MARJORIE BENEGRA

# DESENVOLVIMENTO "*IN SITU*" DE ALUMINETOS DE NÍQUEL POR PLASMA POR ARCO TRANSFERIDO RESISTENTES À OXIDAÇÃO

São Paulo
2010

MARJORIE BENEGRA

# DESENVOLVIMENTO "*IN SITU*" DE ALUMINETOS DE NÍQUEL POR PLASMA POR ARCO TRANSFERIDO RESISTENTES A OXIDAÇÃO

Tese Apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para Obtenção do Título de Doutor em Engenharia

São Paulo
2010

MARJORIE BENEGRA

# DESENVOLVIMENTO "*IN SITU*" DE ALUMINETOS DE NÍQUEL POR PLASMA POR ARCO TRANSFERIDO RESISTENTES A OXIDAÇÃO

Tese Apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para Obtenção do Título de Doutor em Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Hélio Goldenstein

São Paulo
2010

# DEDICATÓRIA

Aos meus pais Valter Benegra e Sônia M. Souza Benegra que são os alicerces da pirâmide de tudo o que sou.

Ao meu marido Giuseppe Pintaúde que é minha fonte inspiradora.

Aos meus filhos Bruno e Manuela que me proporcionam o grande desafio da minha vida que é a responsabilidade de amar e educar!

# AGRADECIMENTOS

- Aos professores Hélio Goldenstein e Ana Sofia D'Oliveira pela orientação, atenção e apoio durante este trabalho.

As instituições:
- CAPES pela bolsa concedida.
- IPT pela fundição e atomização da liga em especial aos profissionais Alzira Corrêa, Daniel Rodrigues e ao professor Wanderson Santana da Silva por todo esforço e empenho para obtenção da liga NiCrAlC fundida.
- Ao IPEN pela disponibilização do equipamento termobalança em especial ao professor Lalgudi V. Ramanathan e Olandir V. Correa.
- Ao CNPq pelo projeto Universal.
- A UTPFR pela disponibilização do laboratório de materiais para preparo das amostras e medição de microdurezas.
- A UFPR pela disponibilização do equipamento de plasma por arco transferido e equipamento de difração de raios-X. Em especial ao colega Edson Takano.
- Ao colega Alexandre Farina pelo auxílio na interpretação dos difratogramas de raios-X.

- Aos amigos Marina Magnani e Vinícius Freire pelo apoio nas análises de microscopia eletrônica de varredura.

- Aos professores e amigos Cristiano Brunetti e Ossimar Maranho pela grande parceria.

-Ao meu marido Professor Giuseppe Pintaúde pela orientação técnica e por ser minha fonte inspiradora na carreira de pesquisadora.

- Aos meus filhos Manuela e Bruno por me fazerem padecer no paraíso.

“O conhecimento faz fronteira com a ignorância”
Quanto maior o conhecimento, maior é a percepção do quão ignorante és!

# RESUMO

O presente trabalho objetiva o desenvolvimento "*in situ*" por plasma por arco transferido *(PTA)* de aluminetos de *Níquel* resistentes à oxidação, baseados em uma liga *NiCrAlC* referência. Para tanto, foram depositadas misturas preliminares de pós elementares e também utilizando o pó atomizado, variando somente a intensidade de corrente (*130* e *160 A*) para se obter diferentes misturas com o substrato. Após as deposições, a incorporação de elementos do substrato nos cordões não permitiu a formação de aluminetos para os revestimentos processados com a mistura de pós elementares. Estes apresentaram valores de diluição consideravelmente maiores do que os cordões obtidos com pó atomizado, que resultaram em aluminetos de *Níquel*. Com base nos resultados preliminares, quatro novas composições com mistura de pós elementares foram estimadas e os cordões finais, processados com *100* ou *130 A*, resultaram em aluminetos como esperado. Duas composições foram submetidas a ensaios em balança termo gravimétrica (*TGA*) e a ciclos isotérmicos em forno mufla para diferentes temperaturas (máximo de *1000 °C*) e tempos de exposição (até *72* horas no máximo). Os resultados mostraram que a incorporação de *Ferro* nos revestimentos durante a deposição retardou a formação das camadas de óxidos, sendo que maiores teores deste elemento aceleraram a formação da camada de alumina $\alpha$, o que propiciou uma redução nos valores de constante de oxidação parabólica a *1000 °C* nos estágios iniciais da oxidação. Os revestimentos apresentaram melhores desempenhos à oxidação do que a liga *NiAlCrC* fundida, traduzido pelo menor ganho de massa. A exposição nas temperaturas de ensaio provocou uma queda de dureza e na evolução ou nucleação de uma provável fase $\sigma$.

Palavra chave: aluminetos de níquel, oxidação, estabilidade microestrutural, intermetálicos, plasma por arco transferido (*PTA*).

# ABSTRACT

This research aimed at the development “in situ” by plasma transferred arc (*PTA*) of nickel aluminides resistant to the oxidation, based on a reference *NiCrAlC* alloy. For this purpose, preliminary mixtures of elemental powders were deposited, and also using the atomized powder, varying the current intensity (*130* and *160* A) only to obtain different mixtures with substrate. After the depositions, the incorporation of substrate elements into the welds did not allow the formation of aluminides in the coatings processed with the elemental powder mixture. These coatings presented dilution values considerably higher than those obtained with atomized powder, which result in nickel aluminides. Based on the preliminary results, additional four compositions with elemental powders were estimated and the final welds, processed with *100* or *130* A, were composed by aluminides as expected. Two compositions were submitted to the thermogravimetry tests and isothermal cycles in an oven for different temperatures (1000 °C max) and exposure times (for *72* hours at maximum). The results showed that the iron incorporation in the coatings during depositions delayed the oxides scales formation, since higher contents of this element accelerated the formation of $\alpha$-alumina, which promoted a reduction in the parabolic constant of oxidation for *1000 °C* in the earlier stages of oxidation. The coatings presented better oxidation resistance than that observed for as-cast NiCrAlC, observed by their smaller mass losses. The exposure to the testing temperatures resulted in a decrease of hardness and in the evolution or nucleation of $\sigma$ phase.



Keywords: nickel aluminides, oxidation, microstructural stability, intermetalics, plasma transferred arc (*PTA*).

# LISTA DE FIGURAS

**Figura 1**.Representação esquemática de um contorno de anti-fase..... 15
**Figura 2.** Representação da estrutura $L1_2$. As esferas azuis referem-se aos átomos de Níquel e as vermelhas aos de alumínio (adaptada de SILVA, 2003)..... 17
**Figura 3**. Esquema do equipamento *PTA* (adaptada de http://www.commersald.com/en/impianti/processo_pta.html *10/06/2010*)..... 25
**Figura 4.** Etapas do processamento por *PTA* (DAVIS, 1992)..... 27
**Figura 5.** Relação entre a energia livre de *Gibbs* e a temperatura (PORTER; EASTERLING, 1981)..... 28
**Figura 6.** Representação da relação entre o balanço de energias e a existência de um raio crítico $r_c$ (PORTER; EASTERLING, 1981)..... 29
**Figura 7.** Possibilidades de crescimento na solidificação determinado pelo gradiente térmico (D' OLIVEIRA, 2001)..... 31
**Figura 8.** Diagrama de *Ellingham* - relação entre a energia livre de formação de óxidos versus temperatura..... 36
**Figura 9.** Curvas que representam o crescimento de óxidos com o tempo (GENTIL, 1982)..... 38
**Figura 10.** Efeito da concentração de soluto na transição da oxidação interna para externa quando a pressão parcial de oxigênio é baixa para oxidar o solvente A (MEIER, 1989)..... 41
**Figura 11.** Efeito da concentração de soluto na transição da oxidação interna para externa quando óxidos de ambos os elementos podem se formar (MEIER, 1989)..... 42
**Figura 12.** Resumo dos possíveis modos de oxidação em ligas binárias *A-B* em função da variação da composição, considerando o metal *B* o menos nobre (WOOD E GOLDMAN 1987)..... 44
**Figura 13.** Efeito da composição na oxidação de ligas binárias *Ni-Al* (PETTIT, 1967)..... 47
**Figura 14.** Ilustração esquemática dos cortes feitos nos cordões processados por PTA para as análises microestruturais. Seção transversal *AA*, seção longitudinal *BB* (GRAF, 2004)..... 56

**Figura 15.** Ângulo de contato ou de molhamento..... 57
**Figura 16.** Indicação das medidas de largura e reforço dos cordões (GRAF, 2004)..... 58
**Figura 17.** Representação esquemática das áreas *A* (área do reforço do cordão) e *B* (área fundida do substrato), utilizadas para calcular a diluição dos revestimentos obtidos por *PTA* (adaptado de Marconi 2002)..... 59
**Figura 18.** Determinação dos perfis de microdureza feitos na seção longitudinal das amostras..... 60
**Figura 19.** Áreas utilizadas para quantificar os perfis químicos por *EDS* nas seções longitudinais das amostras. a) áreas de aproximadamente 1 mm $^2$. b) área de aproximadamente *8 mm*$^2$..... 61
**Figura 20.** Esquema que ilustra como foram extraídas as amostras para os ensaios de estabilidade a temperatura..... 63
**Figura 21**. Microestrutura da amostra *NiCrAlC* Fundida que deu origem ao pó atomizado revelada com reagente *Marble* em *MEV*..... 65
**Figura 22.** Resultados da Análise Térmica Diferencial para a liga *NICRALC* fundida utilizada para atomização; a) curva de aquecimento; b) curva de resfriamento..... 66
**Figura 23.** Difratograma do pó atomizado..... 67
**Figura 24**. Seção transversal dos cordões preliminares..... 70
**Figura 25.** Diluições obtidas pelos métodos das áreas e da % de *Ferro* com a variação da intensidade de corrente para as amostras preliminares; *a) amostras preliminares depositadas com 130A; b) amostras preliminares depositadas com 160 A*..... 72
**Figura 26.** Esquema da deposição por *PTA* para: a) Materiais que apresentam solidificação em pequena faixa de temperatura e com baixa fluidez. b ) Materiais que apresentam grande intervalo de solidificação e grande fluidez. (adaptação de ALMEIDA et al., 2010)..... 76
**Figura 27.** Diagrama de Fase *Níquel – Alumínio* (ASM – HANDBOOK, 1992)..... 77
**Figura 28.** Microestruturas dos revestimentos *NiCrAlC ATM* obtidos em microscopia óptica com reagente *Marble*..... 79

**Figura 29.** Microestruturas do meio do reforço dos cordões *NiCrAlC* obtidas por microscopia eletrônica de varredura com reagente ácido oxálico e ataque eletrolítico..... 80
**Figura 30.** Microestrutura da interface do revestimento *NiCrAlC 13* depositados com *130 A* obtida por microscopia eletrônica de varredura com reagente ácido oxálico e ataque eletrolítico..... 81
**Figura 31**. Microestruturas dos revestimentos *NiCrAlC* obtidas por microscopia eletrônica de varredura com reagente ácido oxálico e ataque eletrolítico com suas respectivas análises químicas (*EDS*) nos pontos indicados..... 83
**Figura 32.** Detalhamento dos carbonetos gerados na deposição da *NiCrAlC* com pó atomizado obtidos no *MEV* com diferentes aumentos..... 85
**Figura 33.** Dureza com a variação da intensidade de corrente para as amostras preliminares..... 86
**Figura 34**. Secção transversal das amostras finais mostrando a geometria dos depósitos..... 89
**Figura 35.** Gráficos de diluição obtidos pelos métodos das áreas e da *% de Ferro* com a variação da intensidade de corrente para as amostras finais*; a) amostras finais depositadas com 100 A; b) amostras finais depositadas com 130 A*..... 91
**Figura 36.** Microestruturas dos revestimentos *NiCrAlC* obtidas por microscopia eletrônica de varredura com reagente ácido oxálico e ataque eletrolítico e suas respectivas análises químicas (*EDS*) nos pontos indicados..... 93
**Figura 37.** Difratogramas para os revestimentos *NiCrAlC B* depositados com *100 A* (a) e *130 A* (b)..... 97
**Figura 38.** Dureza com a variação da intensidade de corrente para as amostras finais..... 100
**Figura 39.** Variação da composição química (*por EDS*) ao longo da seção longitudinal do revestimento final e início do substrato..... 101

**Figura 40.** a) Perfil químico do *Alumínio* no revestimento *NiCrAlC D* depositado com *130 A*; b) Perfil químico do *Cromo* no revestimento *NiCrAlC C* depositado com *100 A*..... 103
**Figura 41.** Variação do teor de *Oxigênio* em função da temperatura com 5 horas de exposição..... 105
**Figura 42.** Variação do teor dos elementos em função da temperatura com 5 horas de exposição..... 106
**Figura 43.** Teores de *Alumínio* observado nos revestimentos *NiCrAlC* finais comparados com o efeito da composição na oxidação de ligas binárias *Ni-Al* (Figura 13)..... 107
**Figura 44.** Variação de massa em função do tempo de exposição para os revestimentos ensaiados em termobalança..... 109
**Figura 45.** Constante parabólica de oxidação ($k_p$) referente ao início da oxidação dos cordões *NiCrAlC B* depositados com *100 e 130 A*..... 111
**Figura 46.** Morfologia dos óxidos formados na superfície dos cordões expostos a *1000 ºC* por *5* horas em atmosfera sintética, obtidas por microscopia eletrônica de varredura..... 114
**Figura 47.** Camada de óxido na superfície dos cordões expostos a *1000 ºC* por *72* horas, obtidas por microscopia eletrônica de varredura..... 116
**Figura 48.** Perfis de dureza dos revestimentos *NiCrAlC* finais, depositados com *100* e *130 A*; *a) NiCrAlC A; b) NiCrAlC B; c) NiCrAlC C; d) NiCrAlC D*..... 118
**Figura 49.** Microestrutura do revestimento *NiCrAlC B* revelado com ácido oxálico e ataque eletrolítico obtida no *MEV*..... 119
**Figura 50.** Resultado de dureza dos revestimentos submetidos a *600, 800* e *1000 ºC* por tempos variáveis para intensidades de corrente *100* e *130 A*..... 120
**Figura 51.** Microestrutura do revestimento *NiCrAlC B* revelado com ácido oxálico e ataque eletrolítico obtida no *MEV*..... 121
**Figura 52.** Microestrutura do revestimento *NiCrAlC B* revelado com ácido oxálico e ataque eletrolítico obtida no *MO* com *1000* vezes de aumento..... 122

**Figura 53.** *Microestrutura do revestimento NiCrAlC B depositado com 100 A submetido a 800 ºC por 72 h revelado com ácido oxálico e ataque eletrolítico obtida no MEV*..... 122
**Figura 54.** *Microestrutura do revestimento NiCrAlC B depositado com 100 A submetido a 1000 ºC por 1 h revelado com ácido oxálico e ataque eletrolítico obtida no MEV*..... 123
**Figura 55.** Microestruturas dos revestimentos *NiCrAlC B* depositados com *130 A* revelados com ácido oxálico e ataque eletrolítico obtidas no *MEV*..... 126

# LISTA DE TABELAS

**Tabela 1.** Energia de ativação requerida para o crescimento das diferentes fases de óxidos (BRUM; GRABKE, 1992)..... 51
**Tabela 2.** Composição química da liga *NiCrAlC* referência (% em massa)..... 52
**Tabela 3.** Balanços de massa utilizados como cargas nas corridas preliminares de *PTA* utilizando pós elementares para fabricação dos revestimentos *NiCrAlC* (% em massa)..... 53
**Tabela 4.** Especificação dos pós comerciais utilizados nas corridas preliminares de *PTA*..... 53
**Tabela 5.** Carga em massa (%) utilizada para fabricação dos revestimentos *NiCrAlC*..... 54
**Tabela 6.** Composição química do aço inoxidável *AISI 316 L*, fornecida pelo fabricante..... 54
**Tabela 7.** Parâmetros de ensaio do *PTA*..... 55
**Tabela 8.** Reagentes metalográficos utilizados para revelação das microestruturas das ligas *NiCrAlC*..... 57
**Tabela 9.** Composição química do pó atomizado (*NiCrAlC ATM*) obtida por fluorescência de raios-X, realizada no *IPT*..... 67
**Tabela 10.** Composição química obtida por EDS para os revestimentos preliminares feitas com áreas aproximadas de *8 mm²*..... 68
**Tabela 11.** Porcentagem de *Alumínio, Cromo* e *Níquel* presentes nos cordões preliminares após o processamento, em destaque os revestimentos que apresentaram as maiores perdas de *Alumínio*..... 69
**Tabela 12.** Influência da intensidade de corrente na largura e reforço dos cordões preliminares..... 71
**Tabela 13.** Calor de formação dos aluminetos e seus respectivos pontos de fusão (DEEVI; SIKKA, 1997)..... 74
**Tabela 14.** Composição química obtida por *EDS* para as amostras finais feitas com áreas aproximadas de *8 mm²*..... 87
**Tabela 15.** Porcentagem de *Alumínio, Cromo* e *Níquel* presentes nos cordões finais após o processamento, em destaque os revestimentos que apresentaram as maiores perdas de *Alumínio*..... 88

**Tabela 16.** Influência da intensidade de corrente na largura e reforço dos cordões finais..... 90

# LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|---|---|
| AISI | American Iron and Steel Institute |
| ATD | Análise Térmica Diferencial |
| BSE | Back Scattering Electron |
| CCTM | Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais |
| CFC | Cúbico de Face Centrada |
| CVD | Chemical Vapour Deposition |
| DEMEC | Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná |
| EDS | Electron Dispersive Spectroscopy |
| FFBAC | Ferro Fundido Branco de Alto Cromo |
| Fofo | Ferro Fundido |
| HC | Hexagonal Compacta |
| HVOF | High Velocity Oxigen Fuel |
| IC | Intermetallic Compounds |
| IPT | Instituto de Pesquisas Tecnológicas |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| PTA | Plasma por Arco Transferido |
| PVD | Physical Vapour Deposition |
| SHS | Self-propagation high-temperature Synthesis |
| TCP | Topologically Close-Packed-Fases |
| TIG | Tungsten Inert Gás |
| UFPR | Universidade Federal do Paraná |
| UTFPR | Universidade Tecnológica Federal do Paraná |
| WCIC' | White Cast Intermetallic Compounds |

# LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|---|---|
| $\gamma'$ | Fase gama linha |
| $\gamma$ | Fase gama |
| β | Fase beta |
| $\sigma$ | Fase sigma |
| $\theta$ | Fase theta |
| $\eta$ | Fase eta |
| $\mu$ | Fase mu |
| $\kappa$ | Fase kapa |
| *G* | Energia livre de *Gibbs* |
| $r_c$ | Raio crítico |
| *K* | Constante de equilíbrio |
| $a_{M_aO_b}$ | Atividade química do óxido |
| $a_M$ | Atividade química do metal |
| $p_{O_2}$ | Pressão parcial do *Oxigênio* |
| $p_{o_2}^{diss}$ | Pressão de equilíbrio de dissociação do óxido |
| $\Delta H_f^0$ | Variação na entalpia |
| $\Delta S_f^0$ | Variação da entropia |
| *Y* | Espessura da camada |
| *t* | Tempo para formação da camada |
| *A* | Constante de integração |
| *R* | Constante dos gases |
| *T* | Temperatura absoluta |
| *Q* | Energia de ativação da reação de oxidação |
| C | Constante de integração |
| *B* | Soluto |
| $N_B^*$ | Concentração crítica de soluto |
| g* | Fator determinado pela fração volumétrica do óxido |
| $V_M \; e \; V_{ox}$ | Volumes molares da liga e do óxido, respectivamente. |
| $D_B$ | Difusividade do soluto |
| $N_O D_O$ | Permeabilidade do *Oxigênio* no solvente |
| *kp* | Constante parabólica de oxidação |
| *kl* | Constante linear de oxidação |
| *ke* | Constante logarítmica de oxidação |
| *Δm* | Variação de massa |

# SUMÁRIO

**1. Introdução..... 1**
1.1 Contextualização do tema de pesquisa..... 1
**2. Objetivo**..... 5
2.1 Metas para atingir o objetivo..... 5
2.1.1 Meta 1 - Desenvolvimento de aluminetos de *Níquel in situ* por *PTA*..... 5
2.1.2 Meta 2 – Estudo da oxidação dos revestimentos..... 6
2.1.3 Meta 3 – Estudo da estabilidade dos revestimentos..... 6
**3. Revisão Bibliográfica..... 7**
3.1 Características das ligas de *Níquel*..... 7
3.1.1 Influência dos elementos de adição em ligas de *Níquel*.. 8
3.2 Compostos intermetálicos..... 14
3.2.1 Composto intermetálico $Ni_3Al$..... 17
3.2.2 Família de ligas intermetálicas *NiCrAlC*..... 19
3.2.3 Processos de fabricação de intermetálicos *in-situ*..... 22
3.3 Plasma com arco transferido (*Plasma Transferred Arc - PTA*).. 24
3.4 Solidificação..... 28
3.5 Oxidação..... 31
3.5.1 Termodinâmica da oxidação..... 32
3.5.2 Cinética de oxidação..... 37
3.5.3 Oxidação de ligas metálicas..... 40
3.5.4 Oxidação de intermetálicos..... 44
3.5.5 Formação de camadas de óxido protetoras..... 45
**4. Materiais e Métodos..... 52**
4.1 Materiais para confecção dos revestimentos..... 52
4.2 Métodos..... 54
4.2.1 Processamento plasma por arco transferido (*PTA - Plasma Transferred Arc)*..... 55
4.2.2 Caracterização dos revestimentos por *PTA*..... 56
4.2.2.1 Inspeção visual..... 56

4.2.2.2 Análise das seções transversal e longitudinal..... 56
4.2.2.3 Molhamento..... 57
4.2.2.4 Largura e reforço dos cordões..... 58
4.2.2.5 Diluição..... 58
4.2.2.6 Microdureza..... 60
4.2.2.7 Microestrutura..... 61
4.2.2.8 Difração de raios-X..... 61
4.2.3 Ensaio de oxidação isotérmica..... 62
4.2.4 Ensaio de estabilidade microestrutural dos revestimentos..... 64
**5. Resultados e Discussão.....** 65
5.1 Resultados e Discussões da Meta 1 - Desenvolvimento de aluminetos *in situ* por *PTA*..... 65
5.1.1 Avaliação da liga *NiCrAlC* fundida..... 65
5.1.2 Avaliação dos cordões preliminares..... 68
5.1.3 Avaliação dos cordões finais ..... 86
5.2 Resultados e discussões da Meta 2 - Estudo da oxidação dos revestimentos..... 100
5.2.1 Avaliação do perfil diluído..... 101
5.2.2 Avaliação da Cinética de Oxidação..... 108
5.2.3 Avaliação dos Óxidos..... 112
5.3 Resultados e Discussões da Meta 3 - Estudo da estabilidade microestrutural dos revestimentos..... 117
**6. Conclusões.....** 129
**7. Sugestão para trabalhos futuros.....** 131
**8. Referências.....** 132
**ANEXO A – Íntegras dos trabalhos desenvolvidos por Benegra et al. relacionados com a liga NiCrAlC.....** 140
**ANEXO B – Cálculo das constantes de oxidação parabólica.....** 154

CAPÍTULO

1

# INTRODUÇÃO

## 1.1 Contextualização do tema de pesquisa

Quando os metais ou ligas metálicas interagem quimicamente ou eletroquimicamente com o meio em que são expostos, formam-se produtos da corrosão e consequentemente há liberação de energia.

Os metais encontrados na natureza aparecem na maioria das vezes como produtos da corrosão, ou seja, na forma de óxidos, sulfetos, etc. Sendo assim, o processo corrosivo de oxidação é uma maneira que o material tem para retornar à sua forma de origem, que é a mais estável.

Dependendo do meio e dos processos que os metais são submetidos, esses podem desencadear diferentes formas de corrosão. Sendo as mais comuns: (i) corrosão pelo ar, em que o metal se combina com o *Oxigênio* e resulta em óxidos. A presença do vapor d'agua contribui com o processo, principalmente se esses vapores contiverem sais ou ácidos, como ocorre em ambientes industriais e em locais marítimos; (ii) corrosões por ação direta, em que o metal está em contato direto com substâncias que os corroem, como soluções químicas, metais fundidos, sais, atmosferas agressivas em fornos, etc; (iii) corrosão biológica, em que os metais são corroídos por microorganismos. Esse tipo de corrosão é comum em indústrias alimentícias e similares e (iv) corrosão galvânica, que ocorre basicamente entre materiais com diferentes potenciais eletroquímicos, sendo que a presença da água favorece a formação das células galvânicas. Na prática, as células galvânicas se formam em função da existência de materiais diferentes como encontrados em soldas, conexões ou simples diferenças superficiais no mesmo metal. O eletrólito pode ser a água contida no solo ou em contato direto com o líquido (GENTIL, 1982).

Os metais empregados nos processos produtivos precisaram de muito investimento para serem utilizados em produtos comerciais. Este investimento se perde na corrosão, acarretando enormes prejuízos. Com exceção do ouro, todos os metais puros e ligas são instáveis ao ar a temperatura ambiente. Estes tendem a formar camadas de óxidos na interface ar-metal por difusão. É possível se ter essas camadas de diversas formas. Elas podem ser compactas ou podem conter imperfeições, como poros e trincas. Neste último caso, além de haver a difusão, também há passagem de moléculas de ar entre as imperfeições, contribuindo para a evolução da reação (KUBASCHEWSKI; HOPKINS, 1962).

O aumento da temperatura contribui ainda mais para a evolução do processo corrosivo, pois mais energia é disponibilizada para as reações. A oxidação a altas temperaturas é o tipo mais importante de corrosão ao ar, ou seja, na ausência de líquidos (LIU; STIEGLER,1992; MEIER, 1989).

Os materiais projetados para resistir à oxidação ao ar em altas temperaturas são aqueles capazes de formar camadas protetoras compostas, por exemplo, por $Al_2O_3$-$\alpha$ (alumina alfa) que, diferentemente das camadas $Cr_2O_3$, não formam óxidos voláteis. O desenvolvimento da $Al_2O_3$-$\alpha$ com estequiometria $Al_2O_3$ em ligas binárias compostas por *Níquel, Ferro ou Cobalto* é possível se a quantidade de *Alumínio* for tal que favoreça sua formação e manutenção (em geral *6-12 % Al*) (STOTT et al.,1995; STOTT, 1987).

As ligas binárias com essa quantidade de *Alumínio* possuem propriedades mecânicas inferiores às ligas similares com mais elementos adicionados. Ligas ternárias baseadas em *Ni–Cr–Al* podem formar fases intermetálicas ($\gamma'$ e $\beta$) que além de melhorar as propriedades mecânicas têm melhor resistência à oxidação do que as ligas binárias da mesma família (NIU et al., 2006).

Comumente as superligas do sistema *Ni-Cr-Al* são empregadas em processos industriais que requerem resistência ao desgaste, corrosão e oxidação a altas temperaturas, como turbinas a gás e componentes aeroespaciais (WANG et al. 2002). Na literatura, encontram-se vários estudos oxidativos de ligas baseadas

nestes compostos (KUNIOSHI et al., 2005; MEIER, 1989; NEU et al., 2006; WANG et al. 2002;) obtendo-se bons resultados se comparado a materiais competitivos.

Yoshimura e Goldenstein (1996) desenvolveram uma nova família de ligas a base de *Níquel* chamada *NiCrAlC*, composta por uma matriz intermetálica $Ni_3Al$ e dispersão de carbonetos de *Cromo* com fração volumétrica entre *5 e 10 %* (SILVA, 2006). O intuito inicial era ter um material competitivo com as ligas de *Cobalto,* que são de pelo alto custo e/ ou ligas de *Ferro Fundido de Alto Cromo*, que podem perder resistência à alta temperatura.

Kunioshi et al. (2005) fizeram um estudo preliminar de oxidação nas ligas *NiCrAlC* e compararam os resultados com *Stellite 6* e uma liga ferrosa empregada na indústria petroquímica. Os resultados indicaram que o *Stellite 6* teve menor ganho de massa em relação ao *NiCrAlC*, e a taxa de oxidação de ambos foi semelhantes a *700 ºC*, porém o óxido formado na liga *Stellite 6* foi menos aderente. Em relação à liga ferrosa, esta apresentou menor resistência à oxidação do que a *NiCrAlC* em temperaturas superiores a *900 ºC*. Outros ensaios de desgaste, carburação e erosão feitos nas ligas fundidas, revelam que essa família de ligas pode ser de grande interesse comercial.

Apesar das *NiCrAlCs* apresentarem propriedades tão boas ou melhores do que o *Stelitte 6* e o *Ferro Fundido Branco de Alto Cromo (FFBAC)*, essas ligas contam com grande dificuldade em sua confecção como fundidas inviabilizando seu uso comercial. Uma maneira de aproveitar o potencial dessa família de materiais contornando as dificuldades da fundição, seria processá-la para sua utilização como revestimento.

O plasma por arco transferido (*Plasma Transferred Arc - PTA)* é um processo de aspersão térmica com características de soldagem, utiliza material em forma de pó para alimentação, o que permite a deposição de diversas ligas e possui uma fonte de calor tal que proporciona a fusão superficial do substrato, diluindo parte dele no revestimento. Tem vantagem sobre a deposição a *laser* por apresentar taxas de resfriamento menores o que faz com que os precipitados sejam mais estáveis quando submetidos a altas temperaturas, além de poder produzir cordões mais

largos e ser um processo mais barato que o *laser*. Em relação aos outros processos de soldagem tem a vantagem de empregar menor energia no processamento, diminuindo a diluição e a zona termicamente afetada. Além disso, em revestimentos processados por *PTA*, observa-se que a variação de composição na zona diluída da superfície até o substrato é abrupta, o que garante um revestimento com características mais parecidas com a liga depositada do que o observado em outros processos de soldagem, onde a variação de composição é praticamente linear ao longo do perfil diluído.

Estudos anteriores comprovam a possibilidade de se obter por *PTA* revestimentos intermetálicos espessos, com boa qualidade e soldabilidade (BAZZI; D'OLIVEIRA, 2004). Porém, a literatura é escassa na produção de cordões intermetálicos por *PTA* resistentes à oxidação.

A avaliação da oxidação nas ligas não é trivial já que os diferentes elementos possuem afinidade com o *Oxigênio* de forma distinta, ou seja, têm energias livres diferentes quando formam seus respectivos óxidos (MEIER, 1989). A estabilidade termodinâmica e a morfologia da camada influem diretamente na proteção e dependem da atmosfera em que são expostas, da temperatura e principalmente dos elementos que as compõem (MEIER, 1989).

CAPÍTULO

2

# OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo produzir *in situ* por *PTA* revestimentos compostos por aluminetos com mistura de pós elementares resistentes a oxidação. Os desafios para atingir o objetivo são as Metas *1, 2* e *3* descritas nos parágrafos que seguem.

## 2.1 Metas para atingir o objetivo

### 2.1.1 Meta 1 - Desenvolvimento de aluminetos de *Níquel in situ* por *PTA*

Entender a interação entre os pós elementares na deposição, assim como as diferenças nos cordões obtidos desta interação com cordões obtidos com pó atomizado provindo da liga *NiCrAlC* fundida. O intuito é projetar misturas de pós elementares que resultem em revestimentos compostos por aluminetos de *Níquel* que são materiais resistentes à oxidação.

No processo *PTA* a eficiência do pó varia entre *80 e 90 %*. Nos pós atomizados, as perdas não modificam a composição da liga, já na mistura de pós-elementares a perda dos pós não ocorre na mesma proporção. Desta forma, os pós mais leves e/ou com menor ponto de fusão poderão ser perdidos em maior quantidade, modificando a composição final esperada. Além disso, os parâmetros de processamento do *PTA* influem diretamente na qualidade do cordão, a intensidade de corrente afeta a energia embutida no processo e consequentemente a diluição. Neste estudo espera-se que o teor de *Ferro* que se incorporará aos cordões ajude a minimizar a fragilidade que é característica dos intermetálicos (GUHA et al., 1989; INOUE; MASUMOTO, 1984).

### 2.1.2 Meta 2 – Estudo da oxidação dos revestimentos

Entender como as variações de composição resultantes dos diferentes níveis de diluição afetam as morfologias e fases dos óxidos desenvolvidos.

### 2.1.3 Meta 3 – Estudo da estabilidade dos revestimentos

Estudar a estabilidade dos revestimentos para verificar a eficiência dos revestimentos produzidos por *PTA*.

Sabe-se que em algumas superligas a base de *Níquel* podem se formar fases topologicamente compactas que fragilizam o material, tornando–o inviável para aplicações onde, além da resistência a oxidação, também é necessária a resistência mecânica. Desta forma, mesmo que óxidos estáveis sejam formados, se a liga não for estável o revestimento resultante do processo *PTA* não será viável.

CAPÍTULO

3

# REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 3.1 Características das ligas de *Níquel*

A estrutura cristalina do *Níquel* é cúbica de face centrada (*CFC*), não havendo mudança de fase desde a temperatura ambiente até a temperatura de fusão (*~1453°C*) (BROOKS, 1982). Sua microestrutura é austenítica, conhecida como fase $\gamma$, para toda essa faixa de temperaturas, o que lhe proporciona utilização para trabalhos a quente.

Algumas ligas de *Níquel* fazem parte de um grupo de materiais denominados superligas. Superligas é o nome atribuído para materiais com propriedades mecânicas específicas, ou seja, que possuem alta resistência à corrosão, oxidação a altas temperaturas (acima de *540 ºC*), comumente, também são resistentes ao impacto, à fadiga de alto e baixo ciclo e à fadiga térmica. O termo “superliga” surgiu logo após a Segunda Guerra Mundial, onde materiais que possuíam grande desempenho a altas temperaturas, foram desenvolvidos para utilização em turbinas de aeronaves.

Hoje as aplicações das superligas são inúmeras. Encontram-se em motores de foguetes, motores aeronáuticos, componentes espaciais em geral, reatores nucleares, submarinos, usinas termoelétricas, equipamentos petroquímicos, entre outras (LIMA; TREVISAN, 2002; SMITH; NOVAK, 1991).

É possível a combinação de vários elementos químicos para formar as superligas, sua classificação é baseada no elemento que aparece em maior quantidade, que é denominado elemento base. Atualmente, têm-se superligas a base do *Cobalto*,

*Níquel* e *Ferro-Níquel*, que são elementos com elevada temperatura de fusão (*Níquel ~1453 °C*, *Cobalto ~ 1493ºC* e *Ferro ~1538ºC* ) (BROOKS, 1982).

Essa variedade gera uma complexidade proporcional no que diz respeito à metalurgia física. Por essa razão, neste texto serão abordados os principais aspectos que concernem às ligas e superligas de *Níquel*.

As ligas de *Níquel* são endurecíveis essencialmente por solução sólida e por precipitação de carbonetos e de fases intermetálicas, que podem ocorrer durante o tratamento térmico ou mesmo durante o prolongado serviço em temperaturas elevadas. As fases intermetálicas são fases que se formam pela ligação entre dois ou mais metais com razão estequiométrica definida (WESTBROOK; FLEISHER, 1995), cada elemento atômico ocupa lugares específicos na rede cristalina (NATIONAL ACADEMY PRESS, 1997). Nos capítulos que seguem serão abordados com mais detalhes os compostos intermetálicos (*IC – Intermetallic Compound*).

### 3.1.1 Influência dos elementos de adição em ligas de *Níquel*

Em ligas de *Níquel*, o elemento de adição principal é o *Cromo* em teores que variam entre *10* a *30 %.* O intuito é aumentar a resistência à corrosão pela formação de um óxido estável $Cr_2O_3$, bastante aderente à superfície que reduz de maneira significativa a difusão do *Oxigênio* para camadas mais profundas das ligas.

Depois do *Cromo, o Alumínio* e o *Titânio* são os elementos mais importantes de adição nas ligas de *Níquel*. Dependendo dos seus teores, é possível haver a precipitação da fase intermetálica ordenada $\gamma'$ do tipo $Ni_3(Al,Ti)$ com estrutura $L1_2$ que embora seja uma solução sólida de *Alumínio* ou *Titânio* no *Níquel* como a fase $\gamma$, apresentam distribuição não aleatória dos elementos *Al* ou *Ti* e *Ni* na rede, ou seja, esses elementos ocupam posições bem definidas formando uma fase ordenada (BROOKS, 1982).

O composto intermetálico $Ni_3Al$ tem um comportamento mecânico interessante do ponto de vista tecnológico, esse material aumenta o limite de escoamento da liga

com o aumento da temperatura entre *700* a *800 ºC*, o que não ocorre com a matriz $\gamma$, por exemplo (DEEVI et al. 1991). Então, o aumento de resistência do precipitado $\gamma'$ compensa a perda de resistência da matriz $\gamma$. Esse aumento da resistência é atribuído à ativação de outros sistemas de deslizamento além dos primários, que ocorre como acréscimo de temperatura, permitindo o encruamento do material muito mais rapidamente.

Outros elementos como *Tântalo, Nióbio, Molibdênio, Tungstênio* e o *Cromo* também podem formar a segunda fase $\gamma'$, sendo os três últimos em menor quantidade. A composição química da fase $\gamma'$ dependerá dos elementos substitucionais. Os átomos de *Níquel* podem ser substituídos parcialmente por átomos de *Cobalto*, e os átomos de *Alumínio* podem ser substituídos parcialmente por átomos de *Titânio* em maior escala e por *Nióbio, Vanádio, e Tântalo* em menor escala. Elementos como *Molibdênio, Cromo* e o *Ferro* podem substituir parcialmente tanto o *Níquel* como o *Alumínio* (SIMS; HAGEL, 1972).

Em ligas de *Níquel-Ferro*, pode se formar a fase $\gamma''$ que, assim como a fase $\gamma'$, também é coerente com a matriz, porém as tensões no reticulado são maiores, da ordem de *2,9%,* o que proporciona menor estabilidade dessa fase em relação à $\gamma'$ em altas temperaturas, sendo mais estáveis abaixo de *650 ºC* (STOLOFF, 1993). Além das fases intermetálicas $\gamma'$ e $\gamma''$, outras fases intermetálicas indesejáveis podem se formar nas ligas de *Níquel* dependendo da composição química e da temperatura. Entre essas fases, pode-se citar a fase $\delta$, $\eta$, e fases topologicamente compactas (*Topologically Close-Packed-Phases- TCP)*, que são as fases $\sigma$, $\mu$ *e a Laves*. Elas são indesejáveis, pois têm efeito prejudicial às propriedades mecânicas pelo fato de precipitarem na forma de placas finas, por isso são excelentes fontes de nucleação de trincas, e também propagações destas, o que pode levar a liga às fraturas frágeis em temperaturas mais baixas (BROOKS, 1982; SIMS; HAGEL, 1972). A fase $\sigma$, por exemplo, rouba elementos refratários como *Molibdênio* e *Cobalto* da matriz $\gamma$, o que provoca uma perda de endurecimento por solução sólida e causa a perda de resistência da liga. Em altas temperaturas, a ruptura pode ocorrer ao longo das placas da fase $\sigma$ o que resulta em redução da vida em serviço, além de reduzir a ductilidade das ligas para valores praticamente nulos.

A composição estequiométrica das *TPC* em geral é (*Cr,Mo*)x (*Ni,Co*)y, sendo que x e y podem variar entre *1* e *7*. Desta forma, a fase *TPC* é formada com a presença de um elemento eletropositivo como o *Cromo* ou o *Molibdênio* e um elemento eletronegativo como o *Níquel, o Cobalto,* o *Ferro* entre outros. Na fase $\sigma$, os elementos predominantes são o *Cromo, Ferro e o Níquel*, que têm tamanho atômico muito próximos, e na fase $\mu$ os elementos que predominam são o *Cobalto, Molibdênio*, e também o *Ferro*, elementos com tamanho de átomos muito diferentes. A fase *Laves* apresenta uma composição química estequiométrica do tipo $A_2B$, como $Co_2Mo$ ou $Co_2Ta$ e até o presente momento não foi observada sua relação com algum tipo de carboneto em superligas de *Níquel*. A fase $\sigma$ é estruturalmente muito semelhante ao carboneto $M_{23}C_6$ e, de modo análogo, a fase $\mu$ é muito semelhante ao carboneto $M_6C$. O controle das fases *TCP* se faz através do controle da composição química da liga (BROOKS, 1982; SIMS; HAGEL, 1972).

A fase $\delta$ se forma em ligas de *Níquel – Ferro* endurecidas por $\gamma'$, durante processamento e tratamento térmico ou durante serviço, e são prejudiciais a resistência mecânica, pois consomem elementos que contribuem como endurecedores. O *Boro, Alumínio e Tântalo* são inibidores dessas fases. Elevados teores de *Silício* e de *Nióbio* favorecem a formação de fase $\delta$.

A formação da fase $\eta$ também ocorre em ligas de *Níquel-Ferro*, sua estrutura cristalina é hexagonal compacta (*HC*) e, assim como a fase $\delta$, a fase $\eta$ pode se formar por processamento térmico ou durante serviço. O aumento no teor de *Titânio* favorece seu aparecimento, ao passo que adições de *Alumínio* contribuem para sua eliminação. Isso ocorre, pois o *Alumínio* não é solúvel na fase $\eta$, além de favorecer menor desajuste do reticulado entre as fases $\gamma$ e $\gamma'$, diminuindo a força motriz para precipitação da fase $\eta$ (SIMS; HAGEL, 1972).

Como o *Ferro* tem diâmetro atômico maior do que o *Níquel*, seu impacto nas superligas de *Níquel* além de endurecimento por solução sólida, é diminuir as temperaturas de solubilidade das fases, que por essa razão podem se precipitar em temperaturas menores, aumentando a chance da formação das fases $\eta$ e $\delta$, assim

como as fases *TCP*, porém a presença do *Alumínio* tende a diminuir esses efeitos (SIMS; HAGEL, 1972).

De uma maneira geral, pode-se dizer que as fases fragilizantes ocorrem quando o limite de solubilidade da matriz austenítica *CFC* é excedido pela combinação de *Cromo* e de um elemento de adição refratário (*Tungstênio*, *Molibdênio, Níquel, Tântalo,* entre outros).

Em relação ao endurecimento por solução sólida das ligas de *Níquel*, pode-se destacar como os elementos mais promissores o *Alumínio, Titânio, Manganês, Nióbio, Tântalo e Tungstênio* (BROOKS, 1982).

O *Carbono* também é adicionado com o intuito de contribuir para o endurecimento, assim, ele se combina com elementos com os quais possui afinidade como o *Cromo, Titânio, Tântalo, Nióbio* e *Molibdênio* e formam os carbonetos. As estequiometrias dependem da composição e faixa de temperatura à qual a liga é submetida, sendo que os tipos mais comuns de carbonetos encontrados nas ligas de *Níquel* são: *MC,* $M_{23}C_6$, $M_7C_3$, $M_6C$, onde, *M* representa o componente metálico, e *C* o *Carbono* (BROOKS, 1982).

O carboneto *MC* é um carboneto primário com morfologia cúbica, frequentemente presente como partículas isoladas, distribuídas heterogeneamente entre as dendritas. Formam-se nas superligas pouco após o início da solidificação nos contornos de grãos, obedecendo a uma ordem preferencial para formação com estabilidade decrescente: *TaC, NbC, TiC e VC.* É um composto muito estável em altas temperaturas, mas em baixas, desaparece com o envelhecimento. Possui estrutura cúbica de face centrada e, em geral, não se observa coerência com a matriz. Os carbonetos *MC* são fontes importantes de carbono para transformações que ocorrem posteriormente, durante o tratamento térmico ou em serviço, por interação química. Uma reação muito comum é: $MC + \gamma \Rightarrow M_{23}C_6 + \gamma'$, que também pode ser descrita como: $(Ti,Mo)C + (Ni,Cr,Al,Ti) \Rightarrow (Cr, Mo)_{23}C_6 + Ni_3(Al,Ti)$. Desta forma, a degeneração dos carbonetos *MC*, libera carbono, favorecendo a formação de carbonetos $M_{23}C_6$ que são os mais estáveis nas ligas submetidas a tratamento térmico ou em condições de serviço. Essas reações começam a ocorrer em

temperaturas em torno de *980 ºC*, porém, não ocorrem abaixo de *760 ºC*, em poucos casos são reversíveis e o processo continua ao longo da vida útil do componente (SIMS; HAGEL, 1972).

Elementos como *Molibdênio* e *Tungstênio* estabilizam os carbonetos *MC* em temperaturas até *815ºC*, mas temperaturas da ordem de *980ºC* reduzem muito a eficiência desses elementos, a adição de *Nióbio* e *Tântalo* tende a contrabalancear esse efeito.

O carboneto $M_{23}C_6$ possui uma estrutura cúbica complexa, em geral se forma nos contornos de grãos, mas pode também ser encontrado nos contornos de maclas, falhas de empilhamento e nas extremidades de maclas. Sua morfologia é geométrica ou em plaquetas, com partículas volumosas descontínuas e irregulares. Se forma a partir da dissolução dos carbonetos *MC* ou pela combinação de elementos com o carbono solúvel presente na liga, durante serviço ou com tratamento térmico em baixas temperaturas (*760* a *980 ºC*). Temperaturas acima de *875 ºC*, tendem a dissolver esse tipo de carboneto. Elevados teores de *Cromo, Titânio, Alumínio e Tântalo* favorecem sua formação, quando o *Tungstênio* e o *Molibdênio* estão presentes, a composição aproximada do carboneto é $Cr_{21}(Mo,W)_2C_6$, porém o *Níquel*, o *Cobalto* e o *Ferro* podem substituir parcialmente esses elementos, assim como outros elementos refratários. A formação do carboneto $M_{23}C_6$ reduz o teor de *Cromo* da fase $\gamma$ aumentando o percentual de *Alumínio* e/ou *Titânio* disponíveis para formar a fase $\gamma'$. Então partículas de fase $\gamma'$ e de carbonetos concentram-se nos contornos de grãos (BROOKS, 1982). Estes carbonetos são importantes para inibir o deslizamento de contornos de grãos, e as partículas de fase $\gamma'$ geradas pela mesma reação ($MC + \gamma \Rightarrow M_{23}C_6 + \gamma'$) os envolve, conferindo aos contornos de grãos uma camada que permite maior resistência à fluência. Quando se submete a superliga a temperaturas críticas por longo tempo, ocorre a estabilização da matriz ($\gamma$), nas quais os contornos de grão se tornam relativamente estáveis, neste caso, os carbonetos *MC* e $M_{23}C_6$ são as principais fases de equilíbrio.

O carboneto $Cr_7C_3$ se forma intergranularmente, sua morfologia, assim como os carbonetos $M_{23}C_6$, é irregular com partículas volumosas. São encontrados em ligas simples com baixos teores de *Cromo* e baixos teores de elementos reativos e

refratários. Em geral não são muito estáveis em superligas mais complexas, durante o envelhecimento se transformam em carbonetos $M_{23}C_6$, por essa razão, os carbonetos $Cr_7C_3$ são encontrados somente na superliga básica *Níquel-Cromo-Titânio-Alumínio* em temperaturas iguais ou superiores a *1000 º C*. Adições de *Cobalto, Molibdênio, Tungstênio ou Nióbio* removem essa fase (SIMS; HAGEL, 1972).

O carboneto $M_6C$ pode se precipitar em blocos volumosos ou mais raramente como estruturas aciculares de *Widmanstäten*. Quando a superliga contém mais do que *6* a *8* % atômicos de *Molibdênio* ou de *Tungstênio*, os carbonetos $M_6C$ se formam como precipitados localizados nos contornos de grãos, porém geralmente com os carbonetos $M_{23}C_6$. A reação que ocorre é semelhante à que forma os carbonetos $M_{23}C_6$, ou seja, o carboneto *MC* se decompõe para formá-lo através da reação $MC + \gamma = M_6C + \gamma'$ ou: $(Ti, Mo)C + (Ni, Co, Al, Ti) = Mo_3(Ni,Co)_3C + Ni_3(Al,Ti)$. Posteriormente os carbonetos $M_6C$ e $M_{23}C_6$ interagem para formar o outro tipo de carboneto: $M_6C + \gamma' = M_{23}C_6 + \gamma''$, ou*:* $Mo_3(Ni,Co)_3C + Cr = Cr_{21}Mo_2C_6 + (Ni, Co, Mo)$, dependendo da liga. Um longo tempo de exposição térmica causa a conversão do $M_6C$ para $M_{23}C_6$.

A estrutura cristalina do $M_6C$ é cúbica complexa e sua formação ocorre em altas temperaturas, da ordem de *815 a 980 ºC*. Apesar da composição estequiométrica variar em função dos elementos de liga, tipicamente são: $(Ni, Co)_3Mo_3C$ e $(Ni,Co)_2W_4C$, também aparecem com as estequiometrias $(Ni,Co,Si)_5(W,Cr)C$ e $(Ni,Co,Si)_{3,5}(W,Cr)_{2,5}C$, podendo haver variações nessas composições básicas desde $M_3C$ até $M_{12}C$, ao contrário do que acontece com os carbonetos $M_{23}C_6$ que apresentam composição rígida. Elevados teores de elementos refratários molibdênio e tungstênio favorecem a formação de $M_6C$. Desta forma, carbonetos do tipo $M_6C$ se formam quando o molibdênio ou o tungstênio substituem o cromo em outros tipos de carboneto. Por serem mais estáveis em altas temperaturas que os carbonetos $M_{23}C_6$, os carbonetos $M_6C$ são mais benéficos no que diz respeito à sua atuação como obstáculos ao movimento dos contornos de grãos, permitindo melhor controle do tamanho de grão (SIMS; HAGEL, 1972).

Pode-se dizer que a proporção que os carbonetos aparecem depende da composição da liga, do seu estado estrutural, ou seja, se é fundida ou trabalhada e da temperatura de envelhecimento ou de serviço.

Além dos carbonetos, outras fases que podem se formar são os boretos do tipo $M_3B_2$. O *Boro* está geralmente presente nas superligas de *Níquel*, pois esse elemento tende a reduzir a fratura intergranular, caso haja um excesso de *Boro* pode haver formação de boretos.

Em suma, as fases que comumente podem ser precipitadas nas ligas e superligas de *Níquel* são:

- Fase $\gamma'$: Fase constituída principalmente por precipitados de *Alumínio* ou *Titânio* formando $(Ni_3 (Al,Ti))$, podendo também ser formada por outros elementos. Com estrutura *CFC*, essa fase é coerente com a matriz $\gamma$. Possui alta resistência a elevadas temperaturas e resistência à fluência em virtude do comportamento anômalo de aumento do coeficiente de escoamento com o aumento da temperatura.
- Fase $\gamma''$: Fase intermetálica coerente com a matriz, formada em ligas de *Níquel – Ferro.* Em geral, o *Níquel* se combina com o *Nióbio* na presença do *Ferro* formando a estrutura tetragonal de corpo centrado ($Ni_3Nb$) induzindo altas tensões no reticulado, o que diminui sua estabilidade a altas temperaturas, sendo mais estáveis abaixo de *650 ºC* (STOLLOF, 1993).
- Fases fragilizantes: $\delta$, $\eta$, e fases *TCP* como a *Laves,* $\sigma$*,* e $\mu$*,* são fases não desejadas, pois comprometem as propriedades mecânicas da liga.
- Carbonetos: $MC$, $M_{23}C_6$, $M_7C_3$, $M_6C$
- Boretos: $M_3B_2$

### 3.2 Compostos intermetálicos

Compostos intermetálicos (*IC*), como o $Ni_3Al$ descrito no capítulo anterior, são formados pela ligação entre dois ou mais metais com razão estequiométrica definida (WESTBROOK; FLEISHER, 1995), cada elemento atômico ocupa lugares específicos na rede cristalina (NATIONAL ACADEMY PRESS, 1997). A solução sólida é substitucional, devido à relação entre os diâmetros atômicos dos elementos envolvidos, e a entalpia do sólido resultante é negativa, em função da reação

exotérmica (reação química onde o produto tem energia total menor do que seus reagentes e que por essa razão libera calor em sua formação, que ocorre entre os componentes).

Os *IC* possuem características de metais e cerâmicos, tendo propriedades mecânicas intermediárias desses materiais. Isso ocorre graças ao tipo de ligação que os compõe (SCHULZE, 1967). Por exemplo, o composto *NiAl*, é constituído essencialmente por ligação covalente com algum caráter metálico e nenhum componente iônico (FOX; TABBERNOR, 1991).

A diferença entre os intermetálicos e as ligas convencionais é que os primeiros geralmente possuem ordenação de longo alcance abaixo da temperatura crítica de ordenação *(Tc)* (ORTH; SIKKA, 1995).

Nas estruturas ordenadas os átomos ocupam posições específicas na rede, preferindo vizinhos diferentes. Quando os domínios ordenados crescem, eles se encontram, e comumente a sequência atômica fica fora de fase, ou seja, permite que átomos iguais sejam vizinhos, originando um defeito chamado contorno de antifase (*anti - phase boundary*) como ilustra a *Figura 1*.

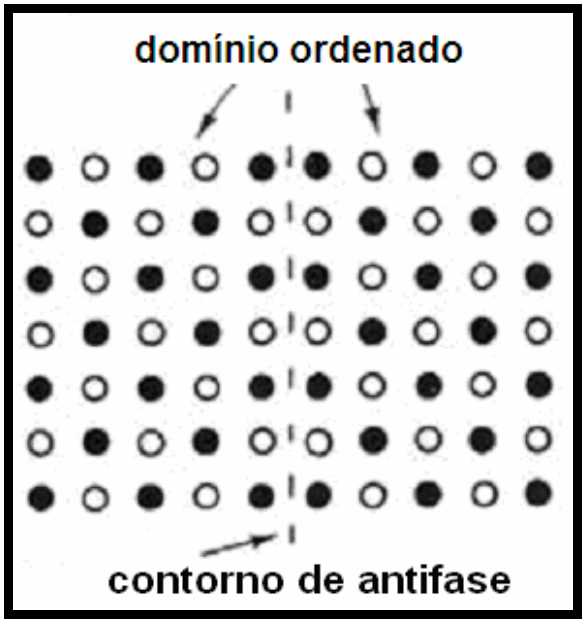



*Figura 1. Representação esquemática de um contorno de antifase*

Essa região de domínio de antifase é definida por superdiscordâncias que se encontram aos pares. A primeira discordância tem a função de criar uma fronteira de domínio de antifase e a segunda discordância restaura a ordem original (STOLLOF, 1989). Com o aumento da temperatura, este mecanismo em conjunto com ativação de sistemas de deslizamento além dos primários, contribui para que os materiais com estrutura ordenada apresentem aumento na resistência ao escoamento com o aumento da temperatura até *~ 800 ºC*, o que não ocorre nas superligas endurecíveis por solução sólida, que apresentam queda na resistência ao escoamento com o acréscimo da temperatura (DEEVI et al, 1991*).* Os domínios ordenados diminuem com o aumento da temperatura, assim como a ordenação.

Aluminetos compostos por metais de transição, como *Níquel*, *Ferro, Titânio, Nióbio, e Cobalto*, quando expostos a atmosfera oxidante possuem quantidade suficiente de *Alumínio* (*10* a *30 %* em massa) para formação de uma camada superficial aderente de alumina, capaz de resistir à oxidação em temperaturas na faixa de *1100* até *1400 ºC* (DEEVI; SIKKA, 1996).

Diferem assim das ligas e superligas empregadas em temperaturas acima de *700 º C* , que em geral contêm menos de *2 %* de *Alumínio* em massa, e utilizam o *Cromo* em concentrações *~ 18 %* em massa, para resistir a oxidação. Entretanto, as ligas contendo *Cromo*, quando expostas ao ar ou atmosfera com *Oxigênio* sofrem dissociação do $Cr_2O_3$ para $Cr_3O$, o que limita a sua resistência a oxidação a *950º C*. Além disso, o óxido de *Cromo*, $Cr_2O_3$ é termodinamicamente menos estável do que a alumina em altas temperaturas (DEEVI; SIKKA, 1996).

Dentre as principais vantagens no uso de aluminetos de *Níquel* destacam-se:
- Resistência à oxidação e carburação em atmosferas oxidantes acima de *1100 º C*;
- Resistência ao escoamento em temperaturas acima de *1100ºC*;
- Excelente resistência ao desgaste a altas temperaturas;
- Resistência à fadiga superior às superligas de níquel;
- Resistência à fluência;

As principais vantagens dos aluminetos de *Ferro* são (DEEVI; SIKKA, 1996):
- Densidade é inferior à de muitos aços inoxidáveis;

- Alta resistência ao meio sulfuroso;
- Excelente resistência à oxidação em temperaturas superiores a *1.200 ° C*;
- Elevada resistividade elétrica, que aumenta com a temperatura;
- Boa resistência à corrosão em muitos ambientes aquosos;

### 3.2.1 Composto intermetálico $Ni_3Al$

A solução sólida de *Níquel* desordenada é denominada fase $\gamma$. A combinação do *Níquel* com o *Alumínio* na proporção $Ni_3Al$, resulta em uma solução sólida de *Níquel* ordenada a longa distância, denominada fase $\gamma'$ também conhecida como fase intermetálica tipo $A_3B$ (STOLOFF, 1984).

A estrutura de $\gamma'$ é cúbica de face centrada do tipo $L1_2$ (BIRKS et al., 2006), em que os átomos de *Ni* ocupam as faces da célula e os átomos de *Al* ocupam os vértices da mesma, conforme ilustra a *Figura 2*.

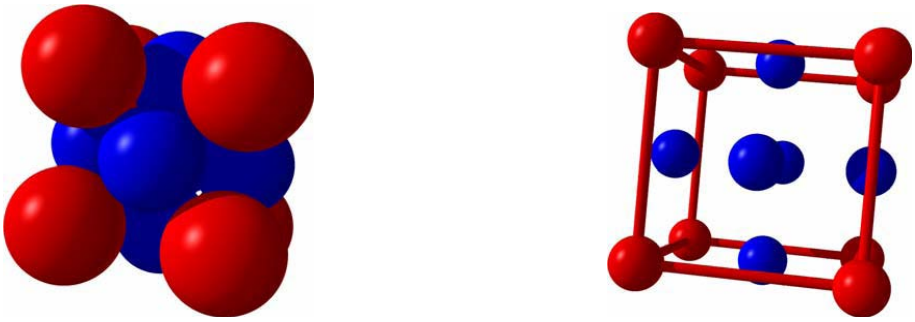


*Figura 2. Representação da estrutura $L1_2$. As esferas azuis referem-se aos átomos de Níquel e as vermelhas aos de Alumínio* (adaptada de SILVA, 2003)

Assim como a maioria dos intermetálicos, o $Ni_3Al$ apresenta baixa ductilidade à temperatura ambiente, apresentando fratura preferencialmente intergranular (LIU; SIKKA,1986), o que restringe seu emprego em aplicações estruturais quando utilizado sem adição de elementos de liga (STOLO et al., 2000).

Aoki e Izumi (1979) observaram que a adição de pequenas quantidades de *Boro* no $Ni_3Al$ (500 a 1000 ppm, por peso) proporcionava muito mais ductilidade a temperatura ambiente. Liu et al. (1985) notaram que o *Boro* foi praticamente todo

particionado nos contornos de grão, concluíram que o aumento na ductilidade foi ocasionado pela segregação do *Boro* que diminuiu a energia interfacial dos contornos e consequentemente diminuiu a fragilidade. Porém, esse efeito foi pronunciado em ligas subestequiométricas, ou seja, com composição entre *23 e 24 %* de *Alumínio*, para ligas estequiométricas e superestequiométricas, esse efeito não foi percebido, havendo até uma redução na ductilidade para ligas com mais de *25 %* de *Alumínio* (LIU et al., 1985).

Outros estudos foram despendidos para entender a razão da baixa ductilidade no $Ni_3Al$ (LIU; SIKKA, 1986, LIU; STIEGLER, 1992). Em princípio pensou-se que a fragilização era proveniente do tipo de ligação covalente, característica dos cerâmicos, porém, esse efeito só foi notado no $Ni_3Al$ policristalino e não em monocristais (não tem contornos de grãos), logo a causa não poderia ser o tipo de ligação. As amostras testadas em alto vácuo ou em presença de gases secos também não apresentavam fragilização a temperatura ambiente. Constatou-se, assim, que a causa era extrínseca ao material, provinha de condições ambientais, tal como a umidade do ar, que reagia com o *Alumínio* conforme mostra a *Equação (1)* causando fragilização por *Hidrogênio* (LIU; STIEGLER, 1992).

$$2Al + 3H_20 \rightarrow Al_2O_3 + 6H \qquad (1)$$ (DEEVI et al.,1991)

O *Hidrogênio* atômico se difunde rapidamente para os contornos de grãos, causando fraturas intergranulares (nos contornos de grãos) a temperatura ambiente (LIU; SIKKA, 1986).

O efeito da umidade não foi só notado no componente $Ni_3Al$, mas também em outros intermetálicos como: $FeAl$, $Fe_3Al$, e $Ni_3Si$ (STOLO et al., 2000).

Outros elementos como *Rênio, Zircônio, e Hafnio*, também contribuem para o aumento da ductilidade do $Ni_3Al$ a temperatura ambiente, porém nenhum com tanta eficiência como o *Boro* (DEEVI et al., 1991).

A temperaturas intermediárias *~ 300 ºC* é observada novamente uma redução na ductilidade do $Ni_3Al$, atingindo o valor mínimo a temperatura de *~ 750 ºC*, quando o composto é exposto a atmosfera oxidante (LIU; SIKKA, 1986). A razão é a penetração do *Oxigênio* nos contornos de grãos. Essa limitação pode ser suprida

com a adição *Cromo (8%)* em virtude da formação de uma camada de filme de óxido de *Cromo* na superfície (LIU; SIKKA, 1986).

Com a redução do problema da ductilidade no $Ni_3Al$ através do acréscimo de elementos de liga adequados, foi possível desenvolver diversos materiais resistentes a altas temperaturas baseados nesse composto. Os elementos de adição são variados e cada um ocupa lugares preferenciais na rede cristalina. Entre os elementos que podem substituir o *Níquel* estão: *Cobalto (Co), Paládio (Pd), Platina (Pt), Cobre (Cu),* ou *Escândio (Sc)*, e os substitutos do *Alumínio (Al) são Titânio (Ti), Zircônio (Zr), Háfnio (Hf), Vanádio (V), Nióbio (Nb), Tântalo (Ta), Molibdênio (Mo), Tungstênio (W), Zinco (Zn), Gálio (Ga), Índio (In), Silício (Si), Germânio (Ge), Estanho (Sn) ou Antimônio (Sb),* sendo que o *Cromo (Cr), Manganês (Mn), ou Ferro (Fe)*, podem ser substitutos tanto o *Níquel (Ni)* como o *Alumínio(Al)* (LIU; SIKKA, 1986).

Em geral, o *Zircônio e o Cromo* são empregados com o intuito de reduzir a contração na solidificação, aumentar a resistência a altas temperaturas, a ductilidade, a adesão da camada de óxido na oxidação e conferir maior resistência à corrosão (DEEVI; SIKKA, 1996). A adição de maior quantidade de *Boro* e *Carbono* proporciona efeito endurecedor, pela formação de boretos e carbonetos (NATIONAL ACADEMY PRESS, 1997).

O comportamento mecânico, e análises microestruturais nas ligas resultantes da adição de elementos ao $Ni_3Al$, foram estudados a exaustão (STOLOFF, 1989) e comprovam que na família dos intermetálicos, o composto $Ni_3Al$ é um dos que mais se destacam pelas suas ótimas propriedades mecânicas.

### 3.2.2 Família de ligas intermetálicas *NiCrAlC*

*NiCrAlC* (SILVA, 2003; GOLDENSTEIN et al. 2004; SILVA et al., 2003; FARINA et al., 2004; SILVA, 2006) é uma nova família de ligas de *Níquel*, composta por *Níquel*, *Cromo*, *Alumínio*, *Carbono* e uma pequena fração de *Boro*. A proporção desses elementos é tal que favorece a formação de uma matriz ordenada $\gamma'$ constituída pelo intermetálico $Ni_3Al$, contendo uma dispersão de carbonetos de *Cromo*. A adição de

*Boro* tem o intuito de evitar fraturas intergranulares características dos intermetálicos.

Seu desenvolvimento foi proposto como uma possível alternativa para materiais empregados em componentes que requerem resistência mecânica em altas temperaturas. Entre eles, as ligas ferrosas que perdem sua resistência em temperaturas acima de *600 ºC* e ligas a base de *Cobalto* que em geral tem custo elevado (YOSHIMURA et al., 1997; SILVA et al., 1997; SILVA et al., 2000).

A idéia em desenvolver as *NiCrAlCs*, partiu da análise dos diagramas de *Ni-Cr-C* (KAJIHARA; HILLERT, 1990) e *Fe-Cr-C* (LEE, 1992), onde observou-se presença de fases semelhantes, sendo elas, a fase *γ (CFC),* carbonetos $M_7C_3$ e $M_{23}C_6$, campos com *Grafita* e outros carbonetos. Desta forma, a nova família de ligas contaria com uma microestrutura similar à dos *Ferros Fundidos* (*Fofo*) *de Alto Cromo* (utilizados comumente em materiais sujeitos a alta abrasão, que em função de seu baixo custo, vem substituindo aços equivalentes) com a diferença de que a matriz seria constituída pelo intermetálico $Ni_3Al$ substituindo a martensita mais austenita retida presente nos *Fofos de alto Cromo*.

A resistência mecânica a altas temperaturas seria proveniente da matriz intermetálica, enquanto que a dispersão de carbonetos seria responsável pela resistência à abrasão. A adição de *Cromo* teve intuito de conferir resistência à carburação, oxidação e corrosão e ainda uma boa fluidez viria das composições próximas ao eutético.

Em razão da similaridade microestrutural com os *Ferro Fundidos de Alto Cromo*, as *NiCrAlCs* foram inicialmente nomeadas *Compostos Intermetálicos Fundidos Brancos* ou *'White Cast Intermetallic Compounds - WCIC*' (YOSHIMURA et al., 1997; SILVA et al., 1997; SILVA et al., 2000) e mais recentemente, preferiu-se aderir ao nome *NiCrAlC* (SILVA, 2003; GOLDENSTEIN et al. 2004; SILVA et al., 2003; FARINA et al., 2004; SILVA, 2006).

Os estudos preliminares tiveram o intuito de explorar e entender essa nova família de ligas fundidas convencionalmente. Técnicas de caracterização microestrutural foram empregadas, juntamente com análises de difração de raios-X, análises térmicas e modelação computacional termodinâmica com o software *CALPHAD* (*THERMOCALC*) utilizando-se o protocolo *5* (SILVA, 2003; GOLDENSTEIN et al. 2004; SILVA et al., 2003; FARINA et al., 2004).
As simulações termodinâmicas para prever o diagrama de fases *NiCrAlC* ficaram comprometidas pois ainda há a necessidade de se implementar a descrição da solubilidade do *Carbono* na fase ordenada, para se ter bons resultados (SILVA, 2006).

Além das ligas fundidas, o estudo das *NiCrAlC* estende-se também ao processamento desse material. Mourisco et al. (2001) analisaram três superligas *NiCrAlC*, onde foram variadas as composições químicas. Essas ligas foram processadas por conformação por *spray* (processo de solidificação rápida, onde um fluxo de metal líquido é atomizado em meio inerte, e as gotículas atomizadas se consolidam em um substrato para formar o depósito consolidado) com diferentes relações gás metal e foram comparadas com ligas *NiCrAlCs* e amostras de *Ferro Fundido de Alto Cromo*, ambos fundidos por processo convencional (fusão ao ar).

Quanto ao aspecto microestrutural, em todos os casos foi observado o mesmo tipo de matriz $\gamma'$, somente a distribuição e tamanho dos carbonetos variaram conforme a velocidade de solidificação. Quanto ao desempenho, obtido com ensaios de desgaste (pino contra disco), Mourisco et. al. (2001) verificaram, como era esperado, que o tamanho dos carbonetos influíram na resistência ao desgaste. Além disso, concluíram que as ligas *NiCrAlC* podem substituir o *Ferro Fundido de Alto Cromo* em materiais que exigem resistência ao desgaste a temperatura ambiente, desde que sejam utilizados altos teores de *Carbono*.

Ensaios mecânicos de flexão em três pontos com altas temperaturas foram feitos nas *NiCrAlCs* variando os teores de *Carbono e Boro* (SILVA et al., 2000). Compararam-se esses resultados com valores apresentados na literatura para o *Stellite*. Foram verificados maiores valores do limite de escoamento nas ligas *NiCrAlC* em relação ao *Stellite 6* em diferentes temperaturas (ASM, 1980).

Benegra et al. (2010) depositaram pó atomizado de uma liga fundida *NiCrAlC* por aspersão térmica a chama hipersônica (*High Velocity Oxigen Fuel - HVOF*) sobre substrato *AISI 316 L*[1]. Ensaios de corrosão em solução aquosa com 5 % de *HCl* a *40 ºC* mostraram que o revestimento apresentou melhor resistência a corrosão do que o *AISI 316 L*.

Silva (2006) estudou a rotina de fundição convencional para as *NiCrAlCs* com diferentes teores de *Carbono*, utilizando moldes de cera perdida, avaliou seu desempenho mecânico por diversos ensaios e comparou os resultados com *Stellite 6* fundido, com uma liga *NiCrAlC* produzida por deposição por *spray*, e com um *Ferro Fundido Branco Alto Cromo* fundido convencionalmente e a um *Ferro Fundido Branco Alto Cromo* depositado por *spray* obtendo desempenho satisfatório para as ligas *NiCrAlC* fundidas.

Apesar de obter bons resultados nos ensaios de desempenho, houve grande dificuldade na fundição das *NiCrAlCs*, mesmo efetuando-se vários procedimentos, com diferentes variáveis. Observou-se insistentemente trincas de solidificação, porosidade, juntas frias, micros e macros-rechupes, defeitos esses, que inviabilizam a técnica, e consequentemente a substituição do *Stellite 6* ou *Ferro Fundido de Alto Cromo* por essas ligas. Porém, com o intuito de aproveitar o potencial desse material, tem-se a alternativa de utilizar a família de liga *NiCrAlC* sem necessitar fundi-la, através de processos de fabricação *in situ* de revestimentos.

### 3.2.3 Processos de fabricação de intermetálicos *in-situ*

Diferentemente das ligas e superligas, os intermetálicos aluminetos requerem certos cuidados quando processados. Devem-se levar em conta as diferenças entre as temperaturas de fusão do *Alumínio* e do metal de transição (no caso *Níquel* ou *Ferro*), que os compõe, a grande quantidade de *Alumínio* presente nos intermetálicos e a natureza exotérmica em sua formação (DEEVI et al., 1991).

Existem diversos métodos para produção de intermetálicos *in situ*, dentre eles pode-se citar: aspersão térmica, *laser*, plasma por arco transferido (*Plasma transferred Arc*

[1] O Anexo A apresenta as íntegras de outros estudos desenvolvidos por Benegra et al. relacionados a liga NiCrAlC.

- *PTA*), deposição física do vapor (*Physical vapour deposition - PVD*), deposição química do vapor ( *Chemical Vapour Deposition - CVD*) e síntese de auto-propagação a alta temperatura (*Self-propagation high-temperature synthesis - SHS*)

A produção *in situ* dos intermetálicos pode ocorrer principalmente por dois mecanismos: (i) pela fusão de uma pré camada; (ii) pela deposição de pós, vapor ou íons sobre um substrato;

i) Fusão de camada pré-colocada: Neste processo um material é pré-depositado no substrato, por exemplo, por meio de uma pintura, e posteriormente, faz-se a fusão por laser. Desta forma, a camada que se deseja desenvolver é formada *in situ* por diluição e difusão dos elementos. Os revestimentos apresentam-se mais homogêneos e com menor porosidade, porém o processo é mais caro e menos competitivo, pois envolve duas etapas.

ii) 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*. O *PTA* tem vantagem sobre o *laser* por apresentar taxas de resfriamento menores o que faz com que os precipitados sejam mais estáveis quando submetidos a altas temperaturas, além de ser um processo mais barato. Em relação aos outros processos de soldagem, tem a vantagem de utilizar menor quantidade de calor no processamento diminuindo a diluição e a zona termicamente afetada, apresenta alta qualidade dos revestimentos, sendo eles mais homogêneos, apresenta boa taxa de deposição com rendimento de até *95%*, além de permitir flexibilidade na escolha do material a ser depositado, pois utiliza metal de adição em forma de pó (SUCHENTRUNK et al. 1997; FOLTRAN, 2000).

Os processos de aspersão térmica e deposição física e química de vapor também podem formar intermetálicos *in situ* pela deposição de pós, vapor ou íons em um substrato. As camadas geradas nesses processos são mais finas do que as obtidas no *PTA* e frequentemente precisam ser refundidas após a deposição para que ocorra ligação metalúrgica entre o revestimento e o substrato (LIANG; SU, 2000).

Estudos comprovam a possibilidade em se processar por *PTA* revestimentos intermetálicos espessos, com boa qualidade e soldabilidade (BAZZI; D'OLIVEIRA, 2006). Porém, na literatura não se encontram trabalhos que mostrem onde ocorre à formação dos intermetálicos, ou seja, não é possível afirmar se os aluminetos são gerados no arco ou na poça de fusão.

Silvério et al. (2003) depositaram *Alumínio* puro em pó sobre um aço *AISI 1020* com o intuito de obter o intermetálico *Fe-Al*. Como resultado, conseguiram um revestimento homogêneo com crescimento colunar. O intermetálico *FeAl* apresentou-se precipitado em uma matriz de solução sólida *Fe-Al* com microporosidades.

Hirose et al. (1996) depositaram por *PTA* o *IC Ti-36 wt-%Al* endurecido por partículas de *NbC* ou $TiB_2$, variando a fração volumétrica dos mesmos e avaliando suas propriedades mecânicas (dureza e ensaio de compressão). O reforço com *NbC* não resultou em aumento das propriedades em relação ao intermetálico não-reforçado. Este resultado pode ser considerado como inesperado, dada a dureza do *NbC* e a sua estabilidade térmica. Por sua vez, com uma fração de 5% de $TiB_2$, conseguiu-se praticamente dobrar a resistência do material. Maiores frações volumétricas deste constituinte implicaram em perda das propriedades mecânicas.

Como já mencionado nos parágrafos anteriores, Benegra et al. (2010) depositaram o intermermetálico $Ni_3Al$ em substrato *AISI 316 L* por aspersão térmica a chama hipersônica (*HVOF – High Velocity Oxigen Fuel*) e verificaram a resistência a corrosão, sendo que o revestimento protegeu o substrato.

Porém, a literatura ainda é escassa quanto à produção *in situ* por *PTA* de intermetálicos com dispersão de carbonetos resistentes a oxidação.

### 3.3 Plasma com arco transferido (*Plasma Transferred Arc - PTA*)

O *PTA* é embasado na técnica de aspersão, pois emprega matéria prima em forma de pó e possui características de soldagem pela fonte de calor ser tal que proporciona a fusão superficial do substrato. O *PTA* surgiu em meados de 1950, com o aprimoramento do processo de soldagem a arco elétrico com proteção gasosa *TIG*

*(Tungsten Inert Gás)*. Os cientistas descobriram que reduzindo o bocal direcionador de gás da tocha *TIG* o arco elétrico era constringido, consequentemente a velocidade do gás e sua temperatura eram elevadas, levando ao corte do material ao invés de soldá-lo. A adequação na vazão de gás, tensão do arco e diâmetro do bocal proporcionou condições ideais para soldagem por *PTA*.

A *Figura 3* ilustra um exemplo de equipamento *PTA*, que possui: um eletrodo de tungstênio não consumível, uma fonte de energia, cilindros de gás (não mostrado na figura), circuito de arrefecimento (água) e um painel de controle.

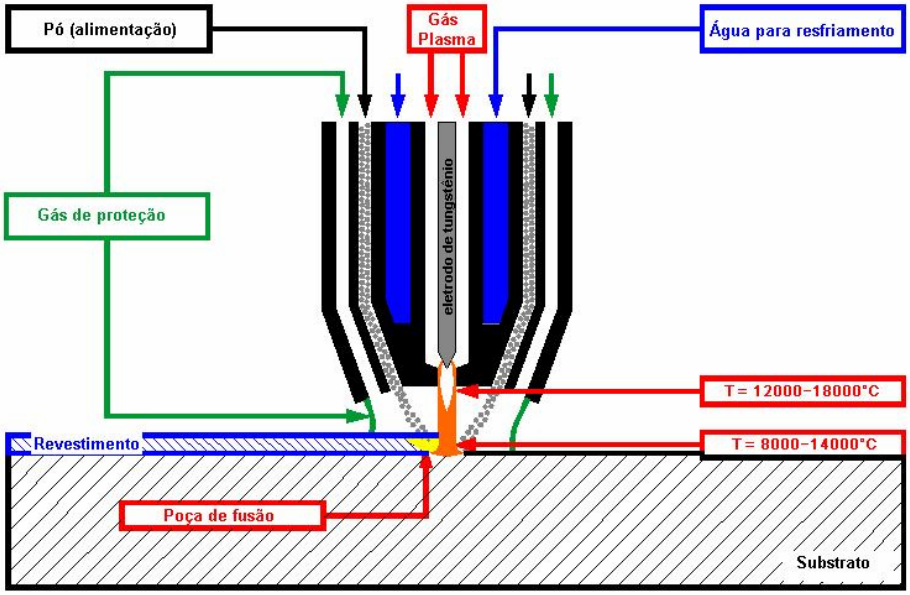



*Figura 3. Esquema do equipamento PTA (adaptada de http://www.commersald.com/en/impianti/processo_pta.html 10/06/2010)*

Diferentemente do processo *TIG* que necessita somente do gás de proteção, o *PTA* utiliza três fluxos de gás, que servem para transportar o pó, para formar o plasma e para proteger a poça de fusão.

No exemplo da *Figura 3*, o pó é transportado de um alimentador à ponta da tocha de fusão pelo gás de transporte (*Argônio, Hélio* ou uma mistura *Argônio/Hidrogênio*), onde será fundido junto com o substrato. O calor para fusão é gerado por dois arcos elétricos independentes, o arco não transferido, denominado arco piloto formado entre o eletrodo de tungstênio (catodo) e o bocal de cobre (anodo) e o arco

transferido formado pelo eletrodo de tungstênio (catodo) e o substrato (anodo), que recebe esse nome por utilizar o substrato para fechar o circuito.

O gás inerte que irá originar o plasma[2] (em geral *Argônio*) é ionizado[3] ao passar pelo bocal de cobre, graças a um aumento de temperatura proveniente do arco piloto. Posteriormente esse gás passa forçosamente pelo orifício constritor refrigerado com água sofrendo uma brusca variação de temperatura, com isso, é formado um gradiente térmico entre o centro da coluna que o transporta e a periferia em contato com o bocal de cobre. Desta maneira, a densidade no centro da coluna diminui e fornece energia para os elétrons provocarem a ionização dos outros átomos, obtendo-se assim o plasma, que expande e fecha o circuito entre o substrato e o eletrodo de tungstênio, cessando assim o arco piloto e dando lugar ao arco principal que é o arco transferido. A poça de fusão é protegida de contaminação atmosférica pelo gás de proteção que em geral é o *Argônio* ou mistura dele com *Hidrogênio*.

O processo *PTA* apresenta algumas vantagens se comparado com os outros processos de soldagem de revestimento. Os cordões são mais homogêneos, densos e a ligação com o substrato é metalúrgica. O material de adição pode estar na forma de pó, o que proporciona maior eficiência, chegando a *95 %* (XIBAO; HUA, 1998)

Não há produção de resíduos sólidos, minimizando os efeitos poluentes (SUCHENTRUNK, 1997). Os parâmetros de processo podem ser variados e controlados, o arco elétrico é mais estável mesmo com intensidade de corrente muita baixa. A poça de fusão fica livre de contaminação pelo eletrodo, pois esse se localiza no interior da tocha. Os componentes revestidos apresentam menor distorção. Porém, o equipamento tem custo mais alto do que os outros utilizados para soldagem e requer operador capacitado para operá-lo.

Os revestimentos processados por *PTA* são compostos pelo material de adição e por elementos do substrato (metal base), que são diluídos durante o processo. Dependendo da quantidade de calor empregada haverá maior ou menor diluição. Em geral espera-se a menor diluição possível no revestimento final, para não haver

[2] Plasma: estado da matéria formado por íons e elétrons livres.
[3] Ionização: perda ou ganho de elétrons pelos átomos quando esses são submetidos a fontes de energia.

perda das propriedades da liga depositada, contudo, esta é necessária para haver a ligação metalúrgica entre o substrato e o revestimento.

A *Figura 4* ilustra um exemplo das etapas que ocorrem durante a formação do revestimento por *PTA*.

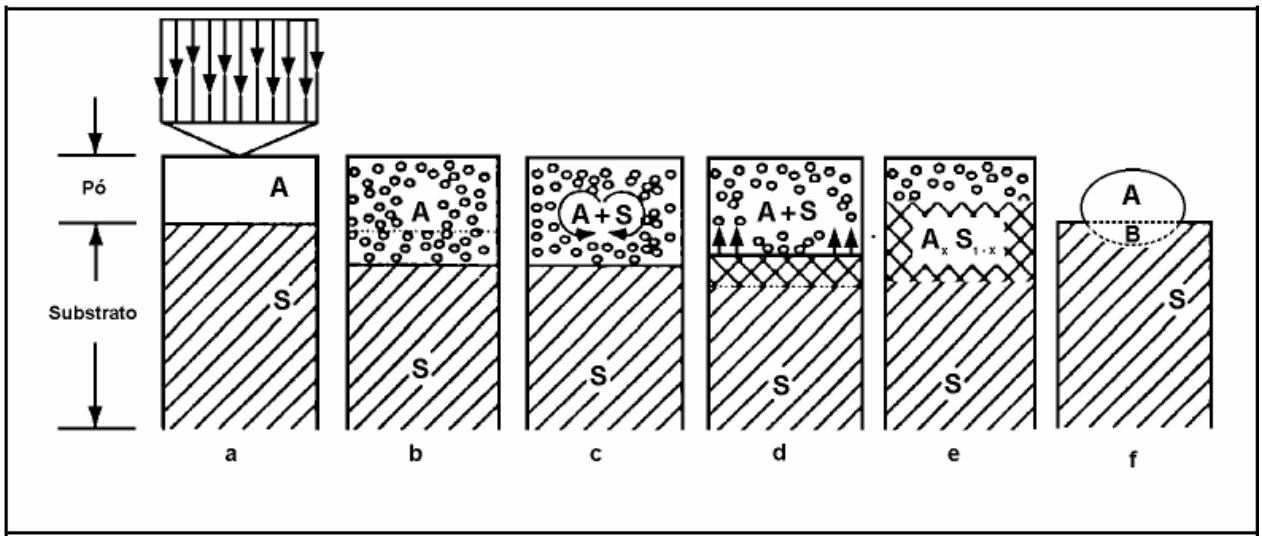



*Figura 4. Etapas do processamento por PTA* (DAVIS, 1992)

a) O material de adição é exposto a uma fonte de calor, no caso um arco voltaico. A escolha da intensidade da corrente está atrelada à composição química do pó, do substrato e da espessura final do revestimento.

b) Parte da energia é transferida ao substrato que parcialmente é fundido em conjunto com a liga (material de adição). Ocorre assim a mistura entre os materiais por mecanismo de convecção (transporte de massa ocasionado pelo movimento de um fluido devido à sua diferença de densidade, em geral acontece pela exposição do fluído a uma fonte de calor) (KOU, 2003). A diluição depende dos parâmetros de deposição, do tempo de interação e dos materiais envolvidos no processo.

c) Início da solidificação que ocorre, pois por fração de segundo a interface sólido/líquido permanece estacionária.

d) Processo da solidificação. Em função do fluxo de calor, há um deslocamento da interface sólido/líquido para cima.

e) A mistura do material de adição com o substrato (interdifusão) continua até a completa solidificação. Ocorre a diluição na região do substrato formando uma liga com composição $A_x S_{(1-x)}$. Pode haver a segregação do soluto caso a taxa de solidificação seja muito alta, dessa forma, a interdifusão no estado sólido é desprezível. (KOU, 2003).

f) Resultam áreas proporcionais às quantidades de metal base (*B*) e de adição (*A*) fundidos, que na prática fornecem uma medida da diluição.

Os parâmetros de processo são responsáveis pelas propriedades dos cordões resultantes, por essa razão, torna-se preponderante o cuidado na escolha e controle desses. A intensidade de corrente está relacionada à energia despendida ao material de adição e ao substrato, ou seja, influi diretamente no aporte de calor envolvido no processo.

### 3.4 Solidificação

A solidificação consiste na transformação da fase líquida para fase sólida. O processo é controlado pela energia livre de *Gibbs* (*G*), que define o estado de equilíbrio do sistema e depende da temperatura, pressão e composição. A energia total do sistema sempre tende a um mínimo, que é onde se tem a fase mais estável possível. Um exemplo da relação entre a energia livre de *Gibbs* e a temperatura pode ser visto na *Figura 5*.

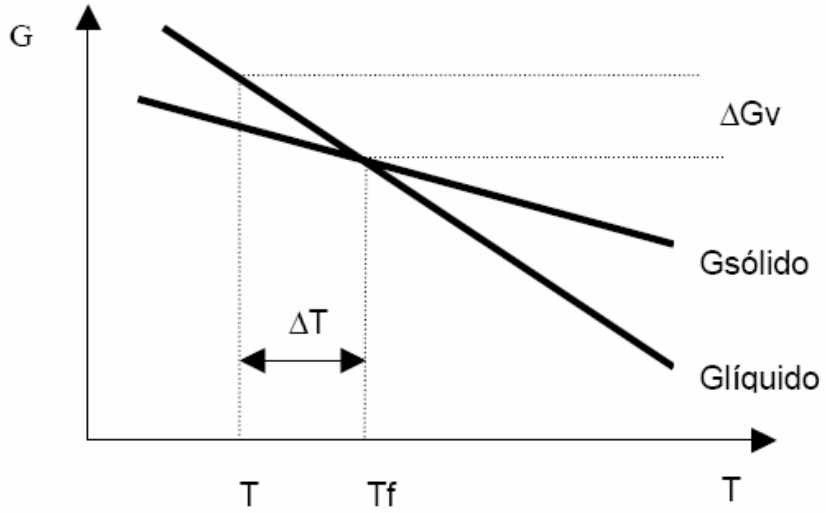


*Figura 5. Relação entre a energia livre de Gibbs e a temperatura (PORTER; EASTERLING, 1981)*

Quando o líquido é exposto a uma temperatura ligeiramente abaixo da temperatura de fusão (temperatura na qual o material passa para o estado líquido ao aquecer), na chamada temperatura de solidificação, o sistema torna-se instável, o líquido fica super-resfriado e fornece energia para a formação da interface líquido–sólido. Pequenos aglomerados de átomos aparecem e podem se desenvolver ou não, dependendo do balanço total da energia do sistema, que é composto pela energia livre do líquido, a energia livre do sólido e a energia livre de interface.

Na formação dos aglomerados há uma diminuição da energia do sistema em razão da transformação de fase, por outro lado, o surgimento das interfaces resulta em um aumento na energia do sistema. O crescimento dos núcleos aglomerados ocorre somente se a diminuição da energia pela transformação de fase for maior do que o aumento da energia pela formação das interfaces.

A *Figura 6* mostra a relação entre o balanço de energias e também mostra a existência de um raio crítico, no qual todos os núcleos que tiverem dimensão maior do que ele tendem a se desenvolver e os que tiverem dimensão menor, tendem a desaparecer.

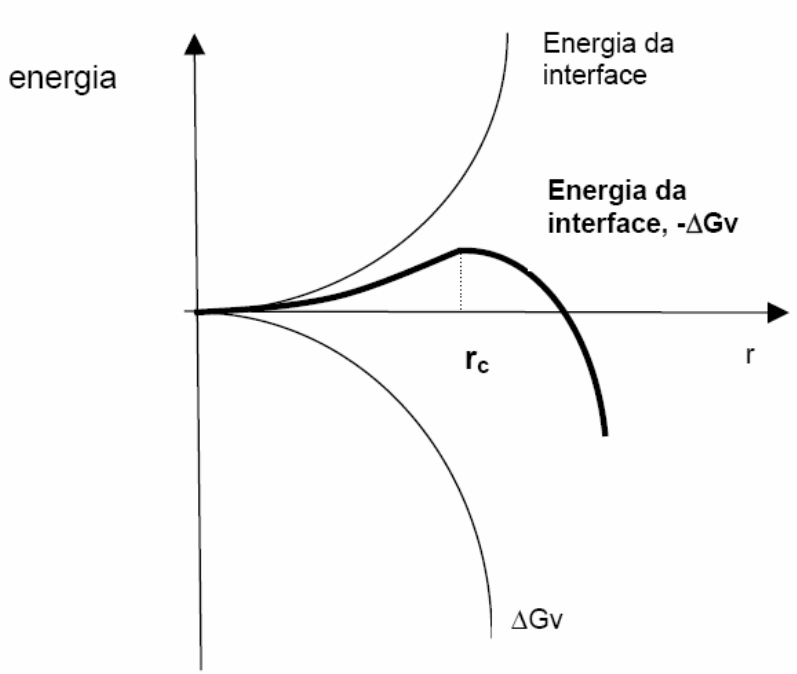


*Figura 6. Representação da relação entre o balanço de energias e a existência de um raio crítico $r_c$ (PORTER; EASTERLING, 1981)*

Para as ligas metálicas, durante o processo de solidificação, o sólido e o líquido apresentam concentrações de soluto diferentes. À medida que a frente de solidificação avança, ocorre uma redistribuição do soluto, que é rejeitado pelo sólido recém formado. Desta maneira, o líquido à frente da interface sólido /líquido apresenta maior concentração do soluto do que a liga tinha inicialmente, fazendo com que o líquido sofra um super-resfriamento, ou seja, fique com a temperatura abaixo da temperatura de solidificação, mas acima da temperatura do líquido à sua frente. A esse fenômeno dá-se o nome de super-resfriamento constitucional, pois ocorre em função da variação de composição química do líquido *(PORTER; EASTERLING, 1981).*

O gradiente térmico entre o líquido e a interface, assim como a taxa de solidificação influem diretamente na morfologia do produto. Se o soluto tiver tempo de difundir da região próxima à interface até o interior do líquido (grande gradiente térmico), a solidificação será localmente planar, conhecida como interface abrupta (*sharp front*), neste caso o super-resfriamento constitucional é nulo. Quando a taxa de solidificação aumenta, não há tempo para a difusão, consequentemente o soluto irá ter maior concentração na interface acarretando o super-resfriamento constitucional, que desestabiliza o crescimento macroscópico plano, tornando-o instável e dando origem a outros tipos de crescimento. Para baixos graus de super-resfriamento, a interface crescerá de forma celular a partir de uma planar. Com o aumento do super-resfriamento, as superfícies das células estendem-se e podem se ramificar originando as dendritas celulares, entretanto, não é estabelecido um critério para a transição celular a dendrítica *(PORTER; EASTERLING, 1981)*. Em outras palavras pode-se dizer que: Se a diferença entre a temperatura da linha *"liquidus"* e a temperatura na interface for muito pequena tem-se um grande gradiente térmico, desta forma o super-resfriamento irá predominar, fazendo com que a solidificação apresente-se de forma planar como mostra a *Figura 7* (a). À medida que ocorre a diminuição do gradiente térmico, devido à segregação do soluto, há um aumento da diferença de temperatura entre a linha *"liquidus"* e a temperatura na interface, então o super-resfriamento constitucional passa a ser significativo e a frente de

solidificação que torna o crescimento celular ou dendrítico, de acordo com o grau de super-resfriamento constitucional como ilustra a *Figura 7 (b e c).*

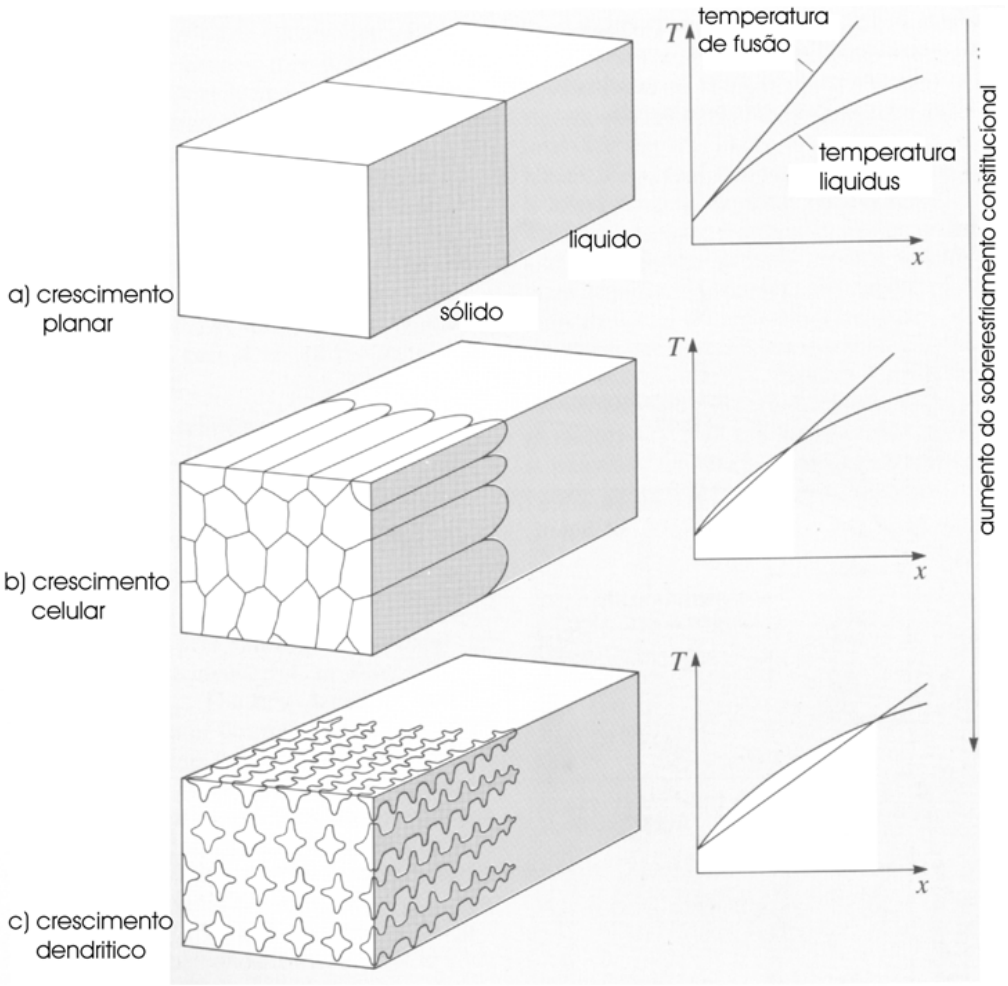



*Figura 7. Possibilidades de crescimento na solidificação determinado pelo gradiente térmico (D' OLIVEIRA, 2001)*

### 3.5 Oxidação

Corrosão são reações químicas e eletroquímicas que ocorrem nas superfícies dos materiais, em especial dos metais. Chama-se oxidação a perda de elétrons de uma espécie química e redução do ganho de elétrons. Se o *Oxigênio* for considerado como parte da reação, pode-se dizer que na oxidação o metal ganha *Oxigênio*, enquanto que na redução o metal perde *Oxigênio* (GENTIL, 1982).

A oxidação é um processo natural e espontâneo que ocorre constantemente, entretanto é responsável pela deterioração dos materiais, causando prejuízos. São grandes os esforços para minimizar estes e, como em geral a oxidação é um fenômeno superficial, pode ser controlada pelos seus produtos.
Uma forma de diminuir os danos causados pela oxidação é limitar a interação entre o metal e o meio. Os materiais utilizados para resistir à oxidação em altas temperaturas formam camadas de óxido aderentes com taxa de crescimento lenta, funcionando como uma barreira de interação do metal com o meio, impedindo ou retardando o processo. São ligas baseadas nos elementos, *Cromo, Alumínio e Silício*, que em quantidades suficientes, permitem a formação de camadas protetoras, como $Cr_2O_3$, $Al_2O_3$ ou $SiO_2$ (MEIER, 1989).

A formação destas camadas está associada à variação da energia livre de *Gibbs*, onde as reações de oxidação tendem a minimizar a energia do sistema. O processo de crescimento das camadas é complexo e para seu entendimento, é necessário o estudo da termodinâmica e da cinética de oxidação.

### 3.5.1 Termodinâmica da oxidação

Em ligas, os elementos que oxidam preferencialmente são aqueles que interagem com o *Oxigênio*, formando compostos mais estáveis termodinamicamente. Esta afirmação parece simples, mas a formação dos óxidos está associada a variáveis como fatores ambientais e as diferentes afinidades dos elementos que compõem a liga com o *Oxigênio*, o que torna complexa a previsão das taxas de reações pela termodinâmica. Sendo assim, alguns óxidos que seriam termodinamicamente estáveis, considerando um crescimento excessivamente lento, podem não existir em função das maiores taxas de formação de outros óxidos menos estáveis.

Apesar da termodinâmica não conseguir prever as taxas de reações que ocorrem durante o processo, ela pode predizer quais produtos das reações são possíveis. Qualquer que seja o estado inicial, o sistema evolui espontaneamente até alcançar uma composição específica que é seu estado de equilíbrio.

A reação que ocorre entre o *Oxigênio* e um metal *(M)*, quando um óxido é formado, é dada pela *Equação (2).*

$$\frac{2a}{b}M(s)+O_2(g)=\frac{2}{b}M_aO_b(s) \qquad (2)$$

Esta reação envolve uma variação de energia livre de *Gibbs*, de acordo com a *Equação (3) :*

$$\Delta G_f^0=\frac{2}{b}G^0_{M_aO_{b(S)}}-G^0_{O_{2(g)}}-\frac{2a}{b}G^0_{M(S)} \qquad (3)$$

Onde

$$\Delta G_f^0=-RT\ln K \qquad (4)$$

Sendo *K* uma constante de equilíbrio que depende da temperatura e é dada pela *Equação (5)* com a mesma estequiometria da *Equação (2):*

$$K=\frac{a^{2/b}_{M_aO_b}}{a^{2a/b}_M p_{O_2}} \qquad (5)$$

Onde

$a_{M_aO_b}$ e $a_M$ correspondem a atividade química do óxido e do metal respectivamente e $p_{O_2}$ é a pressão parcial do *Oxigênio*.

Se o metal e o óxido são puros, por definição $a_{M_aO_b}$ e $a_M$ =1. Então a *Equação (4)* pode ser escrita pela *Equação (6)*

$$\Delta G_f^0=-RT\ln\frac{1}{p_{O_2}} \qquad (6)$$

Para uma determinada temperatura, a reação de equilíbrio ocorre a uma única pressão que é definida como pressão de equilíbrio de dissociação do óxido ( $p^{diss}_{o_2}$ ) como mostra *Equação 7*.

$$p^{diss}_{O_2}=\exp(\Delta G_f^0/RT) \qquad (7)$$

Desta forma, se $p_{o_2}$ for maior do que $p_{o_2}^{diss}$ nesta dada temperatura, ocorrerá a oxidação espontânea do metal. Quando a pressão atuante de *Oxigênio* é a mesma que a pressão de dissociação, ainda estarão presentes as fases do metal e do óxido metálico, a oxidação e a dissociação do óxido ocorrerão à mesma taxa. Porém, se $p_{o_2}$ for menor do que $p_{o_2}^{diss}$ a dissociação espontânea do óxido prevalecerá e a variação na energia livre de *Gibbs* para essa reação pode ser expressa pela *Equação (8):*

$$\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T\Delta S_f^0 \qquad (8)$$

Onde,

$\Delta H_f^0$ é a variação na entalpia, ou seja, é a medida da energia que é liberada quando ocorre a reação. Se seu valor for positivo indica que a reação absorve energia, ao passo que se o valor for negativo, a reação libera energia.

$\Delta S_f^0$ é a variação da entropia, ou seja, é a medida das possibilidades de desordem nos produtos comparados com os reagentes. Em geral, há uma grande variação negativa na entropia quando uma reação varia de um estado de desordem para um estado mais ordenado.

O diagrama de *Ellingham* apresentado na *Figura 8* relaciona a energia livre de formação de óxidos versus temperatura. A pressão parcial do *Oxigênio* é considerada *1 atm* e para todas as reações foi normalizado o consumo de um mol de $O_2$. A variação na energia livre de *Gibbs* é negativa para a maioria dos metais, por essa razão o diagrama é expresso desta forma.

O diagrama de *Ellingham* fornece informações úteis para comparação da estabilidade termodinâmica de cada composto em função da temperatura. As linhas presentes na parte inferior do gráfico correspondem aos óxidos mais estáveis, que possuem os valores mais negativos de *ΔG*. As reações que ocorrem na parte superior do diagrama correspondem aos metais mais nobres e seus óxidos são mais facilmente reduzidos. As inflexões nas linhas são as mudanças de fase.

O diagrama pode ser usado para determinar a pressão de dissociação do *Oxigênio* para uma temperatura fixa, fazendo o seguinte procedimento: Traça-se uma reta vertical que passa pela temperatura desejada e consequentemente intercepta a reação de interesse, onde se deve marcar um ponto *"X".* Posteriormente une-se o ponto *"O"* que fica no topo do lado esquerdo do diagrama ao ponto *"X"* determinado anteriormente, estendendo esta linha até a extremidade do diagrama encontrando a pressão de dissociação corresponde a esta temperatura e reação.

Como os metais podem ser submetidos a atmosferas contendo outros gases além do *Oxigênio*, o diagrama também prevê a determinação da pressão para misturas, procedendo da mesma forma descrita anteriormente, porém, o traçado da linha não partirá mais do ponto *"O",* podendo partir dos pontos *"H"* e *"C"* de acordo com a mistura desejada.

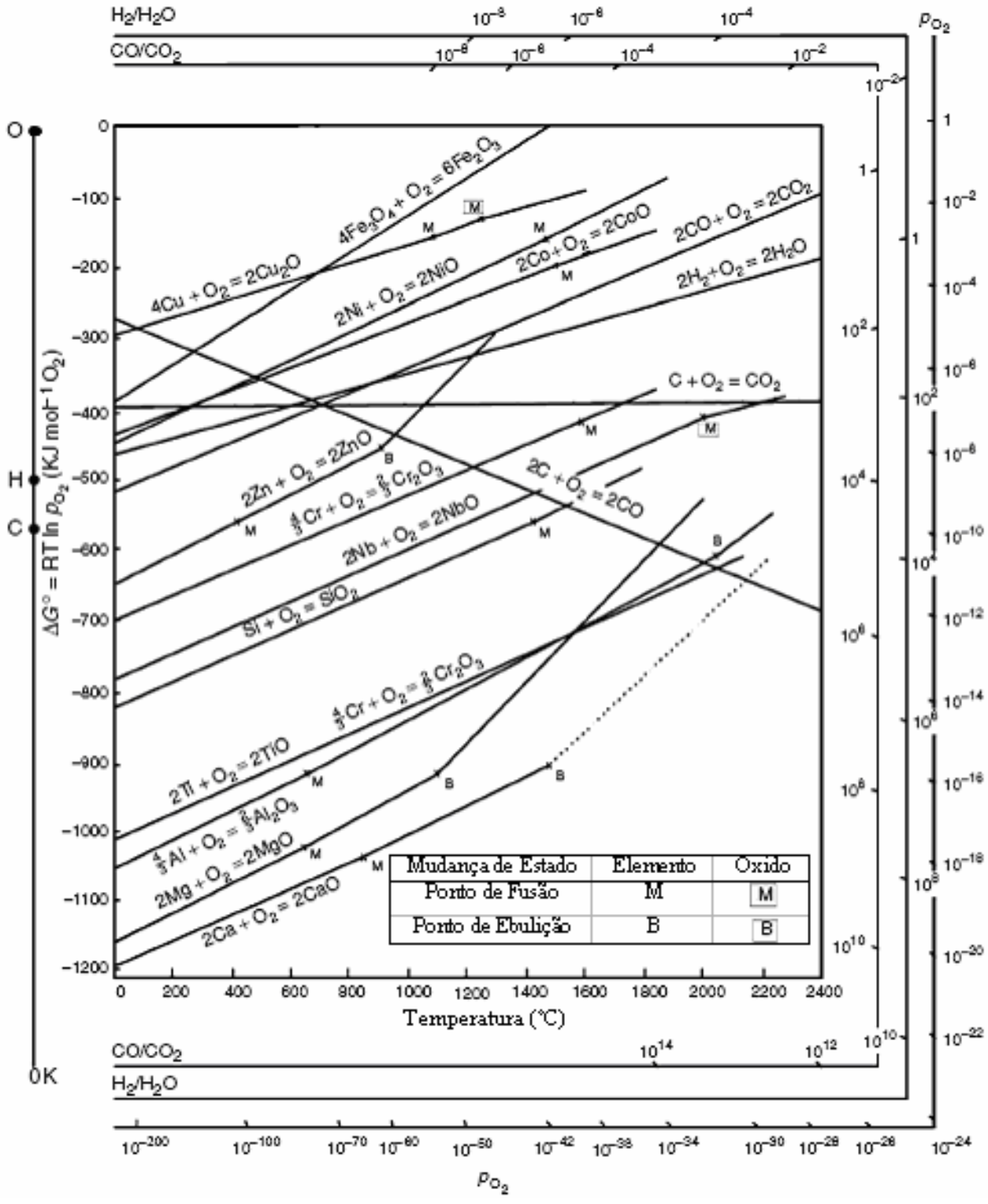



*Figura 8. Diagrama de Ellingham - relação entre a energia livre de formação de óxidos versus temperatura*

### 3.5.2 Cinética de oxidação

O conhecimento das taxas de reação é importante para entender os mecanismos envolvidos na oxidação. A velocidade em que ocorre o processo oxidativo depende de inúmeros fatores, sendo os principais, a temperatura em que o metal é exposto, o tempo para que ocorra a reação, a pressão de *Oxigênio* e a preparação da superfície, sendo que a espessura e sua velocidade do crescimento determinam a proteção.

A formação de um óxido denso ou poroso está relacionada com a razão entre o volume do óxido produzido pelo volume do metal consumido *(Equação de Pilling-Bedworth)*, que ocorrem de forma distinta para metais puros e ligas, pois o volume de metal consumido depende da estrutura cristalina e do parâmetro de rede do material (XU; GAO, 2000).

De forma simplificada, pode-se escrever que se o volume de óxido é menor do que o volume de material oxidado, a camada tende a ser porosa e não protetora. Caso o volume de óxido seja muito maior do que o volume do material oxidado, tensões de compressão serão produzidas, e o óxido poderá sofrer lascamento ou perder adesão (XU; GAO, 2000).

O crescimento dos óxidos por sua vez, pode obedecer a um comportamento linear, parabólico ou logarítmico, com ilustra a *Figura 9*.

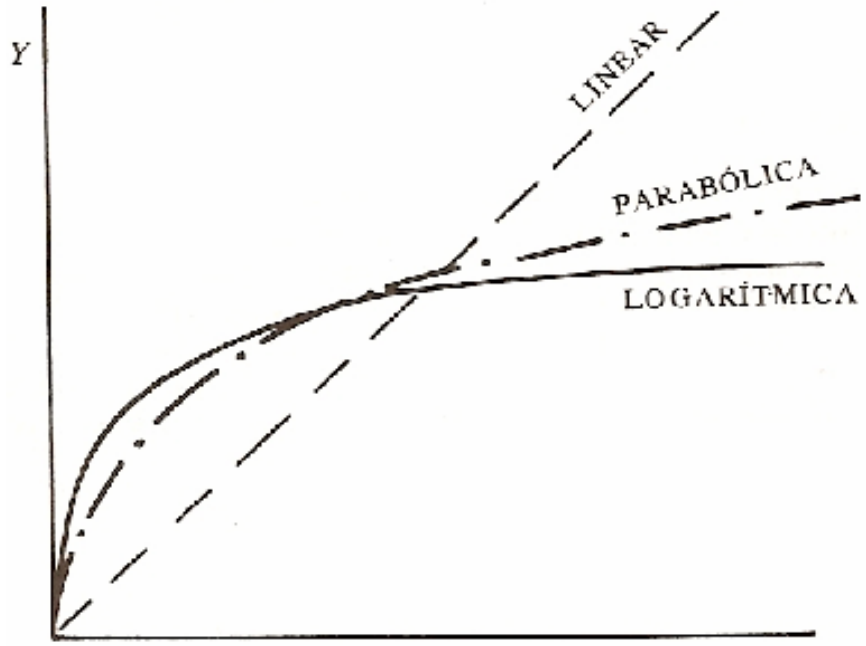



*Figura 9. Curvas que representam o crescimento de óxidos com o tempo (GENTIL, 1982)*

No crescimento linear, a velocidade de oxidação com o tempo é constante conforme a *Equação 9:*

$$\frac{dY}{dt} = K \qquad (9)$$

Integrando

$$Y = Kt + A \qquad (10)$$

Onde, *Y* é a espessura da camada obtida integrando-se a *Equação 9*, conforme *Equação 10*. *t* é o tempo para formação desta camada, *A* é a constante de integração que define a espessura da película no período inicial da oxidação (*t*=*o*). Se a oxidação se iniciar em uma superfície limpa, *A* pode ser desprezada. Quando o metal segue o crescimento linear, a camada é porosa e não impede a difusão *(GENTIL, 1982).*

No crescimento parabólico a velocidade de crescimento é inversamente proporcional à espessura da camada, conforme *Equação 11*.

$$\frac{dY}{dt} = \frac{K'}{Y} \qquad (11)$$

Ou seja, quanto mais espessa a camada, mais lento seu crescimento, caracterizando uma camada protetora, pouco porosa (GENTIL, 1982). Muitos metais seguem esse crescimento em temperaturas elevadas. Com o aumento da temperatura a camada fica mais espessa, dificultando a difusão. A espessura da camada é obtida integrando-se a *Equação 11*, resultando na *Equação 12.*

$$Y^2 = 2K't + A \qquad (12)$$

No crescimento logarítmico o aumento da espessura é inicialmente rápido e, com o tempo, os acréscimos são muito pequenos, mantendo-se quase constante, descrito pela *Equação 13,*

$$\frac{dY}{dt} = \frac{K''}{t} \qquad (13)$$

caracterizando uma camada que não aumenta de espessura, o que a torna muito protetora. Esse tipo de crescimento ocorre no início da oxidação de muitos metais. A espessura da camada é obtida integrando-se a *Equação 13*, resultando na *Equação 14.*

$$Y = K''\ln\left(\frac{t}{A+1}\right) \qquad (14)$$

As constantes *K, K' e K'',* pertencentes às *Equações 9-14,* dependem da temperatura, da natureza do metal e, em alguns casos, da pressão. Podem ser representadas por uma *Equação* do tipo *Arrhenius (Equação 15)*.

$$\ln(K) = -\left(\frac{Q}{RT}\right) + C \qquad (15)$$

Onde *Q* é a energia de ativação da reação de oxidação;
*R* é a constante dos gases;
*T* é a temperatura absoluta.

A cinética de oxidação também pode ser descrita em função da variação de massa ($\Delta m$) com o tempo ($t$). A *Equação 16* descreve o comportamento linear, a *Equação 17* o comportamento parabólico e a *Equação 18* o comportamento logarítimico (KUBASCHEWSKI; HOPKINS, 1962).

$$\Delta m = k_l.t \qquad (16)$$

$$(\Delta m)^2 = k_p.t \qquad (17)$$

$$\Delta m = k_e.\log(a.t + t_0) \qquad (18)$$

Sendo $K_l$, $K_p$ e $K_e$ as constantes de oxidação linear, parabólica e logarítmica respectivamente.

### 3.5.3 Oxidação de ligas metálicas

O princípio da oxidação de metais puros pode ser aplicado às ligas metálicas, mesmo que os mecanismos envolvidos na oxidação das ligas sejam mais complexos.

De acordo com Wagner (1959), as principais diferenças que ocorrem no processo oxidativo de ligas em relação aos metais puros são:

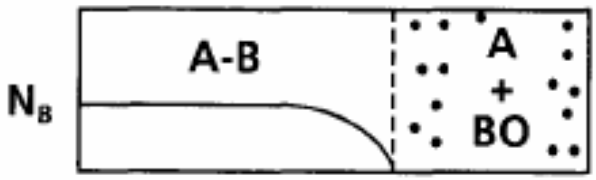
a) Os elementos presentes nas ligas têm diferentes afinidades com o oxigênio;
b) Pode haver a formação de óxidos ternários;
c) Pode haver solubilidade entre os óxidos;
d) Os vários íons metálicos terão mobilidade distinta nas fases de óxidos;
e) Os elementos presentes na liga difundirão de forma distinta na liga;
f) A dissolução do oxigênio na liga pode resultar na precipitação de óxidos de um ou mais elementos, ocasionando oxidação interna do material;

Desta forma, quando uma liga oxida, os óxidos de seus componentes podem ser completamente miscíveis, resultando em uma solução sólida, ou podem ser completamente ou parcialmente imiscíveis, resultando multicamadas de óxidos.

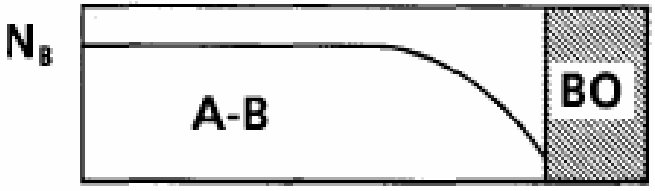
Se for considerada uma liga binária, para que haja a formação de um óxido protetor a partir de um soluto *B*, é necessário que este óxido seja mais estável do que o que seria formado pelo metal base *A*. Além disso, a liga tem que ter quantidade suficiente do elemento *B* para que este possa difundir até a superfície e formar a camada externa protetora.

Sendo assim, há duas possibilidades para a formação de óxidos considerando os seguintes fatores: (a) que a liga tem uma permeabilidade significativa de *Oxigênio* (b) que o óxido de *B* é muito mais estável do que o de *A* e (c) que a pressão parcial de *Oxigênio* também é muito baixa para oxidar *A*.

Então, (i) se as ligas tiverem baixa concentração de soluto, ocorrerá a difusão do *Oxigênio* acarretando em uma oxidação interna, como demonstra a *Figura 10 (a).* Ou se (ii) a liga tiver concentração de soluto suficiente, a difusão deste, resultará na formação de uma camada externa contínua de óxido de acordo com a *Figura 10 (b)* (MEIER, 1989).




***a)*** *diagrama esquemático do perfil de concentração de B quando $N_B$ é menor do que a concentração crítica, resultando em uma oxidação interna*




***b)*** *diagrama esquemático do perfil de concentração de B quando $N_B$ é maior do que o valor crítico, resultando na formação de um contínuo óxido externo BO*

*Figura 10. Efeito da concentração de soluto na transição da oxidação interna para externa quando a pressão parcial de oxigênio é baixa para oxidar o solvente A (MEIER, 1989)*

A concentração crítica de soluto ( $N_B^*$ ) para que haja a transição da oxidação interna para externa é dada pela *Equação 19*:

$$N_B^* = \left( \frac{\pi g^* N_O D_O V_M}{2 D_B V_{ox}} \right)^{1/2} \qquad (19)$$

Onde,

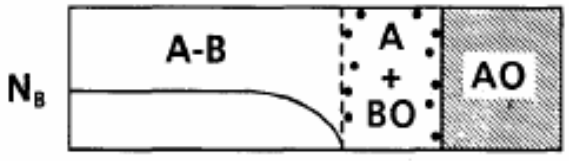
g* é um fator determinado pela fração volumétrica do óxido necessário para a transição (geralmente em torno de *0,3*);

$V_M \, e \, V_{ox}$ são os volumes molares da liga e do óxido, respectivamente;

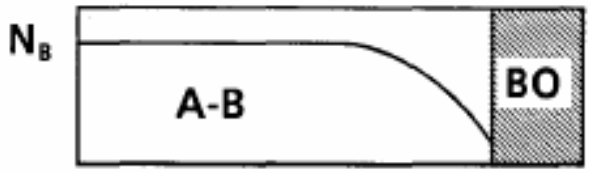
$D_B$ é a difusividade do soluto;

$N_O D_O$ é a permeabilidade do oxigênio no solvente A.

Entretanto, em muitos casos, quando a concentração de *B* é menor do que a concentração crítica, o óxido do metal base *A* pode formar um óxido mais estável do que o do soluto *B*, se tornando contínuo e cessando assim o crescimento transiente, conforme *Figura 11 (a).* Porém, se a concentração de *B* exceder a concentração crítica, o óxido resultante será *BO* com exclusão do óxido *AO,* conforme a *Figura 11 (b).*




*a) diagrama esquemático do perfil de concentração de B quando $N_B$ é menor do que a concentração crítica, resultando em uma oxidação interna de B sob a oxidação de A;*

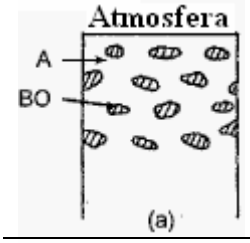
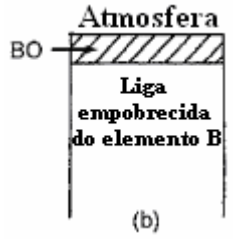
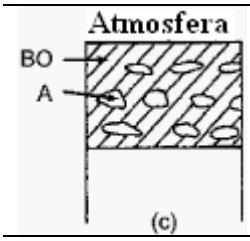
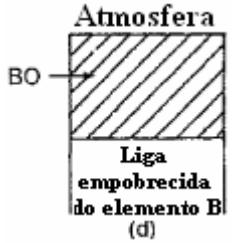
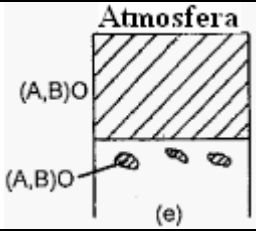
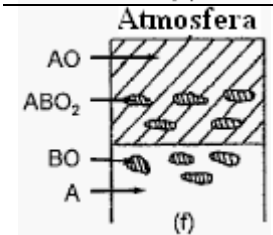
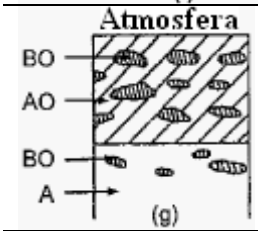



*b) diagrama esquemático do perfil de concentração de B quando excede a concentração critica resulta na formação de um óxido externo BO com exclusão do óxido AO*

*Figura 11. Efeito da concentração de soluto na transição da oxidação interna para externa quando óxidos de ambos os elementos podem se formar (MEIER, 1989)*

Wood e Goldman (1987) resumiram os possíveis modos de oxidação em ligas binárias *A-B* em função da variação da composição, considerando o metal *B* o menos nobre, conforme representa a *Figura 12*.

Na *Figura 12 (a, b, c, e d*), apenas o elemento *B* oxida resultando no óxido *BO,* nos demais casos, há formação de outros tipos de óxidos, podendo existir *BO* ou não.

| | |
|---|---|
|  | Considerando que *B* possui teor menor do que *A* e que a pressão de oxigênio na atmosfera é inferior à pressão de equilíbrio de dissociação de *AO*: Somente *B* oxida, resultando em uma oxidação interna, ou seja, partículas de óxido *BO* dispersas na matriz *A*. |
|  | Considerando que *B* possui teor menor do que *A*, porém maior teor do que o apresentado na *Figura (a)* e que a pressão na atmosfera é em geral ainda inferior à pressão de dissociação de *AO*: Somente *B* oxida, resultando em uma oxidação externa, ou seja, existe uma camada de óxido sobre uma matriz empobrecida em *B*. Um caso particular ocorre quando ambos os elementos podem oxidar, mas devido à cinética e as condições geométricas, a oxidação de *B* fica favorecida. |
|  | Considerando que *B* possui teor maior do que *A*: Somente *B* oxida com dispersão do metal *A* na camada de óxido. |
|  | Considerando que *B* possui teor maior do que *A*: Somente *B* oxida sobre o metal empobrecido com o elemento *B*. |
|  | Considerando que a pressão de oxigênio na atmosfera é inferior à pressão de equilíbrio de dissociação de ambos os óxidos: *A* e *B* reagem e formam um óxido composto *(A,B)O*. Na prática haverá alguma oxidação interna formando o composto *(A,B)O*, porém com maior teor de *B* do que na superfície. |
|  | Considerando que a pressão de oxigênio na atmosfera é inferior à pressão de equilíbrio de dissociação de ambos os óxidos: um óxido duplo é formado |
|  | Considerando que a pressão de oxigênio na atmosfera é inferior à pressão de equilíbrio de dissociação de ambos os óxidos, que *AO* e *BO* são insolúveis um no outro e que o elemento menos nobre *(B)* está em menor quantidade: Ocorre uma oxidação interna de *BO* abaixo de uma camada externa composta por *BO* e *AO*. |

Continua

Continuação

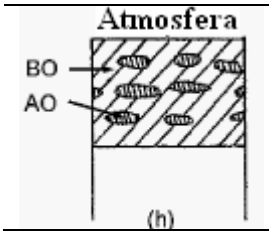
| | |
|---|---|
|  | Considerando que a pressão de oxigênio na atmosfera é inferior à pressão de equilíbrio de dissociação de ambos os óxidos, que *AO* e *BO* são insolúveis um no outro e que o elemento menos nobre *(B)* está em maior quantidade: Não é observada nenhuma oxidação interna. |

*Figura 12. Resumo dos possíveis modos de oxidação em ligas binárias A-B em função da variação da composição, considerando o metal B o menos nobre (WOOD E GOLDMAN 1987)*

A quantidade crítica de soluto varia de acordo com a composição química da liga, mas em geral seu teor é reduzido quando há redução na temperatura e na pressão parcial de *Oxigênio* ou ainda por uma severa deformação na superfície do material.

Para ligas que não são binárias, no início da oxidação, é comum se formar um filme de óxidos de praticamente todos os elementos reativos, em quantidades proporcionais às suas respectivas concentrações. Os núcleos dos óxidos que formam camadas protetoras, tais como $Cr_2O_3$ e $Al_2O_3$, crescem mais lentamente do que óxidos do tipo *NiO* ou *CoO*, contribuindo para que no início da oxidação a taxa de crescimento não seja parabólica. Entretanto, os núcleos dos óxidos de crescimento mais lento ($Cr_2O_3$ e $Al_2O_3$) se espalham lateralmente, cobrindo toda a superfície, interferindo no avanço da oxidação de outros tipos de óxidos que apresentam crescimento inicial acelerado (*NiO* ou *CoO)*, formando assim uma camada protetora (BROOKS, 1982).

### 3.5.4 Oxidação de intermetálicos

O comportamento a oxidação dos intermetálicos são similares aos metais ou ligas que os compõe. Os óxidos são frequentemente os mesmos do que os encontrados em soluções sólidas contendo os mesmos componentes. A diferença pode ser na atividade dos elementos, que nos intermetálicos são menores do que nas ligas, pois estão em posições mais estáveis dentro da rede cristalina (LEE; LIN, 2002).

Outra questão importante é que há evidencias que não há solubilidade significativa do *Oxigênio* nos intermetálicos, com exceção dos compostos $Ni_3Al$ e $Ti_3Al$. Apesar dos poucos estudos disponíveis, esta é a razão pela qual, raramente observa-se oxidação interna neste tipo de material (KUBASCHEWSKI; HOPKINS, 1962).

### 3.5.5 Formação de camadas de óxido protetoras

Para uma camada ser considerada protetora, precisa necessariamente ser aderente e apresentar taxa de crescimento lenta. Como já mencionado, a formação da camada de óxido é dependente da atmosfera em que o metal é exposto, da temperatura e, principalmente, dos elementos que a compõem (MEIER, 1989).
Por sua vez, a estabilidade e a proteção desta camada estão relacionadas a fatores como: (MEIER, 1989).

a) volatilidade: casos em que a camada é volátil, não há proteção e o crescimento é linear.
b) resistividade elétrica: quanto maior a resistividade elétrica maior será a dificuldade em haver a difusão de elétrons, retardando a oxidação. A camada de oxido $Al_2O_3$ apresenta alta resistividade elétrica o que a torna uma camada muito protetora.
c) transporte catiônico: o ideal é que a rede catiônica tenha a menor quantidade de vazios possível, para dificultar o movimento dos cátions.
d) aderência: a aderência depende da semelhança entre a rede cristalina da superfície do metal e do óxido formado.
e) plasticidade: Se a camada for plástica a probabilidade de fraturar será menor, proporcionando maior proteção.
f) solubilidade: camadas que são solúveis nos meios corrosivos não são protetoras.
g) porosidade: quanto menos porosa for a camada menor será a difusão através dela e logo maior será a proteção.
h) pressão de vapor: é desejável que o óxido apresente uma pressão de vapor baixa, pois do contrário, a camada se sublimará rapidamente e o oxigênio penetrará de forma contínua corroendo o material.

Camadas estáveis e contínuas, com baixas taxas de crescimento e aderência à superfície são características comumente encontradas na alumina alfa ($Al_2O_3$ -$\alpha$), porque nela a difusão de *Oxigênio* e íons dos metais como *Al, Cr, Ni* é relativamente lenta, ao passo que sua estabilidade química e térmica é relativamente alta (NIJDAN et al. 2005).

A formação exclusiva de $Al_2O_3$-*α* é conseguida se a quantidade e atividade do *Alumínio* forem suficientes para sustentar somente sua formação. Além disso, a temperatura tem que ser alta o suficiente para outras fases de transição da alumina menos estáveis não se formem (NIJDAM et al., 2005).

Sendo assim, no estágio inicial, os cristais nucleados de $Al_2O_3$-*α* devem ter um crescimento lateral rápido para formar a camada de alumina na superfície de maneira que ela se torne contínua e dificulte a difusão do *Oxigênio* para o interior da liga. O fluxo de *Alumínio* na interface da camada protetora/liga também deve permanecer grande o bastante para prevenir que a oxidação de outros elementos se torne estável.

Pettit (1967) relacionou os mecanismos de crescimento dos óxidos em ligas *Ni-Al* com a composição e temperaturas na faixa de *900 a 1300 ºC*, identificando três regiões, como mostra *Figura 13*.

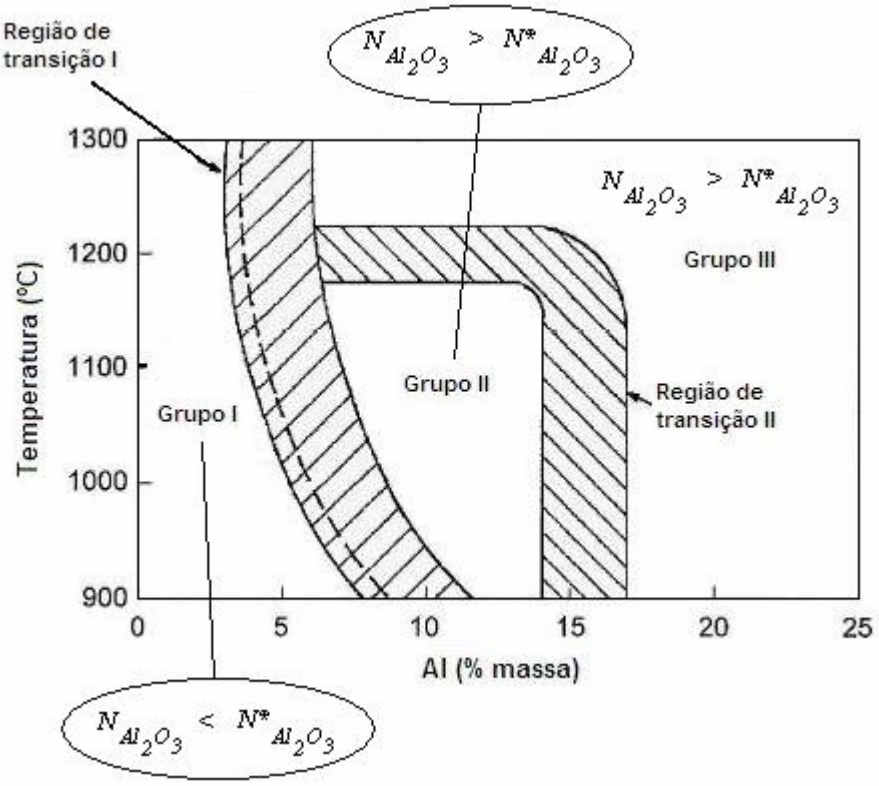



*Figura 13. Efeito da composição na oxidação de ligas binárias Ni-Al (PETTIT, 1967)*

O grupo I corresponde a teores de *Alumínio* entre *0* a *6 %* em peso (*0 – 13 %* atômico) que gera uma oxidação interna $Al_2O_3$ mais uma oxidação externa *NiO*.
O grupo II corresponde a teores de *Alumínio* entre *6 a 17 %* em peso (*13- 31 %* atômico), que são ligas com quantidade de *Alumínio* suficiente para formar uma camada externa de $Al_2O_3$-*α*. Porém, essa quantidade de *Alumínio* não é suficiente para manter a camada, que fratura e origina outros tipos de óxidos como *NiO* e $NiAl_2O_4$. Embora a $Al_2O_3$-*α* se refaça com o tempo os outros óxidos também continuam a se desenvolver.

No grupo III a quantidade de *Alumínio* é maior ou igual a *17 %* em peso (acima de *31 %* atômico), que é um teor grande o bastante para que haja a formação e manutenção somente de $Al_2O_3$-*α*. As regiões hachuradas na *Figura 13* correspondem a áreas de transição.

Desta forma, Pettit (1967) concluiu que existe uma concentração crítica para formação de alumina e outra concentração maior para manter a estabilidade desta

camada. Além disso, Pettit (1967) verificou que temperaturas mais altas favorecem a formação exclusiva de alumina para menores teores de A*lumínio*, como pode ser observado na *Figura 13*.

Na literatura encontram-se vários estudos que tem o intuito de entender os mecanismos de oxidação em ligas compostas por *Níquel* e *Alumínio*. A forma mais estável da alumina é a alfa, porém, em alguns casos sua formação é precedida por fases transientes que são: alumina $\theta$, $\gamma$, $\kappa$ e $\delta$ (BIRKS et al., 2006). A formação exclusiva da $Al_2O_3$-$\alpha$ é decorrente da difusão mútua entre o *Oxigênio* e o *Alumínio* (SALTYKOV et al., 2004).

Moussa e El-Shall (2007) estudaram o comportamento oxidativo de aluminetos de *Níquel*, *NiAl* e $Ni_3Al$, processados por sinterização a partir de nanopós. As amostras foram submetidas à oxidação isotérmica ao ar em temperaturas de *800* e *1000 ºC* resultando em uma cinética parabólica de oxidação. No composto $Ni_3Al$ formaram-se óxidos de *Níquel* e alumina apresentando maior ganho de massa do que o intermetálico *NiAl,* que somente formou a camada de alumina. Os autores concluíram que a resistência à oxidação da liga *NiAl* (fase *β*) é efetivamente maior que uma liga $Ni_3Al$ (fase $\gamma'$).

A literatura aponta que íons maiores de elementos tais como *Y, Zr, La, Hf* e *Th*, se posicionam na rede cúbica da $Al_2O_3$-$\theta$ que é pouco compacta inibindo sua transformação martensitica para $Al_2O_3$-$\alpha$ hexagonal por requerer mais energia para transpor esta distorção, enquanto que íons menores tais como *Ti, Mg,* e *Ga*, aceleram a transformação de $\theta$-$Al_2O_3$ em $\alpha$-$Al_2O_3$ (PINT et al., 1994; PINT et al. 1995). Como os íons de *Ferro* têm tamanho similar aos do *Titânio* seu efeito na oxidação seria acelerar a transformação de $\theta$-$Al_2O_3$ em $\alpha$-$Al_2O_3$ (Jeong; Lee, 1998). A adição de *Cromo* em ligas *NiAl* resulta em efeitos semelhantes aos observados com a adição de *Ferro* no comportamento oxidativo da fase *β* (BRUMM e GRABKE, 1992).

Jeong e Lee (1998) estudaram a influencia do *Ferro* na oxidação da fase *β* da liga fundida *NiAl+3,5%Fe*. Os ensaios foram feitos ao ar em temperaturas de *1000, 1200*

e *1400 ºC* em *48 horas* e os resultados foram comparados com a oxidação de *NiAl* puro. A cinética de oxidação foi parabólica em todos os casos, observando-se diferenças na resistência a oxidação para as temperaturas maiores (*1200* e *1400 ºC*), onde a liga contendo *Ferro* teve maior ganho de massa. Os autores apontaram que a adição de *Ferro* (i) diminui a aderência das camadas durante a oxidação cíclica; (ii) acelera a transformação de fase $Al_2O_3$-$\theta$ em $Al_2O_3$-$\alpha$; (iii) forma vazios na interface camada/substrato, que contribuem para que haja a dissolução do *Ferro* provindo do substrato na camada de alumina aumentando o ganho de massa.

Estudos sobre o estágio inicial de oxidação em intermetálicos do tipo *NiAl* foram feitos, utilizando-se pressão parcial de *Oxigênio* de $10^{-15}$ *Pa* a $10^{3}$ *Pa* em temperaturas na faixa de *500 a 1200 ºC* (SALTYKOV et al., 2004). Os resultados mostraram filmes homogêneos de $\gamma$-$Al_2O_3$ após *5 min* a *1000 ºC* e $\alpha$-$Al_2O_3$ após *5 min* a *1200 ºC*.

Lee et al. (2003) estudaram a resistência a oxidação de uma liga composta por duas fases intermetálicas *NiAl*+$Ni_3Al$, submetendo-a a *1100 ºC* por *100* horas ao ar. A cinética de oxidação foi parabólica, e os autores verificaram que no estágio inicial da oxidação, ocorreu a nucleação de pequenos óxidos de alumina que se desenvolveram com morfologia de *"whiskers".* Esta alumina foi identificada como a fase metaestável $\theta$-$Al_2O_3$ que precede a forma estável de oxidação da $\alpha$-$Al_2O_3$.

Kunioshi et al. (2005) fizeram ensaios em termobalança em uma liga *NiCrAlC* fundida com temperaturas entre *700* e *1000 ºC* com *5h* de exposição e verificaram formação de óxidos de alumina com morfologia semelhante a observada por Lee et al. (2003). Entretanto, a *1000 ºC* houve perda de massa indicando também a formação de óxidos de $Cr_2O_3$ que se tornam voláteis em temperaturas superiores a *900 ºC*, comprometendo a resistência da camada. Estes resultados foram comparados com materiais comumente empregados para resistir a oxidação em altas temperaturas (*Stellite 6* e uma liga ferrosa com alto teor de *Cromo* empregada na indústria petroquímica). Apesar da limitação com a volatização da $Cr_2O_3$, a liga *NiCrAlC* fundida apresentou melhor resistência a oxidação do que a liga ferrosa e camada de óxido mais aderente do que a formada na liga de *Cobalto*.

Silva (2006), estudou a oxidação de ligas *NiCrAlC* fundidas expondo-as em temperaturas entre *600* a *1000 º C* por tempos de *6* a *72 h* em forno convencional com resfriamento ao ar. Na seção transversal foram identificados óxidos *NiO*, $Cr_2O_3$ a $Al_2O_3$ com início de oxidação interna.

Estudos em ligas a base de *NiCrAlY*, comprovaram a formação de outros óxidos além da alumina. No estágio inicial da oxidação de ligas *NiCrAlY* a cinética de oxidação é muito rápida tornando-se parabólica, geralmente há a formação de $Al_2O_3$-$\alpha$ simultaneamente com óxidos do tipo $Cr_2O_3$, *NiO*, $NiCr_2O_4$ (NIJDAM et al, 2003). Essa fase de óxidos não protetores promove a fragmentação da camada protetora de alumina quando submetida a uma ciclagem térmica, que resulta em uma rápida degradação da liga base (SHILLINGTON; CLARKE, 1999). A maioria dos estudos de oxidação em compostos *NiCrAlY*, empregados como barreira térmica focaram nos efeitos da composição da liga base na sequência de formação e distribuição das diferentes fases de óxido (NIJDAM et al., 2005).

A *Tabela 1* apresenta a energia de ativação requerida para o crescimento de algumas fases de alumina. Nota-se que a fase estável alfa é a que requer maior quantidade de energia para se desenvolver.

*Tabela 1. Energia de ativação requerida para o crescimento das diferentes fases de óxidos (BRUM; GRABKE, 1992).*

| **Fase do óxido** | **$E_A$ (KJ/mol$^{-1}$)** |
|---|---|
| $\gamma$- $Al_2O_3$ | 260 |
| $\theta$- $Al_2O_3$ | 231 |
| $\alpha$- $Al_2O_3$ | 382 |

Nos estudos em ligas de *Ni- 27Cr-9Al (% at) exposta a 1100 ºC*, variando-se o tempo de exposição e a pressão de *Oxigênio* foi verificado que houve a formação exclusiva de *$Al_2O_3$-α* somente quando baixas pressões de *Oxigênio* foram empregadas (*$0,1.10^4$ Pa).* Os autores justificaram que menores pressões possibilitam menor difusão do *Oxigênio* no metal e/ ou que a redução no tamanho de grãos na liga proporcionou maior fluxo de *Alumínio* na interface metal/óxido. Com maior pressão de *Oxigênio* (*$2.10^4$ Pa)* houve a formação de outros tipos de óxidos (NIJDAM et al., 2005).

Wang et al. (2002) depositaram pela técnica de implantação iônica (*íon platting arc - AIP) technique* ligas *NiCrAlY* em substratos da superliga a base de níquel *IN 100* e estudaram o comportamento deste revestimento quanto a oxidação em temperaturas entre *900* e *1100 ºC*. A taxa de oxidação do revestimento foi aproximadamente metade da observada no substrato. No estágio inicial de oxidação a *1000 ºC* três tipos de óxido se formaram simultaneamente, *NiO, $Cr_2O_3$ e α-$Al_2O_3$*, com o avanço da oxidação, a espessura do óxido aumentou e reações complexas ocorreram.

A estabilidade dos óxidos protetores requer que o fluxo de *Alumínio* na interface da camada protetora/liga permaneça grande o bastante para prevenir que a oxidação do *Níquel* se torne estável (MEIER, 1989).

CAPÍTULO

4

# MATERIAIS E MÉTODOS

## 4.1 Materiais para confecção dos revestimentos

Para a confecção dos revestimentos foi utilizado material de alimentação de duas formas: (i) pó atomizado da liga fundida e (ii) mistura de pós elementares.

O pó atomizado é obtido a partir de um material fundido. Sendo assim, fundiu-se no *Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT* uma liga aqui denominada de *NiCrAlC ATM,* com composição nominal igual a da liga escolhida como referência, ou seja, aquela que apresentou em média o melhor desempenho (considerando-se ensaios de desgaste, oxidação ao ar e carburação) no trabalho de Silva (2006). A composição nominal da liga referência encontra-se na *Tabela 2*.

*Tabela 2. Composição química da liga NiCrAlC referência (% em massa).*

| ***Elemento*** | *Al* | *Cr* | *C* | *B* | *Ni* |
|---|---|---|---|---|---|
| ***% (massa)*** | *8,7* | *12,1* | *0,86* | *0,05* | *Bal.* |

Na sequência, a liga fundida passou pelo processo de atomização com a fusão do material feita sob vácuo induzindo-se *Argônio* (detalhes do processo, KLAR, FESCO; 1984) também no *Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT.* Análise térmica diferencial (*ATD*) foi realizada no material fundido para estimar as temperaturas de fusão e solidificação. O ciclo empregado foi: aquecer a amostra *NiCrAlC* fundida a *20 K/min* até *1560 ºC* e resfriá - la a *10 K/min* até *1000 ºC* sob *Argônio* dinâmico (pressão positiva) de forma a proteger a amostra contra a oxidação.

Como o processo *PTA* envolve diluição e a liga *NiCrAlC* ainda não havia sido processada como revestimento, foram feitas deposições de *PTA* preliminares com o pó atomizado e com as misturas de pós, variando apenas a intensidade de corrente.

O intuito foi estudar como ocorre a interação entre os pós elementares e comparar estes cordões com os depositados com pó atomizado.

Para tanto, a mistura dos pós elementares foi feita com balanço de massa igual à composição nominal do material referência, que gerou a liga *NiCrAlC 1* e variações desta, que geraram as ligas *NiCrAlC 5* e *NiCrAlC 13* nomeadas assim, em função do teor de carbonetos. Os balanços de massa estão apresentados na *Tabela 3.*

*Tabela 3. Balanços de massa utilizados como cargas nas corridas preliminares de PTA utilizando pós elementares para fabricação dos revestimentos NiCrAlC (% em massa).*

| ***Elemento*** | ***NiCrAlC 1*** | ***NiCrAlC 5*** | ***NiCrAlC 13*** |
|---|---|---|---|
| *Cromo* | *12,1* | *7,1* | *11,1* |
| *Alumínio* | *8,7* | *10,1* | *9,2* |
| *Carboneto de Cromo* | *0,86* | *0,5* | *1,3* |
| *Ferro Boro* | *0,05* | *0,03* | *0,05* |
| *Níquel* | *Bal* | *Bal* | *Bal* |

As especificações dos pós elementares fornecidas pelo fabricante utilizados nas corridas preliminares apresentam-se na *Tabela 4*.

*Tabela 4. Especificação dos pós comerciais utilizados nas corridas preliminares de PTA.*

| ***Elemento*** | ***Composição % (massa)*** | ***Granulometria*** |
|---|---|---|
| *Níquel* | *99,8 % min* | *75-250 µm* |
| *Cromo* | *99,5 % min* | *75-250 µm* |
| *Alumínio* | *98 % min* | *75 – 250 µm* |
| *Ferro Boro* | *Liga de Ferro-Boro com 14 % de B* | *< 250 µm* |
| *Carboneto de Cromo* | *Cr - 87 min %*<br>*C - 10 –13 %*<br>*Si - 0,5 máx. %*<br>*Al - 1,0 máx. %*<br>*Fe - 0,7 máx. %* | *60 – 300 µm* |

O teor de *Carbono* do *Carboneto de Cromo* foi determinado no *LACTEC (Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento)* por meio de queima em forno de indução eletromagnética e detecção por infravermelho, sendo este de *10,4 (% massa).* Desta

forma, o cálculo estequiométrico *Cromo* e *Carbono* resultam no *Carboneto* $Cr_{23}C_6$, desprezando os demais elementos possíveis descritos pelo fabricante na *Tabela 4.*

Posteriormente, com as micrografias e análises das amostras preliminares, foi possível estimar novas composições e parâmetros de deposição com o intuito de aperfeiçoar a mistura a ser depositada. Os resultados das análises químicas qualitativas feitas por espectroscopia de energia dispersiva (*Electron Dispersive Spectroscopy- EDS)* forneceram um indicativo dos elementos que se perderam em maior quantidade e a avaliação da diluição indicou a necessidade de utilizar outra intensidade de corrente.

Então, foram depositadas ligas finais denominadas *NiCrAlC A*, *NiCrAlC B*, *NiCrAlC C* e *NiCrAlC D* com balanço de massa dos pós-elementares apresentado na *Tabela 5*.

*Tabela 5. Carga em massa (%) utilizada para fabricação dos revestimentos NiCrAlC.*

| ***Elemento (% massa)*** | ***NiCrAlC A*** | ***NiCrAlC B*** | ***NiCrAlC C*** | ***NiCrAlC D*** |
|---|---|---|---|---|
| *Cromo* | *10* | *10* | *10* | *10* |
| *Alumínio* | *15* | *15* | *20* | *20* |
| *Carboneto de Cromo* | *5* | *8* | *5* | *8* |
| *Ferro Boro* | *0,1* | *0,1* | *0,1* | *0,1* |
| *Níquel* | *Bal* | *Bal* | *Bal* | *Bal* |

O substrato utilizado em todos os casos foi o aço inoxidável *AISI 316 L*, com composição química apresentada na *Tabela 6*.

*Tabela 6. Composição química do aço inoxidável AISI 316 L, fornecida pelo fabricante.*

| ***C*** | ***Mn*** | ***P*** | ***S*** | ***Si*** | ***Ni*** | ***Cr*** | ***Mo*** | ***Cu*** | ***Al*** | ***Co*** | ***N*** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *0,017* | *1,43* | *0,039* | *0,028* | *0,40* | *10,12* | *16,62* | *2,05* | *0,36* | *<0,005* | *0,11* | *0,06* |

## 4.2 Métodos

As barras do *AISI 316 L* foram cortadas em dimensões de aproximadamente *100 mm* X *80 mm* X *7 mm*. Antes da aplicação dos cordões, os substratos foram submetidos a um jateamento abrasivo, para eliminação de eventuais óxidos e resíduos de laminação.

### 4.2.1 Processamento plasma por arco transferido (*PTA - Plasma Transferred Arc)*

Para o processamento por *PTA*, utilizou-se o equipamento de Plasma por Arco Transferido, da *Delloro Stellite* modelo *STARWELD 300M* pertencente ao *Laboratório de Engenharia de Superfície* do *Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC)* da *Universidade Federal do Paraná (UFPR)*.

A tocha empregada foi o modelo *600,* também fabricada pela *Delloro Stellite,* refrigerada a água. A faixa de trabalho para a intensidade de corrente está compreendida entre *20 e 250 A*, sendo provida de um eletrodo de *Tungstênio* não consumível com diâmetro de *3/16"* e um bocal de *Cobre*. Para os ensaios foi utilizado o gás *Argônio* com *99,995%* de pureza como gás de plasma, de proteção e de arraste.

Todos os pós foram peneirados na faixa de *90* a *180 µm* e secos a *100 ºC* por pelo menos *48* horas para evitar aglutinações durante a deposição. Os pós-elementares, depois de misturados, ficaram em um misturador Y por uma hora para se conseguir uniformidade na mistura.

Durante as deposições, variou-se apenas a intensidade de corrente, os demais parâmetros mantiveram-se constantes, conforme apresenta a *Tabela 7*.

*Tabela 7. Parâmetros de ensaio do PTA.*

| | |
|---|---|
| ***Corrente*** | *100 A, 130 A e 160 A* |
| ***Taxa de alimentação*** | *Constante em volume* |
| ***Velocidade de avanço*** | *100 mm/min* |
| ***Distância Tocha-Peça*** | *10 mm* |
| ***Vazão do gás de plasma*** | *2 l/min* |
| ***Vazão do gás de proteção*** | *15 l/min* |
| ***Vazão do gás de transporte ou arraste*** | *2 l/min* |

### 4.2.2 Caracterização dos revestimentos por *PTA*

#### 4.2.2.1 Inspeção visual

Em todos os cordões foi feita a inspeção visual após a deposição com o intuito de avaliar a integridade dos revestimentos, como trincas, porosidades, irregularidades superficiais, mordeduras e falta de fusão.

#### 4.2.2.2 Análise das seções transversal e longitudinal

Após o processamento, os cordões foram cortados na secção transversal (*AA*) e longitudinal (*BB*), como ilustra a *Figura 14*.

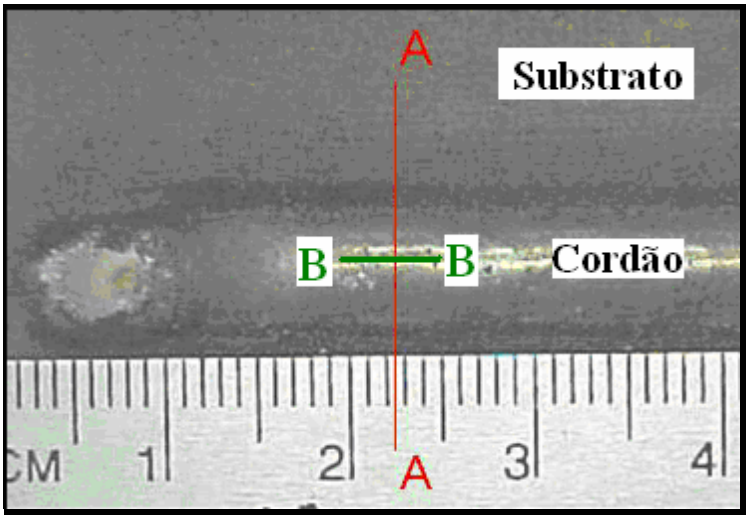



*Figura 14. Ilustração esquemática dos cortes feitos nos cordões processados por PTA para as análises microestruturais. Seção transversal AA, seção longitudinal BB (GRAF, 2004)*

As amostras foram embutidas a quente, lixadas e polidas com pasta de diamante até a granulometria de *1 µm.* As microestruturas dos cordões processados com pó-atomizado foram reveladas com o reagente *Marble* (composição na *Tabela 8*). As microestruturas das amostras processadas com mistura de pós elementares apresentaram maior dificuldade em ser reveladas, foram testados três reagentes (composições na *Tabela 8*) e o que revelou melhor as imagens foi o ataque eletrolítico com ácido oxálico.

*Tabela 8. Reagentes metalográficos utilizados para revelação das microestruturas das ligas NiCrAlC.*

| ***Reagente*** | ***Composição*** | ***Tempo*** |
|---|---|---|
| *Marble* | *10g de sulfato de cobre numa solução de 50mL de ácido clorídrico e 50mL de água destilada* | *~30 s* |
| *Vilella* | *5ml de HCl, 1g de ácido pícrico em 100mL de álcool etílico (95%)* | *~1 a 2 min* |
| *Eletrolítico com ácido oxálico* | *0,2-2g ácido oxálico + $H_2O$ (100 mL)* | *~1 a 2 min* |

#### 4.2.2.3 Molhamento

O ângulo que é formado entre o substrato e o plano tangencial à superfície do cordão depositado é denominado ângulo de contato ou de molhamento ($\theta$). Se $\theta$ for menor do que *90º* diz-se que o líquido molha a superfície (SOBCZAC et al., 1985). Se $\theta$ for maior do que *90º* não há molhamento. A *Figura 15* apresenta uma condição em que há molhamento e outra em que não há, respectivamente.

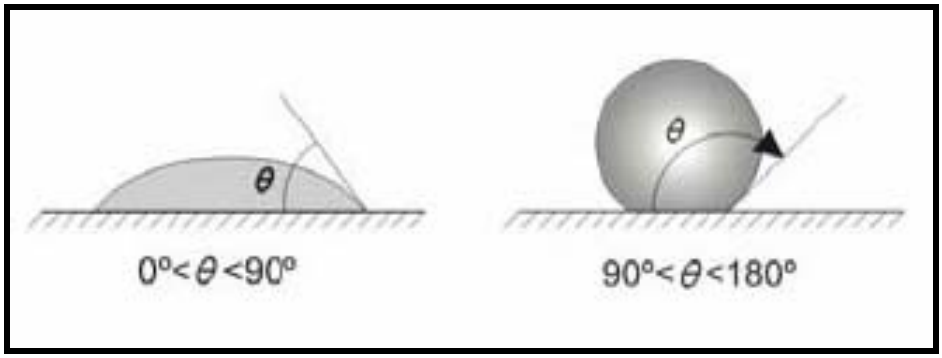



*Figura 15. Ângulo de contato ou de molhamento*

Em todos os cordões houve a avaliação dos ângulos de molhamento de forma qualitativa, indicando se estes resultaram em ângulos maiores ou menores do que *90 º*.

#### 4.2.2.4 Largura e reforço dos cordões

Conforme mencionado anteriormente, o único parâmetro variado no processamento por *PTA* foi a intensidade de corrente, empregou-se *3* correntes, *100, 130 ou 160 A*. Com o intuito de verificar a influência da intensidade de corrente na largura e reforço dos cordões, esses foram medidos de acordo com a *Figura 16*.

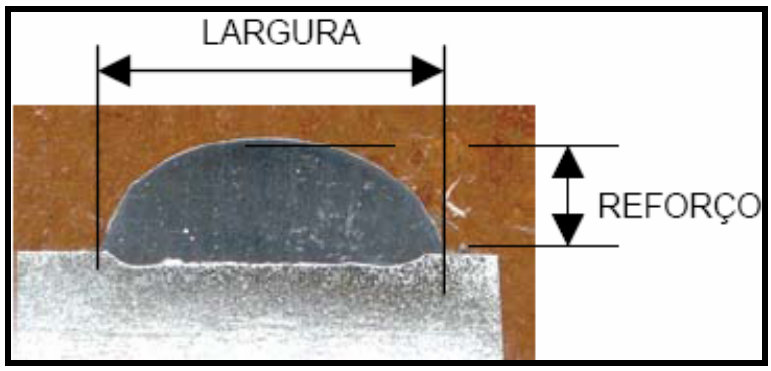
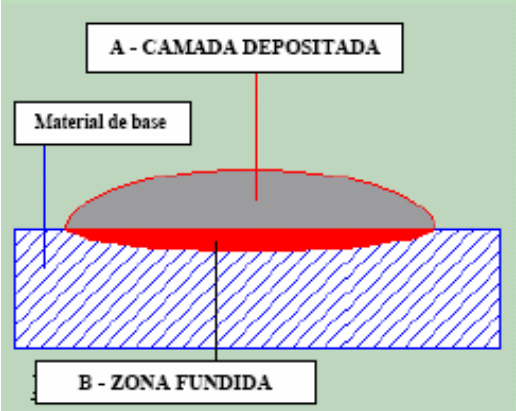



*Figura 16. Indicação das medidas de largura e reforço dos cordões (GRAF, 2004)*

#### 4.2.2.5 Diluição

A mistura do material depositado com o substrato, comumente denominada de diluição em soldagem, é fortemente influenciada pela variação na intensidade de corrente. Para efeito de comparação, esta mistura foi medida por duas maneiras distintas: (i) método das áreas, usualmente empregado na literatura (DONACHIE; DONACHIE, 2002); e (ii) pelo teor de *Ferro*, método escolhido quando a geometria da zona fundida é irregular (YAEDU, 2002).

A diluição pelo método das áreas é determinada pela *Equação (20).* A *Figura 17* mostra as áreas: *A* (área do reforço do cordão) e *B* (área fundida do substrato) já apresentadas na *Figura 4*.




$$d_{área} = \frac{B}{A+B} * 100\% \quad (20)$$

*Figura 17. Representação esquemática das áreas A (área do reforço do cordão) e B (área fundida do substrato), utilizadas para calcular a diluição dos revestimentos obtidos por PTA (adaptado de Marconi 2002)*

A macrografia da secção transversal, em conjunto com o software de aquisição de imagens *Image Pro Plus*, pertencente ao *Laboratório do Grupo de Materiais Tribologia e Superfícies* da *Universidade Tecnológica Federal do Paraná* (*UTFPR*), permitiu calcular os valores de *A* e *B*.

O cálculo da mistura pelo teor de *Ferro,* é uma análise que relaciona o teor de *Ferro* da mistura de pó depositada e do revestimento formado com o teor de *Ferro* do substrato. Os cálculos foram feitos com auxílio do *EDS* do *PMT/EPUSP*. Os elementos escolhidos para análise de *EDS* foram: *Níquel, Alumínio, Cromo, Manganês, Molibdênio, Silício, Ferro*, elementos esses que estão presentes na liga e/ou no substrato. Áreas de aproximadamente *8 mm*$^2$ foram selecionadas na seção transversal dos cordões, e forneceram a quantidade de *Ferro* nesse intervalo. Medidas no teor de *Ferro* também foram feitas no substrato, e a mistura do material depositado com o substrato pode ser determinada segundo a *Equação 21*:

$$(\%\ Fe_{revestimento} - \%\ Fe_{mist.\ depositada}) / \%\ Fe_{substrato} \quad (21)$$

Como a liga de referência não continha *Ferro*, o teor de *Ferro* do material depositado é considerado zero, e o do revestimento é o resultado obtido por *EDS* para uma área de ~ *8 mm*$^2$ no revestimento.

#### 4.2.2.6 Microdureza

As microdurezas foram feitas na *Universidade Tecnológica Federal do Paraná* (*UTFPR*), com um microdurômetro *Vickers, modelo HVM-2 Shimadzu*, pertencente ao *Laboratório do Grupo de Materiais Tribologia e Superfícies*. Três perfis foram feitos na secção longitudinal de cada amostra, cada um contendo cinco medidas no revestimento. No substrato, foram feitas três medidas, porque não houve variação significativa na dureza entre as indentações feitas no substrato. A *Figura 18* esquematiza as medições.

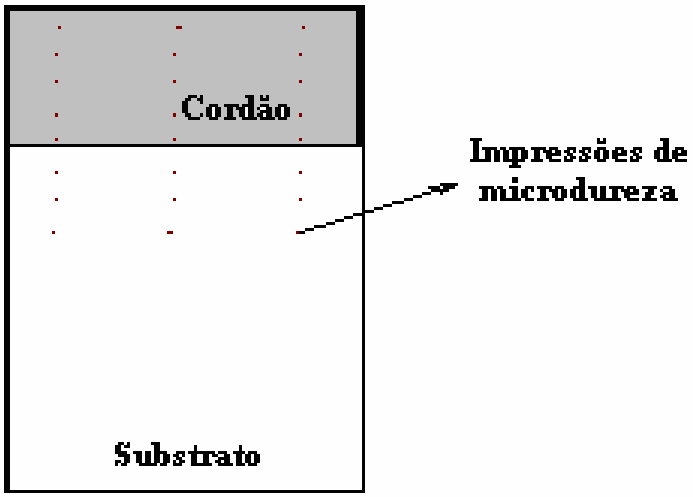



*Figura 18. Determinação dos perfis de microdureza feitos na seção longitudinal das amostras.*

As microdurezas também foram feitas na amostra *NiCrAlC* fundida e substrato antes da aplicação dos revestimentos, totalizando *15* medições. A carga utilizada foi de *500 gf* e o espaçamento entre as indentações variou de *0,30* a *0,55 mm* dependendo da espessura do reforço do cordão e da área diluída (que varia conforme intensidade de corrente), totalizando cinco medidas na camada depositada e três no substrato.

As medidas de microdureza foram relacionadas com perfis de *EDS*. Os elementos escolhidos foram os mesmos descritos para o cálculo da diluição por teor de *Ferro*, ou seja*, Níquel, Alumínio, Cromo, Manganês, Molibdênio, Silício, Ferro*. Para as ligas preliminares e finais foram feitas medidas pontuais no *EDS* (*~18 µm*) e também

foram feitas varreduras de perfis químicos conforme ilustra a *Figura 19 (a) e (b)*, com áreas aproximadamente de *1 mm* $^2$ e *8 mm*$^2$, respectivamente.

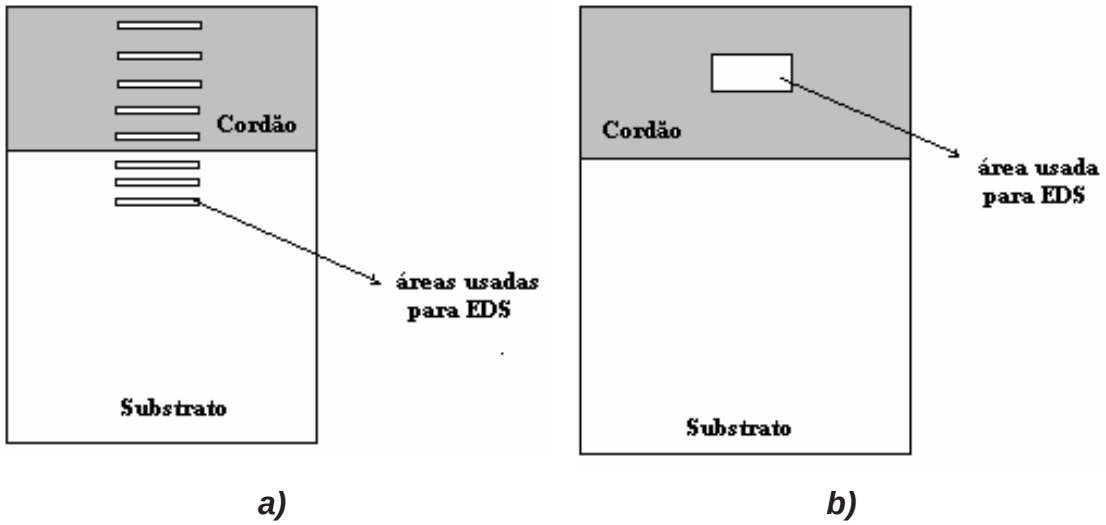



*Figura 19. Áreas utilizadas para quantificar os perfis químicos por EDS nas seções longitudinais das amostras. a) áreas de aproximadamente 1 mm* $^2$*. b) área de aproximadamente 8 mm*$^2$

#### 4.2.2.7 Microestrutura

As microestruturas foram analisadas com o auxílio da microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (*MEV*). As imagens foram obtidas na *Universidade Federal Tecnológica do Paraná (UTFPR)* utilizando o microscópio *OLYMPUS BX-60* e no *Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do PMT/EPUSP,* respectivamente.

#### 4.2.2.8 Difração de raios-X

Com o intuito de verificar as fases presentes nos revestimentos, foram feitas análises por difração de raios-X no *Laboratório de Difração de Raios-X da Universidade Federal do Paraná – UFPR* com um equipamento *Shimadzu*. Os parâmetros de análise foram:

- Tensão de operação: *40 kV*;

- Radiação *Cukα*

- Corrente no filamento: *40 mA*

- Intervalo de varredura: entre *2$\theta$=25° e 2$\theta$=120°* com amostra estacionária neste intervalo.

- Passo de varredura: *0.017°/s;*

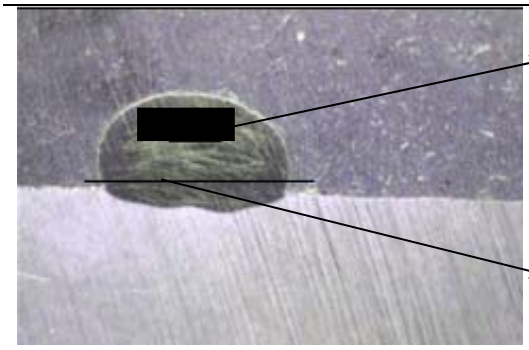
- Número de pontos do difratograma: *5580* pontos

O programa *Match!-v.1.0a* unido a base de dados *JCPDS de 2006* e o método *Rietveld* usando o *software TOPAS 3.0*. foram empregados para auxílio das análises de difração de raios-X.

### 4.2.3 Ensaio de oxidação isotérmica

Os ensaios de oxidação isotérmica, foram feitos nas ligas *NiCrAlC B* depositada com *100 A* e com *130 A*, que possuem a mesma composição nominal como mostra a *Tabela 5*. O substrato foi cortado como mostra *Figura 20* e descartado. As amostras dos cordões foram extraídas em cubos, com tamanho aproximado de *2 $mm^3$* com esquema também representado na *Figura 20*, e peso inferior a *80 mg*, para não comprometer a carga máxima suportada pela termobalança. Todas as faces do cubo foram lixadas até *600 mesh*, e suas arestas foram medidas para o cálculo da superfície. Posteriormente foi feita a lavagem ultrassônica com acetona por *5 min*, seguida de secagem e pesagem.

***NiCrAlC B (Intensidade de Corrente - 100 A)***




***NiCrAlC B (Intensidade de Corrente - 130 A)***

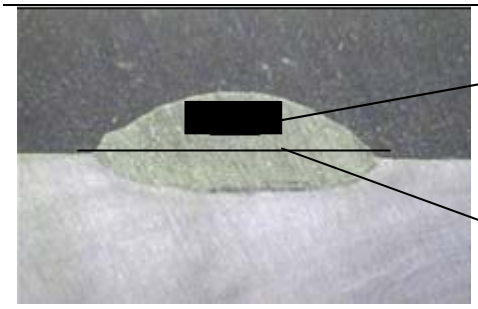



*Figura 20. Esquema que ilustra como foram extraídas as amostras para os ensaios de estabilidade a temperatura*

O tratamento isotérmico foi realizado no *Laboratório de Corrosão do Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM-IPEN)*, em termobalança *Shimadzu 50* com amostra ensaiada em cadinho. Com intuito comparativo, foi empregado o mesmo procedimento realizado por Kunioshi et al. (2005) em amostras de *Stellite 6, NiCrAlC* fundida e uma liga ferrosa rica em *Cromo* empregada na indústria petroquímica. A taxa de aquecimento foi de *20 °C/min* e patamar de *300 min* nas temperaturas de *700, 800, 900 e 1000 °C*, sob fluxo contínuo de *20 ml.min-1* de atmosfera sintética, constituída por *80%* de $N_2$ *e 20%* em volume de $O_2$.

Antes de cada condição, o equipamento foi calibrado, realizando-se um ensaio em vazio, que gerou curvas base com as mesmas condições citadas acima. Os valores destas curvas representam possíveis distorções do sistema mecânico e térmico do equipamento, e por essa razão foram descontados nos resultados finais.

Posteriormente foram calculadas as constantes de oxidação parabólicas, de acordo com a *Equação 17*, para cada uma das temperaturas de ensaio, considerando-se os tempos iniciais de ensaio *(~ 6000 s*).

As seções obtidas nos ensaios de estabilidade que será descrito no item seguinte, também foram utilizadas para verificação da microestrutura dos óxidos formados na seção transversal. As imagens foram feitas com auxílio de *MEV* e análises químicas com *EDS*.

### 4.2.4 Ensaio de estabilidade microestrutural dos revestimentos

A estabilidade dos revestimentos foi verificada nas amostras *NiCrAlC B (processadas com 100* e *130 A).* A preparação das amostras foi a mesma descrita no ensaio de oxidação isotérmica.

Os revestimentos foram expostos a temperaturas de *600, 800 e 1000 °C* em forno mufla convencional (com ar atmosférico) pertencente à *Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR*, com resfriamento ao ar. Os tempos de exposição em cada uma destas temperaturas foram *1, 6, 24, e 72* horas.

Após a exposição nas temperaturas, cada amostra foi pesada, em seguida embutida a quente, lixada e polida até *1 $\mu$m.* As seções foram analisadas com auxílio do *MEV, EDS*, e microdureza para verificar possíveis variações microestruturais.

CAPÍTULO

5

# RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 5.1 Resultados e Discussões da Meta 1 - Desenvolvimento de aluminetos *in situ* por *PTA*

### 5.1.1 Avaliação da liga *NiCrAlC* fundida

A *Figura 21* mostra a microestrutura da amostra *NiCrAlC Fundida* a partir da qual se processou a liga atomizada.

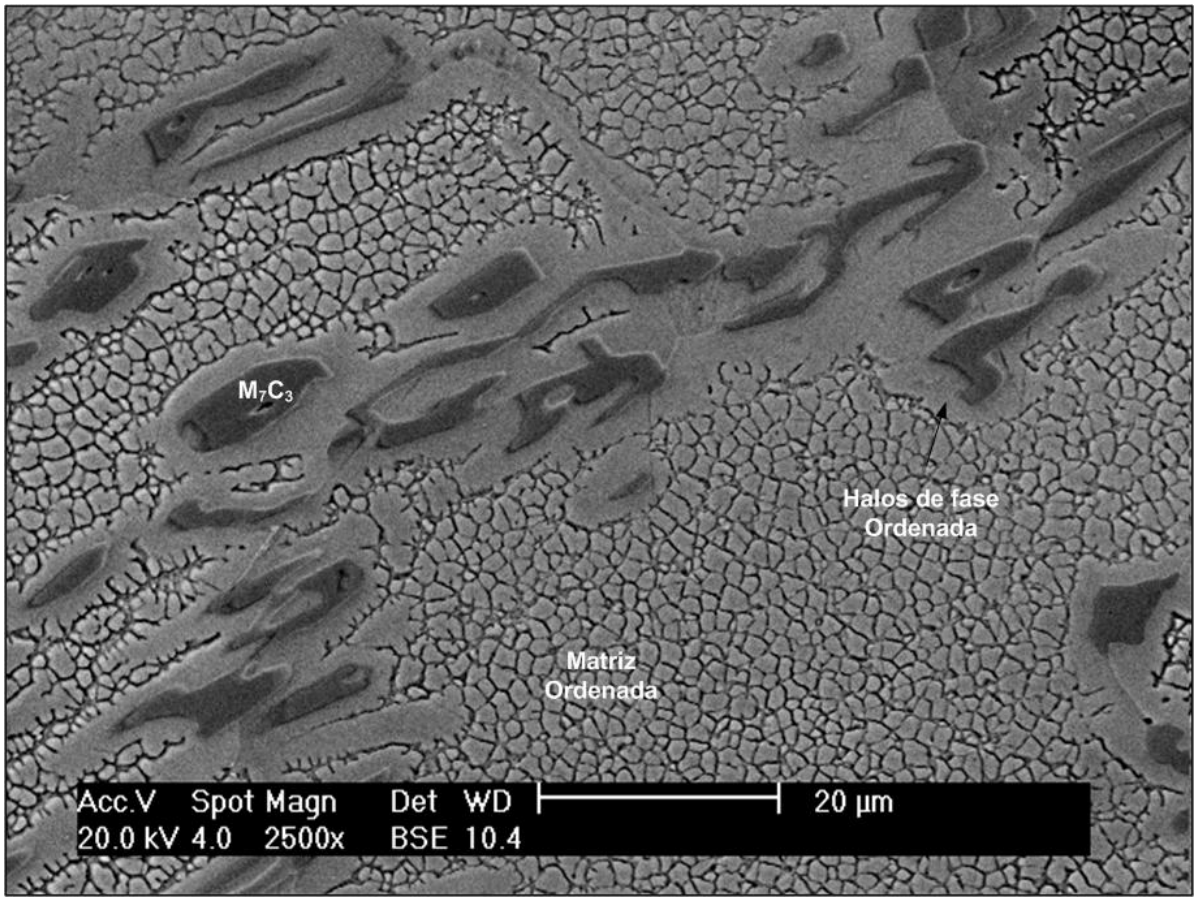
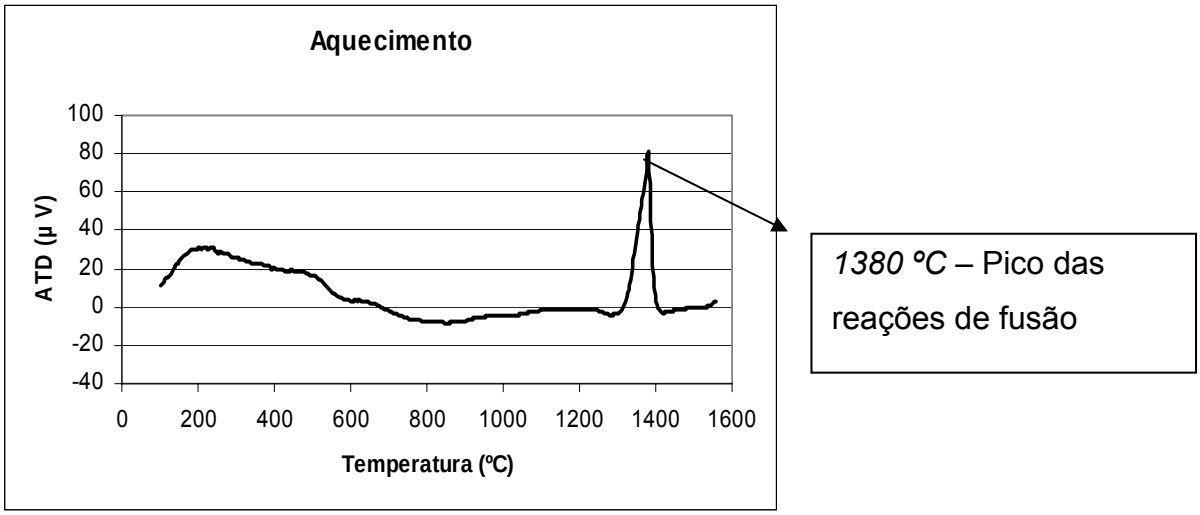


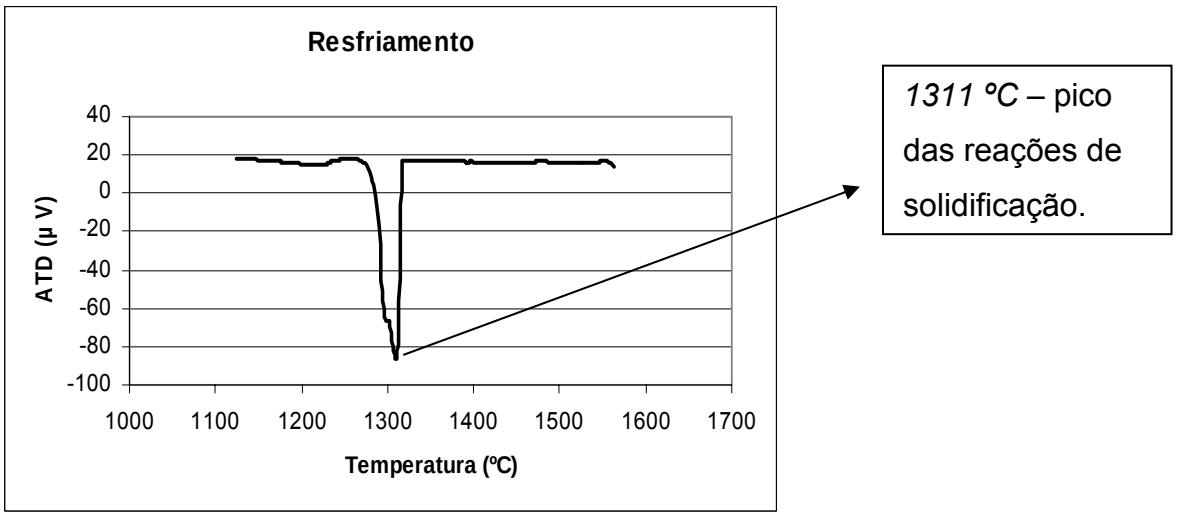

*Figura 21. Microestrutura da amostra NiCrAlC Fundida que deu origem ao pó atomizado, revelada com reagente Marble em MEV*

A microestrutura da amostra fundida revela a formação de uma matriz ordenada $\gamma'$ ($Ni_3Al$), com dispersão de carbonetos. No trabalho de Silva (2006) resultados semelhantes foram encontrados para as amostras *NiCrAlC* fundidas. Silva (2006) identificou estes carbonetos como sendo $M_7C_3$.

O resultado da análise *ATD* para a liga *NICRALC* fundida utilizada para atomização pode ser visto na *Figura 22,* onde estão apresentados os valores obtidos para o pico das reações de fusão *(a)* e o pico das reações de solidificação *(b).*




**a)**




**b)**

*Figura 22. Resultados da Análise Térmica Diferencial para a liga NICRALC fundida utilizada para atomização; a) curva de aquecimento; b) curva de resfriamento*

A composição nominal (Silva, 2006) e análise química do pó atomizado estão apresentadas na *Tabela 9.*

*Tabela 9. Composição química do pó atomizado (NiCrAlC ATM) obtida por fluorescência de raios-X, realizada no IPT.*

| Elemento | Composição Nominal (NiCrAlC ATM) | Análise química do pó (NiCrAlC ATM) |
|---|---|---|
| Carbono | 0,86 | 0,83 ± 0,02 |
| Cromo | 12,1 | 11,3 ± 0,4 |
| Alumínio | 8,7 | 7,4 ± 0,3 |
| Boro | 0,05 | Nd |
| Enxofre | -------- | 0,0019 ± 0,0001 |
| Silício | -------- | 0,16 ± 0,02 |
| Ferro | -------- | 0,34±0,04 |
| Níquel | Bal | Bal |

Nd: não detectado
Bal: balanço

A análise por difração de raios-X do pó atomizado, apresentada na *Figura 23,* confirmou a presença da fase $\gamma'$. Porém, os carbonetos não foram detectados, por se apresentarem em pequena quantidade.

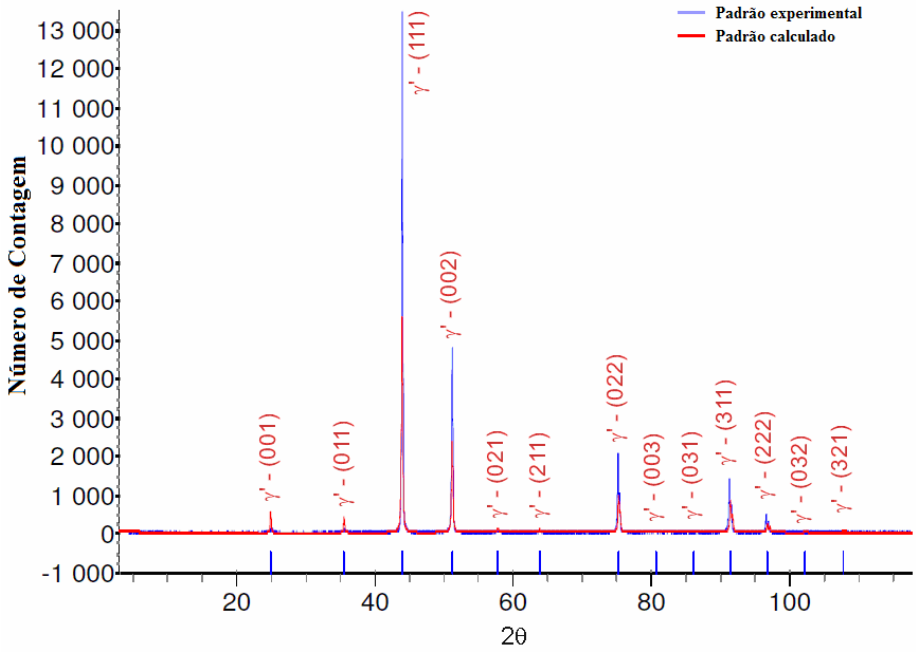



*Figura 23. Difratograma da liga atomizada*

O processo de atomização não influiu na formação da fase $\gamma'$ e as composições químicas não foram muito divergentes da composição nominal.

### 5.1.2 Avaliação dos cordões preliminares

As análises químicas semiquantitativas por *EDS* feitas em áreas de aproximadamente *8 mm²* mostraram como resultou a proporção dos elementos no reforço dos cordões preliminares após o processamento por *PTA*, conforme a *Tabela 10*.

*Tabela 10. Composição química obtida por EDS para os revestimentos preliminares feitas com áreas aproximadas de 8 mm².*

| ***Composição Química das Amostras Preliminares*** | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ***1-130*** | ***1-160*** | ***5-130*** | ***5-160*** | ***13-130*** | ***13-160*** | ***ATM-130*** | ***ATM - 160*** |
| ***Al*** | *4,53* | *3,42* | *5,53* | *3,93* | *4,65* | *2,82* | *6,85* | *5,65* |
| ***Si*** | *0,71* | *0,86* | *0,46* | *0,62* | *0,44* | *0,61* | *0,37* | *0,37* |
| ***Mo*** | *1,16* | *1,07* | *0,78* | *1,1* | *0,77* | *1,29* | *0,47* | *0,5* |
| ***Cr*** | *15,26* | *14,14* | *10,81* | *12,72* | *13,66* | *14,21* | *12,43* | *13,48* |
| ***Mn*** | *0,77* | *0,95* | *0,78* | *0,91* | *0,92* | *0,89* | *0,29* | *0,49* |
| ***Fe*** | *36,45* | *38,14* | *28,16* | *39,87* | *29,39* | *40,01* | *9,76* | *20,46* |
| ***Ni*** | *41,11* | *41,42* | *53,48* | *40,85* | *50,17* | *40,16* | *69,83* | *59,06* |

A *Tabela 10* fornece um estudo comparativo entre as composições resultantes nos cordões após o processamento. Nota-se em todos os depósitos obtidos com mistura de pós elementares quantidades significativas de *Ferro*, sendo que este se incorporou em menores teores nos cordões resultantes da liga atomizada.

Com o aumento na intensidade de corrente há uma maior incorporação dos elementos do substrato nos revestimentos, conforme esperado, pois maior energia é empregada no processo aumentando a interação com o substrato.

A análise química apresentada na *Tabela 10* dificulta a identificação de possíveis perdas dos pós durante o processo, por considerar a dissolução dos elementos do substrato. Desta forma, foi feita também uma análise semiquantitativa por *EDS* no centro do reforço dos cordões, considerando somente os elementos presentes na mistura dos pós depositados (o *Carbono* e o *Boro* não são identificados neste tipo de análise por essa razão não foram considerados), conforme apresenta a *Tabela 11*.

*Tabela 11. Porcentagem de Alumínio, Cromo e Níquel presentes nos cordões preliminares após o processamento, em destaque os revestimentos que apresentaram as maiores perdas de Alumínio.*

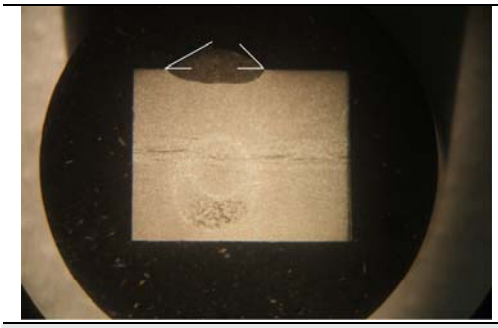
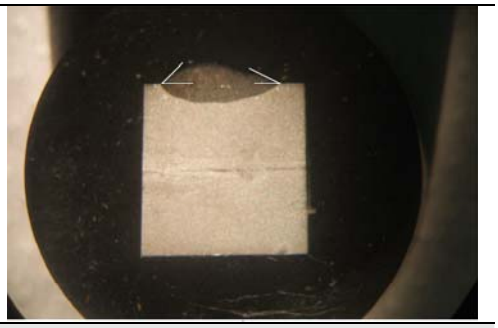
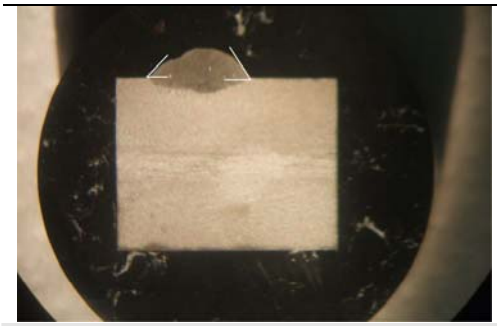
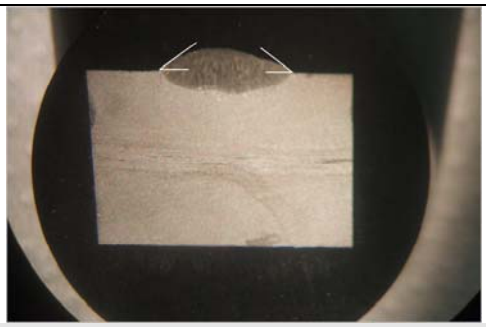
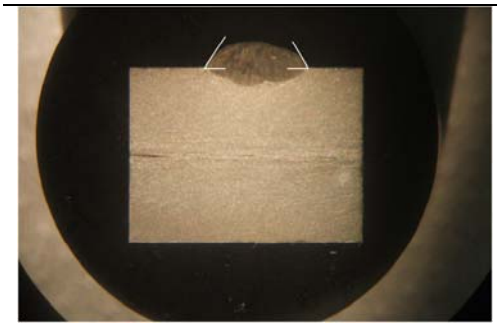
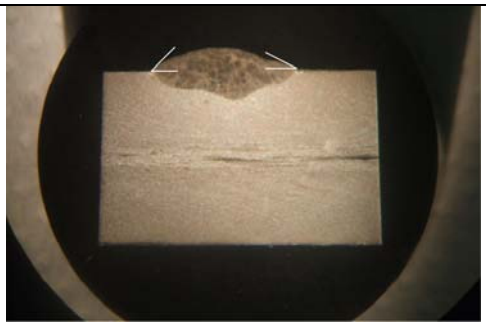
| % massa | 1-130 | 1-160 | 5-130 | 5-160 | 13-130 | 13-160 | ATM-130 | ATM - 160 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Al | 7,8 | 5,9 | 6,9 | 8,1 | 6,8 | 4,9 | 7,7 | 7,4 |
| Cr | 25,9 | 25,3 | 23,4 | 16,1 | 20,8 | 26,3 | 14,1 | 17,6 |
| Ni | 66,3 | 68,8 | 69,7 | 75,9 | 72,5 | 68,8 | 78,2 | 75,0 |

A composição nominal do material de referência apresentada na *Tabela 2* (*~ 8,7 %* Al; *12,10 % Cr* e *~78,3 % Ni)* resultou na formação do intermetálico $Ni_3Al$ na liga fundida. Os elementos destacados na *Tabela 11* apresentaram perda maior do que *20 %* de *Alumínio* em relação à composição nominal, sendo que o cordão *NiCrAlC 13* depositado com *160 A* foi o que apresentou a maior diferença no teor deste elemento, resultando em *45 %* a menos do que a composição nominal. Isto ocorre porque o *Alumínio* é um elemento com baixo ponto de ebulição (e alta pressão de vapor), portanto está sujeito à evaporação e oxidação durante o processo, além de não estar presente em quantidade significativa no substrato (*< 0,005%* massa). O *Cromo,* por sua vez, encontra-se em quantidade elevada no substrato *(~ 16,62 %)* aumentando sua porcentagem em todos os revestimentos, já que acaba se incorporando devido à diluição. A quantidade mais significativa foi *117%* a mais do que a composição nominal, observada no cordão *NiCrAlC 13* depositado com *160 A*.

A liga atomizada não demonstrou perdas de *Alumínio* se comparada à análise química apresentada na *Tabela 9*, isto porque o *Alumínio* estava combinado no pó atomizado com o *Níquel* formando o intermetálico $Ni_3Al$. Embora alguns revestimentos processados com mistura de pós elementares apresentem proporções de *Alumínio* semelhantes aos cordões obtidos com pó atomizado, esses últimos por sua vez possuem teores de *Ferro* muito menor. Desta forma, o excesso de *Ferro* pode interferir na formação dos aluminetos, resultando outros tipos de intermetálicos ou em uma solução sólida (BROOKS, 1982).

Quanto à avaliação visual qualitativa dos cordões preliminares, pode-se dizer que não foram identificados revestimentos com trincas superficiais, poros ou outras imperfeições.

Na *Figura 24* pode-se observar diferenças de molhabilidade em função da intensidade de corrente e da composição química da mistura depositada, os ângulos de molhamento em todos os casos foram menores do que *90 °*, indicando boa molhabilidade do revestimento ao substrato. Isto é importante quando é necessário revestir uma superfície com mais de um cordão. Se os ângulos de molhamento forem menores do que *90 °* poderão ser gerados poros ou vazios entre cada pista depositada em camadas com sobreposição de cordões.

| ***CORDÕES PRELIMINARES*** | |
|---|---|
| ***NiCrAlC 1*** | |
| ***Intensidade de Corrente 130 A*** | ***Intensidade de Corrente 160 A*** |
|  |  |
| ***NiCrAlC 5*** | |
| ***Intensidade de Corrente 130 A*** | ***Intensidade de Corrente 160 A*** |
|  |  |
| ***NiCrAlC 13*** | |
| ***Intensidade de Corrente 130 A*** | ***Intensidade de Corrente 160 A*** |
|  |  |

**Continua**

**Continuação**

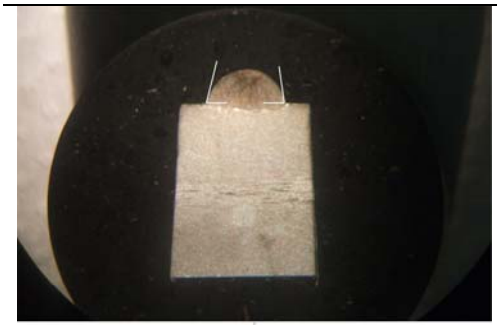
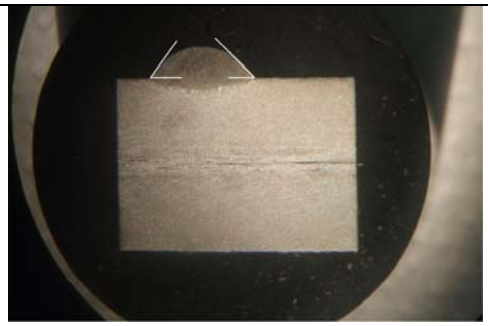
| *NiCrAlC ATM* | |
|---|---|
| ***Intensidade de Corrente 130 A*** | ***Intensidade de Corrente 160 A*** |
|  |  |

*Figura 24. Seção transversal dos cordões preliminares*

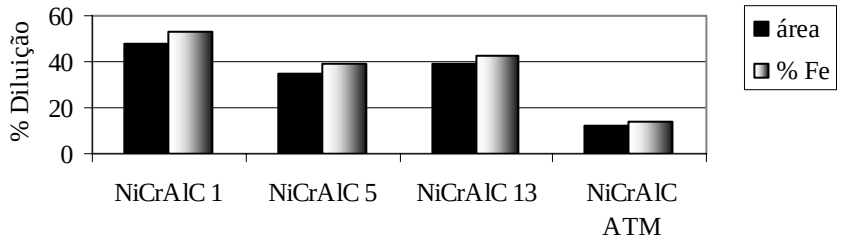
Como observado na *Figura 24*, verifica-se que os maiores valores de corrente produziram cordões com menores ângulos de molhamento, portanto maior molhabilidade. Esse fenômeno ocorre pela maior energia embutida no processo quando a corrente é maior, então mais energia é absorvida pelo material de adição e pelo substrato permitindo que a poça líquida fique mais fluida, resultando em maior molhabilidade. Consequentemente esse resultado influi diretamente no valor da largura e reforço dos revestimentos, ou seja, menores ângulos de molhamento geram cordões mais largos com menores reforços como apresentados na *Tabela 12*.

*Tabela 12. Influência da intensidade de corrente na largura e reforço dos cordões preliminares.*

| ***Amostras Preliminares*** | ***130 A Largura (mm)*** | ***160 A Largura (mm)*** | ***130 A Reforço (mm)*** | ***160 A Reforço (mm)*** |
|---|---|---|---|---|
| *NiCrAlC 1* | *7,52* | *8,99* | *1,59* | *1,58* |
| *NiCrAlC 5* | *7,57* | *9,98* | *2,19* | *1,59* |
| *NiCrAlC 13* | *7,57* | *10,87* | *1,76* | *1,54* |
| *NiCrAlC ATM* | *5,98* | *7,63* | *2,63* | *2,36* |

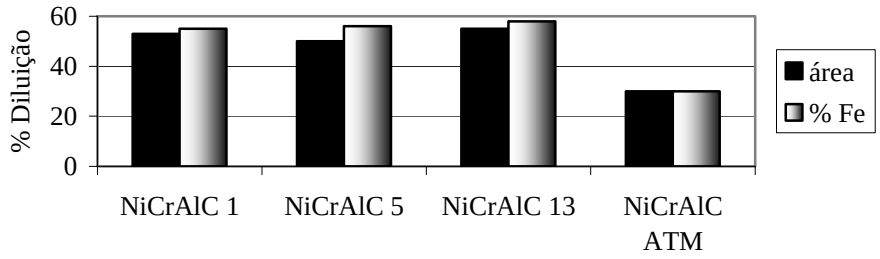
A *Figura 25* mostra os valores de diluição obtidos pelos métodos das áreas e da *% de Ferro* para ambas as intensidades de corrente. Os maiores valores de diluição também são atribuídos a maior intensidade de corrente. Quando uma maior energia é empregada com o aumento da corrente, uma maior quantidade do substrato é fundida aumentando a difusão de seus elementos para o revestimento.

***Amostras Preliminares***
***Depositadas com 130 A***




***a)***

***Amostras Preliminares***
***Depositadas com 160 A***




***b)***

*Figura 25. Diluições obtidas pelos métodos das áreas e da % de Ferro com a variação da intensidade de corrente para as amostras preliminares; a) amostras preliminares depositadas com 130 A; b) amostras preliminares depositadas com 160 A*

Os resultados apresentados na *Figura 25* estão de acordo com os encontrados na literatura para intermetálicos processados a partir de misturas de pós elementares do sistema *NiAl*, que apresentam valores altos de diluição em relação às superligas depositadas sobre aços (ALMEIDA et al. 2006; ALMEIDA et al., 2010). As possíveis razões para esta diferença podem ser atribuídas a fatores como: (i) a variação da entalpia de formação dos revestimentos, (ii) a característica de cada liga, ou seja, se apresentam maior ou menor fluidez e (iii) o movimento de convecção do metal líquido na poça de fusão (ALMEIDA et al., 2010).

Para a maior intensidade de corrente (*160 A*), observam-se os maiores valores de diluição, como também é esperado, pois mais energia é embutida no processo (D´OLIVEIRA, 2001; DAVIS, 2001; WU; WU, 1996).

O cálculo feito com dois métodos distintos teve o intuito de confirmar os resultados obtidos. Verifica-se que com exceção da amostra *NiCrAlC ATM – 160 A*, os valores da diluição obtidos pela *% de Fe* foram ligeiramente maiores do que os obtidos pelo método das áreas. Essa diferença ocorre porque o método da *% Fe* considera a difusão dos elementos do substrato (no caso o *Ferro*) para o revestimento analisando toda a extensão da linha de fusão, ou seja, a maior ou menor possibilidade de incorporação de elementos do substrato no cordão (YAEDU; D'OLIVEIRA, 2005). O método das áreas considera a área de diluição pressupondo uma linha de fusão sem irregularidades, por isso, quando a linha de fusão é muito irregular, os resultados podem ficar comprometidos.

A composição química é um fator preponderante para a formação das camadas de óxido protetoras, desta forma, para estudar como a influência da incorporação dos elementos do substrato no revestimento influi na resistência a oxidação, é importante garantir que o cálculo da diluição pelo método da *% Fe* confirme o cálculo obtido pelo método das áreas.

Na *Figura 24* verifica-se a diferença na linha de fusão dos revestimentos das amostras *NiCrAlC 13* e *NiCrAlC ATM* depositadas com *130 e 160 A*. Os revestimentos *NiCrAlC 13* apresentaram seção transversal com a linha de fusão irregular, justificando as variações nos valores calculados entre os dois métodos. Por outro lado, as amostras depositadas com pó atomizado não tiveram essa irregularidade, portanto resultaram em valores de diluição iguais. É interessante observar que os revestimentos obtidos com pó atomizado apresentaram valores de diluição consideravelmente menores do que os revestimentos obtidos com mistura de pós elementares.

Para explicar a razão para essa diferença nos valores de diluição, serão discutidos os fatores mencionados por Almeida et al. (2010), que podem influir nestes

resultados, tais como (i) a variação da entalpia; (ii) e a característica das ligas, ou seja, se apresentam maior ou menor fluidez.

(i) Quanto à variação da entalpia:

A variação na entalpia de uma reação é função da fase que se forma. De acordo com a *Lei de Hess* (CASTELIN, 1986), se uma reação for decomposta em uma série de reações individuais, a variação global da entalpia é igual à soma das variações de cada etapa. Assim, pode se esperar que os cordões resultantes da mistura elementar, em sua formação interagem, gerando maior número de reações (por exemplo, reação de mistura dos pós que ocorre na poça de fusão, mais a reação de solidificação com a formação das fases), que geram mais calor. Como essas reações são exotérmicas, possuem entalpias negativas, geram calor e, portanto, um maior número de reações ou reações que liberam maior quantidade de calor favorecem o aumento da diluição. A *Tabela 13* mostra alguns dos valores de calor de formação dos aluminetos e seus respectivos pontos de fusão.

*Tabela 13. Calor de formação dos aluminetos e seus respectivos pontos de fusão (DEEVI; SIKKA, 1996).*

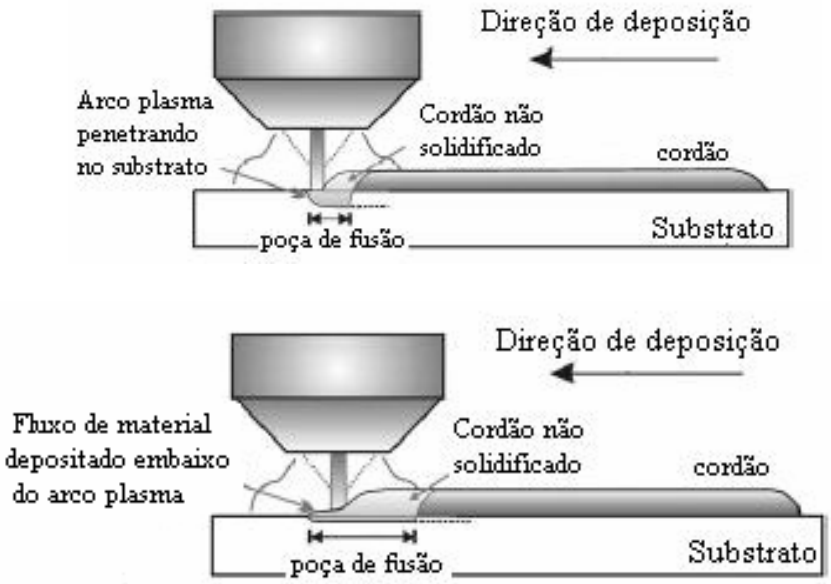
| ***Intermetálicos*** | ***Calor de formação $\Delta Hf_{298}$ (K cal/mole)*** | ***Ponto de fusão (ºC)*** |
|---|---|---|
| *$Ni_3Al$* | *-36,6±1,2* | *1395* |
| *NiAl* | *- 28,3±1,2* | *1639* |
| *$Ni_2Al_3$* | *- 67,5±4,0* | *1133* |
| *$NiAl_3$* | *- 36,0±2,0* | *854* |

Com o intuito de fazer uma análise qualitativa da energia final do processo, considerou-se que para formar o revestimento, o processo despende energia para fundir os pós e conta com a energia gerada na formação dos revestimentos, o balanço destas energias interfere nos valores de diluição. Desta forma, tomou-se os pontos de fusão dos pós misturados, sendo eles: *Alumínio*: *660 ºC*; *Cromo*: *1857 ºC*; *Níquel: 1453 ºC* que foram os elementos adicionados com teores significativos, sendo que o *Boreto de Ferro* e *Carboneto de Cromo* (pós adicionados em pequena quantidade) apresentam ponto de fusão superior a *1900 ºC*. O pó atomizado *NiCrAlC ATM* de acordo com a análise de *ATD* apresenta ponto de fusão *~1380 ºC*.

Portanto, é provável que uma maior energia seja despendida para fusão dos pós misturados do que do pó atomizado, diminuindo assim a energia que chega ao substrato, não justificando as diferenças nos valores de diluição observados na *Figura 25*. Sendo assim, de forma simplificada, pode-se considerar que os cordões obtidos com mistura de pós elementares contam com a parcela extra de energia da reação exotérmica de mistura que não acontece com os cordões obtidos com pó atomizado. Estudos (MUNIR; ANSELMI-TAMBURINI, 1989; GENNARI et al., 2006) demonstraram que reações de síntese em aluminetos de *Níquel* geram temperaturas elevadas. Como no caso em estudo foram geradas reações de síntese de aluminetos de *Níquel*, pode-se atribuir o aumento da diluição a este fator. Podendo este ser o principal fator responsável pelas diferenças observadas nos valores de diluição.

(ii) Quanto à característica das ligas, ou seja, se apresentam maior ou menor fluidez.

Almeida et al. (2010) processaram misturas de pós de *Níquel* e *Alumínio* com intuito de explicar os valores altos de diluição observados nos aluminetos de *Níquel* (*NiAl*), em relação a superligas de *Cobalto* e *Níquel* depositadas por *PTA* em substrato de aço carbono. Estes pesquisadores avaliaram a interação entre o arco e a poça de fusão e verificaram que as ligas que possuem maior faixa de solidificação, somado à maior fluidez, mantêm o revestimento líquido por um longo período na poça de fusão. De acordo com a proposta apresentada, durante as deposições, o arco plasma se move para frente, empurrando o depósito líquido para trás, consequentemente o vórtice da poça de fusão tornará a empurrar o líquido para frente sob o arco plasma, como mostra a *Figura 26*. Desta forma, o fluxo de material depositado fica embaixo do plasma, o que não ocorre para materiais que apresentam solidificação em pequena faixa de temperatura e baixa fluidez. O revestimento solidifica na parte de trás, permitindo que o arco plasma interaja com o substrato o que contribui para maiores valores de diluição como mostra *Figura 26* sendo que nos exemplos *a)* e *b)* a distância tocha peça é a mesma.




a) Materiais que apresentam solidificação em pequena faixa de temperatura e com baixa fluidez.

b) Materiais que apresentam grande intervalo de solidificação e grande fluidez.

*Figura 26. Esquema da deposição por PTA para: a) Materiais que apresentam solidificação em pequena faixa de temperatura e com baixa fluidez. b ) Materiais que apresentam grande intervalo de solidificação e grande fluidez. (adaptação de ALMEIDA et al., 2010)*

Extrapolando o estudo feito por Almeida et al. (2010), se todos os revestimentos *NiCrAlC* gerassem o intermetálico $Ni_3Al$, os cordões que resultaram em maior diluição deveriam ser os que apresentariam a maior quantidade deste alumineto. De acordo com a *Figura 24* e *25* os cordões que resultaram em maior diluição foram os obtidos com mistura de pós elementares, sendo que o cordão *NiCrAlC 13* depositado com *160 A,* além da maior diluição, apresentou maior irregularidade na linha de fusão sugerindo que tenha havido a interação do arco plasma com o substrato. Poder-se-ia, então, prever que esses cordões apresentam maior quantidade de intermetálicos do que os revestimentos obtidos com pó atomizado. Entretanto, esta previsão não pôde ser confirmada após as análises microestruturais, em conjunto com a difração de raios-X dos revestimentos e as medidas de dureza, que revelaram que os revestimentos obtidos com pó atomizado formaram o intermetálico $Ni_3Al$, ao passo que houve pouca formação de intermetálicos nos revestimentos obtidos com mistura de pós elementares, sendo estes constituídos preferencialmente por solução sólida conforme será discutido nos parágrafos que seguem.

Além disso, a liga *NiCrAlC* (composta por $Ni_3Al$) apresentou baixa fluidez quando foi fundida, sendo este um dos principais problemas encontrados para seu processamento, que somado ao fato do intermetálico $Ni_3Al$ apresentar solidificação em pequena faixa de temperatura, conforme o diagrama de fase *Ni-Al* mostrado na *Figura 27* (apesar da solidificação de cordões por *PTA* ocorrer longe do equilíbrio termodinâmico, qualquer modificação espontânea se dará em direção ao equilíbrio), faz com que os cordões *NiCrAlC* obtidos com pó atomizado se enquadrem no caso *(a) da Figura 26*, ou seja, a situação em que há interação do arco com o substrato gerando maiores valores de diluição o que não foi observado.

Portanto, baseado nesta discussão conclui-se que as observações feitas por Almeida et al. (2010) para ligas binárias *NiAl* não podem ser extrapoladas para o caso em estudo. Os revestimentos que apresentaram a maior quantidade de aluminetos foram os que apresentaram a menor diluição, ou seja, os cordões depositados com pó atomizado.

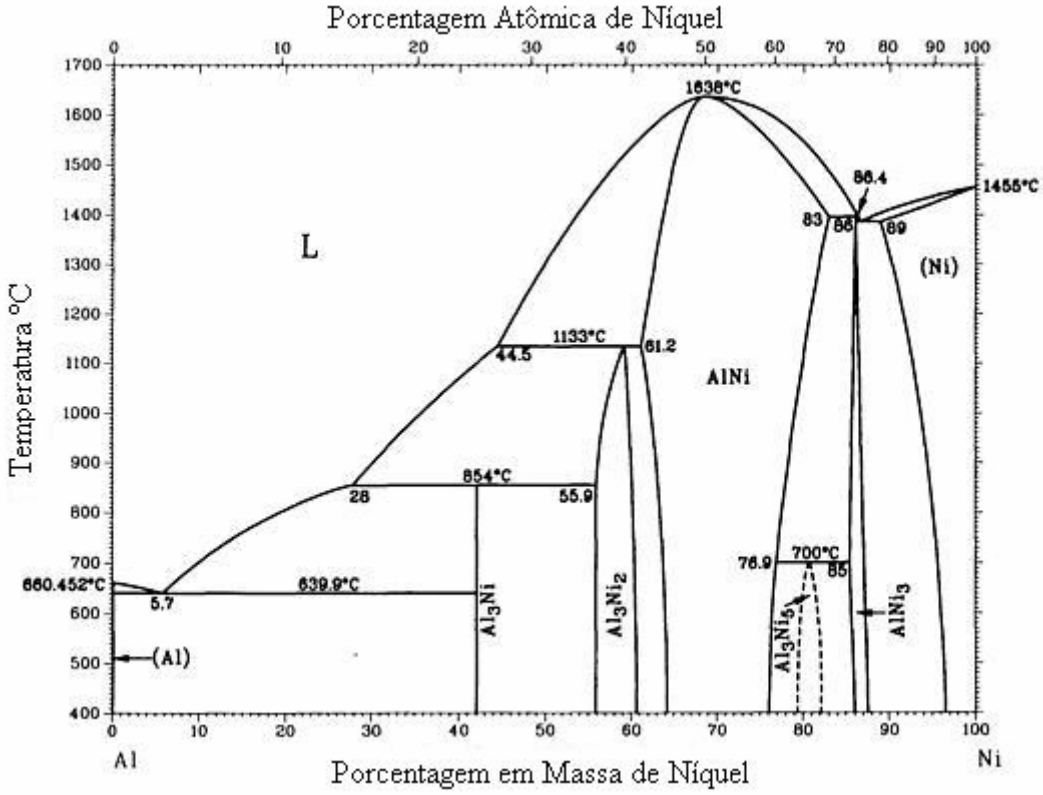



*Figura 27. Diagrama de Fase Níquel – Alumínio (ASM – HANDBOOK, 1992)*

Os picos de difração de *raios-X* para os revestimentos processados com *NiCrAlC* atomizados e com mistura de pós elementares coincidiram com os picos apresentados na *Figura 23* para os pós atomizados *NiCrAlC,* ou seja, indicam a formação do intermetálico $Ni_3Al$ (fase $\gamma'$). Porém, como picos de fase $\gamma$ e $\gamma'$ se sobrepõem não é possível por essa análise saber se os cordões são compostos somente por intermetálicos ou se são mistura da fase intermetálica $Ni_3Al$ e soluções sólidas ($\gamma$). É provável que os revestimentos preliminares obtidos com mistura de pós elementares tenham resultado em maior quantidade de solução sólida do que de intermetálicos por apresentarem maiores valores de diluição e maior perda de proporção do *Alumínio.* Enquanto que os revestimentos obtidos com pó atomizado pela menor diluição e conseqüentemente menor perda de proporção do *Alumínio* resultaram preferencialmente no intermetálico $Ni_3Al$.

A *Figura 28* mostra as microestruturas dos revestimentos *NiCrAlC ATM* depositados com *130 e 160 A*. Em (*a)* e (*b)* nota-se que predomina junto à interface o efeito do gradiente térmico, super-resfriamento. À medida que todo o conjunto aquece, passa a predominar o efeito da segregação do soluto, ou seja, o super-resfriamento constitucional resultando em microestruturas dendríticas (PORTER; STEARLING, 1981).

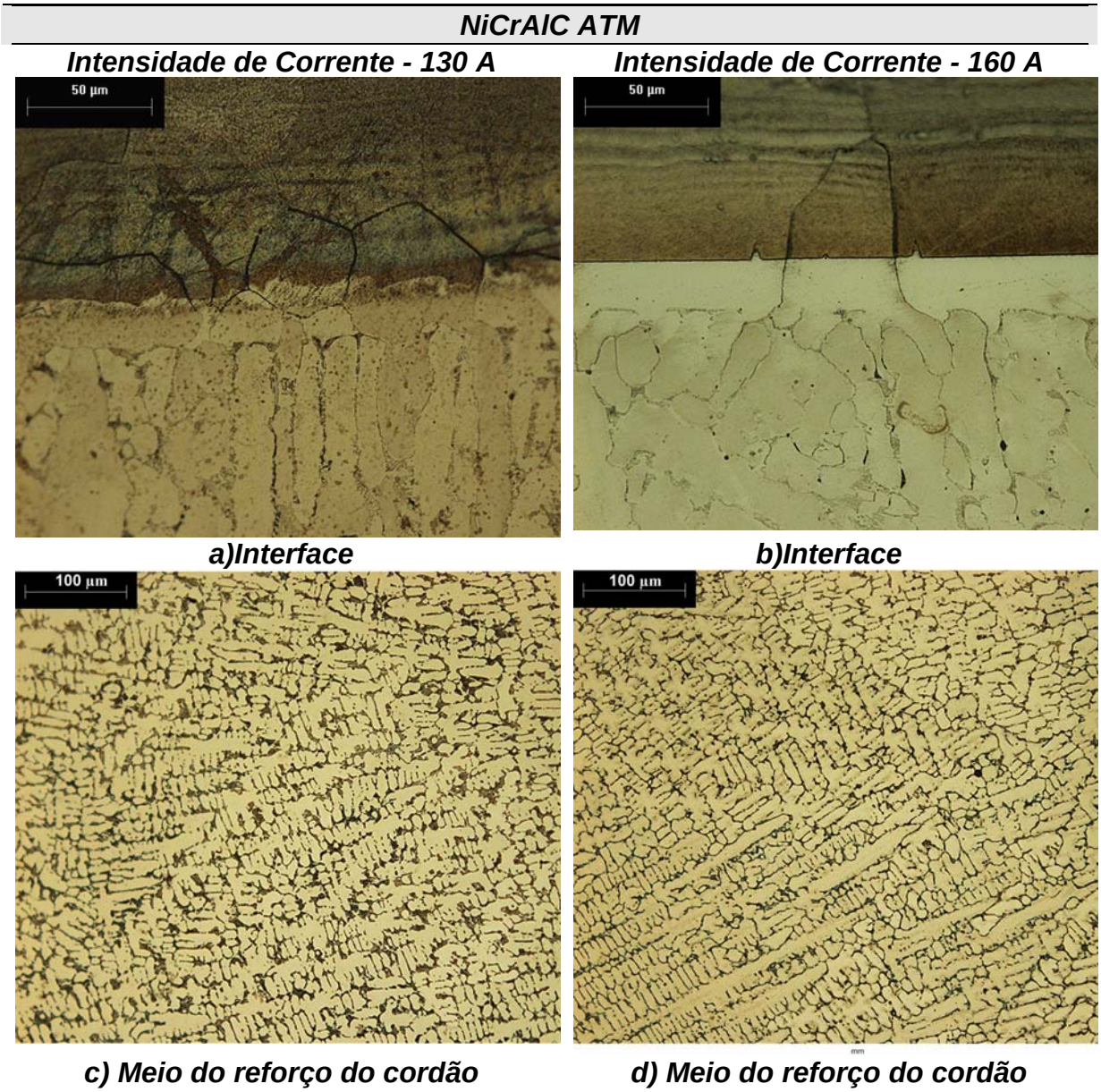



*Figura 28. Microestruturas dos revestimentos NiCrAlC ATM obtidos em microscopia óptica com reagente Marble*

As microestruturas dos revestimentos obtidos com mistura de pós elementares estão apresentadas na *Figura 29*. A microestrutura da amostra *NiCrAlC 1 – 130 A* mostra claramente dendritas, formadas no processo de solidificação. A amostra *NiCrAlC 5* depositada com *160 A* aparentemente tem estrutura equiaxial (o que pode ser efeito da seção escolhida), e nos demais casos, verificam-se microestruturas com grãos colunares.

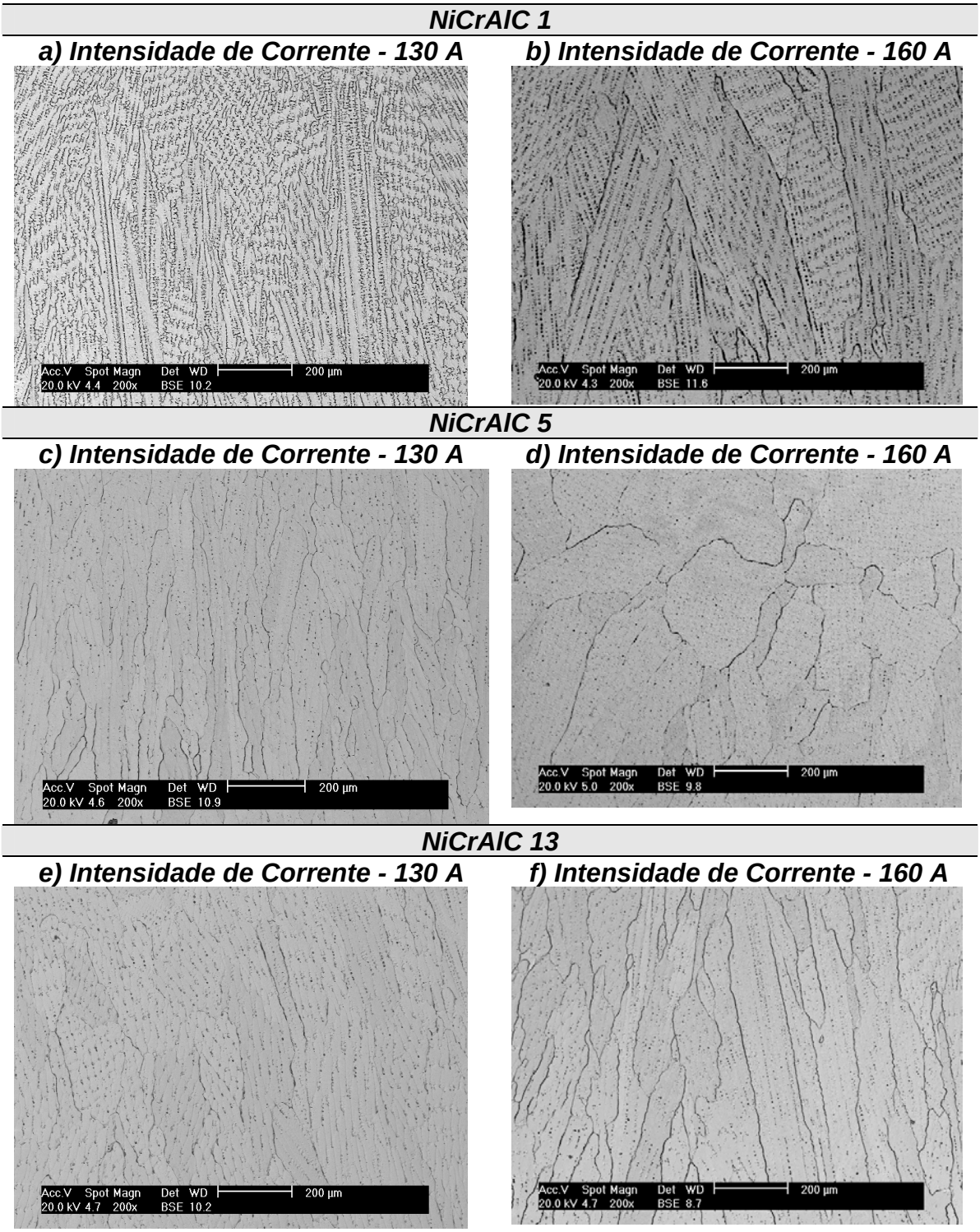
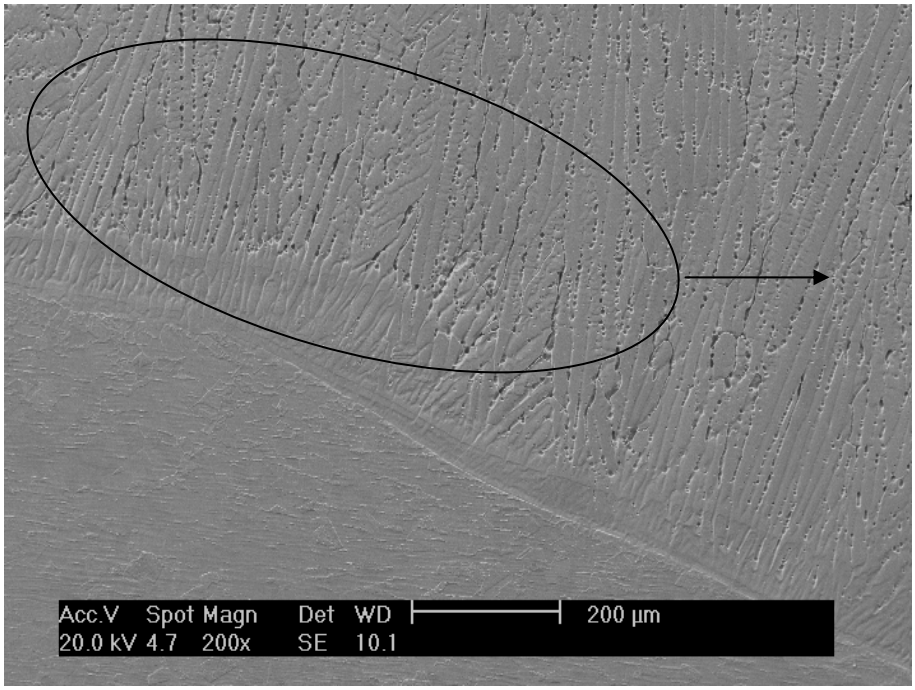



*Figura 29. Microestruturas do meio do reforço dos cordões NiCrAlC obtidas por microscopia eletrônica de varredura com reagente ácido oxálico e ataque eletrolítico*

A *Figura 30* mostra a microestrutura do revestimento *NiCrAlC 13* depositado com *130 A.* Nota-se junto da linha de fusão uma solidificação colunar, que se mantém até que toda solidificação se complete. Os demais cordões preliminares depositados

com mistura de pós apresentaram solidificação inicial semelhante à apresentada na *Figura 30* e o crescimento evoluiu como demonstrado na *Figura 29*.




*NiCrAlC 13 depositada com 160 A*

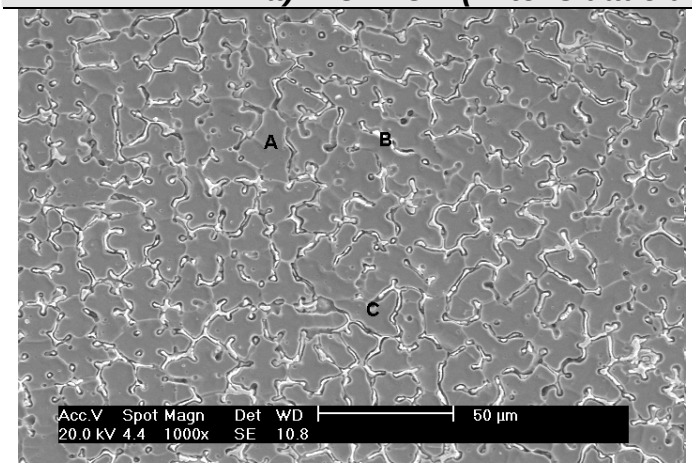
Solidificação Colunar

*Figura 30. Microestrutura* da interface *do revestimento NiCrAlC 13* depositados com *130 A obtida por microscopia eletrônica de varredura com reagente ácido oxálico e ataque eletrolítico*

Em nenhuma micrografia das *Figuras 28, 29 e 30* verificou-se a matriz ordenada como se verificou na *Figura 21* para a liga *NiCrAlC* fundida. Como as taxas de solidificação dos revestimentos e do material fundido foram diferentes, geraram microestruturas distintas. Porém, pôde-se notar a característica da solidificação.

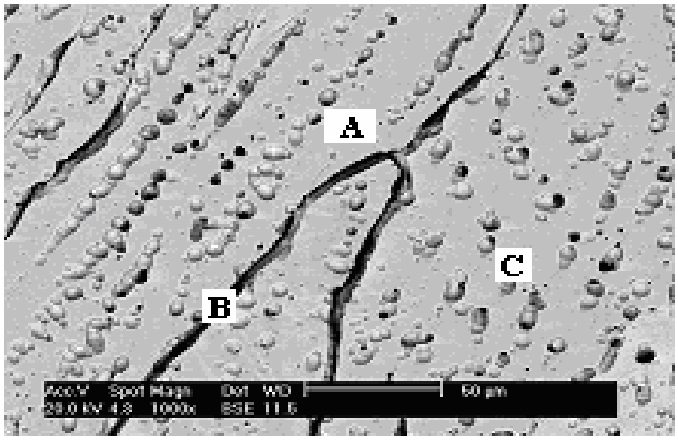
A *Figura 31* apresenta o detalhamento de cada revestimento, com suas respectivas análises por *EDS*, obtidas com o intuito de identificar os elementos presentes em cada uma das regiões destacadas.

***a) NiCrAlC 1 ( Intensidade de Corrente - 130 A)***



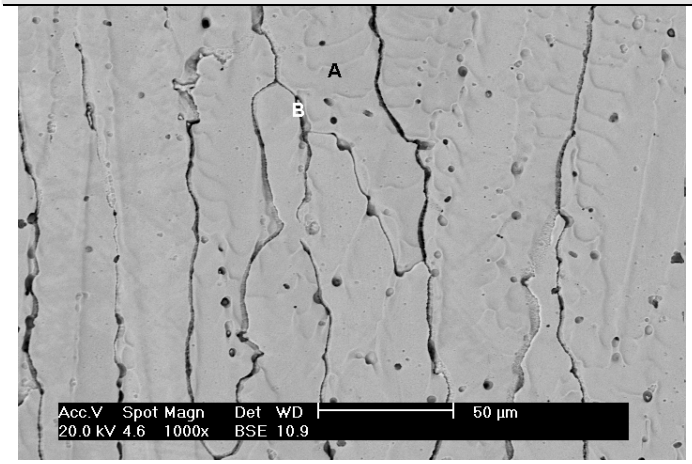

| ***EDS*** | | | |
|---|---|---|---|
| | **A** | **B** | **C** |
| Al | 6,01 | 6,67 | 3,86 |
| Si | 0,65 | 0,41 | 0,34 |
| Mo | 1,25 | 0,83 | 0,84 |
| Cr | 15,06 | 8,36 | 15,82 |
| Mn | 1,11 | 2,09 | 1,42 |
| Fe | 36 | 21,81 | 35,82 |
| Ni | 39,92 | 59,84 | 41,91 |

***b) NiCrAlC 1 (Intensidade de Corrente - 160 A)***




| ***EDS*** | | | |
|---|---|---|---|
| | **A** | **B** | **C** |
| Al | 2,1 | 3,28 | 2,43 |
| Si | 0,52 | 0,98 | 0,16 |
| Mo | 0,63 | 1,06 | 0,34 |
| Cr | 15,26 | 14,12 | 17,01 |
| Mn | 1,31 | 0,76 | 1,63 |
| Fe | 41,81 | 40,61 | 45,15 |
| Ni | 38,37 | 39,2 | 33,29 |

***c) NiCrAlC 5 (Intensidade de Corrente - 130 A)***

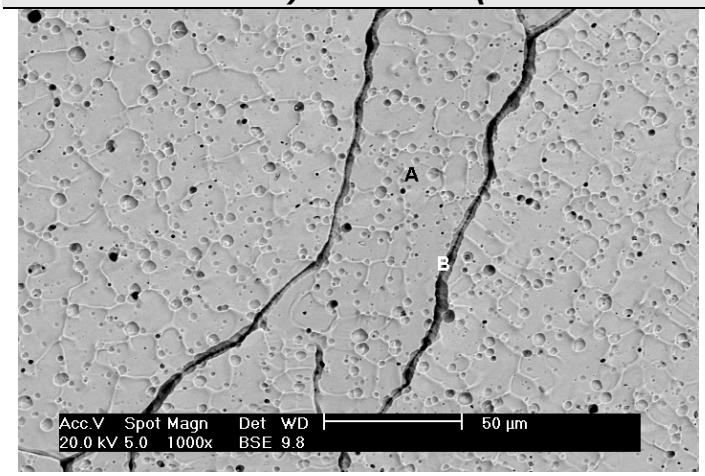



| ***EDS*** | | |
|---|---|---|
| | **A** | **B** |
| Al | 5,3 | 7,63 |
| Si | 0,36 | 2,04 |
| Mo | 0,89 | 0,92 |
| Cr | 10,87 | 10,63 |
| Mn | 0,63 | 1,17 |
| Fe | 27,68 | 22,19 |
| Ni | 54,27 | 55,43 |

***Continua***

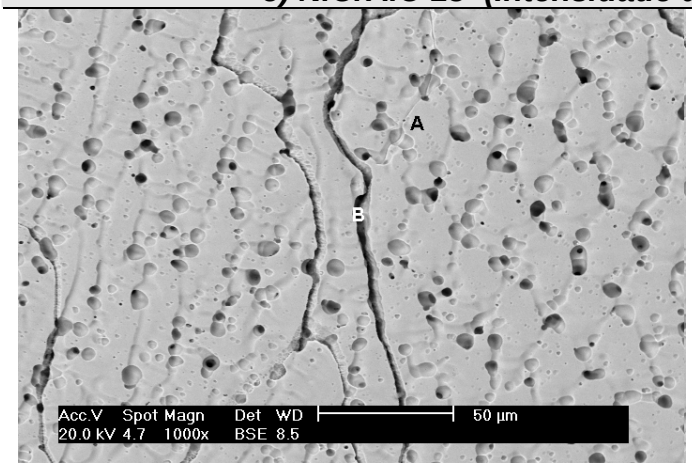
***CONTINUAÇÃO***

***d) NiCrAlC 5 (Intensidade de Corrente - 160 A)***



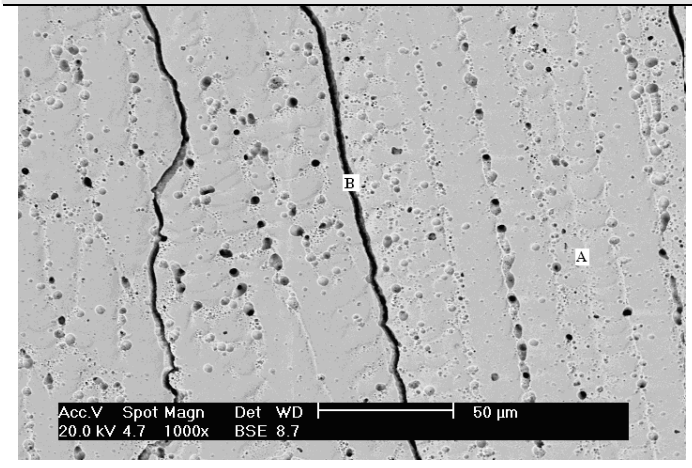

| EDS | | |
|---|---|---|
| | **A** | **B** |
| Al | 6,06 | 3,4 |
| Si | 0,81 | 0,67 |
| Mo | 1,39 | 0,93 |
| Cr | 12,98 | 14,74 |
| Mn | 0,15 | 1,61 |
| Fe | 41,05 | 43,36 |
| Ni | 37,58 | 35,29 |

***e) NiCrAlC 13 (Intensidade de Corrente - 130 A)***




| EDS | | |
|---|---|---|
| | **A** | **B** |
| Al | 2,93 | 1,8 |
| Si | 0,71 | 0,64 |
| Mo | 1,63 | 2,06 |
| Cr | 13,84 | 15,43 |
| Mn | 1,32 | 1,49 |
| Fe | 38,88 | 47,6 |
| Ni | 40,68 | 30,98 |

***f) NiCrAlC 13 (Intensidade de Corrente - 160 A)***




| EDS | | |
|---|---|---|
| | **A** | **B** |
| Al | 8,69 | 1,1 |
| Si | 2,53 | 0,28 |
| Mo | 4,16 | 0,53 |
| Cr | 15,34 | 17,28 |
| Mn | 1,66 | 1,94 |
| Fe | 39,06 | 45,04 |
| Ni | 28,56 | 33,83 |

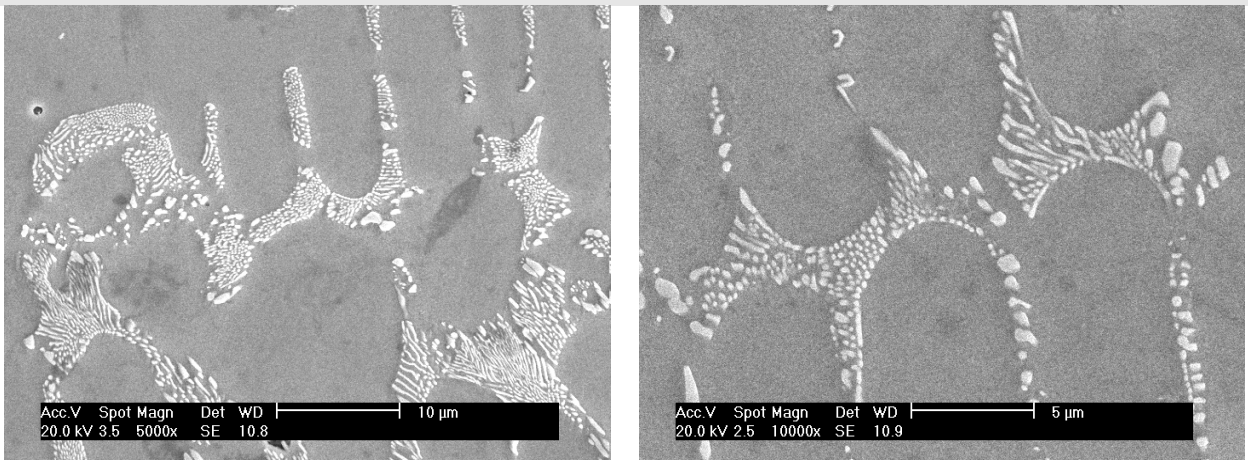
*Figura 31. Microestruturas dos revestimentos NiCrAlC obtidas por microscopia eletrônica de varredura com reagente ácido oxálico e ataque eletrolítico com suas respectivas análises químicas (EDS) nos pontos indicados*

Na *Figura 31*, percebe-se que o reagente ácido oxálico atacou principalmente os contornos de grãos. Entretanto, estes tiveram as análises por *EDS* prejudicadas em função da pequena área disponível para medição, detectando também elementos vizinhos. Portanto, essas análises fornecem somente um indicativo da composição local.

Em nenhuma microestrutura dos revestimentos preliminares obtidos com mistura de pós elementares foi verificada a formação de carbonetos. O *Carbono* utilizado estava na forma de *Carboneto de Cromo,* é provável que não tenha havido uma quantidade suficiente de *Carbono* para ocorrer à precipitação, uma vez que o teor total de *Carbono* incorporado à liga na forma de *Carboneto de Cromo* não ultrapassou *0,9%* em massa.

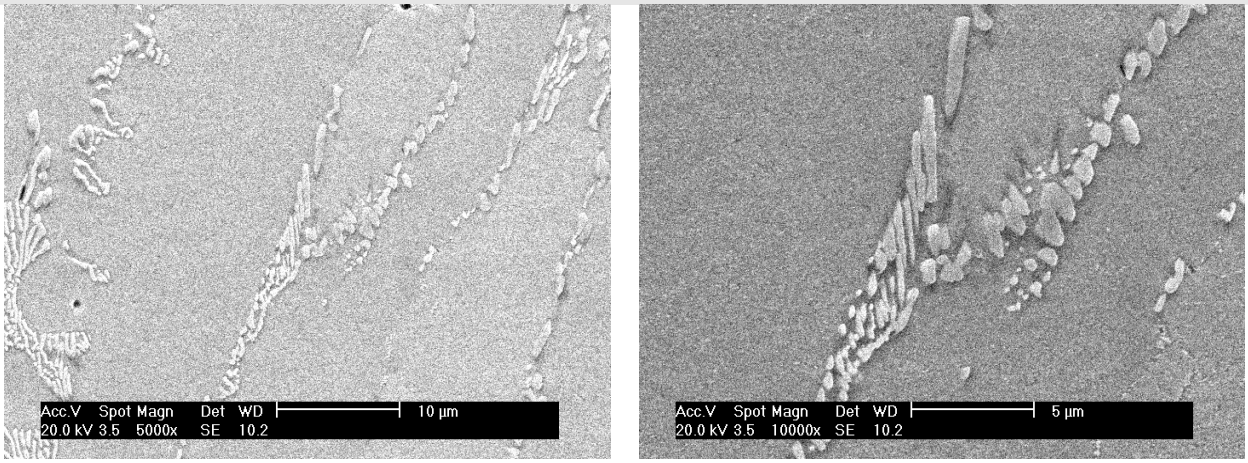
Nos cordões obtidos com pó atomizado, apresentados na *Figura 32,* nota-se a presença de carbonetos eutéticos. A liga depositada com menor intensidade de corrente apresentou carbonetos menores em relação à liga que foi depositada com *160 A*. A razão foi o maior aporte de calor empregado na deposição com *160 A*, gerando uma menor taxa de resfriamento e, portanto, proporcionando mais tempo para que estes crescessem e/ou coalescessem. Apesar da difração de raios-X não detectar os carbonetos visíveis na micrografia, porque eles se apresentam em pequena quantidade, uma análise feita por *EDS* indica que os carbonetos são de *Cromo.*

***NiCrAlC ATM (Intensidade de Corrente 130 A)***




***a)***

***NiCrAlC ATM (Intensidade de Corrente 160 A)***




***b)***

*Figura 32. Detalhamento dos carbonetos gerados na deposição da NiCrAlC com pó atomizado obtidos no MEV com diferentes aumentos*

Os revestimentos obtidos com pó atomizado resultaram em durezas próximas às do material fundido *(338 HV)* que é constituído por $Ni_3Al$ e os revestimentos obtidos com mistura de pós-elementares apresentaram resultados de dureza consideravelmente menores, como mostra a *Figura 33,* para ambas as intensidades de corrente *130* e *160 A*.

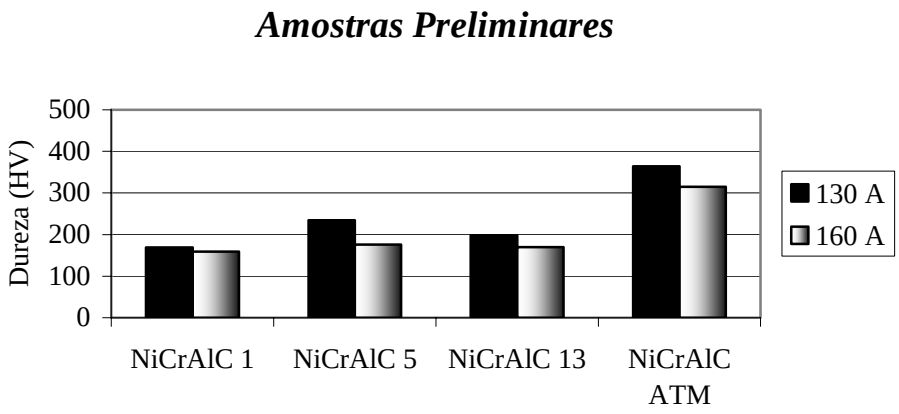



*Figura 33. Dureza com a variação da intensidade de corrente para as amostras preliminares*

Os baixos valores de dureza obtidos para os cordões depositados com mistura de pós elementares, somado aos altos valores de diluição e as perdas de *Alumínio*, indicam que estes cordões possuem fase predominantemente compostas por solução sólida. Ao passo que os maiores valores de dureza em conjunto com os baixos valores de diluição dos cordões depositados com mistura de pó atomizado, sugerem que estes sejam compostos preferencialmente pelo intermetálico $Ni_3Al$.

Pode-se dizer que a perda de proporção do *Alumínio* observada na *Tabela 11* para os cordões processados com mistura de pós elementares não possibilitou a formação dos aluminetos, como ocorreu com os cordões obtidos com pó atomizado. Os valores de diluição foram distintos para os revestimentos com mistura de pós elementares e com o pó atomizado, o que pode ser justificado principalmente pela entalpia de formação. A dureza dos cordões com pó atomizado foi maior do que os cordões preliminares pela formação de maior quantidade de fase intermetálica com dispersão de carbonetos, além da menor diluição.

### 5.1.3 Avaliação dos cordões finais

Com o intuito de suprir o *Alumínio* para possibilitar a formação dos aluminetos e aumentar a quantidade de carbonetos para elevar a resistência de uma possível matriz composta por solução sólida, foram feitos novas deposições com ajustes na

composição química. Em relação aos parâmetros de processamento, a intensidade de corrente foi restrita a *100* e *130 A* com o objetivo de diminuir a diluição.

As análises químicas semi-quantitativas, obtidas por *EDS* em áreas de aproximadamente *8 mm²,* mostraram como resultou a composição dos elementos com as novas misturas de pós elementares como apresenta a *Tabela 14*.

*Tabela 14. Composição química obtida por EDS para as amostras finais feitas com áreas aproximadas de 8 mm².*

| ***Composição Química das Amostras Finais (% massa)*** | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ***A-100*** | ***A-130*** | ***B-100*** | ***B-130*** | ***C-100*** | ***C-130*** | ***D-100*** | ***D-130*** |
| ***Al*** | *15* | *8,61* | *12,14* | *9,94* | *13,05* | *12,01* | *15,67* | *10,89* |
| ***Si*** | *0,4* | *0,48* | *0,42* | *0,62* | *0,42* | *0,61* | *0,6* | *0,44* |
| ***Mo*** | *0,51* | *0,9* | *0,46* | *0,9* | *0,5* | *1,07* | *0,43* | *0,67* |
| ***Cr*** | *10,22* | *14,5* | *13,63* | *13,43* | *11,57* | *13,79* | *11,8* | *13,26* |
| ***Mn*** | *0,87* | *1,01* | *0,57* | *0,99* | *0,95* | *1,14* | *1,33* | *1,08* |
| ***Fe*** | *14,31* | *28,96* | *10,29* | *27,73* | *14,76* | *26,6* | *16,44* | *28,86* |
| ***Ni*** | *58,7* | *45,55* | *62,49* | *46,39* | *58,75* | *44,78* | *53,74* | *44,81* |

Assim, como observado na análise das composições preliminares, nota-se a incorporação dos elementos do substrato nos revestimentos, sendo que para a maior intensidade de corrente este fenômeno é mais evidente como esperado.

Porém, os teores de *Ferro* apresentaram em proporções consideravelmente menores, ao passo que o teor de *Alumínio* com o novo projeto de liga que o adiciona em maiores teores, excedeu o teor da composição nominal de referência (*8,7%* em massa) em todos os casos. O teor de *Níquel* não sofreu grandes oscilações se comparado às composições preliminares e resultou em menor teor do que a composição nominal de referência (*78,3 %* em massa).

A *Tabela 15* mostra a análise semiquantitativa da composição dos revestimentos considerando apenas os elementos presentes na mistura depositada. O intuito é verificar se ocorreram as perdas no processo. Os elementos que se apresentam em quantidades inferiores a *20 %* da composição nominal do novo projeto de liga, apresentado na *Tabela 5*, estão destacados.

*Tabela 15. Porcentagem de Alumínio, Cromo e Níquel presentes nos cordões finais após o processamento, em destaque os revestimentos que apresentaram as maiores perdas de Alumínio.*

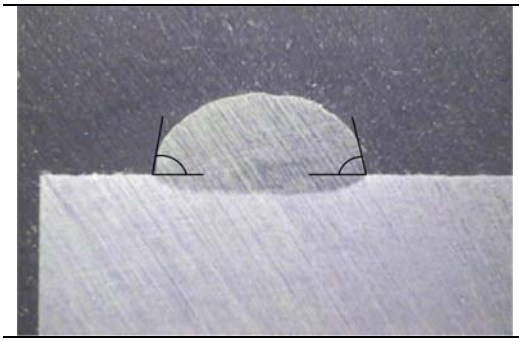
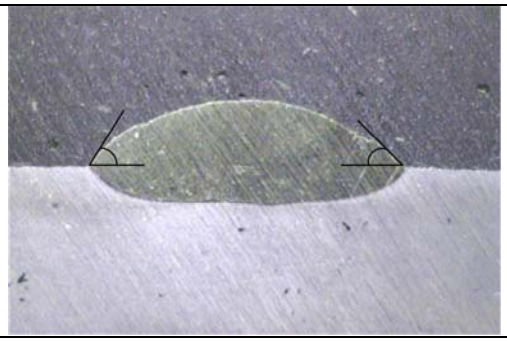
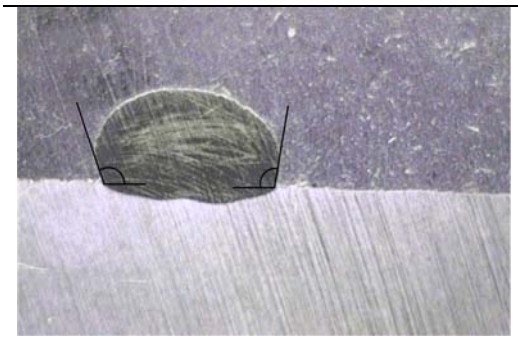
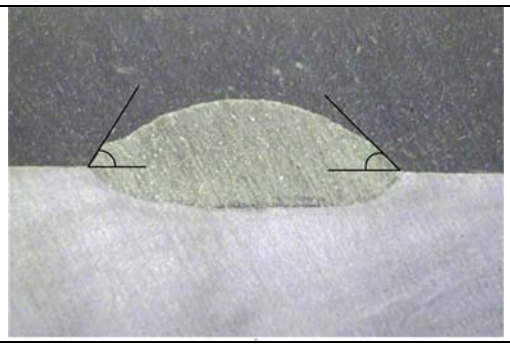
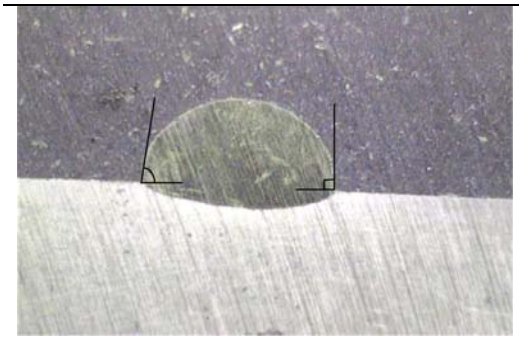
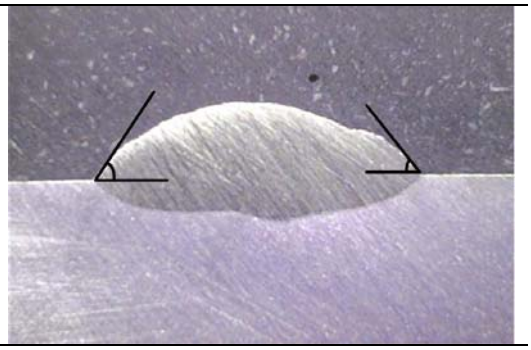
| | ***A-100*** | ***A-130*** | ***B-100*** | ***B-130*** | ***C-100*** | ***C-130*** | ***D-100*** | ***D-130*** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **% Al** | 17,9 | 12,6 | 13,9 | 14,3 | 15,8 | 17,0 | 19,5 | 16,0 |
| **% Cr** | 12,4 | 22,0 | 15,6 | 20,0 | 14,1 | 20,3 | 14,8 | 20,0 |
| **% Ni** | 69,7 | 65,4 | 70,5 | 65,7 | 70,0 | 62,7 | 65,7 | 64,0 |

Observa-se que a quantidade perdida de *Alumínio* no processo foi menor do que na deposição preliminar, não ocorrendo de forma proporcional à quantidade do elemento adicionado. Uma possível explicação pode ser atribuída ao peso deste elemento ser menor do que o dos outros, diminuindo seu escoamento na alimentação. Mesmo considerando as perdas, tanto a porcentagem de *Alumínio* quanto a de *Cromo* se elevaram quando comparadas com a composição nominal do material de referência (*~ 8,7 % Al*; *12,10 % Cr)*. Esta elevação se deve aos seguintes fatores: no caso do *Alumínio* por ter sido adicionado em maiores teores e do *Cromo* por estar presente em quantidades consideráveis no substrato, incorporando-se ao cordão na deposição.

A inspeção visual dos cordões finais depositados com *130 A* não revelou imperfeições. Já os cordões depositados com menor intensidade de corrente (*100 A)* apresentaram trincas superficiais, provavelmente em consequência da tensão gerada na solidificação pela diferença de contração entre o substrato e o cordão (KOU, 2003). Se o substrato fosse pré-aquecido é provável que essas tensões não tivessem sido geradas. A maior diluição nos revestimentos depositados com maior intensidade de corrente pode ter contribuído para que não houvesse trincas, diminuindo as tensões entre o revestimento e o substrato geradas pela contração térmica, ou seja, a adição de *Ferro* contribui para que os coeficientes de expansão térmica sejam mais semelhantes minimizando as tensões residuais. Além disso, uma maior quantidade de *Ferro* tende a promover ductilidade nas ligas contendo aluminetos de *Níquel.* A ductilidade pode ser promovida, por duas razões: (i) a formação de uma segunda fase mais dúctil (GUHA; BAKER, 1989) ou (ii) a modificação do sistema de escorregamento (INOUE; MASUMOTO, 1984).

Os ângulos de molhamento para as amostras depositadas com maior intensidade de corrente foram todos menores do que *90º,* indicando boa molhabilidade do

revestimento no substrato. Os cordões depositados com menor intensidade de corrente com exceção da amostra *NiCrAlC B*, também apresentaram ângulos de molhamento menores do que *90º,* conforme ilustra a *Figura 34.* Como mencionado, este resultado pode interferir na qualidade de um tratamento superficial gerando poros ou vazios entre os cordões.

| ***Cordões Finais*** | |
|---|---|
| ***NiCrAlC A*** | |
| ***Intensidade de Corrente 100 A*** | ***Intensidade de Corrente 130 A*** |
|  |  |
| ***NiCrAlC B*** | |
| ***Intensidade de Corrente 100 A*** | ***Intensidade de Corrente 130 A*** |
|  |  |
| ***NiCrAlC C*** | |
| ***Intensidade de Corrente 100 A*** | ***Intensidade de Corrente 130 A*** |
|  |  |

**Continua**

**Continuação**

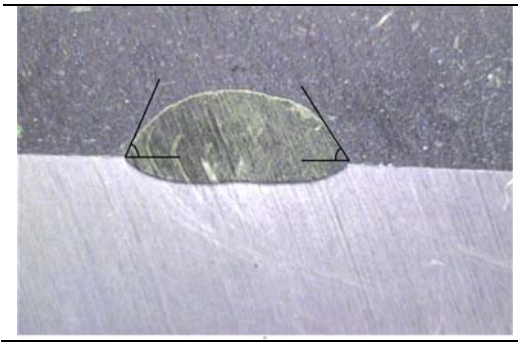
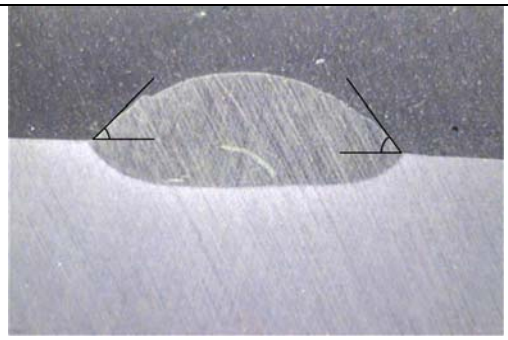
| ***NiCrAlC D*** | |
|---|---|
| ***Intensidade de Corrente 100 A*** | ***Intensidade de Corrente 130 A*** |
|  |  |

*Figura 34. Secção transversal das amostras finais mostrando a geometria dos depósitos*

Quando uma maior energia é embutida no processo, ou seja, com intensidade de corrente de *130 A,* observa-se que a poça de fusão se torna mais larga e diminuem os ângulos de molhamento. Esse resultado influi diretamente no valor da largura e reforço dos revestimentos, menores ângulos de molhamento geram cordões mais largos com menores reforços como apresentados na *Tabela 16*.

*Tabela 16. Influência da intensidade de corrente na largura e reforço dos cordões finais.*

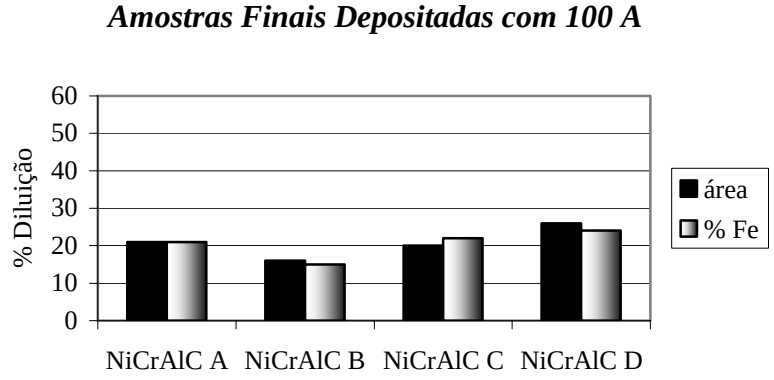
| ***Amostras Finais*** | ***100 A Largura (mm)*** | ***130 A Largura (mm)*** | ***100 A Reforço (mm)*** | ***130 A Reforço (mm)*** |
|---|---|---|---|---|
| *NiCrAlC A* | *5,86* | *8,94* | *2,25* | *1,87* |
| *NiCrAlC B* | *4,95* | *8,71* | *2,58* | *2,04* |
| *NiCrAlC C* | *5,38* | *8,98* | *2,39* | *2,04* |
| *NiCrAlC D* | *6,23* | *8,79* | *2,10* | *1,98* |

Os reforços, embora em alguns casos tenham apresentado valores próximos com a variação da intensidade de corrente, foram sistematicamente menores para os cordões processados com *130 A*.

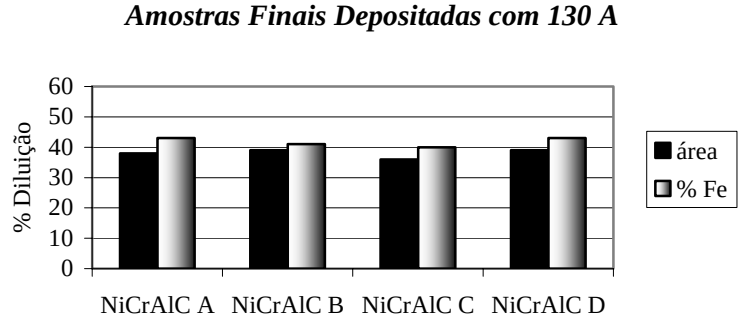
Os reforços e larguras dos cordões finais depositados com *100 A* são semelhantes aos observados para os cordões preliminares obtidos com pó atomizado depositado com *130 A*, indicando que houve maior energia chegando ao substrato para o primeiro caso, mesmo com menor energia embutida no processo pela variação na intensidade de corrente. Esta energia extra pode ser atribuída à entalpia de

formação dos cordões finais. Além disto, a largura dos cordões preliminares obtidos com mistura de pós elementares foram menores do que as observadas para os revestimentos finais, comparando-se a mesma intensidade de corrente (*130 A*). Esta característica esta relacionada com a maior formação de intermetálicos no último caso, que gera mais energia.

Os maiores valores de diluição também estão atribuídos à maior intensidade de corrente. A *Figura 35* apresenta a variação na porcentagem de diluição calculada pelo método das áreas e da % de *Ferro* em função da intensidade de corrente para as amostras finais.




a)




b)

*Figura 35. Gráficos de diluição obtidos pelos métodos das áreas e da % de Ferro com a variação da intensidade de corrente para as amostras finais; a) amostras finais depositadas com 100 A; b) amostras finais depositadas com 130 A*

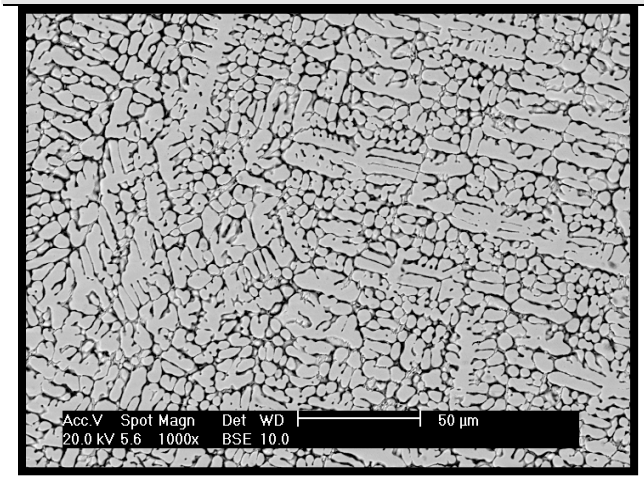
De um modo geral, para todas as amostras finais depositadas com *100 A* os valores de diluição calculados por ambos os métodos podem ser considerados iguais. Para maiores intensidades de correntes, o método da % *Fe* fornece valores muito próximos aos calculados pelo método das áreas porque não houve grande irregularidade na linha de fusão, como mostra a *Figura 34*.

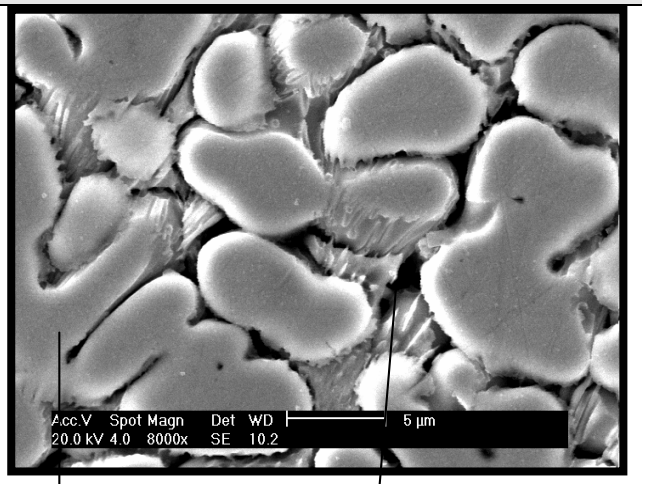
Em comparação com os valores de diluição obtidos para os revestimentos preliminares (*Figura 25)*, percebe-se que para os cordões obtidos com mistura de pós elementares depositados com intensidade de corrente iguais, ou seja, *130 A*, os resultados de diluição foram semelhantes e consideravelmente maiores do que os obtidos para os cordões processados com pó atomizado, sugerindo mais uma vez que o fator que governa a diluição no caso em estudo é a entalpia de mistura.

A redução na intensidade de corrente para *100 A* resultou em uma menor diluição como era esperado, porém os cordões apresentaram trincas que comprometeriam a resistência dos revestimentos se estes fossem empregados em componentes. Entretanto, para o propósito deste trabalho estas trincas não irão interferir nas análises.

A *Figura 36* ilustra que as estruturas dos cordões finais foram todas dendríticas, mostrando que o super-resfriamento constitucional se sobrepôs ao super-resfriamento. A *Figura 36* também apresenta o detalhamento de cada revestimento, com suas respectivas análises por *EDS*, obtidas com o intuito de identificar os elementos presentes em cada uma das regiões destacadas.

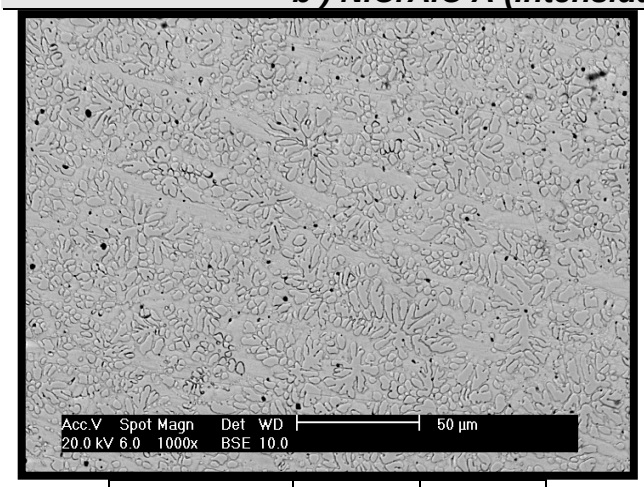
***a) NiCrAlC A (Intensidade de Corrente – 100 A)***

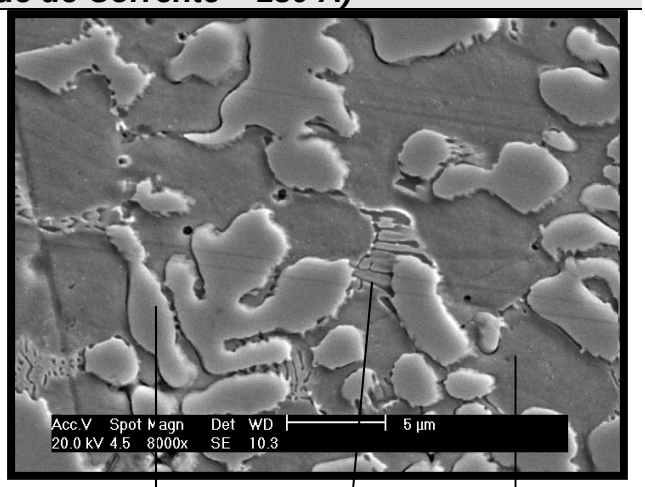



| % massa | A | B |
|---|---|---|
| Al | 17,83 | 1,12 |
| Si | 0,46 | 0,09 |
| Mo | 0,35 | 0,29 |
| Cr | 7,42 | 24,02 |
| Mn | 0,80 | 1,35 |
| Fe | 13,67 | 20,94 |
| Ni | 59,47 | 52,19 |

***b ) NiCrAlC A (Intensidade de Corrente – 130 A)***



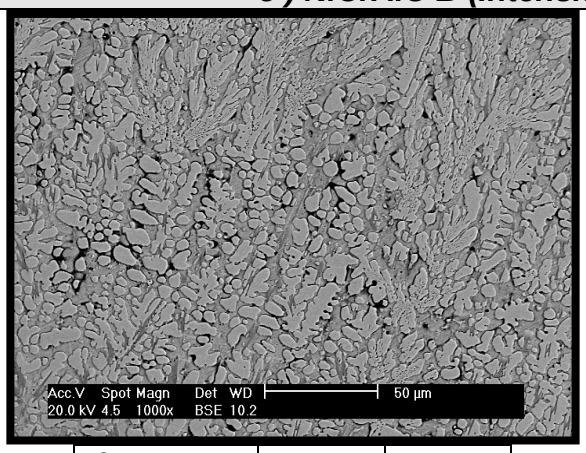



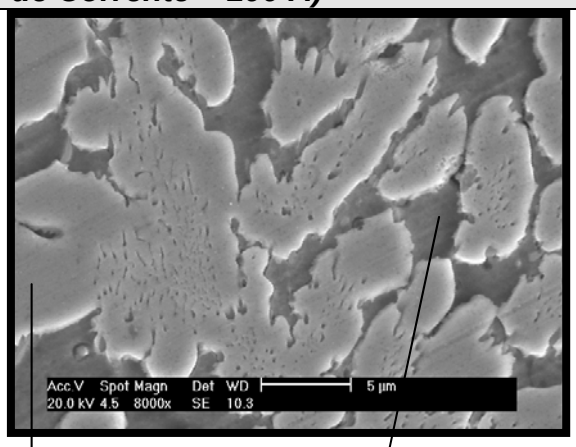

| % massa | A | B |
|---|---|---|
| Al | 14,79 | 6 |
| Si | 0,42 | 0,54 |
| Mo | 0,41 | 0,66 |
| Cr | 8,16 | 16,66 |
| Mn | 0,88 | 0,79 |
| Fe | 21,34 | 34,11 |
| Ni | 54,01 | 41,23 |

**Continua**

**Continuação**

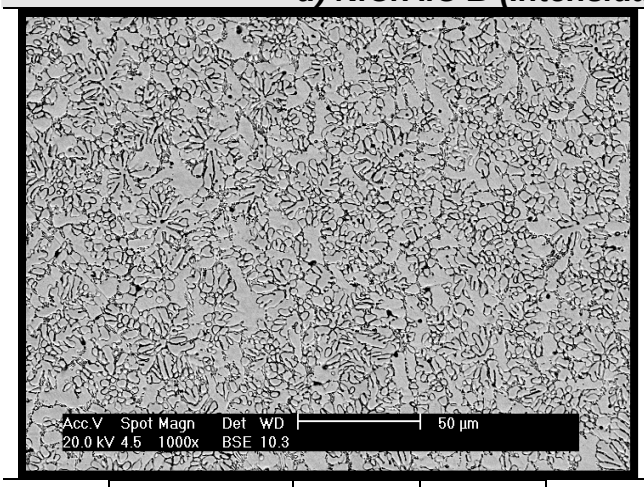
***c ) NiCrAlC B (Intensidade de Corrente – 100 A)***

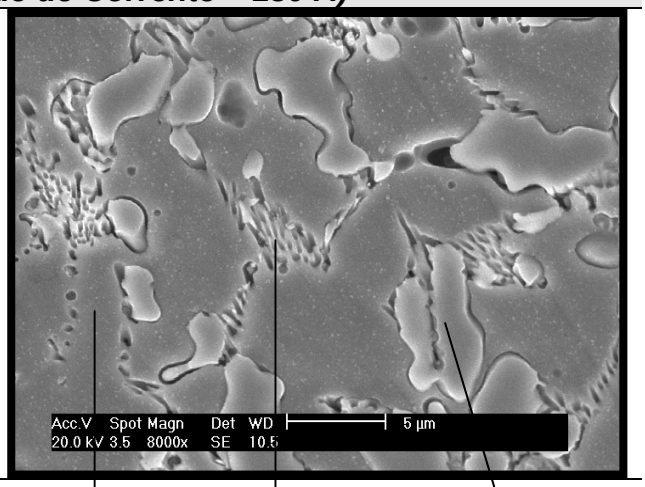



| % massa | A | B |
|---|---|---|
| Al | 15,48 | 6,76 |
| Si | 0,37 | 0,27 |
| Mo | 0,26 | 0,51 |
| Cr | 7,62 | 16,46 |
| Mn | 0,55 | 0,51 |
| Fe | 8,17 | 12,90 |
| Ni | 67,55 | 62,63 |

***d) NiCrAlC B (Intensidade de Corrente – 130 A)***



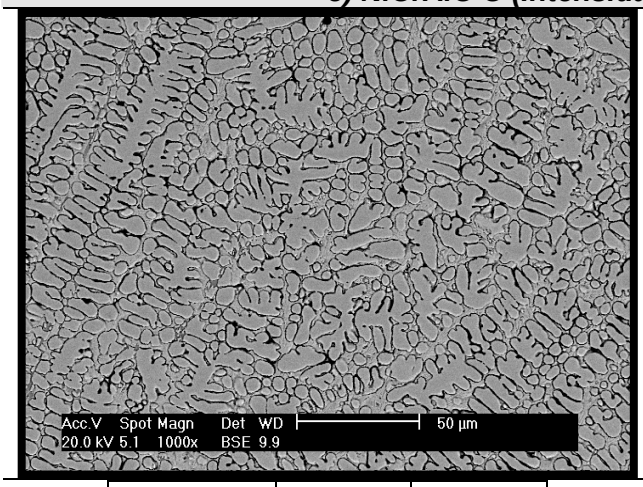



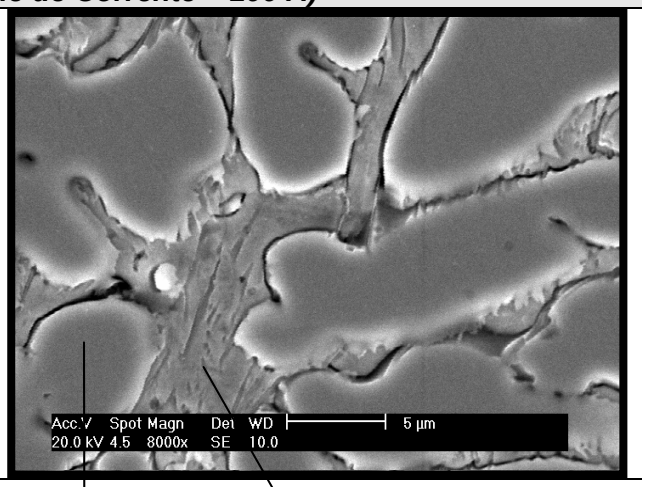

| % massa | A | B |
|---|---|---|
| Al | 13,48 | 6,31 |
| Si | 0,42 | 0,42 |
| Mo | 0,42 | 0,48 |
| Cr | 8,18 | 15,84 |
| Mn | 1,08 | 0,79 |
| Fe | 21,04 | 33,14 |
| Ni | 55,38 | 43,02 |

**Continua**

**Continuação**

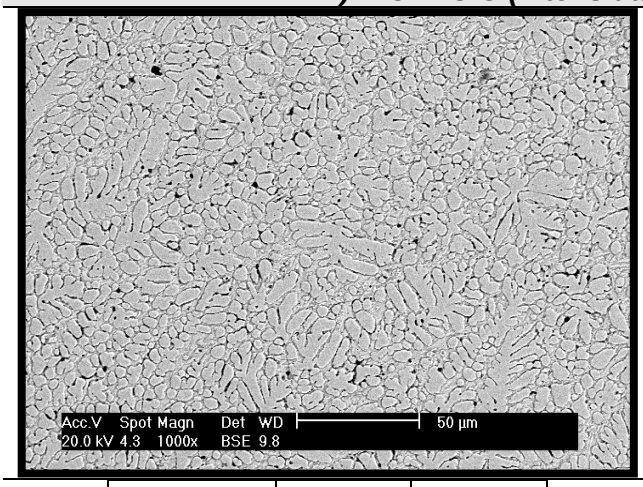
***e) NiCrAlC C (Intensidade de Corrente – 100 A)***

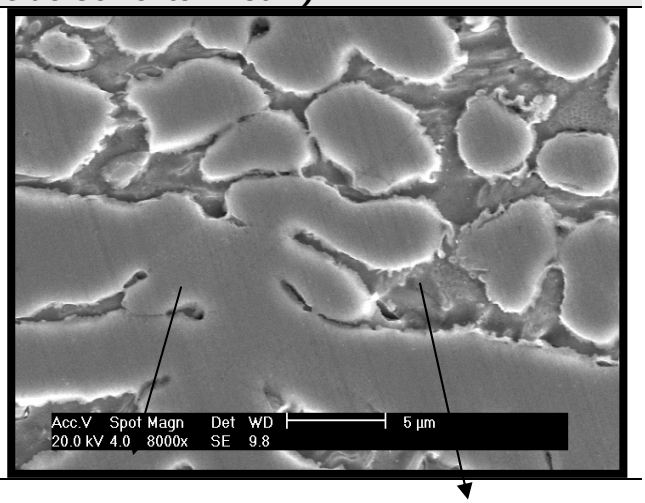



| % massa | A | B |
|---|---|---|
| Al | 16,93 | 4,53 |
| Si | 0,47 | 0,58 |
| Mo | 0,26 | 0,63 |
| Cr | 6,46 | 23,80 |
| Mn | 0,54 | 0,47 |
| Fe | 10,33 | 21,58 |
| Ni | 65,01 | 48,42 |

***f) NiCrAlC C (Intensidade de Corrente – 130 A)***



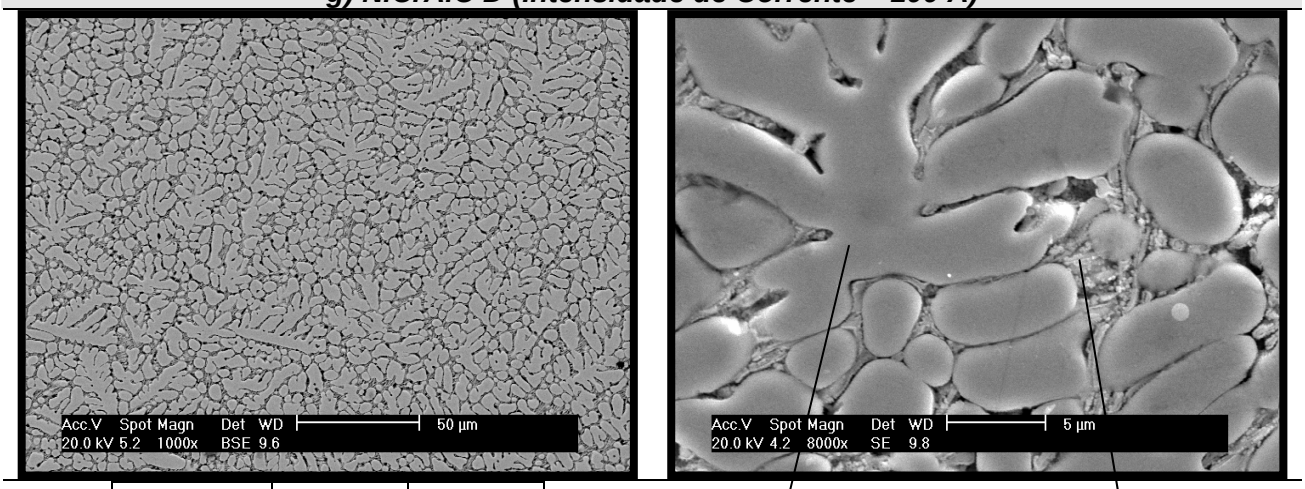




| % massa | A | B |
|---|---|---|
| Al | 15,43 | 7,42 |
| Si | 0,63 | 0,77 |
| Mo | 0,82 | 0,98 |
| Cr | 8,21 | 18,45 |
| Mn | 1,14 | 0,82 |
| Fe | 20,73 | 34,83 |
| Ni | 53,03 | 36,75 |

**Continua**

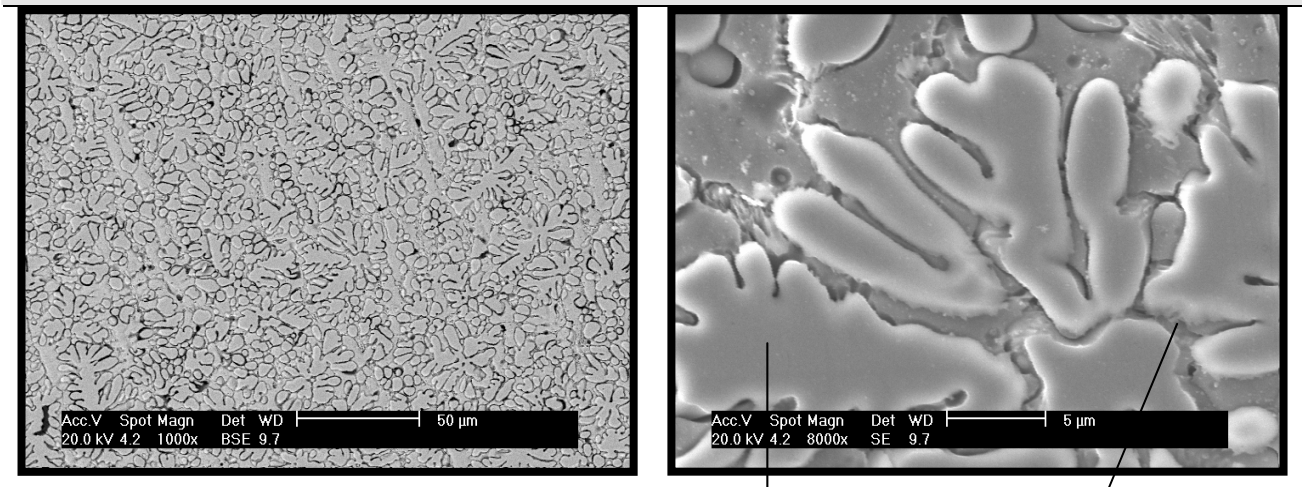
**Continuação**

***g) NiCrAlC D (Intensidade de Corrente – 100 A)***




| %massa | A | B |
|---|---|---|
| Al | 18,28 | 9,84 |
| Si | 0,52 | 0,48 |
| Mo | 0,44 | 0,63 |
| Cr | 8,22 | 18,88 |
| Mn | 0,94 | 1,19 |
| Fe | 16,37 | 18,37 |
| Ni | 55,22 | 50,61 |

***h) NiCrAlC D (Intensidade de Corrente – 130 A)***

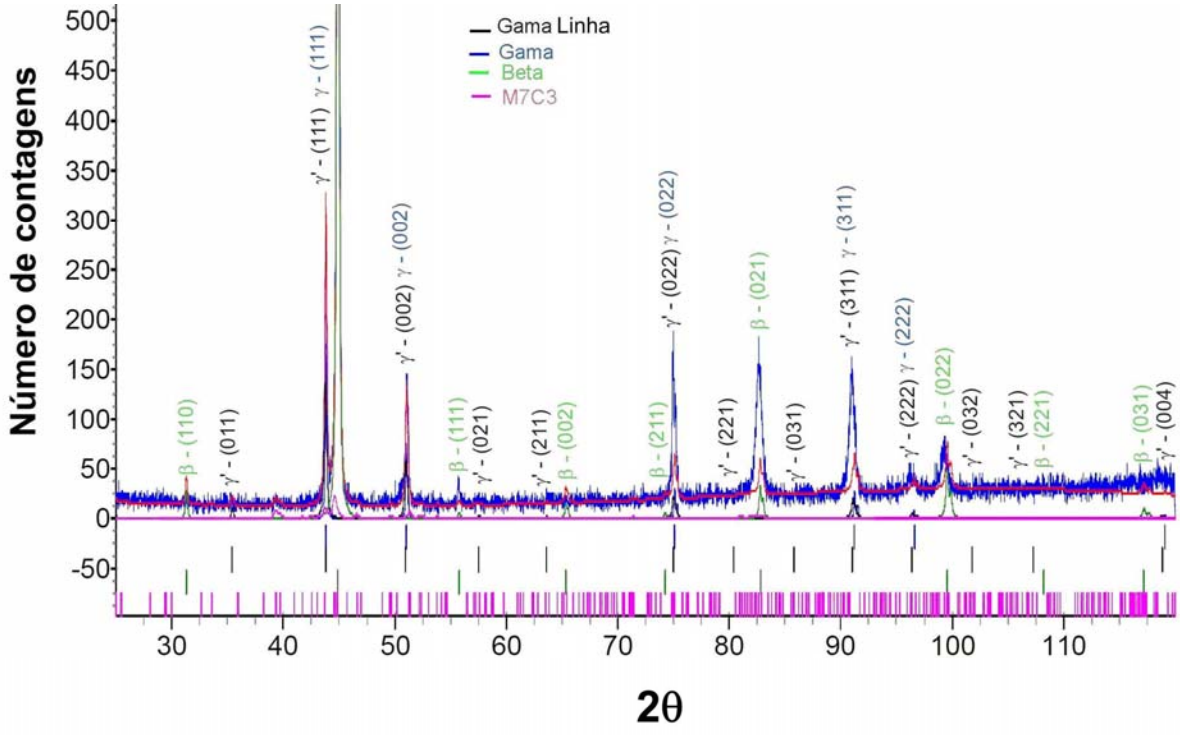



| % massa | A | B |
|---|---|---|
| Al | 15,61 | 5,71 |
| Si | 0,40 | 0,54 |
| Mo | 0,57 | 0,86 |
| Cr | 8,29 | 18,70 |
| Mn | 0,96 | 0,89 |
| Fe | 21,90 | 36,73 |
| Ni | 52,27 | 36,58 |

*Figura 36. Microestruturas dos revestimentos NiCrAlC obtidas por microscopia eletrônica de varredura com reagente ácido oxálico e ataque eletrolítico, e suas respectivas análises químicas (EDS) nos pontos indicados*

Observa-se nas microestruturas da *Figura 36* que as ligas são multifásicas. A região dendritica representada pela letra "*A*" é a primeira a solidificar, portanto está relacionada com o composto de maior ponto de fusão que no caso é o intermetálico *NiAl* (*fase* $\beta$), detectado nas análises de difração de raios-X apresentadas na *Figura 37*. A região dendrítica em todas as micrografias apresentou maiores teores de *Alumínio* reforçando que se trata da fase intermetálica *NiAl* ($\beta$).

***a) NiCrAlC B depositados com 100 A***




**Continua**

**Continuação**

***b) NiCrAlC B depositados com 130 A***

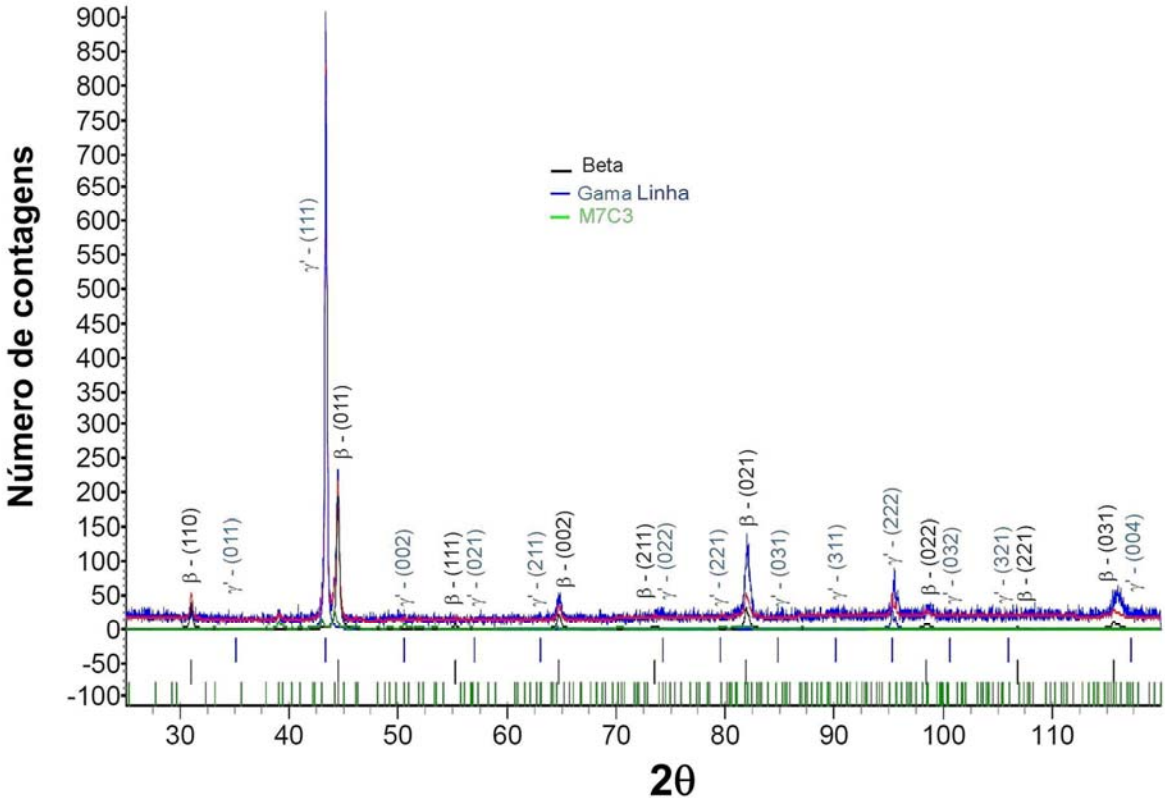



*Figura 37. Difratogramas para os revestimentos NiCrAlC B depositados com 100 A (a) e 130 A (b)*

Nos difratogramas da *Figura 37* também foram identificadas a formação da fase intermetálica $Ni_3Al$ *(γ'),* de uma fase de solução sólida *(*γ) e carbonetos do tipo $M_7C_3$. Os carbonetos podem ser vistos nas micrografias apresentadas na *Figura 36 (b) e (d)* identificados pela letra *C*. Quanto às fases *γ'* e *γ* pode-se dizer que estas correspondem às regiões representadas pela letra *"B" na Figura 36*, que além de possuírem menor quantidade de *Alumínio* e maiores quantidades de *Ferro* e *Cromo* do que a região dendrítica, são as fases que solidificam depois, ou seja, com os compostos de menores pontos de fusão. O intermetálico $Ni_3Al$ e a fase *γ* possuem menores pontos de fusão do que o *NiAl*, confirmando a discussão exposta. O *Ferro* e o *Cromo* podem substituir tanto o *Níquel* como o *Alumínio*, portanto a presença destes elementos não inviabilizou a formação de fases intermetálicas nos revestimentos.

As análises por difração de raios-X (*Rietveld)* apresentaram uma forte textura com orientação preferencial para o plano (*111*) da $\gamma$' para *NICRALC B* depositada com *130 A* e para o plano (*110*) para *NiCrAlC B* depositado com *100 A*. Para confirmar os resultados foi aplicado o modelo *March's model* com parâmetro $\alpha$ de *0.15* para *100 A* e *0.36* para *130 A*. Em função do uso de algoritmos para corrigir os efeitos de textura, não foi possível quantificar as fases. Porém, na *Figura 36* pode-se verificar que para as amostras *NiCrAlC B,* depositadas com *100 A,* a fase *β* aparece em maior quantidade sendo que para os cordões *NiCrAlC B,* depositados com *130 A,* a fase majoritária é a $\gamma$'. Pode-se de forma qualitativa inferir, que a quantidade de fases $\gamma$' e *β* são significativamente diferentes nos dois revestimentos.

Uma possível explicação para esta diferença pode ser atribuída aos níveis de diluição resultantes da variação na intensidade de corrente. Para as amostras depositadas com menor intensidade de corrente, uma menor quantidade de elementos provindos do substrato foi incorporada ao revestimento, favorecendo a formação do intermetálico *NiAl,* pois menos elementos de liga estavam em solução para substituir o *Níquel* ou o *Alumínio* na rede.

As medidas de dureza confirmam a formação dos intermetálicos, conforme mostra a *Figura 38.* Pode-se notar que a dureza dos cordões finais foi semelhante e até maior do que a do material fundido (*338 ± 23 HV*) que é composto por $Ni_3Al$. As amostras *NiCrAlC C* e *NiCrAlC D* em que na mistura de pós elementares foi adicionada maiores porcentagens de *Alumínio* (*20 %* em massa) do que para as demais ligas (*15 %* em massa), mostraram valores de dureza também um pouco maiores, sugerindo que tenha havido maior quantidade de intermetálicos formada nestes revestimentos.

Os maiores valores foram medidos nas amostras *NiCrAlC D* que, além de conter maior quantidade de *Alumínio,* também foi a mistura que teve o maior teor de carbonetos de cromo (*8 %* em massa).

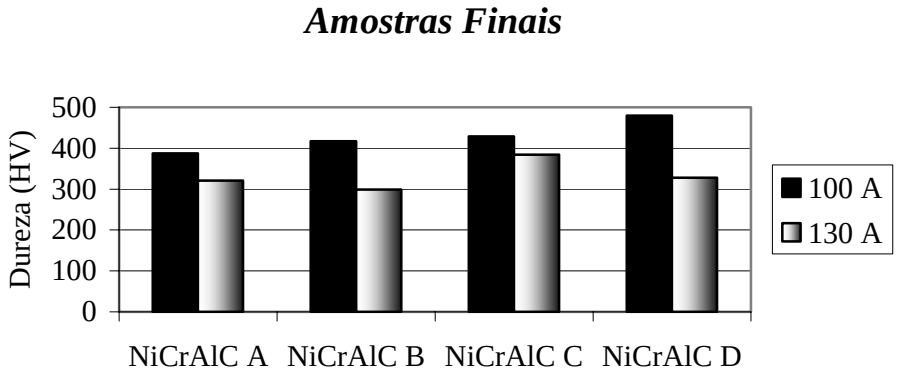



*Figura 38. Dureza com a variação da intensidade de corrente para as amostras finais*

Pode-se dizer que com o projeto das novas composições, o teor final de *Alumínio* foi corrigido, gerando cordões compostos por aluminetos, com a formação de $Ni_3Al$ ($\gamma'$) e de *NiAl* ($\beta$) que são resistentes a oxidação em temperaturas elevadas, *1150* e *1400ºC,* respectivamente (DEEVI et al., 1991). Além disso, houve a formação de carbonetos que contribuiram para o aumento na dureza. A variação na intensidade de corrente possibilitou a diminuição da diluição, porém produziu cordões com trincas que não irão interferir neste estudo.

A literatura aponta que ligas multifásicas compostas por *NiAl* e $Ni_3Al$ possuem melhor resistência a oxidação do que as ligas monofásicas compostas por um destes intermetálicos (OQUAB et al., 2007; MOUSSA;EL-SHALL, 2007). Desta forma, com a presença dos dois aluminetos nos revestimentos finais, espera-se melhor resistência a oxidação do que a liga *NiCrAlC* fundida composta somente pelo intermetálico $Ni_3Al$. A ausência de um diagrama de fases multicomponente não permite fazer previsões a priori sobre a estabilidade dos revestimentos.

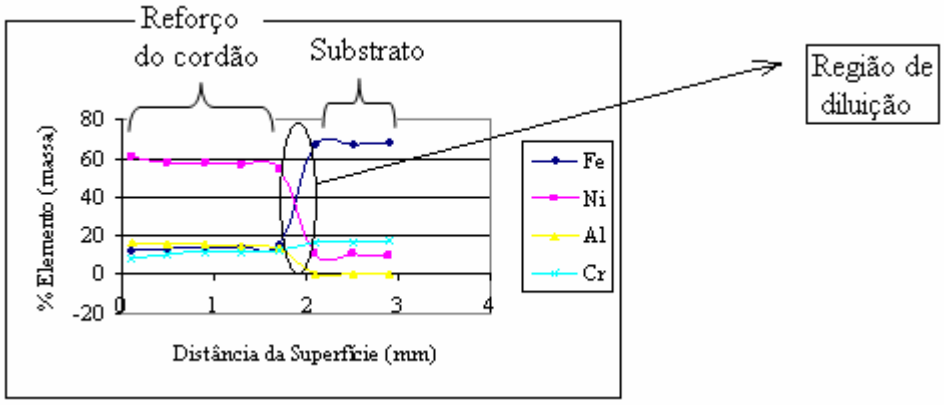
## 5.2 Resultados e discussões da Meta 2 - Estudo da oxidação dos revestimentos

Os principais fatores que governam a oxidação de ligas metálicas e intermetálicas são: composição química, temperatura e tempo em que os materiais são submetidos. Baseando-se nesta afirmação, os itens seguintes tem o intuito de

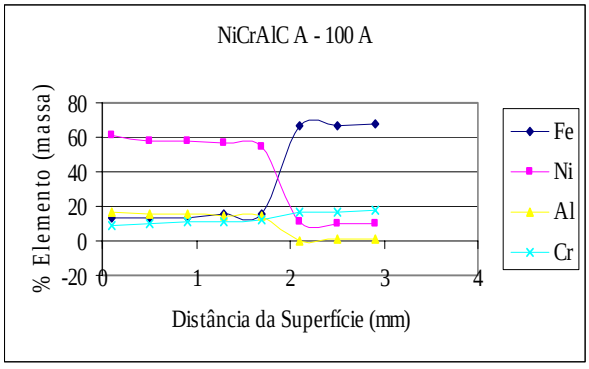
estudar o impacto destes fatores nos cordões *NiCrAlC* depositados com as intensidades de corrente *100* e *130 A*.

### 5.2.1 Avaliação do perfil diluído

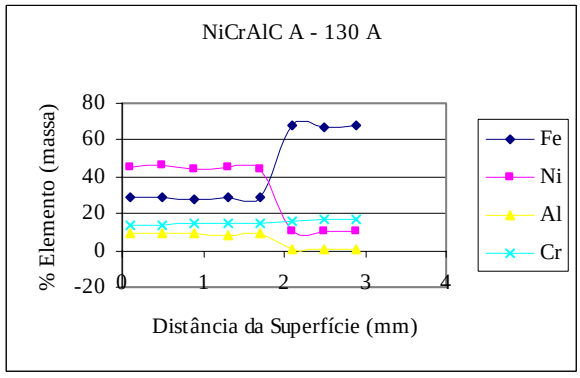
O processamento dos revestimentos de *NiCrAlC* com diferentes intensidades de corrente resultou em diferenças significativas de diluição, apesar de não ter influenciado nas fases desenvolvidas. Um estudo da composição química no perfil dos cordões feito por *EDS* na seção longitudinal e mostra o efeito desta diluição, *Figura 39*. Somente foram considerados os elementos presentes com maiores teores nos cordões *NiCrAlC* que coincidem com os elementos que têm maior afinidades com o *Oxigênio* que são: *Alumínio, Cromo, Níquel* e *Ferro*.




a)




b)




c)

**Continua**

**Continuação**

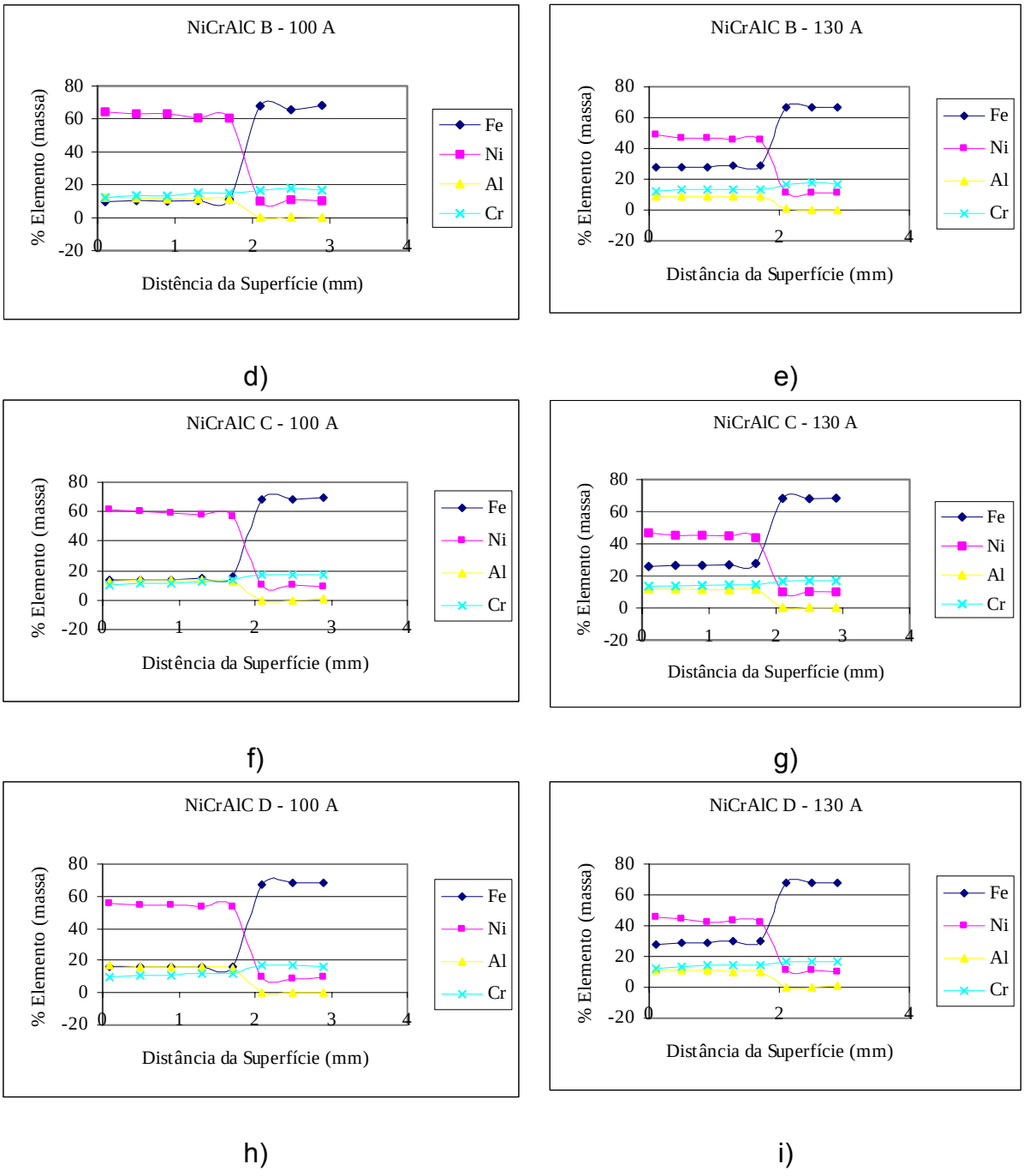


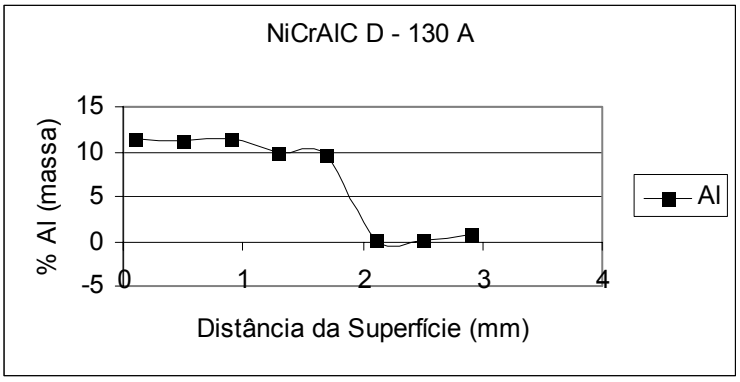

*Figura 39. Variação da composição química (por EDS) ao longo da seção longitudinal do revestimento final e início do substrato*

Na *Figura 39,* observa-se que a composição ao longo dos cordões apresenta pequena oscilação. Na transição revestimento-substrato há uma variação de composição de forma “abrupta” mostrando as diferenças entre a composição do

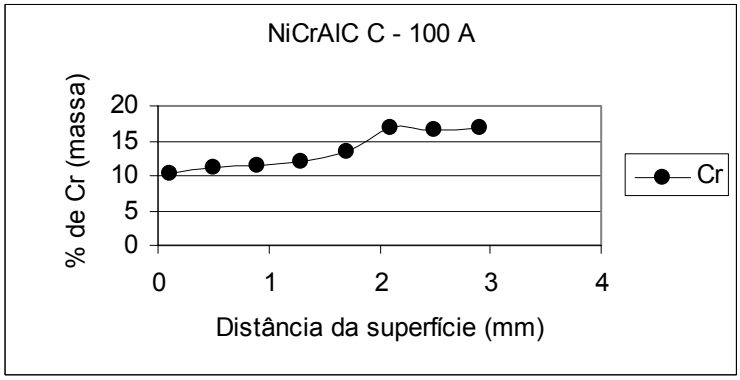
substrato e do revestimento, o teor de *Níquel* cai e o de *Ferro* aumenta consideravelmente.

Nota-se a incorporação do *Ferro* no revestimento de forma homogênea, indicando que tenha ocorrido dissolução dos elementos. O *Ferro* é o elemento que efetivamente apresenta diferenças em teores entre os revestimentos, portanto o que poderá afetar de forma mais significativa a oxidação. Apesar do *Alumínio* ser o elemento presente nos cordões com maior afinidade com o *Oxigênio*, este se encontra em posições mais estáveis na rede cristalina por comporem os intermetálicos o que pode dificultar sua difusão proporcionando a oxidação de outros elementos.

A *Figura 40* mostra o perfil químico do *Alumínio* e do *Cromo* para as amostras que apresentaram as maiores variações ao longo do perfil.




*a)*




*b)*

*Figura 40. a) Perfil químico do Alumínio no revestimento NiCrAlC D depositado com 130 A; b) Perfil químico do Cromo no revestimento NiCrAlC C depositado com 100 A*

No perfil *NiCrAlC D* depositado com *130 A* o teor de *Alumínio* apresenta pouca oscilação composicional ao longo do cordão (entre *9,7* e *11,5* % em massa) ao passo que no substrato quase não se observa este elemento, como era esperado. O aço *AISI 316 L* possui apenas teores de *Alumínio* em torno de *0,005 %* em massa. A transição revestimento-substrato também ocorre de forma “abrupta”, assim como se verificou para os elementos *Níquel* e *Ferro* na *Figura 39*.

Quanto ao *Cromo* observa-se seu aumento crescente ao longo do perfil, pois este elemento está presente no substrato em teores maiores do que nos revestimentos (*16 %* e *10 %* respectivamente). Por essa razão, a variação na transição é menor do que os outros elementos.

Como os cordões *NiCrAlC B* depositados com *100* e *130 A* foram os que apresentaram a maior variação de diluição entre si, portanto de composição química, estes foram escolhidos para se verificar como as diferenças de composição afetam a formação dos óxidos. As *Figuras 41 e 42* mostram a variação do teor dos elementos *(EDS)* presentes nas superfícies destes cordões após ensaio em termobalança em função da exposição a diferentes temperaturas para *5 h*. Esta informação fornece um indicativo da concentração em função da temperatura de exposição verificando que um aumento da temperatura é acompanhado por um aumento da concentração de *Oxigênio* nas superfícies dos corpos de prova *Figura 41,* embora caiba ressaltar que a quantificação de elementos leves como o *Oxigênio* é qualitativa.

A pequena diferença que aparece na quantidade de *Oxigênio* entre as ligas depositadas com *100* e *130 A* para as temperaturas *900* e *1000 ºC* pode ter sido ocasionada pela área em que a análise química foi realizada. Por essa razão, não se pode afirmar que a liga depositada com *130 A* apresenta uma oxidação maior. Se toda a curva for analisada, verifica-se que a oxidação ocorreu de forma semelhante nos revestimentos processados com diferentes intensidades de corrente.

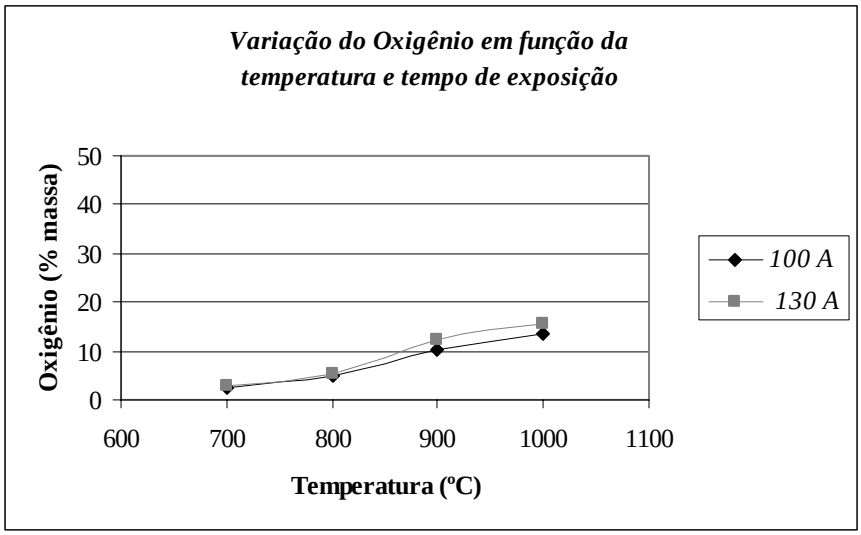



*Figura 41. Variação do teor de Oxigênio em função da temperatura com 5 horas de exposição*

Com o aumento da temperatura há um aumento significativo no teor do *Alumínio* na superfície dos revestimentos, como pode ser visto pela análise *EDS* na *Figura 42* para ambas as intensidades de corrente.

No entanto, os óxidos formados nas temperaturas de *700 e 800 ºC* provavelmente não são compostos por $Al_2O_3$-*α*, pois a formação desta é observada em temperaturas em torno de *1000 ºC* (PINT et al., 1994; PINT et al., 1995).

Com temperaturas menores é provável que óxidos de *Cromo* e *Ferro* tenham se formado na superfície ou que a camada não tenha atingido uma espessura suficiente para que pudesse ser identificada pela análise de *EDS* sem a interferência dos elementos do substrato, pois embora no equilíbrio termodinâmico o óxido mais estável seja sempre o $Al_2O_3$, como se pode ver pelo diagrama de *Ellingham* apresentado na *Figura 8*; razões cinéticas relacionadas com a nucleação e com os fenômenos de transporte fazem com que outros óxidos frequentemente estejam presentes (MEIER, 1989; WOOD e GOLDMAN, 1987). Na *Figura 42* observa-se que o teor dos elementos *Cromo* e *Ferro* apresentam-se quase sem variação para temperaturas até *850 ºC* e depois cai. O *Níquel* decresce à medida que a temperatura aumenta, não indicando que tenha ocorrido oxidação deste componente.

Para temperaturas de *900* e *1000 ºC* nota-se um aumento significativo na quantidade no teor de *Alumínio*, sendo observado o decréscimo no teor de todos os outros elementos, indicando a formação da alumina.

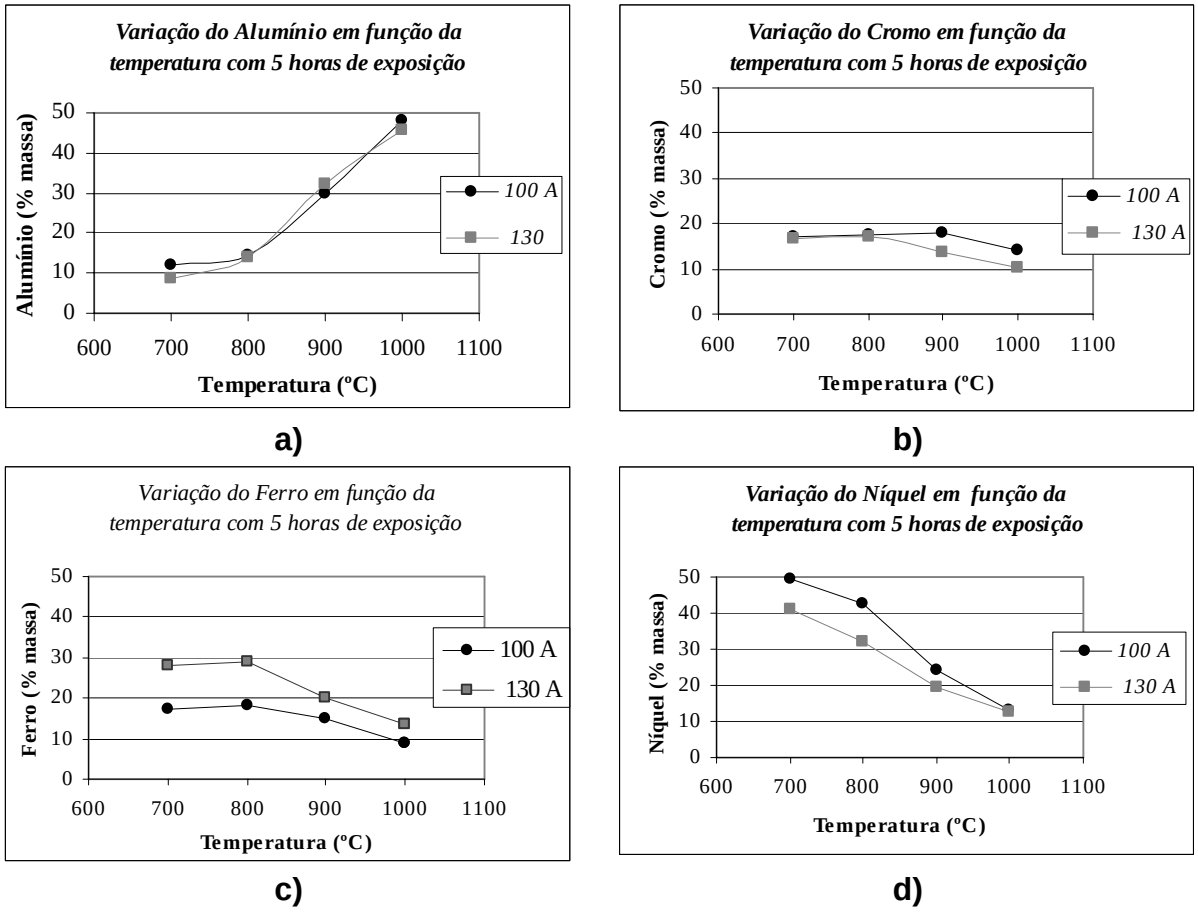



*Figura 42. Variação do teor dos elementos em função da temperatura com 5 horas de exposição*

O elemento que apresenta a maior diferença em teor nos cordões é o *Ferro*, aproximadamente *63 %* a mais para a liga depositada com maior intensidade de corrente (*130 A*). A diferença no teor de *Alumínio* foi de *~18 %* a menos para maior intensidade de corrente (*130 A*), enquanto que o *Cromo* apresentou composição praticamente igual. Como o *Alumínio* e o *Cromo* têm maior afinidade com o *Oxigênio*, esperava-se que estes oxidassem preferencialmente, não permitindo que a grande diferença no teor de *Ferro* formasse óxidos deste elemento, como de fato ocorreu para as maiores temperaturas *900* e *1000 ºC*. Para temperaturas menores as camadas de óxidos são pouco espessas prejudicando a análise por *EDS,* que tem interferência da composição do revestimento como indica a *Figura 42.*

Considerando que o *Alumínio* é o elemento que governa a oxidação nos revestimentos *NiCrAlC* finais nas temperaturas de *900* e *1000 ºC* (resultado observado na *Figura 42*), é possível extrapolar a análise realizada por Pettit (1967) sobre o efeito da composição de *Al* na oxidação de ligas binárias *Ni-Al* apresentada na *Figura 13* para todos os cordões *NiCrAlC* finais. O gráfico da *Figura 43* mostra os teores de *Alumínio* (% massa) nos revestimentos *NiCrAlC* finais comparados com o efeito da composição na oxidação de ligas *binárias Ni-Al*, sendo que o Grupo I corresponde a ligas com teor de *Alumínio* insuficiente para gerar a camada protetora, o Grupo II corresponde a ligas com teor de *Alumínio* suficiente para formar $Al_2O_3$-*α* mas não para mantê-la e o Grupo III corresponde a ligas com teor suficiente de *Alumínio* para gerar e manter a camada protetora.

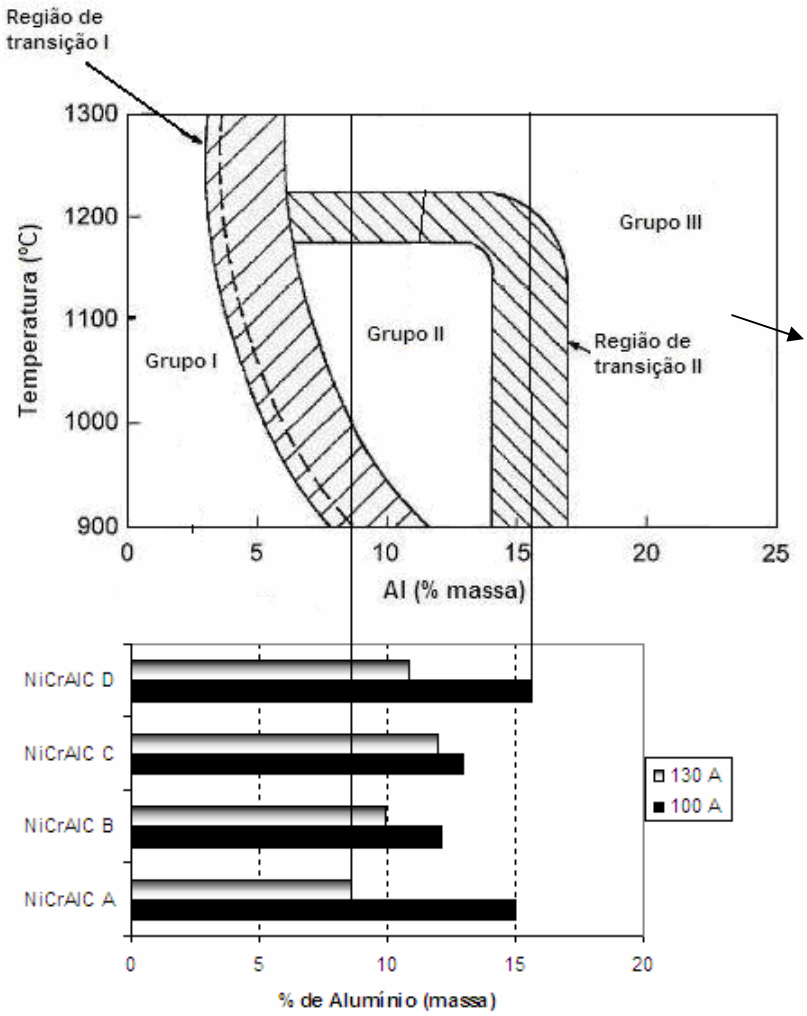



Figura 13

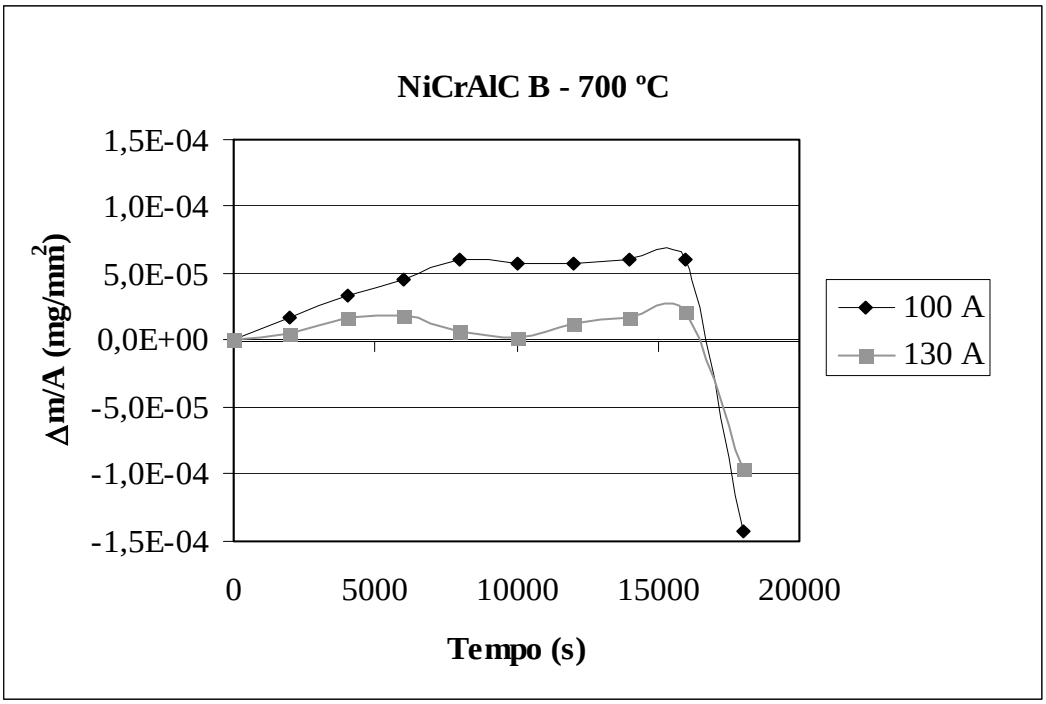
*Figura 43. Teores de Alumínio observado nos revestimentos NiCrAlC finais comparados com o efeito da composição na oxidação de ligas binárias Ni-Al (Figura 13)*

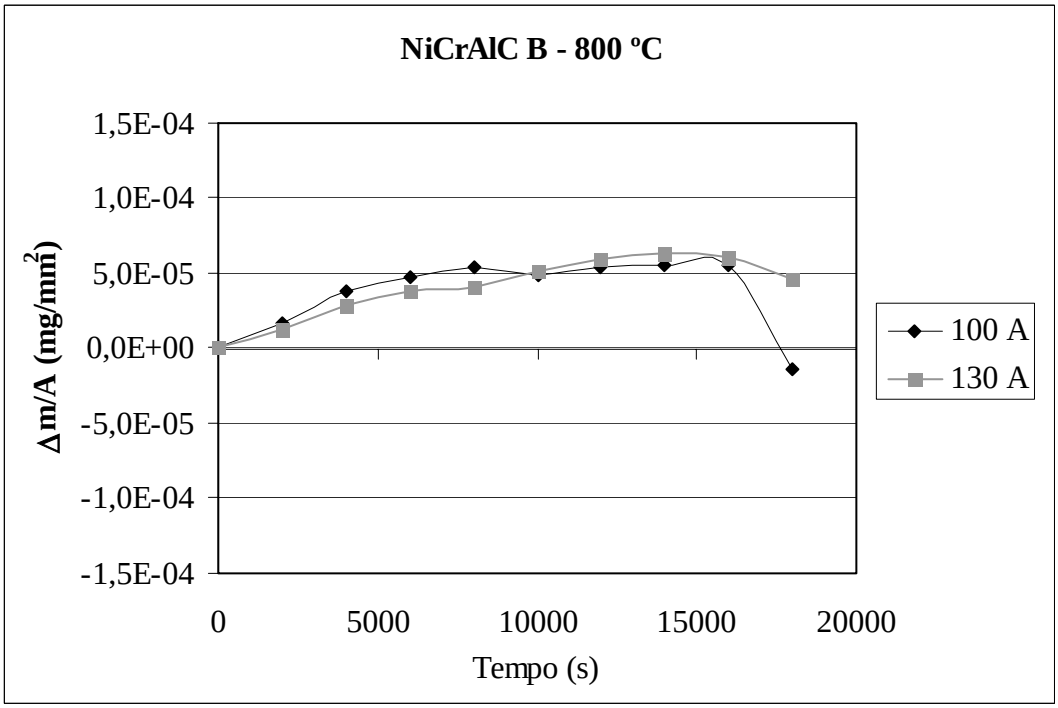
Como somente os cordões *NiCrAlC B* foram submetidos a ensaio em termobalança, a comparação da % de *Alumínio* presente nos revestimentos com o efeito da composição na oxidação de ligas binárias *Ni-Al* pode indicar se haverá a formação de alumina nos demais cordões.

O cordão *NiCrAlC A* depositado com *130 A* apresenta o menor teor de *Alumínio ~8,6 %* massa. De acordo com o gráfico da *Figura 43,* este revestimento na temperatura de *900 ºC* encontra-se na transição do grupo I para o grupo II, tornando-se provável a ocorrência de oxidação interna de $Al_2O_3$ em conjunto com a formação de óxidos não protetores. O cordão *NiCrAlC D* depositado com *100 A, por sua vez,* apresenta a maior quantidade de *Alumínio* (*~ 15,7 %* em massa), enquadrando-se assim na transição do grupo II para o grupo III, o que deve tornar este revestimento o mais protetor do conjunto de cordões finais. Para os demais revestimentos, mesmo havendo variação de *Alumínio,* as composições se encontram no grupo II, indicando a formação de alumina. Porém, a quantidade de *Alumínio* não é suficiente para formar e manter a camada protetora.

### 5.2.2 Avaliação da Cinética de Oxidação

Os resultados obtidos em termobalança com ar sintético para as amostras *NiCrAlC B* depositadas com *100 e 130 A* estão apresentadas na *Figura 44*. Para os ensaios ao ar em forno mufla com maiores tempos de exposição (até *72 h*) não foram observadas variações na massa medida em balança analítica com precisão de três casas decimais como esperado.


NiCrAlC B - 700 ºC
1,5E-04
1,0E-04
5,0E-05
0,0E+00
-5,0E-05
-1,0E-04
-1,5E-04
Δm/A (mg/mm²)
0
5000
10000
15000
20000
Tempo (s)
100 A
130 A


NiCrAlC B - 800 ºC
1,5E-04
1,0E-04
5,0E-05
0,0E+00
-5,0E-05
-1,0E-04
-1,5E-04
Δm/A (mg/mm²)
0
5000
10000
15000
20000
Tempo (s)
100 A
130 A

**Continua**

**Continuação**

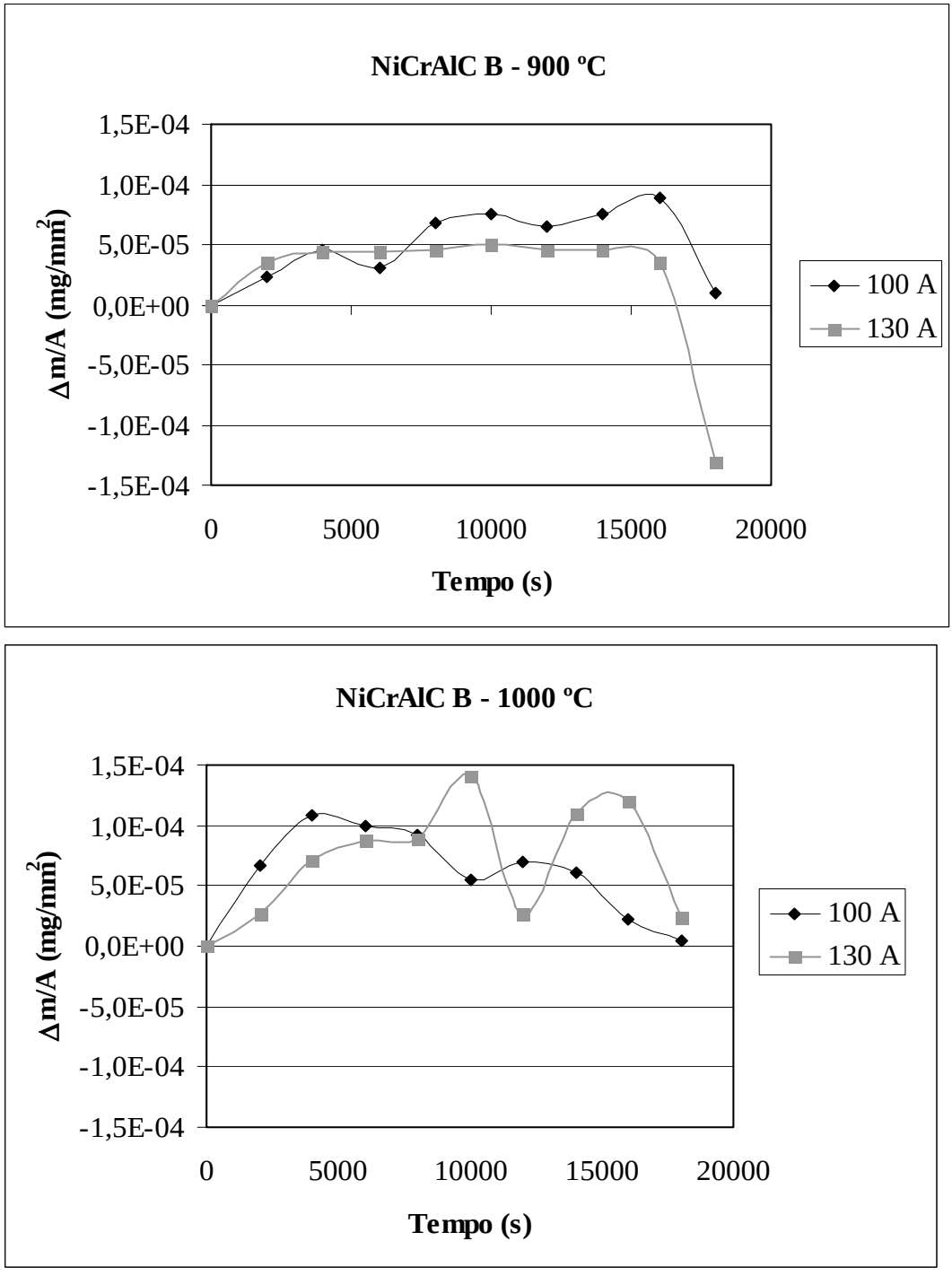



*Figura 44. Variação de massa em função do tempo de exposição para os revestimentos ensaiados em termobalança entre 700 e 1000 °C.*

Os ensaios isotérmicos em termobalança apresentados na *Figura 44* mostram que existe uma tendência para que o ganho de massa nos revestimentos processados com *100 A* inicie em temperaturas menores do que nos revestimentos processados com *130 A* (que possui maior teor de *Ferro*). A *1000 ºC* o ganho de massa até

aproximadamente *5000 s* também é maior para o cordão com menor teor de *Ferro*, apresentando comportamento diferenciado após este tempo em função da intensidade de corrente utilizada no processamento. O revestimento processado com *100 A,* após um ganho rápido, exibe perda de massa progressiva. Por outro lado, o revestimento processado com *130 A* apresenta ganhos de massa maiores por tempos maiores, seguido de rápida queda e ganho de massa posterior, comportamento este que sugere descamação da camada de óxido. Entretanto, como será apresentado no próximo item, não foram observadas tais características nas camadas formadas nos revestimentos oxidados.

Pérez et al. (1997) verificaram para ligas *$Ni_3Al$* processadas por metalurgia do pó que a constante parabólica de oxidação ($k_p$) não é estável para ensaios feitos em tempos menores do que *25 h*. Desta forma, ensaios de curta duração tem como intuito principal a investigação do mecanismo de formação da camada, e não propriamente o estudo da cinética. Com o objetivo de comparar o mecanismo de oxidação dos revestimentos *NiCrAlC B* depositados com *100* e *130 A* com o do composto *$Ni_3Al$* apresentado na literatura (PEREZ et al., 1997), calculou-se a constante de oxidação ($k_p$) para aproximadamente *1 h* de ensaio, como mostra a *Figura 45*.

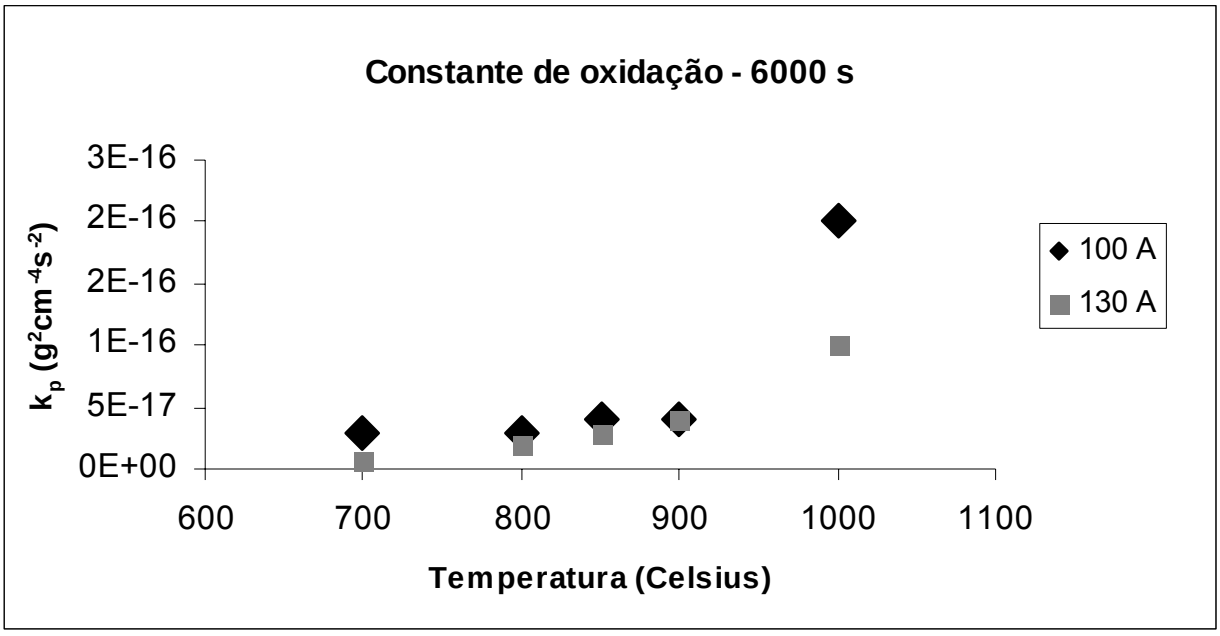



*Figura 45*. Constante parabólica de oxidação ($k_p$) para tempos de ensaio de 6000 s dos cordões *NiCrAlC B* depositados com *100* e *130 A*

Na *Figura 45*[4] verifica-se que os resultados de $k_p$ são similares para os cordões depositados a *100* e *130 A* até a temperatura de *900 ºC*, sendo que a *1000 ºC* há um aumento significativo no valor de $k_p$ para o cordão depositado a *100 A*, indicando menor resistência à oxidação para o cordão depositado com a menor intensidade de corrente. A adição de *Ferro* contribuiu para os menores ganhos de massa no início da oxidação. De acordo com Jeong e Lee (1998), os íons *Ferro* aceleram a transformação da alumina metaestável $\theta$-$Al_2O_3$ na alumina estável $\alpha$-$Al_2O_3$, em função da formação da estrutura hexagonal $\alpha$-$Fe_20_3$ que é transiente e que favorece a nucleação de $\alpha$-$Al_2O_3$, podendo ser uma justificativa para o menor valor de $k_p$ verificado para o cordão depositado com maior intensidade de corrente.

Em comparação com o $k_p$ obtido para o intermetálico $Ni_3Al$, ensaiado por Perez et al. (1997) a *1 h*, verifica-se que os valores apresentados na *Figura 45* são menores em até cinco ordens de grandeza. Na literatura (OQUAB et al., 2007; MOUSSA; EL-SHALL, 2007) encontra-se que ligas multifásicas compostas por $Ni_3Al$ e *NiAl* possuem melhor resistência à oxidação do que as ligas monofásicas, compostas por $Ni_3Al$ ou *NiAl*, justificando os menores valores de $k_p$ obtidos para os revestimentos *NiCrAlC B*.

### 5.2.3 Avaliação dos Óxidos

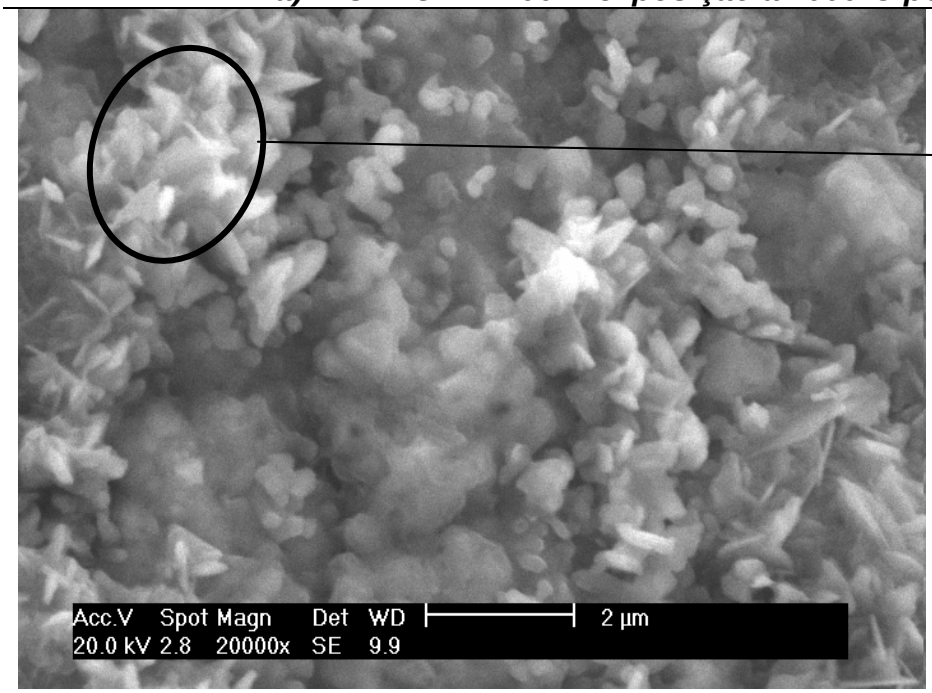
Para os revestimentos ensaiados em termobalança a *700 ºC* não se verificou a formação evidente de óxidos na superfície para ambas as intensidades de corrente. A camada de óxidos se desenvolve de forma pontualmente a *800 ºC*, não cobrindo toda a superfície mesmo após *5 h* de exposição; a extensão progride com a temperatura, até recobrir toda a superfície a *1000 ºC*.

A *Figura 46* mostra as morfologias das superfícies *NiCrAlC B* depositadas com *100* e *130 A* oxidadas a *1000 ºC* por *5 h*, onde verifica-se diferenças nas morfologias dos óxidos formados nos cordões *NiCrAlC B* depositados com intensidades de corrente *100* e *130 A*, que podem ser atribuídas a maior quantidade de *Ferro* nos revestimentos depositados com maior intensidade de corrente.

[4] O Anexo B apresenta os cálculos de $k_p$ para cada uma das condições ensaiadas.

A forma estável $\alpha$-$Al_2O_3$ muitas vezes é precedida por fases de alumina metaestáveis que incluem $Al_2O_3$ $\gamma$, $\delta$, $\theta$, e $\kappa$ (BIRKS et al., 2006). Na *Figura 46 (a)*, para o revestimento depositado com menor intensidade de corrente, pode-se observar óxidos com característica semelhante à encontrada no trabalho de Lee et al. (2003), cuja morfologia está relacionada à formação da fase monoclínica, $\theta$-$Al_2O_3$. Esta fase é metaestável e, com o aumento do tempo ou da temperatura, transforma-se na fase de equilíbrio $\alpha$-$Al_2O_3$. Lee et al. (2003) afirmaram que nos estágios iniciais da oxidação de compostos *Ni-Al* óxidos nucleiam na superfície das ligas e o crescimento segue em forma de "*whiskers*". Kunioshi et al. (2005), no estudo sobre oxidação da liga *NiCrAlC* fundida, também observaram a morfologia citada por Lee et al. (2003), similar a apresentada na *Figura 46 (a)* deste trabalho.

***a) NiCrAlC B – 100 A exposição a 1000ºC por 5 h***




***b )NiCrAlC B – 130 A exposição a 1000ºC por 5 h***

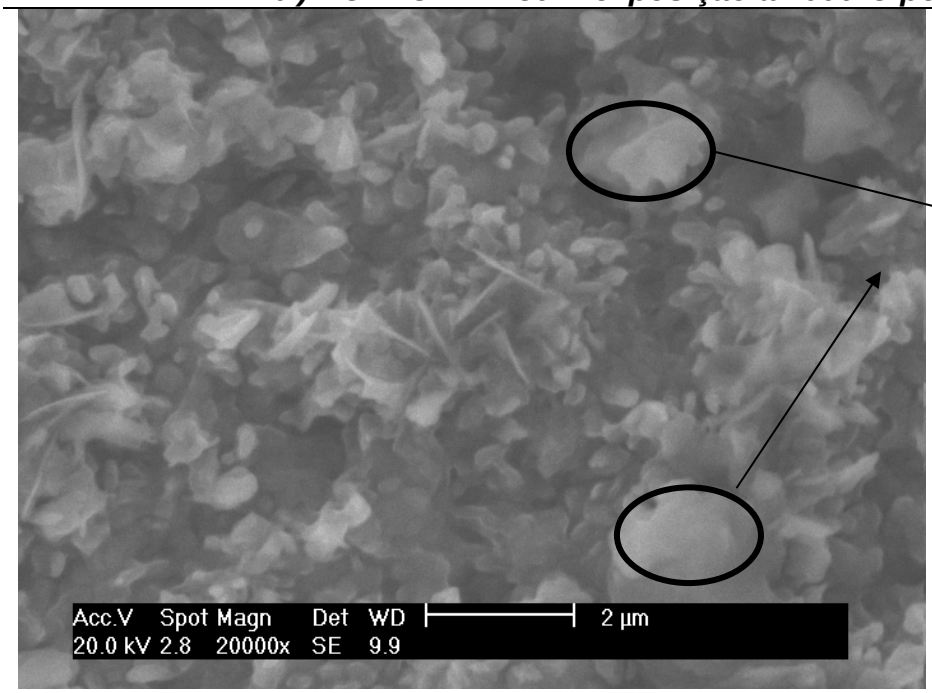
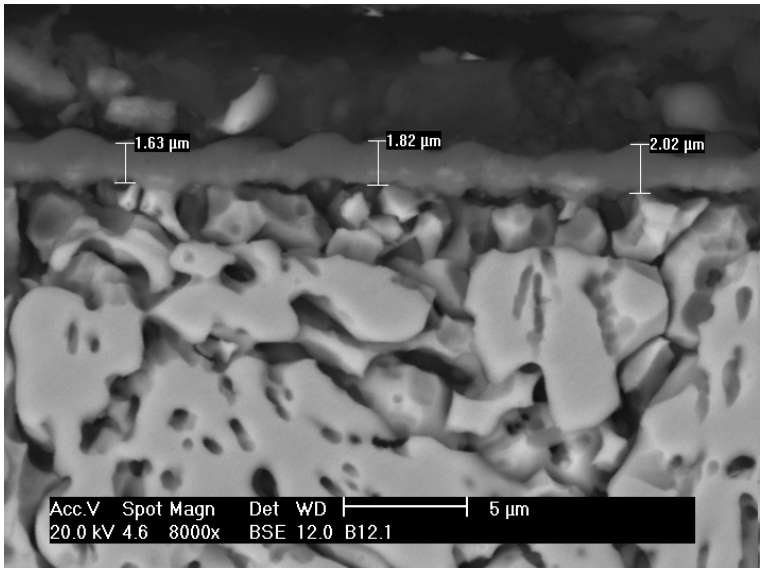



*Figura 46. Morfologia dos óxidos formados na superfície dos cordões expostos a 1000 ºC por 5 horas em atmosfera sintética, obtidas por microscopia eletrônica de varredura*

Para o revestimento depositado com maior intensidade de corrente, o óxido apresenta uma morfologia predominantemente nodular. Moussa e El-Shall (2007) estudaram aluminetos de *Níquel* a *1000 ºC* e obtiveram morfologias correspondentes

à fase estável da alumina ($\alpha$-$Al_2O_3$), que é similar a apresentada na *Figura 46 (b)* para os revestimentos *NiCrAlC B* depositados com *130 A* submetidos por *5 h* a *1000 ºC*. Este resultado confirma a discussão exposta no item anterior de que os íons *Ferro* aceleram a transformação da alumina metaestável $\theta$-$Al_2O_3$ na alumina estável $\alpha$-$Al_2O_3$ (JEONG; LEE, 1998), entretanto é interessante observar que os autores estudaram ligas *NiAl* contendo somente *3,5 %* de *Ferro*, e para os cordões *NiCrAlC B* que contém até *~ 30 %* de *Ferro* resultados semelhantes foram observados. Um estudo mais detalhado sobre a natureza dos óxidos formados exigiria outras técnicas de caracterização, tais como difração de raios-X e espectroscopia *Raman*.

Para os cordões tratados em forno sem ar sintético também se observou o início da oxidação evidente em temperaturas a partir de *800 ºC*, progredindo com a elevação da temperatura até tomarem toda superfície a *1000 ºC.* A *Figura 47* mostra uma secção transversal do cordão *NiCrAlC B* submetido a *1000 ºC* por 24 horas. Identificou-se uma camada de óxido de *~1,8 $\mu$m* de espessura com composição predominantemente de *Alumínio* e *Oxigênio*, indicando que a camada é composta principalmente por alumina. A *Figura 47* também mostra uma camada contínua sem a presença aparente de defeitos como microfissuras, vazios ou fragmentação. Estas considerações sugerem que a camada formada é aderente ao substrato. Outro indício é que na preparação metalográfica não se observou destacamento do óxido, resultado este esperado para aluminetos com baixa taxa de oxidação. Além disso, não foi observada a oxidação interna, que é um fenômeno prejudicial à proteção da camada (WAGNER, 1959).




| % Peso | Óxido |
|---|---|
| O | 30,88 |
| Al | 58,36 |
| Si | 1,12 |
| Mo | 0,37 |
| Cr | 3,07 |
| Mn | 1,21 |
| Fe | 1,69 |
| Ni | 3,31 |

***NiCrAlC B – 100 A submetido a 1000 º C por 24 horas***

*Figura 47. Camada de óxido na superfície dos cordões expostos a 1000 ºC por 24 horas, obtidas por microscopia eletrônica de varredura revelada com ataque eletrolítico com ácido oxálico*

O comportamento a oxidação das amostras *NiCrAlC* fundidas não apresentou as mesmas características do que o comportamento dos revestimentos *NiCrAlC* por *PTA*. A secção transversal obtida por Silva (2006) na amostra *NiCrAlC* fundida submetida a oxidação isotérmica a *1000 ºC* por *72 h,* apresentou uma camada descontínua com coloração heterogênea e formação de outras camadas além da alumina como, *NiO* e *NiO* + $Cr_2O_3$ + $Al_2O_3$.

Kunioshi et al. (2005) compararam o desempenho oxidação da liga *NiCrAlC Fundida* com ligas comercialmente empregadas em ambientes que requerem resistência à oxidação, sendo elas *Stellite 6* e uma liga de *Ferro* com alto teor de *Cromo* denominada *SC-X* utilizada na indústria petroquímica, obtendo resultados melhores para a liga *NiCrAlC* fundida. Neste estudo foi reproduzido para os cordões obtidos por *PTA* o ensaio empregado por Kunioshi et al. (2005) com os mesmos parâmetros e com o mesmo equipamento *TGA*. A variação no ganho de massa observados para os revestimentos *NiCrAlC* por *PTA* foi duas ordens de grandeza menores do que as obtidas por Kunioshi et. al. (2005). Estas diferenças podem ser atribuídas aos maiores teores de *Ferro e Alumínio* nos revestimentos. Uma maior quantidade de *Ferro* tende a estabilizar as fases *Ni-CFC* ($\gamma$) e *NiAl* ($\beta$) (MA et al., 2010) e o *Alumínio*

extra também contribui para a formação da fase *NiAl*, que possui melhor resistência à oxidação do que a fase $Ni_3Al$ ($\gamma'$), a qual compõe a liga fundida (MOUSSA; EL-SHALL, 2007).

Pode-se dizer que a variação de composição dos revestimentos, teve influência no início da oxidação, retardando a formação das camadas de óxido, além de apresentar menor valor de $K_p$ para o cordão depositado com *130 A*, ou seja, com maior quantidade de *Ferro.* Quanto à avaliação microestrutural das superfícies oxidadas, ambos os cordões resultaram em camadas compostas preferencialmente por alumina, sendo que para o cordão com menor teor de *Ferro* foi observada microestrutura com características de $Al_2O_3$-$\theta$, ao passo que para o cordão com maior teor deste elemento a microestrutura corresponde à $Al_2O_3$-$\alpha$ que é a fase mais estável da alumina.

## 5.3 Resultados e Discussões da Meta 3 - Estudo da estabilidade microestrutural dos revestimentos

Os revestimentos *NiCrAlC* apresentaram bom desempenho a oxidação, mas é necessário verificar se estes possuem estabilidade microestrutural, submetendo-os a diferentes temperaturas e tempos para analisar como ficarão comprometidos.

A *Figura 48* mostra o perfil de microdureza para os cordões como depositados. Os resultados mostram poucas oscilações nos valores de microdureza ao longo dos perfis sugerindo que em todo o revestimento é composto pelas mesmas fases. Este resultado é condizente com os perfis químicos apresentados na *Figura 39*, já que se observa relativa homogeneidade dos elementos ao longo dos cordões. A incorporação do *Ferro* não impediu a formação das fases intermetálicas, obtendo-se inclusive a formação de fase *β* como caracterizada pela difração de raios X.

As durezas obtidas para os cordões finais foram mais elevadas do que a dos cordões preliminares e do que a da liga *NiCrAlC* fundida (*338 +-23 HV*); graças à presença de matriz predominantemente intermetálica e de carbonetos eutéticos.

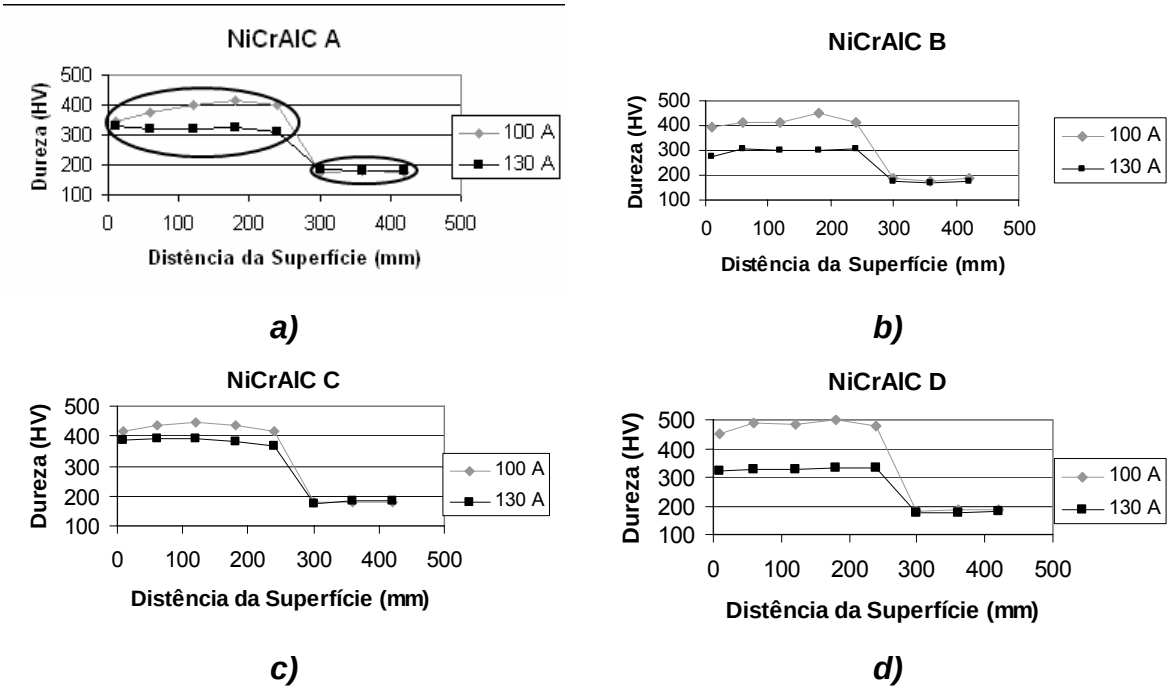



*Figura 48. Perfis de dureza dos revestimentos NiCrAlC finais, depositados com 100 e 130 A; a) NiCrAlC A; b) NiCrAlC B; c) NiCrAlC C; d) NiCrAlC D*

Conforme observado nos perfis químicos da *Figura 39, o*s revestimentos processados com a mesma intensidade de corrente resultaram em composições próximas entre si. Como somente foi alterada a quantidade de *Alumínio* de *15* para *20 %* (massa) e de *carbonetos* de *5* para *8 %* (massa) na mistura de pós elementares, não era esperado grande divergência nas composições dos cordões depositados com os mesmos parâmetros de processamento, assim como em suas respectivas microestruturas. Porém, as micrografias mostraram que o cordão *NiCrAlC B* depositado com *100 A*, apresentou uma fase *"globular"* como mostra a *Figura 49 (a)* e uma fase em forma de *"H"*, como ilustra a *Figura 49 (b).* É importante salientar que em nenhuma outra amostra como depositada independente da composição ou da intensidade de corrente foram observados *"glóbulos"* ou *"Hs".*

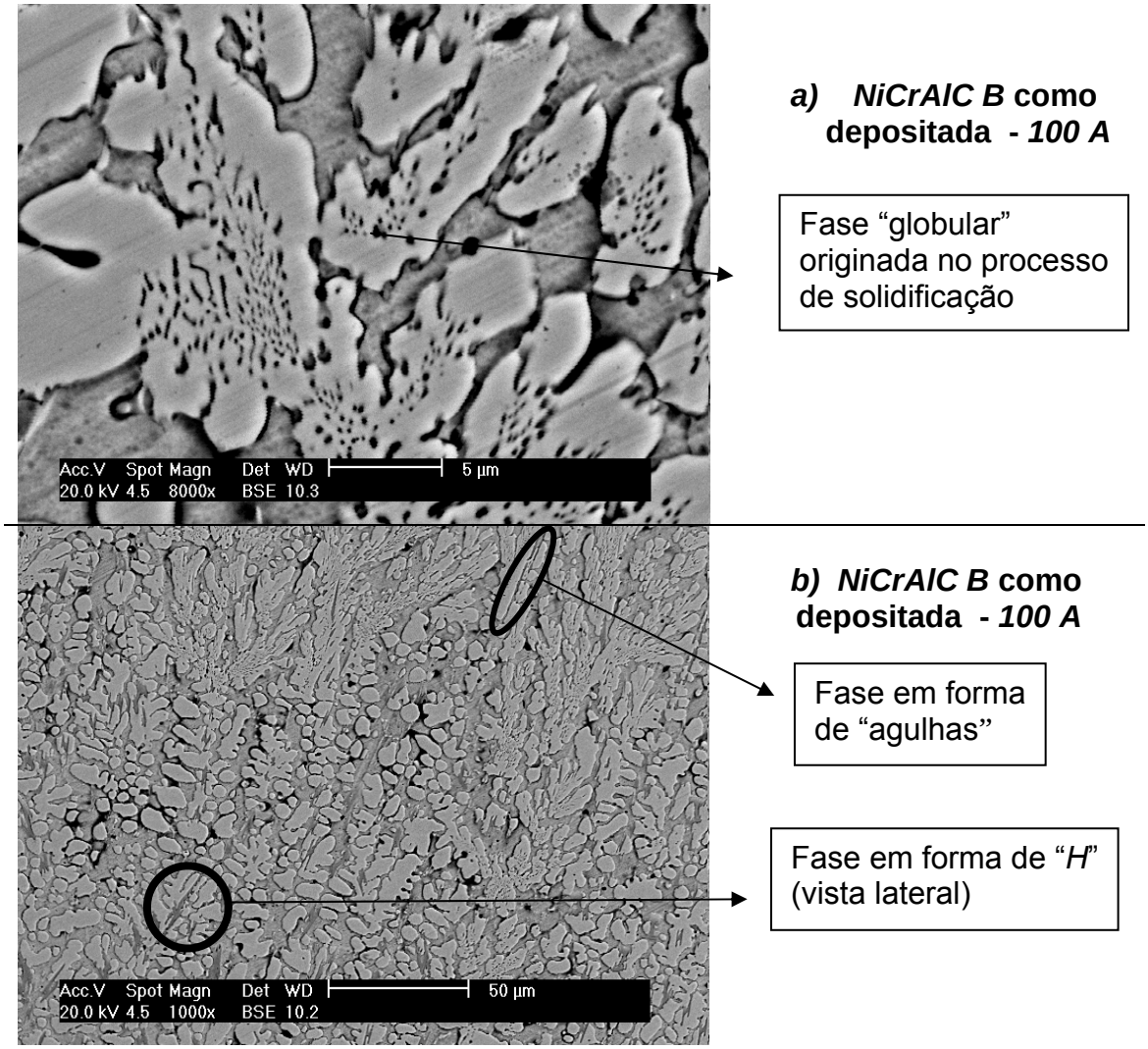



*Figura 49. Microestrutura do revestimento NiCrAlC B revelado com ácido oxálico e ataque eletrolítico obtida no MEV*

Imagens no *MEV* com elétrons retro-espalhados (*BSE*) do revestimento *NiCrAlC B* depositado com *100 A* sem ataque químico, não conseguiram revelar as diferenças nas fases, indicando que as fases *"globulares"* e em forma de *"H"* possuem peso atômico médio semelhante ao da matriz. As análises de *EDS* também não forneceram informações, pois o reagente ácido oxálico com ataque eletrolítico corroeu essas fases totalmente. Análises de difração de *raios-X* não as detectam por apresentarem-se em pequena quantidade. Uma alternativa seria empregar microscopia eletrônica de transmissão, técnica esta que foge do escopo deste trabalho. Porém, não se descarta esta possibilidade em trabalhos futuros.

O revestimento *NiCrAlC B* depositado com *100 A* foi exposto a temperaturas entre *600* e *1000 ºC* para prever a evolução destas fases. Em complemento, o revestimento *NiCrAlC B* depositado com *130 A* também foi submetido às mesmas temperaturas pelos mesmos tempos para verificar a estabilidade a temperatura destes cordões, assim como as possíveis variações microestruturais que ocorrem com a diferença na composição resultante da mudança na intensidade de corrente.

Após submeter os revestimentos a temperatura, nota-se uma grande oscilação nos valores de dureza como mostra a *Figura 50.* Pode-se concluir, desta forma, que apesar dos revestimentos *NiCrAlC* apresentarem bom desempenho a oxidação, esses não apresentam estabilidade microestrutural.

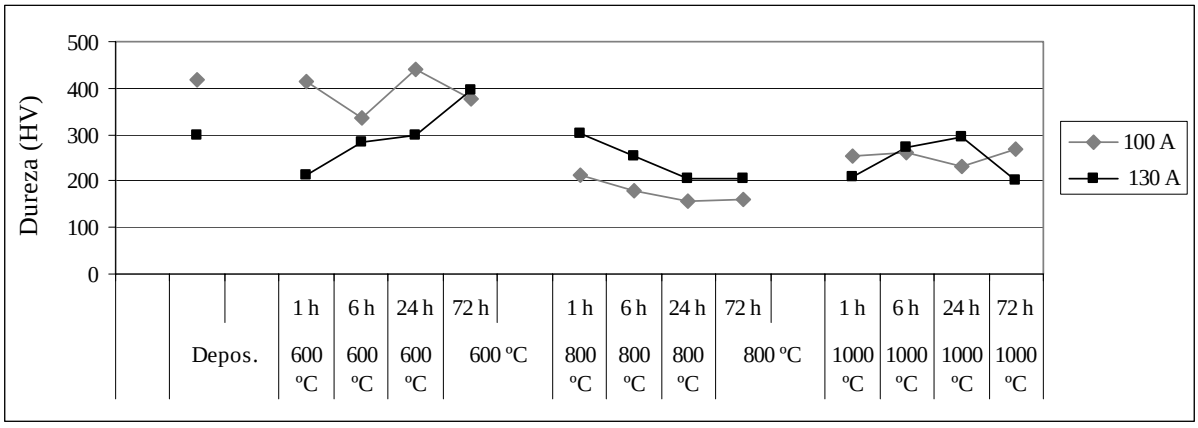



*Figura 50. Resultado de dureza dos revestimentos submetidos a 600, 800 e 1000 ºC por tempos variáveis para intensidades de corrente 100 e 130 A*

As avaliações das microestruturas podem fornecer indicativos das razões para as oscilações nos valores de dureza.

Com a exposição do revestimento *NiCrAlC B* depositado com *100 A* a *600 ºC* por uma hora nota-se a evolução dos "*glóbulos"* que com o tempo de exposição tendem a se unir assumindo forma de *"agulhas",* como apresentado na *Figura 51.* Também se observa que apesar de os *"glóbulos"* apresentarem-se preferencialmente dentro das dendritas, estes também se encontram na região interdendrítica.

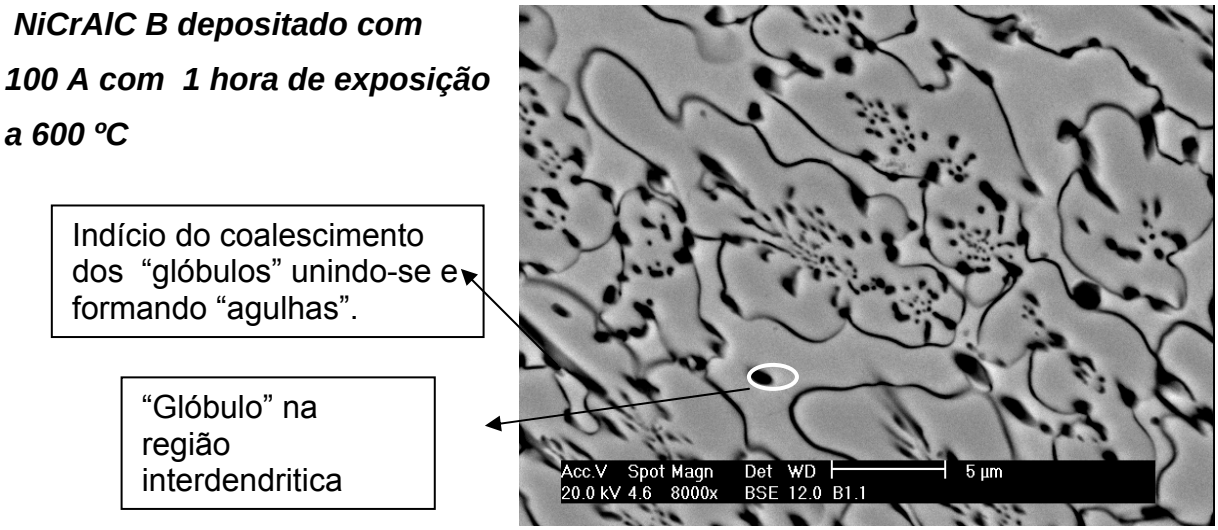
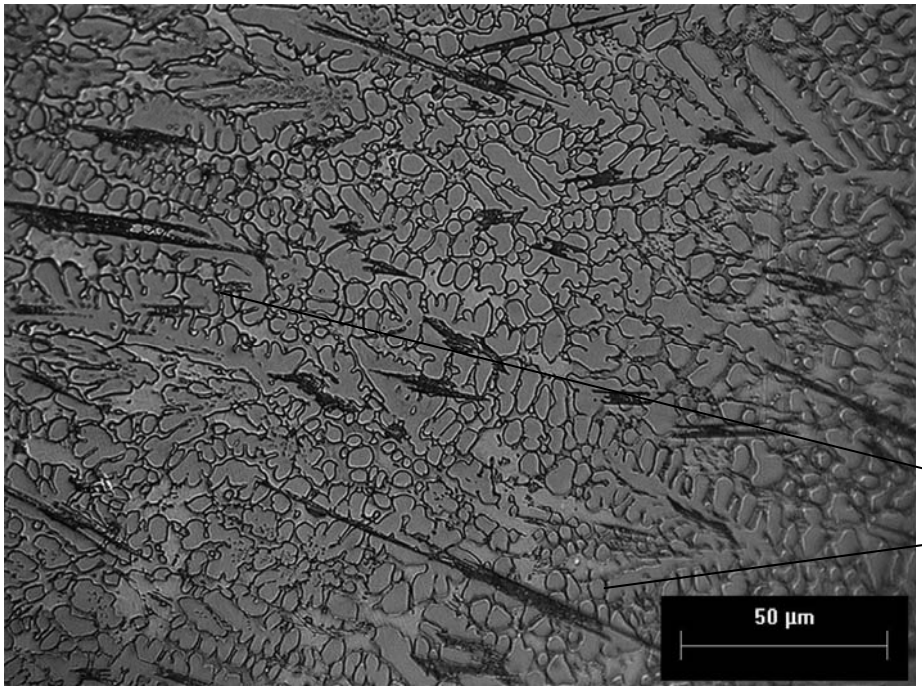



*Figura 51. Microestrutura do revestimento NiCrAlC B revelado com ácido oxálico e ataque eletrolítico obtida no MEV*

Para os revestimentos com *72 h* de exposição a *600 ºC* mostrados na *Figura 52* verifica-se que os precipitados em forma de *"agulhas"* estão consideravelmente maiores do que os observados na *Figura 51*. Entretanto, deve-se levar em conta que as micrografias das *Figuras 51 e 52* foram extraídas de amostras distintas, a observação de amostras com os eixos principais das dendritas em diferentes orientações permitiu concluir que os precipitados em forma de *"H"* correspondem às secções transversais das *"agulhas"* e que ambas as morfologias já existiam na liga como depositada (*Figura 49*).

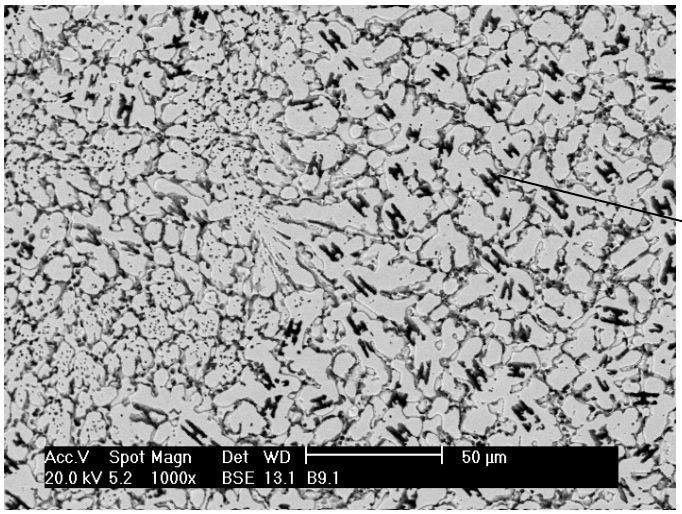



***NiCrAlC B depositado com 100 A com 72 horas de exposição a 600 ºC***

Precipitado em forma de *"agulhas"* que se originaram da fase em forma de *"H".*

*Figura 52. Microestrutura do revestimento NiCrAlC B revelado com ácido oxálico e ataque eletrolítico obtida no MO com 1000 vezes de aumento*

Apesar de haver precipitados com morfologia *"H"* no cordão *NiCrAlC B – 100 A* como depositado, a exposição a temperatura aumenta sua quantidade como mostra a *Figura 53.* Nota-se que a micrografia apresentada na *Figura 53* foi extraída de um corte que revela as *"agulhas"* vistas de topo, favorecendo a vista da fase precipitada em forma de *"H"*.




***NiCrAlC B depositado com 100 A com 72 horas de exposição a 800 ºC***

Precipitados em forma de "*H*" nas dendritas vistas de topo

***NiCrAlC B 100 - 72 horas de exposição***

*Figura 53. Microestrutura do revestimento NiCrAlC B depositado com 100 A submetido a 800 ºC por 72 h revelado com ácido oxálico e ataque eletrolítico obtida no MEV*

A observação após a exposição do revestimento a *1000 ºC* por *1h* já demonstra nitidamente a presença da fase em forma de *"H"*, conforme pode ser visto na *Figura 54*.

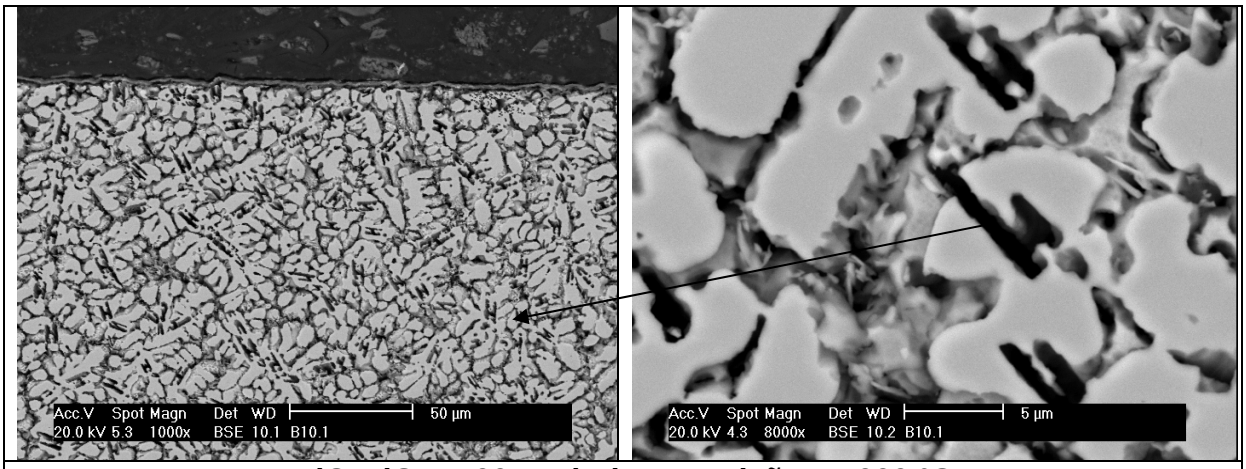



*Figura 54. Microestrutura do revestimento NiCrAlC B depositado com 100 A submetido a 1000 ºC por 1 h revelado com ácido oxálico e ataque eletrolítico obtida no MEV*

Como as fases *"globulares"* e em forma de "*H*" foram totalmente corroídas pelo reagente químico ácido oxálico, pode-se descartar a possibilidade de serem precipitados de carbonetos ou algum tipo de óxido, que são fases resistentes à corrosão. É sabido que em ligas de *Níquel*, podem se formar fases com morfologia de placas finas (agulhas) que têm efeito prejudicial às propriedades mecânicas, pois se tornam excelentes fontes de nucleação e propagações de trincas levando a liga às fraturas frágeis em temperaturas mais baixas (BROOKS, 1982). Estas fases ditas indesejáveis podem ser ordenadas como a $\delta$ e $\eta$, e fases do tipo topologicamente compactas *(TCP - Topologically Close-Packed-Phases)*, que são as fases $\sigma$, $\mu$ *e a Laves*. A composição química da liga e a temperatura na qual o material é submetido ditam qual tipo se formará.

Com o intuito de identificar a precipitação em forma de *"H"*, nos cordões *NiCrAlC B*, foi feita uma análise da composição química. No caso em estudo, têm-se cordões constituídos por vários elementos, sendo que o *Níquel, Ferro, Alumínio* e o *Cromo* estão presentes em maior quantidade. O *Molibdênio*, *Silício* e *Manganês* apresentam-se em teores menores do que *1 %* em peso, assim como o *Carbono* e o

*Boro* que não são identificados no *EDS*. Elementos como, *Molibdênio, Manganês, Cromo* e o *Ferro* podem substituir parcialmente tanto o *Níquel* como o *Alumínio* (BROOKS, 1982) na estrutura *CFC* (solução sólida) e nas estruturas intermetálicas *NiAl* e $Ni_3Al$.

Como o *Ferro* tem diâmetro atômico maior do que o *Níquel*, seu impacto além de endurecimento por solução sólida, é diminuir as temperaturas de solubilidade das fases, que por essa razão podem se precipitar em temperaturas menores, aumentando a chance da formação das fases $\eta$ e $\delta$, assim como as fases *TCP* (BROOKS, 1982). Nos revestimentos em estudo, é improvável que a fase $\delta$ tenha precipitado, pois sua formação ocorre quando se tem elevados teores de *Silício* e *Nióbio*, que não é o caso dos cordões *NiCrAlC*. Além disso, o *Alumínio* e o *Boro* presentes nos revestimentos são inibidores da fase $\delta$. Pode-se descartar também a precipitação da fase $\eta$, pois esta se forma em ligas de *Níquel-Ferro*, com *Titânio.* Além disso, o *Alumínio* presente nos cordões contribui para sua eliminação. Isso ocorre, pois o *Alumínio* não é solúvel na fase $\eta$, e esta favorece o menor desajuste do reticulado entre as fases $\gamma$ e $\gamma'$, diminuindo a força motriz para precipitação da fase $\eta$ (BROOKS, 1982). O *Boro* e o *Silício* que também são elementos presentes nos cordões contribuem para o efeito inibidor da fase $\eta$, descartando-se assim sua formação. As fases *TPC* ($\sigma$,$\mu$ *e a Laves)* são formadas com a presença de um elemento eletropositivo como o *Cromo* ou o *Molibdênio* e um elemento eletronegativo como o *Níquel, o Cobalto,* o *Ferro* entre outros.

Como os cordões *NiCrAlC* são compostos por elementos com tamanho de átomos semelhantes, pode-se descartar a formação da fase $\mu$. Esta fase se forma a partir de elementos com tamanho de átomos muito diferentes, predominando o *Cobalto, Ferro, Molibdênio* e *Tungstênio*, sendo que os dois últimos em teores em torno de *7 %* em massa o que não corresponde às características dos revestimentos em estudo.

A fase *Laves,* assim como a fase $\mu$, se forma a partir de elementos com tamanho de átomos diferentes como *Cobalto e Molibdênio* ou *Cobalto e Tântalo*. Esta fase

também está associada com impurezas como o *Silício* nas ligas. Portanto, também não correspondem as características dos cordões *NiCrAlC*.
Na fase $\sigma$, os elementos predominantes são o *Cromo, o Ferro e o Níquel*, que tem tamanhos atômicos muito próximos. Estes elementos estão presentes na composição dos cordões *NiCrAlCs*, indicando assim sua provável precipitação.

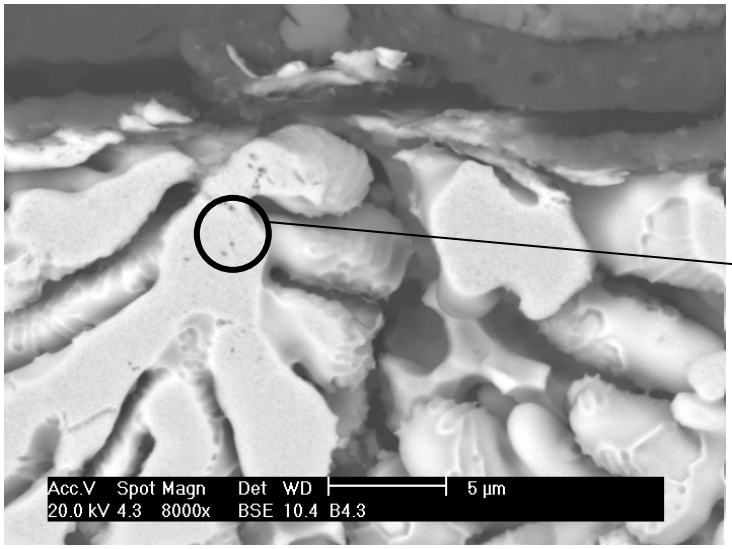
Os elementos presentes nos revestimentos *NiCrAlCs* coincidem com elementos encontrados em aços inoxidáveis onde ocorre a precipitação da fase $\sigma$. Esta fase se forma quando o limite de solubilidade da matriz austenítica *CFC* é excedido pela combinação de *Cromo* e de um elemento de adição refratário, que no caso em estudo pode ser o *Molibdênio*. O local em que ocorre sua precipitação e a composição resultante é variável.

A fase $\sigma$ na forma de agulhas ou plaquetas de *"widmastätten"* semelhantes às fases com morfologia *"H"*em microestruturas de superligas fundidas como *Inconel 713, IN-100 , MAR-M 246*, sempre após longos períodos em temperaturas elevadas (*ASM Metals Handbook; 2004)*. Nos cordões *NiCrAlC B* submetidos a temperatura, há um aumento significativo na quantidade da fase em forma de *"H"*, a morfologia dos precipitados não indica que esta precipitação seja cooperativa.

Na literatura não foram encontrados trabalhos que tratam da precipitação da fase $\sigma$ em compostos *NiAl* ou $Ni_3Al$. Infelizmente não foi possível elucidar a sequência de precipitações através de cálculos termodinâmicos com o uso do *ThermoCalc* para esses, em função da falta de elementos no banco de dados termodinâmicos *NiCrAlC* (informações complementares Silva, 2006) como o *Carbono*, o *Ferro e o Molibdênio*.

Os revestimentos *NiCrAlC B* depositados com maior intensidade de corrente (*130 A)* não apresentaram fases em forma de *"glóbulos"* ou de *"H"* enquanto depositados. A precipitação da fase *"globular"* teve início a *600 ºC* e progrediu com o aumento da temperatura conforme se observa na *Figura 55 (a – d)*. A *1000 ºC* devido à junção destes precipitados a morfologia apresenta-se como *"agulhas"* ou *"H",* porém estas formas não têm a mesma dimensão das apresentadas na *Figura 52.* Isto porque

estas fases não estavam presentes nos revestimentos antes da exposição à temperatura, portanto não houve tempo para sua evolução.

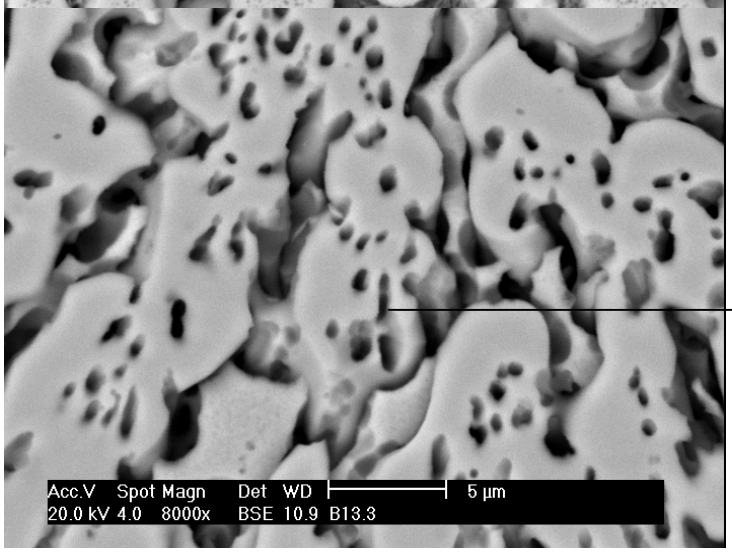



***a) NiCrAlC B depositado com 130 A tratado por 72 horas a 600 ºC***

*Início da precipitação*

***b) NiCrAlC B depositado com 130 A tratado por 72 horas a 800 ºC***

*Evolução da precipitação*




***c) NiCrAlC B depositado com 130 A tratado por 24 horas a 1000 ºC***

*Evolução da precipitação*

**Continua**

**Continuação**

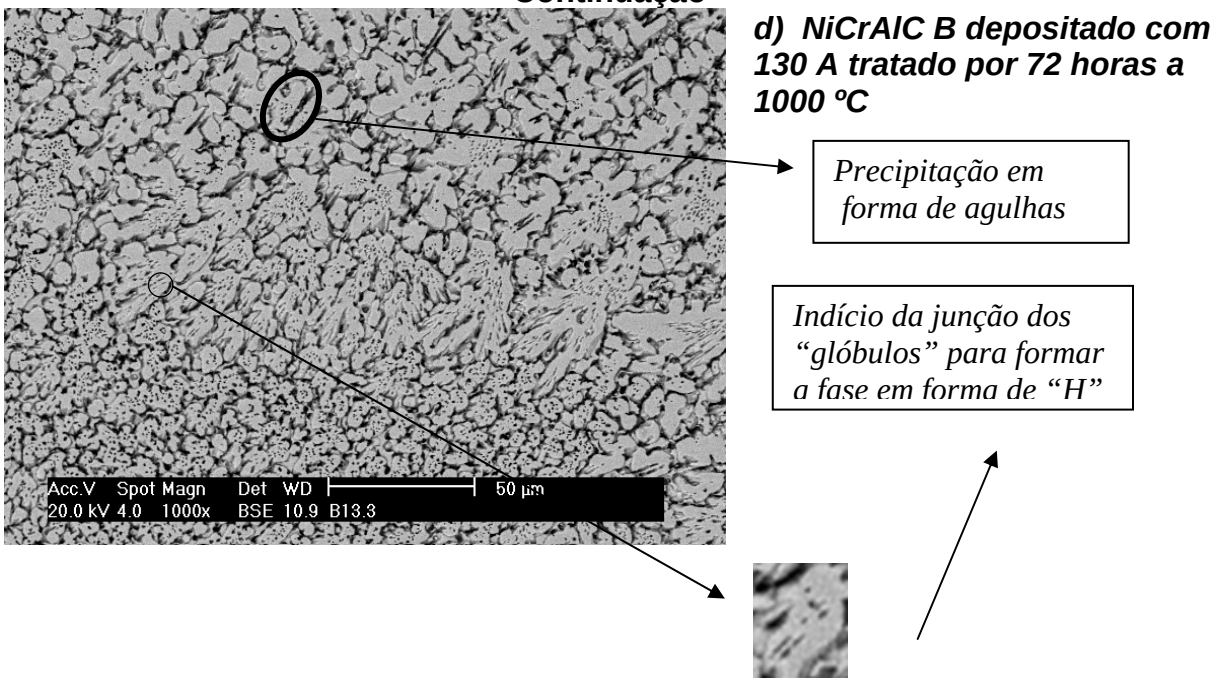



*Figura 55. Microestruturas dos revestimentos NiCrAlC B depositados com 130 A revelados com ácido oxálico e ataque eletrolítico obtidas no MEV*

Como a taxa de solidificação do cordão depositado com *100 A* (menor intensidade de corrente) é maior do que a do cordão depositado com *130 A* (maior intensidade de corrente) seria esperado que a precipitação ocorresse primeiro para o cordão *NiCrAlC B* depositado com *130 A*. Porém, conforme observado na *Figura 51* nota-se a existência das fases globulares no cordão *NiCrAlC B* como depositado para a menor intensidade de corrente. Esta precipitação pode estar relacionada a maior saturação da solução sólida deste cordão que de alguma forma favoreceu a precipitação das fases globulares antes do revestimento ser submetido a temperatura como foi observado para os revestimentos depositados com maior intensidade de corrente.

Quanto à variação na dureza ao se pode atribuir este fato somente pela precipitação das fases *"globular"* e em forma de *"H"*, pois na amostra *NiCrAlC B* depositada com *100 A* estas fases já existiam e o cordão apresentou dureza em torno de *450 HV.*

Uma provável explicação é a dissolução ou coalescimento de micro carbonetos que estavam dispersos, e com a exposição à temperatura ficaram em solução ou coalesceram diminuindo assim os valores de dureza em conjunto com a evolução das fases (NEMOTO et al., 1993).

CAPÍTULO

6

# CONCLUSÕES

Para as condições de teste utilizadas nesta pesquisa focadas no desenvolvimento de aluminetos *"in situ"* processados por *PTA* pode-se concluir que:

- Para garantir a produção de aluminetos nos revestimentos é necessário que o projeto de mistura de pós considere a interação destes com o arco e com o substrato.

- A interação do arco com os pós depositados e a entalpia de mistura são responsáveis pelos diferentes valores de diluição observados para os revestimentos depositados com mistura de pós elementares e com pó atomizado.

Em relação aos revestimentos *NiCrAlC B* depositados com *100 e 130 A*, e sua avaliação quando expostos a temperatura, pode-se concluir que:

- A diluição tem impacto na oxidação em função do aumento no teor de *Ferro* nos cordões depositados com maior intensidade de corrente, retardando a formação das camadas de óxidos, reduzindo os valores da constante parabólica de oxidação $k_p$ (taxa de variação de massa) no início da oxidação a *1000 °C*, além de acelerar a formação da camada protetora $Al_2O_3$-$\alpha$ para o revestimento com maior teor deste elemento.

- O maior teor de *Alumínio* nos revestimentos processados por *PTA* resultou em maior resistência à oxidação aos cordões *NiCrAlC* do que a liga *NiCrAlC* fundida. Esta diferença pode ser atribuída a formação do alumineto *NiAl* (fase $\beta$), que possui melhor resistência à oxidação do que o alumineto $Ni_3Al$ (fase $\gamma'$), o qual compõe a liga fundida.

- A incorporação de até *30 %* em massa de *Ferro* além de não comprometer a resistência a oxidação dos cordões *NiCrAlC* favoreceu a formação da camada de óxido estável composta por $Al_2O_3$-*α*.

- A exposição à temperatura induziu a evolução de fases já existentes nos revestimentos depositados com *100 A* (provável fase $\sigma$) e a precipitação de fases semelhantes nos revestimentos depositados com *130 A*.

**CAPÍTULO**

# 7

# SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Submeter os revestimentos por maiores tempos em temperaturas acima de *1000* ºC.
- Fazer ensaios de oxidação cíclica.
- Fazer espectroscopia *Raman* para caracterização das fases da alumina.
- Efetuar análise em microscopia eletrônica de transmissão para confirmar que as fases observadas nos ensaios de estabilidade a temperatura correspondem à fase $\sigma$.
- Efetuar ensaios de nanodureza nas diferentes fases.

CAPÍTULO

8

# REFERÊNCIAS

ALMEIDA, V.A.B.; D'OLIVEIRA, A.S.C.M. Formação in-situ de intermetálicos do tipo NiAl, In: 17º CBECIMat - CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2006, Foz do Iguaçu, São Paulo: Metallum, 2006. Anais (CD-ROM).

ALMEIDA, V.B.; TAKANO, I. MAZZARO, I.; D'OLIVEIRA, A. S. C. M. Evaluation of Ni–Al coatings processed by plasma transferred arc, **Surface Engineering**. No prelo, 2010.

ASM INTERNATIONAL. Metals Handbook, v. 3, Alloy Phase Diagrams, 1992. Metals Park, OH. 1741 p.

ASM INTERNATIONAL. Metals Handbook, v. 9, Metallography and Microstructures, 2004. Metals Park, OH. 2733 p.

AOKI, K.; IZUMI, O. J. Improvement in room temperature ductility of the L12 type intermetallic compound Ni3Al by boron addition. Journal of the Japan Institute of Metals, v. 43, n. 12, p. 1190-6, 1979.

BAZZI, G.D.; D'OLIVEIRA, A.S.C.M. Efeito da adição de Cr e Nb no desenvolvimento de intermetálicos de Fe-Al "in situ". In: 17º CBECIMat - CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2006, Foz do Iguaçu, São Paulo: Metallum, 2006. Anais (CD-ROM).

BENEGRA, M.; MAGNANI, M.; GOLDENSTEIN, H.; MARANHO, O., PINTAUDE, G. Abrasion and corrosion resistance of new Ni-based coating deposited by HVOF thermal spray process **Surface Engineering**. No prelo, 2010.

BIRKS, N.; MEIER, G.H.; PETIT, F.S. Introduction to the high temperature oxidation of metals. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. 351 p.

BROOKS, C.R. Heat Treatment, Structure and Properties of Nonferrous Alloys, Metals Park: ASM, 1982. 420 p.

BRUMM, M.W.; GRABKE, H.J. The oxidation behaviour of NiAl - I. Phase transformations in the alumina scale during oxidation of NiAl and NiAl-Cr alloys, Corrosion Science, v. 33, n.11, p. 1677-1690, 1992.

CASTELLAN, G. Fundamentos de Físico-Química. Rio de Janeiro; São Paulo: LTC – Livros Técnicos e Científicos Ltda,1986. 529 p.

COMMERSALD GROUP, 2010, http://www.commersald.com/en/impianti/processo_pta.html, acessado em 10 de junho de 2010.

D'OLIVEIRA, A.S.C.M. **Revestimentos soldados - Revestimentos duros**. Curitiba: UFPR, 2001. (Material técnico).

DAVIS, J.R. Hardfacing, weld cladding and dissimilar metal joining. In: **ASM HANDBOOK, v.6,** Materials Park, OH: ASM International, 1992. p.789-807.

DAVIS, J.R. Surface Engineering for corrosion and wear resistance, ASM International, 2001.

DEEVI, S. C.; SIKKA, V.K.; LIU, C.T. Processing, properties, and applications of nickel and iron aluminides. Progress in Materials Science, v. 42, p. 177-192, 1991.

DEEVI, S.C.; SIKKA, V.K. Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications. Intermetallics, v. 4, p. 351-315, 1996.

DONACHIE, M. J.; DONACHIE, S.J. Superalloys – A Technical Guide. Materials Park, OH: ASM International, 2002. 409 p.

FARINA, A.; NUNES, Y.; SILVA, W., GOLDENSTEIN, H. Progressos no desenvolvimento do banco de dados termodinâmicos para o sistema Ni-Cr-Al-C. In: Congresso Anual da ABM, 59., 2004, São Paulo. São Paulo: ABM, 2004. Anais (CD-ROM).

FOLTRAN, B. **Comparação de revestimentos de superligas a base de cobalto (Co-Cr-W-C) depositados por eletrodo revestido, plasma por arco transferido e laser**, 2000. 105 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2000.

FOX, A.G., TABBERNOR, M.A. The bonding charge of beta'NiAl, Acta Metallurgica et Materialia, v. 39, p. 669-678, 1991.

GENNARI, S. et al. A new approach to the modeling of SHS reactions: Combustion synthesis of transition metal aluminides, Acta Materialia, v. 54, n. 9, p. 2343-2351, 2006.

GENTIL, V. Corrosão. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982, 453 p.

GOLDENSTEIN, H., SILVA, Y.N., YOSHIMURA, H.N. Designing a New Family of High Temperature Wear Resistant Alloys Based on Ni3Al IC - Experimental Results and Thermodynamic Modelling, Intermetallics, v. 12, n.7-9, p.963-8, 2004.

GRAF, K. **Estabilidade a alta temperatura de revestimentos de hastelloy C depositados por PTA.** 2004. 89 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, 2004.

GUHA, S.; MUNROE, P.; BAKER, I. Room temperature tensile ductility in polycrystalline B2 Ni-30Al-20Fe, Scripta Metallurgica, v. 23, p. 897-900, 1989.

HIROSE, A.; ABOTANI, K.; AOKI, R.; KOBAYASHI, K.F. Properties of NbC-TiAl and TiB2-TiAl composites produced by plasma transferred arc process, Materials Science and Technology, v. 12, p. 1057-63, 1996.

INOUE, A.; MASUMOTO, T. ;TOMIOKA, H. Microstructure and mechanical properties of rapidly quenched $L2_0$and $L2_0$+$L1_2$ alloys in Ni-Al-Fe and Ni-Al-Co systems, Journal of Materials Science, v.19, p. 3097-3106, 1984.

JEONG, S.; LEE, D. The Effect of Fe on High Temperature Oxidation of NiAl, Metals and Materials, v. 4, n. 5, p. 1077-1083, 1998.

KAJIHARA, M.; HILLERT, M. Thermodynamic evaluation of the Cr-Ni-C System. Metallurgical Transactions A, v.21A, p. 2777-87, 1990.

KLAR, E., FESKO J.W., Gas and water atomization in: KLAR, E., Ed., Metals Handbook, v.7 Powder Metallurgy, ASM, 1984, p. 25-39.

KOU, S. Welding Metallurgy. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003. 460 p.

KUBASCHEWSKI, O., HOPKINS, B.E., Oxidation of metals and alloys. London: Butterworths Scientific Publications, 1962. 319 p.

KUNIOSHI, C.T., SILVA, W.S., RAMANATHAN, L.V., GOLDENSTEIN, H., Oxidation Resistance of NICRALC Alloys – A Preliminary Study. In: International Conference on Abrasion Wear Resistant Alloyed White Cast Iron for Rolling and Pulverizing Mills, 2005, São Paulo. Abrasion 2005. São Paulo: IPT, 2005. p. 213-225. Anais.

LEE, S.Y. et al. Effects of aluminizing on the oxidation and hot corrosion behaviors of two-phase nickel aluminides, Intermetallics, v. 11, p. 743-748. 2003

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 A, v. 290, p. 207-212, 2000.

LIMA, C.C., TREVISAN, R. Aspersão Térmica: Fundamentos e Aplicações. São Paulo: Artlieber Editora Ltda, 2002.148 p.

LIU, C.T.; SIKKA, V.K. Nickel aluminides for structural use. Journal of Metals, v.38, n.5, p.19-21, 1986.

LIU, C.T.; STIEGLER, J.O. Ordered intermetallics. In: **ASM HANDBOOK, 9th ed, v. 2.** Materials Park, OH: ASM International, 1992. p. 2555–2614.

LIU, C.T.; WHITE, C.L.; HORTON, J.A. Effect of boron on grain-boundaries in Ni3Al. Acta Metallurgica, v.33, n.2, p.213-29, 1985.

LUCAS, W. TIG and PLASMA Welding: Process techniques, recommended practices and applications. Cambridge, UK: Abington Publishing, 1990. 111 p.

MA, K.; TANG, T.; SCHOENUNG, J. M. Investigation into the effects of Fe additions on the equilibrium phase compositions, phase fractions and phase stabilities in the Ni–Cr–Al system, Acta Materialia, v. 58, p. 1518–1529, 2010.

MARCONI, M. Il Plasma ad Arco – Il Processi PTA, PlasmaTeam, 2002.

MEIER, G.H., A Review of Advances in High-Temperature Corrosion, Materials Science and Engineering A, v. 120, p. 1-11, 1989.

MOURISCO, A.; CUNHA, D.B.; GOLDENSTEIN, H.; KIMINAMI, C.S.; BOLFARINI, C., Microstructural characterization of Spray Formed Ni-Al-Cr-C Alloys, In: PTECH'2001 - THIRD INTERNATIONAL LATIN AMERICAN CONFERENCE ON POWDER TECHNOLOGY, 2001, Florianópolis. PTECH'2001 – Third International Latin American Conference on Powder Technology. S. Paulo: ABC - Associação Brasileira de Cerâmica, 2001.

MOUSSA, S.O.; EL-SHALL, M.S., High-temperature characterization of reactively processed nanostructure nickel aluminide intermetallics. Journal of Alloys and Compounds, v. 440, n. 1-2, p. 178-188, 2007.

MUNIR, Z.A., ANSELMI-TAMBURINI, U. Self-propagation exothermic reactions: the synthesis of high temperature materials by combustion, Materials Science Reports, v. 3, n. 7-8, p. 277-365, 1989.

NATIONAL ACADEMY PRESS. Intermetallic Alloy Development: A Program Evaluation, Publication NMAB-487-1, Washington, D.C. 1997, acessado por http://books.nap.edu/openbook.php?record_id=5701&page=17

NEMOTO, M.; TIAN, W.H.; HAN, C.S.; SANO, T. Dislocation-particle interactions in precipitation strengthened $Ni_3Al$ and NiAl. In: Structural Intermetallics, eds. R. Darolia et al., TMS, 1993. Proceedings. p.551-560.

NIJDAM, T.J.; JEURGENS, L.P.H.; SLOOF, W.G. Promoting exclusive $\alpha$-Al2O3 growth upon high-temperature oxidation of NiCrAl alloys: experiment versus model predictions, Acta Materialia, v. 53, p.1643-53, 2005.

NIU, C.Y.; ZHANG, X.J.; WU, Y.; GESMUNDO, F. The third-element effect in the oxidation of Ni–xCr–7Al (x = 0, 5, 10, 15 at.%) alloys in 1 atm O2 at 900–1000, Corrosion Science, v. 48, p. 4020-36, 2006.

OQUAB, D.; ESTOURNES, C.; MONCEAU, D. Oxidation Resistant AluminizedMCrAlY Coating Prepared by Spark Plasma Sintering (SPS), Advanced Engineering Materials, v. 9, n. 5, p. 413-417, 2007.

ORTH, J.E.; SIKKA, V.K. Commercial casting of Nickel Aluminide alloys. Advanced Materials and Processes, v. 148, p. 33-34, nov. 1995.

PÉREZ, P.; GONZFILEZ-CARRASCO, J.L.; ADEVA, P. Oxidation Behavior of a Ni3Al PM Alloy, Oxidation of Metals, v. 48, n. 1/2, p. 143-170, 1997.

PETIT, F.S. Oxidation mechanisms for nickel-aluminum alloys at temperatures between 900 degrees and 1300 degrees C. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, v. 239, p.1296, 1967.

PINT, B.A.; MARTIN, J.R.; HOBBS, L.W. The oxidation mechanism of θ-$Al_2O_3$ scales, Solid State Ionics, v. 78, pp. 99-107, 1995.

PINT, B.A.; HOBBS, L.W. Limitations on the Use of Ion Implantation for the Study of the Reactive Element Effect in beta-NiAl, Journal of Eletrochemical Society, v. 141, p. 2443-2453, 1994.

PORTER, A.D., EASTERLING, K.E., Phase Transformation in Metals and Alloys. London: Chapman and Hall, 1981. 446 p.

SALTYKOV, P.; FABRICHNAYA, O.; GOLCZEWSKI, J.; ALDINGER, F. Thermodynamic modeling of oxidation of Al-Cr-Ni alloys, Journal of Alloys and Compounds, v. 281, p.99-113, 2004.

SCHULZE, G.E.R., Mettallphysik. Berlin: Akademie-Verlag, pp.1-76, 1967.

SHILLINGTON, E.A.G.; CLARKE, D.R. Spalling failure of a thermal barrier coating associated with aluminum depletion in the bond coat. Acta Materialia, v. 47, n.4, p. 1297-1305, mar. 1999.

SILVA, W. S. **Avaliação do comportamento mecânico e tribológico de ligas Ni-Cr-Al-C**. 2006. 213 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

SILVA, Y. N.; MIURA, S.; YOSHIMURA, H.N.; GOLDENSTEIN, H., Compostos intermetálicos fundidos brancos – WCIC - uma nova família de ligas para fundição, In: 55° CONGRESSO ANUAL DA ABM, 2000, Rio de Janeiro RJ. São Paulo: ABM, 2000, p. 300-309.

SILVA, Y. N.; YOSHIMURA, H.N.; SILVA, W.S.; GOLDENSTEIN, H. Modelamento termodinâmico do sistema Ni-Al-Cr-C. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM. 58, Rio de Janeiro, 2003. São Paulo: ABM. p. 819-829.

SILVA, Y.N. **Caracterização microestrutural e validação de banco de dados termodinâmico para simulação de propriedades de ligas do sistema Al-C-Cr-Ni.** 2003. 116 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2003.

SIMS, C.T.; HAGEL, W.C. The Superalloys. New York: John Wiley & Sons, 1972, 565 p.

SMITH, R. W., NOVAK, R. Advances and applications in U.S. thermal spray technology. Powder Metallurgy International, v.23, n.3, p.147-155, 1991.

STOLO, N.S.; LIU, C. T.; DEEVI, S.C. Emerging applications of intermetallics. Intermetallics, v. 8, p.1313-20, 2000.

STOLOFF, N. S. Ordered Alloys-Physical Metallurgy and Structural Applications. International Metals Reviews, v.29, n.3, p. 123-135, 1984.

STOLOFF, N. S. Physical and mechanical metallurgy of Ni3Al and its alloys. International Materials Reviews, v.34, n.4, p. 153-83, 1989.

STOLOFF, N.S. Wrought and P/M Superalloys, In: ASM Handbook, v. 1, 10$^{th}$ Ed. Metals Park, OH: ASM International, 1993. p. 950-994.

STOTT, F.H. The protective action of oxide scales in gaseous environments at high temperature, Reports on Progress in Physics, v. 50, n.7, p. 861-913, 1987.

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

SUCHENTRUNK, R.; STAUDIGL, G.; JONKE, D.; FUESSER, H. J. Industrial Applications for Plasma Processes – Examples and Trends. Surface and Coatings Technology, v. 97, p 1-9, 1997.

XIBAO, W.; HUA, L. Metal powder thermal behaviour during the plasma transferred arc surfacing process, Surface and Coatings Technology, v. 106, p. 156-161, 1998.

WAGNER, C. Reaction types in the oxidation of alloys. Zeitschrift Fur Elektrochemie, v. 63, n.7, p. 772-90, 1959.

WANG, B.; GONG, J.; WANG, A.Y.; SUN, C.; HUANG, R.F.; WEN, L.S. Oxidation behaviour of NiCrAlY coatings on Ni-based superalloy. Surface and Coatings Technology, v. 149, p. 70-75, 2002.

WESTBROOK, J.H.; FLEISCHER, R.L. Intermetallic Compounds – Principles and practice, New Jersey: John Wiley & Sons, v.1, 1995. 1934 p.

WOOD, J.H.; GOLDMAN, E. In: SIMS, C.T.; STOLOFF, N.S.; HAGEL, W.C. (Eds.), In: Superalloys II, New York: Wiley, 1987. Chapter 13.

XU, C.; GAO, W. Pilling-Bedworth ration for oxidation of alloys, Materials Research Innovations, v. 3; p. 231-235, 2000.

WU, W., WU, L. The wear behaviour between hardfacing materials, Metallurgical and Materials Transactions A, v. 27A, p. 3639-3648, 1996.

YAEDU, A.E., D'OLIVEIRA, A.S.C.M. Co based alloy PTA hardfacing with different dilution levels, Materials Science and Technology, v. 21, n.4, p. 459-66, 2005.

YOSHIMURA, H.N.; GOLDENSTEIN, H. Compostos intermetálicos fundidos brancos - WCIC uma nova família de ligas para fundição resistentes a altas temperaturas. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, Porto Alegre, 1996. São Paulo : ABM, 1996. v. 2, p. 287-303.

YOSHIMURA, H.N.; MATSUBARA, Y.; GOLDENSTEIN, H. WCI – White Cast Intermetallic Compound – A New High Temperature Foundry Material. Acta Microscopica. Vol.6, Supl. A, p. 174-175, September, 1997.

# ANEXO A – ÍNTEGRAS DOS TRABALHOS DESENVOLVIDOS POR BENEGRA ET AL. RELACIONADOS COM A LIGA NICRALC

## A.1. A Preliminary Study of Ni-Base Alloy Processed by Different Thermal Spray Processes

SIXTH INTERNATIONAL LATIN-AMERICAN CONFERENCE ON POWDER TECHNOLOGY
November 07-10 - Búzios - Rio de Janeiro - Brazil

# A Preliminary Study of Ni-Base Alloy Processed by Different Thermal Spray Processes

M. Benegra[1, a], G. Pintaúde[2, b] O. Maranho[2, c], W. Santana[1, d] and H. Goldenstein[1, e]

[1]Av. Prof. Mello de Moraes, 2431, São Paulo, SP, Brazil. ZIP CODE 05508-900

[2]Av. Sete de Setembro, 3165, Curitiba, PR, Brazil. ZIP CODE 80230-901

[a]marjbene@yahoo.com.br, [b]pintaude@utfpr.edu.br, [c]maranho@utfpr.edu.br, [d]wsantana@usp.br, [e]helio.goldenstein@poli.usp.br

**Keywords:** Ni-Base alloy, thermal spraying, porosity.

**Abstract.** This work presents a preliminary study of the Ni-base alloy (NiCrAlC©) coatings, deposited by thermal spraying onto AISI 1020 steel substrates. The depositions were conducted using two processes: (i) high-velocity oxygen fuel (HVOF), or (ii) atmospheric plasma spray (APS). The coated specimens were submitted to six temperatures since 170ºC until 1200ºC during two hours. The goal of this study is to verify the viability to deposit the Ni-base alloy by thermal spray process and to verify the temperature effects on the coating microstructure. The microstructural analyses were performed by means of optical and scanning electron microscope (SEM). Two properties were determined: the porosity and the Vickers hardness of coatings. The hardness of as-sprayed HVOF coatings was 30% higher than that observed for the APS ones. A possible reason for this result was the difference in the porosity values. The as-sprayed APS coatings presented 9% of porosity, while the HVOF presented about 3% only. The isothermal treatments resulted in a large amount of aluminum oxide. A large level of oxidation began around 580°C for the APS coatings and 810°C for the HVOF coatings. *(NICRALC© is copyrighted to USP)*

## Introduction

With the technological advance and industrial competition, it is necessary to develop new engineering materials, in order to get better mechanical properties and accessible costs. One way of doing this is by the use of coatings technology, which is growing considerable recently. The principal advantage is the possibility to use an economic substrate obtaining a material with noble surface properties after its deposition. The thermal spray is a group of processes that deposit metallic or non-metallic materials onto different kinds of substrates [1]. Coatings are formed by the impact of molten or softened particles onto a substrate. The resulted coating has a lenticular or lamellar microstructure due to the rapid solidification of the particles flattened from striking a substrate surface at high velocities. A common feature of all thermally sprayed coatings is a structure with pores, oxides, voids, and unmelted

particles. Their mechanical properties are dependent on these aspects [2]. For this reason, an adequate material and process should be selected.

The present work is a preliminary study of intermetallic compound (IC) $Ni_3Al$ based-alloys termed *NiCrAlC* [3] *(NICRALC© is copyrighted to USP)*, deposited by two thermal spray processes, High Velocity Oxygen-Fuel (HVOF) and Air Plasma Spraying (APS). IC generally is used when hardness, wear resistance and high temperatures are important [4]. The *NiCrAlC* alloy presents microstructures containing hard chromium carbides dispersed in a continuous γ' ($L1_2$), and Ni–Al–Cr ordered intermetallic matrix, as showed elsewhere [3]. This material has been processed by conventional casting and spray forming processes [5]. Our goal is to study the viability of the application of this new alloy as a coating and bringing out the elementary microstructural differences between the thermal spray processes.

**Materials and methods**

The as-cast *NiCrAlC* (1.0%C, 12%Cr, 8%Al, 0.02%B, 0.05%Si, 0.05%Mn, and Ni-balance, nominal composition) was processed in order to obtain a powder, which was employed as a raw material for the thermal spray application. Coatings were deposited by HVOF or APS techniques normally used for industrial environments. AISI 1020 annealed steel was used as substrate. Before depositions, the substrate was prepared by abrasive blasting, using alumina as abrasive material. The operation conditions involved in each process are listed in Table 1.

Table 1 – Parameters involved in thermal spray depositions.

| Operating conditions of the APS | | Operating conditions of the HVOF | |
|---|---|---|---|
| Gun type | 9 MB | Gun type | DJ 2700 |
| Arc current | 500 A | Oxygen pressure | 0.8274 MPa |
| Arc voltage | 60 V | Oxygen flow rate | 152 l/min |
| Argon pressure (Primary gas) | 0.6895 MPa | Propane pressure | 0.6205 MPa |
| Argon flow rate | 130 l/min | Propane flow rate | 65 l/min |
| Hydrogen pressure (Secondary gas) | 0.3447 MPa | Air compressed pressure | 0.7584 MPa |
| Hydrogen flow rate | 5 l/min | Air compressed flow rate | 304 l/min |
| Powder spray rate | 43 g/min | Powder spray rate | 60 g/min |
| Spray distance | 130 mm | Spray distance | 200 mm |
| Particles size range | - 90 µm + 45 µm | Particles size range | - 45 µm + 20 µm |

Isothermal oxidation tests were conducted for 2 h of holding time inside a furnace at 170, 370, 580, 810, 1010 and 1190°C, without any kind of specimen protection. The temperature was controlled using a thermocouple placed on the surface specimen. Thus, its variation was 5°C at maximum. Once each test was finished, the specimens were air-cooled.

The as-sprayed coatings were cut using a Buehler ISOMET 2000 Precision Saw. After that, a polishing procedure on a 45 µm diamond grid followed by cloth polishing with 9, 3 and 1 µm diamond suspensions. Image Analysis technique associated to the optical microscope was employed to measure the porosity content in the coatings by converting the

micrographs into binary images and quantifying the percentage of dark areas in these images. The average values correspond to a series of 20 measurements.

Energy Dispersive Spectrometry (EDS) helped to differentiate the porous to the oxides. A large amount of oxides in some specimens did not allow performing the analysis of the porosity values. This problem was observed specially for the temperatures higher than 580°C. Scanning Electron Microscope (SEM) images of the cross-section coating were recorded by using the backscattered electron detector (giving atomic number contrast).

Hardness tests were performed in the HVM-2 Shimadzu equipment, using loads of 50 g. Each average value corresponds to a series of ten measurements. Also, the hardness of an as-cast specimen with similar composition of coatings was determined.

**Results and Discussion**

Fig. 1 presents the cross-section of as-sprayed APS and HVOF coatings.

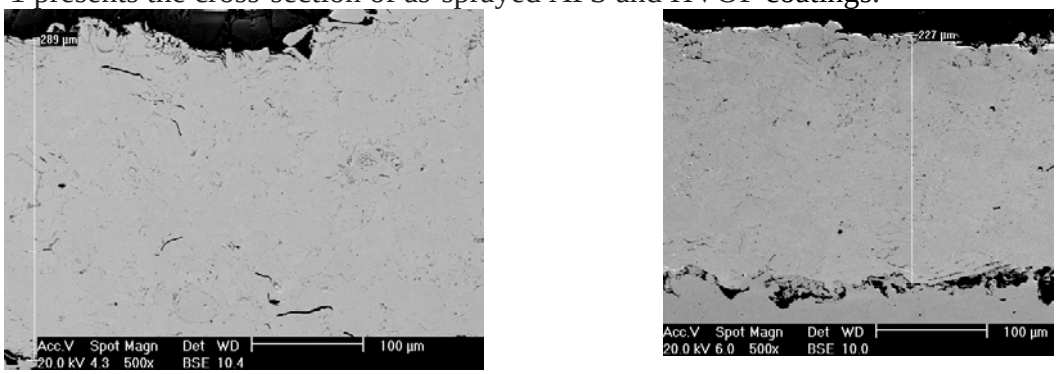



Fig.1 - Cross-section SEM images of as-sprayed APS (a) and HVOF (b) coatings.

One can observe from Figure 1 that the splats of HVOF repeated a pattern, while in the APS this event was more difficult to note. The splats morphology depends on the thermal spray process. In HVOF process, the thermal energy is lower than APS. For this reason, the particles of HVOF reach the surface in a semi-molten state. The result is a surface with flattened splats, which can create a pattern. In APS process, a higher number of particles reach the surface in a melt state, spreading the deposited material, inhibiting the splats boundary.

Table 2 presents the porosity values determined without temperature effects and for specimens submitted to 580ºC.

Table 2 - Porosity values determined in thermal sprayed coatings.

| Process | Temperature [ºC] | Porosity [%] |
|---|---|---|
| HVOF | room | 3.1 ± 0.9 |
| APS | room | 9 ± 2 |
| HVOF | 580ºC | 3.7 ± 0.9 |
| APS | 580ºC | 3 ± 1 |

Table 2 shows that the porosity of APS coating was about three times larger than that observed for HVOF process at room temperature. Pores can be originated by the partly solidification of the powder before impacting to surface [6] or during the spreading in the impact, resulting in a lack of material around the splats [7]. The HVOF process uses a higher velocity, and consequently tend to close the lacks among the splats, resulting in less porosity, in agreement with the results presented in Table 2.

For the specimens submitted to the temperature effects, Table 2 showed that, for HVOF process, the level of porosity was kept constant, while for the APS the porosity decreased three times. Probably, the reason for this difference is the amount of oxides formed in each thermal spray process. Considering the larger porosity of APS as-sprayed specimen, the oxidation rate in this case was higher. Therefore, the oxides formed filled these spaces quickly and the porosity level decreased in the APS specimens.

Fig. 2 shows the cross-section of both APS and HVOF coating for the specimens submitted to 580 and 1190ºC.

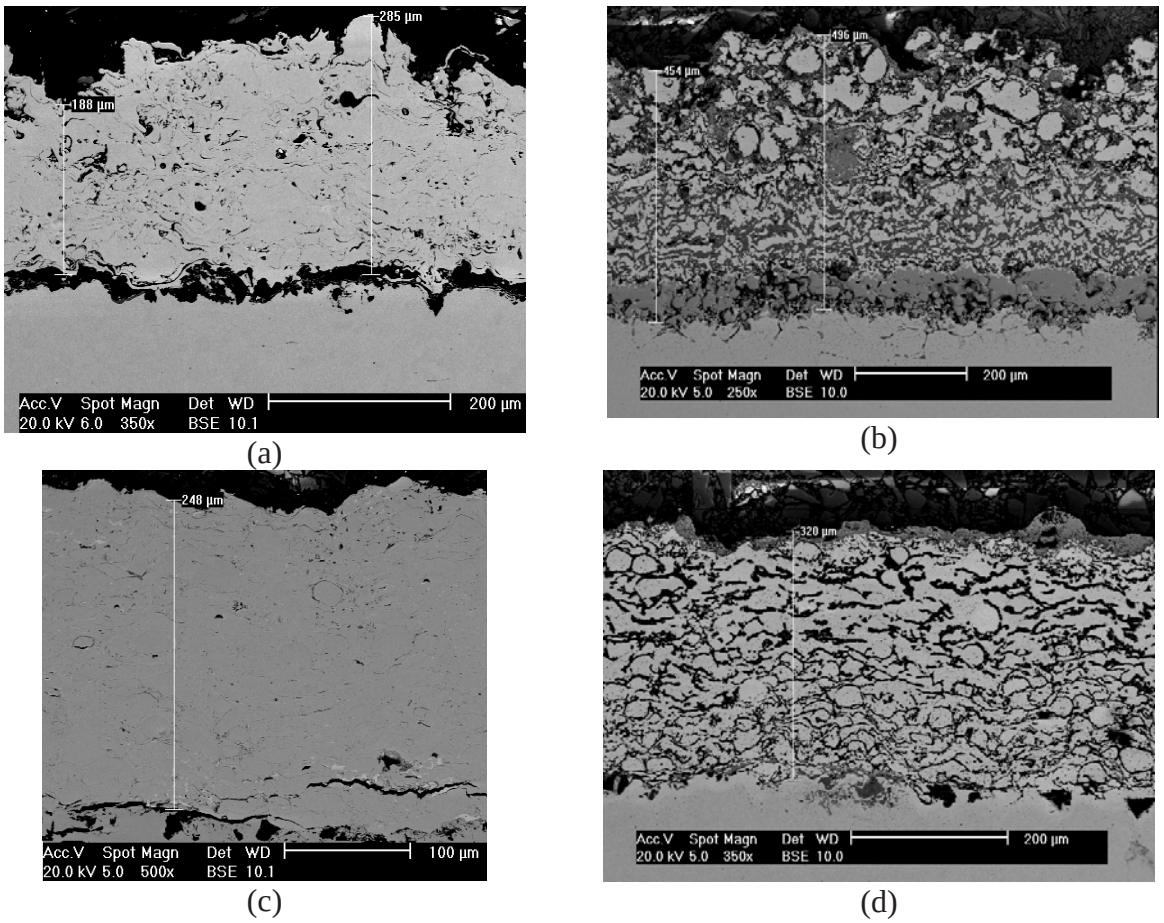



Fig.2 - Cross-section SEM images of APS coating: (a) submitted to 580°C, and (b) 1190°C, and HVOF coating: (c) submitted to 580°C, and (d) 1190°C.

Comparing the microstructures presented in Figs. 1 and 2 (b and d), one can observe that the dark areas increased significantly from the room temperature to 1190ºC for both thermal spray processes. More than that, the coating thickness increased after the thermal exposition. This phenomenon is an expansion promoted by the oxidation, especially of the aluminum (determined in the EDS), present in the alloy composition. The effects of the oxidation were less significant up to 810°C. The variation between the room temperature and 580ºC is slight for HVOF coating and it is more notable for APS one.

Fig. 3 shows the hardness results for the as-sprayed coatings and specimens submitted to 580 or 810°C.

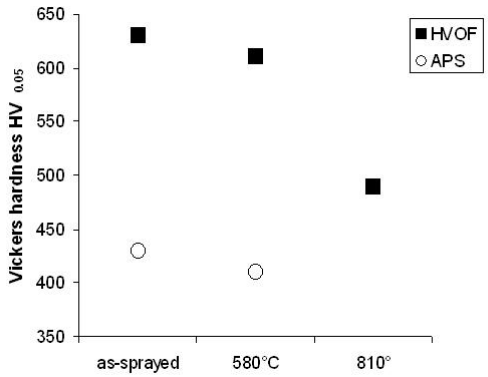



Fig.3 – Vickers Hardness of as-sprayed coatings and specimens submitted to 580 and 810°C.

The hardness values presented in Fig. 3 showed that the as-sprayed coatings were similar of those obtained for the specimens submitted to 580°C. For this reason, we did not present the values for other tested specimens (170 and 370°C). More than that, the HVOF specimens were approximately 30% harder than the APS ones. This difference agrees with the porosity values presented in Table 2: the smaller the porosity, the higher was the hardness of coatings.

The hardness of coatings was within the expected range. The average value of an as-cast *NiCrAlC* was 420 $HV_{0.5}$, a value very close to the one obtained for the APS specimen. The microstructure refinement gives rise to larger values of hardness, as observed for the HVOF specimen. This effect was not sensible in the APS specimen due to the higher amount of pores.

Also, Fig. 3 showed a remarkable decrease in the hardness value of the HVOF specimen tested at 810°C. Fig. 4 presents the indentation marks after the hardness test of APS coating submitted to 580°C and it helps to understand the hardness variation observed for the HVOF specimen. Also, this is the reason why this study does not present the hardness results for the APS specimens submitted to temperatures higher than 580°C and for the HVOF ones above 810°C.

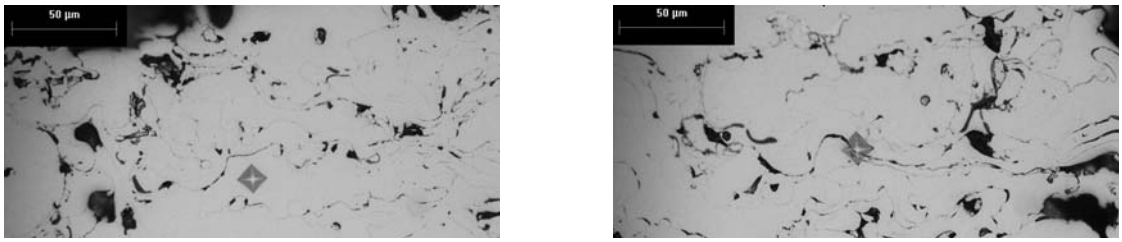



Fig. 4 – Optical microscope images of indentation marks, performed on APS specimen submitted to 580°C.

In Fig. 4 the dark regions are associated to oxides and pores, and the others white are related to the unaffected coating. Depending where the indentation was performed, there was a variation in the hardness values. The dark zones tended to be brittle due to the oxides presence, as the indentation load can crack these oxides. When an indentation mark is accomplished with a crack, the hardness value decreased, due to the stress relief produced by the generation of the new surfaces [8]. Thus, the diagonal marks of these indentations were larger than that obtained for the white areas only. On the other hand, the white zones tend to result in smaller hardness with the temperature effect (Fig.3), probably due to relief in the residual stresses.

**Conclusions**

1. NiCrAlC alloy can be deposited by thermal spray process.
2. HVOF process resulted in a coating with higher hardness and smaller porosity. Probably, this process may be considered as a preferential technique to deposit NiCrAlC alloy.
3. Aluminum oxide was detected in the specimens submitted to the temperature effects.
4. The temperature effects were more pronounced in APS coatings, which deteriorated at lower temperatures.

**References**

[1] R.C. Tucker, in: Thermal Spray Coatings, edited by ASM, volume 5 of Surface Engineering, p. 497, (1993).
[2] S. Deshpande, T.S. Sampath, H. Zhang: Surf.Coatings Technol. Vol. 200 (2006), p. 5395.
[3] H. Goldenstein, Y.N. Silva and H.N. Yoshimura: Intermetallics Vol. 12 (2004), p. 963
[4] J.H. Westbrook and R.L. Fleischer: *Intermetallic compounds principle and practice* (John Wiley Sons, New York, NY, 1995).
[5] A.J. Mourisco, D.B. Cunha, H. Goldenstein, C.S. Kiminami and C. Bolfarini: Mater. Sci. Forum Vol. 416/418 (2003), p. 437.
[6] P. Ctibor, R. Lechnerová and V. Benes: Mater. Characterization Vol. 56 (2006) p. 297
[7] A.A. Kulkarni, A. Goland, H. Herman, A.J. Allen, J. Ilavsky, G.G. Long and F. de Carlo: J. Therm. Spray Technol. Vol. 14 (2005), p. 239.
[8] I.J. McColm: *Ceramic Hardness* (Springer, New York, NY, 1990).

# ANEXO A – ÍNTEGRAS DOS TRABALHOS DESENVOLVIDOS POR BENEGRA ET AL. RELACIONADOS COM A LIGA NICRALC

## A.2. Abrasion and corrosion resistance of new Ni–based coating deposited by HVOF thermal spray process

# Abrasion and corrosion resistance of new Ni–based coating deposited by HVOF thermal spray process

**M. Benegra[1], M. Magnani[1], H. Goldenstein[1], O. Maranho[2] and G. Pintaude*[2]**

Coatings based on NiCrAlC intermetallic based alloy were applied on AISI 316L stainless steel substrates using a high velocity oxygen fuel torch. The influence of the spray parameters on friction and abrasive wear resistance were investigated using an instrumented rubber wheel abrasion test, able to measure the friction forces. The corrosion behaviour of the coatings were studied with electrochemical techniques and compared with the corrosion resistance of the substrate material. Specimens prepared using lower $O_2/C_3H_8$ ratios showed smaller porosity values. The abrasion wear rate of the NiCrAlC coatings was much smaller than that described in the literature for bulk as cast materials with similar composition and one order of magnitude higher than bulk cast and heat treated (aged) NiCrAlC alloy. All coatings showed higher corrosion resistance than the AISI 316L substrate in HCl (5%) aqueous solution at 40°C.

**Keywords:** Thermal spray, Ni based alloy, Intermetallic compound, Rubber wheel abrasion test, Corrosion resistance

Published by Maney Publishing (c) IOM Communications Ltd

## Introduction

High velocity oxy-fuel thermal (HVOF) spraying is a competitive process to create coatings that improve the wear and corrosion resistances[1] and functions as thermal barrier.[2] Alloy families that are designed to increase the resistance against wear by hard particles (abrasion and erosion) usually contain a large volume fractions of carbides, the most common are WC–Co[3–5] and NiCr–CrxCy[6,7] compositions.

Components subjected to hot environments need a different alloy design, because of the pronounced degradation of the mechanical properties and lack of oxidation resistance of the above mentioned families at high temperatures. Kunioshi *et al.*[8] showed that a WC–20Cr–7Ni HVOF coating was less oxidation resistant than a $Cr_3C_2$–Ni–20Cr coating obtained under the same conditions, because of the higher rate of oxidation of WC. Franco and Berns[9] showed that the hot hardness of WC at 700°C is lower than that of $M_7C_3$ (36%Cr) and $Cr_3C_2$ at the same temperature. Finally, the corrosion resistance of alloys with large volume fraction of carbides can be worst than for other compositions.[10]

Alloys based on the $Ni_3Al$ intermetallic have been shown to increase their yield stress with temperature.[11] Based on this fact, a family of alloys named NiCrAlC, containing a dispersal of Cr carbides in a $Ni_3Al$ matrix, were developed by Goldenstein *et al.*[12–15] These alloys present a relatively smaller volume fraction of carbides when compared with HVOF coatings of WC–Co or NiCr–CrxCy compositions. Similar alloys were proposed by Luo *et al.*,[16–18] who processed $Ni_3Al + M_7C_3$ by manual gas tungsten arc welding. Both developments aim the substitution of Co based alloys with less expensive $Ni_3Al$ based alloys, with superior tribological and mechanical properties at high temperatures.[14,17,18] Nevertheless, the properties at room temperatures also need to be assessed before these alloys can be implemented commercially. The main objective of this work is to determine the abrasion and corrosion resistance of these coatings at room temperature.

## Experimental

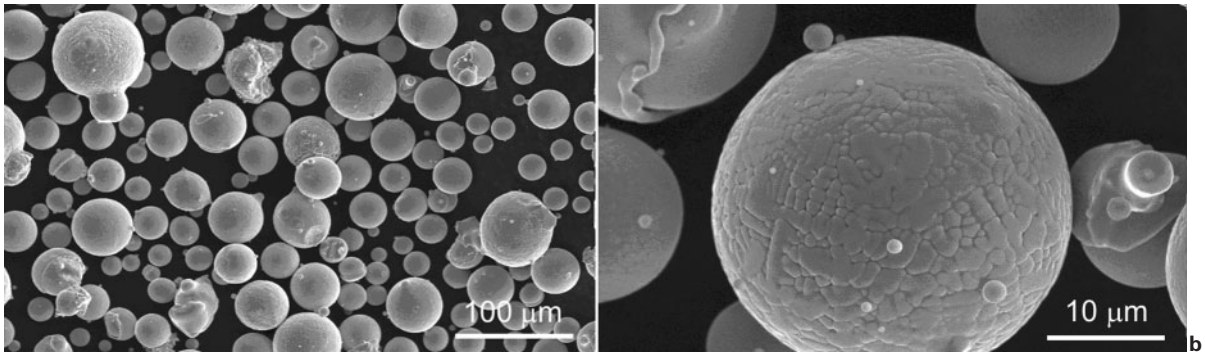
The as cast NiCrAlC (nominal composition: Ni–0·86C—12·10Cr–8·7Al–0·05%B) was atomised to obtain a powder. Particles with sizes in the 20–45 μm range were employed as raw material for thermal spray application. The SEM of NiCrAlC alloy powder (Fig. 1) shows particles without porosity, with spherical morphology and solidification microstructure characteristic of gas atomisation process. The feedstock powder was also submitted to X-ray diffraction (XRD) analysis (Fig. 2). Peaks helps to identify the $Ni_3Al$ ($\gamma'$) constituent. Carbides were not detected probably because they have a volume fraction smaller than that necessary to overcome the background noise.

Coatings were deposited using a METCO Diamond Jet HVOF gun with DJ 2701 air gap at a spray distance of 200 mm, powder spray rate of 60 g $min^{-1}$ and air compressed flowrate of 304 L $min^{-1}$. These parameters were used for deposition of coatings with 0·3 mm of nominal thickness onto AISI 316L stainless steel

[1]Materials and Metallurgy Department, University of São Paulo, São Paulo, Brazil
[2]Academic Department of Mechanics, Federal University of Technology – Paraná, Curitiba, Brazil

*Corresponding author, email giuseppepintaude@gmail.com

© 2010 Institute of Materials, Minerals and Mining
Published by Maney on behalf of the Institute
Received 15 June 2009; accepted 28 October 2009
DOI 10.1179/026708410X12550773058144



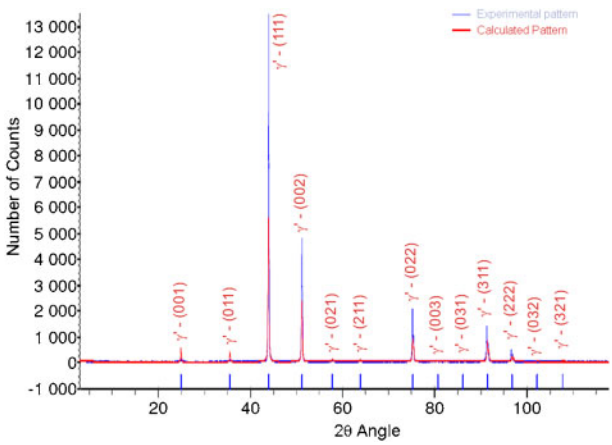

*a* general view; *b* detailed view

**1 Secondary electron SEM micrographs showing morphology of NiCrAlC powder**

substrates, with $173 \pm 8$ HV. Before the depositions, rectangular ($100 \times 80 \times 7$ mm) substrates were grit blasted with alumina mesh no. 24. Hearley *et al.*[19] correlated the gas flowrate and oxygen/propane ratio with the mechanical properties of the resulting coatings. Based on this supposition, the coatings were thermally sprayed on AISI 316L, varying the gas flowrate and oxygen/propane ratio using four different parameters (Table 1).

The specimens were prepared following a polishing procedure with 45 μm diamond grit, followed by cloth polishing with 9, 3 and 1 μm diamond suspensions. Cross-sections of the coatings were characterised by SEM, coupled with an energy dispersive spectroscopy, which helped to differentiate the pores to the oxides. Image analysis technique associated to the optical microscopy was employed to measure the porosity content in the cross-sections of coatings by converting the micrographs into binary images and quantifying the percentage of dark areas in these images. The average values correspond to a series of 20 measurements. The cross-section images were recorded by using the back-scattered electron detector (giving atomic number contrast).

The mechanical property of coatings was evaluated by means of the Vickers hardness, performed using a load of 300 g (an average of 10 indentations per specimen), at the cross-sectioned areas. Average surface roughness was determined, using 2·5 mm cutoff length (an average of three profiles per specimen).




**2 X-ray diffraction pattern for NiCrAlC powder. All identified peaks refer to $Ni_3Al$**

The abrasion resistance was verified in an instrumented rubber wheel abrasion test, following a modification of procedure 'E' of ASTM G65 standard.[20,21] The abrasive material employed was foundry sand with 99·8% silica content, with an average sand particle size of 0·3 mm. After the friction coefficient run-in, 230 data points were considered to calculate the average values.

The normal applied force was 65 N instead of 130 N, the recommended value by the procedure 'E' of ASTM standard.[20] The reason for this is the smaller coefficient of variation obtained by Pintaude *et al.*[21] for HVOF coatings under tests performed with 65 N load. The effect of substrate properties was the other reason why Pintaude *et al.*[21] used a lower test load. They verified the substrate effect (52100 or 1020 steel) on the friction and wear behaviour of HVOF WC–Co coatings. Probably, further investigations are necessary to analyse the substrate effect on the wear performance of thermal sprayed coatings.

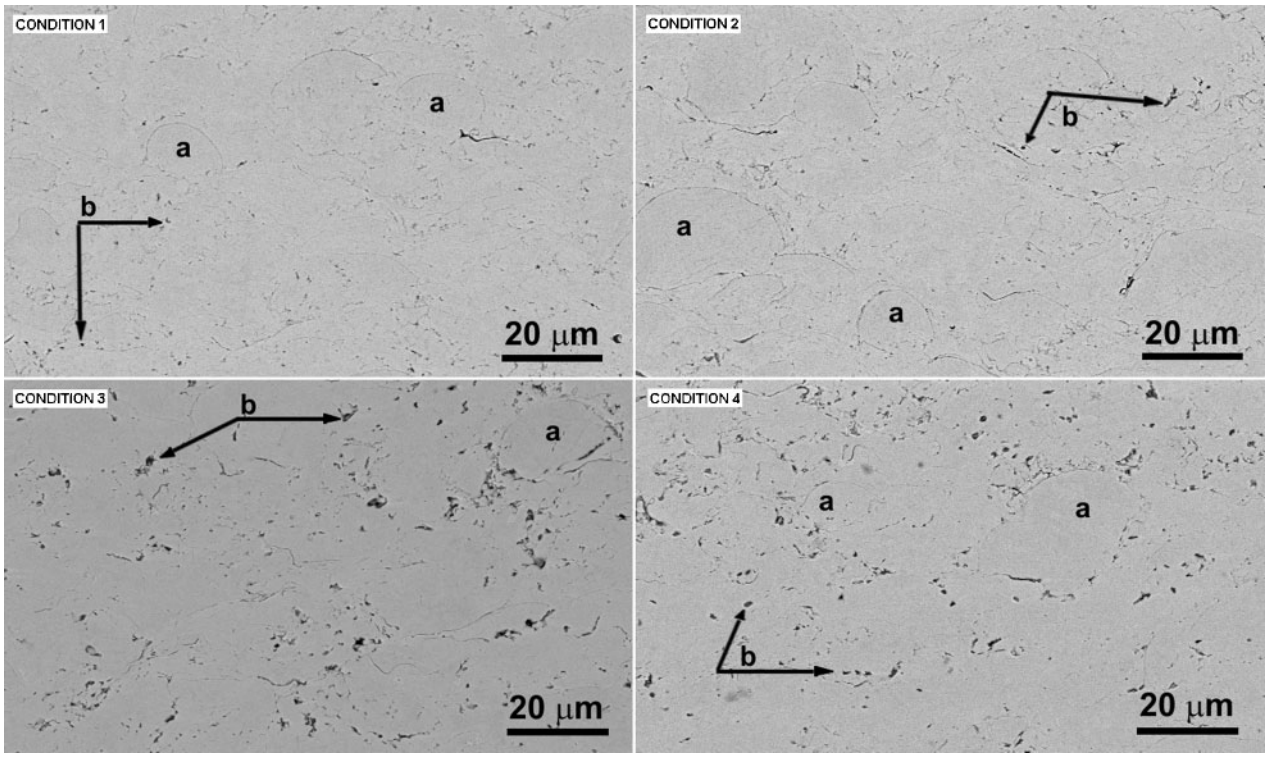
The corrosion resistance of the coated AISI 316 stainless steel was evaluated by electrochemical measurements of the as sprayed HVOF coated specimens in 80 mL of aerated and unstirred 5%HCl solution, at 40°C. This temperature was kept constant by the recovering of the cell with a copper wire, which was linked in a thermostat bath. An Ag|AgCl|KCl(sat.) electrode was used as reference and connected to the working solution through a Luggin capillary. A platinum network was used as auxiliary electrode. Finally, a working electrode of each coated sample was placed at the bottom of an electrochemical cell, exposing a geometric area of 1 $cm^2$ to the solution.

Open circuit potential (EOC), electrochemical impedance (EIS) and potentiodynamic measurements were made using a Potentiostat/Galvanostat EG&G Parc-273 and a Frequency Response Analyser Solartron-SI1255 coupled to a computer. The EIS tests were made applying 10 mV (RMS) to the EOC value, starting from $5 \times 10^4$ to $10^{-2}$ Hz with 10 points/decade. For all specimens, EOC and EIS measurements were performed after 10 h in chloride containing solution (40%HCl at 40°C). Polarisation curves were recorded for all samples

**Table 1 Processing conditions of HVOF coatings**

| Test condition | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| Propane, L $min^{-1}$ | 58·3 | 65·3 | 58·3 | 51·6 |
| Oxygen, L $min^{-1}$ | 151·8 | 177·1 | 177·1 | 215·1 |
| $O_2/C_3H_8$ ratio | 3·6 | 3·6 | 4·1 | 5·3 |

Published by Maney Publishing (c) IOM Communications Ltd




*a* unmelted particles; *b* pores

**3 Cross-section images of HVOF NiCrAlC coatings, revealed in SEM**

in a potential range from −150 to +250 mV versus EOC at 1·0 mV $s^{-1}$.

## Results and discussion

### Coating characterisation

Figure 3 shows the microstructures of HVOF NiCrAlC coatings deposited with four different gas flowrates. The cross-sectional images show that coatings were dense with excellent homogeneity presenting a lamellae structure because of the deposition and re-solidification of the molten and semimolten particles. They also contain pores and unmelted and partially melted particles. Specimens 3 and 4 show more pores (dark contrast) than the other specimens, while pores appear in larger concentrations in specimen 3. Observations based on Fig. 3 are confirmed in Table 2, which shows quantitatively the surface roughness, porosity content, thickness and Vickers hardness.

Surface roughness ($R_a$) values of the HVOF NiCrAlC coatings processed under condition 1 were similar to those reported by Mahesh *et al.*[22] These researches found values in the range of 10·36–11·01 μm for HVOF NiCrAl coatings. The other process conditions led to smaller values of surface roughness, encompassing an observed range of 7·2–10·6 μm.

Specimens of HVOF NiCrAlC coatings can be separated into two groups according to their porosity. Specimens processed under conditions 1 and 2 led to porosities of less than 1%, while those obtained using conditions 3 and 4 gave rise to higher porosity values (larger than 1%). Mahesh *et al.*[22] observed a porosity level around 1·7% for the HVOF NiCrAl coatings. Thus, the porosity level of NiCrAlC coatings can be considered good when compared with values from the literature for HVOF thermal spray process.

One could expect a correlation between the gas flowrates and the porosity content, based on the results of Hearley *et al.*[19] However, no correlation was found here. Probably, the kinetic and thermal effects during the thermal spray process established a balance, creating a compensation effect. Values of $O_2/C_3H_8$ ratio had a clear effect on the porosity of HVOF NiCrAlC coatings, though decreased porosity was obtained with more reducing atmospheres ($O_2/C_3H_8$ ratio=3·6).

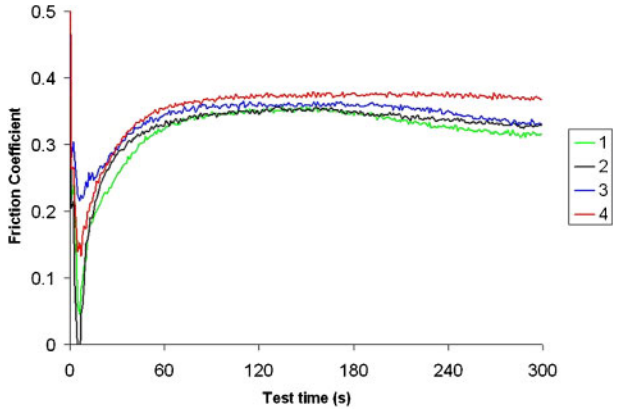
The microhardness of as cast material (used as raw material for atomised power) was 330±40 HV, softer than HVOF coatings, showing the effects of structure refinement, strain hardening and the development of residual stresses on coatings. Hu *et al.*[23] verified a hardness increase in the HVOF Ni–Al coatings as the grain size is reduced. Also, the hardness of bulk Ni–Al material is approximately 20% softer than the conventional HVOF process.

The HVOF NiCrAlC coatings were harder than those obtained by Mishra *et al.*,[24] who processed by HVOF

**Table 2 Surface roughness ($R_a$), porosity content, thickness and Vickers hardness of HVOF NiCrAlC coatings**

| HVOF condition | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| $R_a$, μm | 10·7±0·7 | 9·6±0·9 | 8·8±0·7 | 7·7±0·5 |
| Porosity, % | 0·6±0·4 | 0·23±0·08 | 1·7±0·2 | 1·3±0·2 |
| Average thickness, mm | 0·29±0·02 | 0·28±0·02 | 0·29±0·04 | 0·4±0·1 |
| Vickers hardness, HV300 | 440±30 | 470±50 | 440±20 | 474±8 |

Published by Maney Publishing (c) IOM Communications Ltd




**4 Friction coefficient as a function of test time, obtained in instrumented rubber wheel abrasion test**

$Ni_3Al$ based IC materials. These researchers tested a 0·305 mm thick HVOF $Ni_3Al$, and its hardness was 230–344 HV. In this case, the superior hardness of NiCrAlC is associated with the presence of the chromium carbide in the microstructure. For instance, La *et al.*[25] found a hardness increase of 65% in the $Ni_3Al$ coatings fabricated by a self-propagating high temperature synthesis casting route, when 17% of $M_7C_3$ carbide volume fraction was added in the alloy formulation.

## Friction and wear behaviour

Figure 4 shows the variation of friction coefficient with test time. One can observe a period with large friction coefficient variations, equivalent to run-in, during which the application of normal force was still not stable. The run-in period in the instrumented rubber wheel abrasion test has been discussed elsewhere.[21] In a general way, the friction behaviour was similar for all tested specimens.

Table 3 presents the results of mass loss and average friction values obtained during tests with the instrumented rubber wheel apparatus. As observed for friction behaviour, the mass loss of all tested specimens was quite similar. Also, Table 3 shows that the wear behaviour can be related with the friction coefficient values, i.e. the higher the mass loss, the higher the friction coefficient. This association is not always found in the literature, even though it is desired.[26] In particular, for tests performed under rubber wheel abrasion test, Chen and Hutchings[3] did not find a correlation between friction coefficients and wear resistance for plasma sprayed WC–Co coatings. The friction values obtained (Table 3) are in the range of 0·32–0·37, same range as reported by Chen and Hutchings.

Table 4 shows a comparison between the wear rate result of HVOF thermally spraying coating in condition 2, and a cast and heat treated NiCrAlC manufactured by casting with a composition similar to the raw material used in this investigation[14] (aging treatment: solubilisation at 1200°C for 24 h, followed by 760°C for 24 h) and an as cast $Ni_3Al+8\%Cr$.[27] To compare results obtained in different conditions, the authors adjusted linearly the wear rates by the test load and time. The variation of wear rate as a function of these testing variables can be assumed as linear, considering that the wear rate obeys the Archard model.[5] The hardness increase observed in NiCrAlC cast alloy after aging can be attributed to precipitation of chromium carbides and increase in the volume fraction of ordered phase in the matrix, as described by Farina *et al.*[15]

Table 4 shows the difference in hardness and wear behaviour of the HVOF NiCrAlC, a cast and aged NiCrAlC and results from the literature for an as cast $Ni_3Al+8\%Cr$ with no carbide.[26] The aged NiCrAlC presented a superior abrasion resistance: the wear rate was one order of magnitude smaller than that observed for HVOF NiCrAlC. From a technological point of view, this result remains interesting, since the coatings technology consumes only a fraction of the raw materials needed to fabricate bulk NiCrAlC parts. It is clear that the porosity of the HVOF specimens plays an important role in their wear resistance, as the cast specimen does not contain pores.

Comparison with literature results[27] for similar wear tests on an as cast $Ni_3Al+8\%Cr$ with no carbide shows that the HVOF NiCrAlC coating was four orders of magnitude more resistant. The microstructures of the materials differ by the absence of chromium carbides, of dissolved chromium in the matrix and by aspects related to the thermal spray process.

Figure 5 presents an SEM image of the worn surface of HVOF NiCrAlC processed under condition 2 after abrasion tests. There is evidence of classic mechanisms of severe abrasion: ploughing and microcutting, controlled by plastic deformation. Considering the silica hardness, this abrasive is able to scratch the coating surface. The abrasive hardness to coating hardness ratio is about 2·8. Similar mechanisms were observed by Bozzi and De Mello[4] for WC–12%Co thermal spray coatings abraded by alumina (an abrasive hardness to coating hardness ratio of 1·5) after rolling abrasion tests.

## Corrosion resistance

Table 5 shows the values of open circuit potential (EOC) for all tested specimens, obtained in 5%HCl solution at 40°C for different times of immersion. Based on these

**Table 3 Mass loss and friction coefficient values for HVOF NiCrAlC coatings in instrumented rubber wheel abrasion test**

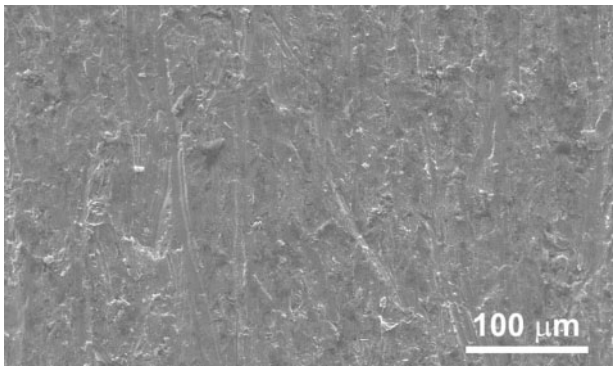
| HVOF condition | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| Mass loss, g | 0·364±0·008 | 0·343±0·007 | 0·3798±0·0004 | 0·3903±0·0003 |
| Friction coefficient | 0·320±0·005 | 0·3262±0·0006 | 0·34±0·02 | 0·37±0·02 |

**Table 4 Comparison between abrasive wear rate HVOF NiCrAlC coating processed under condition 2 and that determined by Farina *et al.*[15] for aged NiCrAlC and by Johnson *et al.*[27] for as cast $Ni_3Al+8\%Cr$**

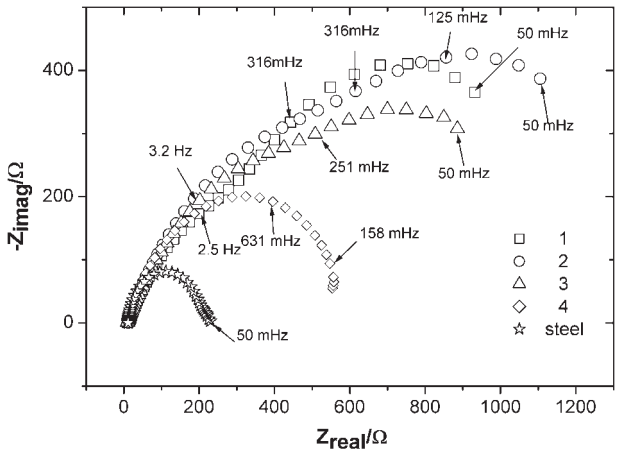
| | HVOF condition 2 | Aged NiCrAlC[15] | As cast $Ni_3Al+8\%Cr$[27] |
|---|---|---|---|
| Abrasive wear rate, g $min^{-1}$ $N^{-1}$ | 0·0011 | 0·00012 | 27·5 |
| Vickers hardness, HV | 470 | 530 | 289 |



Published by Maney Publishing (c) IOM Communications Ltd




**5 Worn surface of HVOF NiCrAlC coating processed under condition 2, after rubber wheel abrasion test. Note ploughing and cutting micromechanisms**




**6 Nyquist plots for 316L steel and C1, C2, C3 and C4 HVOF specimens obtained in aerated and unstirred 5%HCl solution at 40°C**

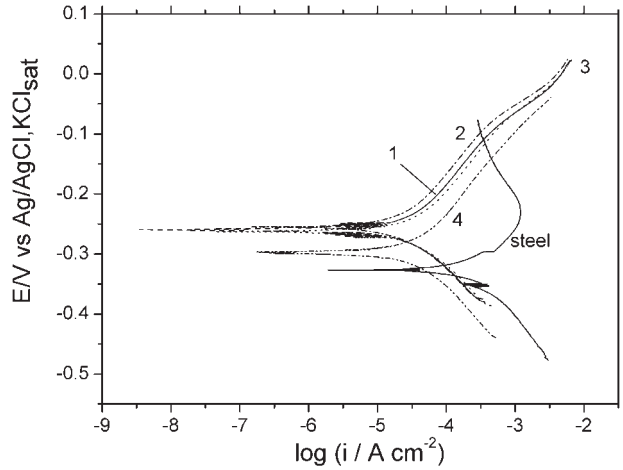
values, it can be observed that the initial potential value decreased with the immersion time. The decrease in EOC values is due to the electrolyte penetration through the coating.

Moreover, the observed EOC value for the stainless steel substrate (–0·36 V) was more negative than those presented in Table 5, indicating that all coatings protect the substrate against the corrosion. The higher amount of pores observed on specimens 3 and 4 can promote the higher electrolyte penetration through the coating, resulting in EOC values lower than those observed for the other specimens.

Figure 6 shows the Nyquist plots after 8 h of immersion in aerated and unstirred 5% HCl aqueous solution at 40°C. The Nyquist plots showed a capacitive semicircle, which increased according to the following order: 2>1>3>4≫ stainless steel. For all coatings, the total impedance values measured at 50 mHz was about 1900, 1100, 885, 560, 230 Ω cm$^2$ for 2, 1, 3, 4 and steel substrate respectively. All specimens presented total

**Table 5 EOC values as a function of time immersion for all HVOF coatings**

| Time | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| 5 min | –0·159 | –0·143 | –0·167 | –0·177 |
| 3 h | –0·196 | –0·187 | –0·2 | –0·202 |
| 10 h | –0·276 | –0·267 | –0·282 | –0·299 |




**7 Potentiodynamic polarisation curves for C1, C2, C3 and C4 HVOF specimens obtained in aerated and unstirred 5%HCl solution at 40°C**

impedance higher than that observed for the stainless steel, and the highest values were obtained for specimen 2 (about eight times higher than the steel substrate). This fact is related with the less pores in the coating, making it more difficult for the electrolyte to penetrate into the coating and reach the substrate. Defects in the coatings are attacked by the electrolyte, increasing the coating porosity, facilitating the electrolyte penetration and consequently the corrosion reactions. These results are in agreement with the EOC values presented in Table 5.

Potentiodynamic polarisation curves for all the coatings and steel substrate were recorded after 3 h in aerated and unstirred 5%HCl solution at 40°C (Fig. 7). The estimated corrosion potential ($V$) values were −0·25 (specimen 1)=−0·25 (specimen 2)=−0·25 (specimen 3)>−0·29 (specimen 4)>−0·33 (steel substrate), while the corrosion current (μA cm$^{-2}$) values were 10 (specimen 2)<11 (specimen 1)<12 (specimen 3)<25 (specimen 4)<<120 (316L stainless steel), indicating a corrosion potential difference of ∼80 mV and one order of magnitude in the current corrosion density between the best coating and the substrate. Therefore, specimen 2 showed the best performance among the coatings to protect the stainless steel against corrosion in chloride solution, since it presented the most positive $E_{corr}$ and the lowest corrosion current density value.

## Conclusions

1. A reduced porosity level was obtained in HVOF NiCrAlC coatings processed with more reducing atmospheres ($O_2/C_3H_8$ ratio=3·6).

2. There is no large variation in friction and wear behaviour of all tested specimens.

3. The wear resistance of HVOF NiCrAlC coatings was one order of magnitude lower than that of an aged material of the same alloy family.

4. The observed wear mechanisms were characteristic of severe abrasion: ploughing and cutting, controlled by plastic deformation.

5. All HVOF NiCrAlC coatings protect the stainless steel substrate against the corrosion in HCl solution at 40°C. The specimens prepared using lower $O_2/C_3H_8$ ratios exhibited highest corrosion resistance in this corrosive medium.

Published by Maney Publishing (c) IOM Communications Ltd

## Acknowledgements

The authors acknowledge CNPq for the financial support through project no. 470583/2006-1, and Surface Phenomena Lab (University of São Paulo) and Eletrochemical and Corrosion Lab (University of São Paulo) by the facilities. M. Benegra thanks CAPES for her scholarship.

## References

1. M. Kaur, H. Singh and S. Prakash: *Anti-Corros. Methods Mater.*, 2008, **55**, 86–96.
2. V. Higuero, F. J. Belzunce and J. Riba: *Surf. Eng.*, 2009, **25**, 319–325.
3. H. Chen and I. M. Hutchings: *Surf. Coat. Technol.*, 1998, **107**, 106–114.
4. A. C. Bozzi and J. D. B. de Mello: *Wear*, 1999, **233**, 575–587.
5. D. A. Stewart, P. H. Shipway and D. G. McCartney: *Wear*, 1999, **225–229**, 789–798.
6. S. Wirojanupatump, P. H. Shipway and D. G. McCartney: *Wear*, 2001, **249**, 829–837.
7. G.-C. Ji, C.-J. Li, Y.-Y. Wang and W.-Y. Li: *Surf. Coat. Technol.*, 2006, **200**, 6749–6757.
8. C. T. Kunioshi, O. V. Correa and L. V. Ramanathan: *Surf. Eng.*, 2006, **22**, 121–127.
9. S. D. Franco and H. Berns: *Cerâmica*, 1997, 43, 128–132.
10. G. Bolelli, L. Lusvarghi and R. Giovanardi: *Surf. Coat. Technol.*, 2008, **202**, 4793–4809.
11. P. Beardmore, R. G. Davies and T. L. Johnston: *Trans. Metall. Soc. AIME*, 1969, **245**, 1537–1545.
12. H. Goldenstein, Y. N. Silva and H. N. Yoshimura: *Intermetallics*, 2004, **12**, 963–968.
13. H. N. Yoshimura, Y. Matsubara and H. Goldenstein: *Acta Microsc.*, 1997, **6**, (supplement A), 174–175.
14. W. Silva, R. M. Souza, J. D. B. de Mello and H. Goldenstein: Proc. V Ann. Brazilian Meet. MRS, Florianópolis, Brazil, October 2006, SBPMat, Paper A602.
15. A. B. Farina, W. Silva, M. F. de Campos and H. Goldenstein: Proc. 17th Brazilian Cong. on 'Materials science and engineering', Foz do Iguaçu, Brazil, October 2006, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Paper 302–138.
16. H.-L. Luo, S. Li, X. Cao, X-E. Zhang, D. Feng and C.-H. Li: *J. Iron Steel Res. Int.*, 2006, **13**, 37–40.
17. H.-L. Luo, K. Gong, S.-P. Li, X. Cao, X.-E. Zhang, D. Feng and C.-H. Li: Proc. Sino–Swedish Structural Materials Symposium, Beijing, China, January 2007, Sino-Swedish Advanced Materials Exchange Center, 15–20.
18. S. Li, D. Feng and H. Luo: *Surf. Coat. Technol.*, 2007, **201**, 4542–4546.
19. J. A. Hearley, J. A. Little and A. J. Sturgeon: *Surf. Coat. Technol.*, 2000, **123**, 210–218.
20. 'Standard test method for measuring abrasion using the dry sand/rubber wheel apparatus', G65-04, ASTM, Philadelphia, PA, USA, 2001.
21. G. Pintaude, O. Maranho, L. Villabón and A. Sinatora: *J. ASTM Int.*, 2007, **4**, Paper JAI101194.
22. R. A. Mahesh, R. Jayaganthan and S. Prakash: *J. Alloys Compd*, 2009, **468**, 392–405.
23. W. Hu, M. Li and M. Fukumoto: *Mater. Sci. Eng. A*, 2008, **A478**, 1–8.
24. S. B. Mishra, K. Chandra, S. Prakash and B. Venkataraman: *Mater. Lett.*, 2005, **59**, 3694–3698.
25. P. La, Q. Xue, W. Liu and S. Yang: *Wear*, 2000, **240**, 1–8.
26. P. J. Blau and C. E. DeVore: *Wear*, 1991, **149**, 27–40.
27. M. L. Johnson, D. E. Mikkola and R. N. Wright: *Intermetallics*, 1995, **3**, 389–396.

Published by Maney Publishing (c) IOM Communications Ltd

# ANEXO B – CÁLCULO DAS CONSTANTES PARABÓLICAS DE OXIDAÇÃO

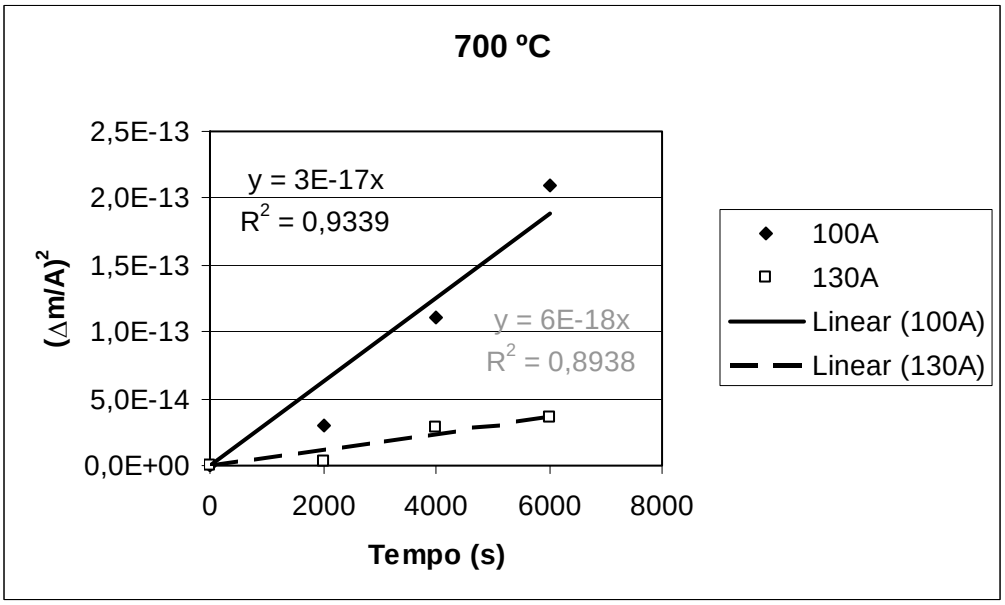



Figura A.1 – Variação quadrática da massa em função do tempo para ensaios isotérmicos a 700 °C.

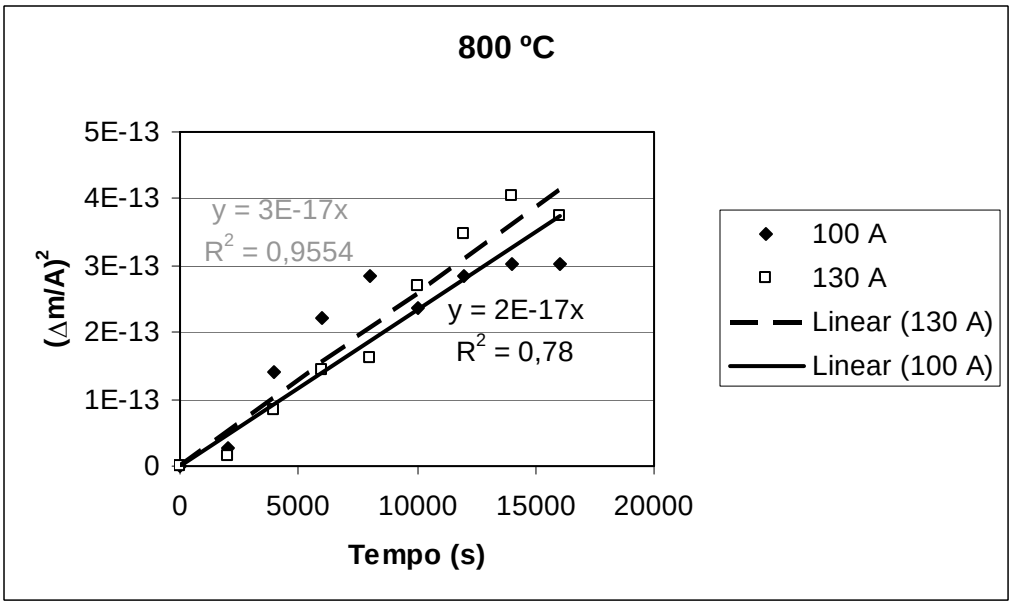



Figura A.2. – Variação quadrática da massa em função do tempo para ensaio isotérmicos a 800 °C.

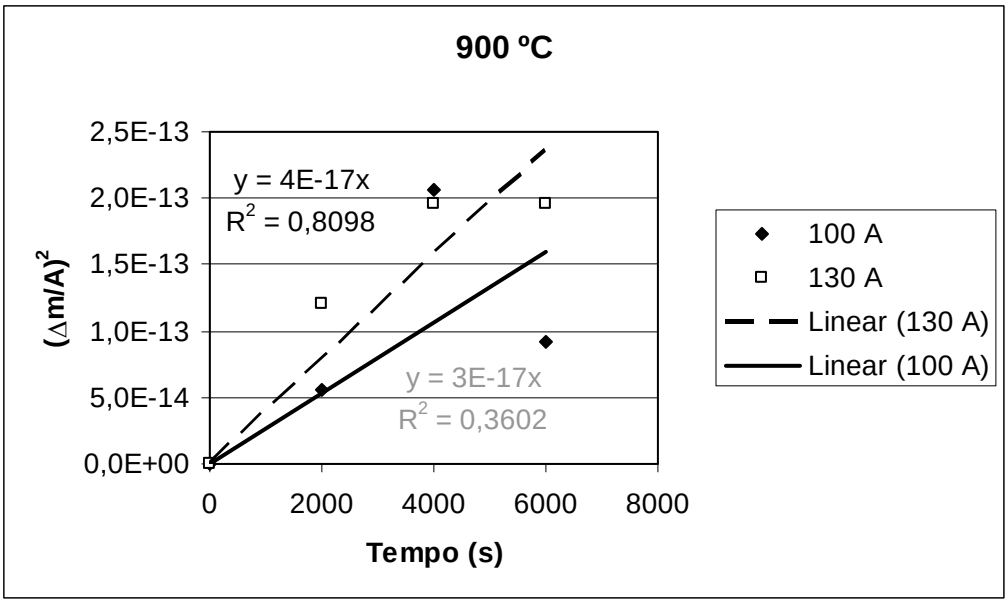



Figura A.3. – Variação quadrática da massa em função do tempo para ensaio isotérmicos a 900 °C.

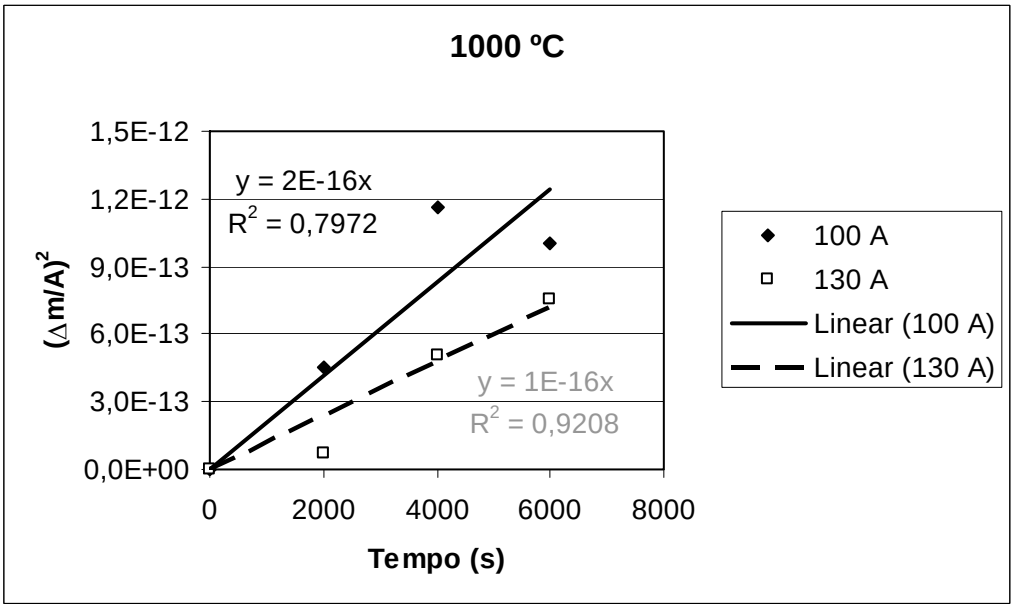



Figura A.4. – Variação quadrática da massa em função do tempo para ensaio isotérmicos a 1000 °C.