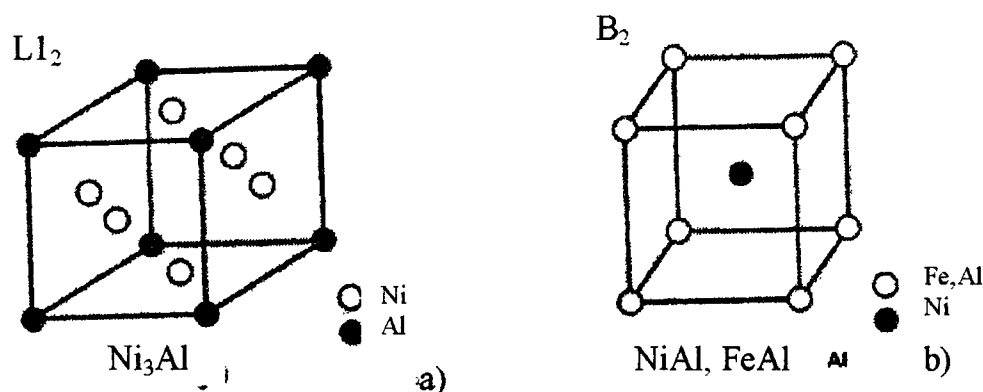


Figura 1.3 – Estruturas cristalina dos compostos intermetálicos: a) Ni_3Al e b) $NiAl$ ^[6]

Tabela 1.1. Propriedades de aluminóides de níquel ^[6]

Liga	Estrutura cristalina	Temperatura crítica de ordenamento (T_c) ($^{\circ}C$)	Ponto de fusão ($^{\circ}C$)	Densidade (g/cm^3)
Ni_3Al	$L1_2$ (CFC ordenada)	1390	1390	7,50
$NiAl$	B_2 (CCC ordenada)	1640	1640	5,86

A ductilidade dos compostos policristalinos a base de níquel-alumínio é baixa a temperatura ambiente, apresentando fratura completamente intergranular. Além do mais, amostras policristalinas exibem uma perda severa de ductilidade em temperaturas intermediárias quando expostas a atmosferas oxidantes ^[1]. Isto se deve a um efeito dinâmico que requer a aplicação simultânea de tensão sob tração e a

presença de oxigênio. A formação de filme de Al_2O_3 protetor é muito lenta para deter a propagação de trinca intergranular rápida^[8]. A adição de cromo entre 6 a 10 % em peso restaura a ductilidade em temperatura intermediária (700°C), provavelmente por causa da formação mais rápida de filme de cromia (Cr_2O_3)^[8]. Outra forma de aumentar a ductilidade do composto intermetálico é formar uma fina dispersão de aluminóides de níquel em uma matriz γ dúctil desordenada.

1.1.1. Efeito dos elementos de liga em aluminóides de níquel.

A adição de elementos de liga em intermetálicos a base de níquel-alumínio tem sido pesquisada com o intuito de melhorar a resistência a altas temperaturas, além da ductilidade e tenacidade à temperatura ambiente. São capazes de serem endurecidos por solução sólida porque podem dissolver quantidades de elementos de liga substanciais sem perder vantagem do arranjo atômico de longa distância. Os elementos que se dissolvem substancialmente em Ni_3Al podem ser divididos em três grupos^[8]:

- a) Os que substituem exclusivamente os locais de rede do alumínio, como o zircônio, silício, germânio, titânio, vanádio e háfnio.
- b) Os que substituem exclusivamente os locais de rede do níquel, como o cobre, cobalto e platina.
- c) Os que substituem ambos os locais de rede, como o ferro, manganês e cromo.

O endurecimento por solução sólida em temperatura ambiente depende do comportamento substitucional dos elementos de liga, do tamanho atômico e do grau de não estequiometria da liga. Popov^[9] demonstrou que microadições (< 1%at) de Cr, Mo e W tem efeitos diferentes nos compostos NiAl e Ni_3Al . No composto NiAl , estes elementos podem substituir o níquel e formar pares Al-X em ligas ricas em alumínio (> 52%at Al), podendo aumentar a ductilidade enquanto a mesma

microadição parece ser prejudicial para resistência de contornos de grão de Ni_3Al ^[9].

Adição de molibdênio tem demonstrado agir como refinador de tamanho de grão^[10] além de ser um endurecedor por solução sólida em temperaturas baixas e altas. A adição de ferro tende a substituir ambos os locais de rede dos aluminóides de níquel, formando também solução sólida e melhorando a dureza e a resistência a corrosão, além de promover soldabilidade aos compostos, conhecidos por serem suscetíveis a trincas de soldagem.^[6]

1.1.2. Vantagens, limitações e usos de aluminóides de níquel:

As maiores vantagens de aluminóides de níquel em particular Ni_3Al incluem^[2]:

1. resistência a oxidação e carburização em atmosferas oxidantes e redutoras até 1100°C.
2. campos de tensão (0,2% alongamento) em compressão e tração bons em temperaturas até 1100°C.
3. resistência a fadiga superior que aquelas apresentadas por superligas a base de níquel, resultando da eliminação de partículas de carbetos.
4. resistência a fluência superior
5. excelente resistência ao desgaste em temperaturas elevadas (> 600°C).
6. superfície pré-oxidação que providencia boa compatibilidade química para muito meios através da formação de uma camada de alumina.

A tabela 2 apresenta alguns atributos de aluminóides de níquel e temperaturas de uso limite.

Tabela 1.2- Atribuições e temperatura máxima de uso para aluminóides de níquel.^[2]

Intermetálico	Propriedade	Temperatura máxima de uso (°C)	
		Limite de resistência (MPa)	Limite de corrosão
Ni ₃ Al	Resistência a oxidação, carburização e nitridação; resistência a altas temperaturas	1100	1150
NiAl	Alto ponto de fusão; alta condutividade térmica; resistência a oxidação, carburização e nitridação	1200	1400

Apesar das excelentes propriedades apresentadas, ainda não foi possível produzir componentes grandes a partir destas ligas, apesar de que componentes pequenos podem ser fundidos ou extrudados a partir de ligas intermetálicas mais dúcteis^[11]. Como será analisado mais adiante neste trabalho, o uso de intermetálicos como revestimento tem recebido atenção em pesquisas recentes.

As ligas intermetálicas a base de Ni₃Al possuem aplicações potenciais em ^[8]:

1. turbinas a vapor, água ou gás (excelente resistência a cavitação, erosão e oxidação)
2. aceleradores de aeronaves (baixa densidade e alcança a resistência desejada facilmente)
3. motores turbo de automóveis (alta resistência a fadiga e baixa densidade)

4. Pistões e válvulas (resistência ao desgaste e capacidade de desenvolver uma barreira térmica pela reação de oxidação a altas temperaturas).

5. Ferramentaria (resistência a altas temperaturas e ao desgaste desenvolvida através da pré-oxidação)

6. Moldes permanentes (habilidade de desenvolver revestimento de barreira térmica por oxidação a alta temperatura).

1.2. LIGAS DE NÍQUEL

As superligas a base de níquel tem sido extensivamente utilizadas em componentes cuja resistência a degradação superficial a altas temperaturas se faz necessária, pois mantém boas propriedades de resistência à oxidação e desgaste até 1093°C. Como o elemento níquel é um elemento versátil, que possibilita a solubilização de quantidade razoáveis de ferro, cromo e molibdênio, muitas composições de ligas tem sido desenvolvidas. A estrutura cúbica de face centrada (CFC) da matriz γ pode ser endurecida por solução sólida, precipitação de carbeto e endurecimento por precipitação^[12].

Elementos como ferro, cromo, molibdênio, tungstênio e alumínio são endurecedores por solução sólida. Os elementos diferem do níquel em diâmetro atômico de 1 a 13%. Em temperaturas elevadas ($0,6T_m$ – temperatura de fusão) o endurecimento é dependente da difusão e elementos como molibdênio e tungstênio, que apresentam difusividade mais lenta são endurecedores mais efetivos.^[12]

A adição de carbono faz com que precipitem carbeto na matriz γ , contendo tungstênio, cromo, molibdênio e ferro. O níquel não é um forte formador de carbeto, mas pode aparecer em pequenas quantidades nos mesmos. Os carbeto mais freqüentemente encontrados nas ligas de níquel são os do tipo MC, M_6C , M_7C_3 e $M_{23}C_6$, onde M são os elementos formadores de carbeto (W, Mo, Cr, Fe).

A forma microestrutural dos carbonetos MC é usualmente de grandes blocos,

com distribuição randômica e geralmente não são desejados^[13]. São mais freqüentes os carbeto MC formados por titânio, nióbio e háfnio.

Carbonetos do tipo M_6C geralmente se apresentam também em forma de blocos; formados nos contornos de grão podem ser usados para controlar tamanho de grão ou precipitando em padrão Widmanstätten através dos grãos podem diminuir a ductilidade. Carbonetos M_6C são geralmente ricos em molibdênio e tungstênio, mas outros elementos, como cromo, níquel ou cobalto podem substituí-los em certo grau e são comuns em ligas a base de níquel com alto teor de molibdênio e/ou tungstênio^[12].

Os carbeto do tipo M_7C_3 (predominantemente Cr_7C_3) não são largamente observados em superligas a base de níquel. Está presente em ligas a base de cobalto e em Nimonic 80A^[13] (superliga a base de níquel-cromo-titânio-alumínio), quando aquecido acima de 1000°C.

Carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ são determinantes nas propriedades mecânicas de ligas a base de níquel^[12]. A microestrutura ideal é uma cadeia de pequenas partículas globulares discretas nos contornos de grão, porém filmes, lamelas, placas e células também são observados. Na forma de filmes contínuos nos contornos de grão, a resistência a fratura é prejudicada, havendo degradação de tal propriedade. O elemento cromo é o principal elemento formador deste carbeto, mas outros elementos como níquel, cobalto, ferro, molibdênio e tungstênio podem substituí-lo.

O endurecimento por precipitação geralmente se dá pela precipitação de γ' , $Ni_3(Al,Ti)$, podendo também ser formados por cromo, tântalo e nióbio. A fase intermetálica com estrutura cúbica de face centrada ordenada similar a da matriz γ tem uma distorção de rede de 1% ou menos com a matriz^[12], formando um precipitado coerente com a matriz. Segundo a literatura esta fase, assim como a fase $\gamma''(Al_3Nb)$, são geometricamente compactas (gcp – geometrically close-packed). Esta proximidade permite menor energia superficial e estabilidade longa. A

quantidade de fase γ' é função do teor de endurecedores da liga. Alumínio, titânio, nióbio e tântalo são fortes formadores de γ' . Em geral, a fase γ' apresenta-se de forma cuboidal em ligas a base de níquel, mas sua morfologia pode ser alterada pela adição de molibdênio. A fração volumétrica, tamanho e distribuição da fase intermetálica são importantes fatores de controle de propriedades.

Ligas de níquel com alto teor de molibdênio apresentam boa resistência a corrosão por fadiga e pitting. A adição de ferro reduz a suscetibilidade a oxidação interna e o alumínio provoca endurecimento por precipitação. O teor de cromo elevado das ligas de níquel permitem seu uso em ambientes oxidativos por formar uma camada de óxido de cromo (Cr_2O_3)^[12].

Segundo estudos realizados por Cieslak et al ^[14] em solidificação de revestimentos soldados da liga Hastelloy C-276, as fases formadas durante solidificação são: matriz γ , fase P e fase μ . As fases σ e μ são prejudiciais às propriedades mecânicas quando em quantidades maiores, por se tratarem de fases topologicamente compactas (tcp) frágeis. Apesar disto, a quantidade de C nesta liga é reduzido a fim de evitar a formação de carbonetos, o que demandaria tratamento térmico posterior para estabilização da liga^[12].

Devido à necessidade que a maior parte das superligas com endurecimento por precipitação necessitem de tratamento térmico posterior, este estudo também trata deste assunto. As fases γ' e γ'' precipitam a partir de uma matriz supersaturada que se forma na solidificação rápida.

O envelhecimento acelerado de revestimentos tem sido feito em ligas de Ni-Cr-Mo-W por Graf et al ^[4] a fim de determinar o pico de dureza com relação à temperatura e tempo de permanência em temperaturas diversas. Foi determinado que o pico de dureza encontra-se a 1000°C, diminuindo com temperaturas mais elevadas. Observou-se que as variações de dureza são dependentes da microestrutura do revestimento. Fases μ , com padrão Widmanstätten se

desenvolveram a partir da fase P e coalesceram, fazendo com que a dureza diminuísse.

Em superligas de níquel endurecidas por precipitação de fase γ' , há o coalescimento desta fase acima de 1093°C. A 1177°C há dissolução moderada dos precipitados, seguindo à total dissolução em temperaturas de 1260°C, onde a fusão da liga é iminente^[15].

1.3. PROCESSOS DE FORMAÇÃO DE LIGAS IN-SITU EM REVESTIMENTOS.

O processamento de ligas intermetálicas deve levar em consideração os pontos de fusão do alumínio e dos metais de transição como níquel e ferro, a grande quantidade de alumínio presente nas ligas e a natureza exotérmica de formação de compostos intermetálicos. O uso de técnicas de deposição de revestimento como laser, plasma por arco transferido, aspersão térmica, deposição de vapor física e química e novas técnicas como double glow plasma surface alloying technique (Xu-tec) e síntese de auto-propagação a alta temperatura (self-propagation high-temperature synthesis – SHS) tem sido utilizadas para formação in-situ de intermetálicos em geral.

Vários processos têm sido utilizados para realizar a formação de ligas in-situ em revestimentos a fim de melhorar a resistência superficial ao desgaste e oxidação de materiais com tais propriedades mais pobres. Estes processos incluem: aspersão térmica, deposição por vapor (químico e físico), laser e plasma por arco transferido (Plasma Transferred Arc – PTA).

Estudos demonstram três formas básicas para formação in-situ de ligas em revestimentos: a) através da fusão de uma camada pré-colocada; b) deposição de pós^[16], vapor ou íons dos materiais componentes da liga; e c) alterando a camada superficial do substrato utilizando gás.

a) Fusão de camada pré-colocada:

Quando se produz o revestimento utilizando a técnica de pré-colocar uma camada do material que se pretende formar in-situ, por diluição, difusão de elementos ou pela mistura dos pós presentes na camada, os revestimentos apresentam-se mais homogêneos e com menor porosidade. Trabalhos como os de Selvan et al ^[17] e Sohi ^[18] envolvem a deposição química (electroplating) de níquel sobre um substrato de alumínio e liga de alumínio (LM13) respectivamente, no intuito de, após a fusão por laser, se obter intermetálicos a base de níquel e alumínio formados in-situ no revestimento. Em ambos os casos, verificou-se um aumento na dureza superficial devido a formação de intermetálicos no revestimento. Sohi ^[18] refundiu a camada superficial a fim de obter um revestimento com maior profundidade e mais uniforme. Outro estudo utilizando a deposição química de níquel foi realizado por Panagopoulos et al ^[19], onde o níquel foi depositado sobre ferro fundido perlítico e fundido por feixe de laser (excimer laser). A camada superficial obtida é uma solução sólida de ferro-níquel, com maior dureza e maior rugosidade.

Em outros estudos de formação de ligas in-situ, a camada superficial pré-colocada é uma mistura de pó e ligante químico ou orgânico. Esta técnica envolve a secagem da camada colocada sobre o substrato. Zeng et al ^[20] utilizaram-se desta técnica para formar compósito Fe_p/Cu sobre um aço médio carbono (SAE 1045). Para tanto, colocou sobre a placa de aço uma mistura de Cu-5%Al com ligante químico e fundiu com feixe laser. Revestimentos compósitos de matriz metálica (matrix metal composites MMC) reforçados por partículas de carbeto também são alvos de estudos. Wu e Hong ^[21] obtiveram um revestimento com tais características recobrindo uma placa de aço comercial 5CrMnMo por escovamento com uma mistura de 30 vol% de TiC e 70vol% de liga de níquel e fundindo com laser. Em outro estudo, Bourithis et al ^[22] colocou sobre o substrato de aço carbono

(SAE 1018) uma mistura de C, Cr, Mo e TiC através de pintura, e fundiu utilizando o processo de plasma por arco transferido (PTA) obtendo uma camada composta de matriz martensítica com austenita retida e partículas de TiC atuando como reforço.

Os intermetálicos também são alvo de estudos utilizando a pré-deposição de uma camada e posterior fusão da mesma juntamente com o substrato. Mridha et al ^[23] produziram um revestimento de titânio-alumínio através da mistura de pó de titânio, pó de alumínio e ligante orgânico colocados sobre um substrato de titânio comercialmente puro e fundidos pelo processo TIG (tungsten inert gas melting). Os resultados obtidos mostram a obtenção de compostos intermetálicos Ti_3Al e $TiAl$, mas poros e cavidades puderam ser observados no revestimento devido a fusão incompleta da mistura, além da pequena adesão do revestimento na interface fusão-substrato. No estudo de Bourithis et al ^[24], uma camada de boro e etanol foi colocada sobre o substrato, resultando, após fusão, em revestimento relativamente homogêneo composto de Fe_2B , FeB e composto eutético (dependente da densidade da massa colocada sobre o substrato). Outro estudo realizado por Bourithis e Papadimitriou ^[25] demonstrou ser possível a obtenção de revestimentos de ferro-boro e ferro-cromo-boro fundindo uma camada de boro (99% de pureza) e diboreto de cromo (CrB_2), respectivamente.

A pré-deposição de uma camada e posterior fusão apresenta como vantagem a obtenção de revestimentos mais homogêneos, mas por necessitar de uma etapa adicional de produção, seu custo acaba sendo mais alto, tornando o processo menos competitivo.

b) deposição de pós, vapor ou íons dos materiais componentes da liga:

A técnica de deposição de pós diretamente sobre o substrato é amplamente utilizada nos processos a laser e PTA.

Almeida et al ^[26] utilizaram o processo de deposição de pós por laser para produzir uma camada endurecida por adição de cromo em uma liga de alumínio. Os resultados obtidos demonstraram ser necessário a refusão da camada a fim de eliminar poros e torná-la mais homogênea. O revestimento obtido é composto de intermetálicos a base de Al-Cr (Al_7Cr e $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$) em uma matriz de alumínio.

Conde et al ^[27] também trabalharam com a obtenção in-situ de ligas utilizando a deposição de pós por laser (high voltage diode laser). Neste caso, a liga Ni-Cr-B-Si foi depositada sobre aço carbono conseguindo-se o endurecimento superficial através da formação de intermetálicos a base de níquel (Ni_3Fe , Ni_3Si) e carbeto do tipo M_{23}C_6 .

Almeida et al ^[28] produziram Al_3Nb em um revestimento feito sobre alumínio comercialmente puro depositando uma mistura de pós de alumínio (75 wt%) e nióbio (25 wt%). Para eliminar defeitos e homogeneizar a estrutura, o revestimento foi refundido.

As técnicas de formação in-situ de ligas em revestimentos também incluem os processos de aspersão térmica e deposição por vapor (physical-PVD- and chemical –CVD- vapour deposition), através dos quais se obtém camadas finas de revestimentos e muitas vezes precisam ser refundidas após a deposição para que ocorra ligação metalúrgica entre o revestimento e o substrato.

Liang e Su ^[29] produziram um revestimento amorfo de Ni-Cr-Al depositado por aspersão térmica a plasma sobre um substrato de Al-Si e refundido a laser. Sidhu e Prakash ^[30] utilizaram aspersão térmica a plasma para depositar pós dos elementos puros Ni e Al, nas devidas proporções (3:1), sobre aço baixo carbono, aço 1Cr0,5Mo e aço 2,25Cr1Mo a fim de obter o intermetálico Ni_3Al . Para maior

adesão da camada superficial, foi depositado entre o revestimento e o substrato uma camada da liga Ni-Cr-Al-Y. O composto intermetálico foi obtido com dureza (300-350HV) pouco superior a do substrato (200-280HV).

Outro estudo de obtenção in-situ de ligas intermetálicas a base de Ni-Al foi realizado por Hussey et al ^[31] onde Ni, Al e o composto NiAl em pó foram misturados e depositados por aspersão térmica a plasma em vácuo, para evitar contaminação da atmosfera, sobre aço baixo carbono. A segregação dos materiais do revestimento pode ser avaliada através do esquema apresentado na figura 1.4.

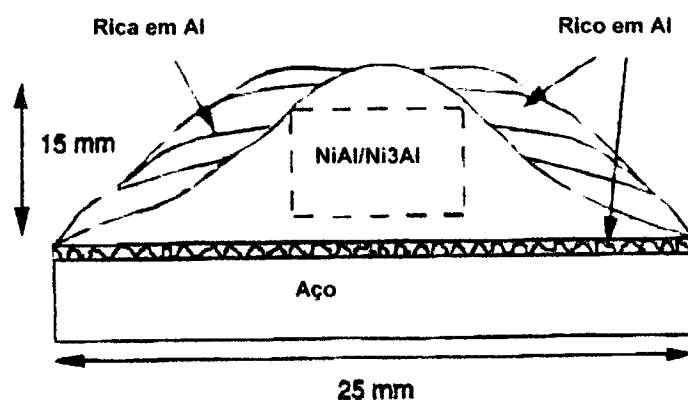


Figura 1.4 – Esquema da camada transversal do revestimento obtido por aspersão térmica a plasma a vácuo^[31].

Pode-se notar que houve formação de intermetálicos NiAl e Ni₃Al com regiões ricas em Al, demonstrando que a camada não apresentou homogeneidade na formação da liga. Problemas de porosidade também surgiram devido às reações exotérmicas provenientes da formação dos intermetálicos.

A formação in-situ de intermetálicos a base de níquel-alumínio também foi estudado por Koslov et al ^[32] utilizando o processo de implantação de íons de alumínio sobre um substrato de níquel. O revestimento apresentou uma fase γ com precipitados intermetálicos finos dispersos γ' (Ni₃Al) e β (NiAl).

O trabalho realizado por Paredes et al ^[33] inclui o desenvolvimento in-situ de

intermetálico Fe-Al pelo processo de aspersão térmica com refusão por chama.

La et al ^[34] utilizaram a técnica de self-propagating high temperature synthesis (SHS), proveniente do processo de síntese de reação, normalmente utilizado na produção de peças manufaturadas de ligas intermetálicas a base Ni-Al, para obter um revestimento de Ni₃Al sobre um substrato de aço SAE 1045. O revestimento obtido era puro e denso, tendo os elementos difundido através da interface revestimento/substrato e o revestimento aderindo ao substrato através de ligação metalúrgica. Apesar do sucesso desta técnica em se obter um revestimento de composto intermetálico, endurecendo um material estrutural e tornando-o utilizável em ambientes onde características de resistência a oxidação a altas temperaturas é necessária, esta técnica apresenta a desvantagem de não se conseguir controlar a temperatura da reação exotérmica ocorrida na superfície, sendo difícil a sua reprodutibilidade.

Intermetálicos a base de Ni-Al também foram produzidos por PVD^[35], CVD^[36] sendo necessário posterior tratamento térmico de recozimento para formação de NiAl, aluminização ^{[37][38]} e por cathodic arc plasma^[39].

O uso de PTA na formação de intermetálicos in situ foi reportado por Silvério et al ^[16], onde alumínio em pó puro foi depositado sobre aço AISI 1020 a fim de se obter intermetálico Fe-Al. O revestimento se mostrou homogêneo com crescimento colunar. O intermetálico FeAl apresentou-se precipitado em uma matriz de solução sólida Fe-Al. O revestimento apresentou microporosidades.

1.4. Processo de plasma por arco transferido - Plasma Transferred Arc (PTA)

O processo de plasma por arco transferido (PTA) foi desenvolvido a partir do processo de soldagem TIG. Se comparado com técnicas de soldagem como chama oxiacetilênica e TIG process, o processo de PTA confere maior taxa de deposição e diluição relativamente baixa^[40].

O processo PTA permite a deposição de um grande espectro composicional de revestimentos metálicos e compósitos por trabalhar com consumíveis na forma de pó. PTA deposita revestimentos soldados de alta qualidade em taxas de deposição moderados com baixos custos de produção.

A figura 1.5 apresenta um esquema de um processo de deposição de pós por PTA. Um arco piloto não transferido de alta frequência é criado entre um eletrodo de liga de tungstênio (catodo) e o bico constritor de liga de cobre (anodo) usualmente pela aplicação de uma tensão de alta frequência em circuito aberto. O gás argônio passa através de um anel interno entre o catodo e o anodo e é ionizado, formando uma coluna de arco de plasma constrito. O gás ionizado provê um caminho de corrente para o arco transferido. O consumível em pó é transportado internamente através da tocha via um gás de carregamento por orifícios existentes na face do anodo, interceptando a coluna de plasma a uma distância acima do substrato. O pó fundido é introduzido na poça de fusão que se forma no substrato. A poça de fusão é protegida de contaminação atmosférica por um gás de proteção que flui de um anel externo na tocha, enquanto a poça de fusão se solidifica e resfria. O revestimento formado é caracterizado por uma ligação metalúrgica entre o revestimento e o substrato^[40].

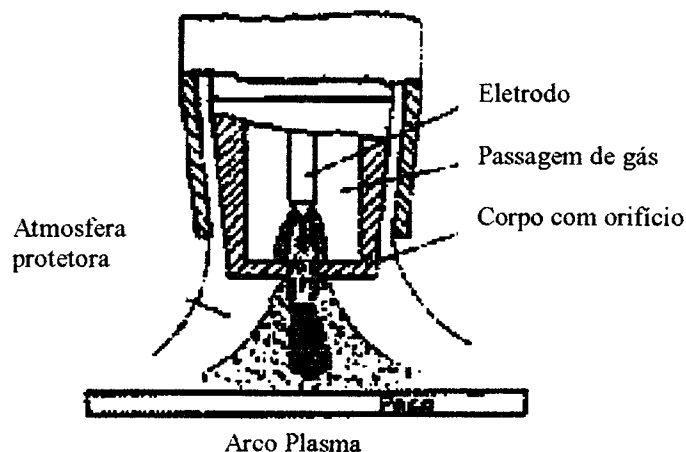


Figura 1.5 – Esquema representativo do processo de deposição de pós por PTA^[41]

Em geral, os parâmetros que controlam a qualidade do revestimento são taxa de deposição do pó, velocidade de deslocamento da tocha, fluxo dos gases do processo, corrente do arco e distância entre peça e bico constritor. Por se tratar de um processo que utiliza pó como consumível, permite a utilização de diversas composições de revestimento. Entretanto, o tamanho das partículas de pó estão restritas a faixa de 50-180 μm . A morfologia das partículas do pó também influenciam no processo. Partículas esféricas são preferíveis devido a suas melhores características de alimentação, mas como seu custo de produção é elevado por serem produzidas por atomização, seu uso é restrito.

O processo de PTA oferece uma taxa de deposição maior que laser ou aspersão térmica sem vácuo.

Argônio ou mistura de argônio/hidrogênio é geralmente empregada como gás de proteção. Para o tratamento de substratos de alumínio e titânio, assim como para a deposição de intermetálicos a base de Ni-Al (devido a sua alta fragilização causada pelo hidrogênio), o gás de proteção é argônio ou hélio. A taxa de vazão do gás de carregamento para cada pó influencia as proporções de pó depositados e afeta a composição da camada. Quando a taxa de vazão do gás de carregamento é

maior que a ideal, o pó é transportado além da coluna de plasma e resulta em desperdício de pó. Os efeitos da taxa de vazão de gás de carregamento e a velocidade de deposição do pó na qualidade do depósito são mostrados na figura 1.6.

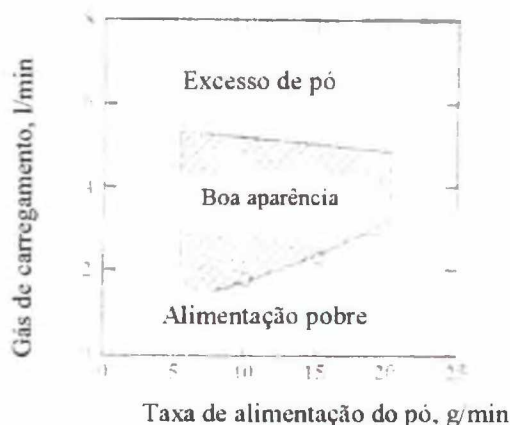


Figura 1.6 – Efeito da taxa de vazão do gás de carregamento e da taxa de alimentação do pó(morfologia da partícula esférica) na qualidade do depósito.^[40]

A corrente utilizada no processo influencia no aquecimento das partículas de pó e na sua fusão durante o percurso do bocal ao substrato. Se a corrente for baixa, as partículas de pó ou a superfície do substrato podem não se fundir e o pó injetado pode não ser incorporado dentro da poça de fusão. Corrente altas podem levar à vaporização de partículas menores e a eficiência do pó de revestimento é reduzida. A diluição é aumentada com o aumento da corrente aplicada, mantendo-se a velocidade de deposição e a de alimentação do pó constantes.

Comparação do PTA com outros processos

Os processos mais utilizados na confecção de revestimentos duros superficiais são os processos de revestimento por laser, aspersão térmica e PTA.

No processo a laser o aquecimento é gerado por um feixe de laser, sendo uma técnica similar ao PTA no uso de material de adição em forma de pós. O

revestimento é formado pela fusão do pó de revestimento e uma fina camada superficial do substrato pelo feixe de laser normal à superfície. O pó é levado à poça de fusão através de um fluxo de gás de carregamento e atinge o substrato em um determinado ângulo. O pó que toca a poça de fusão é totalmente fundido, enquanto o pó que atinge o substrato sólido é perdido ou adere na superfície aquecida, aumentando a rugosidade superficial. A figura 1.7 mostra um esquema de como se processa o revestimento por laser com injeção de pós.

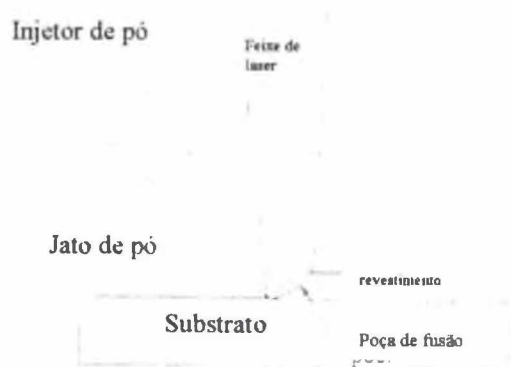


Figura 1.7 – Esquema representativo do processo de revestimento por laser com injeção de pós^[3].

O processo de revestimento por laser apresenta a vantagem de apresentar cordões de revestimento com baixa diluição (2 – 5 %) e boa aderência entre o revestimento e o substrato pela existência de ligação metalúrgica entre ambos^[3]. Devido à rápida taxa de resfriamento apresentado pelo processo, a microestrutura se torna mais fina, com maior dureza, tenacidade e resistência ao desgaste. O processo pode ser usado em uma grande variedade de revestimentos desde que a temperatura de fusão do material de revestimento não seja muito maior que a temperatura de fusão do substrato. Pelo fato do feixe de laser ser limitado a pequenos cordões (mais estreitos que no PTA), a produção de revestimentos em grandes áreas torna-se mais difícil.

A aspersão térmica a plasma consiste na aceleração de partículas do material

de revestimento lançadas contra o substrato, formando com ele uma ligação mecânica^[41]. A fusão do revestimento pode ser feita por arco de plasma. O material fundido ressolidifica em contato com o substrato formando uma fina camada superficial. Pode ser realizada sob ar atmosférico – associada a produtos óxidos, partículas de revestimento não fundidas e ligação não eficaz entre substrato e revestimento – ou a baixa pressão/vácuo – promovendo oxidação mínima ou nula, depósitos mais densos e força de adesão maior. Como vantagens apresenta a habilidade de revestir grandes áreas com efeito de aquecimento mínimo do substrato e permitir a escolha de muitos tipos de revestimentos e de materiais de substrato. Também não apresenta diluição. Em compensação, a rugosidade superficial é mais alta que no PTA ou laser e a homogeneidade do revestimento não pode ser garantida^[3]. A tabela 1.3 apresenta a comparação entre parâmetros das três técnicas.

Tabela 1.3 - Comparação entre os processos de revestimento ^[3]

Técnica	Espessura do revestimento (mm)	Taxa de resfriamento 10 ³ K/s	Espaçamento entre braços dendritas secundárias (µm)	Espaçamento de ZTA substrato (mm)	Temperatura T _{sm} ⁽¹⁾ (K)	Taxa de Alimentação (g/min)	de Eficiência do pó (%)
Laser	0,5- 1,0	2-800	1,0-5,0	0,4-2,0	60 → 600	6,0-30,0	60-70
APT ⁽²⁾	0,1-0,2	_____	_____	0,2-0,5	100→ 300	8,0-13,0	40-50
PTA	2,0-5,0	0,4-8,0	3,0-8,0	2,0-4,0	400→ 600	Até 45,0	80-90

(1) Aumento da temperatura do material do substrato

(2) Atmosferic plasma spraying

As vantagens do PTA podem ser verificadas na alta taxa de deposição de revestimentos, na maior espessura e largura dos cordões depositados, sendo possível o revestimento de grandes áreas, boa ligação metalúrgica entre substrato e revestimento e baixa rugosidade superficial. Entretanto apresenta uma zona

termicamente afetada maior, portanto maior diluição, e por apresentar taxas de resfriamento menores, possui tamanhos de grãos maiores em comparação ao laser. A diluição alta (de até 20%) e o tamanho de grão maior faz com que a resistência ao desgaste seja menor que no processo a laser^[3]. O uso da técnica de PTA em formação in-situ de ligas e compósitos é ainda muito recente e apenas poucos estudos tem sido desenvolvidos nesta área, apesar do custo do equipamento ser menor que o custo do laser e apresentar inúmeras vantagens para produção industrial.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho é de pesquisa exploratória e como tal os resultados são apresentados em dois conjuntos: 1) onde os efeitos da quantidade de alumínio adicionada à liga comercial de níquel são avaliados. Para isso foi misturado alumínio nas proporções: 5, 12,4 e 23wt% Al, como exposto mais adiante; 2) onde a modificação de dois parâmetros de deposição (intensidade de corrente e velocidade de deposição) é avaliada em termos de alterações na formação de ligas in situ.

O processo de PTA vem sendo utilizado como técnica de endurecimento superficial através da deposição de ligas em pó cuja resistência a oxidação e desgaste em altas temperaturas são conhecidas^[4]. Por depositar ligas em pó, o uso desta técnica para formação de ligas in-situ pode ser explorada, adicionando-se elementos puros sobre um substrato^[16] ou misturando-se pós de liga com outros elementos e depositando-se sobre materiais cuja resistência ao desgaste é menor. Para isso, utilizou-se o processo de deposição por PTA para se obter ligas intermetálicas Ni-Al, através da adição de alumínio em pó em liga de níquel-cromo-molibdênio.

A liga comercial a base de níquel utilizada neste trabalho é conhecida por suas características de resistência a ácidos oxidantes (como o ácido nítrico, por exemplo), boa resistência à cavitação, desgaste metal-metal e abrasão. Possui boas características podendo ser usada até 1035°C^[42]. A adição de alumínio visa a obtenção de uma liga mais resistente a altas temperaturas, alterando o equilíbrio termodinâmico da liga de níquel e formando intermetálicos a base de níquel-alumínio, o que deve resultar em maior dureza e resistência ao desgaste a altas temperaturas.

A mistura dos pós utilizada foi na proporção de 5, 12,4 e 23 % em peso de alumínio em relação ao níquel presente na liga. A quantidade de alumínio adicionada foi escolhida dentro do diagrama de fases exposto na figura 2.1. Com

adição de 5% de alumínio, espera-se a formação de intermetálico do tipo Ni_3Al , mas em pequena quantidade, disperso em uma matriz de níquel (liga 1). A adição de 12,4% de alumínio teve seu embasamento em ligas desenvolvidas pelo ORNL, tendo a liga IC-74M (87,55Ni-12,4Al-0,05B) como referência^[1]. Nestas condições de adição de 12,4%Al, espera-se a formação de intermetálico Ni_3Al . A adição de 23% de alumínio teve o intuito de produzir intermetálicos do tipo NiAl , como mostra a liga 3 da figura 2.1. A composição da liga de níquel apresenta-se na tabela 2.1. As misturas foram depositadas sobre aço baixo carbono (AISI 1020) em placas de dimensões de 100X75X12,5 mm.

Tabela 2.1. Composição da liga a base de níquel

	Ni	Mo	Cr	Fe	W	Co	C	Mn	P	S	Si
Wt%	53.48	17	16.5	5.5	4.5	Max2	0.1	0.9	0.4	0.3	0.9

Valores fornecidos pelo fabricante da liga de níquel

O alumínio foi separado em granulometrias diversas através de peneiras, sendo a mais adequada para o uso em PTA a que se estende de 90 a 150 μm . A liga de níquel foi utilizada como fornecida, com granulometria compreendida entre 45-200 μm . O alumínio e a liga de níquel foram misturados em moinho de bolas por uma hora com rotação de 45 rpm, parâmetros necessários para homogeneização da mistura.

O processo de deposição utilizado foi o de plasma por arco transferido (PTA), descrito no capítulo 1 item 1.4. O equipamento do fabricante Deloro está instalado no laboratório de revestimentos duros do LaMaTS/DEMEC. O depósito foi realizado sobre aço baixo carbono, cuja superfície foi limpa por jateamento abrasivo com óxido de Al e a umidade retirada por aquecimento em chama. A limpeza da superfície se faz necessária para evitar a contaminação por umidade e melhorar a

adesão do revestimento, assim como favorecer o contato do substrato com a mesa para formação do arco.

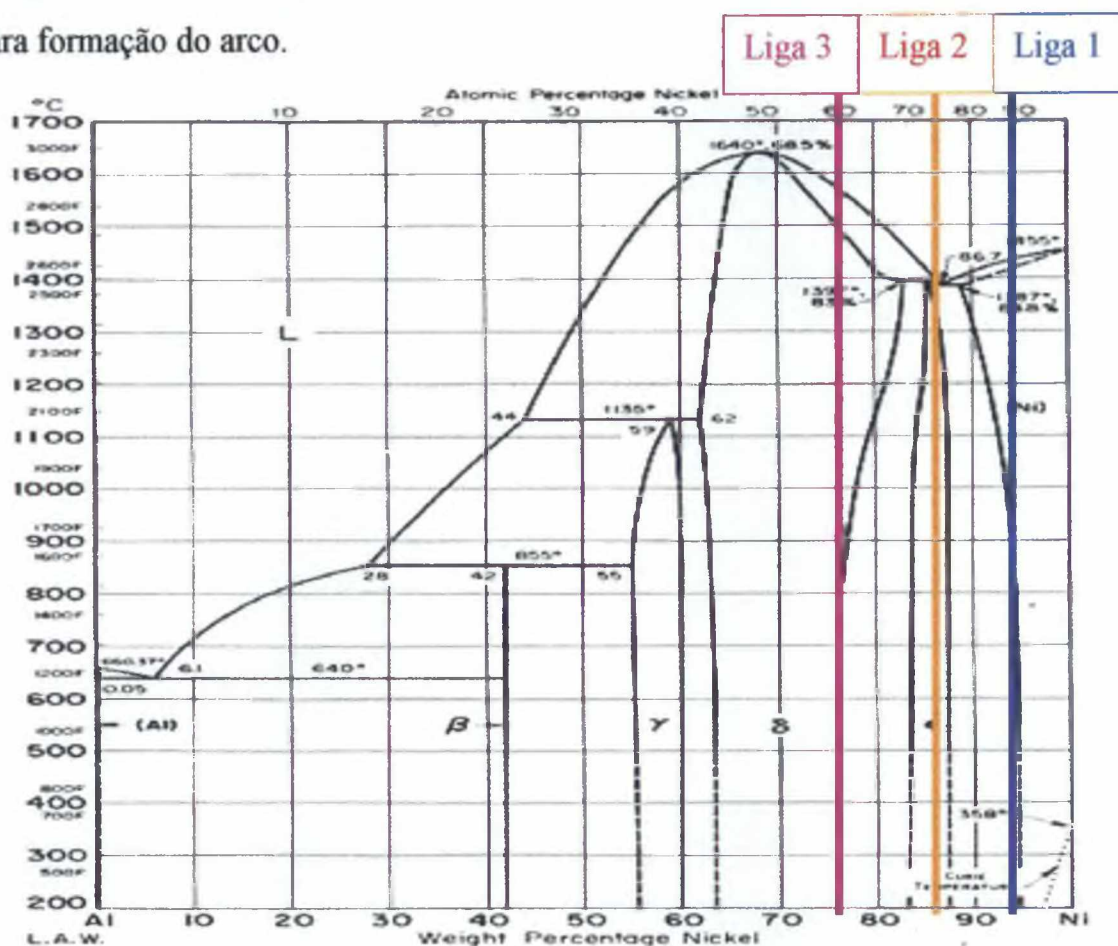


Figura 2.1 – Diagrama de equilíbrio Ni-Al^[7]

Os parâmetros de deposição utilizados para deposição dos revestimentos com diferentes adições de alumínio estão apresentados na tabela 2.2. Tais parâmetros foram tomados tendo como base trabalhos anteriores realizados com o revestimento de liga de níquel utilizado neste trabalho^{[16][40][4]}.

Devido à diferença existente entre a densidade da liga de níquel (g/cm^3) e do Al (g/cm^3), houve diferença de peso durante a determinação da taxa de alimentação, que se baseia no peso de material que sai por minuto.

A tensão é ajustada automaticamente através da corrente aplicada, da distância entre peça e bocal do PTA e da velocidade de deslocamento da tocha. A tensão

variou entre 24 e 27 V, conforme os parâmetros utilizados.

Tabela 2.2 - Parâmetros de deposição no PTA.

Descrição	Valores
Gás central (arco piloto)	2 l/min
Gás de proteção	12 l/min
Gás de carregamento do pó	2,5 l/min
Distância bocal de constrição - substrato	7 mm
Intensidade de Corrente	150 A
Velocidade de deslocamento da tocha v_d	10 cm/min

Tabela 2.3 – Taxa de alimentação das misturas durante deposição.

Quantidade de Alumínio adicionado (wt%)	0	5	12,4	23
Taxa de Alimentação (g/min)	20,5	16,5	15,0	11,0

A fim de avaliar o efeito dos parâmetros de deposição na formação de intermetálicos in-situ, foram variados a corrente(I) e a velocidade de deslocamento da tocha(v_d) para as diferentes misturas de liga de níquel e alumínio e para a liga de níquel como fornecida, conforme demonstrado na tabela 2.4.

Tabela 2.4. Parâmetros variados no presente trabalho.

I (A)	130	150	170
v_{d1} (cm/min)	_____	5	_____
v_{d2} (cm/min)	10	10	10
v_{d3} (cm/min)	_____	15	_____

Posterior a deposição, os cordões de revestimentos foram analisados quanto ao

aspecto visual e a presença de trincas e poros em inspeção visual.

A diluição representa a proporção na qual o metal de base entra na composição da zona fundida e é calculada através da relação de áreas descrita na equação 2.1 e esquematizada na figura 2.2.

$$D\% = \frac{A_i}{A_t} \cdot 100 \quad \text{equação 2.1}$$



Figura 2.2 - Esquema representativo de razão de áreas para cálculo de diluição

As amostras foram cortadas em equipamento de policorte para avaliação de seção transversal. Foram embutidas a quente em baquelite e lixadas em 220, 320, 400, 600 e 1200 mesh. Posteriormente foram polidas com pasta de diamante, granulometria 3 μm . Para análise no microscópio ótico, as amostras foram atacadas com solução eletrolítica de ácido oxálico com 6,0 V de tensão aplicada. No microscópio eletrônico de varredura obteve-se as imagens de elétrons secundários e foi realizada a análise por EDS (energy dispersive scattering) para determinação dos elementos presentes em cada fase.

A identificação das fases presentes nos revestimentos também foi feita por difração de raios-X em amostras cortadas de topo sem a presença do substrato.

As medidas de microdureza foram realizadas com carga de 300 gf na escala Vickers de dureza. Um esquema de como as impressões de microdureza foram realizados apresenta-se na figura 2.3, juntamente com as distâncias entre identações. Nesta técnica, a medida obtida é da diagonal do losângulo da indentação, sendo necessário a aplicação da fórmula descrita na equação 2.2. A ampliação utilizada

para a leitura foi de 500X e o fator de multiplicação do equipamento (f) utilizado de 0,1920. Os perfis de microdureza foram traçados através da média de cinco fileiras de medidas (perfis) de microdureza versus a distância a partir da superfície (d) em μm .

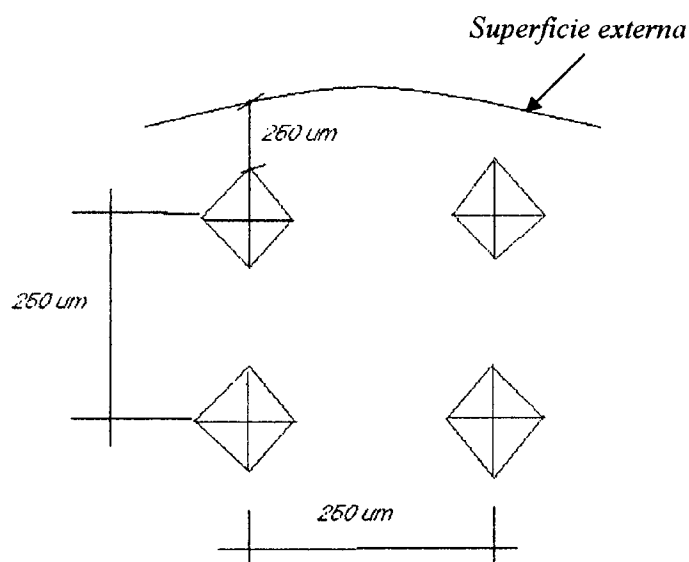


Figura 2.3 – Esquema de distâncias de indentações utilizadas

$$HV = \frac{1,8544.C}{(d.f.0,001)^2} \quad \text{equação 2.2}$$

Onde: C= carga aplicada (kgf)

d= diagonal da indentação (μm)

f = fator de multiplicação do equipamento

A avaliação da estabilidade térmica das ligas obtidas em temperaturas elevadas foi feita com base nos dados obtidos por Graf et al ^[4], onde a liga utilizada neste trabalho sofreu envelhecimento acelerado a fim de se determinar o pico de dureza conforme a temperatura e tempo de exposição em diversas temperaturas. Foi

determinado nesse estudo que o pico de dureza é atingido a 1100°C após 2h de exposição. Em estudos realizados com ligas intermetálicas NiAl, o tempo de exposição em temperaturas de 850-950 °C foi de 138h^[5]. Sendo assim, com base nos dados de literatura, os revestimentos obtidos para determinação da influência da quantidade de Al e os revestimentos em que houve a formação in situ de novas fases foram expostos a temperaturas de 700°C e 1000°C pelo período de 13 horas ininterruptamente.

Após o período de exposição nas temperaturas determinadas, os revestimentos foram analisados quanto a microestrutura através de microscopia ótica e MEV, e quanto a microdureza. Na microdureza foram medidos cinco pontos no meio do cordão e utilizadas as médias dos valores.

Os revestimentos envelhecidos foram submetidos também à análise por difração de raios-X, a fim de se observar as variações nas fases que ocorreram após exposição a 700°C e 1000°C.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

Os resultados são apresentados em dois conjuntos. O primeiro conjunto foi analisado segundo a quantidade de alumínio adicionado e sua influência na formação de intermetálicos Ni-Al a partir da liga comercial de níquel. Este primeiro conjunto foi processado com parâmetros iguais que incluem a intensidade de corrente de 150 A e a velocidade de deslocamento de 10 cm/min. O segundo conjunto avalia a formação de ligas in-situ em função dos parâmetros de processamento. Assim, as amostras com mesmas porcentagens de alumínio adicionado (0%, 5%, 12,4% e 23%) foram processadas com variação dos parâmetros de intensidade de corrente e de velocidade de deslocamento apresentados na tabela 2.3 da seção anterior. Os demais parâmetros foram mantidos constantes.

3.1 Efeito da adição de alumínio na liga comercial de níquel.

3.1.1. Aspecto visual e diluição.

a) Aspecto Visual

Os revestimentos obtidos neste conjunto não apresentaram porosidade superficial visível a olho nu, a não ser no início e final de cordão. Não foram constatadas trincas superficiais nos depósitos processados.

b) Diluição

Os valores de diluição apresentados pelo primeiro conjunto processado revelam diluição aproximada de 30% para as quatro composições. Os valores

obtidos de diluição encontram-se acima do descrito na literatura para o processo^[40], que é da ordem de 20%. A tabela 3.1 apresenta os valores obtidos nos revestimentos processados inicialmente para avaliação da adição de diferentes quantidades de alumínio.. A figura 3.1 apresenta um diagrama de barras das diluições obtidas nestes revestimentos.

Tabela 3.1 – Valores de diluição obtidos nos revestimentos do primeiro conjunto estudados segundo a influência da quantidade de alumínio adicionado à liga de níquel.

Porcentagem de alumínio adicionado (%)	0	5	12,4	23
Diluição (%)	28,9	34,4	32,2	35,5

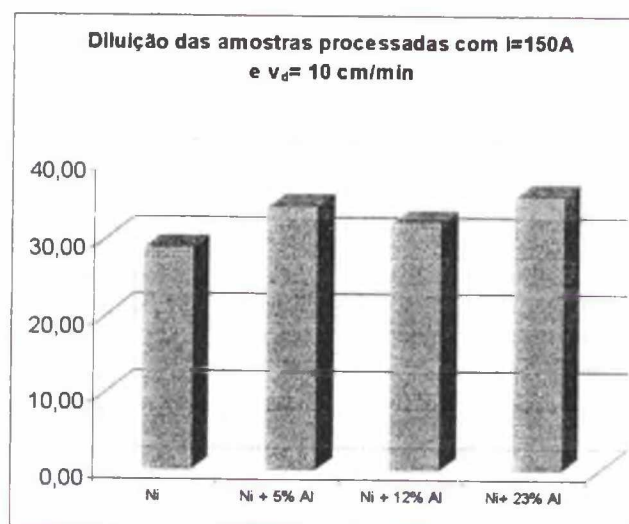


Figura 3.1 – Diagrama de barras das diluições obtidas no conjunto analisado segundo a variação de quantidade de alumínio adicionado à liga de níquel.

A adição de alumínio eleva os valores de diluição em relação ao revestimento sem alumínio. Este aumento pode ser associado com a simples presença e alumínio e não parece estar relacionado com a quantidade de alumínio adicionado, já que os valores de diluição dos revestimentos com alumínio se apresentam com pequena diferença uns dos outros. De acordo com a literatura a diluição depende da composição química do substrato, e dos parâmetros de

processamento como taxa de vazão do gás de plasma, a voltagem e taxa de alimentação^[40]. No entanto, o fato da formação de intermetálicos Ni-Al ter caráter exotérmico, deve-se esperar um aumento na diluição decorrente do calor gerado.

3.1.2. Microestrutura.

As figuras 3.2a a 3.2d apresentam a influência da adição de alumínio na microestrutura dos revestimentos.

A estrutura observada é dendrítica apresentando-se bastante refinada quando comparada com estruturas obtidas com processos de soldagem convencionais como TIG^[43]. Ao se observar a microestrutura da liga de níquel, nota-se a matriz γ Ni na região dendrítica e fases dispersas na região interdendrítica (Figura 3.2a).

A adição de 5% Al torna a região interdendrítica mais alongada, em forma de filmes alongados (Figura 3.2b). Há a presença de uma fase globular dispersa de maneira homogênea pelo revestimento, de tamanhos variando de 1 a 3 μm .

O revestimento obtido a partir da mistura de liga de níquel com 12,4%Al não apresenta sua microestrutura semelhante à do revestimento com 5%Al(Figura 3.2c). O revestimento apresenta a fase interdendrítica em forma de filmes e uma fase globular dispersa de forma homogênea no revestimento. Pela visualização das fases, este revestimento apresenta granulometria mais refinada (regiões interdendríticas mais próximas) que os revestimentos sem Al e com 5%Al.

Adicionando 23%Al, há a formação de uma nova fase (Figura 3.2d). A região interdendrítica é composta de filmes que se interligam, duas novas fases e a fase globular presente nos revestimentos com adição de Al.

As fases presentes nos revestimentos serão melhor analisadas através de MEV, apresentado posteriormente neste mesmo item.

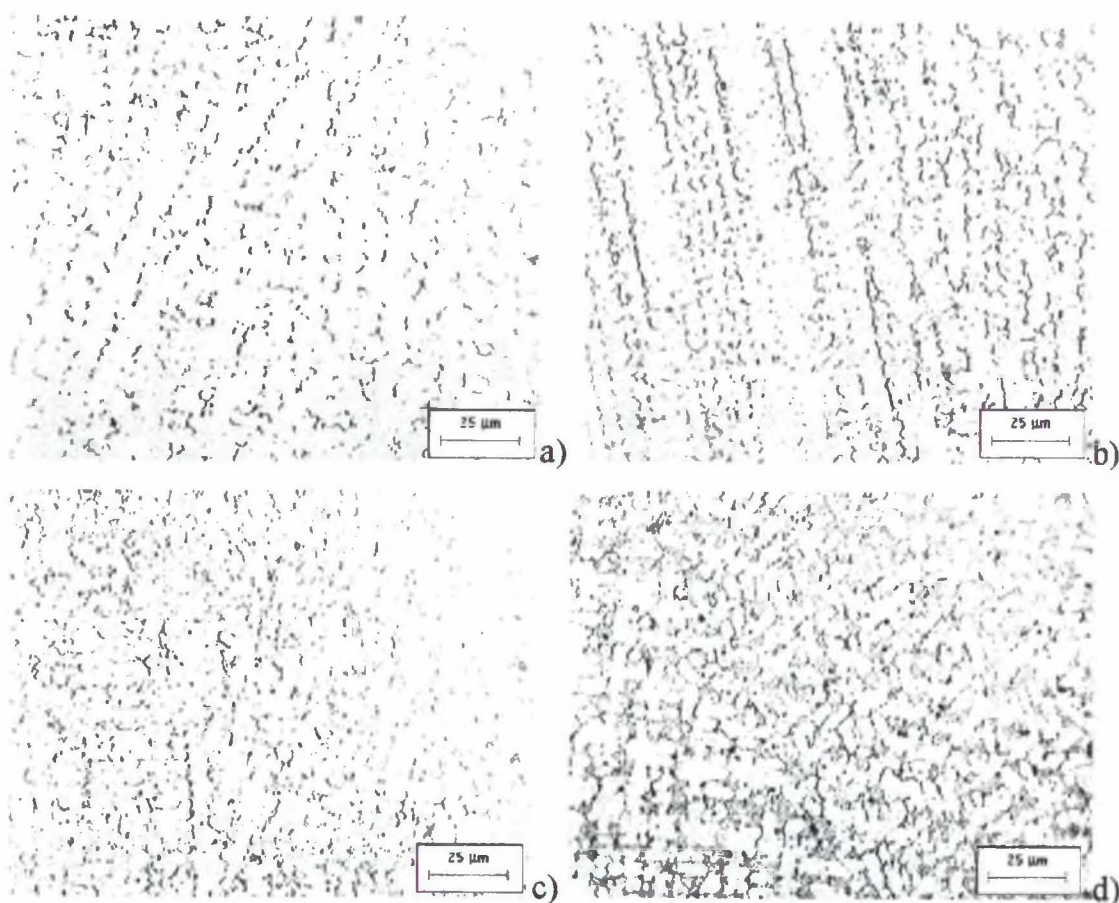
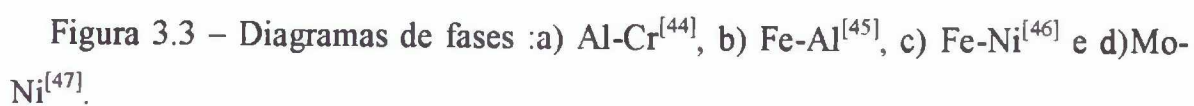


Figura 3.2. Microscopia ótica dos revestimentos de liga de níquel: a) sem alumínio; b) com 5% Al; c) com 12,4% de Al; d) com 23% de Al. Ataque eletrolítico: ácido oxálico.

Em quantidades mais baixas de Al e nas condições de deposição utilizadas não houve formação de fases interdendríticas diferenciadas ou alteração significativa de microestrutura.

A influência dos elementos de liga presentes na liga de níquel (molibdênio, tungstênio, cromo, ferro e carbono) pode ser avaliada por seus diagramas de fases. Segundo o diagrama Al-Cr (figura 3.3 a) pode haver a formação de intermetálicos do tipo Al_7Cr , $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$, Al_4Cr e AlCr_2 . A influência do ferro presente tanto na liga como decorrente da diluição durante processamento, possibilita a formação de intermetálicos do tipo Fe_3Al , FeAl , FeAl_2 , Fe_2Al_5 e FeAl_3 (figura 3.3b). O ferro também forma compostos com o níquel, podendo formar o composto FeNi_3 ou uma fase eutetóide em 50wt% de níquel composta de ferro-níquel, pela decomposição da

fase $\gamma(\text{Fe,Ni})$ (figura 3.3c). O molibdênio, que é adicionado pelo fabricante na proporção de 17wt% na liga de níquel, possibilitaria a formação de intermetálicos com o níquel (figura 3.3d), sendo os mesmos Ni_4Mo , Ni_3Mo e NiMo . Segundo Albiter et al ^[10] em seu estudo de adição de Mo em ligas de NiAl o molibdênio formou solução sólida com a liga além de formar segunda fase como Al_8Mo_3 e Al_5Mo . A formação destas fases é aumentada com o incremento do teor de Mo. Mas, segundo este mesmo estudo ^[10], o molibdênio age como refinador de grãos da liga intermetálica NiAl. O tungstênio age como forte formador de carbeto, possivelmente tendo pouca influência na formação de intermetálicos. Com as proporções de alumínio utilizadas nas misturas esperava-se a formação de menor quantidade de intermetálico Ni_3Al com a adição de 5% de alumínio (liga 1 na figura 2.1) precipitado em uma matriz de níquel. Para um aumento na quantidade de alumínio de 5% para 12,4% (liga 2), esperava-se a formação predominante de intermetálico Ni_3Al . O enriquecimento de alumínio na liga para valores de 23% (liga 3) indica a provável formação de intermetálico do tipo NiAl e Ni_3Al_5 .



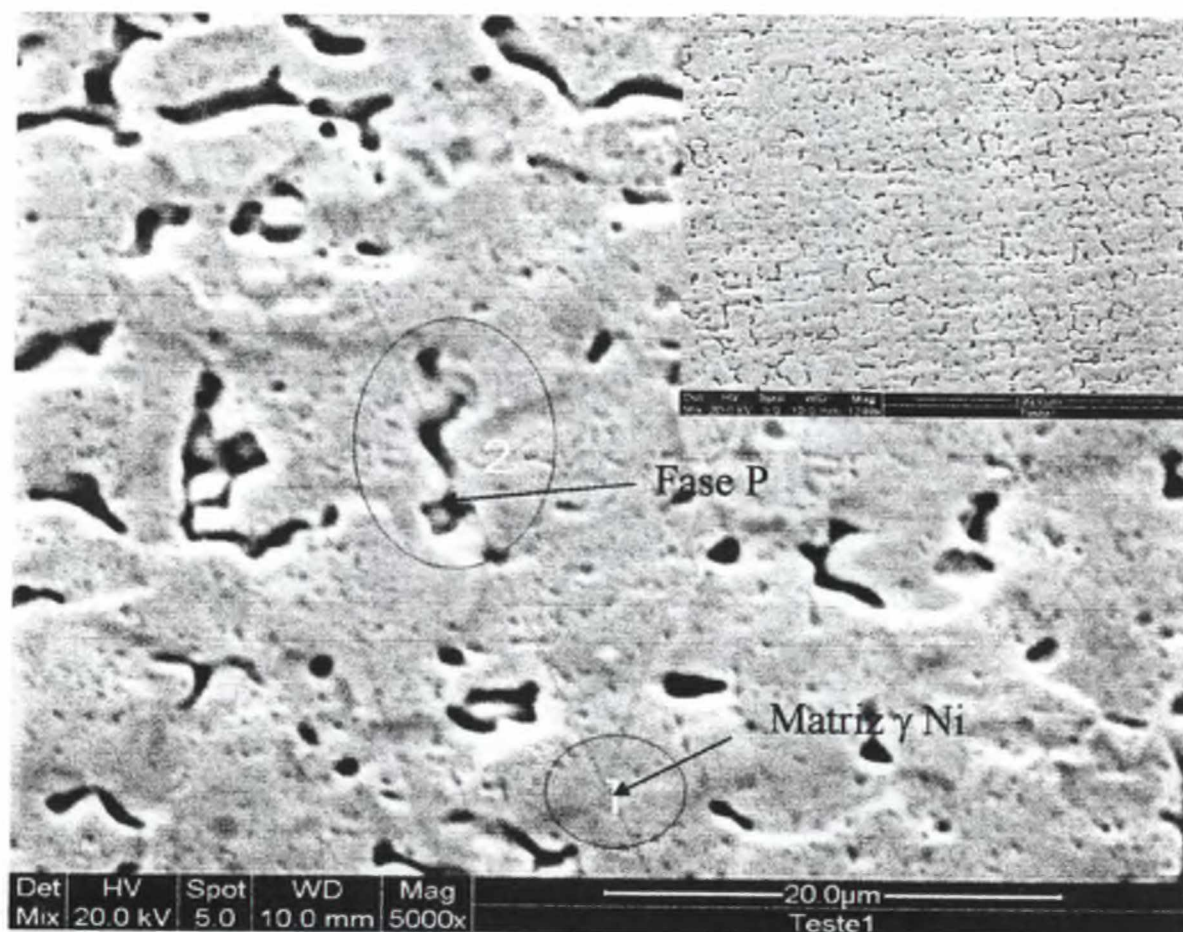


Figura 3.4. MEV do revestimento de liga de níquel sem adição de alumínio com vista geral.

A figura 3.4 apresenta a imagem de MEV obtido do revestimento de liga de níquel sem adição de alumínio. Pode-se observar duas fases: uma provavelmente composta de matriz γ , característica de superligas a base de níquel^[12], e uma fase dispersa com forma de filmes e glóbulos.

Em revestimentos da liga Hastelloy C-276 (Ni-15,8Cr-15,5Mo) depositados por autogenous GTA (gas-tungsten-arc), observou-se a formação da fase γ , e fases em menor proporção como P e μ na microestrutura de solidificação do cordão de solda^[14]. Pela literatura^[14] a fase P corresponde a uma fase a base de Ni-Mo-Cr e a fase μ é descrita na literatura^[15] como sendo $(Fe,Co)_7(Mo,W)_6$.

O resfriamento na deposição por PTA é mais rápida que outros processos

convencionais, como descrito anteriormente. Sendo assim, as fases interdendríticas observadas provavelmente se tratam de fases P, não ocorrendo a transformação das mesmas em fase μ , como ocorreria em resfriamentos mais lentos^[14].

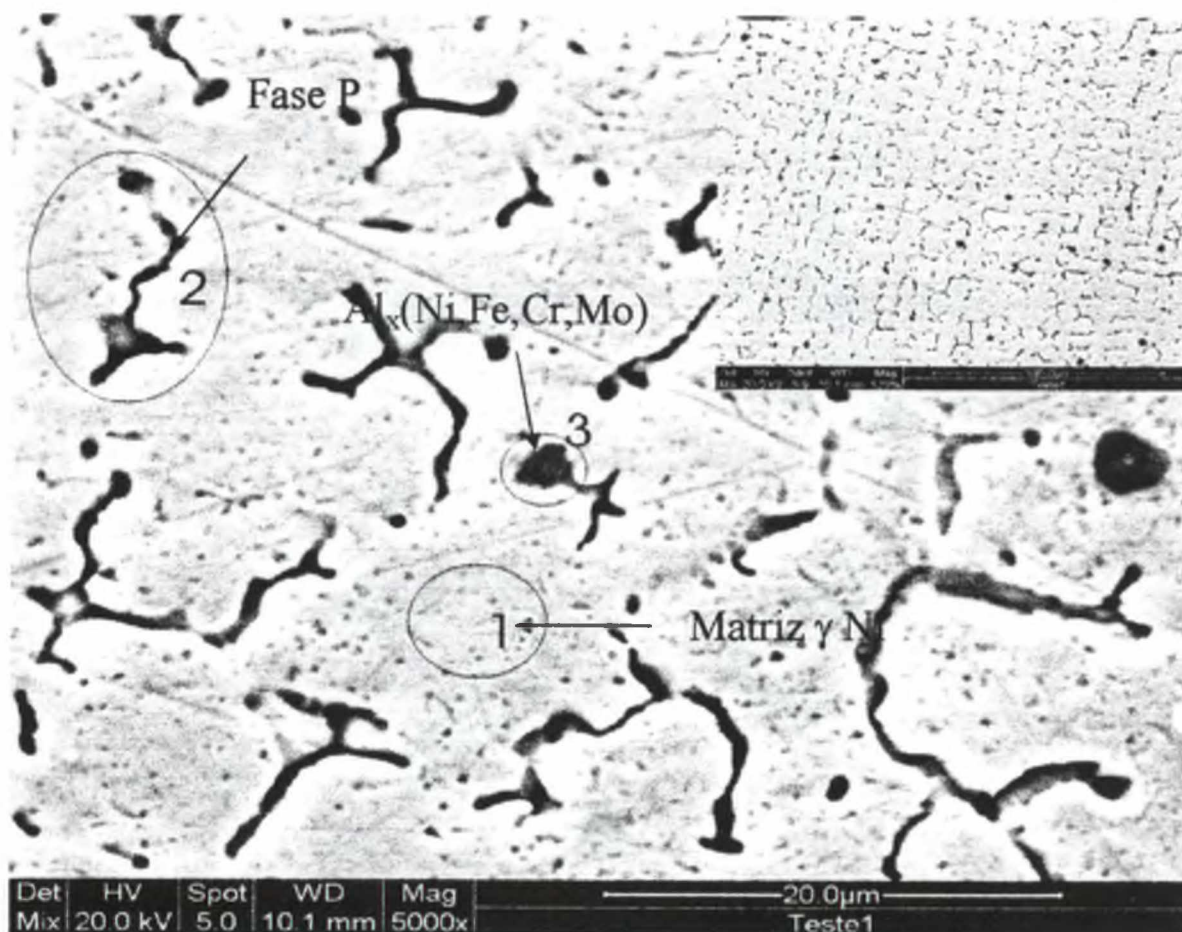


Figura 3.5. MEV do revestimento de liga de níquel com adição de 5%Al com vista geral.

A figura 3.5 apresenta fotografia de MEV realizado no revestimento de liga de níquel com 5% de alumínio. Como pode ser observado a microestrutura do revestimento é semelhante à do revestimento sem Al. Aparece, entretanto, uma nova fase (fase 3), com forma globular e dispersa por todo revestimento de maneira homogênea. A difração de raios-X (Anexo I) revela picos de pequena intensidade a aproximadamente 45° e 100° , que referem-se a esta fase.

O EDS (Anexo II) realizado nesta fase revela grande quantidade de Al

presente (em torno de 60%) com relação aos demais elementos. A estequiometria exata desta fase não é precisa, mas parece se tratar de um intermetálico do tipo $\text{Al}_x(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cr}, \text{Mo})$.

A figura 3.6 apresenta a fotografia obtida por MEV do revestimento de liga de níquel com adição de 12,4% de alumínio. Pode-se notar que o revestimento apresenta as mesmas características da liga de níquel sem alumínio, onde há a presença da matriz γ Ni, com fase interdendrítica dispersa (fase P) e morfologia semelhante à do revestimento sem Al.

Como ocorreu com a adição de 5% de alumínio, houve a formação de uma fase globular dispersa por todo revestimento de maneira homogênea. Pela difração de raios-X realizada no revestimento (Anexo I), observa-se picos semelhantes ao do revestimentos com 5%Al, onde há a indicação de $\text{Al}_x(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cr}, \text{Mo})$.

A fase intermetálica apresenta-se dispersa por todo revestimento de maneira homogênea (da superfície à linha de fusão). Em termos de morfologia, tamanho e quantidade também se assemelha ao do revestimento com 5%Al. Tem aproximadamente 3 μm de diâmetro com morfologia globular.

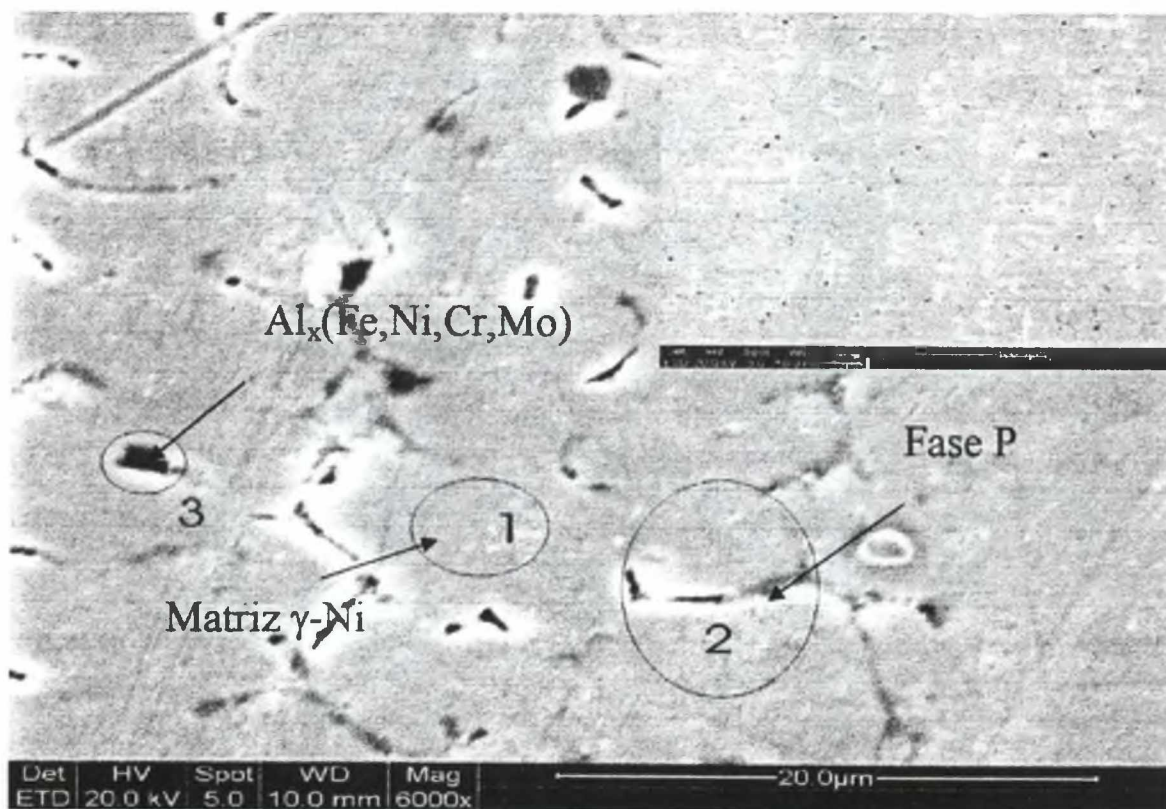


Figura 3.6. MEV do revestimento de liga de níquel com adição de 12,4%Al com vista geral.

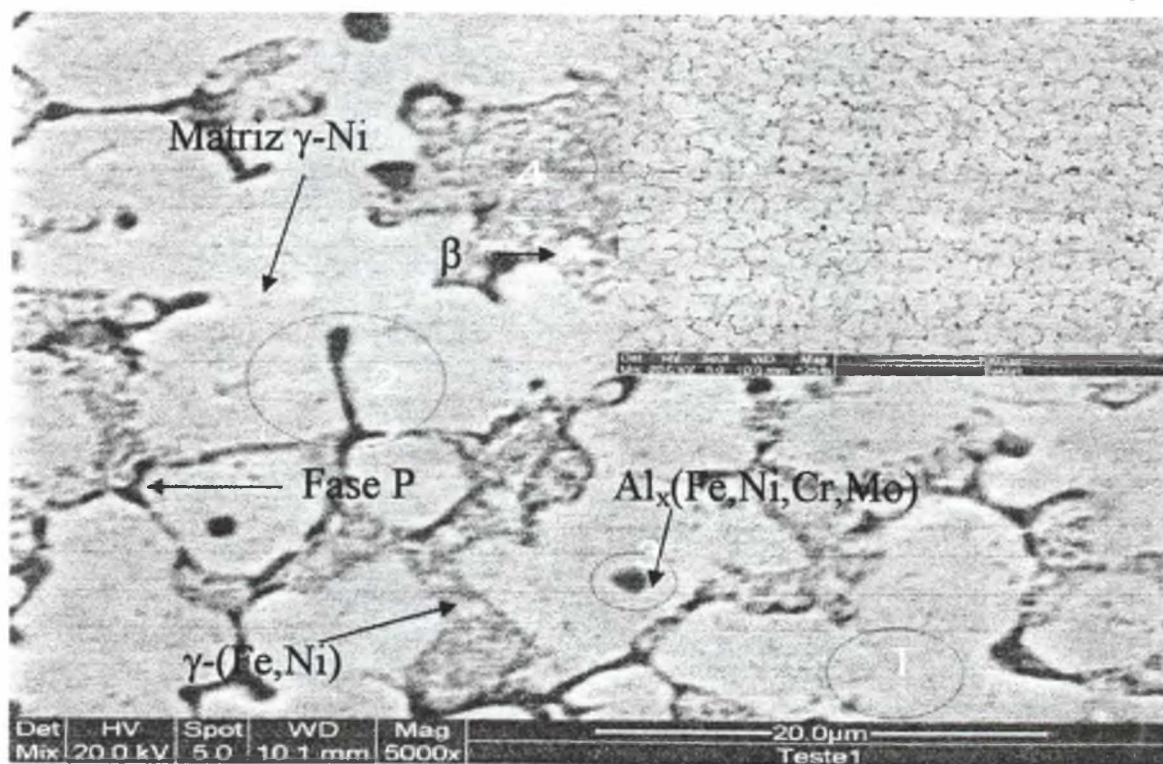


Figura 3.7. MEV do revestimento de liga de níquel com adição de 23%Al com vista geral.

A figura 3.7 apresenta a fotografia de MEV para o revestimento de liga de níquel com adição de 23% de alumínio.

Neste caso, a adição de alumínio interferiu na formação de fases do revestimento. Uma nova fase, composta em sua maioria de ferro-níquel (EDS no Anexo I), forma-se em todo revestimento. Existe ainda o início de formação de uma nova fase (fase 5). Esta fase não está identificada, podendo se tratar de NiAl (fase β), mas o pico a $52,1^\circ$ (difração de raios-X do Anexo I), que seria referente a esta fase, coincide com um pico de γ -FeNi.

Pode-se supor que a fase 4 seja composta de uma fase γ -FeNi em conjunto com a formação de fase β em alguns pontos do revestimento.

Neste revestimento, a fase intermetálica $Al_x(Fe,Ni,Cr,Mo)$ apresenta-se como nos casos anteriores (adição de 5 e 12,4% de alumínio), com grande quantidade de alumínio em seu interior, além dos demais elementos presentes na liga, mas em quantidades menores. A difração de raios-X apresenta o pico referente a esta fase a $44,2^\circ$, como nos casos anteriores.

3.1.3. Microdureza.

A figura 3.8 apresenta os perfis de microdureza medida nos revestimentos obtidos com diferentes adições de alumínio. Como pode ser observado, a dureza se mostrou homogênea por toda seção transversal nos quatro revestimentos analisados.

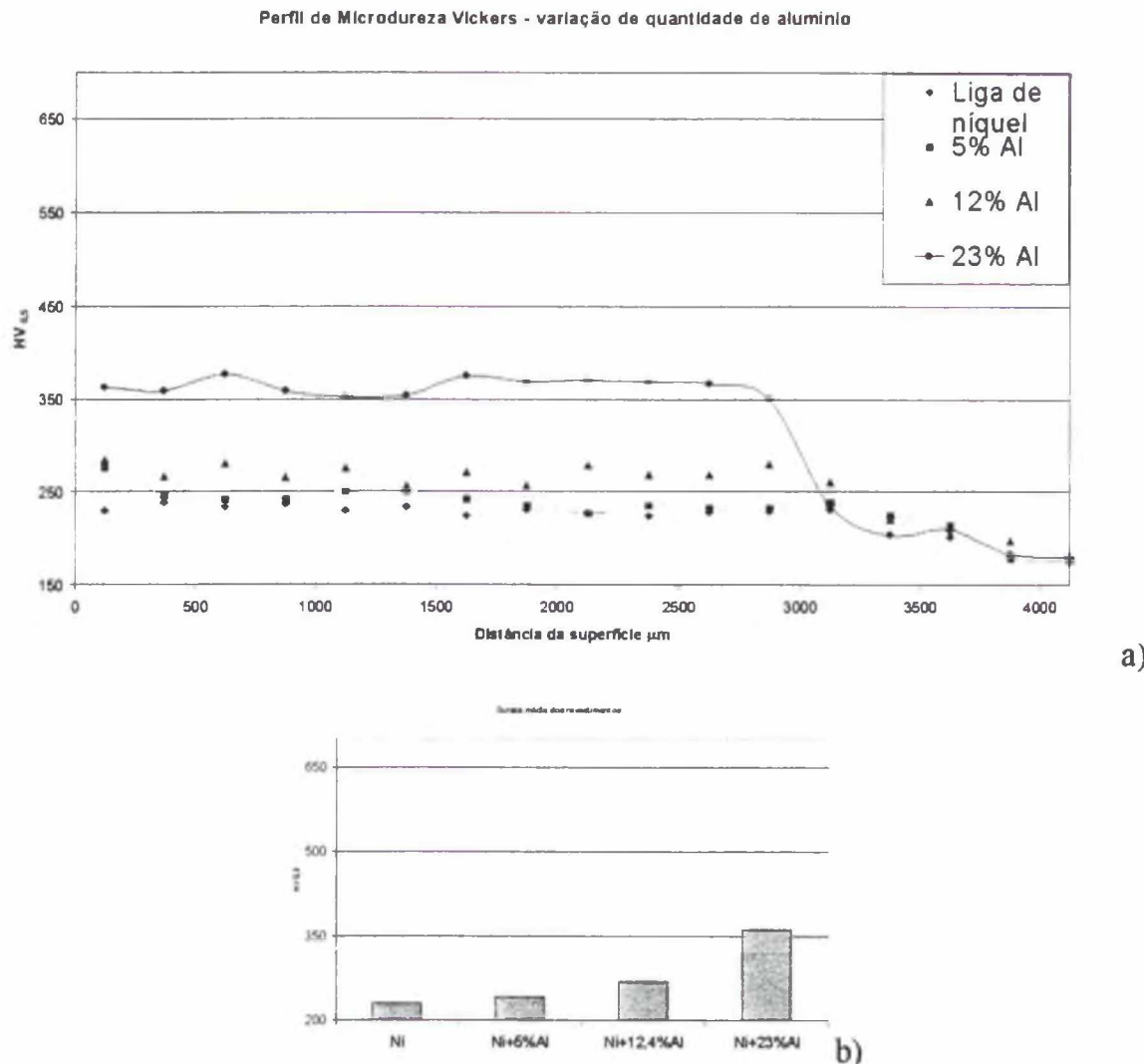


Figura 3.8. a) Perfis de microdureza medidos nos revestimentos com e sem adição de alumínio; b) Média das microdurezas medidas nos revestimentos

Pode-se notar que a variação de dureza para o revestimento com adição de 5% de alumínio é pequena com relação ao revestimento sem alumínio, não passando de 5% de diferença entre eles.

A adição de 12,4% de alumínio no revestimento faz com que a dureza seja elevada de 230HV (revestimento sem alumínio) para 270HV em média. Tal fato pode ter sido gerado por endurecimento por solução sólida, que é um dos mecanismos de endurecimento das ligas de níquel^[12].

As durezas dos revestimentos com 5% de Al e 12,4% de Al são próximas, apresentando pouca diferença de valores. A fase globular presente pode não ter tido influência significativa na elevação da dureza, já que visualmente as quantidades das mesmas nos revestimentos com 5 e 12,4% de alumínio é muito próxima. A dureza do revestimento com 12,4%Al é maior que a do revestimento sem Al. Existem dois fatos que podem ter gerado esta elevação de dureza: a) endurecimento por solução sólida gerada pela maior quantidade de alumínio; b) aparente refinamento da microestrutura do revestimento com 12,4% Al com relação ao sem alumínio.

O revestimento com 23% de alumínio apresenta a maior variação de dureza, chegando a 360HV. A elevação de dureza está provavelmente associada às novas fases (β -NiAl e γ -FeNi) presentes no revestimento. Apesar das fases intermetálicas presentes neste revestimento, a dureza não foi elevada conforme seria esperado, provavelmente por se manter a matriz dúctil γ -Ni em maior quantidade. A literatura mostra que fases intermetálicas são utilizadas para elevar a dureza de ligas de níquel^[12] formando precipitados coerentes com a matriz alcançando valores de 700-800 HV.

A adição de alumínio em proporções diferentes (5, 12,4 e 23%) demonstra variação na microestrutura e dureza apenas quando adicionado 23% de alumínio à liga de níquel. Nesta primeira fase de investigação, pode-se dizer que se obteve a formação de liga in situ, sendo possível produzir a partir desta uma liga com propriedades distintas^{[1][6][8]}.

3.2 Influência da variação de parâmetros de deposição na formação de ligas.

Na variação de parâmetros utilizada nesta fase do trabalho, tomou-se como referência para comparação os resultados obtidos na primeira fase, onde a intensidade de corrente e velocidade de deslocamento foram mantidas constantes e iguais a $I = 150\text{A}$ e $v_d = 10\text{ cm/min}$.

A variação na intensidade de corrente (I) e velocidade de deslocamento (v_d) tiveram por objetivo alterar a taxa de solidificação e a diluição nos revestimentos e verificar sua influência na formação de ligas in-situ. Anteriormente verificou-se que a formação de nova fase in-situ é confirmado quando adicionado 23% de alumínio à liga de níquel. A variação dos parâmetros já foi apresentada anteriormente mas está colocada na tabela 3.2 para facilitar a leitura.

Tabela 3.2. Variação nos parâmetros de deposição.

I (A)	130	150	170
$v_{d1}(\text{cm/min})$	_____	5	_____
$V_{d2}(\text{cm/min})$	10	10	10
$V_{d3}(\text{cm/min})$	_____	15	_____

3.2.1. Aspecto visual e diluição.

Alguns dos cordões depositados liga de níquel sem alumínio e com 5, 12,4 e 23 % de alumínio variando-se a intensidade de corrente e a velocidade de deslocamento apresentaram porosidade superficial e trincas transversais.

A tabela 3.3 apresenta os valores de diluição obtidos para os revestimentos processado com intensidade de corrente e velocidade de deslocamento diferentes dos primeiro conjunto processado. Os valores de diluição para os revestimentos analisados segundo a variação de parâmetros apresentaram valores variando entre

20% e 38%.

Tabela 3.3 – Valores de diluição obtidos dos revestimentos processados com intensidade de corrente (a) e velocidade de deslocamento (b) variados.

a)

Alumínio adicionado (%)	Intensidade de corrente (A)	130	150	170
0		*	*	*
5		18	30	33
12,4		*	30	38
23		*	44	32

b)

Alumínio adicionado (%)	Velocidade de deslocamento (cm/min)	5	10	15
0		*	*	38
5		22	30	25
12,4		22	30	37
23		*	44	*

* os valores de diluição destes revestimentos não pôde ser levado em conta devido à falta de fusão parcial do substrato.

A diluição nos revestimentos com adição de 5% de alumínio e processadas com variação de corrente confirmam a literatura^[40], um aumento da diluição com o aumento da corrente. Já nos mesmos revestimentos processados com variação na velocidade de deslocamento houve um aumento na diluição da $v_d=5$ cm/min para $v_d=10$ cm/min, e diminuindo novamente em $v_d=15$ cm/min. Estes valores não acordam com a literatura, onde se descreve a diminuição nos valores de diluição com o aumento na velocidade de deslocamento^[40].

Nos revestimentos com adição de 12,4% de alumínio processados com variação de velocidade de deslocamento, houve um aumento na diluição com o aumento na velocidade de deslocamento. Novamente este fato não condiz com o descrito pela literatura^[40].

Os revestimentos processados com 23%Al apresentaram valores de diluição elevados com relação aos demais, alcançando valores de 44%. A reação de Ni e Al para formação de intermetálicos é uma reação exotérmica^[2], sendo provavelmente a causa do aumento da diluição neste revestimento, onde houve a formação de novas fases.

3.2.2. Microestrutura:

Em superligas a microestrutura é fundamental na determinação das propriedades do material, seja em revestimentos ou em peças fundidas. As fases presentes na microestrutura podem tanto ser desejáveis (como fases γ' e γ'') como prejudiciais (como fases TCP – σ , Laves, P e μ) quando em quantidades maiores.

Para avaliar a microestrutura dos revestimentos processados, utilizaram-se os recursos de microscopia ótica, MEV e difração de raios-X (Anexo III).

Na primeira etapa de estudos, verificou-se que o revestimento processado com adição de 23%Al apresentou formação de nova fase. Nesta fase de estudo foram avaliados os efeitos da variação de I e v_d na formação de ligas in situ. Sendo assim, os resultados serão apresentados separadamente, levando-se em conta a quantidade de Al adicionado à liga comercial de Ni.

a) Revestimentos sem alumínio.

A figura 3.9 apresenta as fotografias obtidas por MEV dos revestimentos sem Al processado com variação de intensidade de corrente (I) e variação de velocidade de deslocamento da tocha (v_d).

Pode ser observado que variando I e v_d , há leve modificação na morfologia das fases interdendríticas.

Segundo Cieslak et al.^[14], na solidificação da liga Hastelloy C-276 há a formação primeiramente da fase γ Ni seguida da solidificação da fase P (rica em Mo e W). A fase P gradualmente se transforma na fase μ conforme a temperatura diminui. No caso de solidificação em processos de deposição por PTA, a velocidade de solidificação é maior que em processos de soldagem comuns, como TIG^[43]. Neste caso, o tempo para transformações de fase não é suficiente. Sendo assim, as fases presentes na microestrutura dos revestimentos processados se constituem em matriz γ Ni e fase P dispersa na região interdendrítica.

Aparentemente os revestimentos são semelhantes entre si, apesar da variação na velocidade de resfriamento ocasionada pela variação de I (quanto menor I , maior a velocidade de resfriamento) e de v_d (quanto maior v_d , maior a velocidade de resfriamento)^[48].

A visualização do refinamento de microestrutura usada pelas diferentes taxas de resfriamento usadas nos revestimentos obtidos sem Al é difícil, não podendo-se afirmar que tal fato ocorreu apenas pela visualização em microscópio ótico.

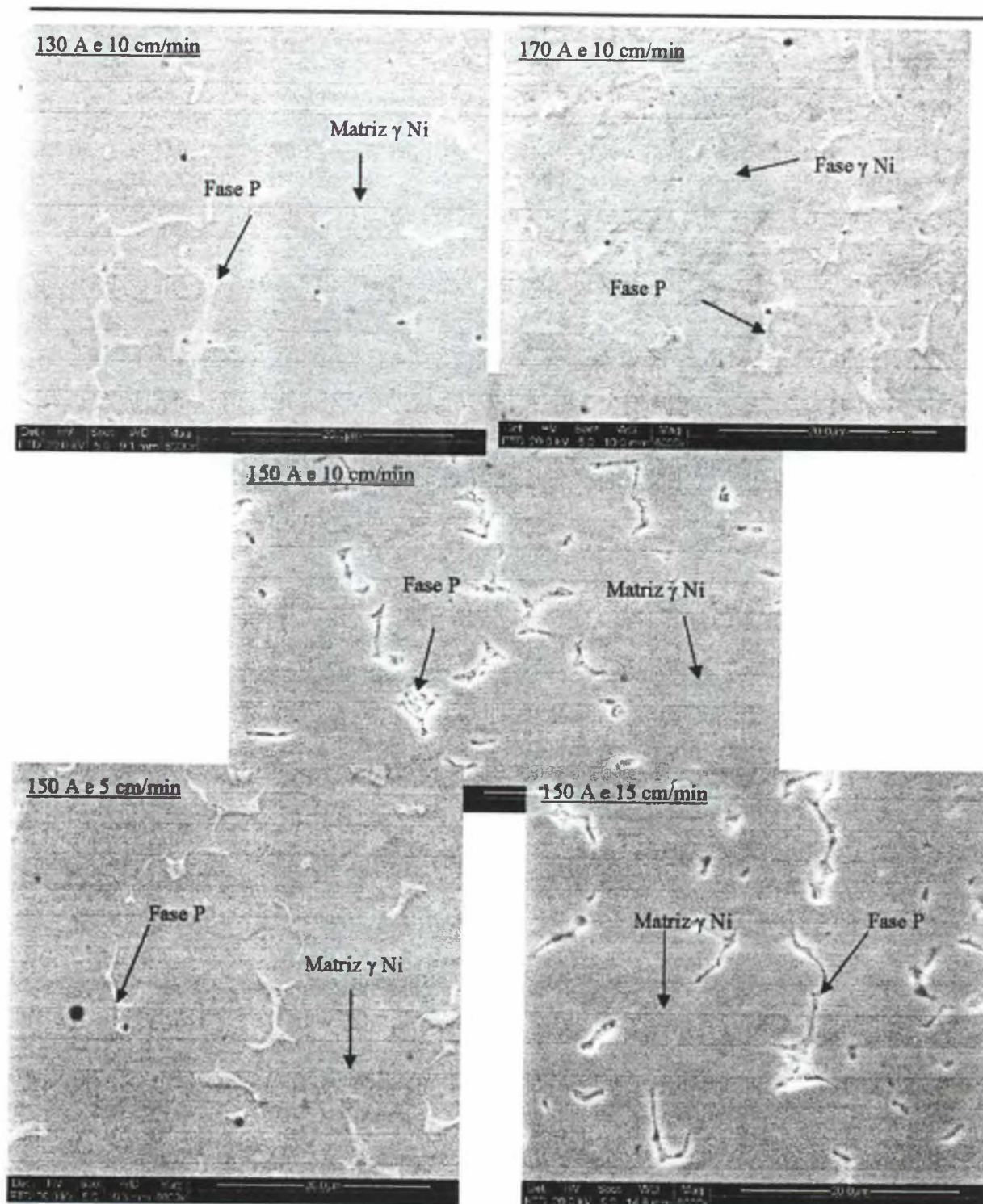


Figura 3.9. Fotografias obtidas por MEV dos revestimentos sem adição de Al.

b) Revestimentos com adição de 5% de alumínio

A figura 3.10 mostra as fotografias obtidas por MEV dos revestimentos processado com adição de 5% Al. Segundo o diagrama de fases Ni-Al (figura 2.1), o esperado seria a formação de intermetálico Ni_3Al em uma matriz de $\gamma\text{-Ni}$. Todos os revestimentos processados com 5% de Al (com variação de I e v_d) se mostraram homogêneos da superfície à linha de fusão, apresentando uma fase globular dispersa por todo revestimento.

A microestrutura dos revestimentos processados assemelha-se aos revestimentos sem adição de Al. Porém, há a presença de uma terceira fase, além das anteriormente descritas. Esta fase corresponde à mesma fase encontrada no primeiro conjunto de amostras processadas, onde o efeito da adição de alumínio foi observado.

A composição química da fase intermetálica globular aparentemente é $\text{Al}_x(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cr}, \text{Mo})$, tendo grande quantidade de Al presente em seu interior como mostra o EDS realizado nas fases (Anexo IV).

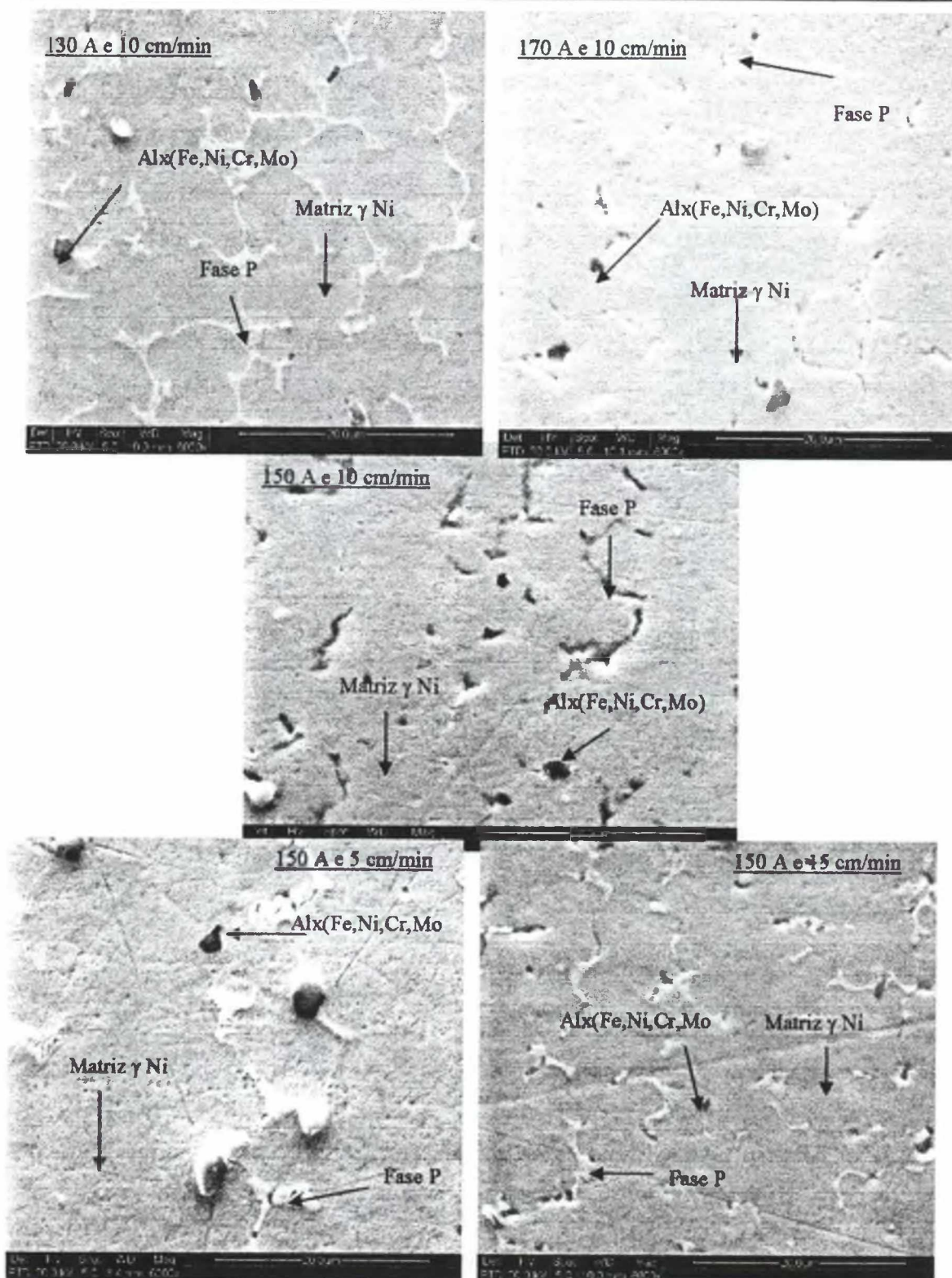


Figura 3.10. Fotografias obtidas por MEV dos revestimentos com 5%Al.

Verificou-se visualmente que a variação nos parâmetros de processamento nos revestimentos com adição de 5%Al teve pouca influência na formação de novas fases, mantendo-se as fases globulares dispersas em todos os revestimentos. Qualquer refinamento gerado pelas diferentes taxas de resfriamento não foi avaliada.

c) Revestimentos com adição de 12,4% de alumínio

A figura 3.11 apresenta as fotografias obtidas por MEV dos revestimentos com adição de 12,4% de Al. Pode ser observado que a morfologia das fases é semelhante às obtidas nos revestimento sem Al e com adição de 5%Al.

Esperava-se pela observação do diagrama de fases Ni-Al que houvesse a formação de Ni_3Al . No caso dos revestimentos depositados neste trabalho, há a influência dos demais elementos presentes na liga comercial e do ferro que se mistura ao revestimento através da diluição. Devido a este fato, esperava-se a formação de precipitados γ' dispersos na matriz γ .

Identifica-se a presença da matriz γ Ni, da fase P na região interdendrítica e por todo revestimento, distribuído de maneira homogênea, o intermetálico $\text{Al}_x(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cr}, \text{Mo})$. O tamanho da fase intermetálica nos revestimentos fica em torno de 1 a $3\mu\text{m}$.

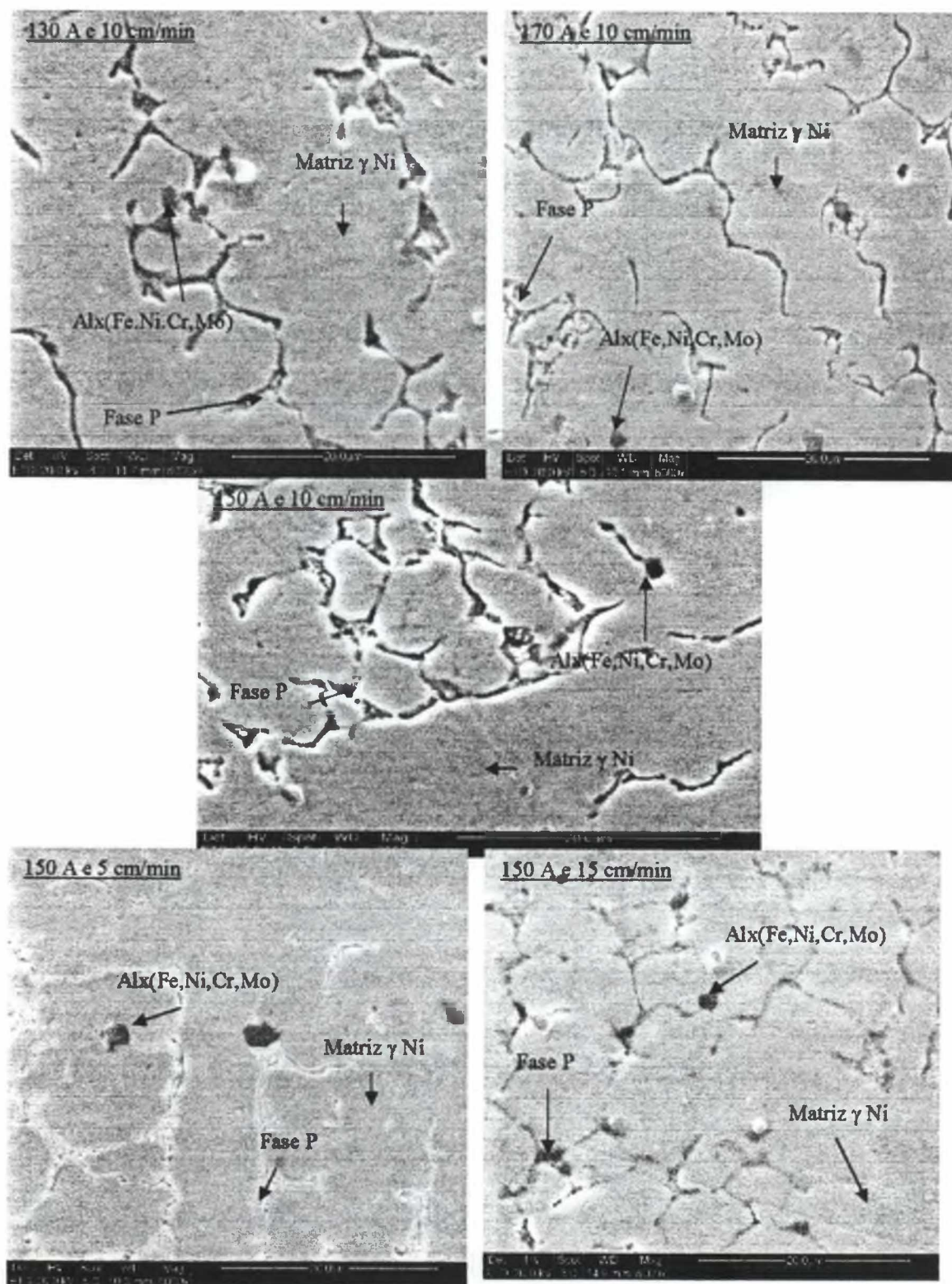


Figura 3.11. Fotografias obtidas por MEV dos revestimentos com 12,4%Al.

De maneira geral, a variação na I e v_d não alterou a distribuição da fase intermetálica, sendo homogênea por toda seção transversal do revestimento.

Alteração nos parâmetros de deposição não alterou a microestrutura do revestimento de maneira significativa. Conforme a literatura, a matriz γ Ni é endurecida por solução sólida também pelo Al ^[12]. O EDS realizado nas fases presentes (ver anexo II) mostra Al na matriz γ Ni. Sendo assim, pode-se supor que parte do Al dissolvido encontra-se em solução sólida com a matriz γ .

d) Revestimentos com adição de 23% de alumínio

A figura 3.12 apresenta as fotografias obtidas por MEV das seções transversais dos revestimentos com 23% de Al.

Os revestimentos apresentaram variações em suas microestruturas. O revestimento obtido com $I=130$ A apresenta fases semelhantes ao do revestimento com 23%Al obtido com $I=150$ A na primeira etapa de estudo. Entretanto, a fase β é mais distinta e a difração de raios-X aponta para a formação desta fase, além da fase γ -(Fe,Ni).

A análise por EDS realizada nos revestimentos está apresentada no anexo III. O revestimento processado com 130 A mostra quatro fases distintas: 1) matriz: contendo níquel em sua maioria, juntamente com ferro, cromo, molibdênio e alumínio; 2) eutético: com teor de molibdênio mais elevado que a matriz; 3) fase globular, caracterizada por ter mais Al que as fases 1 e 2; e 4) fase interdendrítica, composta em grande parte de níquel, ferro e alumínio, podendo se tratar de uma fase intermetálica β -NiAl.

Apesar da diferença na microestrutura dos revestimentos, a difração de raios-X aponta para a formação das mesmas fases. Através da difração de raios-X realizada no revestimento (Anexo III) observam-se picos referentes a NiAl nos

revestimentos. A difração de raios-X também aponta para a presença de intermetálico $Al_x(Fe,Ni,Cr,Mo)$.

O revestimento processado com $I=170$ A apresenta em sua microestrutura matriz γ -Ni, fase P e intermetálico $Al_x(Fe,Ni,Cr,Mo)$. A presença da fase β -NiAl não é visível no MEV, mas a difração de raios-X aponta para a formação da mesma.

Os revestimentos processados com variação em v_d apresentam microestruturas semelhantes entre si na seção transversal. A região escura do revestimento trata-se de β -NiAl, confirmado pela difração de raios-X. Há a presença de $Al_x(Fe,Ni,Cr,Mo)$ em ambos.

A variação em v_d influenciou na morfologia de β -NiAl. Demais alterações geradas por esta variação não foram constatadas.

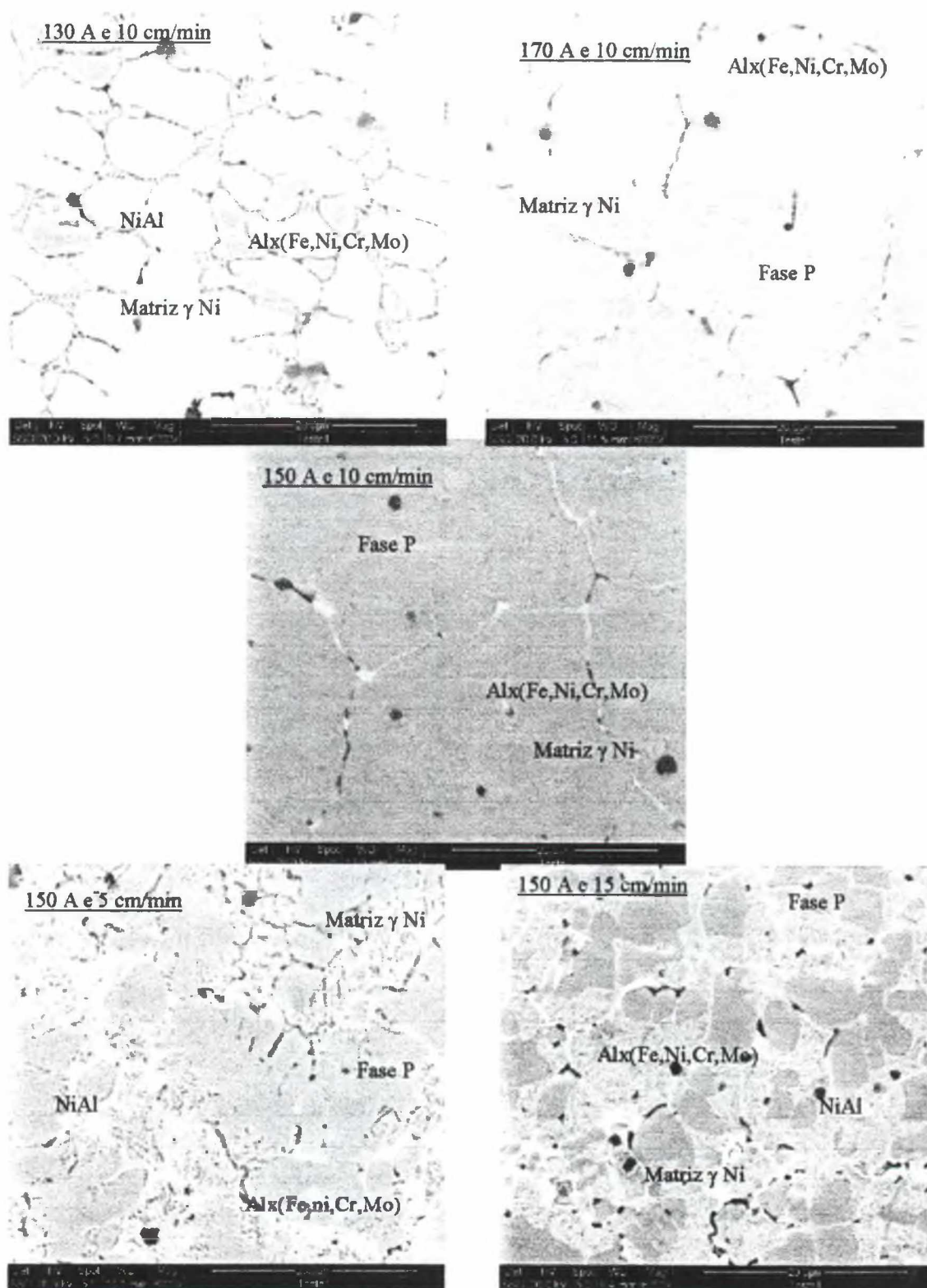


Figura 3.12. Fotografias obtidas por MEV dos revestimentos com 23%Al.

3.2.3. Microdureza.

Os perfis de dureza medidos se mostram uniformes em todos os revestimentos ao longo da seção transversal. Isto possibilita analisar os resultados através das médias das leituras ao longo da seção.

O efeito na variação dos parâmetros de deposição descritos na tabela 2.2 nos revestimentos sem adição de alumínio estão apresentados na figura 3.13a (variação na intensidade de corrente) e 3.13b (variação na velocidade de deslocamento). A variação dos parâmetros de deposição não alterou a dureza dos revestimentos de maneira a ultrapassar 10% do valor dos parâmetros considerados iniciais ($I=150$ A e $v_d=10$ cm/min, referente ao primeiro conjunto processado).

A figura 3.14 mostra os perfis de microdureza das amostras processadas com variação de intensidade de corrente (3.14 a) e velocidade de deslocamento (3.14 b) para os revestimentos de liga de níquel com 5% de alumínio. Nestes revestimentos, houve maior variação na dureza no revestimento obtido nas condições de $I=130$ A e $v_d=10$ cm/min, chegando a 360HV, contra a dureza de 250HV da amostra processada com $I=150$ A e $v_d=10$ cm/min (figura 3.13 a). Pequena variação na dureza, da ordem de 14%, ocorre no revestimento obtido com $I=150$ A e $v_d=15$ cm/min. A dureza superficial está relacionada à diluição apresentada pelo revestimento: quanto maior a diluição, menor a dureza ^[40]. O revestimento processado com 130 A e 10 cm/min apresentou diluição de 18%, menor que os demais revestimentos processados. Isto pode ter gerado o aumento na dureza no revestimento citado com relação aos demais.

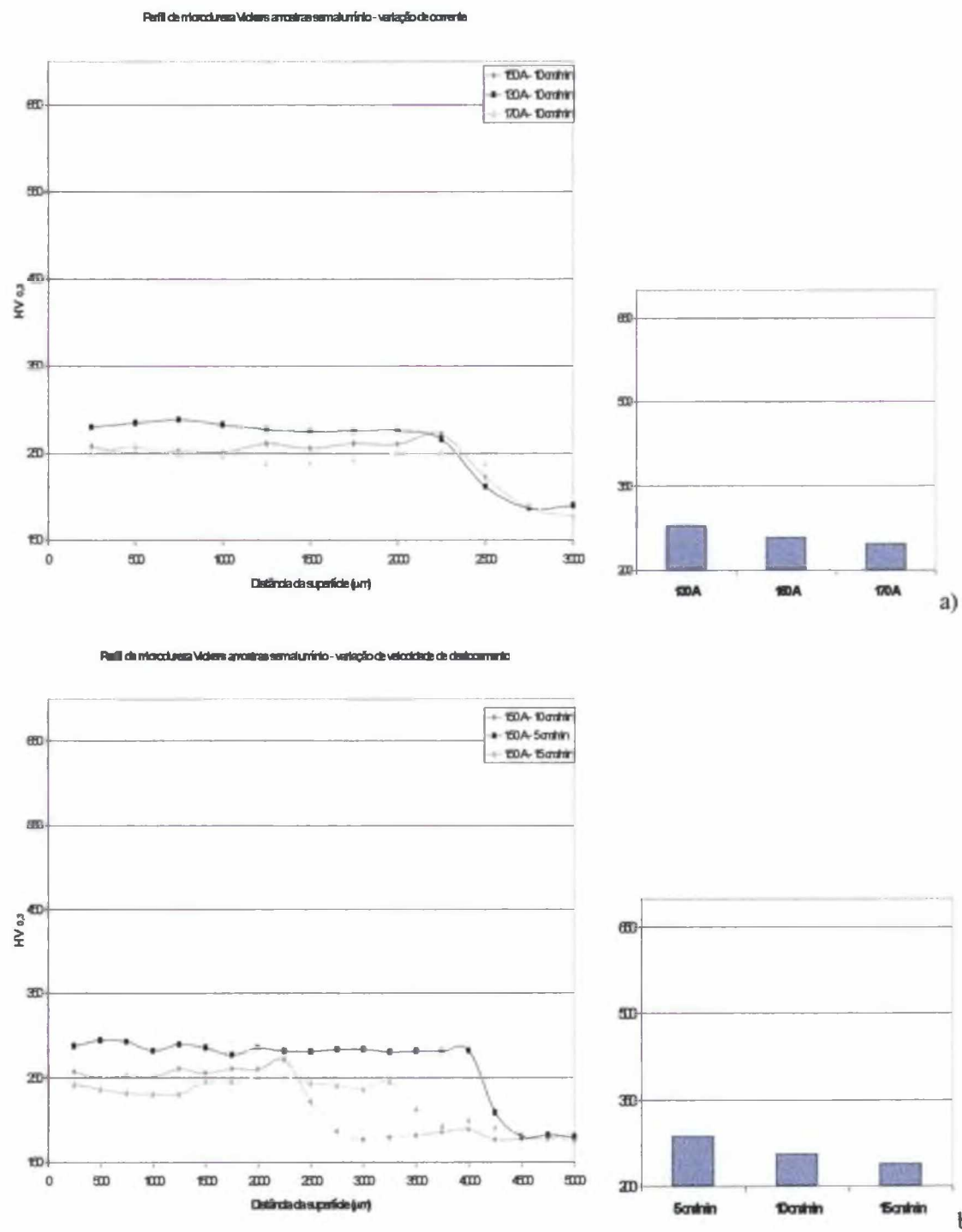


Figura 3.13 – Perfil de microdureza Vickers dos revestimentos sem adição de alumínio com variação de a) intensidade de corrente e b) velocidade de deslocamento.

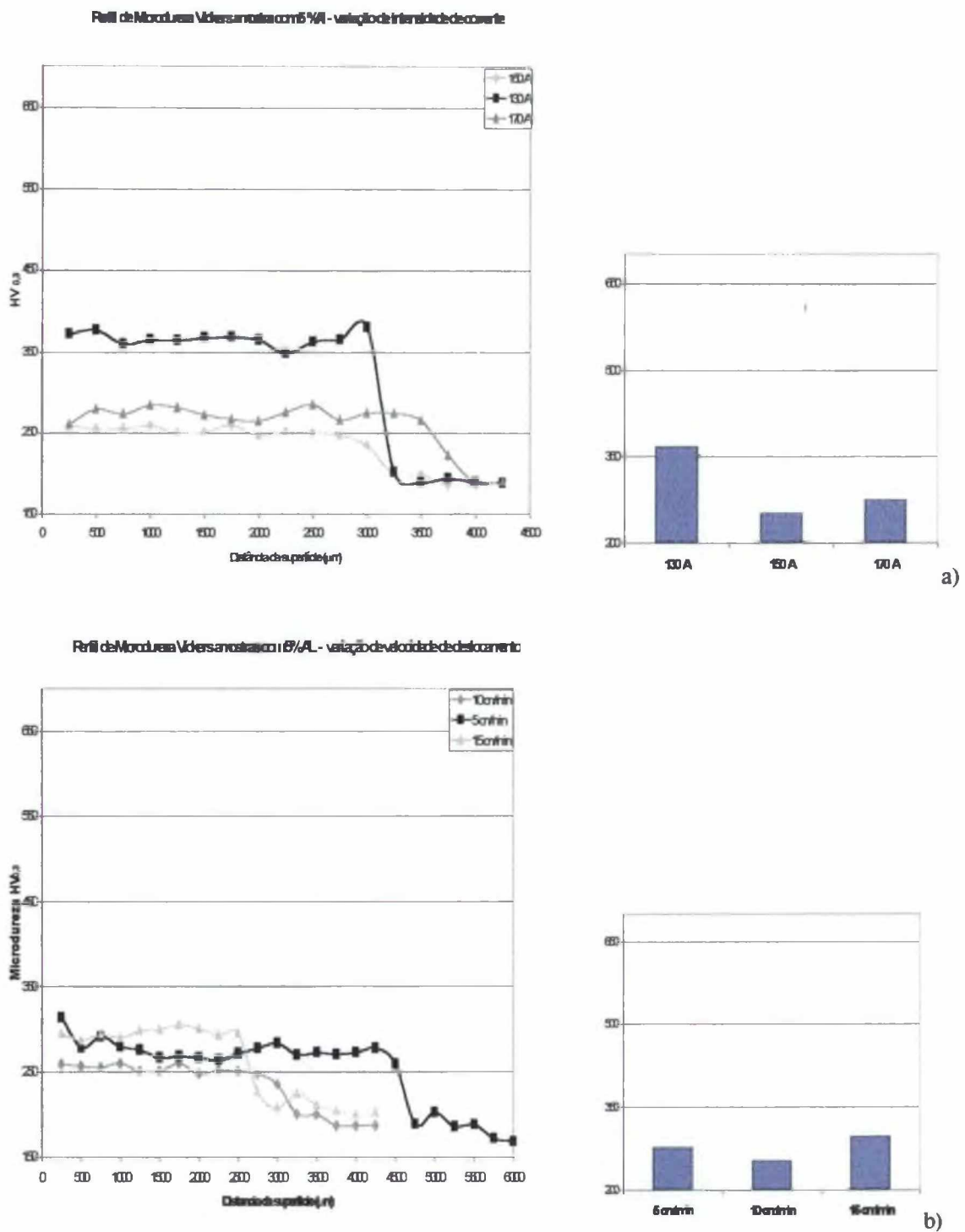


Figura 3.14 – Perfil de microdureza Vickers dos revestimentos com adição de 5% de alumínio com variação de a) intensidade de corrente e b) velocidade de deslocamento.

Os revestimentos de liga de níquel com 12,4% de alumínio tiveram dureza maior que dos revestimentos sem Al e com 5%Al (figura 3.15). Verificou-se através de EDS que o Al encontra-se em solução sólida com a matriz. A literatura cita o Al como podendo ser a causa do aumento de dureza observado, através de endurecimento por solução sólida^[12].

A dureza nestes revestimentos variou de 280HV (150 A e 10 cm/min) a 340HV (150 A e 5 cm/min). O revestimento processado com 130 A e 10 cm/min apresentou dureza de 310HV em média. A diferença com relação ao revestimento processado com 150 A e 10 cm/min se deve ao maior refinamento de microestrutura do revestimento processado com 130 A e 10 cm/min.

A maior dureza se verificou no revestimento processado com 150 A e 5 cm/min (340HV em média). Esta maior dureza pode estar relacionada à maior segregação de Mo para a região interdendrítica e pela transformação da fase P em μ , devido à menor velocidade de resfriamento. Como as duas fases em temperatura ambiente (sem tratamento térmico ou exposição prolongada à temperaturas elevadas) são semelhantes entre si em morfologia^[14], sua observação por microscopia ótica e MEV é mais difícil.

A relação dureza/microestrutura fica ainda mais evidenciada no caso dos revestimentos de liga de níquel com adição de 23% de alumínio. A dureza variou do revestimento processado nas mesmas condições no primeiro conjunto de 360HV para 600HV.

O revestimento processado com $I=130A$ e $v_d= 10$ cm/min (figura 3.16 a), apresentou dureza que não ultrapassa 430 HV, em torno de 40% de diferença com relação ao revestimento padrão neste trabalho (150A/10 cm/min). A dureza do revestimento processado com 170A/10cm/min foi de 575HV, ficando próxima da dureza obtida no revestimento padrão (diferença de aproximadamente 5%). Por estes resultados pode-se observar que a estrutura de solidificação, assim como a presença de NiAl nos revestimentos, influencia na dureza dos revestimentos.

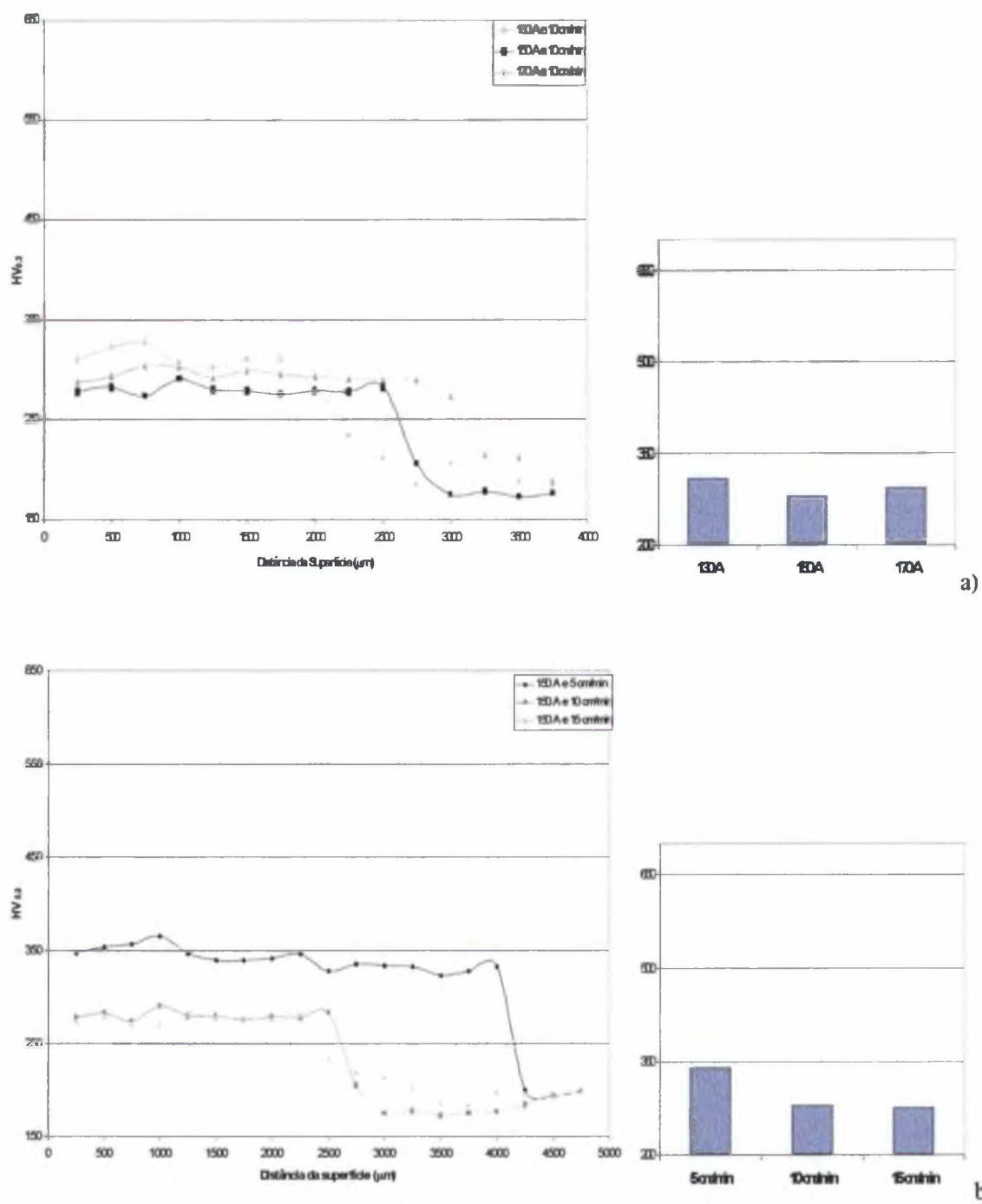


Figura 3.15 – Perfil de microdureza Vickers dos revestimentos com adição de 12,4% de alumínio com variação de a) intensidade de corrente e b) velocidade de deslocamento.

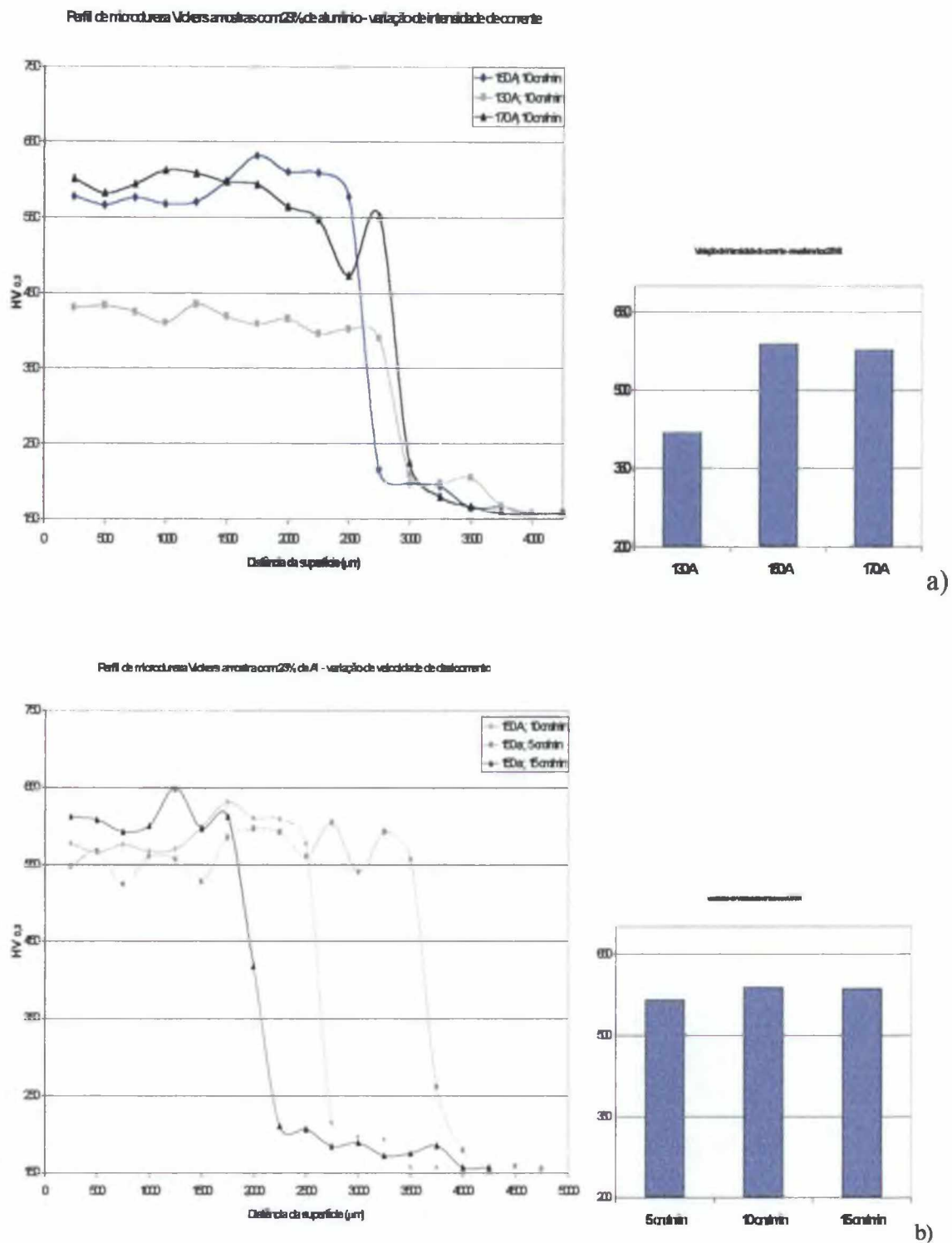


Figura 3.16 – Perfil de microdureza Vickers dos revestimentos com adição de 23% de alumínio com variação de a) intensidade de corrente e b) velocidade de deslocamento.

A variação na velocidade de deslocamento gerou dureza em torno de 600 HV para os três revestimentos (incluindo o padrão - 150 A e 10 cm/min), ficando em torno de 600HV, com pequenas variações (menores que 10%) para os revestimentos obtidos com 5 e 15 cm/min.

Onde houve a formação in-situ de intermetálicos observou-se grande variação na dureza, sendo da ordem de até 160% nos valores máximos de dureza obtidos (com relação à liga de níquel sem adição de alumínio).

Nestas primeiras etapas de estudos, pode-se notar que a quantidade de 23% de Al adicionado favorece a formação de novas fases.

Apesar dos revestimentos processados com 130 A –10 cm/min e 150 A –15 cm/min apresentarem as maiores taxas de resfriamento do conjunto com 23%Al, o comportamento na formação da fase β -NiAl não é o mesmo. O primeiro revestimento apresenta fase eutética na região interdendrítica e dureza menor (430HV), enquanto o segundo apresenta microestrutura composta de fase β -NiAl dispersa em matriz γ -Ni e com dureza de 600HV.

3.3. Estabilidade a temperaturas elevadas.

Os materiais intermetálicos são conhecidos por sua alta estabilidade em temperaturas elevadas, pois mantém o ordenamento a longa distância por longos períodos de tempo (138 horas no mínimo) a temperaturas de 850°C^[5].

O esperado é que ocorra a precipitação de fase μ a partir da fase P presente na matriz γ -Ni ^[14]. A fase μ e P são fases TCP, com elevada fragilidade^[15]. A precipitação em maior quantidade destas fases poderia elevar a dureza do revestimento. Entretanto, em temperaturas elevadas, há o coalescimento das fases μ e P, o que por sua vez poderia ocasionar queda na dureza. Isto foi constatado por Graf et al. ^[4], onde em temperaturas acima de 1100°C, a liga Hastelloy C (Ni-Cr-

Mo-W) apresentou queda na dureza pelo coalescimento de fases.

Os revestimentos processados para avaliar a influência da quantidade de Al na formação in situ de ligas (com 0, 5, 12,4 e 23%Al) assim como os revestimentos com 23%Al processados com variação de parâmetros foram expostos a temperaturas de 700°C e 1000°C por 13 horas ininterruptamente. A difração de raios-X dos revestimentos descritos neste capítulo são apresentados no anexo IV.

3.3.1. Revestimentos analisados quanto à influência da quantidade de Al.

Neste item são apresentadas as fotografias obtidas por MEV dos revestimentos como depositados, a 700°C e 1000°C de maneira que se possa evidenciar as diferenças microestruturais ocorridas em cada temperatura. A dureza média de três medidas está colocada juntamente para melhor visualização de resultados.

Se observa no revestimento sem Al que a 700°C (figura 3.17) a microestrutura se mantém semelhante à do revestimento como depositado, assim como a dureza. A 1000°C se observa a precipitação de agulhas no interior da matriz. Segundo a literatura ^[15], os precipitados em padrão de agulha se tratam de fase μ . Pode-se observar que a presença destas fases aparentemente está relacionada ao leve aumento na dureza do revestimento. Graf et al. ^[4] obteve em seu trabalho com a mesma liga dureza de 265 HV a 1100°C após 10 horas de exposição. Sendo assim, os resultados obtidos para o revestimento sem adição de alumínio estão dentro do esperado.

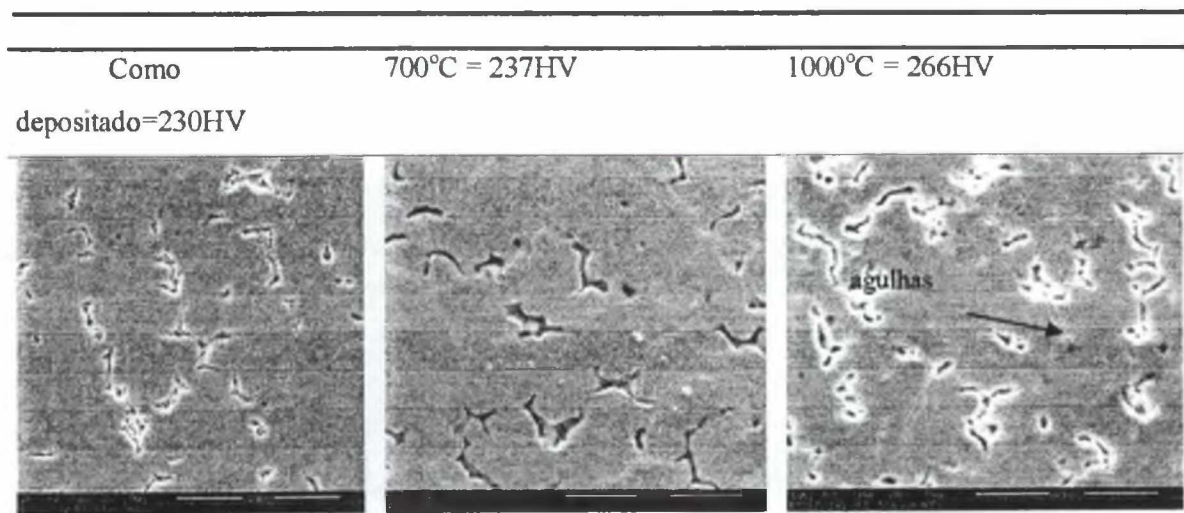


Figura 3.17. Fotografias de MEV dos revestimentos sem Al como depositado, a 700°C e 1000°C.

A figura 3.18 apresenta as fotografias obtidas por MEV, assim como a dureza, dos revestimentos obtidos com adição de 5%Al. Ocorre um aumento de dureza quando o revestimento é exposto a 700°C, acompanhado de pequenas variações na microestrutura deste revestimento, relacionadas à precipitação de fases na matriz γ -Ni.

A 1000°C se observam diversos precipitados na matriz. Estes precipitados que devem ter caráter incoerente estando associados com a diminuição na dureza de 360HV a 700°C para 313HV a 1000°C.

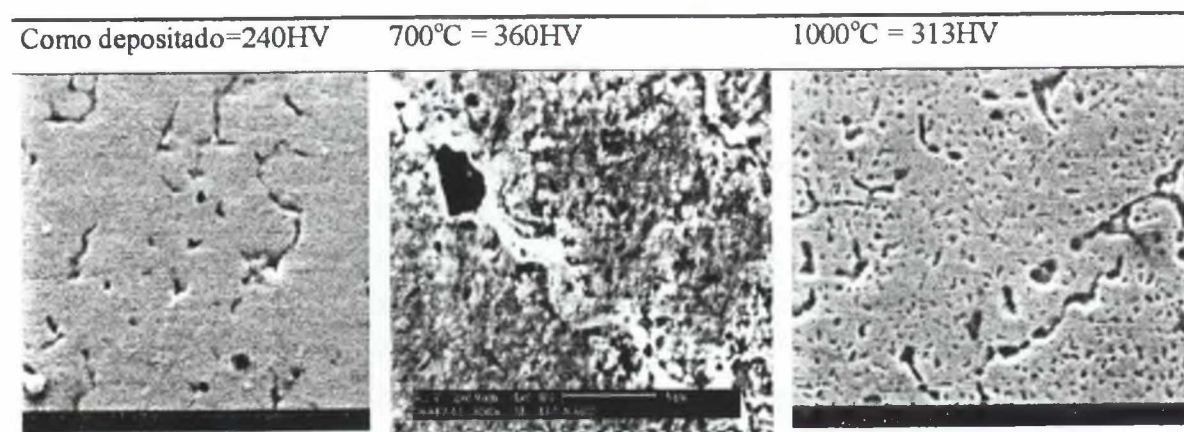


Figura 3.18. Fotografias de MEV dos revestimentos com 5% Al como depositado, a 700°C e 1000°C.

A figura 3.19 apresenta as fotografias obtidas por MEV dos revestimentos com 12,4%Al. Nota-se grande variação na dureza do revestimento quando exposto a 700°C. A dureza se eleva de 270HV para 535HV. A microestrutura não revela alterações no revestimento e a difração de raios-X (anexo V) não mostra alterações de fases. Assim sendo, o motivo da elevação de dureza não é claro.

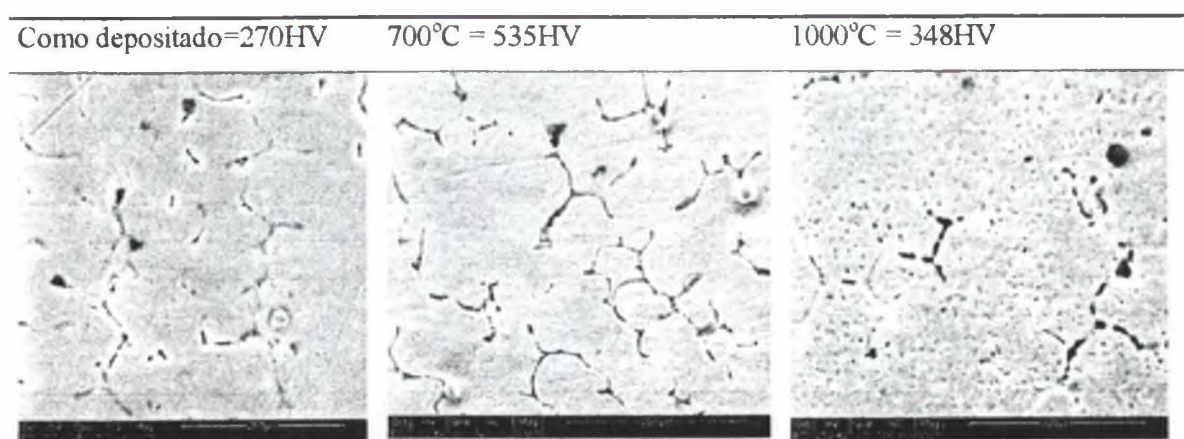


Figura 3.19. Fotografias de MEV dos revestimentos com 12,4% Al como depositado, a 700°C e 1000°C.

No revestimentos com adição de 23%Al (figura 3.20) observa-se que a fase presente na condição “como depositado” desaparece, dando lugar a uma matriz homogênea, semelhante à dos revestimentos anteriores. A 700°C a fase globular identificada como $Al_x(Fe,Ni,Cr,Mo)$ permanece sem dissolução e a dureza se eleva de 360HV para 538HV (700°C). A fase presente no revestimento na condição como depositado foi descrita como sendo $\gamma(Fe,Ni)$ e $\beta-NiAl$ em pequenas quantidades. O endurecimento do revestimento pode estar relacionado com a formação de zonas distorcidas na rede cristalina, semelhante a das zonas GP presentes em ligas de Al-Cu envelhecidas. Nestas ligas, distorções na rede geradas pelas zonas GP é descrita na literatura como responsável pelo endurecimento da liga citada^[49].

Novamente, a 1000°C, há diminuição no valor de dureza associada à presença de diversos precipitados.

Como depositado=360HV

700°C = 538HV

1000°C = 365HV



Figura 3.20. Fotografias de MEV dos revestimentos com 23% Al como depositado, a 700°C e 1000°C.

A fase intermetálica $Al_x(Fe,Ni,Cr,Mo)$ se mantém estável em todos os revestimentos, mantendo sua morfologia globular e tamanho aproximado de 3 μm . Mas, como pôde ser observado, apenas a presença desta fase não é suficiente para manter a dureza do revestimento após exposição a altas temperaturas.

Para efeitos de comparação entre os revestimentos ensaiados, as durezas obtidas estão dispostas no gráfico de barras apresentado na figura 3.21.

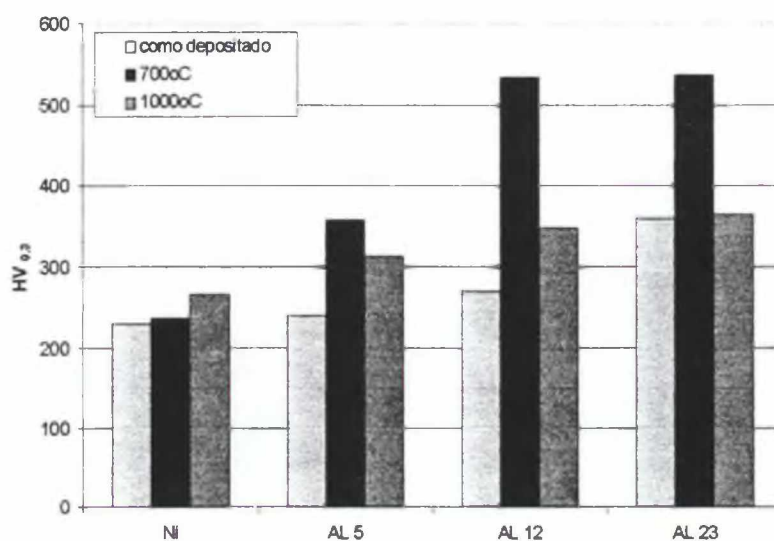


Figura 3.21. Gráfico de barras para comparação das durezas obtidas nos revestimentos sem Al e com 5, 12,4 e 23%Al.

Como pode ser observado, na liga original ocorre um pequeno aumento na dureza com o aumento de temperatura. Nos revestimentos obtidos a partir das diferentes misturas a 700°C ocorreu um pico de dureza, seguido de queda de dureza na temperatura mais elevada. Este comportamento está associado ao aparecimento de precipitados na matriz e coalescimento de outras fases já existentes. Cabe realçar que esta condição “superenvelhecida” apresenta durezas semelhantes ou superiores aos revestimentos na condição como depositado, sugerindo “alguma” estabilidade.

3.3.2. Revestimentos com 23%Al processados com variação de parâmetros de deposição.

Os revestimentos com adição de 23%Al foram os que favoreceram a formação in situ de intermetálicos NiAl, conforme descrito anteriormente. Estes revestimentos foram expostos às mesmas condições que os demais revestimentos e analisados quanto a microestrutura, dureza e difração de raios-X (Anexo V).

A figura 3.22 apresenta as fotografias obtidas por MEV do revestimento com 23%Al processado com 130 A e 10 cm/min. A 700°C a fase NiAl permanece inalterada. A fase eutética na região interdendrítica aparentemente foi dissolvida na matriz e a fase intermetálica $Al_x(Fe, Ni, Cr, Mo)$ permanece inalterada, ainda na forma globulares. A dureza se eleva de 398HV para 634HV e, na medida em que não há evidências de precipitação de intermetálicos na matriz, esta elevação pode ter ocorrido pela formação de pequenas distorções na rede cristalina já discutida anteriormente. A presença destas zonas distorcidas em conjunto com intermetálicos NiAl e $Al_x(Fe, Ni, Cr, Mo)$ pode ter ocasionado a elevação da dureza.

A 1000°C a dureza cai para 416HV, novamente associada à presença de precipitados na matriz, como descrito anteriormente. A fase NiAl não é visível, mas a difração de raios-X aponta para sua presença.

Como depositado=398HV

700°C = 634HV

1000°C = 416HV

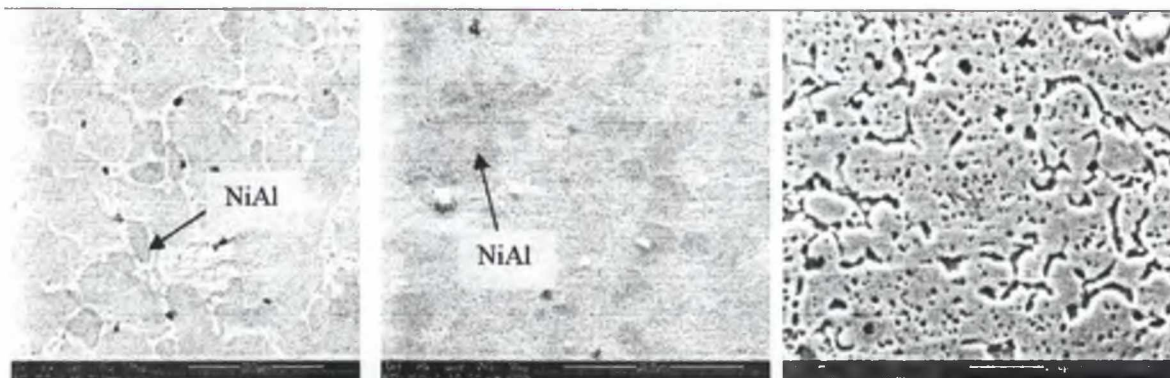


Figura 3.22. Fotografias de MEV dos revestimentos com 23% Al processado com 130 A e 10 cm/min como depositado, a 700°C e 1000°C.

O revestimento processado com 150 A e 10 cm/min (figura 3.23) exposto a 700°C apresenta pequena variação na microestrutura acompanhado de aumento de dureza de 538HV para 634HV. Verifica-se a presença de uma nova fase formada a partir da região interdendrítica. Por se tratar de um sistema com diversos elementos e cuja estabilidade foi alterada pela adição de Al, a determinação correta das fases presentes é dificultada, sendo sugerida para estudos posteriores.

A 1000°C, o revestimento em questão apresenta nova microestrutura, composta de matriz γ , NiAl, fase dispersa na matriz (provavelmente μ ou σ) e intermetálico $Al_x(Fe,Ni,Cr,Mo)$. A dureza cai para 479HV. Devido à alta temperatura, aparentemente houve o coalescimento das fases TCP presentes na matriz γ -Ni contribuindo para a diminuição na dureza de ligas.

Como depositado=588HV

700°C = 634HV

1000°C = 479HV

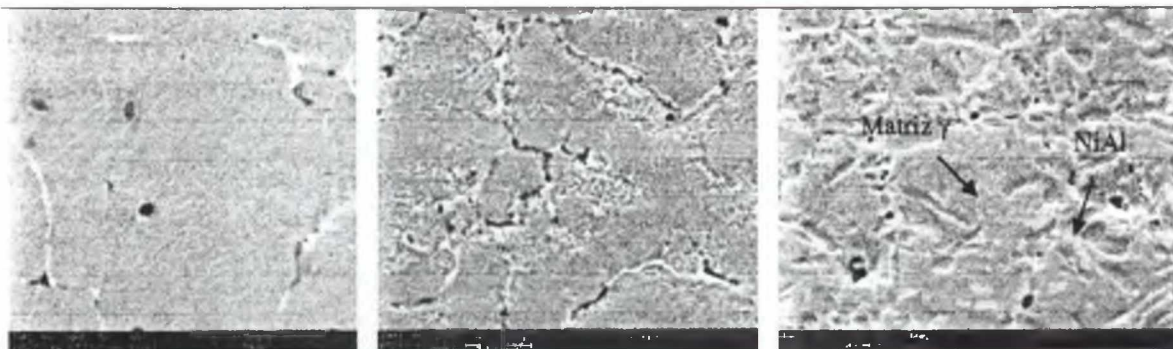


Figura 3.23. Fotografias de MEV dos revestimentos com 23% Al processado com 150 A e 10 cm/min como depositado, a 700°C e 1000°C.

No revestimento processado com maior intensidade de corrente (170 A) e 10 cm/min (figura 3.24) não se nota grande variação na dureza quando é mantido a 700°C. A dureza permanece em 576HV, indicando que não houve alteração microestrutural severa, a ponto de modificar esta medida.

A 1000°C este revestimento apresenta uma queda na dureza para 442HV (variação de 25%). A microestrutura se assemelha a do revestimento processado com 150 A e 10 cm/min. Há a presença da matriz γ , da fase intermetálica $Al_x(Fe,Ni,Cr,Mo)$, NiAl e fase μ e/ou Laves coalescida.

Como depositado=574HV

700°C = 576HV

1000°C = 442HV

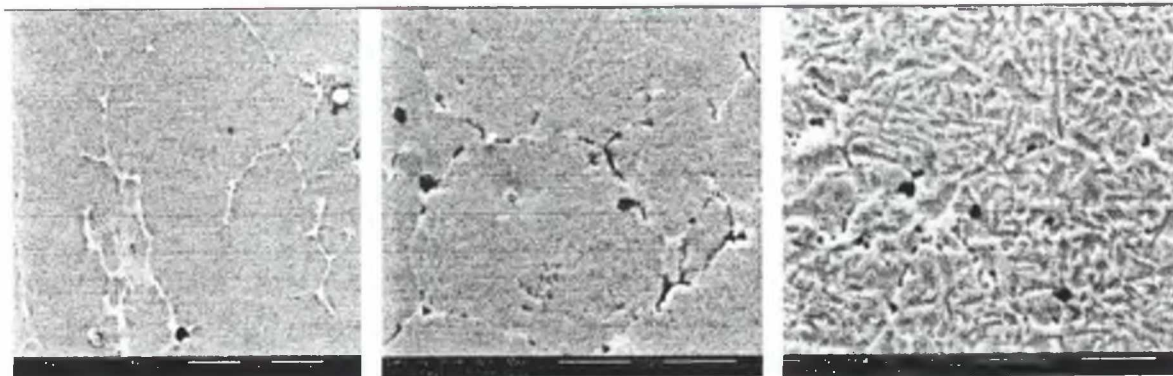


Figura 3.24. Fotografias de MEV dos revestimentos com 23% Al processado com 170 A e 10 cm/min como depositado, a 700°C e 1000°C.

Avaliando agora a resposta dos revestimentos processados com diferentes velocidades de deslocamento de tocha e I constante, verifica-se a precipitação de novas fases dispersas na matriz mas a dureza se mantém constante (565HV como depositado para 548HV), para o caso de 150 A e 5 cm/min (figura 3.25) a 700°C.

Já a 1000°C a dureza cai para 443HV, apesar da difração de raios-X apontar para a presença de NiAl e intermetálicos $Al_x(Fe, Ni, Cr, Mo)$. A diminuição na dureza provavelmente está relacionada à presença de fases TCP coalescidas.

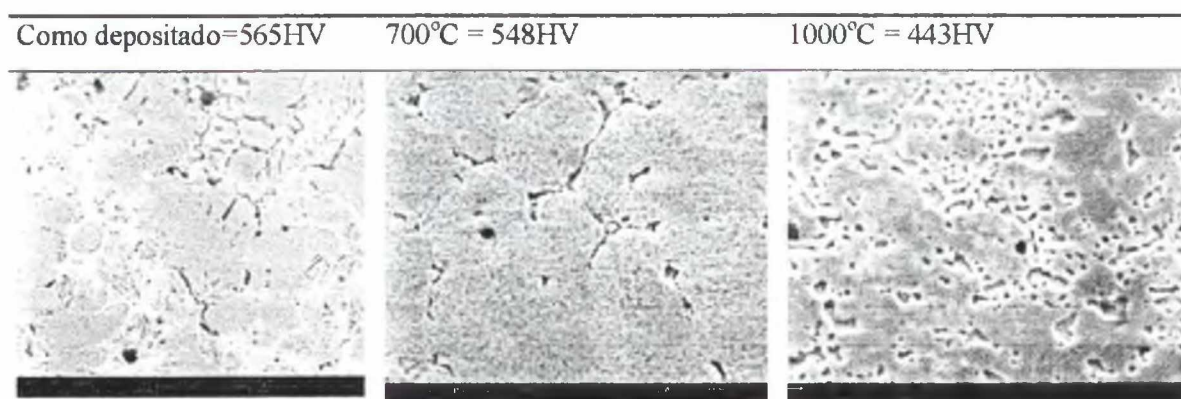


Figura 3.25. Fotografias de MEV dos revestimentos com 23% Al processado com 150 A e 5 cm/min como depositado, a 700°C e 1000°C.

O revestimento processado com 150 A e maior v_d (15 cm/min) (figura 3.26) apresenta comportamento semelhante ao dos demais, mantendo a dureza praticamente constante (variação de 6%) após exposição a 700°C. A fase NiAl se mantém estável na microestrutura.

A 1000°C há a precipitação de grande quantidade de fases e a dureza diminui para 503HV (variação de 19% com relação ao revestimento a 700°C). As fases se assemelham às demais apresentadas.

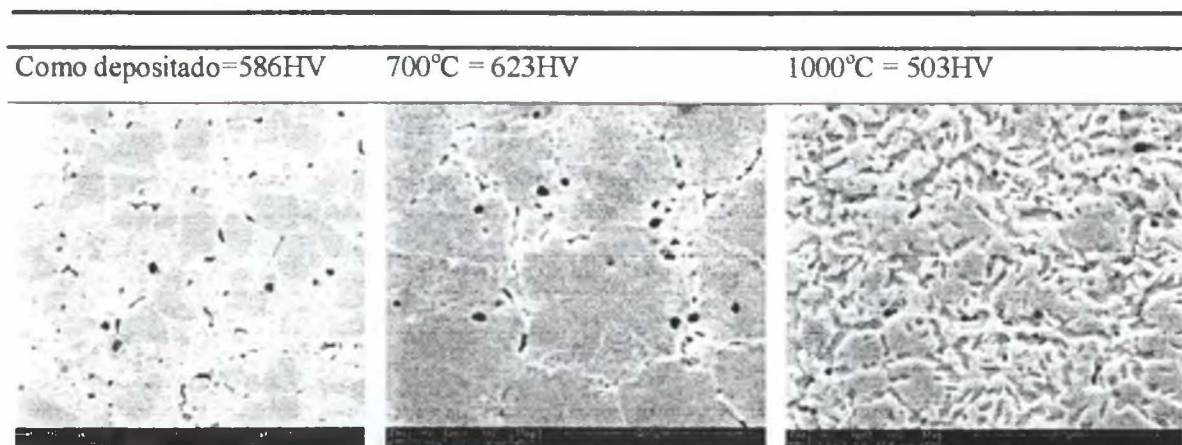


Figura 3.26. Fotografias de MEV dos revestimentos com 23% Al processado com 150 A e 15 cm/min como depositado, a 700°C e 1000°C.

As fases NiAl e $Al_x(Fe,Ni,Cr,Mo)$ permanecem após exposição a 1000°C em todos os revestimentos em geral, mas a dureza cai devido à formação e coalescimento de fases detrimenais, como μ e/ou Laves. Comparando com o revestimento de níquel sem Al, o pico de dureza ocorre em temperaturas menores sendo observado queda de dureza nos revestimentos expostos a 1000°C.

Para melhor visualização dos resultados de dureza, os mesmos foram agrupados em um gráfico de barras (figura 3.27). Pode-se observar que o revestimento processado com 130 A e 10 cm/min apresentou maior variação de dureza nas temperaturas de ensaio. Este revestimento aparentemente apresentou menor quantidade de intermetálicos, além de fase instável na região interdendrítica. Os demais revestimentos apresentaram comportamento semelhante, apresentando boa estabilidade a 700°C e sofrendo leve diminuição na dureza a 1000°C. Estes revestimentos em sua microestrutura inicial não apresentaram a fase eutética presente nos revestimentos mais instáveis.

A literatura cita que valores maiores de intensidade e corrente diminuem a taxa de resfriamento das ligas^[48]. Também cita que aumento na velocidade de deslocamento da tocha gera um aumento na taxa de resfriamento. Pelos resultados obtidos neste estudo, os revestimentos processados com variação de v_d (5 cm/min e

15 cm/min) - menor e maior taxa de resfriamento respectivamente em comparação com 10 cm/min - apresentaram comportamentos semelhantes quanto à microestrutura e dureza sugerindo que a variação não foi suficiente para alterar a microestrutura.

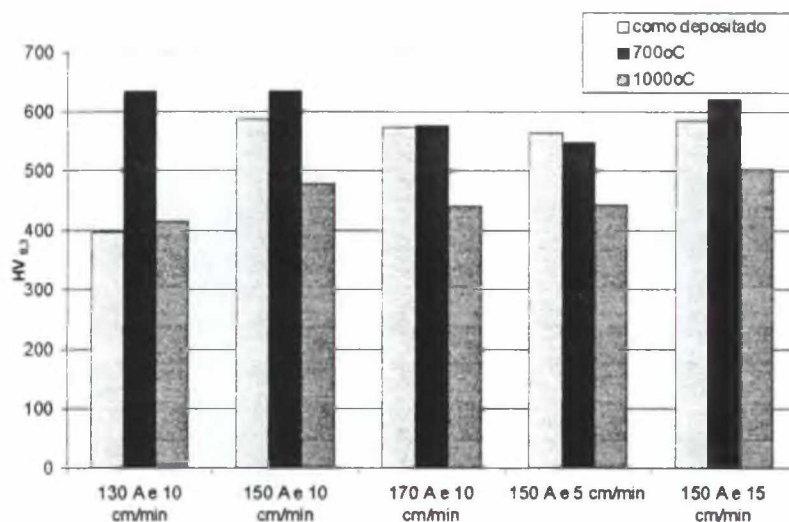


Figura 3.27. Gráfico de barras de dureza dos revestimentos com 23%Al processados com variação de parâmetros de deposição.

Os resultados obtidos mostram que é possível a formação de novas fases, quando se modifica a liga de Ni-Cr-Mo-W pela adição de Al. No entanto, apesar dos resultados de difração de raios-X indicarem a formação de intermetálicos, as fases observadas não apresentam o comportamento atribuído a estas fases como a estabilidade a temperaturas elevadas. Uma possível causa desta diferença de comportamento pode estar associada às quantidades de Al adicionadas. De fato, levando em consideração as elevadas diluições dos revestimentos produzidos, o percentual de Al no revestimento é significativamente reduzida e pode não ser suficiente para a formação de fases estáveis.

Confirmando esta hipótese, a figura 3.28 apresenta os resultados obtidos utilizando uma mistura de pó de liga de Ni e Al, onde este último se separou

levando à produção de revestimentos mais ricos em Al. Verifica-se que para as condições testadas se produziu uma estrutura estável, confirmado pelos valores de dureza constantes.

Foi realizado EDS desta amostra e comparado com o revestimento com 12,4%Al, e os resultados sugeriram haver o dobro de quantidade de Al neste revestimento. Como o EDS é um ensaio semi-quantitativo, a quantidade exata de Al adicionado não pôde ser determinada. Sendo assim, estudos futuros poderão ser realizados utilizando maior quantidade de Al e verificando-se a estabilidade a altas temperaturas.

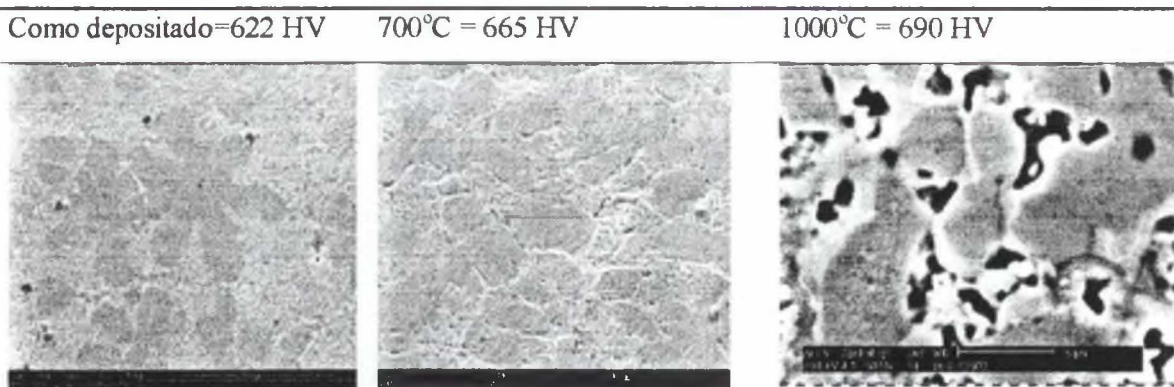


Figura 3.28. Fotografias de MEV dos revestimentos com X% Al processado com 130 A e 10 cm/min como depositado, a 700°C e 1000°C.

4. CONCLUSÕES.

Esta pesquisa permitiu demonstrar que é possível modificar in-situ ligas comerciais utilizando a técnica de deposição de Plasma por arco transferido.

Os revestimentos processados para se avaliar o efeito da adição de alumínio não sofreram alterações em função das condições de processamento para as misturas com menor quantidades de alumínio (5 e 12,4%). Mudanças significativas na microestrutura ocorreram quando adicionado 23% Al, resultando em aumento de dureza e formação de novas fases. A difração de raios-X do revestimento com 23%Al apresenta picos de NiAl e intermetálico $Al_x(Fe,Ni,Cr,Mo)$.

A variação dos parâmetros de processamento não teve influência na morfologia dos revestimentos processados com 5 e 12,4%Al. Para misturas com 23%Al ocorreu a formação de intermetálicos NiAl para todas as condições de processamento. Destaca-se a formação de uma fase eutética no revestimento processado com 130 A sem variação de v_d (10 cm/min).

A exposição dos diferentes revestimentos a temperaturas elevadas mostrou que, em relação à liga original, o aumento da dureza em função da quantidade de Al adicionado se mantém, identificando-se um pico de dureza à temperatura de 700°C.

A estabilidade dos revestimentos obtidos com variação dos parâmetros de processamento é melhor para a mistura com 23%Al, sendo novamente observado uma queda de dureza na temperatura de 1000°C, indicando uma estabilidade “precária” das fases formadas.

5. TRABALHOS FUTUROS

1. Verificar a influência de cada elemento na formação da liga intermetálica depositando em separado os pós dos principais elementos de liga que compõem a liga de níquel.

2. Verificar o comportamento das ligas depositadas neste trabalho com relação à resistência a meios sulfídricos e ácido naftênico, com possível uso na indústria petroquímica.

3. Verificar a formação in-situ de ligas intermetálicas e sua estabilidade a altas temperaturas acrescentando maiores quantidades de Al na liga de níquel.

4. Verificar a influência do substrato na formação in-situ de ligas intermetálicas utilizando substratos de aço-carbono e aço inoxidável austenítico.

5. Avaliar a resistência ao desgaste das ligas não envelhecidas e envelhecidas.

REFERÊNCIAS

1. Intermetallic Alloy Development: A Program Evaluation – Oak Ridge National Laboratory – National Academy Press, Washington, D.C., 1997.
2. Deevi, S.C., Sikka, V.K., Liu, C.T., Processing, Properties and Applications of Nickel and Iron Aluminides, Progress in Materials Science, vol 42 (1997), pp.177-192.
3. Oberländer, B.C., Lugscheider, E., Comparison of properties of coatings produced by laser cladding and conventional methods, Materials Science and Technology 8 (1992) pp.657-665.
4. Graf, K., Kuwabara, E.Y., d'Oliveira, A. S.C.M., Plasma Transferred Arc Hardfacing with a Ni-based Alloy, Materials Week, 2002.
5. Galc, W.F., King, J.E., Microstructural development in aluminide diffusion coatings on nickel-base superalloy single crystals, Surface and Coatings Technology (54/55), pp. 80-12, 1992.
6. Structural Intermetallics, ASM – Desk Edition – Metals Handbook Superalloys, on-line.
7. www.infomet.com.br/diagrama_fases_vista.php?id_diagrama=49; acesso em 18/01/2004.
8. Liu, C.T., Stiegler, J.O., Froes, F.H., Ordered Intermetallics, ASM Handbook, Vol 2, 9th edition, pp.913-941.

9. Popov, A , Effect of Eletronic Nature and Substitution Behavior of Ternary Microadditions on the Ductilkity of Polycristalline Nickel Aluminides, Acta Materialia 4 (1997) pp.1613-1624.

10. Albiter,A. , Bedolla,E., Perez,R., Microstructure Characterization of the NiAl Intermetallic Compound with Fe, Ga and Mo additions obtained by mechanical alloying, Materials Science and Engineering A328 (2002) 80-86.

11. Intermetallics – Nickel Aluminide Coatings, www.azom.com

12. Mankins,W.L., Lamb,S., Nickel and Nickel Alloys, ASM Handbook vol2., 9th edition, pp428-445.

13. Voort, G.F.V., James, H.M., Wrought Heat-Resistant Alloys, ASM Handbook vol9, 9th edition, pp.305-329.

14. Cieslak, M.J., Headley,T.J., Romig Jr.,A.D., The welding metallurgy of Hastelloy alloys C-4, C-22 and C-276, Metallurgical Transactions A (17 A), pp.2035-2047, 1986.

15. Donachie, M.J., Donachie, S.J., Superalloys A technical Guide, ASM International, 2002.

16. Silverio, R.B., Paredes,R.S.C., d'Oliveira, A S.C.M., Iron aluminide alloy development using plasma transferred arc coating process, COBEM 2003.

17. Selvan,S.J., Soundararajan,G., Subramanian,K., Laser alloying of aluminium with electrodeposited nickel: optimization of plating thickness and processing

parameters, *Surface and Coatings Technology* 124 (2000), pp117-127.

18. Sohi, M.H., Characterisation and tribological evaluation of a nickel surface alloyed aluminium-based material, *Materials Processing Technology* 118 (2001) pp187-192.

19. Panagopoulos,C.N., Markaki,A E., Agathocleous,P.E., Excimer laser treatment of nickel-coated cast iron, *Materials Science and Engineering A*241 (1998) 226-232.

20. Zeng,D.W., Xie,C.S., Wang,M.Q., In situ synthesis characterisation of Fe_p/Cu composite coating on SAE 1045 carbon steel by laser cladding, *Materials Science and Engineering A*344 (2003) 357-364.

21. Wu,X., Hong,Y., Microstructure and machanical properties at TiCp/Ni-alloy interfaces in laser-synthesized coatings, *Materials Science and Engineering A*318 (2001) pp15-21.

22. Bourithis,L., Milonas,A., Papadimitriou,G.D., Plasma transferred arc surface alloying of a construction steel to produce a metal matrix composite tool steel with TiC as reinforcing particles, *Surface and Coatings Technology* 165 (2003) 286-295.

23. Mridha,S., Ong,H.S., Poh,L.S.,Cheang,P., Intermetallic coatings produced by TIG surface melting, *Journal of Materials Processing Technology* 113 (2001) pp516-520.

24. Bourithis,L., Papaefthymiou,S., Papadimitriou,G.D., Plasma transferred arc boriding of a low carbon steel: microstructure and wear properties, *Applied Surface*

Science 200 (2002) pp203-218.

25. Bourithis, L., Papadimitriou, G.D., Boriding a plain carbon steel with the plasma transferred arc process using boron and chromium diboride powders: microstructure and wear properties, *Materials Letters* 57 (2003) pp1835-1839.

26. Almeida, A., Anjos, M., Vilar, R., Li, R., Ferreira, M.G.S., Steen, W.M., Watkins, K.G., Laser alloying of aluminium alloys with chromium, *Surface and Coatings Technology* 70 (1995) pp221-229.

27. Conde, A., Zubiri, F., de Damborenea, J., Cladding of Ni-Cr-B-Si coatings with a high power diode laser, *Materials Science and Engineering A334* (2002) pp233-238.

28. Almeida, A., Petrov, P., Nogueira, I., Vilar, R., Structure and Properties of Al-Nb alloys produced by laser surface alloying, *Materials Science and Engineering A303* (2001) pp273-280.

29. Liang, G.Y., Su, J.Y., The microstructure and tribological characteristics of laser-clad Ni-Cr-Al coatings on aluminium alloy, *Materials Science and Engineering A290* (2000) pp207-212.

30. Sidhu, B.S., Prakash, S., Evaluations of the corrosion behaviour of plasma-sprayed Ni₃Al coatings on steel in oxidation and molten salt environments at 900°C, *Surface and Coatings Technology* 166 (2003) pp89-100.

31. Hussey, T.S., Koczak, M.J., Smith, R.W., Kalidindi, S.R., Synthesis of nickel aluminides by vacuum plasma spraying and exothermic in-situ reactions, *Materials*

Science and Engineering A229 (1997) pp.137-146.

32. Kozlov,E.V., Ryabchikov, A I., Sharkeev,Y.P., Stepanov,I.B., Fortuna,S.V., Sivin,D.O, Kurzina, I A, Prokopova,T.S., Mel'nik,I.A., Formation of intermetallic layers at high intensity ion implantation, Surface and Coatings Technology 158-159 (2002) pp.343-348.

33. Paredes, R.C., Projeto: Revestimentos Protetores contra a corrosão pelo ácido naftênico, REPRONAF, Ref 1279/00

34. La, P., Bai,M, Xue,Q., Liu,W., A study of Ni₃Al coating on carbon steel surface via the SHS casting route, Surface and Coatings Technology 113 (1999) pp.44-51.

35. Ding,Y, Zhang,Y., Northwood,D.O, Alpas, A T.,PVD NiAl intermetallic coatings: microstructure and mechanical properties, Surface and Coatings Technology 94-95 (1997) pp.483-489.

36. Voudouris,N., Christoglou,Ch., Angelopoulos, G.N., Formation of aluminide coatings on nickel by a fluidised bed CVD process, Surface and Coatings Technology 141 (2001) pp.275-282.

37. Smith, A B., Kempster,A, Smith, J., Vapour aluminide coating of internal cooling channels, in turbine blades and vanes, Surface and Coatings Technology 120-121 (1999) pp. 112-117.

38. Chien,A, Gan,D., Shen,P., Microstructure of two-stage aluminised coatings on Inconel 600, Materials Science and Engineering A206 (1996) pp.215-224.

-
39. He,J.L, Chen,K.C., Chen,C.C., Leyland,A, Mathews,A, Cyclic oxidation resistance of Ni-Al alloy coatings deposited on steel by a cathodic arc plasma process, Surface and Coatings Technology 135 (2001) pp.158-165.
40. Deuis,R.L., Yellup,J.M., Subramanian,C., Metal-matrix composite coatings by PTA surfacing, Composites Science and Technology 58 (1998) pp.299-309.
41. Lima,C.C., Trevisan,R., Aspersão Térmica: Fundamentos e Aplicações, Artliber editora, 2002.
42. Stellite Deloro, www.deloro.com
43. d'Oliveira,A.S.C.M., Vilar, R., Feder,C.G., High temperature behaviour of plasma transferred arc and laser Co-based alloy coatings, Applied surface science (201), pp.154-160, 2002.
44. www.infomet.com.br/diagrama_fases_vista.php?id_diagrama=37 acesso em 18/01/2004.
45. www.infomet.com.br/diagrama_fases_vista.php?id_diagrama=39. Acesso em 18/01/2004.
46. www.infomet.com.br/diagrama_fases_vista.php?id_diagrama=234 Acesso em 18/01/2004
47. www.infomet.com.br/diagrama_fases_vista.php?id_diagrama=315 Acesso em 18/01/2004.

48. Programa de Cursos Modulares em Tecnologia da Soldagem: Módulo Metalurgia, Metalurgia da soldagem, Associação Brasileira de Soldagem, 1988.

49. Porter, A.D., Easterling, K.E., Phase Transformation in Metals and Alloys, Van Nostrand Reinhold Company, 1981, pp.304-308.

ANEXO I
DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS REVESTIMENTOS AVALIADOS QUANTO
AO EFEITO DA ADIÇÃO DE ALUMÍNIO

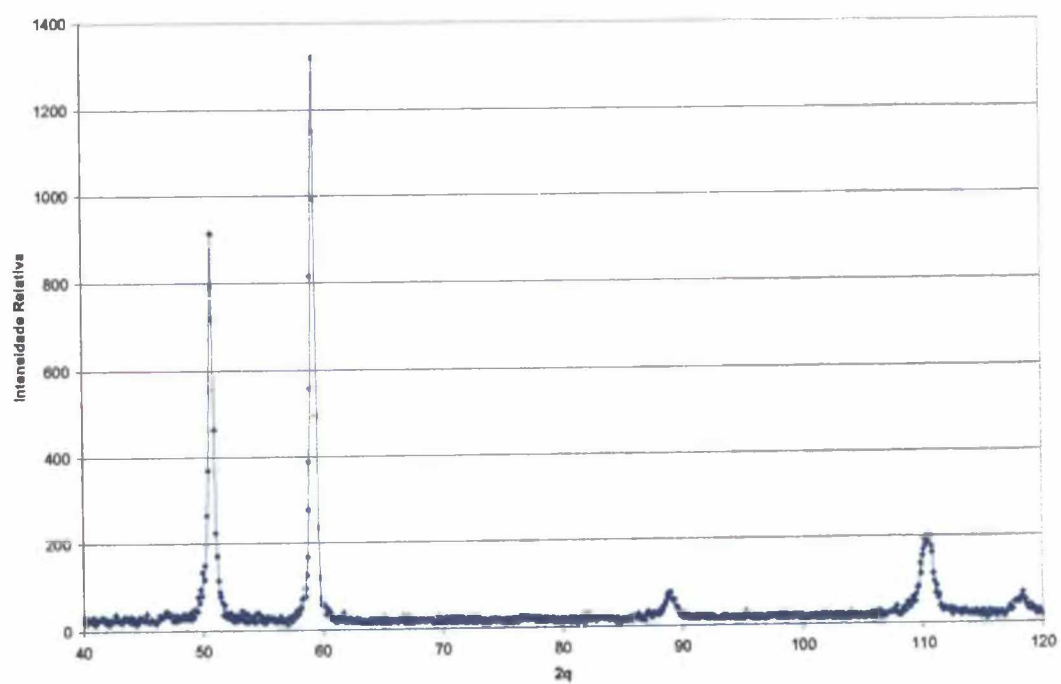


Figura I.1. Difratoograma do revestimento de níquel sem Al.

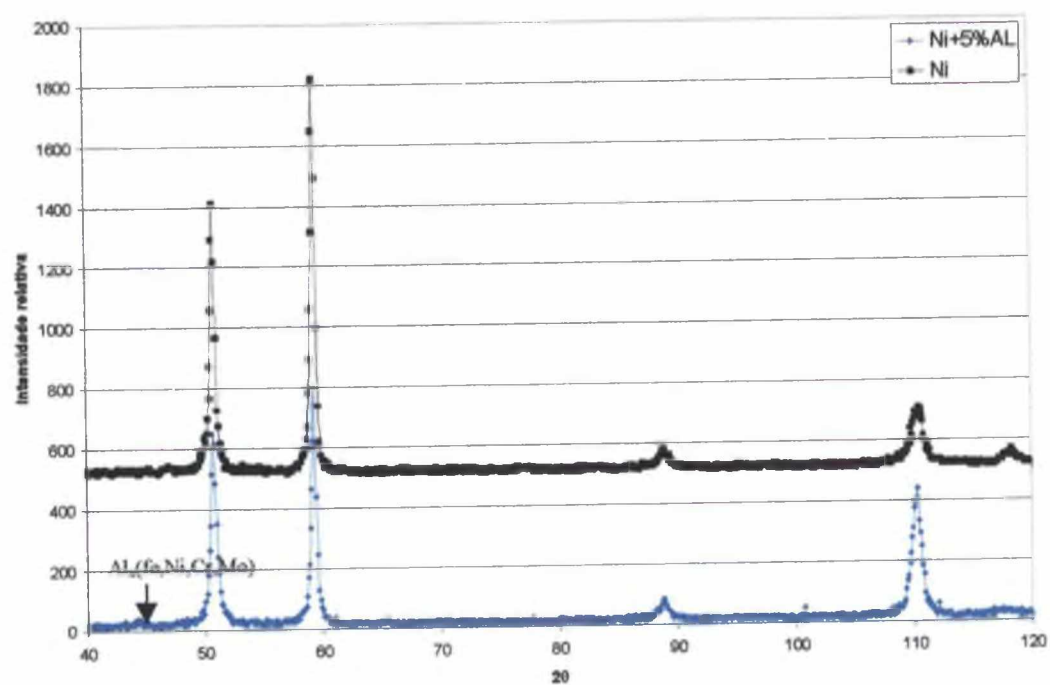


Figura I.2. Difratoograma revestimento com 5%Al

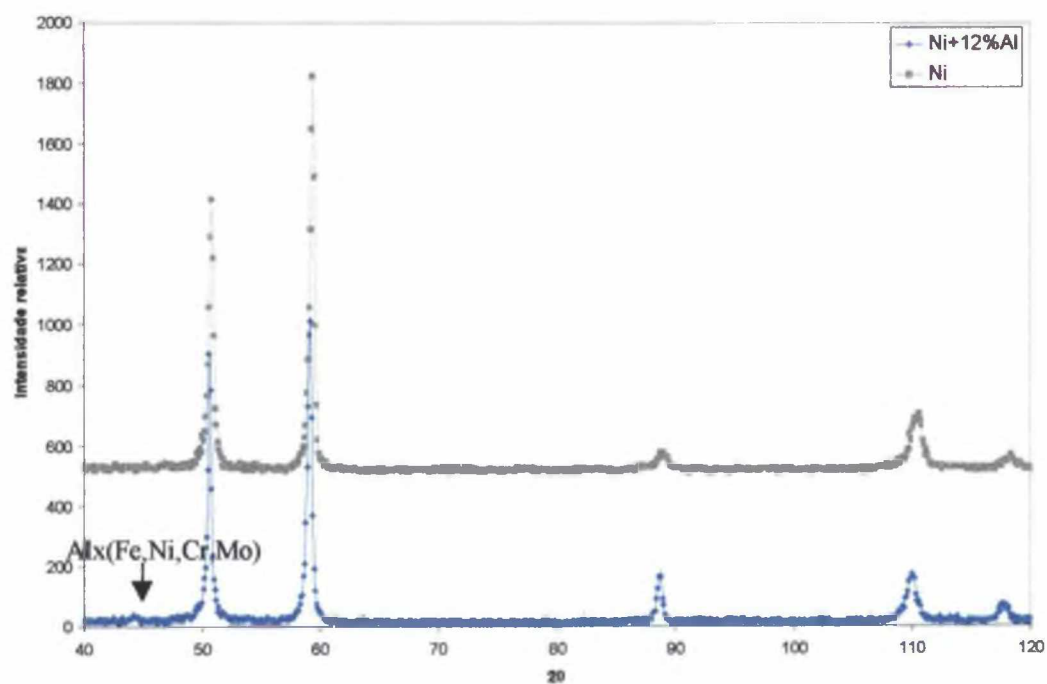


Figura I.3. Difratoograma do revestimento com 12,4% Al

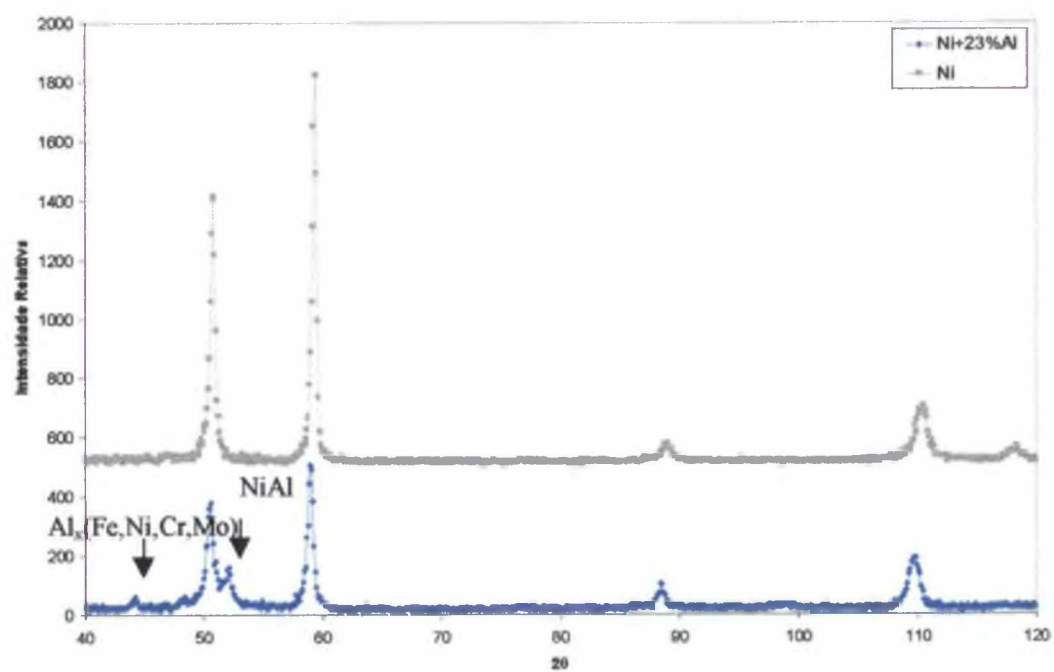


Figura I.4. Difratoograma do revestimento com 23% Al

ANEXO II
EDS DOS REVESTIMENTOS AVALIADOS QUANTO A QUANTIDADE DE
ALUMÍNIO ADICIONADO

Elemento			Revestimento: sem Al	
			<i>Matriz (wt%)</i>	<i>Fase P (wt%)</i>
Cr			14,8	13,1
Fe			31,8	30,5
Ni			48,3	44,1
Mo			0,1	8,8
W			5,0	3,6

Elemento			Revestimento: com 5%Al		
			<i>Matriz</i>	<i>Fase P</i>	<i>Fase intermetálica</i>
Cr			12,4	16,5	11,2
Fe			31,1	40,8	27,0
Ni			41,4	48,3	33,1
Mo			9,6	1,7	8,6
W			3,9	0,4	3,2
Al			1,6	0,1	53,5

Elemento			Revestimento: com 12,4%Al		
			<i>Matriz</i>	<i>Fase P</i>	<i>Fase intermetálica</i>
Cr			12,2	11,7	9,3
Fe			29,8	30,5	20,0
Ni			39,3	39,0	23,3
Mo			10,4	10,1	8,2
W			3,8	4,2	
Al			4,5	4,6	39,2

Elemento		Revestimento: com 23%Al			
	Matriz	Fase P	Fase intermetálica	Fase Fe-Ni	
Cr	11,5	15,8	8,0	10,3	
Fe	34,8	41,1	21,4	29,1	
Ni	37,3	38,0	19,7	42,6	
Mo	8,5	3,0	4,0	6,7	
W	3,3	0,6	1,9	2,6	
Al	4,7	1,6	51,0	8,8	

ANEXO III
DIFRAÇÃO DE RAIO-X E EDS REALIZADO NOS REVESTIMENTOS
AVALIADOS QUANTO AO EFEITO DA VARIAÇÃO DE PARÂMETROS DE
PROCESSAMENTO

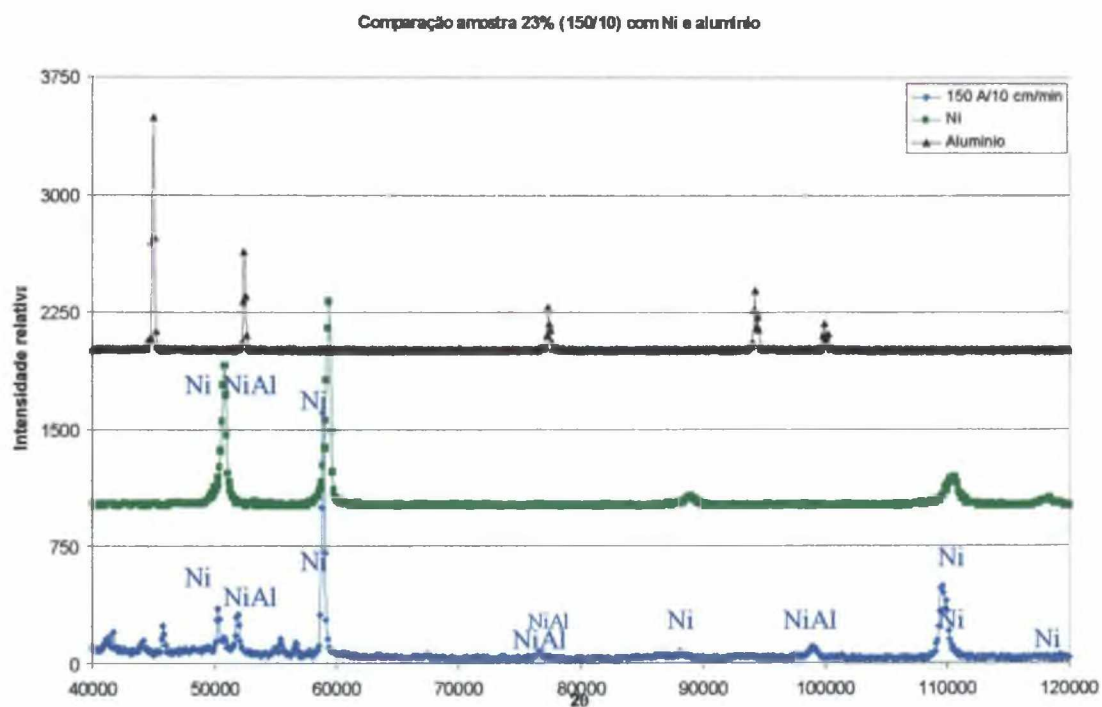


Figura III.1.. Difração de raios-X revestimento com 23% de Al. parâmetros de deposição: 150 A e 10 cm/min. Comparação com liga de níquel sem Al e Al puro.

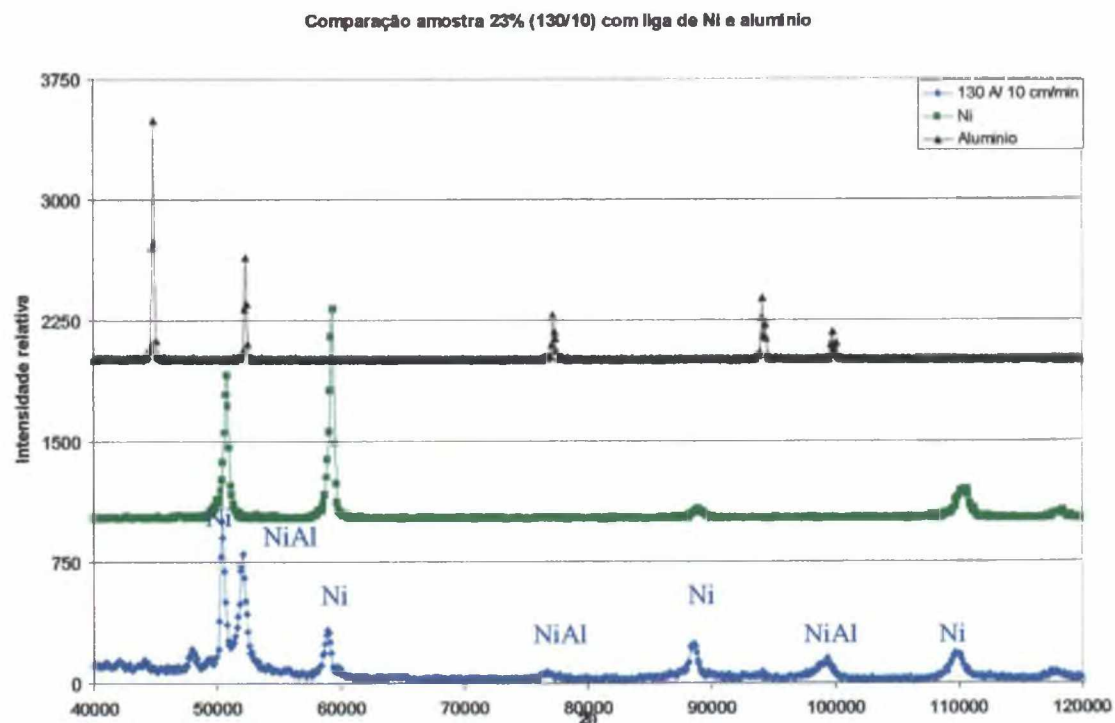


Figura III.2. Difração de raios-X revestimento com 23% de Al. parâmetros de deposição: 130 A e 10 cm/min. Comparação com liga de níquel sem Al e Al puro.

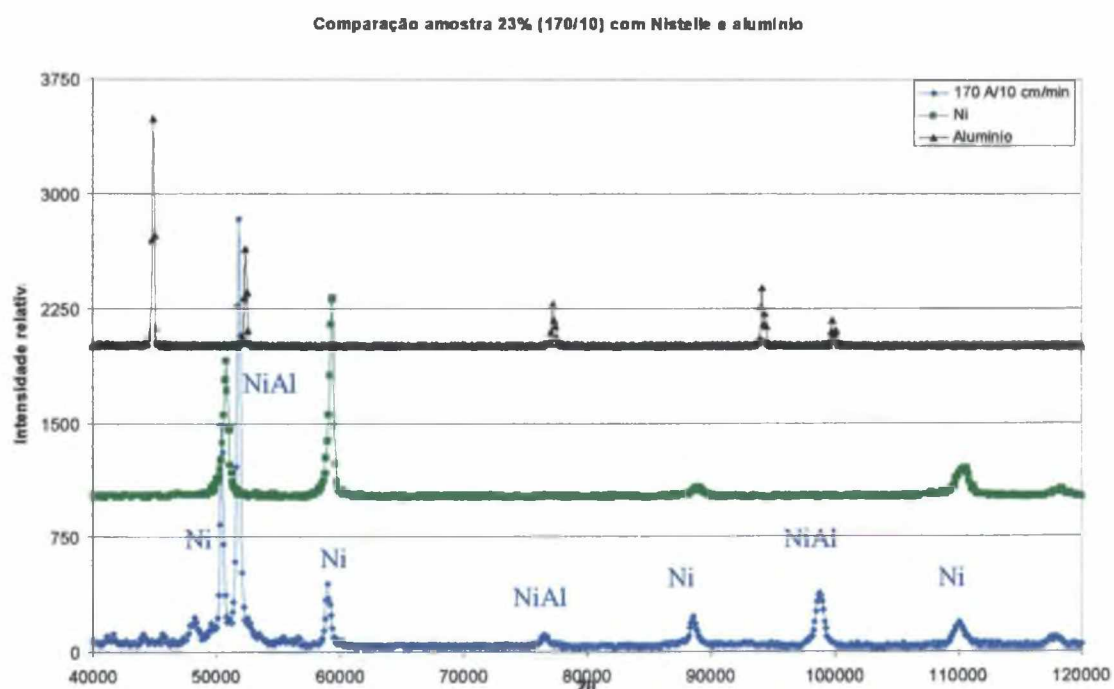


Figura III.3. Difração de raios-X revestimento com 23% de Al. parâmetros de deposição: 170 A e 10 cm/min. Comparação com liga de níquel sem Al e Al puro.

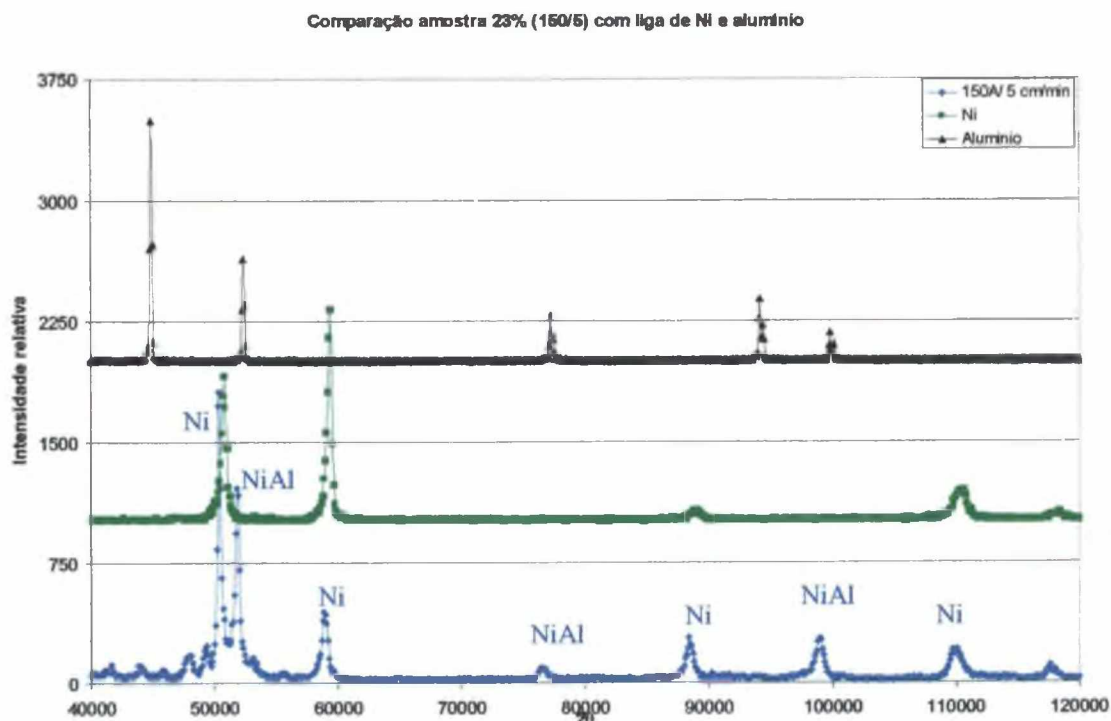


Figura III.4. Difração de raios-X revestimento com 23% de Al. parâmetros de deposição: 150 A e 5 cm/min. Comparação com liga de níquel sem Al e Al puro.

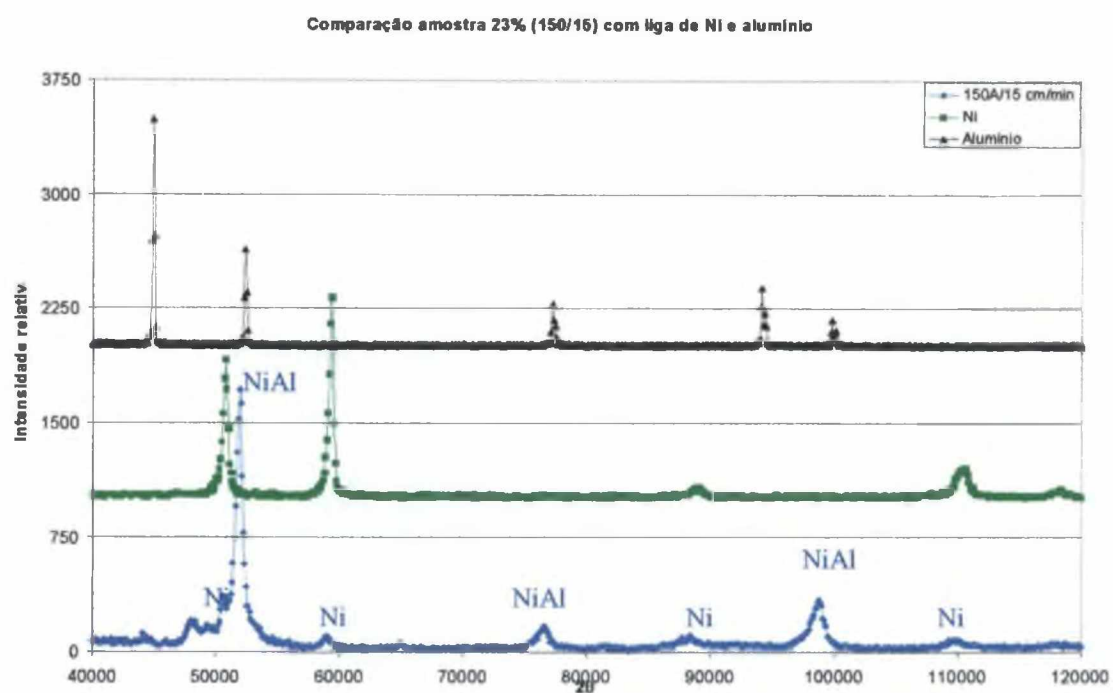


Figura III.5. Difração de raios-X revestimento com 23% de Al. parâmetros de deposição: 150 A e 15 cm/min. Comparação com liga de níquel sem Al e Al puro.

EDS

Revestimentos sem Al.

Elemento	Condição de processamento: 130 A e 10 cm/min	
	<i>Matriz (wt%)</i>	<i>Fase P(wt%)</i>
Cr	15,2	14,5
Fe	23,5	15,6
Ni	55,4	33,0
Mo		30,4
W	5,9	6,5

Elemento	Condição de processamento: 150 A e 10 cm/min	
	<i>Matriz (wt%)</i>	<i>Fase P(wt%)</i>
Cr	14,9	15,7
Fe	21,4	21,6
Ni	44,2	42,3
Mo	14,1	17,5
W	5,4	

Elemento	Condição de processamento: 170 A e 10 cm/min	
	<i>Matriz (wt%)</i>	<i>Fase P(wt%)</i>
Cr	15,2	14,0
Fe	23,5	23,7
Ni	55,4	37,1
Mo		19,6
W	5,9	5,6

Elemento	Condição de processamento: 150 A e 5 cm/min	
	<i>Matriz (wt%)</i>	<i>Fase P(wt%)</i>
Cr	16,6	16,3
Fe	18,7	13,2
Ni	58,0	41,4
Mo		23,1
W	6,8	6,1

Elemento	Condição de processamento: 150 A e 15 cm/min	
	<i>Matriz (wt%)</i>	<i>Fase P (wt%)</i>
Cr	12,2	13,6
Fe	31,0	30,3
Ni	40,6	38,5
Mo	10,7	12,3
W	5,4	5,4

Revestimentos com 5% Al:

Elemento	Condição de processamento: 130 A e 10 cm/min		
	<i>Matriz</i>	<i>Fase P</i>	<i>Fase intermetálica</i>
Cr	15,7	15,1	11,0
Fe	16,2	12,7	8,9
Ni	57,9	47,0	29,5
Mo		15,8	19,3
W	6,6	5,5	
Al	3,5	3,8	31,3

Elemento	Condição de processamento: 150 A e 10 cm/min		
	<i>Matriz</i>	<i>Fase P</i>	<i>Fase intermetálica</i>
Cr	13,1	14,2	11,4
Fe	26,1	25,5	24,3
Ni	42,0	42,0	38,3
Mo	12,3	12,2	9,5
W	4,6	4,1	4,1
Al	1,9	2,1	12,4

Elemento	Condição de processamento: 170 A e 10 cm/min		
	<i>Matriz</i>	<i>Fase P</i>	<i>Fase intermetálica</i>
Cr	11,6	11,6	10,0
Fe	35,4	32,0	27,2
Ni	36,5	34,0	27,5
Mo	10,7	16,6	9,3
W	3,9	4,8	2,8
Al	2,0		23,3

Elemento	Condição de processamento: 150 A e 5 cm/min		
	<i>Matriz</i>	<i>Fase P</i>	<i>Fase intermetálica</i>
Cr	12,7	11,6	9,1
Fe	24,2	14,8	12,0
Ni	45,5	20,4	16,7
Mo	10,7	41,2	
W	5,0	11,9	5,0
Al	1,9		57,3

Elemento	Condição de processamento: 150 A e 15 cm/min		
	<i>Matriz</i>	<i>Fase P</i>	<i>Fase intermetálica</i>
Cr	14,0	16,1	13,0
Fe	22,0	23,5	20,2
Ni	44,7	51,3	43,2
Mo	11,9		11,8
W	5,3	7,2	4,1
Al	2,1	1,9	7,7

Revestimentos com 12,4% Al:

Elemento	Condição de processamento: 150 A e 10 cm/min		
	<i>Matriz</i>	<i>Fase P</i>	<i>Fase intermetálica</i>
Cr	12,3	12,3	9,2
Fe	30,7	22,3	17,5
Ni	46,2	35,2	27,2
Mo	10,2	8,7	5,2
W	0,7		
Al		21,4	40,3

Elemento	Condição de processamento: 170 A e 10 cm/min		
	<i>Matriz</i>	<i>Fase P</i>	<i>Fase intermetálica</i>
Cr	10,4	11,2	10,3
Fe	40,9	36,0	30,0
Ni	35,9	40,0	31,3
Mo	8,2	12,2	11,6
W			
Al	3,5		16,8

Elemento	Condição de processamento: 150 A e 5 cm/min		
	<i>Matriz</i>	<i>Fase P</i>	<i>Fase intermetálica</i>
Cr	13,6	13,5	6,5
Fe	23,0	17,7	5,6
Ni	50,7	23,9	10,4
Mo	12,2	36,0	10,8
W		8,9	
Al			66,7

Elemento	Condição de processamento: 150 A e 15 cm/min		
	<i>Matriz</i>	<i>Fase P</i>	<i>Fase intermetálica</i>
Cr	11,8	13,6	12,9
Fe	31,9	28,9	30,9
Ni	46,3	45,7	42,2
Mo	10,0	11,8	10,1
W			
Al			3,8

Revestimentos com 23%Al:

Elemento	Condições de Processamento: 130 A e 10 cm/min			
	<i>Matriz</i>	<i>Fase eutética</i>	<i>Fase intermetálica</i>	<i>Fase β-NiAl</i>
Cr	12,8	7,9	10,5	7,9
Fe	23,9	15,1	18,9	15,1
Ni	44,2	60,9	48,1	60,9
Mo	9,6			
W	4,0		2,8	
Al	5,5	4,9	19,6	15,0

Elemento	Condições de Processamento: 150 A e 10 cm/min			
	<i>Matriz</i>	<i>Fase eutética</i>	<i>Fase intermetálica</i>	<i>Fase P</i>
Cr	8,3	9,3	10,1	10,5
Fe	40,6	42,4	45,0	18,9
Ni	30,1	34,2	26,9	48,1
Mo	7,8			
W	3,1	3,0	5,1	2,8
Al	9,9	11,2	13,0	19,6

Elemento	Condições de Processamento: 170 A e 10 cm/min		
	<i>Matriz</i>	<i>Fase P</i>	<i>Fase intermetálica</i>
Cr	9,7	10,7	9,3
Fe	38,3	38,0	40,0
Ni	32,0	20,0	34,6
Mo	8,3	18,9	
W	3,8	8,3	3,0
Al	8,0	4,3	12,4

Elemento	Condições de Processamento: 150 A e 5 cm/min			
	<i>Matriz</i>	<i>Fase P</i>	<i>Fase intermetálica</i>	<i>Fase β-NiAl</i>
Cr	17,7	15,2	12,4	5,7
Fe	36,4	32,6	25,8	17,7
Ni	38,6	36,3	30,1	57,2
Mo		8,6	15,6	3,0
W		2,8	6,1	
Al	7,3	4,5	10,1	15,7

Elemento	Condições de Processamento: 150 A e 15 cm/min			
	<i>Matriz</i>	<i>Fase P</i>	<i>Fase intermetálica</i>	<i>Fase β-NiAl</i>
Cr	11,8	17,0	14,0	6,0
Fe	33,5	38,2	38,2	23,0
Ni	30,1	23,4	31,6	50,5
Mo	12,5			3,1
W	4,2	17,3	5,6	1,83
Al	7,2	4,1	10,3	15,6

ANEXO IV
DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS EXPOSTAS A 700°C E 1000°C

REVESTIMENTOS AVALIADOS QUANTO A INFLUÊNCIA DA
QUANTIDADE DE AL ADICIONADO

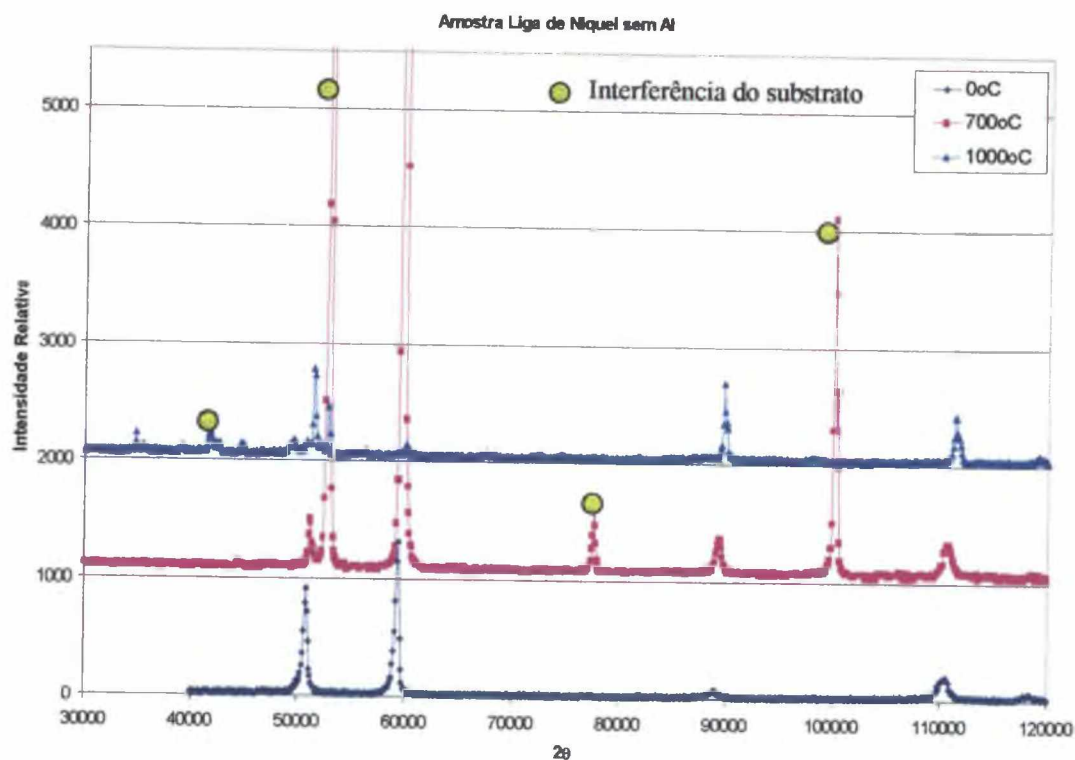


Figura IV.1. Difratoograma comparativo dos revestimentos sem Al como depositado, a 700°C e 1000°C.

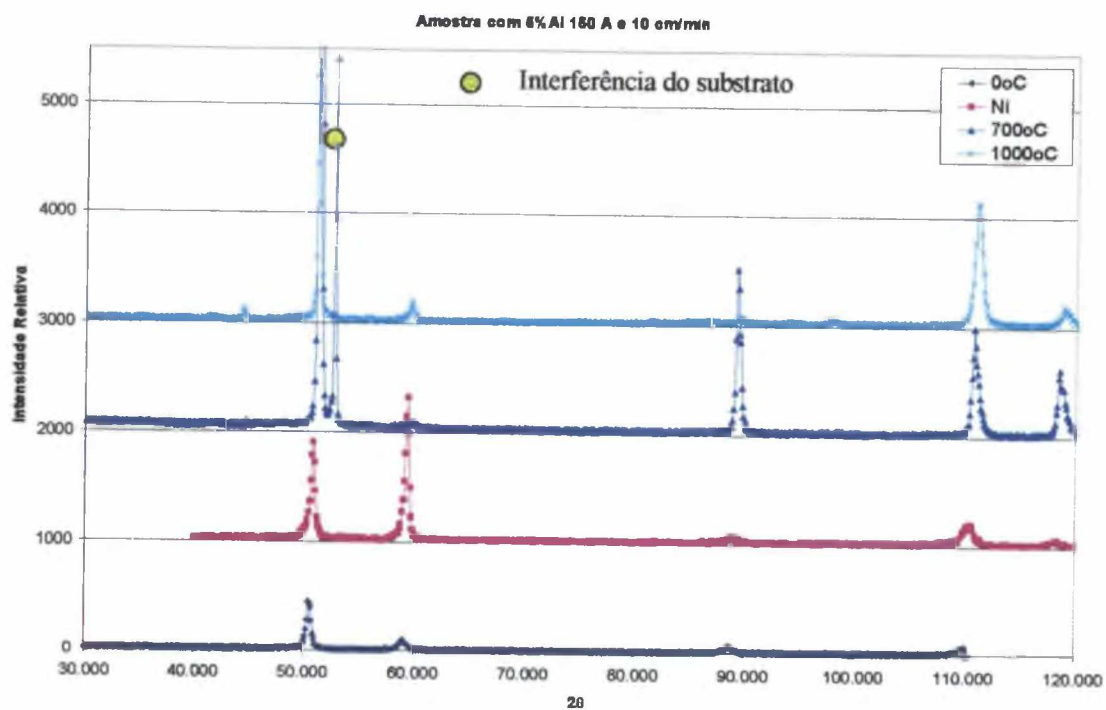


Figura IV.2. Difratoograma comparativo dos revestimentos com 5%Al como depositado, a 700°C e 1000°C, com o revestimento sem Al

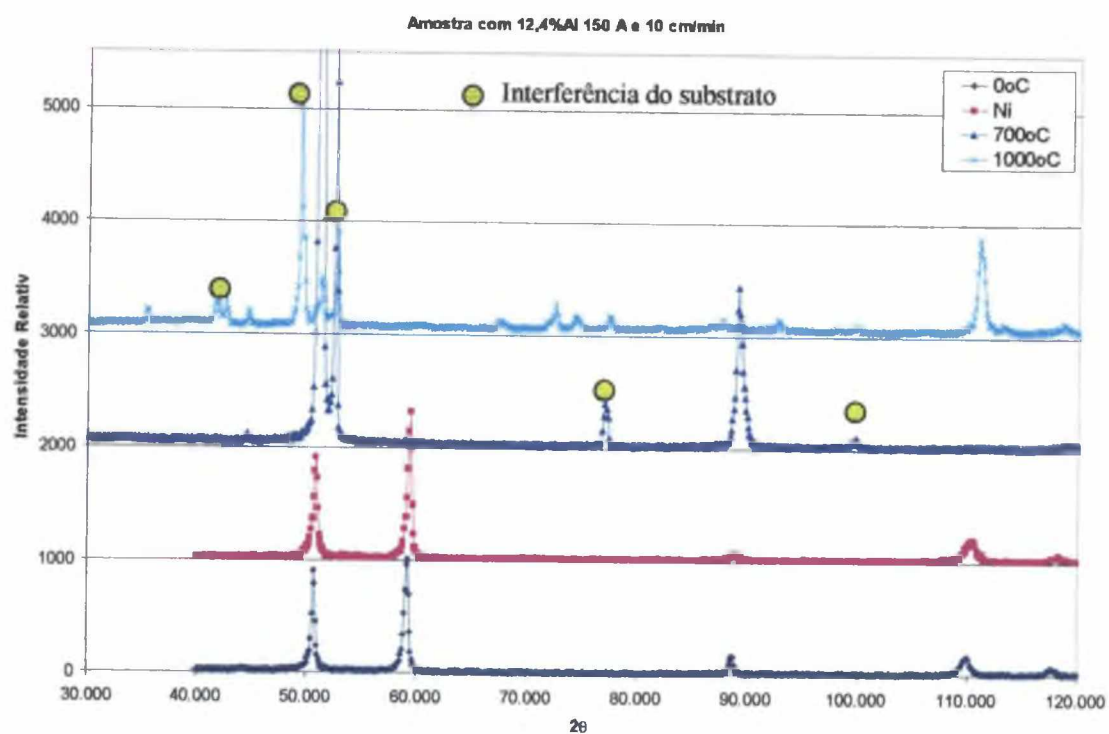


Figura IV.3. Difratoograma comparativo dos revestimentos com 12,4%Al como depositado, a 700°C e 1000°C, com o revestimento sem Al.

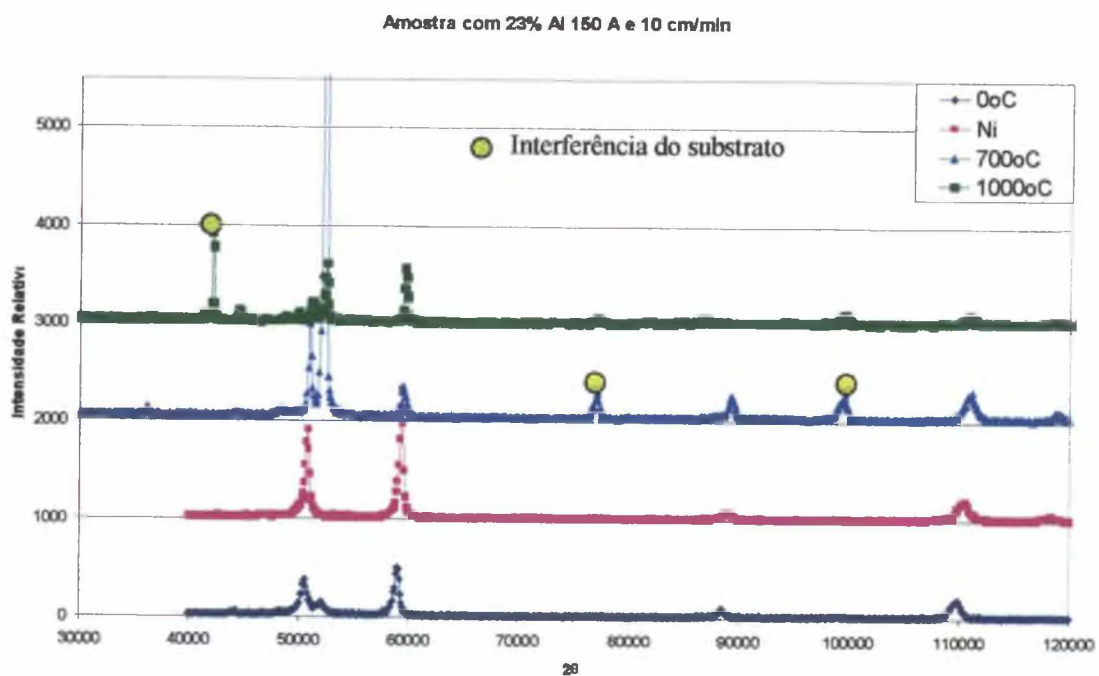


Figura IV.4. Difratoograma comparativo dos revestimentos com 23%Al como depositado, a 700°C e 1000°C, com o revestimento sem Al.

REVESTIMENTOS COM 23%AL AVALIADOS OBTIDOS COM VARIAÇÃO
DE PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO

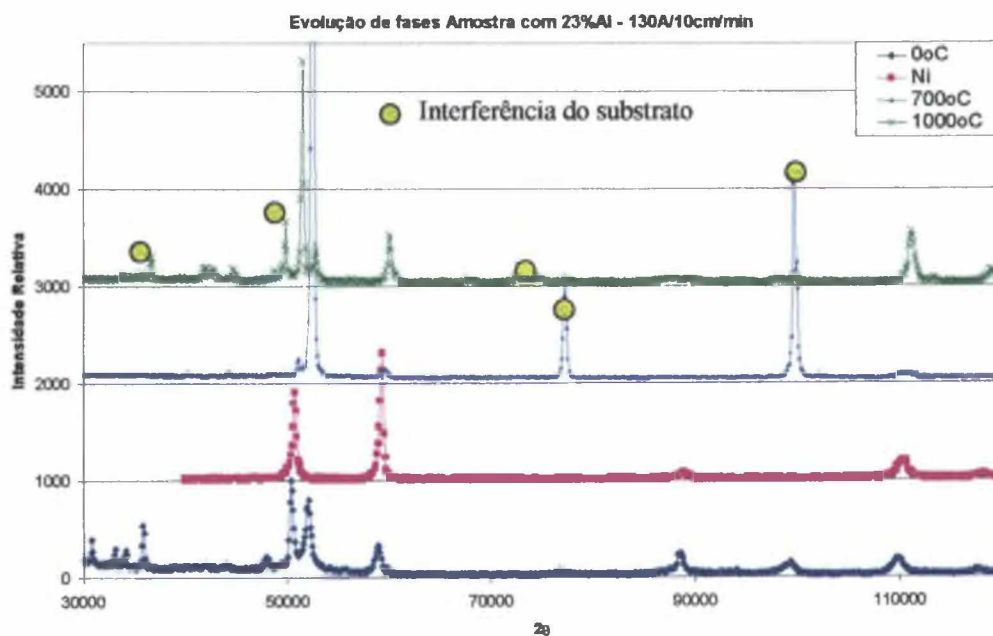


Figura IV.5. Difratoograma comparativo dos revestimentos com 23%Al processado com 130 A e 10 cm/min como depositado, a 700°C e 1000°C, com o revestimento sem Al.

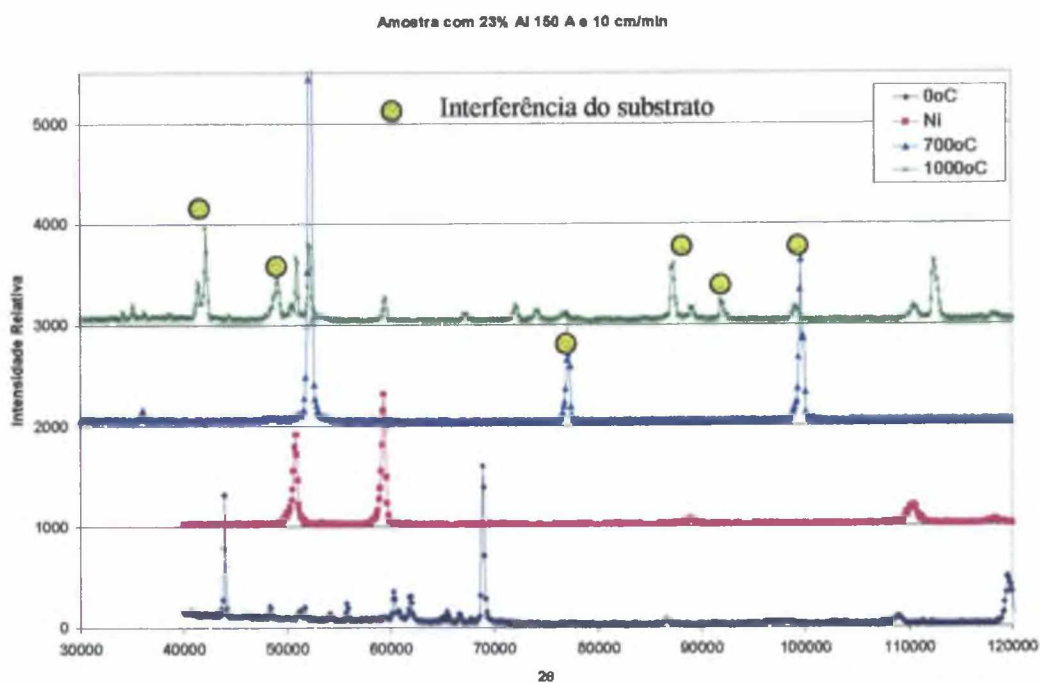


Figura IV.6. Difratoograma comparativo dos revestimentos com 23%Al processado com 150 A e 10 cm/min como depositado, a 700°C e 1000°C, com o revestimento sem Al.

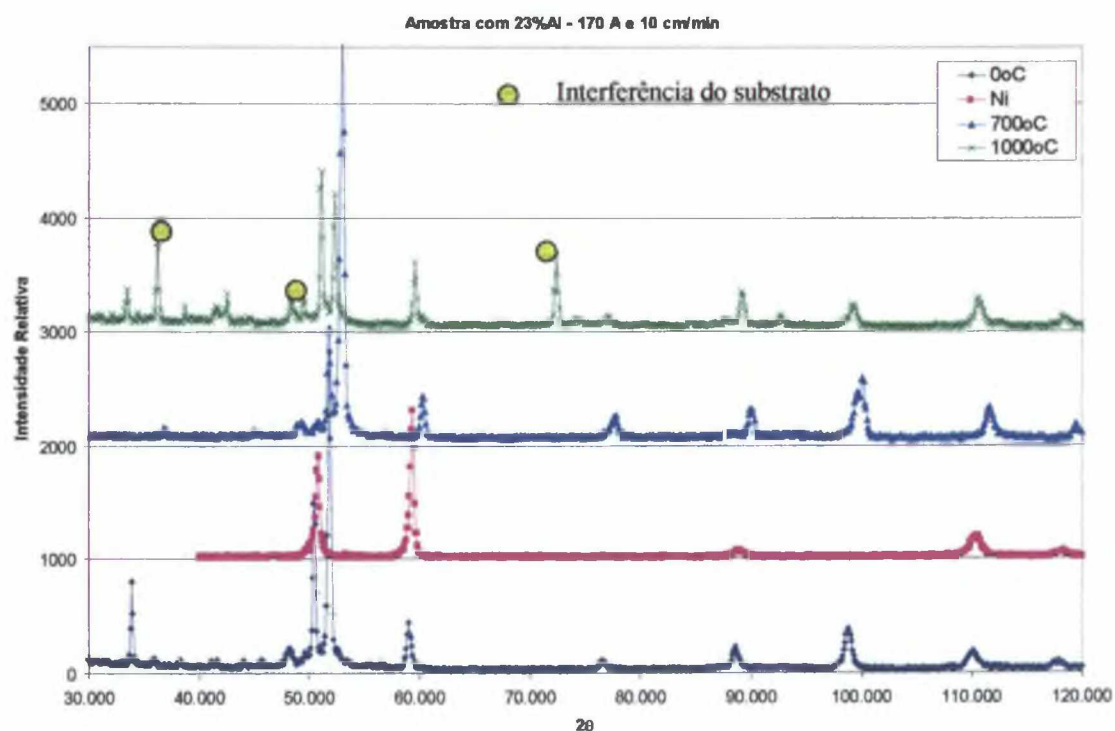


Figura IV.7. Difratoograma comparativo dos revestimentos com 23%Al processado com 170 A e 10 cm/min como depositado, a 700°C e 1000°C, com o revestimento sem Al.

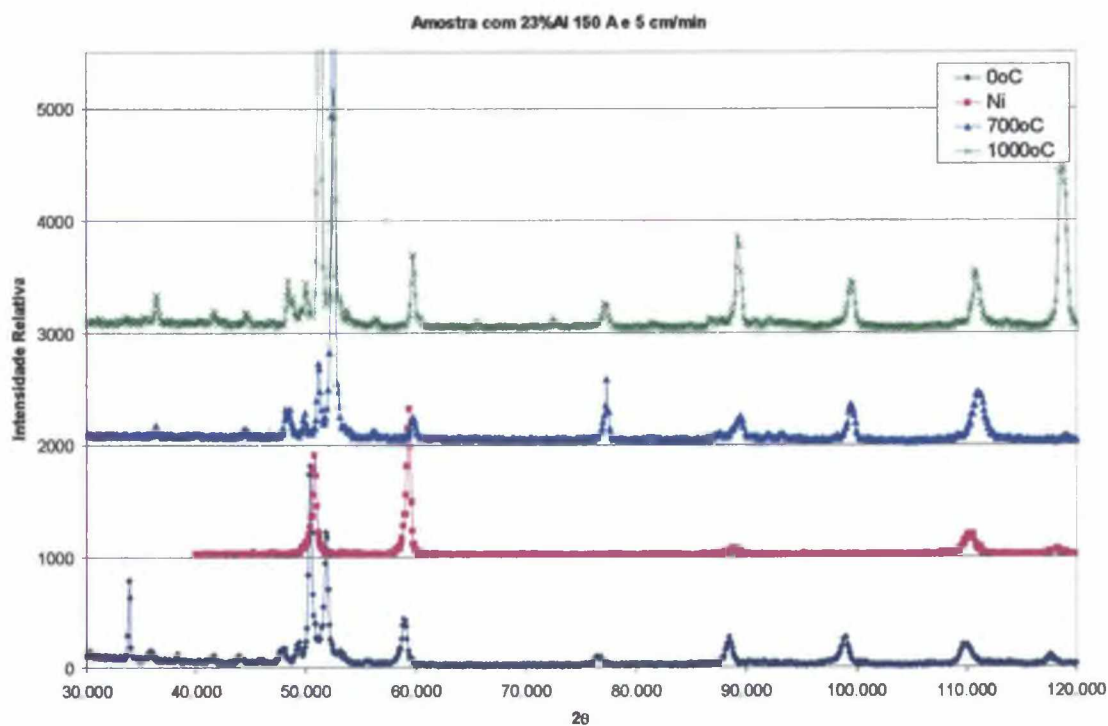


Figura IV.8. Difratoograma comparativo dos revestimentos com 23%Al processado com 150 A e 5 cm/min como depositado, a 700°C e 1000°C, com o revestimento sem Al.

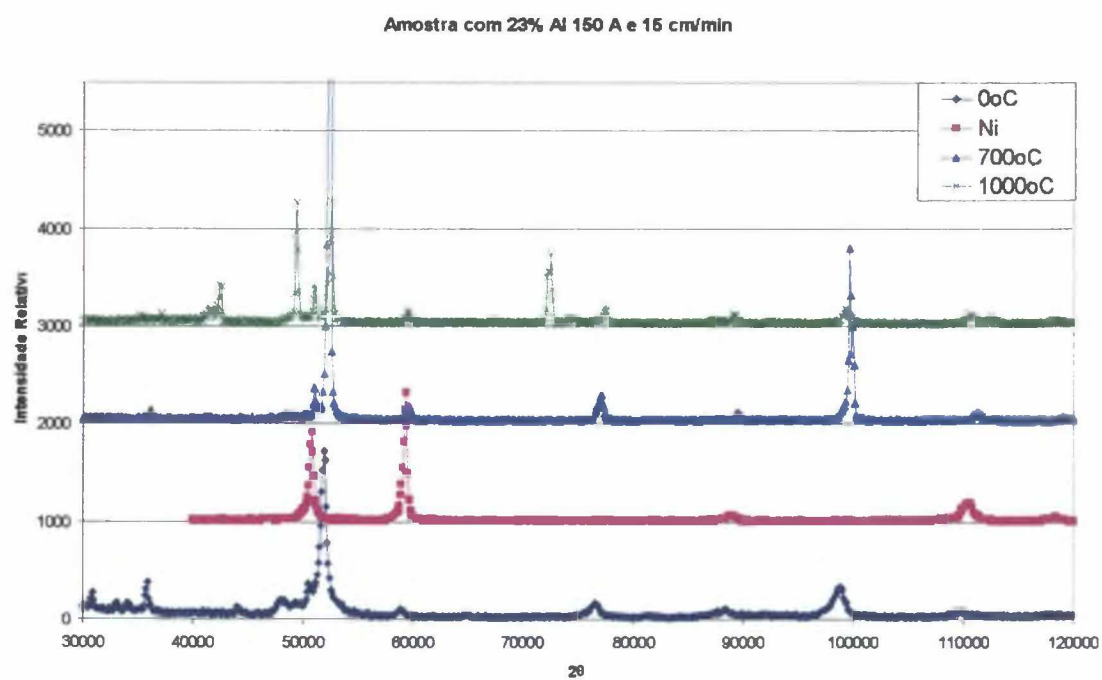


Figura IV.9. Difratoograma comparativo dos revestimentos com 23%Al processado com 150 A e 15 cm/min como depositado, a 700°C e 1000°C, com o revestimento sem Al.