

AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTOS HOMOGÊNEOS PREPARADOS A PARTIR DE PÓS DE NI E AL RESISTENTES A ALTAS TEMPERATURAS DEPOSITADOS PELO PROCESSO DE ASPERSÃO TÉRMICA À CHAMA A PÓ¹

Émillyn Ferreira Trevisan²
 Gustavo Bavaresco Sucharski³
 Lucas Alan de Aguiar⁴
 Marcos Antonio Cardozo⁵
 Eduardo Henrique Costa⁶
 Hélio Padilha⁷
 Ramón Sigifredo Córtes Paredes⁷
 Paulo Sergio Olivio Filho⁸

Resumo

Componentes que operam a altas temperaturas requerem que seus materiais apresentem resistência à oxidação adequada às condições de serviço. Compostos intermetálicos como as ligas NiAl apresentam excelente resistência a altas temperaturas devido à formação de uma camada protetora de alumina, além disso, possuem alto ponto de fusão, baixa densidade e alta dureza. Neste trabalho foram depositadas, uma liga e duas misturas de pós de Ni e Al, pelo processo de aspersão térmica a chama pó, com pré e pós aquecimento, em substratos de aço inoxidável austenítico AISI 304. Os corpos de prova revestidos foram submetidos a ensaios de tração, microdureza Vickers e oxidação exotérmica. Os resultados obtidos através das análises feitas pelas técnicas de microscopia ótica, difração de raio-x, mostraram um revestimento de elevada aderência, baixa porosidade e resistência a oxidação a elevada temperatura. Tornando a Aspersão térmica a chama a pó uma alternativa na aplicação desse tipo de revestimentos.

Palavras chaves: Intermetálicos Ni-Al; Aspersão térmica a chama a pó; Alta temperatura; Revestimento estável.

EVALUATION OF HOMOGENEOUS COATINGS PREPARED FROM NI AND AL POWDERS RESISTANT TO HIGH TEMPERATURES DEPOSITED BY POWDER FLAME SPRAY PROCESS

Abstract

Components that operates at high temperatures require that their materials have oxidation resistance suitable for the service conditions. Intermetallics compounds such as NiAl alloys show excellent resistance at high temperatures due to formation of a protective layer of alumina, furthermore, have a higher melting point, low density and a high hardness. In this paper were deposited an Ni-Al alloy and a mixture of Ni and Al powder by Flame Spray Process, with pre and post-heating in substrates of AISI 304 austenitic stainless steel. The coated specimens were submitted to tensile testing, Vickers microhardness test and isothermal oxidation. The results obtained from the analysis by optical microscopy and X-Ray diffraction showed a layer of high adhesion, low porosity and oxidation resistance at elevated temperature, becoming Powder Flame Spray Process as an alternative in the stable application of these coatings.

Keywords: Intermetallic NiAl; Powder flame spray, elevated temperature, coating

¹ Contribuição técnica ao 68^o Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Tecnólogo em Manutenção Mecânica Industrial. Mestra. Professora 3^o grau. Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Cornélio Procópio, PR, Brasil.

³ Tecnólogo em Eletromecânica. Mestre. Doutorando. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR, Brasil.

⁴ Engenheiro Mecânico. Mestre. Doutorando. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR, Brasil.

⁵ Administrador. Mestre. Doutorando. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR, Brasil.

⁶ Técnico Mecânico. Aluno de Graduação, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR, Brasil.

⁷ Engenheiro Mecânico. Doutor. Professor 3^o Grau, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, Paraná, Brasil.

⁸ Tecnólogo Mecânico. Aluno de Graduação. Pontifícia Universidade Católica do Paraná. Curitiba, PR, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O interesse em conhecer e desenvolver componentes utilizados em altas temperaturas vem crescendo na mesma proporção que o interesse na melhoria do desempenho dos equipamentos, como no caso de motores, turbinas, etc., que operam em alta temperatura, exigindo assim materiais que suportem as diversas condições de serviço. O diagrama de fases do níquel-alumínio mostra dois compostos intermetálicos estáveis, o Ni_3Al e o NiAl , formados na extremidade rica em níquel.⁽¹⁾ Esses intermetálicos de NiAl são de grande interesse devido as suas propriedades de resistência mecânica e resistência a oxidação e corrosão em altas temperaturas.⁽²⁾

Uma alternativa, para aumentar a resistência superficial dos materiais, é modificar a sua superfície através da aplicação de um revestimento constituído de materiais mais nobres, visando aumentar a sua durabilidade e resistência a um meio mais agressivo.⁽³⁾ Essas características podem ser alcançadas aplicando-se revestimentos de Ni-Al através da aspersão térmica, na qual se espera que durante o processo de deposição, possam se produzir compostos intermetálicos Ni-Al.⁽⁴⁾ A elevada vida útil dos revestimentos aplicados por aspersão térmica, a grande variedade de materiais que estão sendo desenvolvidos para serem usados nas mais diversas áreas de aplicação, a possibilidade de reparos de áreas danificadas e a utilização logo após sua aplicação têm contribuído para a utilização da aspersão térmica.

Este trabalho visa produzir e estudar ligas *in situ* (processo de deposição) para o desenvolvimento de revestimentos de Ni-Al, com diferentes proporções e condições, através do processo chama a pó.

A aplicação deste tipo revestimento em alguns componentes de turbina a gás se deve à necessidade de protegê-los de corrosão a quente, oxidação em elevada temperatura, degradação de propriedades mecânicas, como resistência à fluência, por exemplo.⁽⁵⁾ Ou seja, esses revestimentos devem ser estáveis à altas temperaturas, o que na pratica significa manter sua morfologia e propriedades em condições de operação agressivas, sejam elas esforços mecânicos e oxidação em elevada temperatura.

Como exemplo de aplicação tem-se que estes tipos de revestimentos são recursos efetivos para aumentar a temperatura de operação das ligas metálicas usadas nas palhetas de turbina a gás.⁽⁶⁾

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Composição do Pó

Foram escolhidas duas composições de misturas para a tentativa de formar NiAl e Ni_3Al , de acordo com o diagrama de fases Ni-Al, que são os intermetálicos de interesse neste trabalho. Para comparação com ligas utilizadas na indústria, foi escolhida uma liga comercial, com 95%Ni5%Al, atomizada. Todas as ligas estão na faixa de granulometria $-45\mu\text{m} +80\mu\text{m}$.

Os pós das misturas têm 98% de pureza e foram peneirados no peneirador automático marca VIBROTECH CT-025 para chegar à granulometria desejada. Os mesmos foram secos em estufa até 120°C , e em seguida misturados em um misturador metálico tipo Y rotacionado em um torno mecânico a 50 rpm, por 2 horas.

Depois colocados na estufa por pelo menos 24 h, para ficarem completamente secos para deposição. A Tabela 1 mostra a composição das misturas escolhidas.

Tabela 1. Composição, em peso, das ligas utilizadas⁽⁷⁾

Identificação	Composição [% peso]	
	Ni	Al
Liga A	95	5
Liga B	73	27
Liga C	87	13

2.2 Substrato

Foram utilizadas chapas de aço inoxidável AISI 304, cortadas nas dimensões 73x19x3mm, para os ensaios de microdureza Vickers, oxidação a alta temperatura, para análises de microscopia ótica e difração de raio-x. Para o ensaio de aderência foram utilizados corpos de prova cilíndricos, de aço carbono 1020, com dimensão de \varnothing 25mm e 25mm de altura. Os substratos foram submetidos ao processo convencional de obtenção da rugosidade superficial necessários à aderência do revestimento e sua limpeza, o qual se deu através do jateamento de abrasivo de óxido de alumínio branco #36 mesh, que garantiu a limpeza grau Sa3, segundo a norma NACE RMN – 01/70.

2.3 Deposição

As deposições foram realizadas no Laboratório de Aspersão Térmica e Soldagens Especiais (LABATS) do Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC) da UFPR. Foi utilizada a cabine de aspersão com sistema de exaustão e retirada do pó via parede com lâmina de água; equipamento de aspersão térmica Sulzer, controle de alimentação de pó modelo 5MPE com pistola 6PII e alimentador RP5, funil por onde passa o pó com alimentação constante. Os gases utilizados no processo de aspersão foram oxigênio e acetileno, e para gás de arraste nitrogênio, e os parâmetros para os mesmos encontra-se na Tabela 2.

Tabela 2. Variáveis adotadas no processo de revestimento⁽⁷⁾

Parâmetro	Valores Utilizados
Distância do substrato/tocha	250 mm
Número de camadas	15
Fluxo de Nitrogênio	0,28 m ³ /h
Fluxo de Oxigênio	2,26 m ³ /h
Fluxo de Acetileno	1,13 m ³ /h
Pressão do Nitrogênio	344,75 kPa (50 psi)
Pressão do Oxigênio	344,75 kPa (50 psi)
Pressão do Acetileno	117,21 kPa (17 psi)

Foi adotada uma rotina de pré e pós aquecimento para as deposições, onde o pré aquecimento foi a 400 °C e o pós aquecimento nesta mesma temperatura mantida por 3 minutos. Esta metodologia é baseada nos trabalhos já desenvolvidos pelos autores, a qual é a condição de deposição que produziram a maior quantidade de intermetálicos Ni-Al.^(7,8)

O aquecimento dos corpos de prova foi feito pela chama da própria pistola sem a alimentação do pó, sendo a temperatura monitorada por um pirometro.

2.4 Identificação das Amostras

Foram depositados 5 corpos de prova para cada liga e condição, totalizando 15 corpos de prova de aço inoxidável AISI 304 na forma de chapas e 9 corpos de prova de aço carbono 1020 na forma cilíndrica.

Para deposição dos revestimentos e posteriores análises necessárias, os corpos de prova foram identificados segundo a liga e condições de deposição conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Identificação e quantidade de amostras para cada tipo de análise⁽⁷⁾

Ligas	Ensaio de oxidação e caracterização	Ensaio de aderência
A 95%Ni5%Al	5	3
B 73%Ni 27%Al	5	3
C 83%Ni 17%Al	5	3
Total	15	9

2.5 Caracterização

Depois de aspergido, cada corpo de prova foi cortado em seis partes iguais utilizando discos de corte lisos na cortadora metalográfica. Dessas seis partes, três foram embutidas com baquelite vermelha na prensa embutidora automática, e todas foram lixadas em politriz automática, com lixas com granulometria de 100 a 1200. Depois polidas pano de polimento para uso com pasta de diamante 3 e 1 μm .

2.5.1 Ensaio de aderência

O ensaio de aderência é um ensaio quantitativo que mede a resistência do revestimento através da tração de corpos de prova cilíndricos. Para a união dos mesmos foi utilizado adesivo epóxi marca Araldite Profissional. Os corpos de prova aspergidos foram colados em corpos de prova jateados, com óxido de alumínio branco, seguindo as normas ASTM C-633 79.⁽⁹⁾ O ensaio foi realizado no equipamento da marca Instron, modelo 4467.

Após o ensaio de aderência é realizado uma inspeção visual para identificar modo de falha ocorrido. A Figura 1 mostra os modos de falha que podem ocorrer durante o ensaio de aderência.

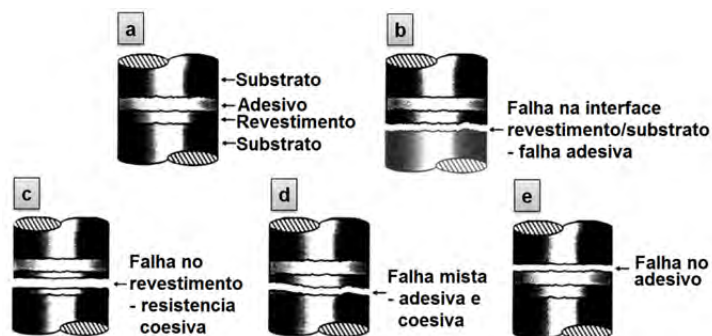


Figura 1. Modos de falha de revestimento aspergido no ensaio de adesão.⁽⁹⁾

2.5.2 Microdureza

A dureza Vickers baseia-se na resistência que o material oferece à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre faces de 136° , sob uma determinada carga. Os corpos de prova foram embutidos na máquina Arotec Pré-30, com baquelite marrom, em seguida lixados e polidos.

Foram feitas cinco endentações, sem espaçamento pré definido mas tomando cuidado de fazer as marcações em fases diferentes, verificada pela diferença na coloração, conforme Figura 2, em cada corpo de prova. A carga aplicada foi de 300g por 15 segundos, o equipamento utilizado foi o HMV Shimadzu.

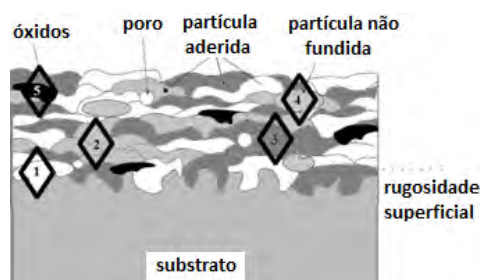


Figura 2. Desenho esquemático das endentações.⁽¹⁰⁾

2.5.3 Microscopia ótica (MO)

As imagens para análise foram capturadas através do microscópio ótico Olympus BX51, do Laboratório de Materiais e Superfícies (LAMATS) da UFPR.

Através desse equipamento é possível capturar imagens de 200x a 1000x de ampliação, fazer medição de espessura do revestimento e quantifica poros.

2.5.4 Difratometria de raios-X (DRX)

Para o DRX, o equipamento utilizado foi o da Shimadzu D7000, com varredura de 0° a 90° , com escala de 2θ e velocidade de $1^\circ/\text{min}$, que encontra-se no laboratório de Física da UFPR.

A análise por DRX identifica os compostos cristalinos presentes nos corpos de provas (buscando por compostos presumidamente na amostra), comparando-os com um banco de dados contendo informações cristalográficas básicas e algumas propriedades físicas de compostos cristalinos.

2.5.5 Estabilidade a oxidação a elevada temperatura

O comportamento esperado para a oxidação de um revestimento resistente a elevada temperatura é visto na Figura 3, onde a taxa de oxidação em relação ao ganho de massa em função do tempo segue um comportamento parabólico, sendo que após um período transiente inicial caracterizado por um rápido ganho de massa, a taxa de oxidação decresce, indicando a formação de um óxido homogêneo e protetor.^(1,11)

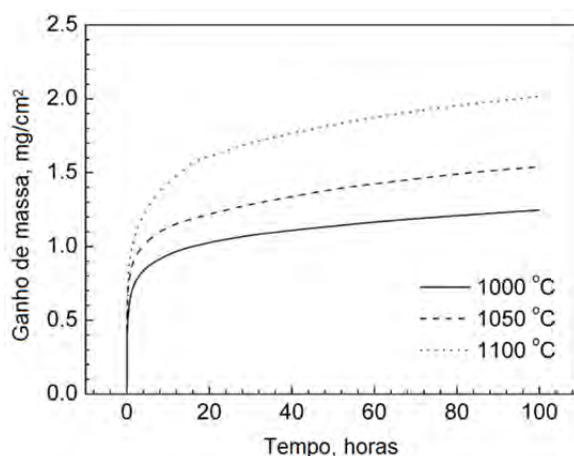


Figura 3. Comportamento parabólico característico esperado na oxidação de revestimento resistente a elevada temperatura. Adaptado de Yuan et al.,⁽¹²⁾ onde foi estudado revestimentos do tipo NiCrAlY, depositado por HVOF.

Para realização dos ensaios de oxidação em elevada temperatura foram realizados em regime isotérmico, onde os corpos de prova foram colocados dentro de cadinhos cerâmicos. Para tanto, foi utilizado um forno tubular que tem a ele acoplado um sistema de deslocamento para a entrada e saída das amostras. Os ensaios foram realizado à 850°C com tempos determinados de 4, 16, 32 e 64 horas, não acumulativo, ou seja, um corpo de prova para cada tempo de ensaio.

A oxidação é analisada em função da variação de massa por unidade de área, o que permite quantificar o ganho de massa ocasionado pela oxidação dos revestimentos em relação à área revestida, proporcionando uma análise em função da capacidade dos revestimentos produzirem um filme de oxido estável e resistente em elevada temperatura, ou seja, a capacidade de criar uma barreira eficiente à oxidação em decorrência do tempo. Para tais análises foram realizadas medições de massa, antes e após o ensaio, em uma balança de precisão da marca Mettler Toledo modelo AL204.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Ensaio de Aderência

Para caracterizar a superfície do substrato antes das deposições, foram feitas 5 medidas de rugosidade nas amostras, logo depois de jateadas. Sendo a rugosidade media obtida foi de Ra 6,04 μm com Ry de 35,66 μm .

As médias de rugosidade são comparáveis com a literatura,⁽¹³⁾ que obteve rugosidade Ra entre 4,99 e 8,59 μm , utilizando abrasivo de óxido de alumínio branco com #30 mesh.

A Figura 4 apresenta as médias dos valores de tensão de ruptura obtidas pelo ensaio de aderência, bem como os modos de falha observados.

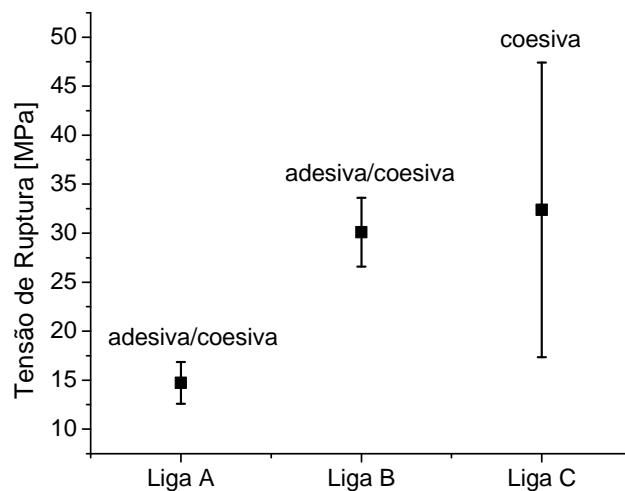


Figura 4. Corpos de prova após ensaio de aderência

Estes resultado de aderência, quando comparados pelos resultados apresentados por Thorpe⁽¹⁴⁾ e Paredes,⁽¹⁵⁾ a Liga A, teve resultados bons para aspersão térmica a chama a pó. As misturas B e C obtiveram valores comparáveis, aos processos Plasma Spray e HVOF.

A Figura 5 mostra um corpo de prova de cada liga após o ensaio de aderência.

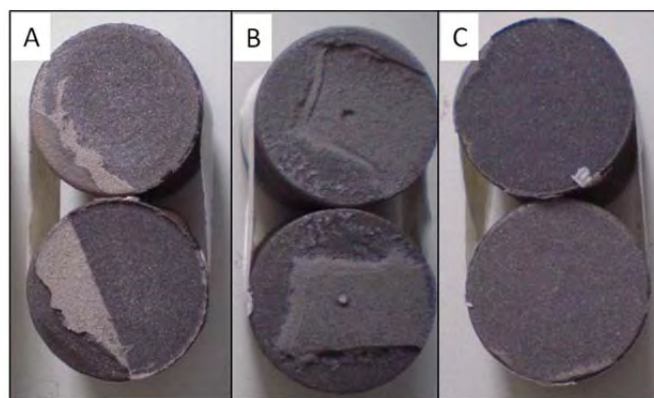


Figura 5. Corpos de prova após ensaio de aderência. Liga A, liga B e liga C respectivamente.

A liga C (87%Ni13%Al), teve o melhor resultado no ensaio de aderência, seguida pela liga B (73%Ni27%Al) e por ultimo a liga A (comercial 95%Ni5%Al).

3.2 Microdureza

Os resultados das medidas de microdureza na secção transversal dos revestimentos, feitas nas condições de como aspergidos e após os ensaio de oxidação a elevada temperatura, são apresentados na Figura 6.

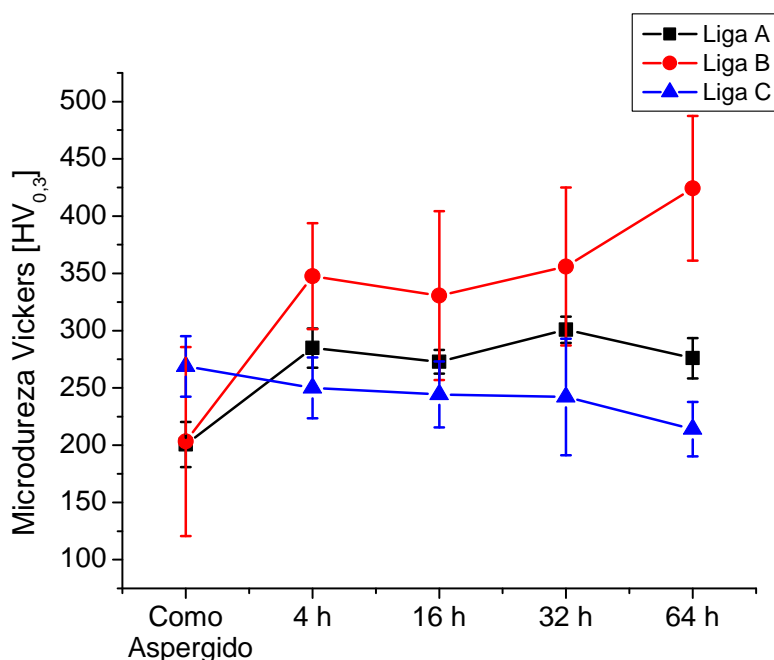


Figura 6. Microdureza dos revestimentos em função do tempo em ensaio de oxidação.

Observa-se, para a liga A e B um aumento na microdureza com o passar do tempo no ensaio de oxidação à elevada temperatura. Ao contrario da liga C, que apresentou redução de microdureza com o passar do tempo à elevada temperatura. Após ensaio de oxidação a elevada temperatura a liga B foi a que obteve os maiores resultados, seguida da liga A, Esses resultados são comparáveis a deposições de Ni-Al, pelo processo de AT Plasma PTA.⁽¹⁶⁾

3.3 Oxidação em Elevada Temperatura

Os resultados do ensaio de oxidação são apresentados na Figura 7, onde o ganho de massa esta em função do tempo de ensaio.

Nos trabalhos desenvolvidos por Sucharski⁽¹⁷⁾ e Yuan et al.,⁽¹²⁾ que estudaram a oxidação de revestimentos do tipo Ni/Al depositados por HVOF, os valores do ganho de massa para este tipo de revestimento estão na faixa 1 a 2 mg/cm², para tempo de 16 h. Sendo que este intervalo de ganho de massa garante a integridade morfológica do revestimento.^(12,17)

Para as ligas A e B, tem-se um ganho de massa muito acima dos valores observados na literatura, indicando não ter se formado uma camada de óxido protetora. Esta oxidação é visualizada na evolução das microestruturas apresentadas nas figuras 8 e 9, onde é destacado que, com o aumento do tempo de ensaio houve o crescimento e distribuição de óxidos nas áreas interlamelares.

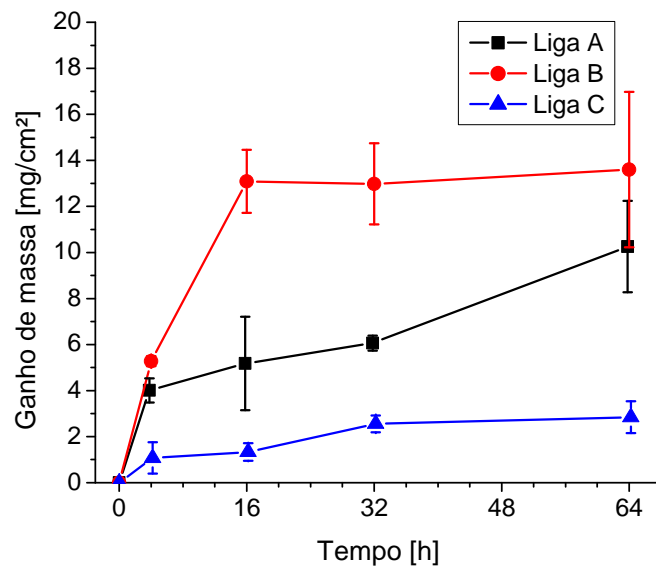


Figura 7. Resultados do ensaio de oxidação à 850 °C, em função do ganho de massa por unidade de área em função do tempo de ensaio.

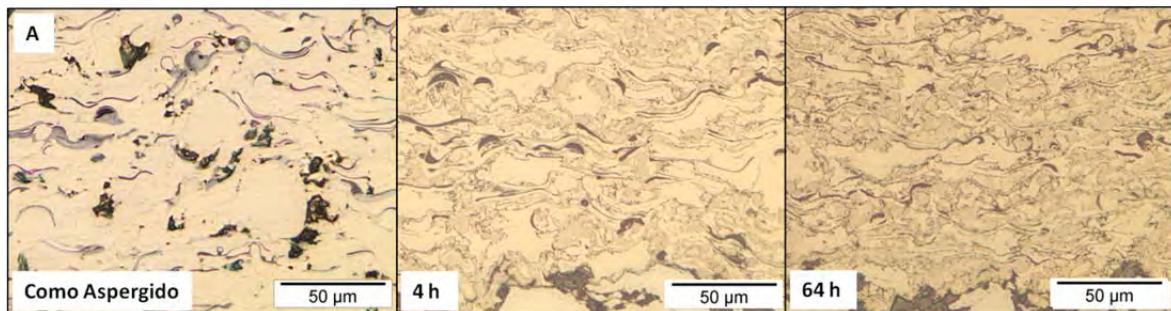


Figura 8. Microestrutura liga A, 50x

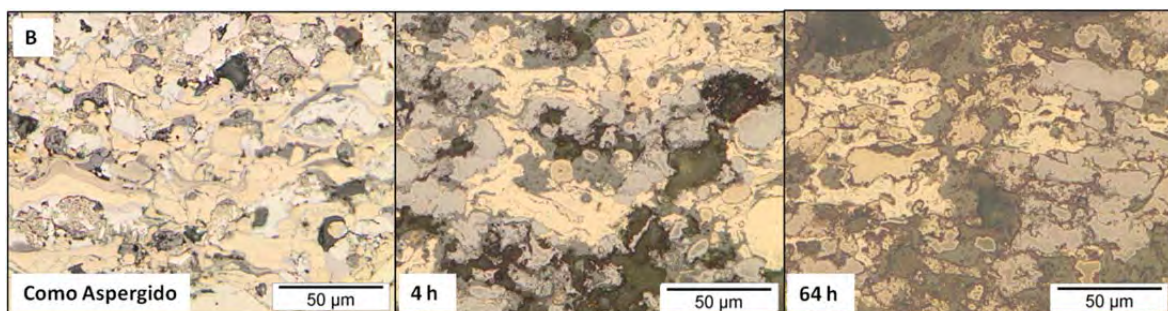


Figura 9. Microestrutura mistura B, 50x

O ganho de massa observado para a liga C até 16 horas está dentro do intervalo citado, para 64 horas manteve um pequeno ganho de massa, indicando a formação de um filme de óxido protetor, sendo este o comportamento esperado. A Figura 10 mostra a liga C, onde ocorre um pequeno resalto nos contornos das lamelas, no entanto sem apresentar grande crescimento de óxidos interlamelares.

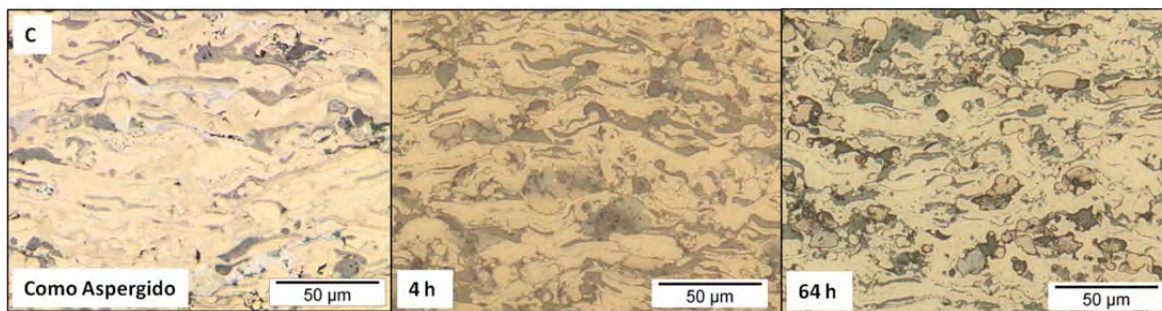


Figura 10. Microestrutura mistura C, 50x

Através da análise por microscopia ótica, observou-se que a mistura B, foi a que obteve maior oxidação e formação de intermetálicos. A liga A e C foram as que apresentaram um revestimento mais homogêneo e menor presença de óxidos.

3.4 Análise da Formação de Fases Observada Via Difratometria de Raios-X

A Figura 11 mostra as análises de fases, obtidas por DRX, de todas as liga antes e após ensaio de oxidação a alta temperatura.

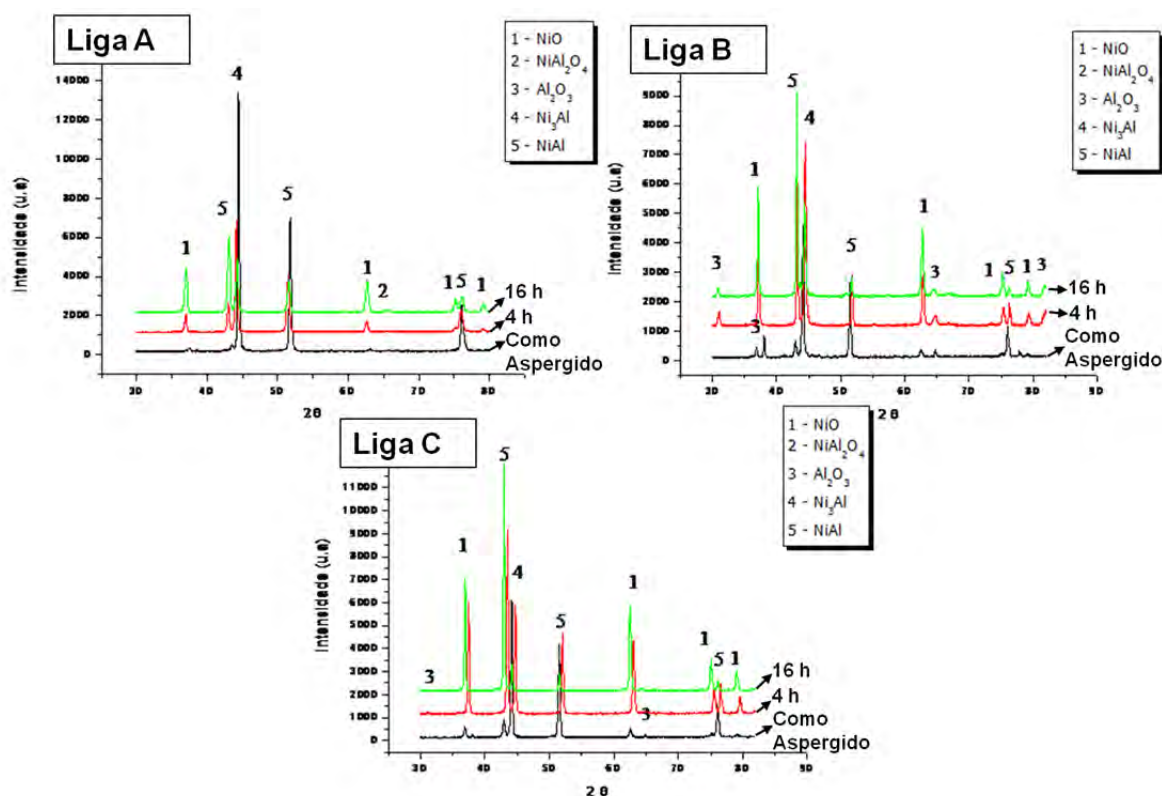


Figura 11. Difratometrias de raio X das ligas A, B e C, para as condições de como aspergido, 4 h e 16 h.

Nota-se que não há mudança de fase para nenhuma das ligas, porém na Liga A, após 4h, tem-se identificação de mais picos de óxido de alumínio e de óxido composto NiAl_2O_4 , que é um óxido estável a alta temperatura. Observando as misturas B e C, após 4 h, há picos de Al_2O_3 e picos de NiO , que não apareceram nas amostras que não passaram por ensaio a oxidação a alta temperatura.

Em muitos casos os filmes de óxido são muito finos, não sendo possível, muitas vezes, sua identificação por esta técnica.⁽¹⁸⁾ Além disso, frações volumétricas menores que 5% não são detectadas pelo equipamento e os picos confundem-se com a radiação de fundo.⁽⁸⁾

4 CONCLUSÃO

Com base nos resultados dos ensaios aderência, microdureza, oxidação a alta temperatura e das análises por MO e DRX, conclui-se que:

No ensaio de aderência a Mistura C, foi a que obteve os melhores resultados, isso se deve ao fato de ser a mistura que menos sofreu oxidação.

No ensaio de microdureza a mistura B, foi a que obteve os maiores valores de microdureza, por ter sido a liga com maior quantidade de óxidos e intermetálicos formados.

Nos ensaios de oxidação a elevada temperatura, a mistura C foi a que obteve o melhor comportamento, observado através do gráfico em função do ganho de massa por unidade de área em função do tempo de ensaio e através das análises por microscopia ótica. Sendo assim a melhor alternativa para deposição por aspersão térmica a chama a pó.

REFERÊNCIAS

- 1 TAMARIN, Y.; Protective Coatings For Turbine Blades. ASM International, 1nd, 231p, 2002.
- 2 CARVALHO, P.R.; Estudo do comportamento ao desgaste e corrosão dos aços inoxidáveis AISI 306L e AISI 420 depositados pelo processo de aspersão térmica a arco elétrico. Recife. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, 2007.
- 3 SANTOS, A.O.; Estudo da resistência à corrosão em aço e revestimentos visando à aplicação em hastes de bombeio de petróleo. Aracaju. Dissertação de Mestrado. Universidade Tiradentes, 2008.
- 4 BIRKS, N.; MEIER, G.H.; PETTIT, F.S.; Introduction To The High-Temperature Oxidation Of Metals. Cambridge University Press. 2nd, 352p, 2006.
- 5 BOYCE, M. P. Gas Turbine Engineering Handbook. Gulf Professional Company, Elsevier Inc., 3ª Edição, 960 p., 2006.
- 6 HILL, M. D.; DOMINGUES, L. P. Creating an effective barrier. Ceramic Industry, v. 153, n. 10, p. 17-19, sept. 2003.
- 7 OLIVIO, E. F. T.; Avaliação de Ligas de Ni-Al Utilizadas como Revestimento Estáveis a Altas Temperaturas Depositadas por Aspersão Térmica à Chama Pó. Curitiba. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, 2011.
- 8 PADILHA, H.; Desenvolvimento "In Situ" de Intermetálicos Ni-Al em Superfícies de Aço Inoxidável Aisi 304 Através da Aplicação por Aspersão Térmica de Mistura de Pós de Níquel e Alumínio. Curitiba. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná, 2011.
- 9 LIMA, C. R. C; GUILMANY, J.M.; Adhesion improvements of Thermal Barrier Coatings with. Surface & coatings technology, vol. 201, nº8, pp. 4694-4701. 2007.
- 10 MARQUES P.V.; Aspersão Térmica, Infosolda, 2003
- 11 LIMA, C. R. P., Caracterização de coberturas obtidas por aspersão térmica a plasma. Campinas. Tese de doutorado. UNICAMP, 2001.
- 12 YUAN, F.H., CHEN, Z.X., HUANG, Z.W., WANG, Z.G., ZHU, S.J. Oxidation behavior of thermal barrier coatings with HVOF and detonation-sprayed NiCrAlY bondcoats. Corrosion Science, n.50, p.1608–1617, 2008.
- 13 TERRES, C. J. F.; Avaliação De Revestimentos de Aços Inoxidáveis Depositados por Aspersão Térmica. Curitiba. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, 2006.

- 14 THORPE, M. L.; Termal Spray – Industry in transdition. Advanced materials & processes, v. 143, n.5, p.50-61. 1993.
- 15 PAREDES, R. S. C.; Aspersão Térmica, Texto Guia da Disciplina de Aspersão Térmica na Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFPR (disponível na Biblioteca da UFPR-Centro Politécnico). Universidade Federal do Paraná, 2009.
- 16 ALMEIDA, V. A. B.; Obtenção in-situ de intermetálicos Ni/Al. Curitiba. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, 2003.
- 17 SUCHARSKI, G. B. Deposição de Revestimentos Tipo Barreira Térmica por Aspersão Térmica. Curitiba. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, 2012.
- 18 RODRIGUEZ, R. M. H. P. Formação de óxidos nos revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Paraná, p.96. 2003.