

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

LOTHAR ANDREAS NUNNENKAMP

Aluminização via HAPC (Halide Activated Pack Cementation) de cobre e liga de
inconel modificada visando aplicação em ventaneiras de alto-forno

Lorena
2022

LOTHAR ANDREAS NUNNENKAMP

Aluminização via HAPC (Halide Activated Pack Cementation) de cobre e liga de
inconel modificada visando aplicação em ventaneiras de alto-forno

Dissertação apresentada à Escola de
Engenharia de Lorena da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências do Programa de Pós-
Graduação em Engenharia de Materiais na
área de concentração de Materiais
Convencionais e Avançados.

Orientador: Prof^o Dr. Carlos Angelo Nunes

Coorientador: Prof^o Dr. Nabil Chaia

Versão Corrigida

Lorena

2022

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Nunnenkamp, Lothar Andreas
Aluminização via HAPC (Halide Activated Pack
Cementation) de cobre e liga de inonel modificada
visando aplicação em ventaneiras de alto-forno /
Lothar Andreas Nunnenkamp; orientador Carlos Angelo
Nunes - Versão Corrigida. - Lorena, 2022.
82 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Materiais na Área de
Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de
Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2022

1. Ventaneira. 2. Revestimento. 3. Pack
cementation diffusion coating. 4. Inonel 625. I.
Título. II. Nunes, Carlos Angelo, orient.

RESUMO

NUNNENKAMP, L. A. **Aluminização via HAPC (Halide Activated Pack Cementation) de cobre e liga de inconel modificada visando aplicação em ventaneiras de alto-forno.** 2022. 82p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2022.

O trabalho tem como objetivo a aplicação do processo de aluminização para melhorar a resistência à corrosão de ventaneiras de cobre pré-revestidas ou não com uma camada de soldagem de Inconel 625. O processo adotado foi *Pack Cementation Diffusion Coating* (PCDC). Este revestimento é aplicado em ventaneiras de alto-forno que trabalham sob condições extremas. Para se aproximar mais da realidade industrial, foram utilizados aço 1020 e alumínio A1050 na preparação da liga doadora. Os substratos foram cobre puro e uma solda de Inconel 625 sobre o cobre (Inco625s). Alumina foi utilizada como carga inerte e a ativação do processo foi realizada por NH_4Cl . Estudou-se os revestimentos obtidos com quatro tipos de aluminas como material inerte, em momentos separados. Cálculos termodinâmicos foram realizados para avaliar a capacidade de aluminização do cobre e do Inco625s. O revestimento foi analisado por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectroscopia por energia dispersiva (EDS), difração de raios-X (DRX), microdureza Vickers e ensaio de abrasão não padronizado para efeito de comparação. Estudou-se a cinética de crescimento do revestimento, a qual indicou um crescimento parabólico com energias de ativação próximas tanto para o substrato de cobre como o Inco625s. Os cálculos termodinâmicos foram capazes de determinar possíveis reações de deposição da liga doadora sobre o substrato. A dureza do revestimento obtido se apresentou maior do que do substrato. Três dos tipos de alumina utilizados como material inerte influenciaram negativamente no processo causando uma instabilidade do revestimento quando exposto ao ar livre. Apenas uma alumina se mostrou apta para ser utilizada no processo de revestimento, sendo utilizada como material inerte na aluminização das amostras para ensaio de abrasão e cinética.

Palavras-chave: Ventaneira. Revestimento. Pack Cementation Diffusion Coating. Inconel 625.

ABSTRACT

NUNNENKAMP, L. A. **Aluminization via HAPC (Halide Activated Pack Cementation) of copper and an inconel modified alloy for application in tuyeres.** 2022. 82p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2022.

The work has as objective the application of aluminization to improve the corrosion resistance of copper tuyeres, which were previously coated or not with a layer of Inconel 625. The process adopted was *Pack Cementation Diffusion Coating* (PCDC). This coating is applied in tuyeres for blast furnaces, which work under extreme conditions. In order to get closer to the industrial reality, 1020 steel and A1050 aluminum were used for the donor alloy. The substrates were pure copper and a Inconel 625 superficial weld above pure copper (Inco625s). Aluminum oxide was used as inert filler and the process activation was achieved with NH_4Cl . The coatings obtained from four kinds of aluminum oxide, as inert filler in separated times, were studied. Thermodynamic calculus was made to evaluate the capacity to aluminize the copper and Inco625s substrates. The coating was analyzed by optical microscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM) associated to Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), Vickers microhardness test and a non-standardized abrasion test for comparison effects. Besides that, the growth kinetics of the coating was studied, which indicated an overall parabolic growth with a similar activation energy for both cases, using pure copper substrate and Inco625s. The thermodynamic calculus showed the possible reactions to deposit the donor alloy on the substrate. The hardness of the coating obtained was higher than that of the substrate. Three kinds of the aluminum oxides studied have influenced negatively on the process, inducing an instability in the coating when exposed to open air. Only one kind of aluminum oxide has proved fit to be used in the coating process, thus being used as inert filler in the aluminization of the samples for wear resistance and kinetics analysis.

Keywords: Tuyere. Coating. Pack Cementation Diffusion Coating. Inconel 625.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ventaneira de alto-forno.....	14
Figura 2 - Distribuição de aplicações do cobre e suas ligas.....	16
Figura 3 - Representação esquemática de uma ventaneira em trabalho	18
Figura 4 - Ventaneiras com revestimento de solda em sua superfície	19
Figura 5 - Representação esquemática da deposição de alumínio sobre um substrato metálico	24
Figura 6 - Pressões parciais dos cloretos de Al, Si e Cr	26
Figura 7 - Modelo de uma zona de depressão formada entre <i>pack</i> e substrato	29
Figura 8 - Pressão total na superfície do substrato em função do tamanho de partícula do material inerte	30
Figura 9 – Amostra de chapa de cobre com solda superficial de Inconel 625 .	32
Figura 10 - Processo de produção da liga doadora de Fe-Al: a) Separação da matéria prima; b) Fusão da liga; c) Vazamento em lingoteiras; d) Resfriamento e obtenção dos lingotes	33
Figura 11 - Diagrama de fases Fe-Al com indicação da composição da liga produzida neste trabalho	34
Figura 12 - Gráfico de variação de atividade de Al e Fe calculado a 850°C	35
Figura 13 - Diagrama de obtenção de tipos diferentes de aluminas	36
Figura 14 - Reator utilizado para processo de <i>pack cementation</i>	38
Figura 15 - Representação esquemática das idetações dos ensaios de microdureza.....	40
Figura 16 - Esquema ilustrativo do sistema de ensaio de abrasão	41
Figura 17 - Amostras para ensaio de abrasão	41
Figura 18 – Diagrama de equilíbrio termodinâmico no gás formado entre Fe-Al e NH ₄ Cl	43
Figura 19 - Diagrama de equilíbrio termodinâmico no gás formado entre Fe-Al, NH ₄ Cl e Cu	44
Figura 20 - Diagrama de fases Al-Cu com indicação da temperatura de processo	47
Figura 21 - Micrografias dos revestimentos sobre o cobre com as diferentes aluminas	49

Figura 22 - Espessura dos revestimentos sobre o cobre	50
Figura 23 - Variação de composição do revestimento sobre o cobre com as diferentes aluminas	51
Figura 24 – Micrografia ERE da camada externa com alumina BT, onde: a) regiões da camada externa e b) fases presentes na matriz da camada externa	52
Figura 25 - Difratoograma da camada externa do revestimento sobre o cobre, com alumina BT	53
Figura 26 - Micrografia da estrutura da camada interna do revestimento sobre o cobre: a) micrografia total da camada interna, b) região superior da camada interna composta por Cu_9Al_4 + eutetóide, c) região inferior da camada interna composta por eutetóide + Cu_{ss}	53
Figura 27 - Diagrama ternário Cu-Fe-Al, indicando transição da liga Fe-Al para $\beta\text{-Cu}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$	54
Figura 28 - Microdureza Vickers do revestimento sobre o cobre	56
Figura 29 – Gráfico logaritmo da espessura do revestimento sobre o cobre em função do tempo.....	57
Figura 30 - Cinética de crescimento para o revestimento sobre o cobre	58
Figura 31 - Cinética de crescimento para a camada externa do revestimento sobre o cobre	60
Figura 32 - Cinética de crescimento para a camada interna do revestimento sobre o cobre	61
Figura 33 - Variação de massa por tempo de ensaio de abrasão para as amostras de cobre	62
Figura 34 - Variação da altura por tempo do ensaio de abrasão para as amostras de cobre	62
Figura 35 – Foto de amostra com revestimento oxidado	63
Figura 36 - Micrografia da superfície do revestimento oxidado	64
Figura 37 - Diagrama de equilíbrio termodinâmico no gás formado entre Fe-Al, NH_4Cl e Ni	65
Figura 38 - Micrografia do revestimento sobre o Inco625s	68
Figura 39 - Variação de composição do revestimento sobre Inco625s	68
Figura 40 - Dureza Vickers do revestimento sobre o Inco625s	70

Figura 41 - Gráfico logaritmo da espessura do revestimento sobre o Inco625s em função do tempo.....	71
Figura 42 - Cinética de crescimento para o revestimento sobre o Inco625s	72
Figura 43 - Variação de massa por tempo do ensaio de abrasão para as amostras de Inco625s.....	75
Figura 44 - Variação de altura por tempo do ensaio de abrasão para as amostras de Inco625s.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição típica da liga Inconel 625.....	20
Tabela 2 - Composição química (%p) do Inconel 625 e da solda Inco625s.....	33
Tabela 3 – Composição química das aluminas utilizadas (%)	35
Tabela 4 - Granulometria das aluminas	36
Tabela 5 - Dados iniciais do ensaio de abrasão.....	42
Tabela 6 - Pressão parcial de equilíbrio calculada para as espécies gasosas no pack ($p^{\text{gás/pack}}$) e com a presença de cobre ($p^{\text{gás/subst}}$)	45
Tabela 7 - Reações possíveis de deposição de Fe e Al sobre cobre.....	46
Tabela 8 - Coeficientes de difusão do Cu no Al e do Al no Cu.....	48
Tabela 9 - Composição das fases da camada externa (ver Figura 24)	52
Tabela 10 - Ordens cinética (n) e respectivos valores de R^2 em cada temperatura para o revestimento sobre o cobre.....	58
Tabela 11 - Constantes de crescimento K_p para o revestimento sobre o cobre.....	59
Tabela 12 - Pressão parcial de equilíbrio calculada para as espécies gasosas no pack ($p^{\text{gás/pack}}$) e com a presença de níquel ($p^{\text{gás/subst}}$)	66
Tabela 13 - Reações possíveis de deposição de Fe e Al sobre o Inco625s	67
Tabela 14 - Ordens cinética (n) e respectivos valores de R^2 em cada temperatura para o revestimento sobre o Inco625s	71
Tabela 15 - Constantes de crescimento K_p para o revestimento sobre o Inco625s	72
Tabela 16 - Energias de ativação da literatura para o sistema Ni-Al.....	74

LISTA DE SIGLAS

CVD	Chemical Vapor Deposition
DRX	Difração de Raios X
EDS	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy
EBPVD	Electrom-Beam Physical Vapor Deposition
ERE	Elétrons Retroespalhados
HAPC	Halide Activated Pack Cementation
HVOF	High Velocity Oxygen Fuel
PCDC	Pack Cementation Diffusion Coating
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
TIG	Tungsten Inert Gas

LISTA DE SÍMBOLOS

K_p – constante da taxa de crescimento

K_p^0 – constante pré-exponencial

n – ordem cinética

Q – energia de ativação

R – coeficiente de correlação

t – tempo

T – temperatura

x – espessura do revestimento

SUMÁRIO

1	Introdução	13
2	Objetivo	15
3	Revisão da Literatura	16
3.1	Cobre.....	16
3.2	Ventaneiras de alto-forno	17
3.3	Revestimentos por soldagem	19
3.4	Pack Cementation Diffusion Coating – PCDC.....	21
3.5	Codeposição de elementos	25
3.6	Aluminização	27
4	Procedimento experimental.....	32
4.1	Materiais.....	32
4.1.1	Substrato	32
4.1.2	Liga doadora	33
4.1.3	Material inerte.....	35
4.1.4	Haleto ativador	36
4.2	Pack cementation.....	37
4.3	Análises e Ensaios	38
4.3.1	Cálculos termodinâmicos	38
4.3.2	MEV – EDS	38
4.3.3	Ensaio de microdureza.....	39
4.3.4	Difração de Raios X.....	40
4.3.5	Ensaio de abrasão	40
4.3.6	Ensaio de cinética de crescimento do revestimento.....	42
5	Resultados e Discussões	43
5.1	Revestimentos sobre o Cobre	43
5.1.1	Análise termodinâmica do processo de aluminização	43

5.1.2	Morfologia dos revestimentos.....	47
5.1.2.1	Microestrutura	47
5.1.2.2	Análise Química	50
5.1.3	Microdureza dos revestimentos.....	54
5.1.4	Cinética do processo de aluminização sobre o cobre	56
5.1.5	Ensaio de abrasão	61
5.1.6	Degradação ambiental dos revestimentos com Al ₂ O ₃ eletrofundida 63	
5.2	Revestimento sobre o Inco625s	65
5.2.2	Análise termodinâmica do processo de aluminização	65
5.2.3	Morfologia dos revestimentos.....	67
5.2.4	Microdureza dos revestimentos.....	69
5.2.5	Cinética do processo de aluminização sobre Inco625s.....	70
5.2.6	Ensaio de abrasão	75
6	Conclusão	77
	REFERÊNCIAS.....	78

1 Introdução

Atualmente, a maior parte da produção mundial de ferro gusa está nas usinas integradas, as quais utilizam o processo de redução de minério de ferro em alto-forno. As pesquisas em melhorias de processo e de componentes para alto-forno são constantemente realizadas, a fim de sempre buscar melhores resultados de produtividade e eficiência para a produção de ferro gusa. Um dos componentes que se procura sempre melhorar a vida útil é a ventaneira, que ao sofrer falha, causa a parada do forno e diminui a produtividade do mesmo. Há relatos na literatura de elevadas perdas de calor no alto-forno por conta da falha das ventaneiras (KIRILLOVA *et al.*, 2013).

As ventaneiras são feitas de cobre devido à sua elevada condutividade térmica, que com um resfriamento interno à água é possível ser aplicada no ambiente altamente agressivo do alto-forno, onde há a combinação de corrosão e abrasão em elevadas temperaturas. Entretanto, o cobre possui baixa resistência mecânica e química, sendo necessário tratamentos superficiais no mesmo para este tipo de aplicação (GUOXIN *et al.*, 2009). Devido a isso, têm sido desenvolvidas pesquisas em revestimentos para peças de cobre e suas ligas, com obtenção de resultados de boa resistência ao desgaste e à oxidação (WANG *et al.*, 2015). As indústrias estão recorrendo à utilização de revestimentos obtidos por PCDC (*Pack Cementation Diffusion Coating*), por conta de suas propriedades de resistência à corrosão e desgaste mesmo em elevadas temperaturas (SABZI; DEZFULI, 2019).

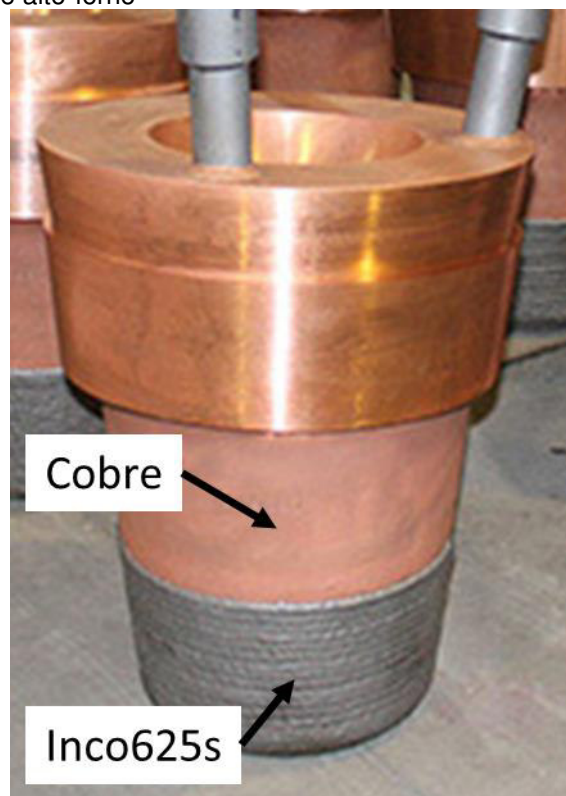
A tecnologia de *pack cementation* está sendo investigada pela indústria norte americana como solução de proteção de ventaneiras destinadas para alto fornos. Saeidi, Alemrajabi e Saeidi (2015) indicam que a degradação da superfície de cobre pode ser diminuída com a aplicação de um revestimento de alumínio. Copeland e Street (2013) reportam que uma ventaneira de cobre após passar por um processo de aluminização não apresenta nenhum defeito mesmo após o gotejamento de aproximadamente 45 kg de gusa líquido em sua superfície. Adam, Konrad e Neinhuis (2017) também reportam a realização de gotejamento de metal líquido a 1500°C sobre uma placa de cobre sem revestimento e sobre uma com revestimento por aluminização. A primeira falhou com apenas alguns segundos de gotejamento, enquanto a segunda resistiu ao

gotejamento por minutos e não apresentou nenhum dano na superfície. Todos estes estudos indicam que há aumento da resistência à corrosão das ventaneiras aluminizadas, e por consequência, podem ser utilizadas com mais confiabilidade.

Este trabalho segue como continuação do trabalho de mestrado de Geronimi (2017) sobre o desenvolvimento de revestimentos à base de aluminetos na escala de laboratório usando reatores de sílica selados sob vácuo. Este trabalho visa aluminizar o cobre e o Inco625s que são encontrados em uma ventaneira de alto-forno (Figura 1). O Inco625s é uma solda superficial à base da liga Inconel 625, sobre o cobre, a qual sofreu uma alteração de composição, por conta do processo de soldagem, e foi nomeada neste trabalho desta forma. Os detalhes sobre essa alteração composicional serão apresentados posteriormente no trabalho.

A aluminização será dada sobre o cobre puro e sobre o Inco625s simultaneamente utilizando um reator miniaturizado semi-selado, adaptado para simular condições de deposição na escala industrial do processo de PCDC.

Figura 1 - Ventaneira de alto-forno



Fonte: CECAL, 2015

2 Objetivo

O presente trabalho teve como objetivo estudar o processo de revestimento de peças de cobre puro e revestidas por soldagem com Inconel 625, via processo de *Pack Cementation Diffusion Coating* (PCDC), utilizando como base o trabalho de Geronimi (2017).

Estudou-se a influência do uso de diferentes aluminas no revestimento como material inerte. Determinou-se a cinética do processo de aluminização do cobre e Inco625s. Avaliou-se a qualidade metalúrgica, a microestrutura e a composição química do revestimento.

3 Revisão da Literatura

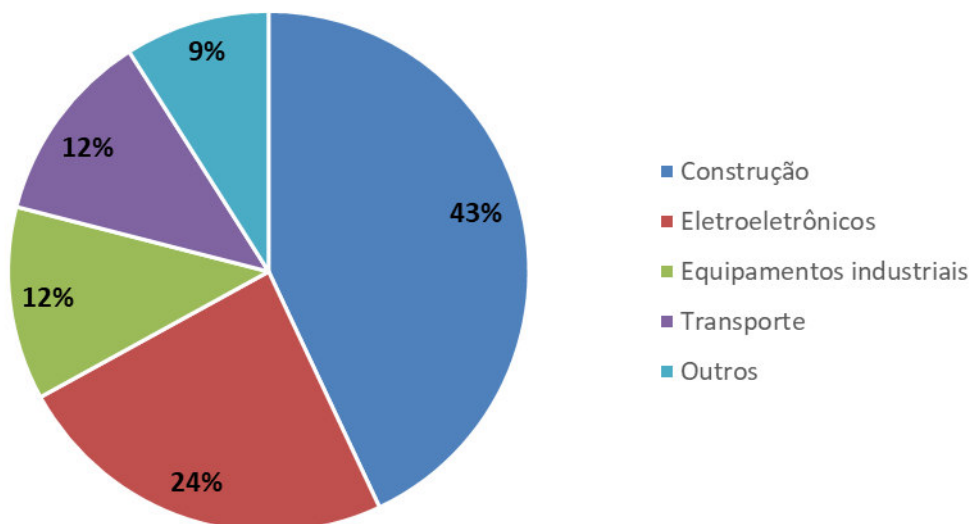
3.1 Cobre

Cobre é um dos metais mais utilizados comercialmente, se posicionando atrás apenas do alumínio e do aço. Suas aplicações majoritárias consistem em fios, contatos elétricos e cabos.

O cobre possui propriedades interessantes, como excelente condutividade térmica e elétrica, além da facilidade de fabricação e conformação (ASM Handbook, 1990). Por esta razão, produtos à base de cobre são amplamente utilizados para aplicações que implicam trocas térmicas com importantes fluxos de calor envolvidos.

As ligas de cobre são produzidas para aplicações onde se necessita uma melhoria das propriedades em relação ao cobre puro. Os elementos de liga podem ser utilizados para melhorar as propriedades mecânicas, resistência à corrosão e estabilidade térmica, mantendo a elevada condutividade elétrica para a aplicação final. Esses elementos são, normalmente, níquel, alumínio, titânio e silício (DAVIS, 2001). A aplicação do cobre e suas ligas é feita em diversas áreas, como mostra Figura 2.

Figura 2 - Distribuição de aplicações do cobre e suas ligas



Fonte: Adaptado de (DAVIS, 2001)

O cobre puro possui uma baixa dureza e, portanto, sofre facilmente desgaste abrasivo. Além disso, possui baixa resistência à oxidação e corrosão (CUI *et al.*, 2019).

Em aplicações metalúrgicas, como ventaneiras para alto-forno, a presença de agentes altamente agressivos como escória ou metal líquido podem degradar de maneira irreversível a integridade da peça, devido aos fenômenos de corrosão associados. Portanto, um revestimento superficial se faz necessário para melhorar a resistência à corrosão e conseqüentemente prolongar a vida útil das ventaneiras em altas temperaturas (CHIANG; KALLENBORN; YUEN, 1992).

Outras aplicações similares na indústria siderúrgica incluem: placas de resfriamento, bicos de lança, *stave cooler*, *sleeves*, entre outros.

3.2 Ventaneiras de alto-forno

As ventaneiras são utilizadas nos altos-fornos para soprar ar aquecido para dentro do forno, garantindo a combustão eficiente do coque usado para reduzir o minério de ferro. Elas são feitas de cobre de alta condutividade térmica e possuem canais internos para resfriamento através da passagem de água.

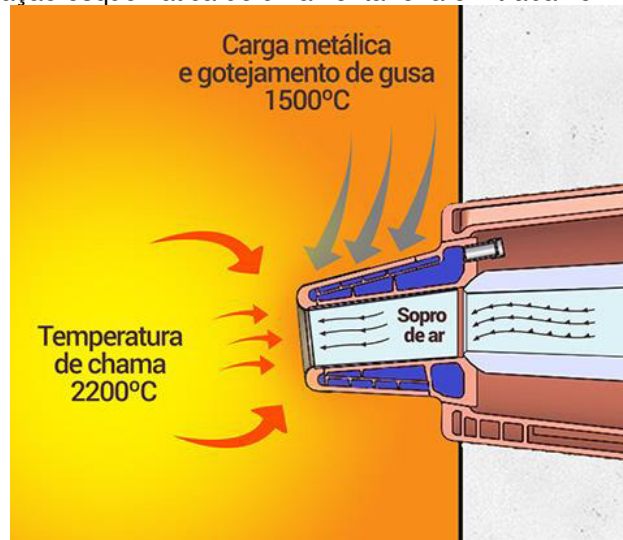
Dentro dos altos-fornos, as ventaneiras ficam expostas a uma região turbulenta, complexa e severa, que se encontra normalmente em temperaturas acima de 2200°C e em presença de ferro gusa líquido, coque, gases de combustão e escória (COPELAND; STREET, 2013).

As ventaneiras sofrem corrosão em altas temperaturas, devido ao gotejamento de ferro gusa, e sofrem desgaste abrasivo devido ao movimento de particulados próximo ao seu bico, além de já serem solicitadas mecanicamente pela carga de dentro do forno. Como estão sempre em contato com um ambiente de solicitações térmicas e corrosivas, tendem a falhar (SHELHAMMER; WEBB; PARK, 2016).

A falha de uma ventaneira ocasiona a vazão de água sob pressão para o interior do alto-forno e causa diversas complicações no processo, como por exemplo: aumento do consumo de combustível, perda de produtividade e instabilidade geral no alto-forno. Devido a isso, as ventaneiras devem ser monitoradas com muita proximidade e são geralmente classificadas como um componente crítico, além de serem rastreadas como indicador de processo.

Durante os anos, as pesquisas em melhoria da vida útil de ventaneiras têm aumentado, com foco em revestimentos e proteções das mesmas (COPELAND; STREET, 2013).

Figura 3 - Representação esquemática de uma ventaneira em trabalho



Fonte: CECAL, 2015

A ventaneira pode falhar de maneira imprevisível e várias vezes no ano, e cada falha implica em um tempo de parada na produção para troca da ventaneira. Uma das manifestações de falha da ventaneira é a formação de furos na sua superfície por fusão local, devido ao contato direto com o ferro gusa líquido, que aumenta a carga térmica local o suficiente de forma que a dissipação de calor pelo sistema de refrigeração não seja suficiente (ADAM *et al.*, 2017).

A resistência à corrosão e abrasão podem ser melhoradas pela modificação da superfície do material, por aplicação de revestimentos, que podem ser depositados por meios físicos ou químicos. Os processos físicos possuem maior flexibilidade quanto à composição do revestimento, porém são mais caros e às vezes os revestimentos não apresentam boa aderência ao substrato. Alguns exemplos destes são: EBPVD (Deposição física de vapor por feixe de elétrons), *thermal spray*, eletrodeposição, HVOF (Aspersão térmica hipersônica). Os processos químicos possuem a vantagem de obter maior aderência do revestimento ao substrato e com menor custo envolvido no processo. Alguns exemplos destes são: CVD (Deposição química por vapor, galvanização, aluminização CVD e imersão a quente (YONGKANG *et al.*, 2010).

Figura 4 - Ventaneiras com revestimento de solda em sua superfície



Fonte: CECAL, 2015

Copeland e Street (2013) citam que as principais causas de falhas das ventaneiras são erosão, abrasão e fusão por metal líquido. A frequência de surgimento dessas falhas é hoje em dia diminuída pela aplicação de uma solda superficial de ligas à base de Ni, ligas à base de Fe-Cr ou ainda ligas à base de Co. Estes revestimentos são aplicados geralmente na ponta da ventaneira, a qual esta sujeita a uma elevada abrasão, e também na região superior exposta ao gotejamento de metal líquido, onde está sujeita a corrosão.

3.3 Revestimentos por soldagem

Revestimentos por soldagem são realizados sobre um substrato metálico com o intuito de melhorar as propriedades de superfície do substrato. No caso das ventaneiras, este tipo de revestimento é geralmente usado para aumentar a resistência à corrosão e abrasão durante o serviço. Este tipo de prática é chamado também endurecimento superficial, especificamente quando uma melhoria da resistência mecânica da peça é buscada. Neste processo o revestimento é depositado por soldagem do tipo TIG (*Tungsten inert gas*), usando um arame da liga a ser depositada. Na prática é comum o uso de ligas duras que protegem o substrato contra erosão, abrasão, impacto, cavitação e outros efeitos que podem prejudicar o substrato (ASM Handbook, 1993). Para aplicações metalúrgicas, como por exemplo ventaneiras para alto-forno, utiliza-se para soldagem superficial uma liga à base de níquel, como por exemplo

Inconel 625. Esta é caracterizada como sendo uma liga de excelente resistência à corrosão, sua composição típica é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição típica da liga Inconel 625

Elemento	Quantidade (%p)
Ni	>58
Cr	20 - 23
Mo	8 - 10
Fe	5
Nb	3,2 – 4,2
Outros	3

Fonte: ASM Handbook, 1990

De acordo com ASM Handbook (1990), as ligas de Ni-Cr-Fe contendo de 35-60% de níquel com adição de 9% de molibdênio e 3% de nióbio, possuem alta resistência à corrosão. Suas propriedades mecânicas são bem interessantes para diversas aplicações, com tensão de escoamento de 517 MPa e uma dureza de 190 HB (aproximadamente 200 HV).

Apesar de suas propriedades combinadas de resistência à fadiga e resistência à corrosão, seu custo elevado e sua dificuldade de aplicação em geometrias complexas são as maiores desvantagens deste tipo de solução de proteção (WANG *et al.*, 2016).

O Inconel 625 trabalha principalmente em temperaturas abaixo de 700°C, pois em temperaturas mais elevadas a liga pode sofrer envelhecimento com precipitação de fases intermetálicas e carbetos, o que pode prejudicar sua utilização. Suas aplicações mais comuns são na: indústria petroquímica, aeronáutica, marítima, e também em núcleos de reatores e como trocadores de calor (SHANKAR; RAO; MANNAN, 2000).

3.4 Pack Cementation Diffusion Coating – PCDC

Pack cementation é um processo de deposição química em fase gasosa, durante o qual são formadas espécies voláteis de haletos metálicos que transportam o elemento metálico para a superfície do substrato, permitindo sua deposição e difusão no estado sólido, para formar o revestimento (GUOXIN *et al.*, 2009). Neste processo é possível codepositar vários elementos em uma única etapa, se as condições termodinâmicas do processo são favoráveis (BIANCO; RAPP; JACOBSON, 1992).

O processo de *pack cementation* é relativamente econômico e possui serventia para diversas ligas e metais, sendo muito versátil (RAVI; NGUYEN; NAVA, 2015). Além disso, como o processo envolve uma fase gasosa, ele é adaptado para revestir peças com geometrias complexas de maneira homogênea (CHIANG; KALLENBORN; YUEN, 1992).

O processo é muito utilizado para revestir ligas que possuem aplicações em altas temperaturas, pois aumenta a resistência à oxidação e corrosão. A adição de elementos como alumínio, cromo ou silício na superfície do material altera a composição local ou leva à formação de novas fases, melhorando a resistência da liga a ambientes agressivos (KUNG; RAPP, 1989). Os revestimentos ricos em elementos como cromo e alumínio são conhecidos por gerar, em altas temperaturas, camadas de óxidos protetores (NAJI; GALETZ; SCHÜTZE, 2014).

O processo de PCDC consiste em inserir o substrato a ser revestido em um reator (aberto, selado ou semi-selado) junto com uma mistura de pós chamada de *pack*. O reator preenchido com o substrato e o *pack* é levado ao forno, em altas temperaturas (acima de 600°C) e por tempos determinados, garantindo a ocorrência das reações químicas e a formação do revestimento.

Reatores abertos ou semi-selados são normalmente utilizados em fornos com atmosfera protetiva de gás inerte para evitar contaminações que podem afetar a eficiência do processo (SIEGLE, 1984).

O *pack* é constituído de 3 componentes: liga doadora, material inerte e haleto ativador. A liga doadora contém o elemento que será transportado para a superfície do substrato e depositará para formação do revestimento. O material inerte é utilizado para evitar a sinterização da liga doadora, garantir a distribuição

de temperatura no reator e a transferência de massa (WANG; ZHANG; CHENG, 2015). O material inerte mais comum utilizado em processos PCDC é a alumina. O haleto ativador consiste, normalmente, em um cloreto ou um fluoreto, que reagirá com a liga doadora e transportará o elemento de revestimento até a superfície do substrato.

O substrato pode ser um metal puro ou uma liga, porém, para cada composição de substrato deve-se ter um *pack* com composição específica. A adequação da composição do *pack* garante a formação eficiente do revestimento, com boa adesão ao substrato e evita a formação de fases indesejáveis, perda de propriedades e fragilidade (BIANCO; HARPER; RAPP, 1991).

A adesão e integração entre substrato e revestimento geralmente é ótima, devido à difusão do elemento do revestimento para a estrutura do substrato e à difusão do elemento do substrato para a estrutura do revestimento (RAVI; NGUYEN; NAVA, 2015).

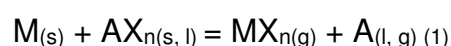
As aplicações do processo são das mais variadas, sendo capaz de revestir também grandes peças como chapas, canos longos, componentes de turbinas, entre outros (STERN, 1996). Entretanto, o processo deve ser conduzido geralmente em temperaturas acima de 600°C, para a ocorrência das reações entre o haleto ativador e a liga doadora. Entretanto, existem substratos que não são estáveis em temperaturas altas, podendo sofrer mudanças de fase e/ou perda de propriedades. Sendo assim deve-se tomar cuidado na escolha do haleto ativador a ser utilizado durante o processo.

Outro ponto de atenção é a necessidade de utilização de precursores químicos que possuem alta pressão de vapor para garantir que o processo ocorra de forma estável com uma pressão parcial de espécies gasosas suficiente para que seja formada uma camada de tamanho adequado, porém, estes normalmente são muito tóxicos e perigosos (PIERSON, 1999).

O processo ocorre em etapas simultâneas, que podem ser descritas como:

- a) Reação no *pack* entre haleto e liga doadora.

Essa etapa é, usualmente, definida através da seguinte reação:



Onde M é o elemento metálico da liga doadora a ser depositado no substrato e X é o elemento halógeno (F, Cl, Br) que provém do haleto AX. A reação entre haleto e o elemento metálico produz os haletos metálicos (MX), entre outras espécies.

b) Difusão das espécies voláteis através do *pack*.

As espécies MX difundem através da porosidade do *pack* (espaços entre as partículas do *pack*, principalmente influenciados pela granulometria do material inerte) em direção ao substrato, devido à diferença de potencial químico existente entre o substrato e a liga doadora.

Para cada espécie volátil existe um gradiente de pressão parcial, devido à existência de uma baixa atividade da espécie na superfície do substrato e uma alta atividade no *pack* (BIANCO; HARPER; RAPP, 1991).

De acordo com Siegle (1984), se na composição do *pack* houver maior quantidade de liga doadora do que material inerte, o elemento metálico ainda pode ser transportado de outras duas formas para o substrato. A primeira consiste em transportar o elemento pela fase gasosa de maneira elementar, sem reagir com o haleto, se o elemento metálico tiver uma alta pressão de vapor. A segunda forma consiste na formação do revestimento pelo contato físico entre o substrato e pó do *pack*.

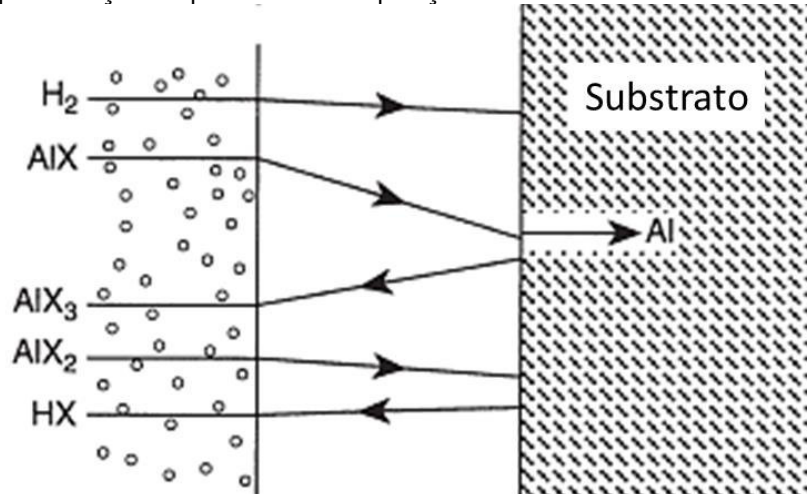
c) Reação da espécie gasosa com o substrato.

Na superfície do substrato, o elemento metálico da espécie MX se deposita no substrato a partir de reações de dissociação, dismutação, redução ou troca com o substrato, como exemplificado na Figura 5.

d) Difusão do metal da liga doadora na estrutura do substrato.

Por último, pode ocorrer a difusão no estado sólido do metal do *pack* que foi depositado na superfície do substrato, produzindo uma camada de revestimento por difusão, com um gradiente, usualmente decrescente, de composição, da superfície para o interior, do metal do *pack*.

Figura 5 - Representação esquemática da deposição de alumínio sobre um substrato metálico



Fonte: Adaptado de (STERN, 1996)

Siegle (1984) define que alguns fatores mais importantes devem ser considerados no estudo e análise do processo:

- O equilíbrio termodinâmico na superfície do substrato e no *pack*;
- A cinética da difusão gasosa no *pack*;
- A cinética das reações na superfície do substrato e no *pack* entre sólido e gás;
- A difusão no estado sólido.

Uma camada de espessura uniforme de revestimento pode ser obtida com um equilíbrio entre a taxa de difusão no estado gasoso das espécies voláteis e a taxa de difusão no estado sólido do elemento de deposição no substrato (VANDELBUCKE; LEPRINCE; NCIRI, 1989).

As etapas do processo que podem limitar a taxa de crescimento do revestimento são a difusão no estado gasoso das espécies voláteis e a difusão no estado sólido do elemento de deposição no substrato (KUNG; RAPP, 1989).

Pierson (1999) define que em baixas temperaturas a etapa limitante do processo é a cinética de reação na superfície do substrato, pois a reação não tem energia térmica suficiente para que ocorra com uma taxa rápida. E em altas temperaturas a etapa limitante é a difusão no estado gasoso das espécies de haleto, pois as reações de deposição ocorrem quase que instantaneamente e o transporte gasoso, em comparação, fica lento.

A diferença entre os coeficientes de expansão térmica do revestimento e do substrato não deve ser significativa, para evitar formação de trincas ou lascamento do revestimento. Nestes casos, pode ser necessário utilizar uma etapa de revestimento intermediário, a fim de criar uma camada com coeficiente intermediário, possibilitando uma boa adesão entre as camadas (PIERSON, 1999).

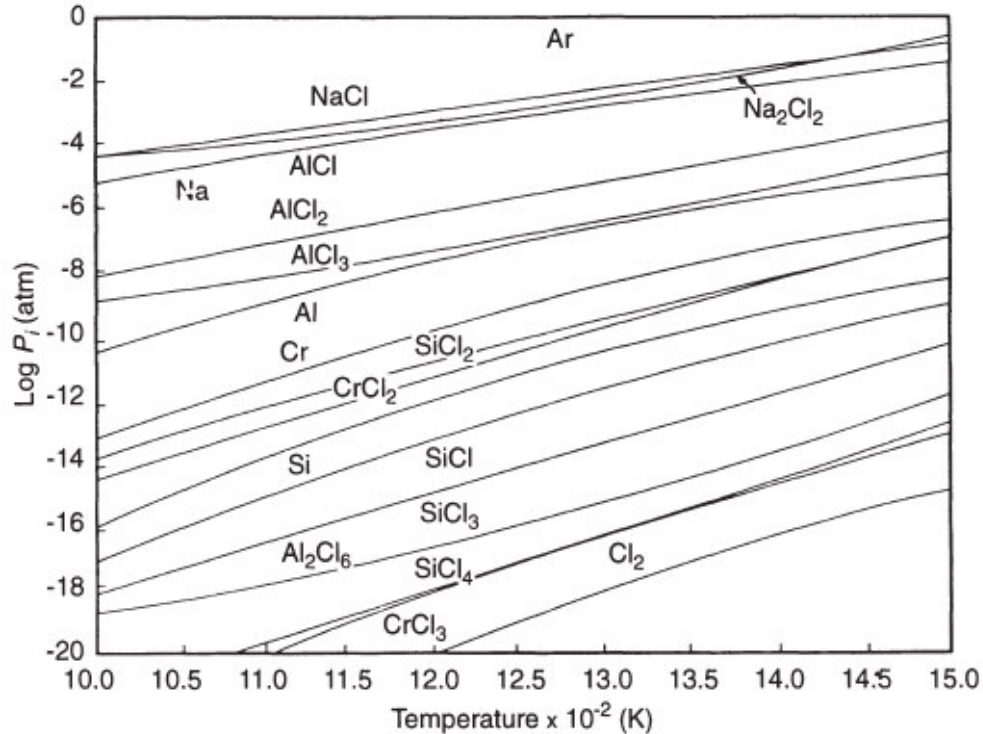
3.5 Codeposição de elementos

O processo de *pack cementation* é um processo que oferece a possibilidade de depositar mais de um elemento em uma única etapa, devido à sua flexibilidade que permite mudanças na composição do *pack* (PIERSON, 1999). Teoricamente, a codeposição produziria um revestimento com composição química otimizada e propriedades superiores em comparação à um revestimento obtido por deposição de apenas um elemento. Porém, vários fatores podem influenciar a codeposição na prática, tomando em consideração o substrato e a química do *pack*.

A Figura 6 apresenta valores de pressão parcial de espécies no estado gasoso para um *pack* contendo Al, Cr e Si como elementos de deposição e NaCl como haleto ativador, onde observa-se a grande diferença na pressão parcial dos haletos de cada elemento. Para que a codeposição ocorra, ambos os elementos a serem depositados devem apresentar valores próximos de pressões parciais de suas espécies. Se a espécie gasosa de um elemento apresentar uma pressão parcial muito maior do que a espécie do outro elemento, a codeposição não ocorrerá efetivamente. Na Figura 6 não há pressões parciais próximas das espécies gasosas dos diferentes elementos, indicando a dificuldade de ocorrer codeposição.

Entretanto, a troca de haleto ativador no processo de *pack cementation* pode levar a condições favoráveis de deposição simultânea dos elementos metálicos no substrato.

Figura 6 - Pressões parciais dos cloretos de Al, Si e Cr



Fonte: Adaptado de (STERN, 1996)

De acordo com Bianco, Harper e Rapp (1991), a diferença nas estabilidades termodinâmicas dos haletos dificulta ou impossibilita a codeposição por *pack cementation*.

Para garantir a codeposição, deve-se controlar com cuidado a composição da liga doadora, a composição do *pack* e a escolha do haleto adequado. Além disso, quanto mais elementos na composição da liga doadora, mais espécies gasosas estarão presentes durante o processo, o que altera as condições para que o processo de deposição ocorra (KUNG; RAPP, 1989).

Um revestimento obtido por codeposição de dois elementos tem a capacidade de atingir uma resistência à oxidação superior. Por exemplo, se um revestimento obtido com Cr e Al for exposto a uma atmosfera oxidante em alta temperatura, pode se formar uma camada protetiva de Cr₂O₃ inicialmente, e após um tempo, os átomos de Al se difundem para a interface entre revestimento e camada de Cr₂O₃, formando uma segunda camada protetiva de Al₂O₃ (BIANCO, 1992). Porém, não são todos os revestimentos com Cr e Al que formarão uma camada protetiva de óxidos. Depende do processo de *pack cementation*, substrato, condições de processo e outras variáveis.

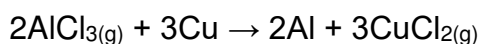
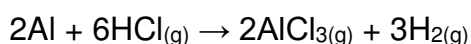
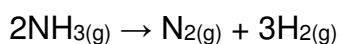
Um revestimento possui uma vida útil que é função, principalmente, de suas propriedades mecânicas e da quantidade de elementos formadores de óxidos. Em condições de trabalho, tensões mecânicas estarão presentes, podendo levar a trincas e falhas no revestimento, e o consumo da camada protetiva de óxido pode ser determinante, caso essa camada não seja repostada conforme a utilização (NAJI; GALETZ; SCHÜTZE, 2015).

3.6 Aluminização

O processo de aluminização é um processo de PCDC, onde o alumínio é o elemento a ser depositado no substrato. Processos utilizando outros elementos também recebem nomenclaturas respectivas na literatura, como por exemplo, siliconização e cromização. De acordo com Sabzi (2018), a aluminização é útil para aplicações em altas temperaturas devido à capacidade dos aluminetos formarem uma camada superficial de alumina contínua, estável, fina, densa e aderente ao substrato.

As ligas formadoras de alumina possuem boa resistência mecânica, à oxidação e à corrosão, mesmo em altas temperaturas, podendo ser aplicadas em indústria aeronáutica, turbinas industriais ou incineradores (HOUNGNIUO; CHEVALIER; LARPIN, 2006). Além disso, o revestimento por aluminização em aços, foram reportados de aumentarem a resistência à ambientes que causam sulfidização (YONGKANG *et al.*, 2010).

As reações de aluminização sobre substrato de cobre utilizando cloreto de amônio como haleto ativador são exemplificadas por Cui *et al.* (2019) da seguinte forma:



A camada de difusão terá uma composição dependente do ambiente, da cinética de difusão, temperatura de aluminização, termodinâmica das reações e composição do substrato (SABZI; DEZFULI, 2018).

O processo de aluminização pode ser realizado por *packs* de alta ou baixa atividade de alumínio. No primeiro, utiliza-se uma liga com alta porcentagem de

alumínio ou alumínio puro. E como o gradiente de potencial químico do alumínio entre *pack* e substrato é maior, a taxa de transporte é maior e ocorre a formação, predominante, de uma fase rica em alumínio na estrutura do revestimento. Neste caso, o processo pode ser conduzido em temperaturas menores, normalmente utilizando-se da faixa de 700-900°C. No segundo, a liga doadora possui menor quantidade de alumínio, e para se produzir um revestimento similar ao revestimento de um *pack* de alta atividade, necessita-se de uma maior temperatura de processo, usualmente, acima de 1000°C (BIANCO, 1992).

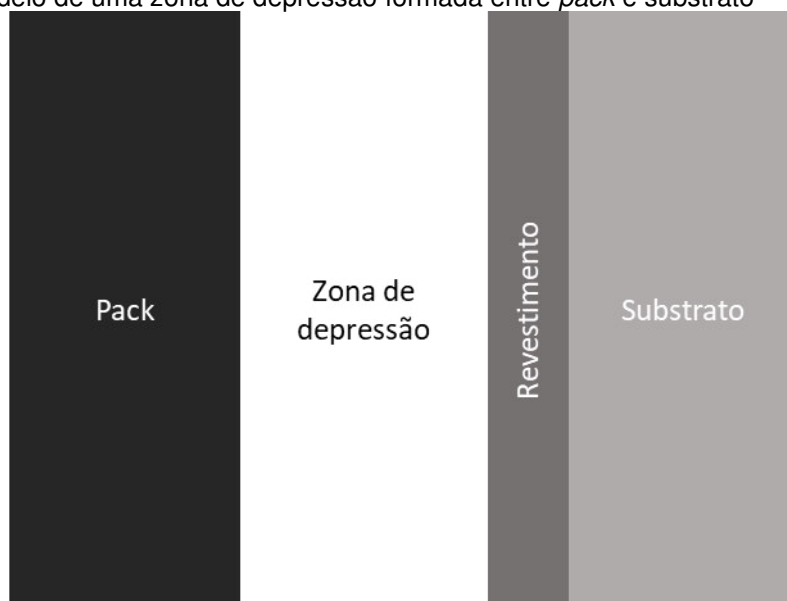
A atividade do alumínio também influencia na forma de crescimento do revestimento. Em *packs* com alta atividade de alumínio o revestimento cresce pela difusão do alumínio para o substrato. Porém, em *packs* com baixa atividade de alumínio, o revestimento cresce de dentro para fora, tendo no processo a difusão conjunta do metal do substrato para o exterior, o que causa a incorporação de partículas de material inerte do *pack* no revestimento. Esse último pode ser positivo ou negativo, dependendo da aplicação final do produto revestido.

Em *packs* de baixa atividade de alumínio e com baixa temperatura de processo, a cinética de crescimento do revestimento é governada, principalmente, pela difusão no estado sólido. Com o aumento da atividade, mesmo em baixa temperatura, o controle do processo passa a ser um equilíbrio entre difusão no estado gasoso e difusão no estado sólido. Ao realizar a aluminização em altas temperaturas, o processo é controlado pela difusão no estado gasoso, de acordo com Nciri e Vandebucke, 1986.

Siegle (1984) considera que no processo de aluminização deve-se evitar altas quantidades de haleto ativador no *pack*, o que pode causar sua condensação, bloqueando os poros do *pack* e dificultando o transporte no estado gasoso dos haletos de alumínio.

Ravi, Nguyen e Nava (2015) explicam a cinética do processo de difusão gasosa pela existência de uma zona de depressão entre o substrato e o *pack*, conforme Figura 7. Esta zona se define como a zona onde a pressão é menor do que no *pack* devido ao consumo das espécies de haleto na superfície do substrato.

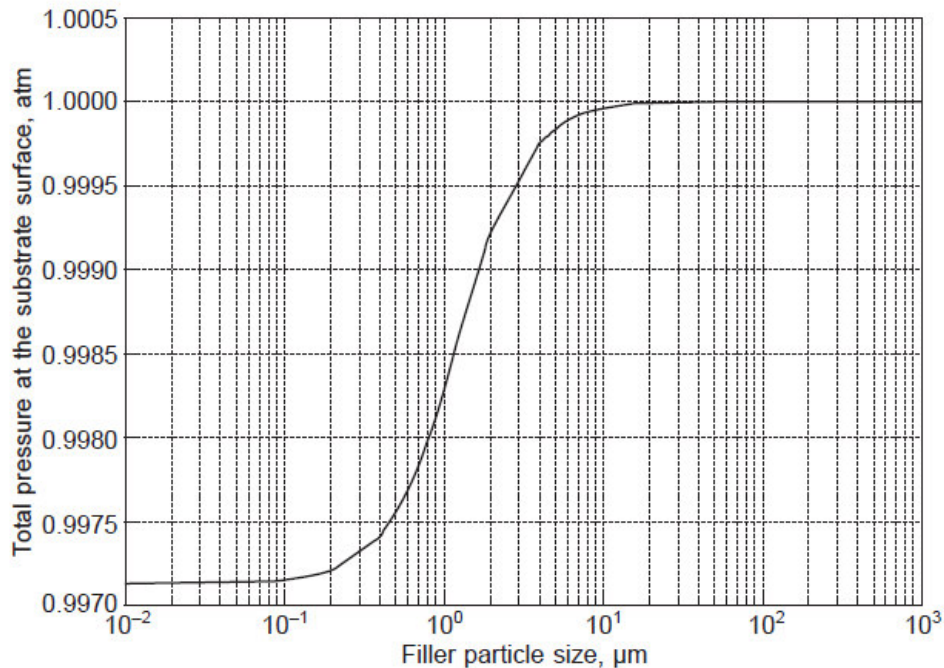
Figura 7 - Modelo de uma zona de depressão formada entre *pack* e substrato



Fonte: Adaptado de (RAVI; NGUYEN; NAVA, 2015)

Ravi, Nugyen e Nava (2015) citam que outra variável que influencia na pressão da zona de depressão e sua amplitude, é o tamanho dos poros do *pack*. Estes poros são considerados como sendo os espaços vazios que existem entre as partículas que constituem o *pack*. Os poros influenciam diretamente na taxa de transporte do elemento pelo haleto através do *pack* em direção à superfície do substrato. Essa relação é apresentada na Figura 8, para um haleto de NaCl e atmosfera inerte, onde observa-se que um maior tamanho de partícula inerte no *pack* implica em uma maior pressão total na superfície do substrato.

Figura 8 - Pressão total na superfície do substrato em função do tamanho de partícula do material inerte



Fonte: Adaptado de (RAVI; NGUYEN; NAVA, 2015)

De uma forma resumida por Ravi, Nugyen e Nava (2015), os parâmetros de processo que mais afetam o processo em condições isotérmicas são:

- A variação do potencial químico do alumínio entre substrato e *pack*, ou seja, a diferença da atividade. Este influencia diretamente na taxa de difusão dos haletos de alumínio do *pack* em direção ao substrato;
- A atmosfera do reator no processo de aluminização, pois, por exemplo, se houver oxigênio e hidrogênio na atmosfera, esses podem participar nas reações do processo, afetando a formação de haletos de forma positiva ou negativa;
- A granulometria do pó de material inerte que influencia o tamanho dos poros no *pack*, afetando a taxa de transporte do alumínio pelos haletos.

Ainda que seja um processo muito efetivo para revestimento, a aluminização pode apresentar defeitos. Naji, Galetz e Schütze (2014) citam que o surgimento de trincas no revestimento não se deve apenas à diferença dos coeficientes de expansão térmica entre revestimento e substrato, mas também a outros dois motivos. Um deles pode ser o crescimento acelerado do revestimento em altas temperaturas, o que gera muitas tensões residuais. Outro

motivo é a fragilidade de certas fases intermetálicas, como por exemplo, em um revestimento formado por ferro e alumínio, onde a fase Fe_2Al_5 é mais frágil do que a fase FeAl .

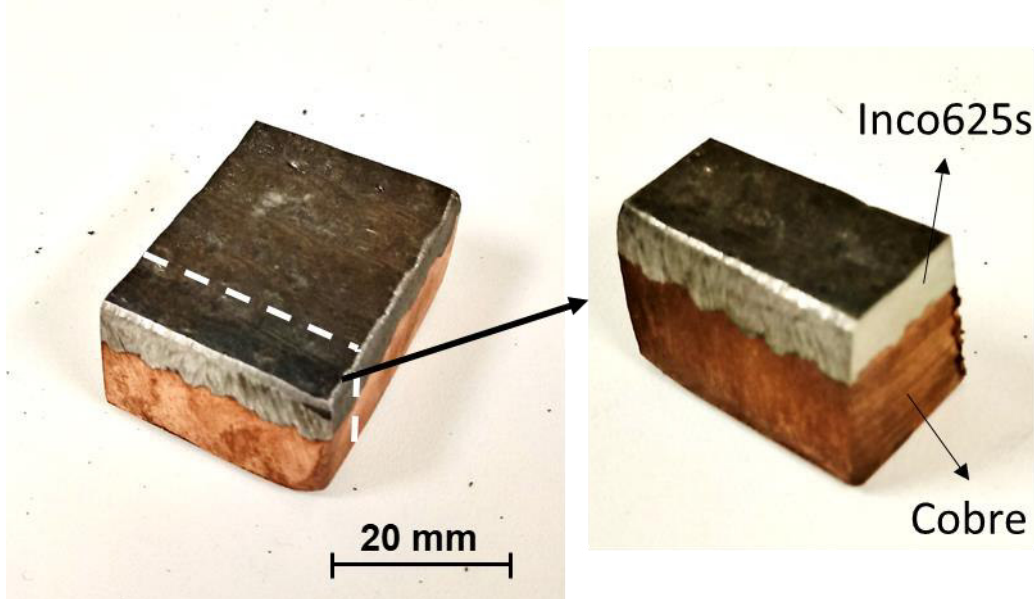
4 Procedimento experimental

4.1 Materiais

4.1.1 Substrato

Amostras de chapa de cobre eletrolítico (mínimo de 99,9 %p Cu) soldadas superficialmente com Inconel 625 foram recebidas da empresa Cecal, as quais apresentavam largura de 26mm e altura de 15mm conforme mostra a Figura 9. A espessura da solda superficial (referida aqui por Inco625s) é de aproximadamente 4mm. Foram então realizados cortes para obtenção de amostras com 7mm de espessura para os ensaios de revestimento por *pack cementation*. Com este tipo de amostra, foi possível estudar simultaneamente a aluminização do cobre e do Inco625s.

Figura 9 – Amostra de chapa de cobre com solda superficial de Inconel 625



Fonte: O Autor

A solda de revestimento de Inconel 625 sobre o cobre causa uma mistura de cobre com o inconel, alterando sua composição inicial. A composição teórica do Inconel 625 e a composição da solda produzida (Inco625s) se encontram apresentadas na Tabela 2. Observa-se uma alta presença de cobre na solda após a etapa de soldagem, observando que o Inconel 625 original é isento de cobre. Por conta dessa alteração, a solda de Inconel 625 será nomeada neste trabalho de Inco625s.

Tabela 2 - Composição química (%p) do Inconel 625 e da solda Inco625s

	Ni	Cu	Cr	Mo	Fe
Inconel 625	>58	0	20-23	8-10	5
Inco625s	45-50	28-30	18-20	3	0-0,5

Fonte: O Autor

4.1.2 Liga doadora

A liga doadora Fe-Al foi produzida na empresa Cecal, em um forno de indução, a partir de chapas de aço carbono 1020 e chapas de alumínio A1050. A Figura 10 mostra o processo de produção da liga.

Figura 10 - Processo de produção da liga doadora de Fe-Al: a) Separação da matéria prima; b) Fusão da liga; c) Vazamento em lingoteiras; d) Resfriamento e obtenção dos lingotes

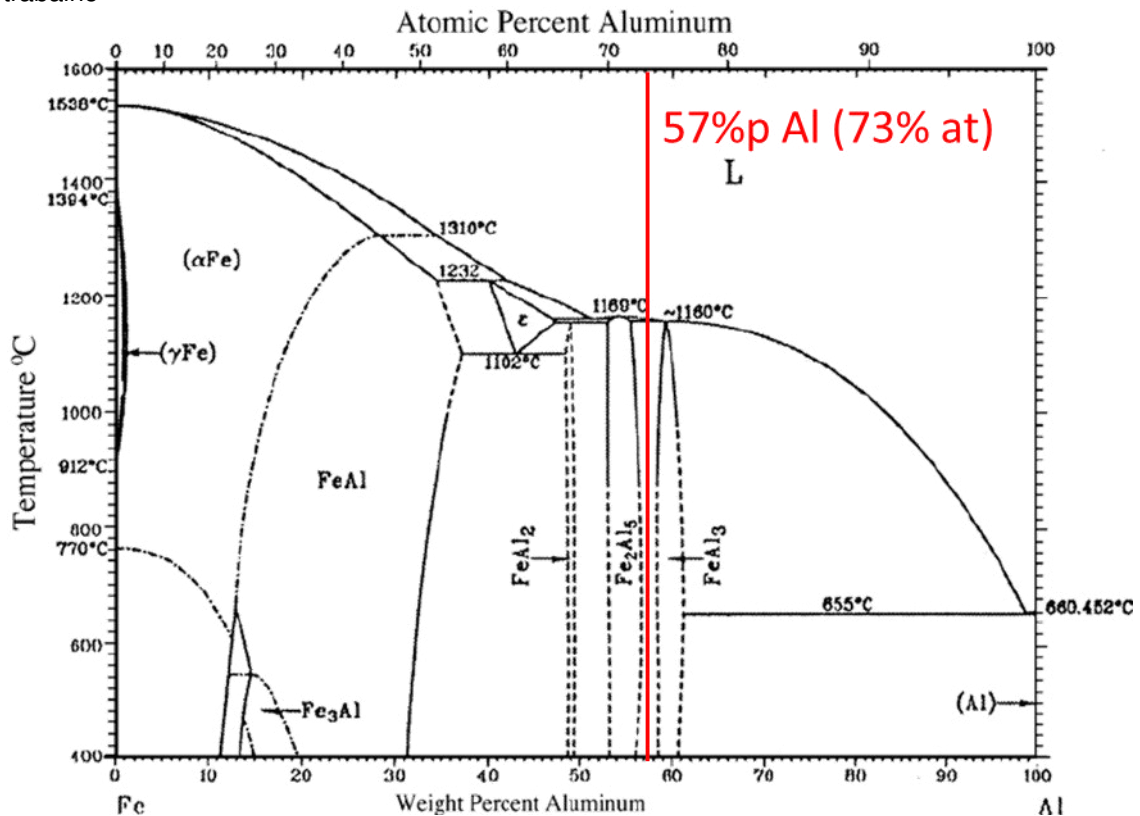


Fonte: O Autor

A composição da liga produzida foi de 57%p Al e 43%p Fe, onde se encontra na região bifásica $FeAl_3+Fe_2Al_5$ no diagrama de fases do sistema Fe-

Al, conforme indicado na Figura 11. Para obter essa composição foram pesadas as matérias primas e, anteriormente ao vazamento da liga, uma amostra da liga foi retirada do forno, preparada metalograficamente e analisada via EDS para confirmação da composição química.

Figura 11 - Diagrama de fases Fe-Al com indicação da composição da liga produzida neste trabalho



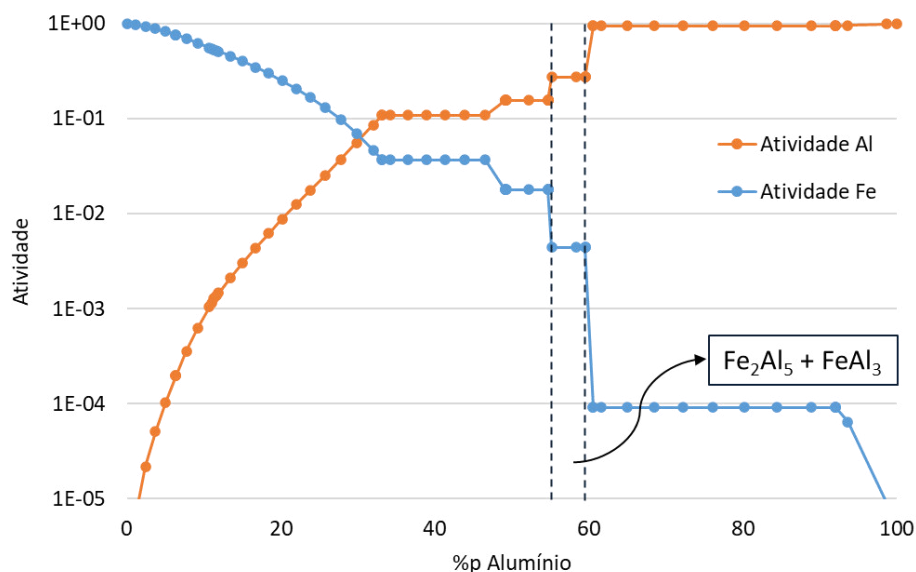
Fonte: Adaptado de (SINA *et al.*, 2015)

Após a produção da liga, foram realizadas etapas de britagem, moagem e peneiramento, para utilização de partículas passantes em 30 mesh (~100 μm).

A liga em forma de pó foi analisada via DRX e confirmada a presença das fases Fe₂Al₅ e FeAl₃, as quais apresentam alta fragilidade, o que facilitou seu processo de moagem e redução a pó.

Como parte de procedimento experimental antes do processo de aluminização, verificou-se a atividade do Al e Fe com uso do software Thermocalc, conforme mostrado na Figura 12. A vantagem de se possuir uma atividade constante para os componentes é a obtenção de uma estabilidade da fase gasosa durante o processo de deposição.

Figura 12 - Gráfico de variação de atividade de Al e Fe calculado a 850°C



Fonte: O Autor

4.1.3 Material inerte

Utilizou-se alumina como material inerte na composição do *pack*, pois é um material muito utilizado em pesquisas de aluminização e possui elevada estabilidade química e baixo custo. Foram utilizados 4 tipos de alumina com algumas variações em suas características. As diferentes aluminas utilizadas como carga inerte na composição do *pack* foram obtidas por doação das empresas Alcoa e Elfusa. As composições dos 4 tipos de alumina utilizadas se encontram descritas na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição química das aluminas utilizadas (%)

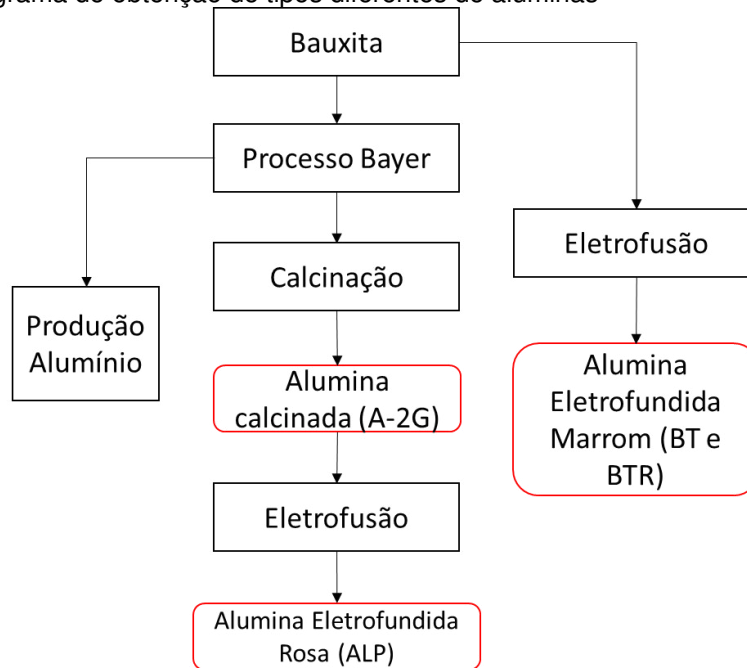
	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	MgO	K ₂ O
BT	95,61	2,55	0,90	0,23			0,32	
BTR	95,79	2,65	0,73	0,09	0,03	0,40	0,26	0,05
ALP	99,01		0,39	0,19	0,41			
A-2G	99,3		0,02	0,02	0,44			

Fonte: O Autor

O diagrama mostrado na Figura 13 apresenta os diferentes processos de produção destas aluminas. As aluminas BT e BTR são aluminas eletrofundidas

marrom, obtidas por eletrofusão direta da bauxita, as quais diferem uma da outra pela granulometria. A alumina ALP, também chamada de alumina rosa, é obtida também por processo de eletrofusão, mas de uma alumina calcinada derivada do processo Bayer. A alumina A-2G é obtida por calcinação dos produtos obtidos pelo processo Bayer.

Figura 13 - Diagrama de obtenção de tipos diferentes de aluminas



Fonte: Adaptado de (CARDARELLI, 2018)

Além das diferenças já mostradas das aluminas, também possuem diferentes granulometrias, conforme mostra a Tabela 4.

Tabela 4 - Granulometria das aluminas

	BT	BTR	ALP	A-2G
Granulometria	#325	#100	#200	#325

Fonte: O Autor

4.1.4 Haleto ativador

Utilizou-se o composto cloreto de amônio (NH_4Cl) como haleto ativador no processo de aluminização.

Chaia (2020) cita que o uso de cloretos como haleto é mais estável do que outros tipos como por exemplo fluoretos. Além disso, cloretos possibilitam

realizar em uma única etapa, a deposição de diversos elementos, possibilitando uma otimização do processo e da composição do revestimento.

Por fim, o haleto ativador NH_4Cl foi escolhido pois a base de estudo do trabalho atual foram os resultados obtidos no trabalho de Geronimi (2017), o qual obteve bons resultados utilizando este mesmo haleto.

4.2 Pack cementation

O *pack* constituiu-se de uma mistura de pós de NH_4Cl , liga doadora de Fe-Al e alumina. Foi realizado um ensaio com cada alumina na proporção de 26%p de Alumina, 72%p de liga Fe-Al e 2%p de Al puro. E do total de massa do *pack* adicionou-se 1%p do haleto NH_4Cl .

Os 3 materiais em pó foram misturados mecanicamente para formação do *pack*. Então, em um reator de aço inoxidável 304 (Figura 14) de 60mm de altura e 30mm de diâmetro, colocou-se o *pack* junto com a amostra, de forma que ela se posicionasse no meio da altura do reator, e ele foi semi-selado com uma tampa de aço inoxidável 304 apenas com esforço mecânico. Após isso, o reator foi levado ao forno para o processo de *pack cementation*. O reator foi enfiado à temperatura ambiente, e foi aquecido com uma taxa de aquecimento de 10-15°C/min até a temperatura de 850°C, e então mantido por um período de 10 horas.

Figura 14 - Reator utilizado para processo de *pack cementation*

Fonte: O Autor

4.3 Análises e Ensaio

4.3.1 Cálculos termodinâmicos

Uma análise termodinâmica da composição do gás no processo de aluminização foi realizada via software HSC.

Estes cálculos termodinâmicos possuem como objetivo principal avaliar em detalhes o equilíbrio existente entre as interfaces pack/gás e gás/substrato.

Esta avaliação tem como utilidade também prever mecanismos para formação das fases observadas nos revestimentos.

Calculou-se primeiramente a composição da fase gasosa considerando o equilíbrio termodinâmico entre liga doadora Fe-Al e ativador NH_4Cl . Posteriormente, adicionou-se ao cálculo a presença de Cu e Ni separadamente para cálculos respectivos ao revestimento sobre cobre e Inco625s.

4.3.2 MEV – EDS

Após o processo de cementação as superfícies das amostras foram limpas com escovas de cerdas poliméricas de limpeza para remover o pack

residual. Para a preparação metalográfica, as amostras foram embutidas a quente em baquelite, lixadas até a lixa #2400 e polidas com uma suspensão de alumina submicrométrica.

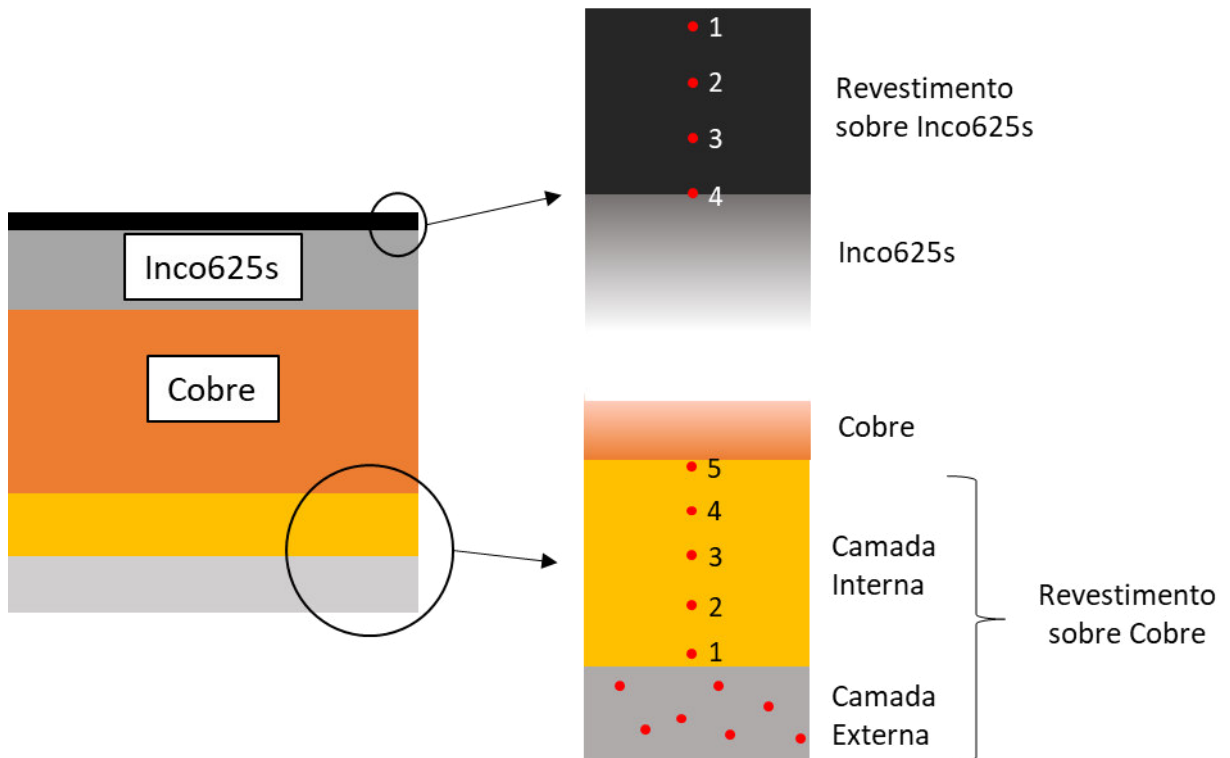
O revestimento foi analisado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) em um equipamento Hitachi Tabletop Microscope TM 3000.

Para revelar a microestrutura das camadas do revestimento tanto sobre o cobre quanto sobre o Inco625s, a amostra polida passou por ataque químico com solução de ácido nítrico e água, para ser observada em um microscópio óptico modelo Zeiss Axiovert 40 MAT.

4.3.3 Ensaio de microdureza

A dureza dos revestimentos foi determinada utilizando um microdurômetro Buehler Micromet 2004 na escala Vickers. Na camada externa do revestimento sobre o cobre foram realizados variados pontos de indentação em posições aleatórias ao longo de toda a camada, com carga de 300gf e tempo de 15 segundos. Na camada interna do revestimento sobre o cobre, seguiu-se um padrão de 5 indentações (Figura 15), para verificar variação de dureza em relação à profundidade da camada, com carga de 200gf e tempo de 15 segundos. No revestimento sobre o Inco625s seguiu-se um padrão de 4 indentações (Figura 15) também com carga de 200gf e tempo 15 segundos, sendo a medida nº 4 na interface revestimento/Inco625s. Além disso, foram realizadas medidas nos substratos de cobre e Inco625s.

Figura 15 - Representação esquemática das identações dos ensaios de microdureza



Fonte: O Autor

4.3.4 Difração de Raios X

A análise de Difração de Raios X (DRX) foi empregada nas camadas de revestimento das amostras com um equipamento Panalytical Empyrean, utilizando uma radiação de $\text{Mo K}\alpha=0.71 \text{ \AA}$, uma faixa angular de varredura $2\theta = 10\text{-}60^\circ$, um passo angular de $0,02^\circ$ e um tempo de contagem de 15 segundos.

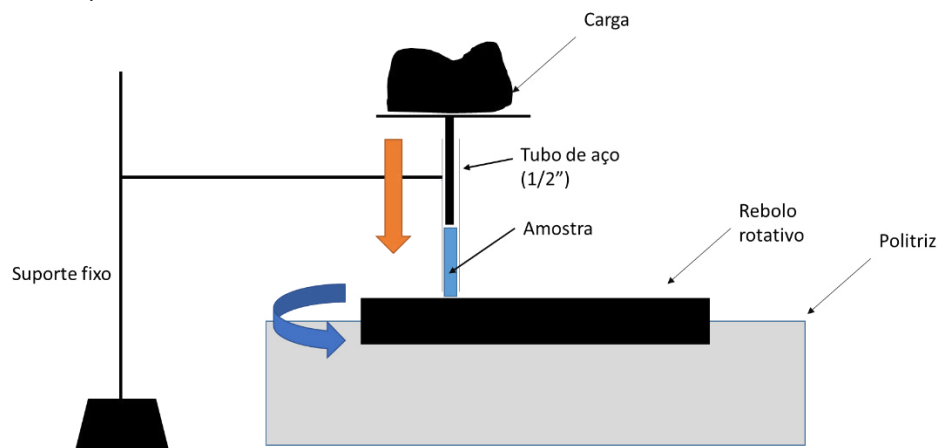
4.3.5 Ensaio de abrasão

Realizou-se um ensaio de abrasão não normativo para verificar a variação de perda de massa e de espessura de amostras selecionadas. O aparato experimental foi montado conforme Figura 16, onde uma carga de 4 kg foi utilizada sobre os corpos de prova.

Utilizou-se um rebolo de alumina de baixa abrasividade fixado em uma placa rotativa à 300 rpm.

O ensaio foi conduzido por 3 minutos, sendo interrompido a cada minuto para avaliação da variação de massa e altura de cada amostra.

Figura 16 - Esquema ilustrativo do sistema de ensaio de abrasão



Fonte: O Autor

Os corpos de prova foram produzidos no formato cilíndrico com 30mm de altura. Foram ensaiadas amostras de cobre puro, cobre revestido, Inco625s e Inco625s revestido.

Figura 17 - Amostras para ensaio de abrasão



Fonte: O Autor

Mediu-se os diâmetros das amostras (área de desgaste em contato com rebolo rotativo) e calculou-se a tensão aplicada sobre cada amostra, conforme mostra a Tabela 5.

Tabela 5 - Dados iniciais do ensaio de abrasão

Amostra	Diâmetro (mm)	Tensão aplicada (MPa)
Cobre puro	11,89	0,353
Cobre revestido por Al ₂ O ₃	13,01	0,295
Inco625s	12,02	0,346
Inconel revestido	11,97	0,349

Fonte: O Autor

4.3.6 Ensaio de cinética de crescimento do revestimento

A cinética de crescimento do revestimento foi estudada para o revestimento sobre o cobre e sobre o Inco625s. A análise foi conduzida utilizando amostras conforme descritas anteriormente para outros ensaios, e com a mesma composição de *pack*. Para isso utilizou-se apenas alumina A-2G no *pack*, e variou-se o tempo em 4, 10 e 16 horas, e a temperatura em 750, 800, 850 e 900°C. Após aluminização das amostras nessas condições, elas foram embutidas e lixadas, e por fim a espessura do revestimento foi medida com as imagens obtidas via MEV.

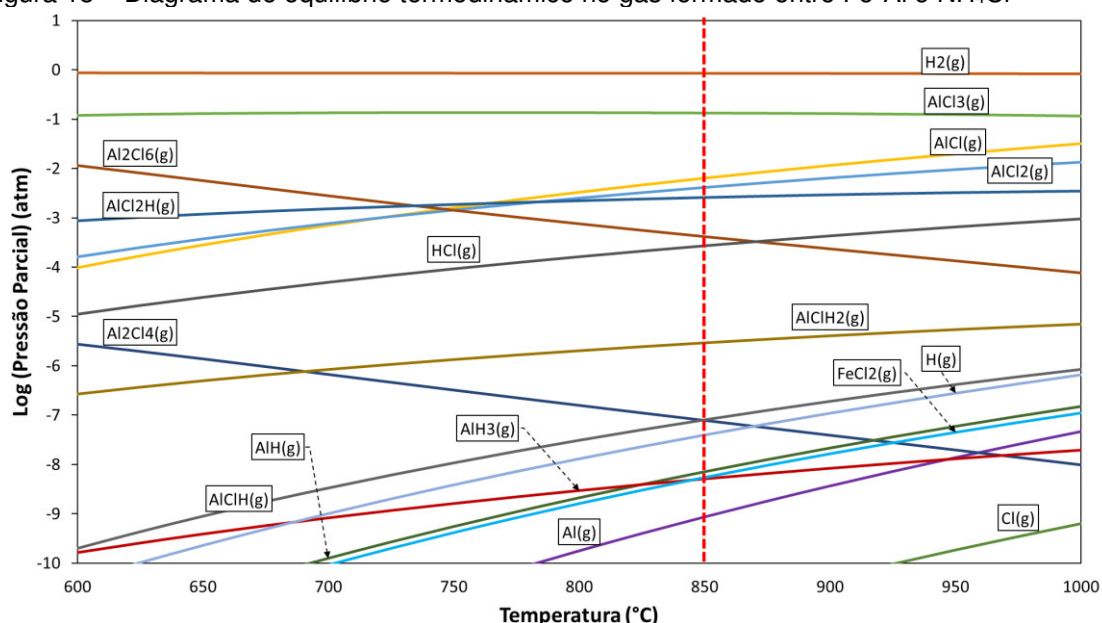
5 Resultados e Discussões

5.1 Revestimentos sobre o Cobre

5.1.1 Análise termodinâmica do processo de aluminização

Para realizar a análise termodinâmica da composição do gás no processo de aluminização, descartou-se a presença de Al_2O_3 no *pack*, pois este composto é termodinamicamente estável e não deve reagir com os outros componentes do *pack*. Para análise do processo de aluminização, apenas as espécies com atividades superiores à 10^{-10} atm foram consideradas, pois as espécies presentes no gás com pressões parciais abaixo desse valor não possuem, geralmente, uma influência no resultado final. A composição da fase gasosa calculada, considerando o equilíbrio termodinâmico entre a liga doadora Fe-Al e o ativador NH_4Cl , se encontra na Figura 18.

Figura 18 – Diagrama de equilíbrio termodinâmico no gás formado entre Fe-Al e NH_4Cl



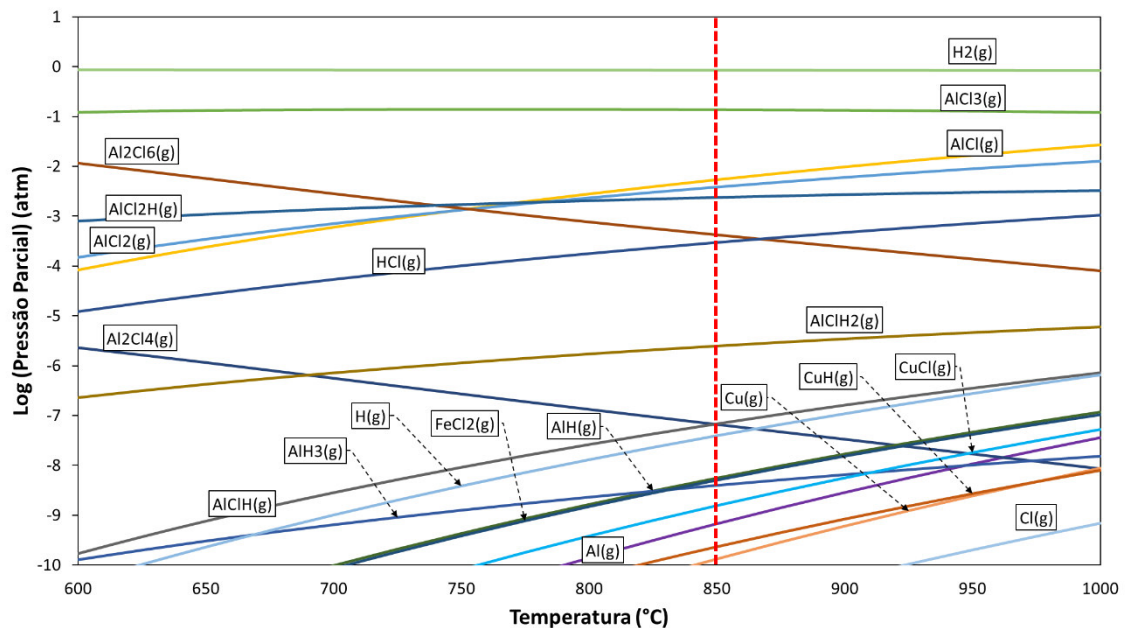
Fonte: O Autor

A pressão parcial do alumínio gasoso elementar é muito baixa, o que indica que o transporte de alumínio pelo *pack* até a superfície do substrato ocorre através do transporte de alumínio pelos haletos Al_xCl_x . As pressões parciais dos cloretos de alumínio AlCl_3 , AlCl , AlCl_2 e Al_2Cl_6 são muito maiores do que do cloreto de ferro FeCl_2 . Este comportamento indica que a codeposição de Fe e Al no substrato não é possível nessas condições. A condição de codeposição de

elementos exige, geralmente, pressões parciais próximas dos gases dos elementos a serem depositados por cementação em caixa, como já foi relatado na literatura por vários autores (RAPP; BIANCO, 1992; CHAIA, 2020).

Para encontrar as possíveis substâncias geradas a partir da interação do substrato com fase gasosa, um segundo cálculo é realizado. O resultado da análise termodinâmica referente ao equilíbrio entre o substrato e a fase gasosa é apresentado na Figura 19.

Figura 19 - Diagrama de equilíbrio termodinâmico no gás formado entre Fe-Al, NH_4Cl e Cu



Fonte: O Autor

Nesta situação de equilíbrio termodinâmico, observa-se o surgimento de CuCl e Cu como espécies na fase gasosa do *pack*.

A partir dos cálculos de equilíbrio gás/*pack* e gás/substrato, pode-se determinar os gradientes de pressão das espécies gasosas entre o substrato e a fase gasosa. Os gradientes de pressão são determinados pela diferença da pressão parcial das espécies com e sem o substrato, conforme mostra Tabela 6.

O gradiente de pressão dos cloretos de ferro é negativo, indicando que estas espécies são consumidas quando entram em contato com o substrato, ou seja, sua deposição ocorre, principalmente, pela espécie FeCl_2 que possui o maior gradiente.

As espécies de cloreto de cobre são formadas durante o processo, porém, suas pressões parciais são muito baixas, indicando que a formação destas espécies não ocorre de forma significativa. Dentre as espécies de cloreto de alumínio, pode-se observar que há formação de algumas e consumo de outras.

De maneira comparativa, o gradiente de pressão das espécies de cloreto de alumínio, que são consumidas, é muito maior do que das espécies de cloreto de ferro, indicando que a deposição de alumínio sobre o cobre é majoritária no processo e que a deposição de ferro sobre o cobre deveria ser a menor possível.

Tabela 6 - Pressão parcial de equilíbrio calculada para as espécies gasosas no pack ($p^{\text{gás/pack}}$) e com a presença de cobre ($p^{\text{gás/subst}}$)

Espécies	Pressão parcial de equilíbrio (bar)		Gradiente de pressão ($\Delta P = p^{\text{gás/subst}} - p^{\text{gás/pack}}$)
	Gás/Pack ($p^{\text{gás/pack}}$)	Gás/Substrato ($p^{\text{gás/subst}}$)	
AlCl(g)	5.94E-03	2.59E-04	-5.69E-03
AlCl₂(g)	3.86E-03	8.22E-04	-3.04E-03
AlCl₃(g)	1.35E-01	1.40E-01	5.50E-03
Al₂Cl₄(g)	9.39E-08	4.25E-09	-8.96E-08
Al₂Cl₆(g)	4.65E-04	5.04E-04	3.87E-05
CuCl(g)	0.00E+00	2.34E-08	2.34E-08
CuCl₂(g)	0.00E+00	5.99E-13	5.99E-13
Cu₂Cl₄(g)	0.00E+00	7.80E-27	7.80E-27
Cu₃Cl₃(g)	0.00E+00	2.27E-13	2.27E-13
Cu₄Cl₄(g)	0.00E+00	2.08E-17	2.08E-17
Cu₅Cl₅(g)	0.00E+00	2.58E-23	2.58E-23
FeCl(g)	1.01E-15	1.93E-22	-1.01E-15
FeCl₂(g)	3.45E-09	3.21E-15	-3.45E-09
FeCl₃(g)	7.72E-16	3.51E-21	-7.72E-16
Fe₂Cl₄(g)	1.19E-17	1.03E-29	-1.19E-17
Fe₂Cl₆(g)	2.71E-31	5.62E-42	-2.71E-31

Fonte: O Autor

A análise das espécies gasosas que são consumidas e formadas durante o processo de deposição possibilita, por dedução, encontrar as possíveis reações que ocorrem para deposição de Al e Fe. Desta forma, apresenta-se na Tabela 7 algumas reações calculadas a 850°C, onde a variação da energia livre de Gibbs é negativa, indicando espontaneidade nesta temperatura de processo.

Para a deposição do alumínio, foi possível encontrar a participação de todos os cloretos apresentados na Tabela 6, onde as espécies AlCl, AlCl₂ e Al₂Cl₄ são consumidas e as espécies AlCl₃ e Al₂Cl₆ são formadas. As reações

apresentadas na Tabela 7 para deposição de alumínio são caracterizadas como reações de dismutação, onde um haleto inferior dismuta liberando um haleto superior e a espécie a ser depositada.

Em relação à deposição do ferro, foi possível encontrar somente a participação de 3 tipos de cloretos de cobre (CuCl , CuCl_2 , Cu_3Cl_3) e dos cloretos de ferro FeCl e FeCl_3 . Todavia, na Tabela 7, apresenta-se as reações consumindo cloretos de ferro e formando cloretos de cobre como reações de troca.

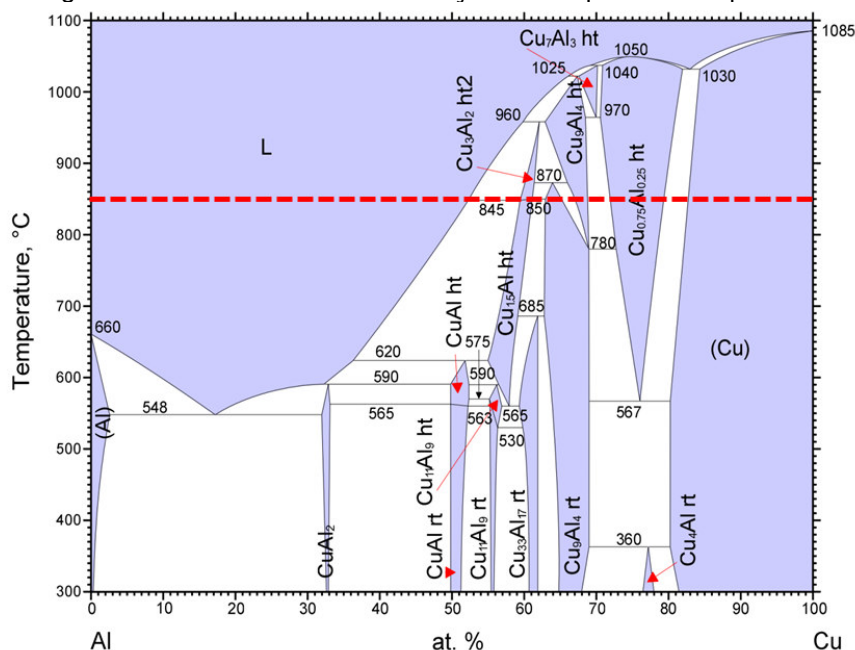
Tabela 7 - Reações possíveis de deposição de Fe e Al sobre cobre

Reação de deposição	ΔG° (kJ.mol^{-1})
$3\text{AlCl}_{2(\text{g})} \leftrightarrow \text{Al} + 2\text{AlCl}_{3(\text{g})}$	-104,6
$6\text{AlCl}_{(\text{g})} \leftrightarrow 4\text{Al} + \text{Al}_2\text{Cl}_{6(\text{g})}$	-164,1
$3\text{Al}_2\text{Cl}_{4(\text{g})} \leftrightarrow 2\text{Al} + 4\text{AlCl}_{3(\text{g})}$	-180,1
$\text{FeCl}_{(\text{g})} + \text{Cu} \leftrightarrow \text{Fe} + \text{CuCl}_{(\text{g})}$	-130
$2\text{FeCl}_{(\text{g})} + \text{Cu} \leftrightarrow 2\text{Fe} + \text{CuCl}_{2(\text{g})}$	-317,2
$3\text{FeCl}_{(\text{g})} + 3\text{Cu} \leftrightarrow 3\text{Fe} + \text{Cu}_3\text{Cl}_{3(\text{g})}$	-606,2
$\text{FeCl}_{3(\text{g})} + 3\text{Cu} \leftrightarrow \text{Fe} + \text{Cu}_3\text{Cl}_{3(\text{g})}$	-9,8

Fonte: O Autor

Considerando somente a difusão do alumínio na estrutura do cobre, pode-se dizer que um gradiente de concentração de alumínio será formado, o qual diminuirá em direção ao interior do substrato de cobre. Este gradiente irá permitir a formação das fases presentes no diagrama de fases Al-Cu na temperatura do processo de 850°C , conforme Figura 20.

Figura 20 - Diagrama de fases Al-Cu com indicação da temperatura de processo



Fonte: Adaptado de (ASM International, 2018)

Assim sendo, espera-se a formação das fases ϵ - Cu_3Al_2 , γ - Cu_9Al_4 , β - $\text{Cu}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ e α - Cu_{ss} nesta sequência, na direção do substrato.

5.1.2 Morfologia dos revestimentos

5.1.2.1 Microestrutura

A Figura 21 apresenta as micrografias dos revestimentos obtidos a 850°C por aluminização utilizando como material inerte as aluminas BT, BTR, ALP e A-2G. Observa-se que há a presença de uma camada interna, onde ocorre principalmente a difusão do elemento de deposição na estrutura do cobre, e uma camada externa, onde aparecem partículas de alumina que foram incorporadas em sua estrutura (apresentadas por partículas escuras na camada externa). Essa camada externa pode ser formada pela difusão do cobre do substrato na direção do pack, o que caracteriza um *pack* de baixa atividade de alumínio. Este formato de revestimento obtido com duas camadas está de acordo com o patenteado por Ohmae (1979), onde definiu-se a aluminização de ventaneiras de cobre para obtenção de uma camada interna e outra externa, com o objetivo de aumentar a resistência à temperatura e à abrasão.

Após a deposição e difusão do alumínio no substrato de cobre, ocorre a formação de intermetálicos, através dos quais ocorre a difusão do cobre em

direção ao pack. A formação da camada externa ocorre quando a taxa de difusão do cobre, nos intermetálicos da camada externa, em direção ao pack, for maior que a taxa de difusão do alumínio nos mesmos intermetálicos da camada externa, em direção ao substrato. De forma quantitativa, as taxas de difusão do alumínio e do cobre nos intermetálicos devem ser comparadas e analisadas para confirmar tal explicação. Porém, tais dados não foram possíveis de serem encontrados na literatura. Todavia, pode-se extrapolar e utilizar como premissa os dados de difusão do cobre na estrutura do alumínio e da difusão do alumínio na estrutura do cobre.

Como se apresenta na Tabela 8, a difusão do cobre no alumínio é maior do que a difusão do alumínio no cobre em até 3 ordens de grandeza para temperatura próximas a 500°C, um dado quantitativo capaz de reforçar o que foi discutido anteriormente. Ressalta-se que não foram encontradas informações de coeficientes de difusão na literatura para outras temperaturas.

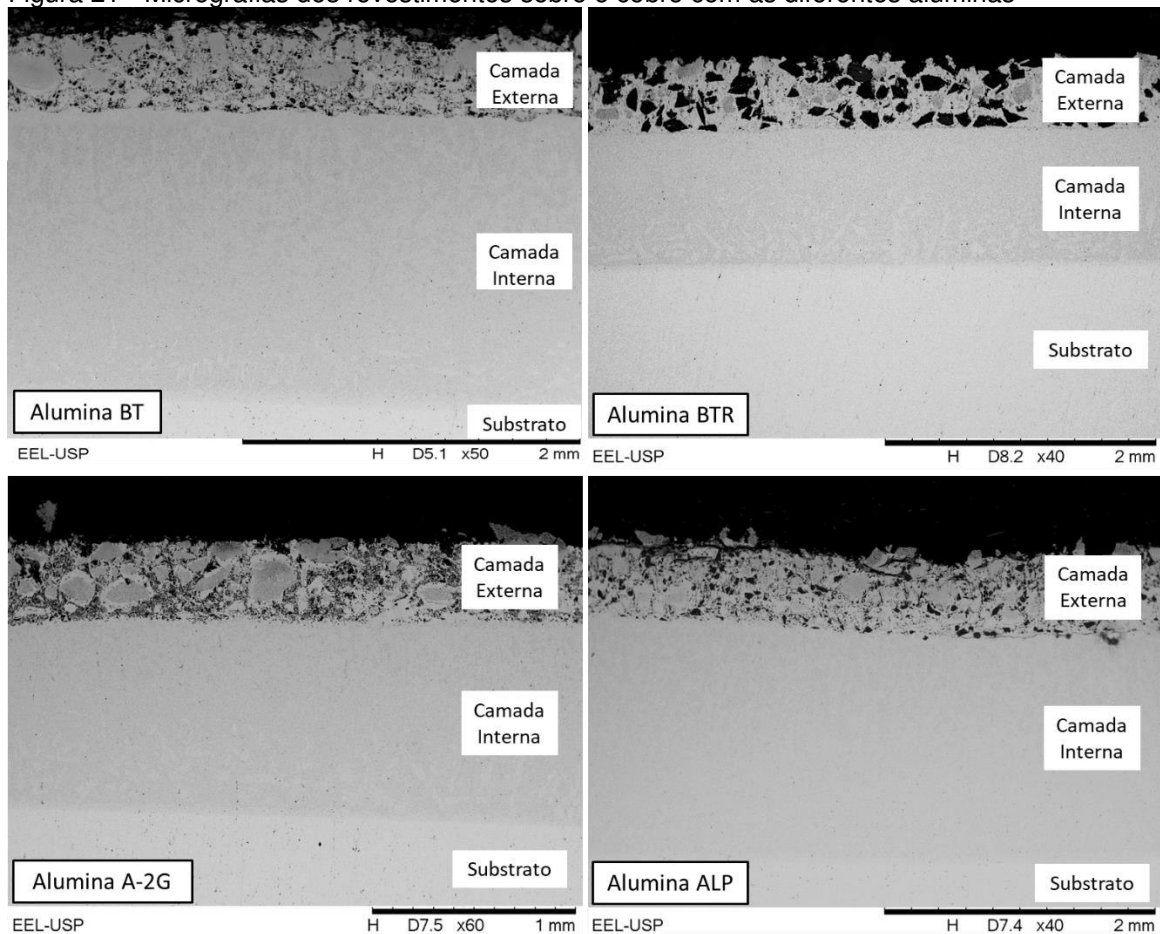
Tabela 8 - Coeficientes de difusão do Cu no Al e do Al no Cu

Metal Difusor	Metal Base	Temperatura (°C)	Coeficiente de difusão (cm².s⁻¹)
Cu	Al	457	8.10 ⁻¹¹
Cu	Al	540	1,4.10 ⁻⁹
Al	Cu	500	1,7.10 ⁻¹²

Fonte: Adaptado de (SCHACKELFORD, 2001)

Além disso, pode-se observar que a camada externa difere de um ensaio para outro, quanto à quantidade de partículas de alumina presentes, que se deve ao fato da variação granulométrica entre os tipos de alumina. A presença de maior ou menor quantidade de partículas de alumina na estrutura da camada externa pode influenciar diretamente o comportamento do revestimento sob condições de degradação em altas temperaturas.

Figura 21 - Micrografias dos revestimentos sobre o cobre com as diferentes aluminas

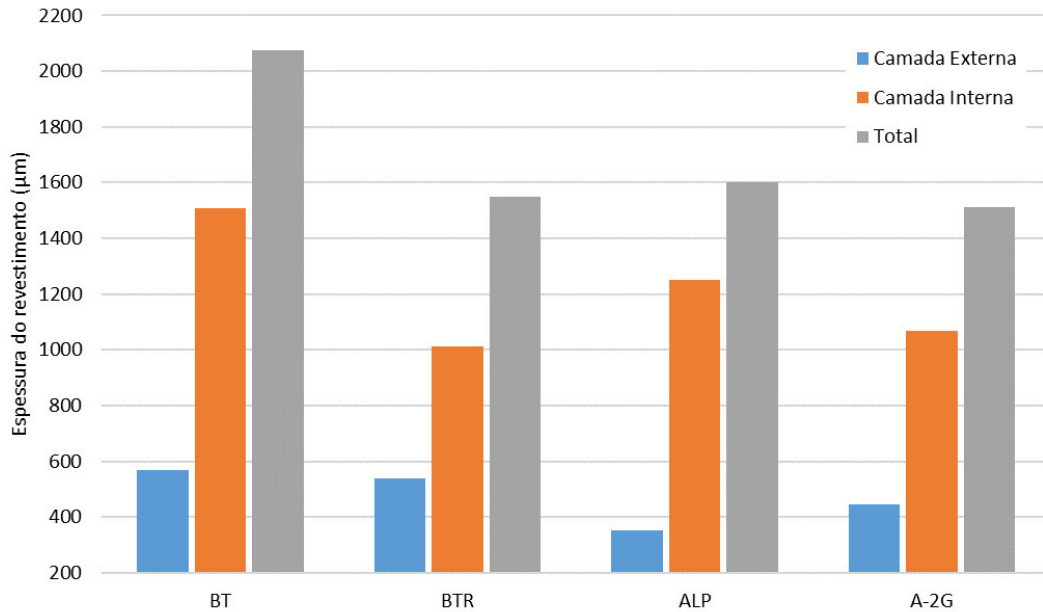


Fonte: O Autor

A Figura 22 apresenta a espessura dos revestimentos obtidos com os diferentes tipos de alumina. Pode-se observar que ao utilizar a alumina BT obtém-se uma maior espessura tanto na camada externa quanto na interna. Com a alumina BTR obtém-se a menor espessura de camada interna, porém a camada externa fica semelhante àquela com alumina BT.

Neste caso, não foi possível correlacionar os ensaios com as variações de espessura das camadas obtidas, em função de alguma variável. Porém, se destaca o fato de todas as camadas, independente da alumina utilizada, apresentarem um mínimo de 1400 μm de camada total, o que se caracteriza como uma boa espessura de camada para revestimento protetivo voltado à proteção contra corrosão.

Figura 22 - Espessura dos revestimentos sobre o cobre



Fonte: O Autor

5.1.2.2 Análise Química

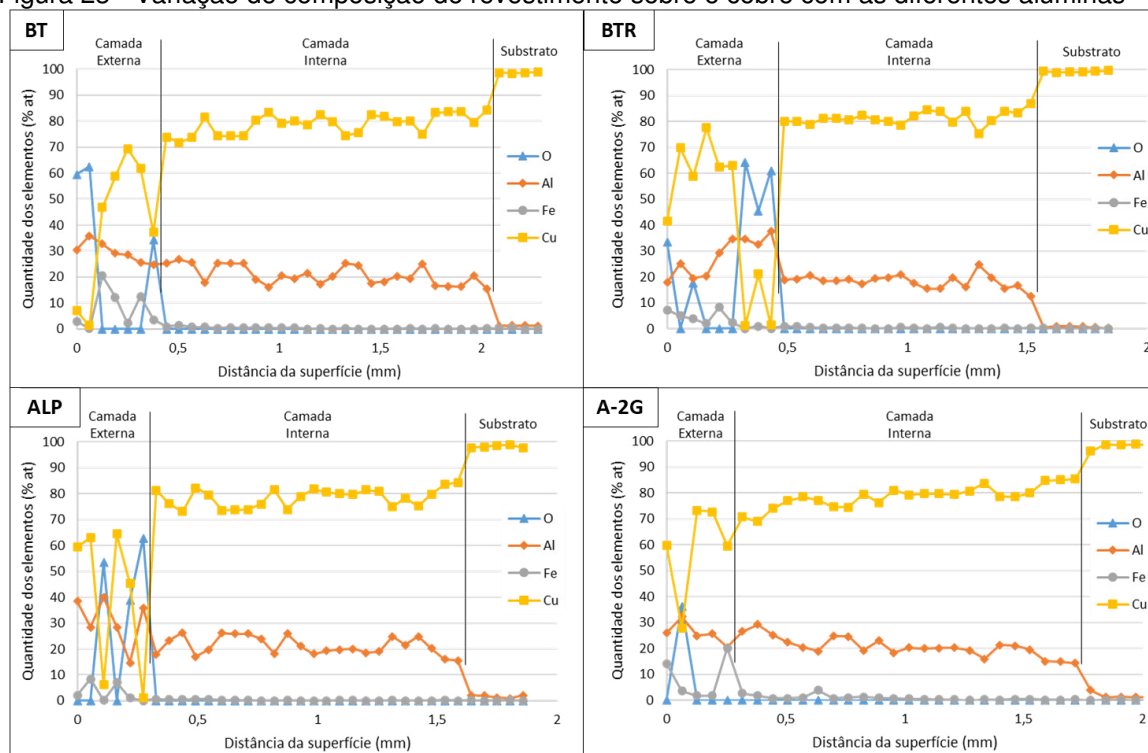
As variações de composição química determinadas por pontos de EDS dos revestimentos são apresentadas para cada condição na Figura 23. A camada externa é composta de cobre e alumínio majoritariamente, com a presença esporádica de ferro em sua estrutura. Alguns pontos demonstram a presença das partículas de alumina, onde a porcentagem de oxigênio é elevada em conjunto com um aumento da porcentagem de alumínio. No caso do EDS utilizado, medidas de oxigênio são confiáveis para análises de óxidos.

A camada interna apresenta mesma variação composicional para todos os ensaios, independente da alumina utilizada no processo de revestimento. O ferro não se encontra presente na estrutura da camada interna, indicando que este elemento não possui difusão no estado sólido relevante na estrutura do cobre, ou, que sua solubilidade é muito baixa em solução sólida de cobre. Também é possível observar um leve aumento na quantidade de cobre em direção ao substrato. A composição da camada interna se mantém em torno de 20% at de alumínio, indicando uma elevada taxa de difusão de Al no Cu.

Como todos os revestimentos sobre o cobre apresentaram uma mesma variação composicional, é muito provável que as impurezas presentes no

material inerte, em pequenas quantidades, não afetam a composição da camada obtida.

Figura 23 - Variação de composição do revestimento sobre o cobre com as diferentes aluminas



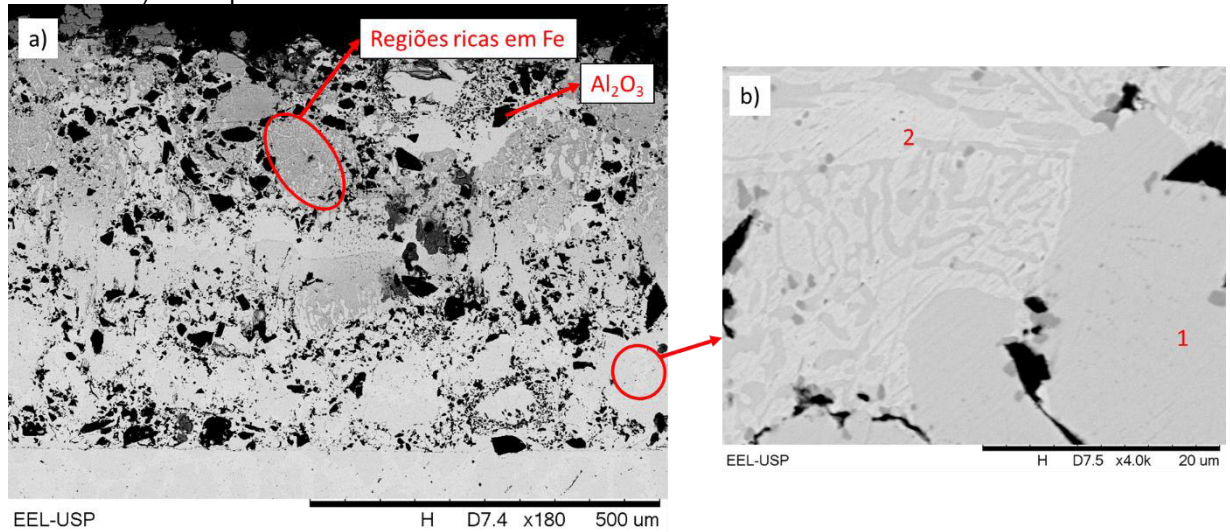
Fonte: O Autor

Na Figura 24 é apresentada uma imagem de MEV-ERE da parte externa do revestimento com a alumina BT, cuja morfologia se mantém similar para todas as condições de aluminização. Por se manter similar, apenas a micrografia nesta condição é apresentada como representativo para todas as condições de revestimento.

A camada externa é composta de uma matriz, onde partículas de alumina são incrustadas. São observadas também regiões com distribuição aleatória de uma fase rica em ferro, conforme evidenciado por medidas de composição por EDS. Essas regiões ricas em ferro se apresentam na parte mais externa da camada, demonstrando a possibilidade de partículas da liga doadora Fe-Al terem sido incorporadas pela camada externa durante o crescimento desta, assim como ocorre com as partículas de alumina.

A matriz da camada externa pode ser dita de ser composta de 2 fases com um aumento da micrografia, conforme Figura 24b. Estas 2 fases foram numeradas inicialmente como 1 e 2.

Figura 24 – Micrografia ERE da camada externa com alumina BT, onde: a) regiões da camada externa e b) fases presentes na matriz da camada externa



Fonte: O Autor

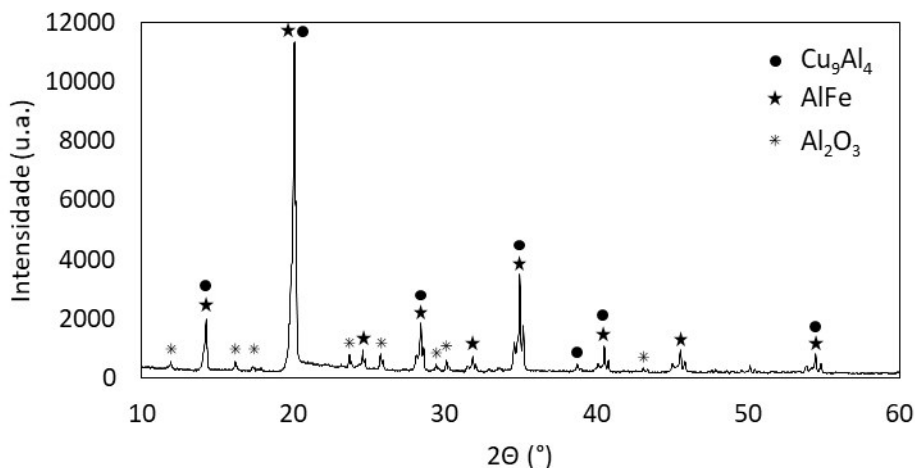
A identificação das fases presentes na camada externa foi realizada através dos resultados obtidos por EDS e DRX. Conforme mostra a Tabela 9, a qual apresenta resultado de EDS, a fase rica em ferro contém em torno de 50%at de Fe, e as fases 1 e 2 são compostas por Cu e Al, sendo o cobre majoritário em ambas. Na Figura 25, o difratograma indica a presença da fase FeAl.

Tabela 9 - Composição das fases da camada externa (ver Figura 24)

Fase	Al (%at)	Fe (%at)	Cu (%at)
Rica em Fe	29,3 ± 5,0	51,3 ± 5,5	19,4 ± 4,2
1	16,9 ± 1,8	1,1 ± 0,3	82,0 ± 1,7
2	26,1 ± 1,1	1,6 ± 0,8	72,5 ± 1,8

Fonte: O Autor

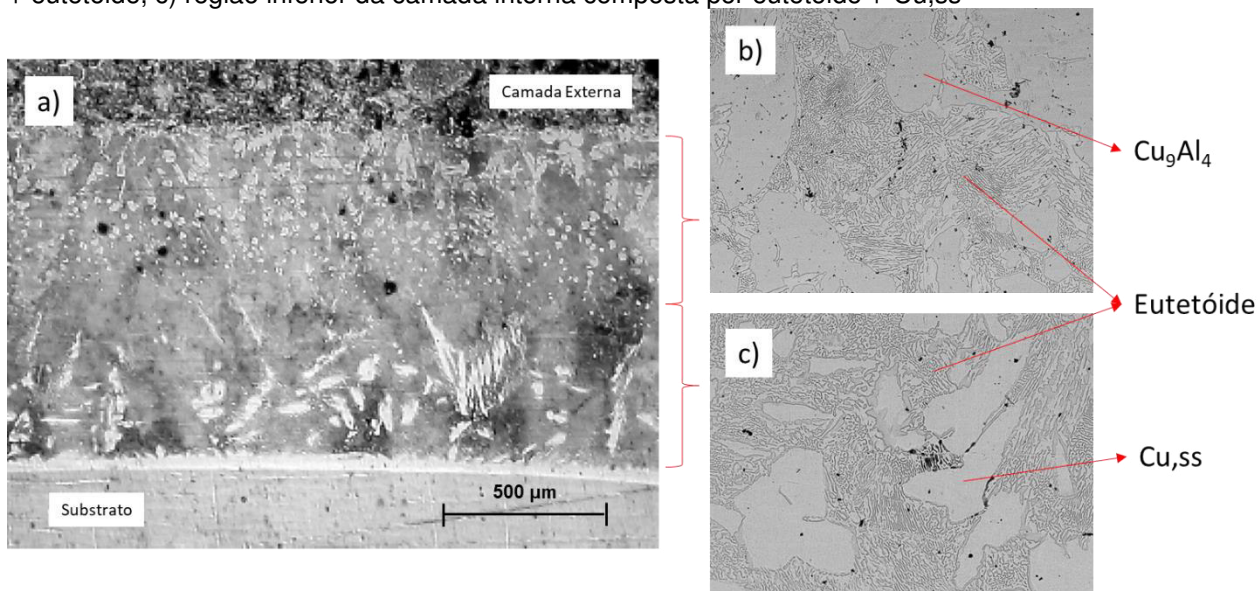
Figura 25 - Difratoograma da camada externa do revestimento sobre o cobre, com alumina BT



Fonte: O Autor

A micrografia da camada interna do revestimento na Figura 29, apresenta a presença de uma fase majoritária e uma estrutura eutetóide ($\text{Cu}_9\text{Al}_4 + \text{Cu}_{ss}$), tanto na parte superior quanto inferior da camada. A parte superior da camada interna é composta pela estrutura eutetóide + Cu_9Al_4 e a parte inferior pela estrutura eutetóide + solução sólida de cobre.

Figura 26 - Micrografia da estrutura da camada interna do revestimento sobre o cobre: a) micrografia total da camada interna, b) região superior da camada interna composta por Cu_9Al_4 + eutetóide, c) região inferior da camada interna composta por eutetóide + Cu_{ss}



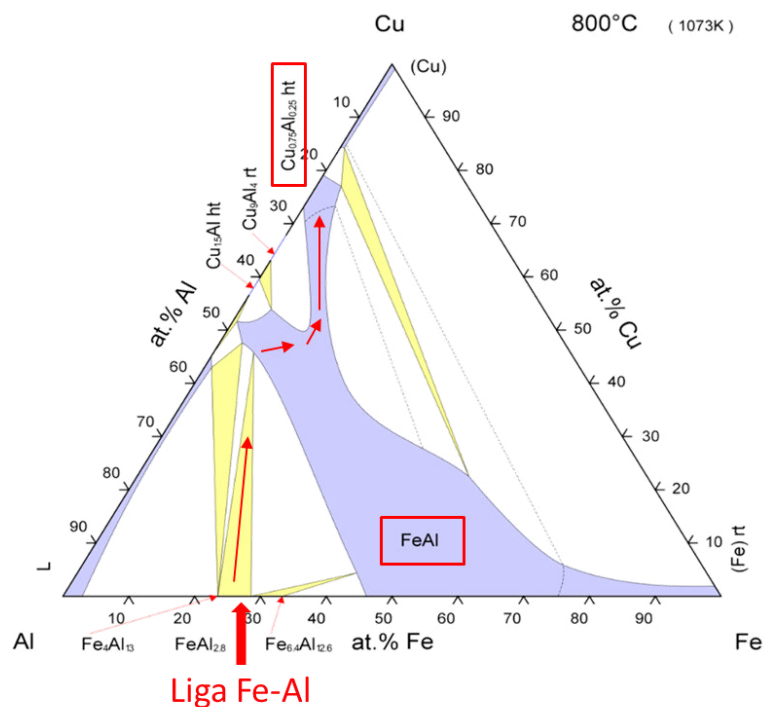
Fonte: O Autor

De acordo com o diagrama de fases Al-Cu apresentado na Figura 20, apresentaria-se a fase $\alpha_2 - \text{Cu}_4\text{Al}$ com o resfriamento do eutetóide abaixo de

360°C. Entretanto, esta não se encontra presente na estrutura da camada interna onde encontra-se o eutetóide. Souza e Silva (2019) cita que a reação peritetóide de formação da fase α_2 ocorre com um resfriamento muito lento, e caso esse resfriamento não ocorra com uma taxa suficientemente baixa, se mantém a estrutura eutetóide em forma lamelar.

Outras fases intermetálicas do sistema Cu-Al não se encontram presentes na camada externa pois a presença de ferro causa o desvio do caminho de difusão, conforme apresentado na Figura 27. A fase FeAl atua como uma ponte (caminho preferencial de difusão) entre a liga doadora e o substrato de cobre, facilitando a difusão do alumínio no substrato.

Figura 27 - Diagrama ternário Cu-Fe-Al, indicando transição da liga Fe-Al para β -Cu_{0,75}Al_{0,25}



Fonte: O Autor

5.1.3 Microdureza dos revestimentos

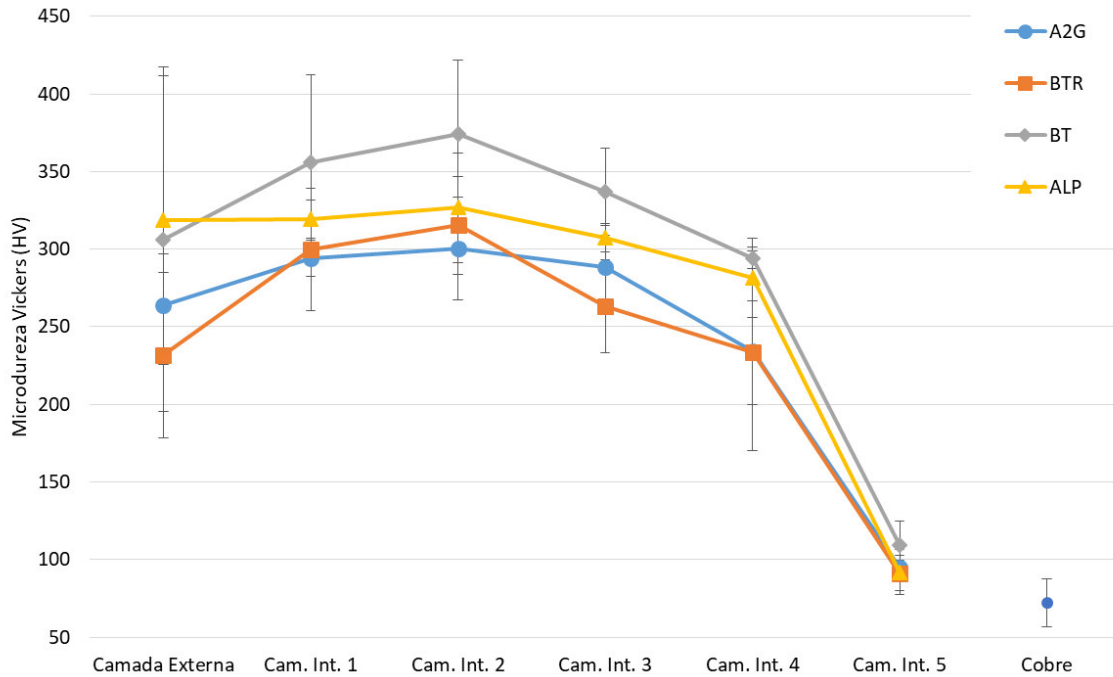
A Figura 28 mostra os resultados das medidas de microdureza Vickers do revestimento sobre o cobre. A camada externa apresenta uma grande variação dos valores de microdureza, desde 200 HV até próximo de 400HV. Isso ocorre pois em alguns pontos a dureza foi medida apenas sobre a matriz da camada externa, enquanto em outros foi medida sobre a matriz mais partículas de

alumina. E, portanto, quando as identações se dão em locais com partículas de alumina, a microdureza aumenta significativamente, devido à elevada dureza deste composto.

Já na camada interna do revestimento, observa-se maiores valores de dureza para o revestimento com alumina BT. Esperava-se que a camada interna apresentasse os mesmos valores de dureza, independente da alumina utilizada no pack, pois a alumina em si não deve afetar a difusão do alumínio na estrutura do cobre. Ao mesmo tempo, observa-se que as barras de erro das medidas de dureza das amostras se interceptam, portanto, o resultado da análise pode ser considerado satisfatório.

Davis (2001) apresenta uma dureza de aproximadamente 230HV para a liga de Cu-Al resfriada lentamente em um forno que possui composição eutetóide $\text{Cu}_{(ss)} + \text{Cu}_9\text{Al}_4$. Ao mesmo tempo, afirma-se que uma maior quantidade de alumínio presente na composição, leva ao aumento da dureza do material. No trabalho atual, verifica-se uma dureza maior para os pontos 1, 2 e 3 da camada interna (Figura 15), em relação ao ponto 4, onde pela análise de composição da Figura 23 verifica-se serem pontos com maior quantidade de alumínio em comparação ao ponto 4, o qual apresenta dureza próxima ao relatado na literatura. O valor de dureza obtido para o eutetóide se deve principalmente à fase Cu_9Al_4 presente, a qual possui maior dureza do que a solução sólida de cobre. Por fim, a dureza no cobre se encontra de acordo com a literatura e com o trabalho de Geronimi (2017), que mediu valores próximos de 60 HV.

Figura 28 - Microdureza Vickers do revestimento sobre o cobre



Fonte: O Autor

5.1.4 Cinética do processo de aluminização sobre o cobre

A partir das medidas de espessura total dos revestimentos das amostras pode-se calcular as constantes da cinética de crescimento dos revestimentos. Porém, o crescimento do revestimento pode se dar em diferentes taxas durante o processo de deposição. Para verificar se há possíveis transições cinéticas durante o processo, deve-se tratar os dados de espessura em função do tempo para os revestimentos.

Inicialmente, utilizou-se uma equação geral para a variação de espessura (Δx), definida, por Chaia (2020), como:

$$\Delta x^n = K \cdot t \quad (2)$$

Onde K corresponde a uma constante e t ao tempo.

Obtendo-se o logaritmo desta equação, chega-se ao seguinte resultado:

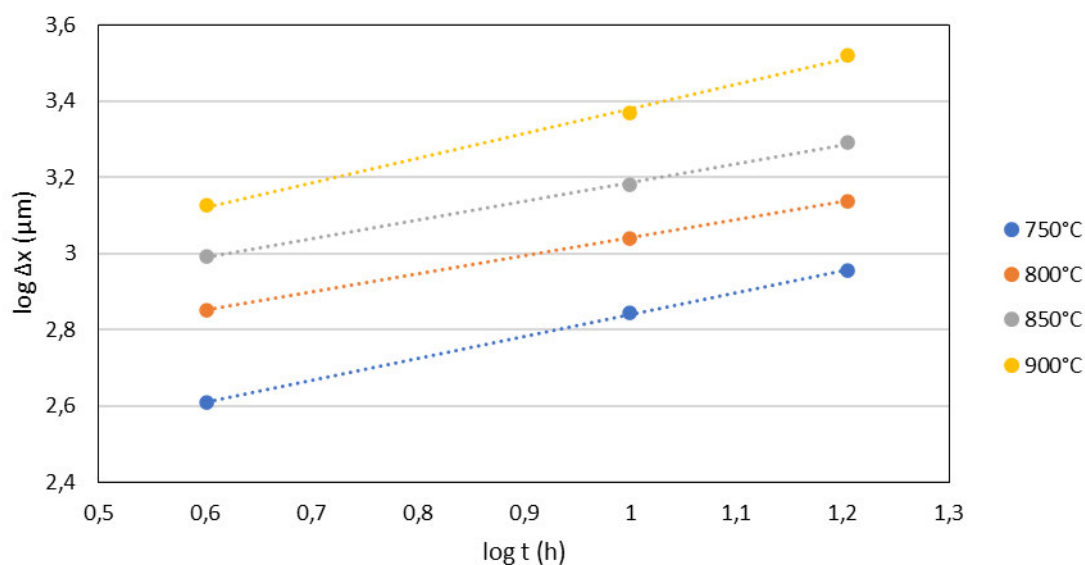
$$\log(\Delta x) = n^{-1} \cdot \log(t) + C \quad (3)$$

Onde C é uma constante e n^{-1} corresponde à inclinação do gráfico.

O valor de “n” pode determinar o regime cinético do processo de deposição, onde os valores de 1, 2 ou 3 correspondem, respectivamente, aos regimes linear, parabólico ou cúbico.

O gráfico de $\log(\Delta x)$ versus $\log(t)$ é apresentado na Figura 29. A partir deste gráfico se obtém a Tabela 10, indicando o valor de “n” para aferição do comportamento do crescimento do revestimento.

Figura 29 – Gráfico logaritmo da espessura do revestimento sobre o cobre em função do tempo



Fonte: O Autor

Os valores de “n” apresentados na Tabela 10 estão próximos a 2, com exceção do valor na temperatura de 750°C. Como foram realizados apenas 12 experimentos (3 tempos e 4 temperaturas), há naturalmente um desvio maior dos valores encontrados para a cinética no geral. Porém, na média, os valores de “n” para os revestimentos sobre o cobre se mantêm próximos a 2, indicando um regime cinético que segue uma lei parabólica.

Tabela 10 - Ordens cinética (n) e respectivos valores de R² em cada temperatura para o revestimento sobre o cobre

Temperatura (°C)	Inclinação (1/n)	n	R ²
750	0,6464	1,55	0,9966
800	0,4947	2,02	0,9988
850	0,4745	2,11	1
900	0,5783	1,73	0,9995

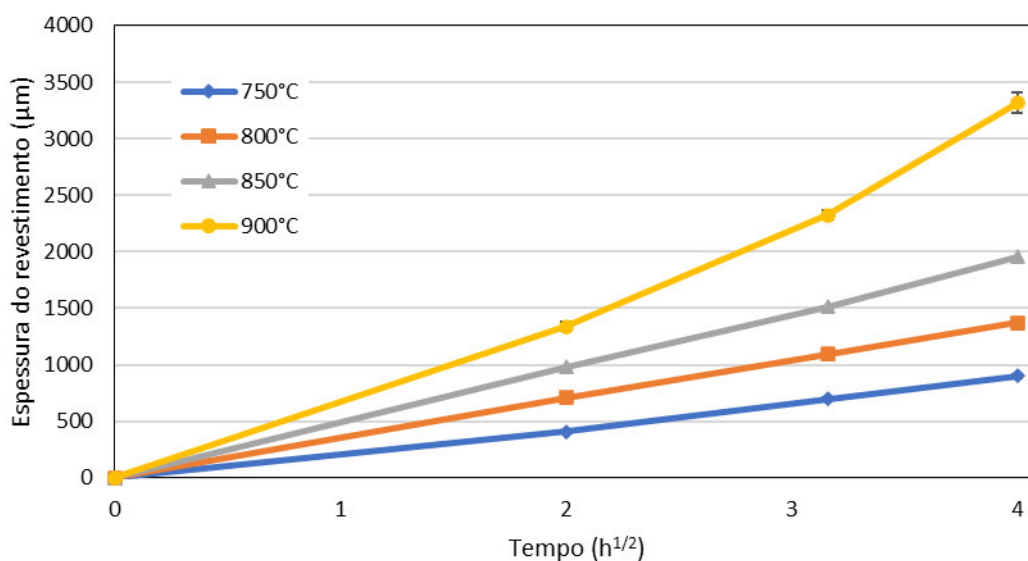
Fonte: O Autor

Nesse caso, admitindo-se que o processo seja governado apenas por difusão no estado sólido, pode-se utilizar a equação 3 abaixo para determinar a taxa constante de crescimento K_p (CHAIA, 2020).

$$\Delta x^2 = K_p * t \quad (4)$$

As constantes parabólicas de crescimento para cada temperatura são determinadas a partir do gráfico de espessura versus a raiz quadrada do tempo, como mostrado na Figura 30. Considerando que no tempo inicial a espessura da camada é igual a zero, pode-se aplicar uma regressão linear de 5 pontos para cada temperatura. A partir deste cálculo, encontra-se as constantes da taxa de crescimento (K_p) para as respectivas temperaturas (Tabela 11).

Figura 30 - Cinética de crescimento para o revestimento sobre o cobre



Fonte: O Autor

Tabela 11 - Constantes de crescimento K_p para o revestimento sobre o cobre

Temperatura (°C)	Inclinação ($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1/2}$)	K_p ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	R^2
750	225,2	1,41E-07	0,99
800	342,9	3,27E-07	0,99
850	485,4	6,55E-07	0,99
900	810,7	1,83E-06	0,98

Fonte: O Autor

Utilizando-se uma equação do tipo Arrhenius, pode-se determinar a energia de ativação para o crescimento da camada de revestimento.

$$K_p = K_p^0 \cdot e^{\left(-\frac{Q}{RT}\right)} \quad (5)$$

Onde Q é a energia de ativação em $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, R é a constante dos gases em $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, T é a temperatura em K e K_p^0 é uma constante pré-exponencial.

A energia de ativação é determinada a partir de uma regressão linear dos dados da curva $\ln(K_p)$ vs $1/T$, segundo a seguinte equação:

$$\ln(K_p) = \ln(K_p^0) - \frac{Q}{RT} \quad (6)$$

O valor da energia de ativação calculado para o crescimento do revestimento sobre o cobre é de $162,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

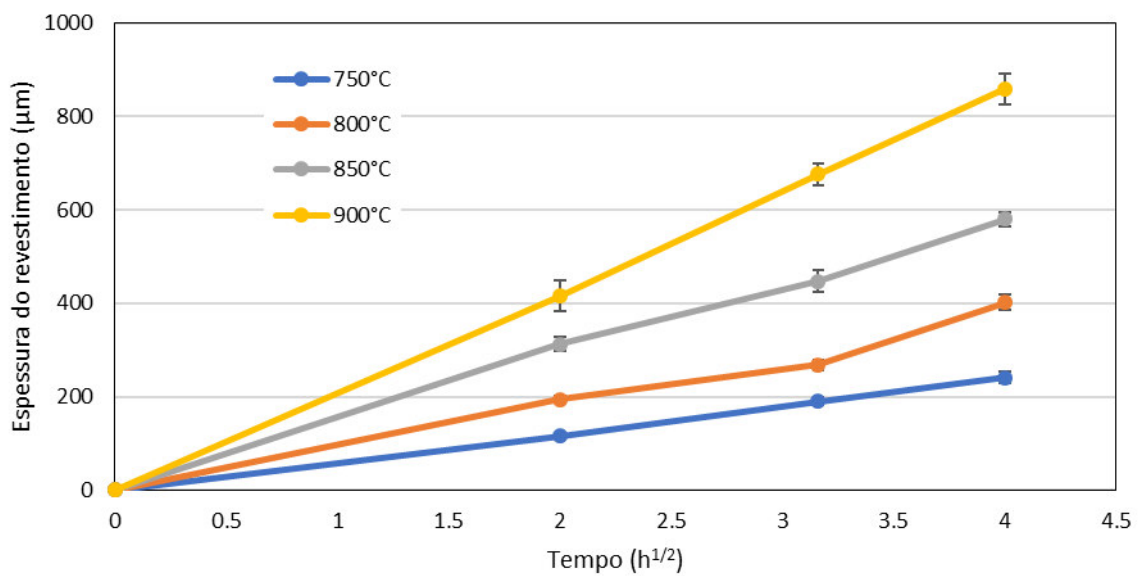
Vale salientar que não foram encontrados dados na literatura sobre a cinética do processo de *pack cementation* em substrato de cobre. Todavia, o valor de energia de ativação para o crescimento do revestimento sobre o cobre se encontra bem próximo da energia de ativação para o Inco625s que será apresentada no próximo tópico.

Os cálculos de taxa de crescimento e energia de ativação para as camadas externa e interna de forma independente, é complexo, devido a outros fatores do processo, como por exemplo, o crescimento por consumo mútuo das camadas. Este fenômeno, observado durante o crescimento de camadas em pares de difusão multicamadas, afeta diretamente as constantes de crescimento

em função do número de fases presentes na região de interdifusão. As constantes de velocidade determinadas a partir das medidas de espessura são chamadas constantes aparentes.

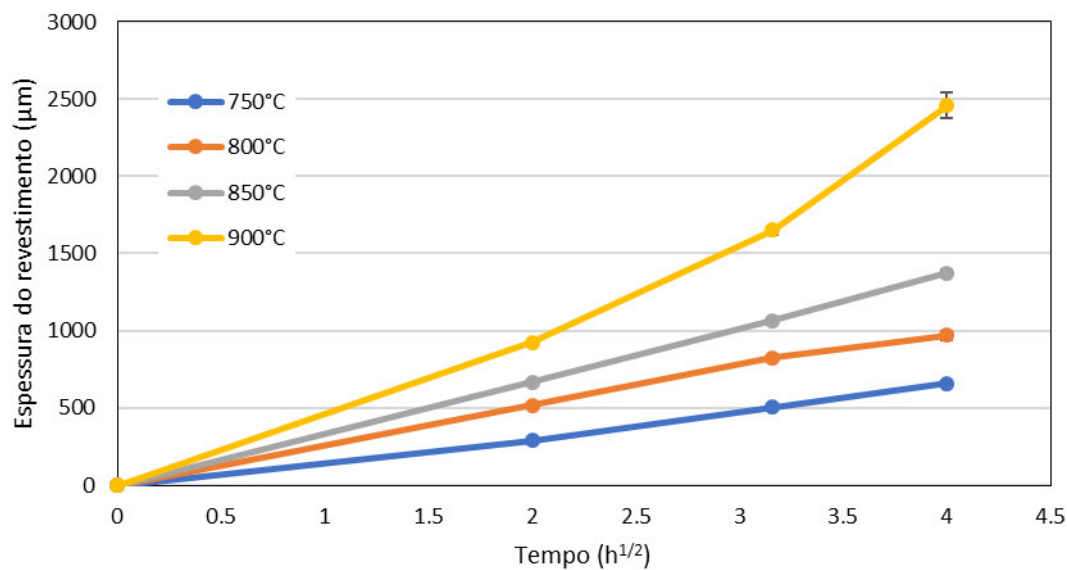
De forma informativa, apresenta-se nas figuras Figura 31 e Figura 32, a espessura do revestimento para as camadas interna e externa, respectivamente, indicando a grande disparidade entre as cinéticas das duas. Pode-se observar que o crescimento da camada interna neste trabalho é pelo menos duas vezes mais rápido que da camada externa.

Figura 31 - Cinética de crescimento para a camada externa do revestimento sobre o cobre



Fonte: O Autor

Figura 32 - Cinética de crescimento para a camada interna do revestimento sobre o cobre



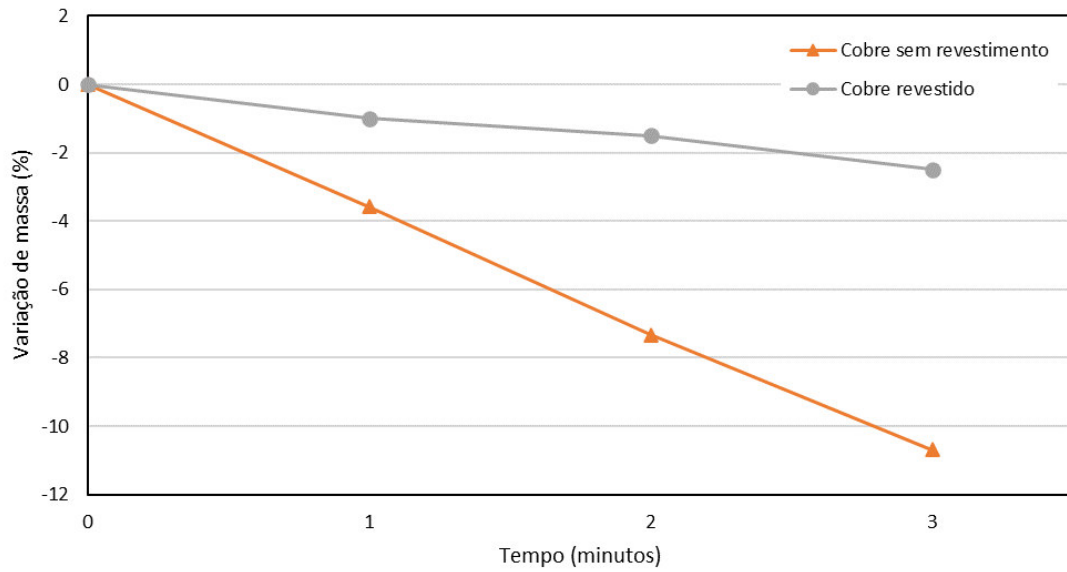
Fonte: O Autor

Para uma análise mais detalhada da cinética de crescimento das camadas de maneira independente, é necessário conduzir experimentos sistemáticos específicos em vista de determinar as grandezas cinéticas de cada composto utilizando os modelos adequados para estudar o crescimento em sistemas multicamadas.

5.1.5 Ensaio de abrasão

A Figura 33 apresenta a variação da massa das amostras, onde é possível observar que a perda de massa por abrasão ocorre em maior quantidade no cobre sem revestimento em relação ao cobre revestido.

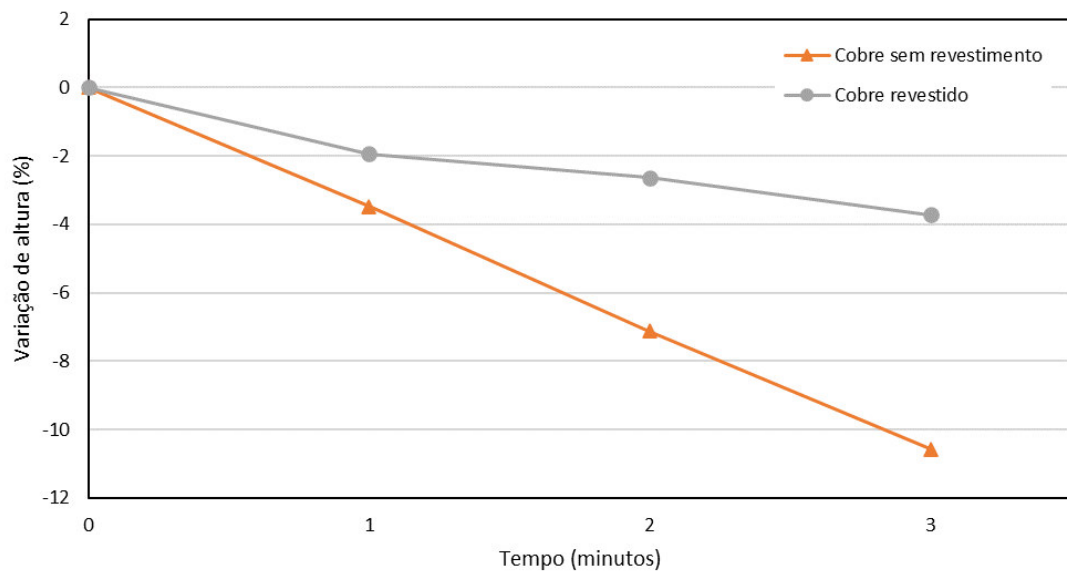
Figura 33 - Variação de massa por tempo de ensaio de abrasão para as amostras de cobre



Fonte: O Autor

A Figura 34 apresenta a variação de espessura das amostras. É possível observar que a perda de altura das amostras é proporcional à perda de massa apresentada anteriormente. E, portanto, o resultado obtido a partir desta medida não se diferencia em relação à medida anterior.

Figura 34 - Variação da altura por tempo do ensaio de abrasão para as amostras de cobre



Fonte: O Autor

O cobre sem revestimento foi o que sofreu maior abrasão no ensaio, o que era de se esperar, já que sua dureza média é em torno de 60 HV. A dureza do cobre revestido medida no trabalho foi de aproximadamente 265 HV.

Em suma, o teste de resistência à abrasão foi efetivo em demonstrar o ganho desta propriedade na amostra de cobre revestido por aluminização com utilização da alumina A-2G.

5.1.6 Degradação ambiental dos revestimentos com Al_2O_3 eletrofundida

Após pelo menos um dia do processo de aluminização, os revestimentos com as aluminas BT, BTR e ALP apresentaram aspecto de degradação em sua superfície, conforme mostra Figura 35. Essa degradação no revestimento não era esperada e a mesma não ocorreu nas amostras revestidas com a alumina A-2G. Assim, acredita-se que as impurezas presentes nas aluminas BT, BTR e ALP podem estar causando efeitos indesejados durante o processo de aluminização, levando ao surgimento de algum composto em sua camada externa que venha a degradar com a exposição ao ar atmosférico.

Figura 35 – Foto de amostra com revestimento oxidado



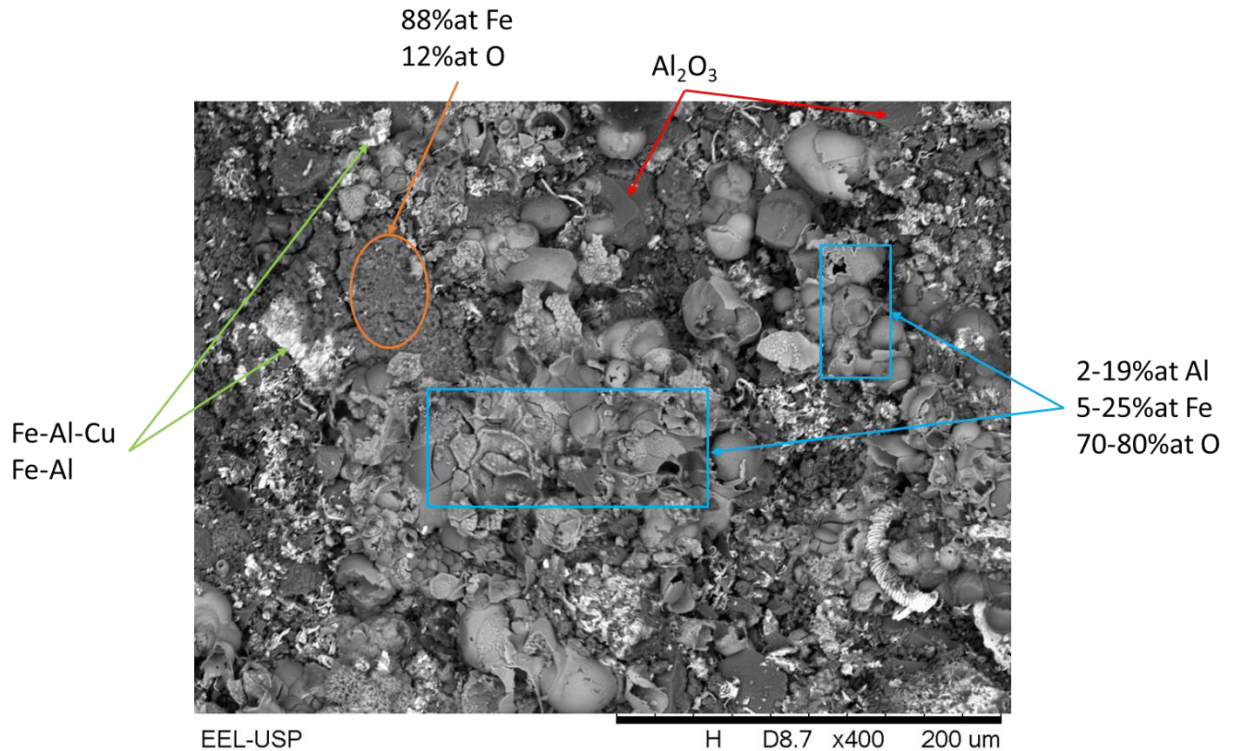
Fonte: O Autor

Em uma tentativa de elucidar este comportamento, a superfície dos revestimentos “oxidados” foi analisada por MEV e EDS. Os resultados da análise encontram-se na Figura 36, com as indicações das regiões analisadas por EDS.

Observa-se que há grande quantidade de regiões oxidadas (indicada em azul), enquanto há regiões onde existe uma presença majoritária de ferro

elementar (indicada em laranja) e com um possível início de processo de oxidação.

Figura 36 - Micrografia da superfície do revestimento oxidado



Fonte: O Autor

A partir da análise de MEV e EDS considera-se que alguma reação paralela possa estar ocorrendo durante o processo, surgindo micropartículas de ferro que oxidam quando expostas ao ar atmosférico. Porém, a razão para tal comportamento não foi estudado no trabalho atual.

Conforme foi mostrado na Tabela 2, a alumina A-2G difere das outras três aluminas, principalmente, em relação ao baixo teor de SiO₂ presente na composição, o que contribui para sua elevada pureza. Essa pureza obtida na alumina A-2G é devido ao seu processo de fabricação, que conforme foi mostrado na Figura 13, é a única alumina, dentre as quatro utilizadas, que não passa pelo processo de eletrofusão.

Análises mais profundas sobre o processo de produção das aluminas e suas influências na característica do produto devem ser executadas para melhor entendimento deste comportamento anômalo.

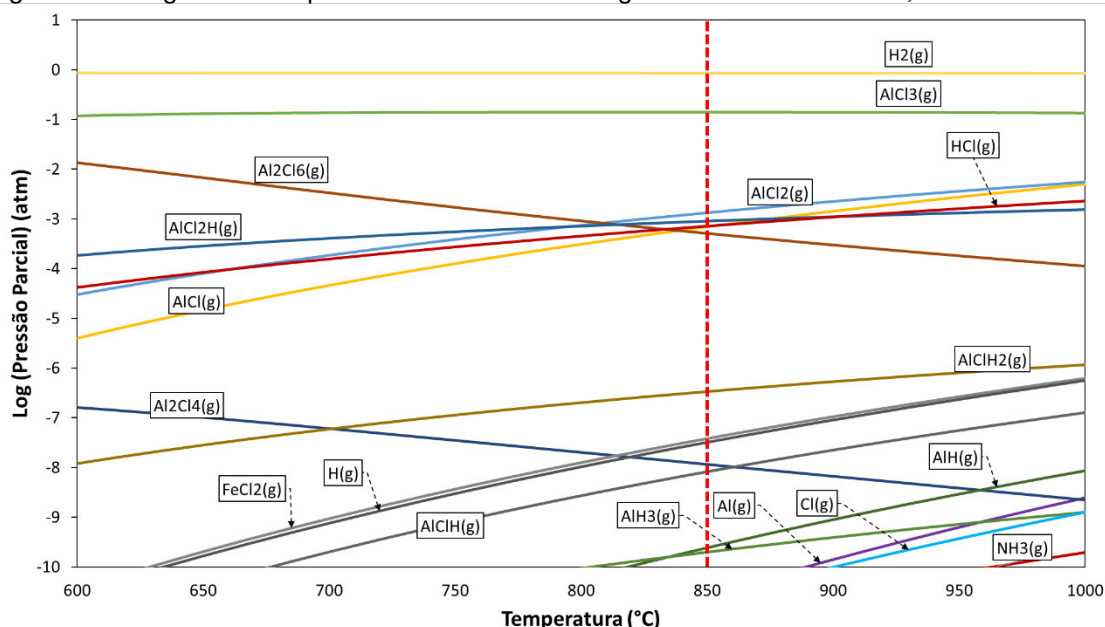
5.2 Revestimento sobre o Inco625s

5.2.2 Análise termodinâmica do processo de aluminização

A composição do gás no *pack* sem a presença do substrato se mantém a mesma da Figura 18, pois a composição do *pack* e as condições de processo são as mesmas. Ainda assim, é necessária a análise termodinâmica deste *pack* contendo o substrato da liga de níquel.

Para simplificar os cálculos, considerou-se o substrato como sendo níquel puro. O resultado do cálculo do equilíbrio termodinâmico gás/substrato se encontra na Figura 37.

Figura 37 - Diagrama de equilíbrio termodinâmico no gás formado entre Fe-Al, NH₄Cl e Ni



Fonte: O Autor

Neste caso, também foi calculado o gradiente de pressão das espécies gasosas entre substrato e fase gasosa, que se encontra na Tabela 12. Pode-se observar ao contrário da situação com o substrato de cobre, todos os cloretos de alumínio são consumidos. Os cloretos de ferro são consumidos durante o processo enquanto a pressão parcial dos cloretos de níquel aumenta. Novamente, a formação dos cloretos do elemento do substrato se dá com pressão muito baixa, indicando que estas espécies não possuem influência significativa no processo. Além disso, o gradiente de pressão dos cloretos de alumínio também é mais elevado do que o gradiente de pressão dos cloretos de

ferro, indicando que a deposição no Inco625s ocorra preferencialmente pelas espécies de cloreto de alumínio.

Tabela 12 - Pressão parcial de equilíbrio calculada para as espécies gasosas no pack ($p^{\text{gás/pack}}$) e com a presença de níquel ($p^{\text{gás/subst}}$)

Espécies	Pressão parcial de equilíbrio (bar)		Gradiente de pressão ($\Delta P = p^{\text{gás/subst}} - p^{\text{gás/pack}}$)
	Gás/Pack ($p^{\text{gás/pack}}$)	Gás/Substrato ($p^{\text{gás/subst}}$)	
AlCl_(g)	5.94E-03	7.73E-08	-5.94E-03
AlCl_{2(g)}	3.86E-03	1.33E-05	-3.85E-03
AlCl_{3(g)}	1.35E-01	1.23E-01	-1.23E-02
Al₂Cl_{4(g)}	9.39E-08	1.11E-12	-9.39E-08
Al₂Cl_{6(g)}	4.65E-04	3.84E-04	-8.12E-05
NiCl_(g)	0.00E+00	6.51E-10	6.51E-10
NiCl_{2(g)}	0.00E+00	2.19E-07	2.19E-07
FeCl_{2(g)}	3.45E-09	1.36E-12	-3.45E-09

Fonte: O Autor

De maneira semelhante à análise termodinâmica para o processo de revestimento sobre o cobre, foi possível deduzir as possíveis reações de deposição de Fe e Al sobre o Inco625s. Estas são apresentadas na Tabela 13.

A deposição do ferro é realizada via reações envolvendo apenas os cloretos FeCl e FeCl₃, aonde ambos podem sofrer reações de redução com H_{2(g)} ou reações de troca com o níquel do substrato.

A deposição do alumínio ocorre, principalmente, por meio de reações envolvendo os haletos inferiores AlCl, AlCl₂ e Al₂Cl₄. Entretanto, não foi possível, por meio de tentativa e erro, encontrar reações espontâneas simples de apenas 2 compostos para o consumo dos cloretos de alumínio. Desta forma, as possíveis reações encontradas no processo envolvem a presença do níquel do substrato em conjunto com o H_{2(g)}, gerando HCl_(g) e intermetálicos do sistema Ni-Al.

Importante ressaltar que, mesmo que as reações possíveis de deposição encontradas sejam teoricamente corretas e espontâneas, não se pode afirmar que todas ocorrerão da forma descrita. O processo semi-selado envolve variações de pressões parciais em conjunto com a possível presença de ar ambiente, o que pode alterar as diversas maneiras de deposição.

Tabela 13 - Reações possíveis de deposição de Fe e Al sobre o Inco625s

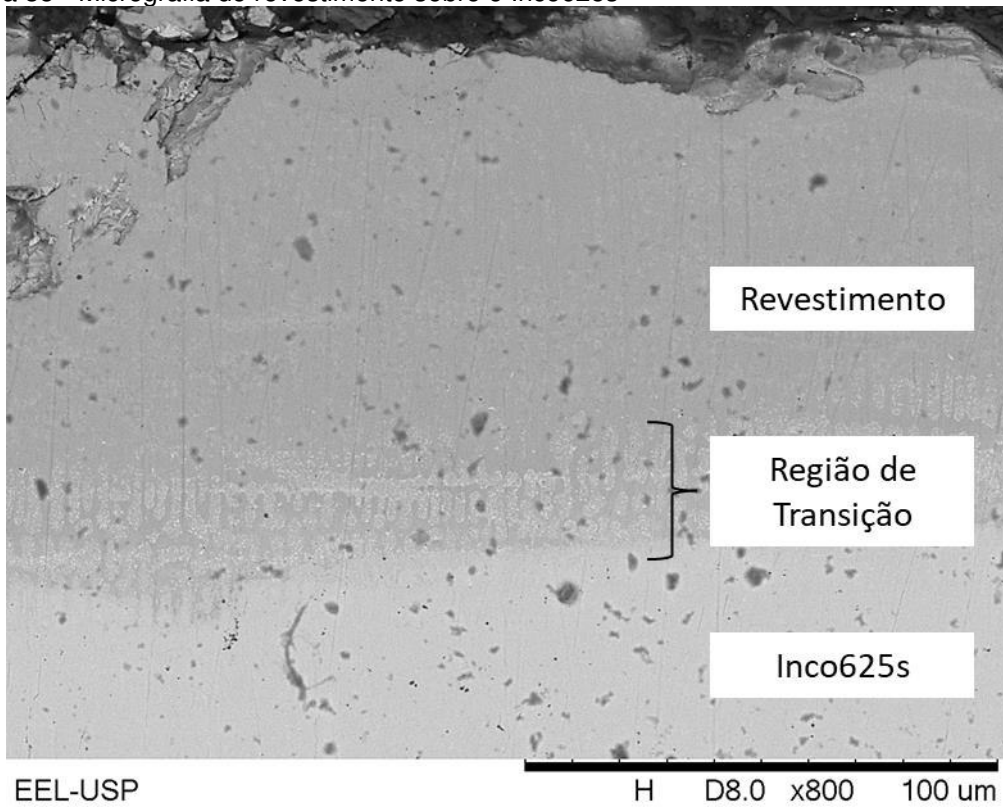
Reação de deposição	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)
$2\text{FeCl}_{(g)} + \text{H}_{2(g)} \leftrightarrow 2\text{Fe} + 2\text{HCl}_{(g)}$	-447,6
$2\text{FeCl}_{3(g)} + 3\text{H}_{2(g)} \leftrightarrow 2\text{Fe} + 6\text{HCl}_{(g)}$	-75
$\text{FeCl}_{(g)} + \text{Ni} \leftrightarrow \text{Fe} + \text{NiCl}_{(g)}$	-60,4
$2\text{FeCl}_{(g)} + \text{Ni} \leftrightarrow 2\text{Fe} + \text{NiCl}_{2(g)}$	-362,2
$3\text{FeCl}_{(g)} + \text{Ni} \leftrightarrow 3\text{Fe} + \text{NiCl}_{3(g)}$	-458
$4\text{FeCl}_{(g)} + 2\text{Ni} \leftrightarrow 4\text{Fe} + \text{Ni}_2\text{Cl}_{4(g)}$	-741,7
$3\text{AlCl}_{(g)} + 2\text{Ni} + 1,5\text{H}_{2(g)} \leftrightarrow 3\text{HCl}_{(g)} + \text{Ni}_2\text{Al}_3$	-133,7
$\text{AlCl}_{2(g)} + 3\text{Ni} + \text{H}_{2(g)} \leftrightarrow 2\text{HCl}_{(g)} + \text{Ni}_3\text{Al}$	-25,8
$\text{Al}_2\text{Cl}_{4(g)} + 6\text{Ni} + 2\text{H}_{2(g)} \leftrightarrow 4\text{HCl}_{(g)} + 2\text{Ni}_3\text{Al}$	-102,9

Fonte: O Autor

5.2.3 Morfologia dos revestimentos

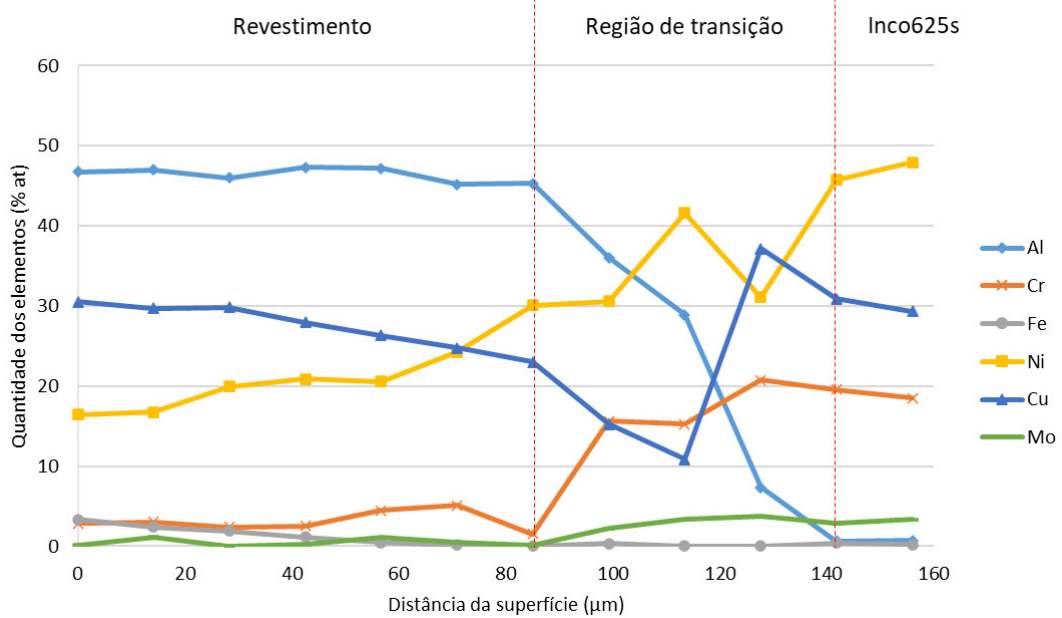
A microestrutura do revestimento sobre o Inco625s é apresentada na Figura 38. Neste caso, o revestimento é composto por uma única camada de difusão, sem a ocorrência de incorporação das partículas de alumina. A camada se apresentou similar quanto à dimensão e morfologia independentemente do tipo de alumina utilizada como carga inerte. A variação da composição da camada do revestimento é apresentada na Figura 39. A camada formada possui quase 50% at de alumínio indicando a presença da fase β -NiAl. O teor de alumínio diminui em quantidade na região de transição entre o revestimento e o substrato, até ficar próximo a zero no substrato de Inco625s. Análises de DRX da camada sobre o Inco625s indicam a presença das fases NiAl e Ni₂Al₃, que também foram evidenciadas no trabalho de Geronimi (2017). As fases não puderam ser vistas em microscopia eletrônica devido às mesmas serem muito finas e a resolução do equipamento não ser o suficiente.

Figura 38 - Micrografia do revestimento sobre o Inco625s



Fonte: O Autor

Figura 39 - Variação de composição do revestimento sobre Inco625s



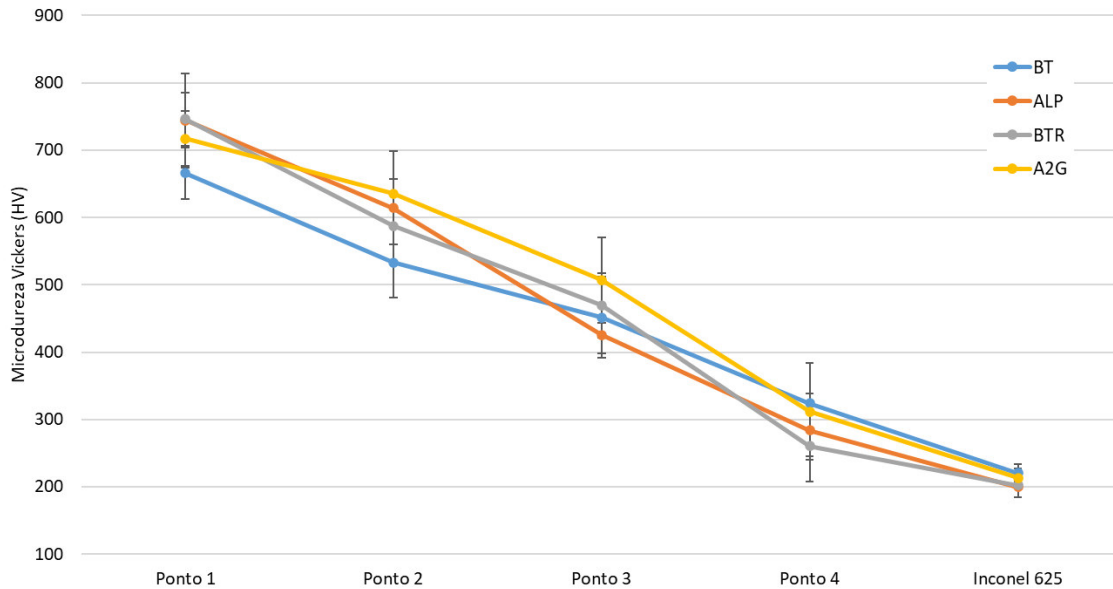
Fonte: O Autor

5.2.4 Microdureza dos revestimentos

A Figura 40 apresenta as medidas de dureza no revestimento sobre o Inco625s, para cada alumina utilizada na composição do pack. Observa-se um declínio da dureza do revestimento em direção ao substrato Inco625s, até a dureza do Inco625s de aproximadamente 220HV. Os pontos adotados de 1 a 4 estão identificados no desenho esquemático da Figura 15.

O dado relevante do revestimento sobre o Inco625s é a dureza próximo à superfície, a qual apresenta valores acima de 700 HV, que é mais de três vezes superior à dureza do substrato de Inco625s. Informações sobre a dureza das fases NiAl e Ni₂Al₃ não foram encontradas na literatura. Porém, alguns dados para algumas ligas de NiAl estão disponíveis e podem ser utilizadas como comparação. Maj (2018) relata a formação em processo de soldagem de uma liga de β -NiAl com composição quase estequiométrica, e a mesma apresentava dureza próxima a 840 HV. Nagpal (1990) avaliou a dureza da liga NiAl e encontrou valores de 300-450 HV para composições de 42-50%at de alumínio e durezas próximas a 600HV com composição de 55%at de alumínio. A dureza da fase NiAl pode apresentar variações significantes, pois é uma fase com larga amplitude de composição, além de ser bastante influenciada pela taxa de resfriamento e presença de impurezas. Independente da alumina utilizada na composição do pack, as durezas das camadas de revestimento sobre o Inco625s se mantêm próximas. Isso se deve ao fato de a camada de revestimento ser formada apenas pela difusão do alumínio na estrutura do Inco625s, não tendo participação do material inerte como no caso do revestimento sobre o cobre, onde se observou a formação da camada externa com a presença das partículas de alumina.

Figura 40 - Dureza Vickers do revestimento sobre o Inco625s



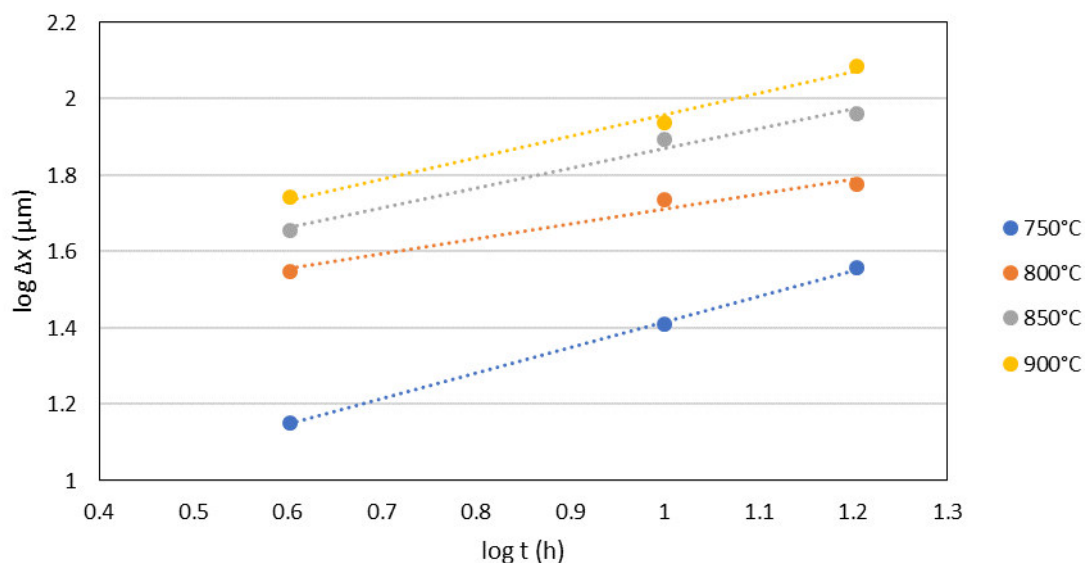
Fonte: O Autor

5.2.5 Cinética do processo de aluminização sobre Inco625s

Assim como no item 5.1.4 para o cobre, a estrutura de cálculo e o modo de apresentação dos dados de cinética de crescimento do revestimento seguem da mesma forma para o Inco625s. Portanto, serão omitidos os cálculos realizados e equações utilizadas para levantamento de dados cinéticos neste caso.

A Figura 41 apresenta o gráfico de $\log(\Delta x)$ versus $\log(t)$, do qual se obtém os valores de ordem cinética “n”.

Figura 41 - Gráfico logaritmo da espessura do revestimento sobre o Inco625s em função do tempo



Fonte: O Autor

A Tabela 14 apresenta os valores de ordem cinética “n” para cada temperatura de processo de revestimento. Apesar dos valores de “n” não possuírem uma proximidade tanto quanto no caso do revestimento sobre o cobre, os valores de coeficiente de correlação R^2 também estão mais distantes do valor ideal 1. Desta forma, pode-se afirmar que há um desvio maior de resultados neste caso, porém todos os valores de “n” se mantêm em torno de 2. Assim sendo, pode-se assumir que o regime de crescimento do revestimento sobre o Inco625s também é parabólico.

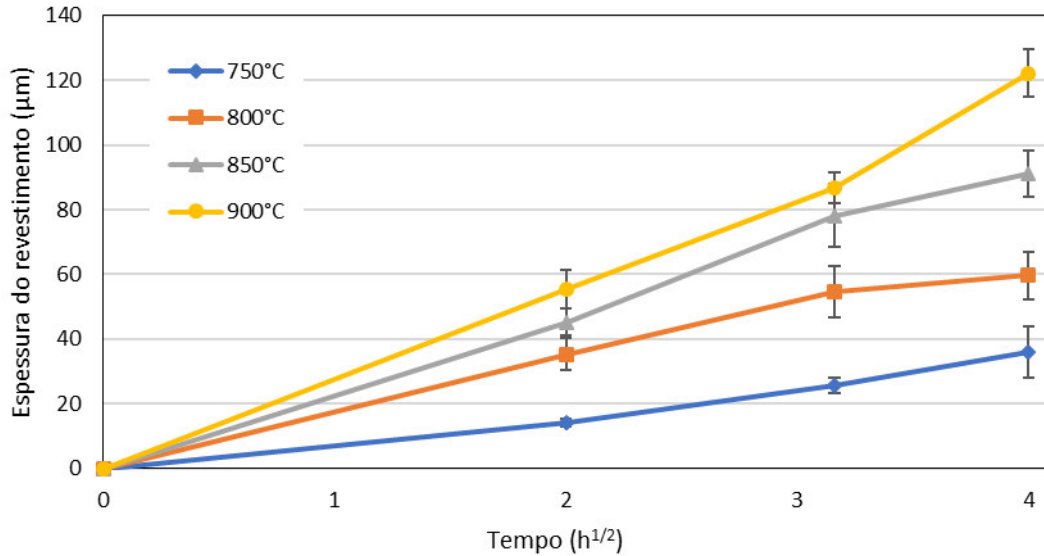
Tabela 14 - Ordens cinética (n) e respectivos valores de R^2 em cada temperatura para o revestimento sobre o Inco625s

Temperatura (°C)	Inclinação (1/n)	n	R^2
750	0,6693	1,49	0,99
800	0,3923	2,55	0,97
850	0,5184	1,93	0,98
900	0,5609	1,78	0,99

Fonte: O Autor

Neste caso, também pode-se utilizar o gráfico de espessura versus raiz quadrada do tempo (Figura 42) para determinar as constantes de crescimento parabólico.

Figura 42 - Cinética de crescimento para o revestimento sobre o Inco625s



Fonte: O Autor

A Tabela 15 apresenta as constantes das taxas de crescimento para cada temperatura de processo de revestimento.

Tabela 15 - Constantes de crescimento K_p para o revestimento sobre o Inco625s

Temperatura (°C)	Inclinação ($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1/2}$)	K_p ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	R^2
750	9,0	2,2E-10	0,99
800	15,0	6,6E-10	0,98
850	23,4	1,5E-09	0,99
900	29,8	2,5E-09	0,99

Fonte: O Autor

Utilizando-se as equações 4 e 5, também é possível calcular a energia de ativação para o crescimento da camada do revestimento. O valor calculado para Q neste caso é aproximadamente $166,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

O valor da energia de ativação calculado neste trabalho foi comparado com outros valores da literatura para o sistema Ni-Al e apresentados na Tabela 16.

Os valores de energias de ativação da literatura apresentam uma alta variabilidade, devido ao fato que há variações de processo em composição do *pack* e substrato utilizado. A presença de outros elementos no processo e as faixas de temperaturas consideradas podem influenciar bastante no processo de deposição e na cinética de crescimento do revestimento.

O estudo de Shankar (1978) apresenta uma variação significativa na energia de ativação para interdifusão na fase NiAl, dependendo da composição desta fase. Há uma correlação direta que demonstra claramente uma maior energia de ativação para menor quantidade de alumínio presente na fase NiAl.

Como foi apresentado anteriormente, o revestimento obtido em nosso trabalho apresenta as fases Ni₂Al₃ e NiAl. Ainda segundo Shankar (1978), observa-se que para uma maior quantidade de alumínio na fase NiAl, menor a energia de ativação para esta, chegando à 180 kJ.mol⁻¹ para a composição Ni-51%at Al. Este valor se aproxima mais do 167 kJ.mol⁻¹ encontrado, confirmando a sugestão de uma fase NiAl obtida no revestimento com maior porcentagem de alumínio.

O resultado do presente trabalho também se aproxima mais dos casos com energias de ativação igual a 188 kJ.mol⁻¹ (PAZ Y PUENTE, 2018) e 178 kJ.mol⁻¹ (SINGHEISER, 1983), apesar destes trabalharem, respectivamente, com substrato de Ni-Cr e processo de aluminização via CVD.

Tabela 16 - Energias de ativação da literatura para o sistema Ni-Al

Temperatura (°C)	Tema de estudo	Q (kJ.mol ⁻¹)	Referência
1093	Pack cementation de IN-100 com 99% Al, 1% Al ₂ O ₃ e NaCl	368	Levine, 1974
1150	Pack cementation de René 80 com 25% Cr-7.5% Al, 73% Y ₂ O ₃ e NH ₄ Cl	105	Bianco, 1993
1000	Pack cementation de Ni-10Cr com 15% Ni-50%Al, 82% Al ₂ O ₃ e NH ₄ Cl	220	Paz y Puente, 2018
1000	Pack cementation de Ni-20Cr com 15% Ni-50%Al, 82% Al ₂ O ₃ e NH ₄ Cl	188	Paz y Puente, 2018
900-1100	Aluminização via CVD de IN738 com Al puro e AlCl ₃	178	Singheiser, 1983
600-800	Aluminização em pasta por plasma de IN738 com Al puro	83	Mahmoudi, 2021
750-900	Pack cementation de Inconel+Cu com 72% Fe-Al, 26% Al ₂ O ₃ , 2% Al puro e NH ₄ Cl	166,7	Trabalho presente
950-1150	Interdifusão na fase NiAl, Ni-38%at Al	230±8	Shankar, 1978
950-1150	Interdifusão na fase NiAl, Ni-45%at Al	247±25	Shankar, 1978
950-1150	Interdifusão na fase NiAl, Ni-51%at Al	180±33	Shankar, 1978

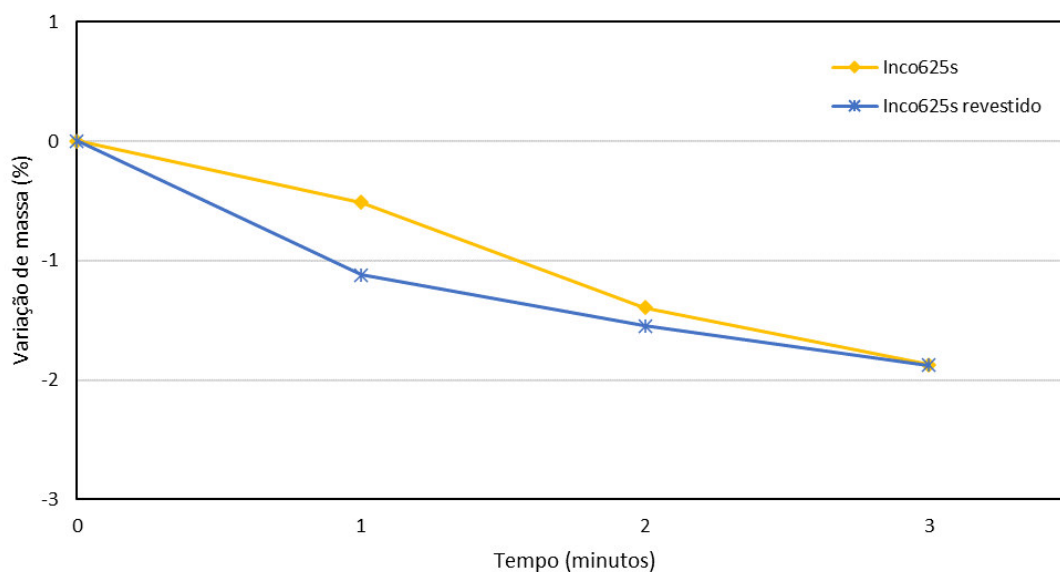
Fonte: O Autor

As energias de ativação da literatura seguem uma tendência de se manter em torno de 200 kJ.mol⁻¹, indicando que valores encontrados próximos disso podem ser considerados satisfatórios e dentro do esperado para processos controlados pela difusão no estado sólido.

5.2.6 Ensaio de abrasão

A Figura 43 apresenta a variação da massa das amostras, onde é possível observar que a perda de massa por abrasão ocorre de forma similar para as duas condições (Inco625s com e sem revestimento).

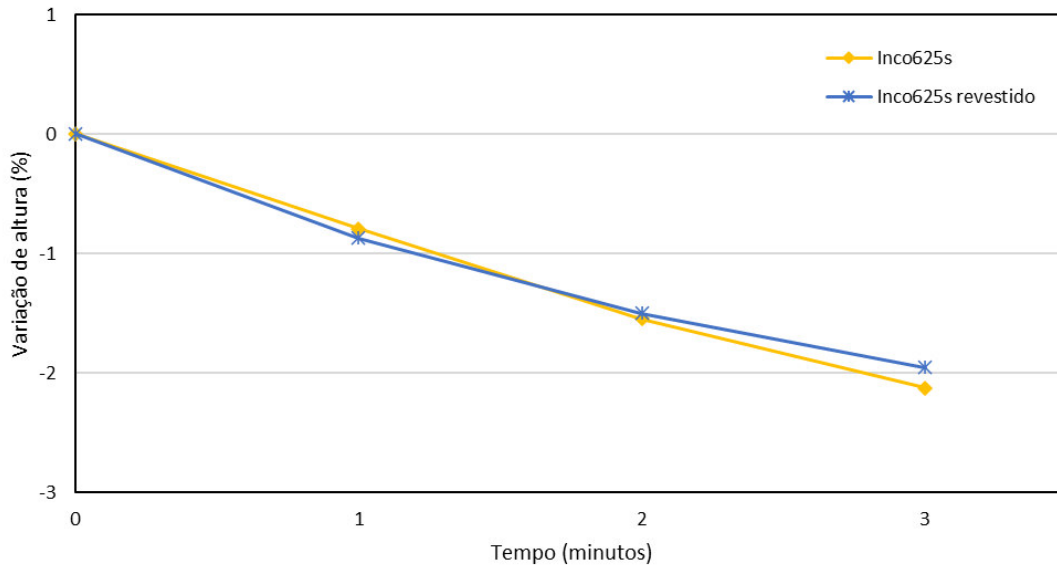
Figura 43 - Variação de massa por tempo do ensaio de abrasão para as amostras de Inco625s



Fonte: O Autor

A Figura 44 apresenta a variação de espessura das amostras. É possível observar que a perda de altura das amostras é proporcional à perda de massa apresentada anteriormente. E, portanto, o resultado obtido a partir desta medida não se diferencia em relação à medida anterior.

Figura 44 - Variação de altura por tempo do ensaio de abrasão para as amostras de Inco625s



Fonte: O Autor

Neste caso, não é possível encontrar uma correlação direta entre dureza e resistência à abrasão. O teste aplicado foi realizado de forma bastante agressiva, de forma que mesmo a camada de NiAl, com dureza de 700HV, não apresentou uma resistência à abrasão superior ao Inco625s sem revestimento. O teste, por ser bastante agressivo, pode quebrar e remover a camada antes mesmo de se medir sua resistência à abrasão.

As durezas medidas no trabalho das amostras de Inco625s revestido e Inco625s são, respectivamente e aproximadamente, 700, 215 HV.

A partir das durezas destas amostras, esperava-se uma correlação com a resistência à abrasão delas. Porém, os resultados de resistência à abrasão demonstram que o mesmo não ocorre. A resistência à abrasão do Inco625s revestido, o qual apresentou elevada dureza, se mantém próxima à outra amostra, o que pode indicar que a camada de revestimento sobre o Inco625s quebrou facilmente com aplicação de abrasão sobre a mesma. Isso pode ocorrer pela combinação da camada ser muito fina e pelo fato de o teste aplicado ser bastante agressivo.

6 Conclusão

Neste trabalho o processo de *pack cementation* foi aplicado em peças de cobre e Inco625s, utilizando quatro tipos de aluminas como carga inerte. Os resultados obtidos foram, em geral, satisfatórios, e estão de acordo com a literatura sobre o tema. A partir dos resultados do trabalho, podemos concluir:

- Os cálculos da composição da fase gasosa e a análise termodinâmica se mostraram eficientes em apresentar que o processo de deposição de Fe e Al sobre os substratos de cobre e Inco625s ocorre espontaneamente, e ainda demonstrou qual elemento teria maior possibilidade de ser depositado sobre o substrato em cada caso.
- Para processos de *pack cementation* utilizando ferro na composição da liga doadora e alumina como material inerte, deve-se atentar à proveniência e composição da alumina, pois estes parâmetros podem causar a formação de ferro metálico no revestimento, o qual irá sofrer degradação ambiental com o tempo.
- A dureza do revestimento se apresenta muito superior à do substrato e da camada interna de aluminetos, indicando uma possível melhora em propriedades mecânicas, tanto no revestimento sobre o cobre quanto sobre Inco625s.
- A resistência à abrasão das amostras de cobre aluminizadas apresentaram melhoria nesta propriedade em comparação à amostra sem aluminização. Enquanto no caso da aluminização sobre Inco625s, não foi observada nenhuma variação em resistência à abrasão.
- A análise da cinética de crescimento do revestimento demonstrou que a taxa segue uma lei parabólica para todos os casos testados no trabalho. O valor da energia de ativação para os casos estudados segue uma proximidade com a literatura para casos de difusão no estado sólido.

REFERÊNCIAS

- ADAM, J.; KONRAD, W.; NEINHUIS, C.; KONIETZKO, S. **Development of longlife blast furnace tuyeres**. Aachen: European Steel Technology and Application Days, 2017.
- ASM International Handbook Committee. **Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials**. Ohio: ASM International, 1990.
- ASM International Handbook Committee. **Alloys Phase Diagram**. Ohio: ASM International, 1992.
- ASM International Handbook Committee. **Welding, Brazing and Soldering**. Ohio: ASM International, 1993.
- BIANCO, R. **The development and performance of chromium/reactive element-modified aluminide diffusion coatings by chloride-activated pack cementation**. Ohio: Ohio State University, 1992.
- BIANCO, R.; RAPP, R. A. Pack Cementation Aluminide Coatings on Superalloys: Codeposition of Cr and Reactive Elements. **Journal of the Electrochemical Society**, Columbus, v. 140, n. 4, p. 1181-1190, 1993.
- BIANCO, R.; HARPER, M. A.; RAPP, R. A. Codepositing Elements by Halide-Activated Pack Cementation. **JOM**, v. 43, n. 11, p. 20-25, 1991.
- BIANCO, R.; RAPP, R. A.; JACOBSON, N. S. Volatile Species in Halide-Activated Diffusion Coating Packs. **Oxidation of Metals**, v. 38, n. 1, p. 33-43, 1992.
- CARDARELLI, F. **Ceramics, Refractories and Glasses**. London: Springer, 2008.
- CECAL. **Ventaneiras para Alto Forno**. Lorena. Disponível em: <http://www.cecalgroup.com/pt/produto-ventaneiras-para-alto-forno.php>. Acesso em: 01 jun. 2022.
- CHAIA, N.; CURY, P. L.; RODRIGUES, G.; COELHO, G. C.; NUNES, C. A. Aluminide and silicide diffusion coatings by pack cementation for Nb-Ti-Al alloy. **Surface & Coatings Technology**, v. 389, p. 125675-, 2020.
- CHAIA, N. Growth Kinetics of TiAl₃ Diffusion Coating by Pack Cementation on Beta 21-S. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 41, n. 6, p. 181-190, 2020.

CHIANG, K. T.; KALLENBORN, K. J.; YUEN, J. L. Aluminization of Copper for Oxidation Protection. **Surface and Coatings Technology**, v. 52, n. 2, p. 135-139, 1991.

COPELAND, K. T.; STREET, S. **A Practical Engineering Approach to Improving the Reliability of Blast Furnace Tuyeres**. In: THE IRON & STEEL TECHNOLOGY CONFERENCE AND EXPOSITION, Pittsburgh, 2013.

CUI, C.; DU, H.; WANG, J.; YANG, Y.; XIONG, T. Surface modification of lotus-type porous copper by aluminization. **Springer Nature Applied Sciences**, v. 1, n. 121, 2018.

DAVIS, J. R. **Copper and Copper Alloys**. Ohio: ASM International, 2001.

DEEVI, S. C.; SIKKA, V. K. Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications. **Intermetallics**, v. 4, n. 5, p. 357-375, 1995.

GERONIMI, C. L. **Estudo do processo de revestimento de cobre e liga à base de níquel por alumínio via pack cementation diffusion coating**. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

GUOXIN, H.; ZHENGXIA, X.; JIANJU, L.; YANHONG, L. Microstructure and corrosion resistance of simultaneous Al-Fe coating on copper by pack cementation. **Surface & Coatings Technology**, v. 203, n. 22, p. 3392-3397, 2009.

HOUNGNIUO, C.; CHEVALIER, S.; LARPIN, J. P. High-Temperature-Oxidation Behavior of Iron-Aluminide Diffusion Coatings. **Oxidation of Metals**, v. 65, n. 5, p. 409-439, 2006.

HUG, E.; BELLIDO, N. Britleness Study of Intermetallic (Cu, Al) Layers in Copper-clad Aluminium Thin Wires. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, n. 22-23, p. 7103-7106, 2011.

KIRILLOVA, N. L.; RADYUK, A. G.; TITLYANOV, A. E.; GORBATYUK, S. M. Improving Air-Tuyere Operation in Blast Furnaces by Means of Coating and Sealant. **Steel in Translation**, v. 43, n. 5, p. 231-235, 2013.

KUNG, S.; RAPP, R. A. Analyses of the Gaseous Species in Halide-Activated Cementation Coating Packs. **Oxidation of Metals**, v. 32, n. 1-2, p. 89-109, 1989.

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

- MAHMOUDI, H.; HADAVI, S. M.; PALIZDAR, Y. Characterization, growth kinetics and formation mechanism of aluminide coating by plasma paste aluminizing on IN738. **Vacuum**, v. 184, n. 15, p. 1-10, 2021.
- MAJ, L.; MORGIEL, J.; MARS, K.; GRZEGOREK, J.; FARYNA, M.;
- GODLEWSKA, E. Microstructure and hardness of Ti6Al4V/NiAl/Ti6Al4V joints obtained through resistive heating. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 255, p. 689-695, 2018.
- NAGPAL, P.; BAKER, I. Effect on cooling rate on hardness of FeAl and NiAl. **Metallurgical Transactions A**, v. 21, n. 8, p. 2281-2282, 1990.
- NAJI, A.; GALETZ, M. C.; SCHÜTZE, M. Design model for diffusion coatings formed via pack cementation. **Materials and Corrosion**, v. 65, n. 3, p. 312-318, 2014.
- NAJI, A.; GALETZ, M. C.; SCHÜTZE, M. Improvements in the thermodynamic and kinetic considerations on the coating design for diffusion coatings formed via pack cementation. **Materials and Corrosion**, v. 66, n. 9, p. 863-868, 2015.
- NCIRI, B.; VANDENBULCKE, L. Thermodynamics and kinetics of the gas phase and pack aluminide coating formation on iron and steel. In: EUROPEAN CONFERENCE ON CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION, 4., Eindhoven, 1983. **Proceedings...** Eindhoven: Philips Centre for Manufacturing Technology, 1983. p. 141-147.
- NCIRI, B.; VANDENBULCKE, L. Theoretical and experimental study of the aluminization of iron and steel in the pack and in the gas phase. **Thin Solid Films**, v. 139, n. 3, p. 311-324, 1986.
- OHMAE, Yutaka. **Surface-coated blast furnace tuyere made of copper or copper alloy and method of surface-coating the same**. US 4,139,673. 16 ago. 1977, 13 fev. 1979.
- PAZ Y PUENTE, A. E.; DUNAND, D. C. Effect of Cr content on interdiffusion and Kirkendall pore formation during homogenization of pack-aluminized Ni and Ni-Cr wires. **Intermetallics**, v. 101, p. 108-115, 2018.
- PIERSON, H. O. **Handbook of Chemical Vapor Deposition**. 2nd ed. New York: William Andrew Publishing, 1999.
- RAVI, V. A.; NGUYEN, T. K.; NAVA, J. C. **Aluminizing of steel to improve high temperature corrosion resistance**. Pomona: Thermochemical Surface Engineering of Steels, 2015.
- SABZI, M.; DEZFULI, S. M. Deposition of Al₂O₃ ceramic film on copper-based heterostructured coatings by aluminizing process: Study of the electrochemical

- responses and corrosion mechanism of the coating. **Applied Ceramic Technology**, v. 16, n. 1, p. 195-210, 2018.
- SAEIDI, D.; ALEMRAJABI, A.; SAEIDI, N. Experimental study of pool boiling characteristic of an aluminized copper surface. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 85, p. 239-246, 2015.
- SHACKELFORD, J. F. **Materials Science and Engineering Handbook**. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press LCL, 2001.
- SHANKAR, S.; SEIGLE, L. L. Interdiffusion and Intrinsic Diffusion in the NiAl Phase of the Al-Ni System. **Metallurgical Transactions A**, v. 9, n. 10, p. 1467-1476, 1978.
- SHANKAR, V.; RAO, K. B.; MANNAN, S. L. Microstructure and mechanical properties of Inconel 625 superalloy. **Journal of Nuclear Materials**, v. 288, n. 2-3, p. 222-232, 2000.
- SHELHAMMER, T.; WEBB, D.; PARK, A. **Foundry Management & Technology**. Disponível em: <https://www.foundrymag.com/tuyeres>. Acesso em: 2 ago. 2019.
- SIEGLE, L. L. Thermodynamics and Kinetics of Pack Cementation Processes. **Surface Engineering**, v. 85, p. 345-369, 1984.
- SINGHEISER, L.; WAHL, G. The use of Aluminium-enriched layers on Hastelloy X against High Temperature Carburization in High Temperature Gas-cooled Reactor Helium. **Metallurgical and Protective Coatings**, v. 107, n. 4, p. 443-454, 1983.
- SOUZA, J. S.; SILVA, R. A. Microstructure Evolution and Phase Transitions of the Annealed Cu-11%Al Alloy with Sn and Gd Additions. **Metallography, Microstructure and Analysis**, v. 8, n. 6, p. 782-794, 2019.
- STERN, K. H. **Metallurgical and Ceramic Protective Coatings**. London: Chapman & Hall, 1996.
- VANDENBULCKE, L.; LEPRINCE, G.; NCIRI. Low-pressure Gas-phase Pack Cementation Coating of Complex-shaped Alloy Surfaces. **Materials Science and Engineering**, v. 120-121, n. 2, p. 379-386, 1989.
- WANG, H.; ZHANG, Y.; CHENG, J.; LI, Y. High temperatura oxidation resistance and microstructure change of aluminized coating on copper substrate. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 25, n. 1, p. 184-190, 2015.
- WANG, J.; SUN, Q. J.; WANG, H.; LIU, J. P.; FENG, J. C. Effect of location on microstructure and mechanical properties of additive layer manufactured Inconel 625 using gas tungsten arcwelding. **Materials Science & Engineering A**, v. 676, p. 395-405, 2016.

YONGANG, S.; GUOXIN, H.; ZHENGXIA, X.; JIANJU, L. Characteristic of temperature change in co-deposition of Al and Fe on copper by pack cementation. **Thermochimica Acta**, v. 506, n. 1-2, p. 67-72, 2010.