

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DO SISTEMA Al-Co-Fe-Cr E
APLICAÇÕES COMO RECOBRIMENTOS PARA BARREIRAS TÉRMICAS

Witor Wolf

São Carlos
2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DO SISTEMA Al-Co-Fe-Cr E
APLICAÇÕES COMO RECOBRIMENTOS PARA BARREIRAS TÉRMICAS

Witor Wolf

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Walter José Botta Filho

Agências Financiadoras: CNPq e FAPESP

São Carlos
2015

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

W855pc

Wolf, Witor.

Produção e caracterização de ligas do sistema Al-Co-Fe-Cr e aplicações como recobrimentos para barreiras térmicas / Witor Wolf. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
118 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2015.

1. Metalurgia física. 2. Microscopia eletrônica de transmissão. 3. Fases quasicristalinas. 4. Fases intermetálicas. 5. Revestimentos. 6. Atomização. I. Título.

CDD: 669.9 (20^a)

DEDICATÓRIA

À minha querida família, Sergio, Helen, Pedro e Mariana, com carinho.

*Ao meu avô Roberto Wolf, que durante sua passagem nessa vida,
proporcionou aprendizados inestimáveis para minha.*

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2013)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Witor Wolf, realizada em 23/07/2015:

Prof. Dr. Walter José Botta Filho
UFSCar

Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini
UFSCar

Prof. Dr. André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva
UFF

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Ao professor Botta por todos esses anos de orientação nos quais tive grandes aprendizados e oportunidades. Agradeço também a confiança depositada em mim.

Aos professores Claudemiro Bolfarini, Cláudio Kiminami e Conrado Ramos Moreira Afonso pela grande contribuição nesse trabalho e durante toda minha formação acadêmica até o momento.

Aos técnicos dos laboratórios de metalurgia e cerâmica e da oficina do DEMa.

Aos técnicos e amigos que fiz no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE), Diego, Vitor, Eduardo, Michele, Daniel, Manoel e Helena pela imensa ajuda no desenvolvimento experimental.

À minha namorada Mariana por todo carinho e suporte.

À minha família, em especial meus pais, Sergio e Helen e meu irmão Pedro por todo suporte e educação que me proporcionaram ao longo da minha vida.

Ao meu grande amigo Francisco por todos esses anos de amizade e parceria.

Aos meus amigos e colegas de trabalho Murillo, Renato, Gabriel, Lucas, Eric, Erich, Alexandre, Zepon, Braulio, Antônio, Ana Virgínia, César Aliaga, Jonadabe e Koga, por toda ajuda, conselhos e pelo companheirismo.

Ao PPG-CEM/DEMa/UFSCar pela estrutura e apoio.

À FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro.

RESUMO

Desde a descoberta das ligas quasicristalinas por D. Schechtman em 1984 muitos pesquisadores se voltaram para o estudo desses materiais para a aplicação como revestimentos devido suas propriedades físicas e de transporte como: elevada dureza, baixo coeficiente de atrito, baixa energia de adesão superficial, elevada resistência à oxidação e a baixa condutividade térmica. A baixa condutividade térmica aliada ao coeficiente de expansão térmica, que é similar a de materiais utilizados como substrato em revestimentos, tornam esses materiais como potenciais ligas de aplicação em revestimentos para isolamento térmico. Os estudos disponíveis na literatura relacionados a ligas quasicristalinas e a aplicação de barreiras térmicas são referentes a liga $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$. Essa liga possui propriedades e características desejadas para esta aplicação. Entretanto, as informações disponíveis sobre a caracterização estrutural da liga são escassas e contraditórias. Dessa forma a liga $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$ foi selecionada para a fabricação de revestimentos no estudo do presente trabalho, buscando caracterizar adequadamente a estrutura da liga. Os resultados mostram que a liga $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$ não possui composição adequada para formação de fases quasicristalinas. Na verdade essa liga é composta por duas fases intermetálicas, uma hexagonal e outra monoclinica, que são extensões quaternárias das fases Al_5Co_2 e $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ respectivamente e que são fases aproximantes da fase quasicristalina decagonal e apresentam as propriedades físicas e de transporte da fase quasicristalina. Os revestimentos fabricados com a liga $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$ foram também estudados com relação ao fenômeno de interdifusão entre o revestimento e o substrato de aço em elevadas temperaturas. Um estudo com variações composicionais da liga original foi também realizado para avaliar a formação de fases na região rica em alumínio do sistema Al-Co-Fe-Cr e observou-se a formação de diversas fases intermetálicas, em sua maioria extensões quaternárias de fases do sistema Al-Co. A presença de uma fase quasicristalina em uma das composições estudadas também foi observada.

**FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF COATINGS AND
ALUMINUM ALLOYS FROM THE SYSTEM Al-Co-Fe-Cr FOR THERMAL
BARRIER COATING APPLICATIONS**

ABSTRACT

Since the discovery of the quasicrystalline alloys by D. Schechtamn in 1984, many research has been done in terms of coating application of these materials and their intermetallic approximants due to their physical and transport properties as: high hardness, low friction coefficient, low superficial adhesion energy, high oxidation resistance and low thermal conductivity. The low thermal conductivity combined with the thermal expansion in the same range of the usual metallic materials used as substrates in coatings make these alloys as potential substitutes for the traditional ceramics thermal barrier coatings. The alloy $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$ has been studied in terms of thermal barrier applications. This alloy presents interesting properties and characteristics for this application. However, the information about this alloy on the literature is scarce and contradictory. In this sense, in the present work, the $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$ alloy was selected for coating fabrication aiming to obtain a consistent structural characterization of this alloy. Results show that the $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$ alloy is not a quasicrystalline forming composition. It is actually composed by two intermetallic phases, one hexagonal and the other monoclinic, Al_5Co_2 and $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ respectively, which are approximant phases of the decagonal QC with the interesting physical and transport properties presented by the quasicrystalline phase. The coatings were also studied in terms of the interdiffusion phenomena between the coating and a steel substrate at high temperatures. Alloys around the $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$ compositional range were also fabricated in order to evaluate the phase formation on the aluminum rich region of the Al-Co-Fe-Cr system. Several intermetallic phases were observed, most of them quaternary extensions of Al-Co intermetallic phases. A quasicrystalline phase was also observed in one of the studied compositions.

PUBLICAÇÕES

TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSO:

1. **Wolf, W.;**Afonso, C. R. M., Coimbra, D. D., Bolfarini, C., Kiminami, C. S. e Botta, W. J.;Seleção e Fabricação de Liga Metálica Quasicristalina para Aplicação como Barreira Térmica. 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014, pp. 6208-6215. ISSN 2175-1781.

1. **Wolf, W.;**Afonso, C. R. M., Mendes, V., Aliaga, L. C. R., Coury, F. G., Travessa, D., Bolfarini, C., Kiminami, C. S. e Botta, W. J.;Fabricação e Caracterização Microestrutural de Compósitos de Matriz de Alumínio Reforçados com Ligas Quasicristalinas do sistema AlCuFe e AlPdMn. 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014, pp. 6208-6215. ISSN 2175-1781.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xiv
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xix
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Características e propriedades dos TBC's.....	5
3.2 Quasicristais: estrutura, propriedade e processamento.....	8
3.2.1 Estrutura quasicristalina.....	10
3.2.2 Propriedades e características das ligas quasicristalinas.....	14
3.2.3 Processamento de ligas quasicristalinas.....	20
3.3 O sistema Al-Co-Fe-Cr.....	23
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
4.1. Fabricação do material em pó e dos revestimentos.....	31
4.1.1 Fabricação do material em pó.....	31
4.1.2 Fabricação dos revestimentos.....	32
4.2 Métodos de caracterização das amostras em pó e do revestimento.....	34
4.2.1 Caracterização do material em pó.....	34
4.2.1.1 Caracterização estrutural.....	34
4.2.2 Caracterização dos revestimentos.....	35
4.2.2.1 Caracterização estrutural.....	35
4.2.2.2 Ensaios térmicos com os revestimentos.....	36
4.2.2.3 Caracterização mecânica dos revestimentos.....	36
4.3 Fabricação de ligas do sistema Al-Co-Fe-Cr.....	38
4.3.1 Fabricação de ligas por fusão em forno a arco elétrico.....	38
4.3.2 Fabricação de amostras fundidas em coquilha de cobre.....	40

4.3.3	Fabricação de amostras por <i>melt-spinning</i>	40
4.4	Métodos de caracterização das ligas do sistema Al-Co-Fe-Cr	41
4.4.1	Caracterização das pré-ligas	41
4.4.2	Caracterização das amostras fundidas em coquilha de cobre.....	41
4.4.2.1	Caracterização estrutural.....	41
4.4.2.2	Caracterização mecânica	41
4.4.3	Caracterização das amostras fabricadas por <i>melt-spinning</i>	42
4.4.3.1	Caracterização estrutural.....	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1	Caracterização estrutural das amostras em pó.....	45
5.1.1	Distribuição de tamanho de partícula do processo de atomização.....	45
5.1.2	Análise química por ICP-IOIS das amostras em pó	46
5.1.3	Análises de DRX, DSC, MEV e MET das amostras em pó	47
5.1.4	Densidade da amostra QC1_ATM por picnometria	59
5.2	Caracterização dos revestimentos	60
5.2.1	Caracterização estrutural dos revestimentos.....	60
5.2.2	Ensaio térmico com os revestimentos.....	70
5.2.3	Caracterização mecânica dos revestimentos	84
5.3	Caracterização das ligas do sistema Al-Co-Fe-Cr	89
5.3.1	Caracterização estrutural das ligas fabricadas por fundição em coquilha de cobre e por <i>melt-spinning</i>	94
5.3.2	Caracterização mecânica das ligas fabricadas por fundição em coquilha de cobre.....	109
6	CONCLUSÕES	111
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	113
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	115

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Informações cristalográficas de fases Al-Co na região rica em Al e Co do sistema Al-Co-Fe [47].	29
Tabela 4.1 Características dos sistemas Substrato/Revestimento utilizados. .	33
Tabela 4.2 Composição química das ligas fabricadas.	39
Tabela 4.3 Resumo dos processos de fabricação utilizados e com os nomes dados as amostras fabricadas	43
Tabela 4.4 Resumo dos métodos de caracterização utilizados.	44
Tabela 5.1 Composição química das amostras fabricadas por atomização e moagem.	47
Tabela 5.2 Resultados de EDS das regiões indicadas na figura 5.12.....	57
Tabela 5.3 Análise de EDS das regiões indicadas na Figura 5.20.....	64
Tabela 5.4 Composição química das regiões indicadas na figura Figura 5.34.	79
Tabela 5.5 Composição química analisada por EDS nas regiões indicadas na Figura 5.36.	82
Tabela 5.6 Valores de temperatura de fusão e intervalo de solidificação das amostras da Figura 5.41.	93

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 Ilustração de aplicação de TBC's em componentes de motores de combustão e turbinas [14], [15].	5
Figura 3.2 As 14 redes de Bravais.	9
Figura 3.3 Ilustração das estruturas cristalina (CCC), quasicristalina (icosaedral) e amorfa, da esquerda para a direita respectivamente.	10
Figura 3.4 Padrão de difração de elétrons de uma fase quasicristalina no eixo de zona com simetria rotacional de ordem 5 [19].	11
Figura 3.5 Corte isotérmico do diagrama Al-Fe-Cu indicando a região de formação da fase quasicristalina icosaedral [19].	14
Figura 3.6 Mapa de propriedades de coeficiente de atrito por dureza Vickers [2].	17
Figura 3.7 Mapa de propriedades de expansão térmica vs. condutividade térmica para ligas quasicristalinas e outros materiais em comparação [39].	18
Figura 3.8 Esquema do processo de aspensão térmica [40].	23
Figura 3.9 Padrões de difração do recobrimento fabricado por Huttunen-Saarivirta et al. [7].	25
Figura 3.10 Padrões de DRX da liga BT1 obtidos no trabalho de Beardsley [6].	26
Figura 3.11 Padrão de difração de raios-X da fase Al_5Co_2 [42].	26
Figura 3.12 Diagrama Al-Co-Fe a 1070 °C [47].	28
Figura 4.1 Fluxograma dos processos de fabricação e métodos de caracterização realizados.	31
Figura 4.2 Revestimento fabricado com a liga QC1 por HVOF.	33
Figura 4.3 Ilustração do corpo de prova utilizado no ensaio de desgaste.	37
Figura 4.4 Amostra durante a solidificação em sua fabricação em forno a arco.	39
Figura 4.5 Amostra fundida em coquilha de cobre.	40
Figura 5.1 Distribuição de tamanho de partícula obtido com diâmetro de bocal de atomização de 6 mm.	45

Figura 5.2 Distribuição de tamanho de partícula obtido com diâmetro de bocal de atomização de 4 mm.....	46
Figura 5.3 Resultados de DRX da amostra QC1_ATM após a fabricação e após tratamento térmico por 30 minutos a 1000 °C.....	48
Figura 5.4 Resultados de DRX da amostra QC1_ZOZ.	49
Figura 5.5 Imagens de MET em campo claro e difração de elétrons da amostra QC1_ATM.....	50
Figura 5.6 Indexação dos padrões de difração de elétrons.	51
Figura 5.7 Análises de STEM da amostra QC1_ATM com microanálise das regiões indicadas.	52
Figura 5.8 Resultados de DSC obtidos para a amostra QC1_ATM antes e depois de um tratamento térmico a 1000 °C por 30 minutos	53
Figura 5.9 Resultado de DSC obtido para a amostra QC1_ZOZ.	54
Figura 5.10 Imagens de MEV de amostras QC1_ATM (diferentes granulometrias).	55
Figura 5.11 Imagem de MEV de uma amostra QC1_ZOZ.....	55
Figura 5.12 Imagens de MEV de amostra QC1_ATM com microanálise.....	57
Figura 5.13 Parte rica em Al do diagrama Al-Co [48].....	58
Figura 5.14 Imagens de MEV da amostra QC1_ZOZ.	58
Figura 5.15 Imagem de MEV da amostra QC1_ATM indicando a natureza de crescimento facetado da fase Al_5Co_2	59
Figura 5.16 DRX do substrato de aço nitretado.	61
Figura 5.17 Análise da espessura de camada nitretada.	61
Figura 5.18 Imagens de microscopia confocal dos substratos.....	62
Figura 5.19 Resultados de DRX dos revestimentos.....	62
Figura 5.20 Imagens de MEV das amostras QC1_HVOF_ATM (esquerda) e QC1_HVOF_ZOZ (direita).....	63
Figura 5.21 Imagem de campo claro de MET da amostra QC1_HVOF_ATM..	65
Figura 5.22 Difração de elétrons de área selecionada da amostra QC1_HVOF_ATM.	66
Figura 5.23 Comparação entre o padrão de DRX e difração de elétrons da amostra QC1_HVOF_ATM.	67

Figura 5.24 Imagens de campo claro e campo escuro da amostra QC1_HVOF_ATM.....	68
Figura 5.25 Imagem de MET em campo claro, destacando um grão de alumínio fcc com seu padrão de difração de elétrons correspondente no eixo de zona [112].	69
Figura 5.26 Indexação do padrão de elétrons da figura 5.25.	69
Figura 5.27 Imagens de câmera térmica, comparando o aço 1020 (figura da direita) com o mesmo aço com o revestimento QC1_HVOF_ATM (figura da esquerda).	71
Figura 5.28 Imagens de câmera térmica, comparando o aço 1020 (figura da direita) com o mesmo aço com o revestimento QC1_HVOF_ZOZ (figura da esquerda).	72
Figura 5.29 Amostras do sistema revestimento/substrato não-nitretado expostas a 700 °C por diferentes períodos de tempo.....	74
Figura 5.30 Comparação da oxidação do aço 1020 sem a proteção do revestimento e com a proteção do revestimento.	74
Figura 5.31 Amostras do sistema revestimento/substrato nitretado expostas a 700 °C por diferentes períodos de tempo.	75
Figura 5.32 Resultados da análise de interdifusão a 700 °C do sistema revestimento/aço não-nitretado. Figura de cima (composição química do revestimento). Figura de baixo (composição química do substrato).....	76
Figura 5.33 Resultados da análise de interdifusão a 700 °C do sistema revestimento/aço nitretado. Figura de cima (composição química do revestimento). Figura de baixo (composição química do substrato).....	77
Figura 5.34 Amostras do sistema revestimento/substrato não-nitretado expostas a 900 °C.	79
Figura 5.35 Diagrama de equilíbrio Al-Fe.	80
Figura 5.36 Amostras do sistema revestimento/substrato nitretado expostas a 900 °C.	81
Figura 5.37 Resultados da análise de interdifusão a 900 °C do sistema revestimento/aço não-nitretado. Figura de cima (composição química do revestimento). Figura de baixo (composição química do substrato).....	83

Figura 5.38 Resultados da análise de interdifusão a 900 °C do sistema revestimento/aço nitretado. Figura de cima (composição química do revestimento). Figura de baixo (composição química do substrato).	84
Figura 5.39 Resultados de microdureza Vickers apresentados pelos substratos e revestimentos.....	85
Figura 5.40 Resultados do teste de desgaste para amostras submetidas ao ensaio de desgaste. Condição de carga de 12N e frequência de 1 Hz: (a) Aço 1020; (b) QC1_HVOF_ATM e (c)QC1_HVOF_ZOZ. Condição de carga de 32N e frequência de 2 Hz: (d) Aço 1020; (e) QC1_HVOF_ATM e (c) QC1_HVOF_ZOZ.....	86
Figura 5.41 Resultados de desgaste em termos de perda volumétrica para a configuração de ensaio de carga de 12N e frequência de 1Hz, por 1000 metros de deslocamento do pino contra as amostras.....	88
Figura 5.42 Resultados de desgaste em termos de perda volumétrica para a configuração de ensaio de carga de 32N e frequência de 2Hz, por 240 metros de deslocamento do pino contra as amostras.....	89
Figura 5.43 Diagrama Al-Co-Fe [47] com as regiões exploradas no presente trabalho (Cr foi somado no lado do Fe).....	90
Figura 5.44 Resultados de DSC para as amostras QC1_FA, QC1.2_FA, QC3_FA e QC5_FA.	93
Figura 5.45 Resultados de DRX das amostras QC1_DS e QC1_MS.	95
Figura 5.46 Imagens de MEV da amostra QC1_DS.	96
Figura 5.47 Imagens MET da amostra QC1_MS. Microestrutura em modo de STEM com os padrões de difração de elétrons das fases, obtidos em modo TEM.	97
Figura 5.48 Indexação dos padrões de difração de elétrons da figura 5.44.....	98
Figura 5.49 Imagem em modo HAADF com microanálise das regiões destacadas.....	98
Figura 5.50 Resultados de DRX das amostras QC3_DS e QC3_MS.	99
Figura 5.51 Imagem de MEV da amostra QC3_DS comparando a microestrutura da amostra QC1_ATM.	100

Figura 5.52 Imagens MET da amostra QC3_MS. Microestrutura mostrada em campo claro de MET com os padrões de difração de elétrons da fase $Al_{13}Co_4$	102
Figura 5.53 Indexação dos padrões de difração de elétrons da Figura 5.49..	102
Figura 5.54 Imagens de MET da amostra QC3_MS, mostrando microestrutura em campo claro e a presença de três diferentes fases, sendo uma delas quasicristalina (difração do canto superior esquerdo).	103
Figura 5.55 Indexação dos padrões de difração de elétrons das fases $Al_{13}Co_4$ ortorrômbica e monoclinica da figura 5.51.	104
Figura 5.56 Imagem de MET em campo claro com o padrão de difração de elétrons da fase Y no eixo de zona [010].	105
Figura 5.57 Indexação do padrão de difração apresentado na figura 5.53. ...	105
Figura 5.58. Resultados de DRX obtidos para as amostras QC5_DS e QC5_MS.....	106
Figura 5.59 Imagem de MEV da amostra QC5_DS.....	107
Figura 5.60 Imagem de MET da amostra QC5_MS em campo claro com o padrão de difração de elétrons da fase monoclinica $Al_{13}Co_4$ no eixo de zona [-1-30].	108
Figura 5.61 Indexação do padrão de difração de elétrons indicado na figura 5.57.	108
Figura 5.62 Resultados de microdureza para as amostras fabricadas por fundição em coquilha de cobre, com a comparação com os revestimentos e substratos utilizados no trabalho.	109

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

CRISTOME BT1: Nome comercial da liga $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$

DRX: Difração de Raios-X

DSC: Calorimetria Diferencial de Varredura

EDS: Espectroscopia de Energia Dispersiva

HAADF: High Angle Annular Dark Field

HV: Dureza Vickers

HVOF: High Velocity Oxygen Fuel

ICP-IOS: Espectroscopia de Absorção Atômica

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

MO: Microscopia Óptica

PS: Plasma Spray

PSZ: Zircônia parcialmente estabilizada com Ítria

PVD: Physical Vapor Deposition

QC1: Liga $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$

QC1.2: Liga $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$

QC3: Liga $\text{Al}_{74}\text{Co}_{12}\text{Fe}_7\text{Cr}_7$

QC5: Liga $\text{Al}_{76}\text{Co}_{19}\text{Fe}_4\text{Cr}_1$

STEM: Scanning Transmission Electron Microscopy

TBC: Thermal Barrier Coating

TGO: Thermally Grown Oxide

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Após a descoberta dos quasicristais por D. Schechtman [1], muita pesquisa tem sido feita para a compreensão da estrutura quasicristalina e de suas propriedades buscando a aplicação tecnológica desses materiais [2,3]. Grande parte das pesquisas é voltada para o uso desses materiais como revestimentos para proteção contra desgaste, oxidação, corrosão e isolamento térmico [3]. Isso se deve ao fato de que essas ligas apresentam propriedades de superfície únicas que são consequência de sua estrutura atômica e eletrônica [2,4]. As propriedades de superfície que tornam os quasicristais e seus aproximantes intermetálicos interessantes para a aplicação em revestimentos são: elevada dureza, baixo coeficiente de atrito, baixa energia de adesão superficial, baixa condutividade térmica e sua resistência a oxidação e corrosão. Fases intermetálicas aproximantes são fases cristalinas complexas que possuem relação estrutural com a fase quasicristalina e apresentam propriedades similares em alguns casos.

Nesse contexto se encontram os revestimentos utilizados como barreiras térmicas (TBC's do inglês *thermal barrier coating*), utilizados na proteção de componentes metálicos que trabalham em condições nas quais, corrosão, oxidação e desgaste estão presentes e intensificados devido a elevadas temperaturas e/ou altas pressões de operação. As principais aplicações desses revestimentos são em motores a diesel (na indústria automobilística) e turbinas a gás (indústria aeronáutica) [5].

Tradicionalmente, os TBC's são compostos por um material de substrato metálico (geralmente em aço ou ligas de níquel [5]) e uma camada cerâmica de revestimento que atua de modo a isolar termicamente o substrato. A aplicação de tais revestimentos tem como consequência uma maior conservação de energia térmica, isolando termicamente o componente do exterior e isso promove maior eficiência (no caso de motores a diesel) e economia de energia. Os TBC's convencionais, embora apresentem elevada capacidade de isolamento térmico, apresentam vida útil reduzida devido, principalmente, a

grande diferença entre os coeficientes de expansão do substrato metálico e do revestimento cerâmico, gerando elevadas tensões térmicas [5].

A substituição do revestimento cerâmico pelas ligas metálicas quasicristalinas poderia oferecer vantagens aos TBC's convencionais devido a algumas propriedades que são específicas a esses materiais. Muitas ligas quasicristalinas possuem condutividade térmica que se aproximam em muito a condutividade térmica das cerâmicas usadas nos TBC's como zircônia. Além disso, o coeficiente de expansão térmica de várias dessas ligas é próximo o de metais como alumínio, aço, e ferros fundidos [6] e isso pode fornecer grande vantagem quanto ao problema das diferenças de expansão térmica dos componentes usados nos TBC's convencionais. Nesse sentido, a aplicação de recobrimentos quasicristalinos para aplicações de isolamento térmico em substratos metálicos pode conferir melhor resistência mecânica ao material devido as menores tensões que nesse caso são geradas por um coeficiente de expansão do material de recobrimento mais próximo do coeficiente do material do substrato. Além disso, outros fatores como elevada dureza e baixo coeficiente de atrito podem conferir uma maior resistência ao desgaste ao material, aumentando ainda mais a vida útil do produto.

O sistema Al-Co-Fe-Cr é reportado na literatura [2,6–9] como sendo formador de fases quasicristalinas e aproximantes quasicristalinas e por apresentar regiões de elevadas temperaturas de início de fusão, o que o coloca como um potencial sistema para aplicação em barreiras térmicas. Entretanto, um dos grandes problemas apresentados por esses revestimentos é a interdifusão entre o substrato e o revestimento que se torna intensa em elevadas temperaturas, por exemplo, acima de 700 °C [2,6], levando a formação de fases prejudiciais ao isolamento térmico do revestimento. Uma das formas de retardar esse efeito é aplicação de uma camada intermediária que barre essa interdifusão. Dessa forma, uma possível solução para o problema seria a fabricação de um sistema revestimento/substrato no qual a interface seja, por natureza, um bloqueio para a interação entre os componentes desse sistema.

2 OBJETIVOS

O presente projeto teve como objetivo principal a fabricação e a caracterização de um revestimento da liga $Al_{71}Co_{13}Fe_8Cr_8$ para aplicação como TBC; a liga foi fabricada em pó, pelo processo de atomização e o revestimento foi fabricado por HVOF (*High Velocity Oxygen Fuel*) sobre dois substratos de aço diferentes, sendo um de aço carbono 1020 e outro do mesmo aço nitretado. A introdução de uma camada nitretada no sistema tem como objetivo interferir no processo de interdifusão (que ocorre entre a liga do revestimento e o substrato de aço quando o sistema é aplicado em temperaturas acima de 700 °C). Isso poderia ocorrer devido a formação de uma fina camada de nitreto de alumínio ou alumineto de ferro e que atuaria como uma barreira de interdifusão "*in situ*". Essa liga também foi fabricada por fusão em forno a arco elétrico e por *melt-spinning*. As características estruturais, microestruturais e as propriedades mecânicas e térmicas do pó e do revestimento fabricado foram avaliadas.

Além disso, o presente trabalho também teve como objetivo a obtenção de um maior detalhamento relativo às características estruturais do sistema Al-Co-Fe-Cr visto que a literatura traz poucas informações sobre esse sistema. Isso foi feito através da fabricação de outras ligas do sistema, por fusão em forno a arco elétrico e por *melt-spinning*.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Características e propriedades dos TBC's

Atualmente, as principais aplicações dos TBC's são em motores de turbinas a gás na indústria aeronáutica, motores a diesel na indústria automotiva [5,6,10–12], propulsores marítimos [10] e também em sistemas de exaustão na indústria automotiva [13]. A aplicação de TBC's em turbinas a gás permitiu o aumento de até 300 °C na temperatura de funcionamento das mesmas [10], melhorando a eficiência do motor. No caso da aplicação de TBC's em motores a diesel, o uso ainda é restrito devido a curta vida útil atingida pelo sistema em tal aplicação, embora seu uso possa elevar as temperaturas utilizadas no cilindro de combustão de 650 para até 900 °C, podendo aumentar a potência em até 8% e diminuir o consumo de combustível em até 20%. Além disso, o aumento da temperatura de operação pode reduzir a emissão de CO e possivelmente NOx [8]. A Figura 3.1 ilustra algumas das aplicações citadas.



Figura 3.1 Ilustração de aplicação de TBC's em componentes de motores de combustão e turbinas [14,15].

A estrutura de um TBC cerâmico é complexa e envolve, em geral, três componentes, sendo dois metálicos e um cerâmico. A camada cerâmica é a camada que promove o isolamento térmico e é chamada de “*top coat*”. Entre o substrato metálico (em geral, aços e ligas de níquel) e o revestimento cerâmico existe uma camada metálica de ligação que promove melhor adesão entre o revestimento e o substrato, essa camada é chamada de “*bondcoat*”. Essa camada de ligação além de melhorar a aderência do revestimento também busca proteger o substrato metálico de oxidação e corrosão uma vez que a camada cerâmica é, em geral, porosa [5].

As principais rotas de fabricação de TBC's são “*Plasma Spray*” (PS) e “*Physical Vapor Deposition*” (PVD). O processo PS é o mais econômico e o mais utilizado além de permitir fabricar um revestimento de maior espessura. A porosidade é inerente do processo de PS que apresenta em geral, revestimentos com 15 a 25% de porosidade em volume [5]. A porosidade, se controlada, é bem vinda pois diminui a condutividade do revestimento. Zircônia parcialmente estabilizada com ítria (PSZ) é o material mais utilizado para tal aplicação. Embora a Zircônia possa ser estabilizada por outros óxidos como MgO, CeO₂ e CaO, o uso de Y₂O₃ (ítria) é o mais indicado para a aplicação [10].

As propriedades básicas desejáveis para o material da camada de revestimento são: baixa condutividade térmica (de modo a exercer a função de isolante térmico), ponto de fusão elevado (acima da temperatura de aplicação), boas propriedades mecânicas em elevadas temperaturas e um coeficiente de expansão térmica o mais próximo o possível do material de substrato e da camada de ligação (quanto mais próximos os coeficientes de expansão térmica dos materiais, menores as tensões de origem térmica que ocorrem na interface entre as camadas e o substrato) [16]. O revestimento de PSZ apresenta boas propriedades e características para a aplicação em TBC's. Esse material apresenta baixa condutividade térmica ($\sim 2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, chegando a $\sim 1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ no material poroso) além de possuir um coeficiente de expansão térmica relativamente elevado ($6 \text{ a } 9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), que é relativamente próximo do coeficiente de expansão dos materiais de substrato. Além disso, a PSZ possui

excelentes propriedades mecânicas quando comparada com outros materiais cerâmicos, devido aos mecanismos de tenacificação atuantes no material associados à transformação de fase que se ocorre durante a propagação de trincas, que é acompanhada de uma elevada expansão volumétrica que restringe a propagação da trinca e arredonda a ponta da mesma.

Apesar de suas boas propriedades térmicas para a aplicação, devido a complexidade da estrutura dos TBC's, vários mecanismos de falha estão presentes nesses materiais levando muitas vezes a falhas prematuras do revestimento [10]. Os principais mecanismos de falha encontrados nos TBC's estão relacionados às diferenças de expansão térmica entre os materiais que compõe o sistema (PSZ possui coeficiente de expansão térmica entre 6 e $9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, enquanto que a camada de ligação possui o coeficiente de expansão na faixa de 15 a $17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) e à oxidação da camada de ligação do revestimento e mudanças de composição.

Como já mencionado, as diferenças de expansão térmica entre os componentes induzem tensões de origem térmica e a interface entre as camadas do revestimento gerando trincas e delaminações, causando a falha precoce do material [5,6,10,12]. Quando a camada cerâmica aplicada é espessa, durante o aquecimento do revestimento, uma tensão de compressão é desenvolvida na superfície que será relaxada após certo tempo. Já no resfriamento essa tensão se torna trativa, desenvolvendo trincas no material. Além disso, algumas aplicações como no caso de TBC's para o uso em motores a diesel, o revestimento cerâmico está sujeito a elevadas pressões inerentes do processo de combustão, que promovem o aparecimento de tensões de flexão em determinados pontos do material (nesse caso, o fator geométrico em conjunto com o processo de combustão induz a falha)[6].

A porosidade presente na camada cerâmica leva a oxidação da camada de ligação, levando a formação da chamada TGO ("*Thermally Grown Oxide*"), que é uma camada de espessura entre 1 e 10 μm e tem grande importância no processo de falha do material [10]. O aparecimento dessa camada pode causar o surgimento de uma tensão de compressão devido à constrição causada pelo surgimento da mesma (que ocupa um espaço físico no material). Durante o

resfriamento, essa constrição é aumentada, aumentando conseqüentemente a tensão de compressão na interface das camadas de ligação e cerâmica. Durante a ciclagem térmica, tais tensões podem gerar aparecimento de trincas, especialmente se na interface entre essas camadas houver a presença de imperfeições geométrica, que são inerentes do processo de PS [10].

Diante dos problemas apresentados pelos TBC's cerâmicos, sugeriu-se a substituição desses por revestimentos quasicristalinos [3]. Esses materiais apesar de serem metálicos, apresentam baixos valores de condutividade térmica (comparável com a da PSZ). Além disso, esses materiais apresentam valores de coeficiente de expansão térmica próximos dos materiais de substrato mais comuns (aço, ferro fundido, alumínio e cobre). Por terem ponto de fusão muito inferior as cerâmicas, podem ser fabricadas, por exemplo, por HVOF, o que permite a obtenção de um revestimento de baixa porosidade, o que evitaria a formação da TGO mencionada anteriormente. Isso coloca tais ligas em uma condição muito interessante para o uso em TBC's [2,3]. As características estruturais e propriedades das ligas quasicristalinas serão apresentadas em detalhes na sequência.

3.2 Quasicristais: estrutura, propriedade e processamento

Grande parte do presente trabalho é focado na caracterização estrutural das fases presentes nas ligas do sistema Al-Co-Fe-Cr que, segundo a literatura, são fases quasicristalinas e/ou aproximantes quasicristalinas. Por isso, torna-se importante uma breve contextualização a respeito das características e propriedades apresentadas por essas fases metálicas.

Os sólidos podem ser classificados de acordo com o modo no qual seus átomos, íons ou moléculas estão arranjados espacialmente [17]. Estes podem estar ordenados segundo um padrão que se repete ao longo do volume cristalino ou podem estar arranjados sem um padrão de repetição de longo alcance, isto é desordenados. Em um extremo dessa configuração estão os materiais cristalinos, no qual os átomos estão arranjados em um padrão que se repete periodicamente em três dimensões dando origem as chamadas redes

crystalinas, que são representações geométricas de como os átomos se distribuem no espaço. Existem 14 diferentes redes cristalinas, ou redes de Bravais e estas estão indicadas na Figura 3.2.

Os sólidos cristalinos apresentam simetria translacional de modo que qualquer posição de um átomo dentro do cristal pode ser representada por translações de comprimentos inteiros da unidade estrutural de repetição do material (sua célula unitária). Além disso, os materiais cristalinos também podem apresentar simetria de rotação de ordem um, dois, três, quatro e seis [18]. No outro extremo, estão os sólidos amorfos, os quais não apresentam ordem de longo alcance, embora possam apresentar ordenamento em poucas distâncias atômicas com a formação de *clusters* (clusters são agregados de átomos) [18]. Os materiais quasicristalinos possuem estruturas que se encaixam entre os cristais e os sólidos amorfos, pois apesar de possuírem estruturas ordenadas não podem ser classificadas como cristalinas por não apresentarem certas propriedades cristalográficas que definem um cristal.

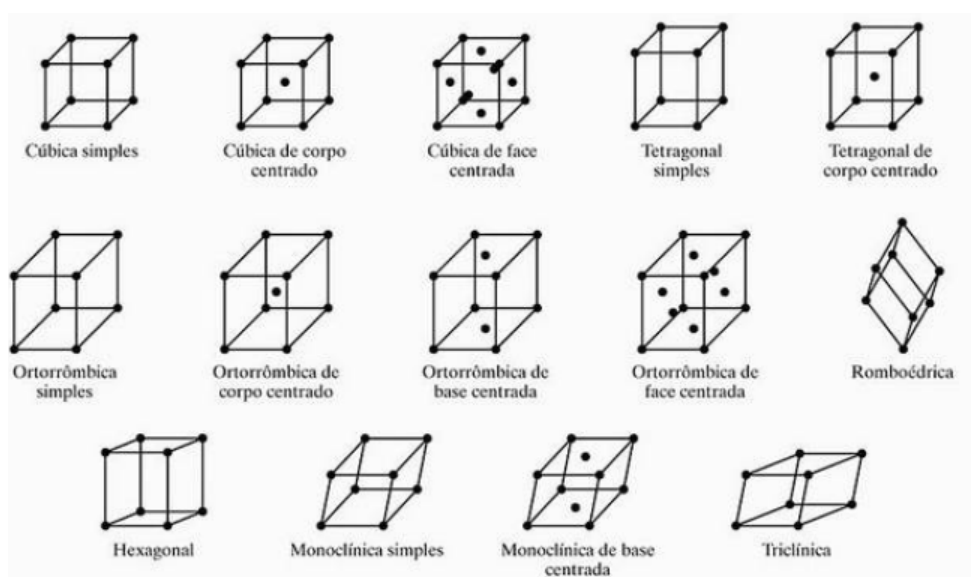


Figura 3.2 As 14 redes de Bravais.

3.2.1 Estrutura quasicristalina

A cristalografia clássica estabelece que apenas simetrias rotacionais de ordem um, dois, três, quatro e seis podem representar um empacotamento atômico em um cristal, isso significa que, a configuração atômica espacial observada em um momento se mantém idêntica após uma rotação de $\frac{2\pi}{n}$, onde n pode ser um, dois, três, quatro ou seis. Os materiais quasicristalinos por sua vez apresentam uma simetria rotacional de ordem cinco, oito, dez ou doze (proibidas para um cristal pela cristalografia clássica) e isso leva as unidades de repetição quasicristalinas que podem ser icosaedrais, octogonais, decagonais e dodecagonais ao invés das unidades de repetição cristalinas mostradas na Figura 3.2 [19]. A Figura 3.3 ilustra as estruturas cristalina (cúbica de corpo centrado), quasicristalina (icosaedral) e amorfa, da esquerda para direita respectivamente.

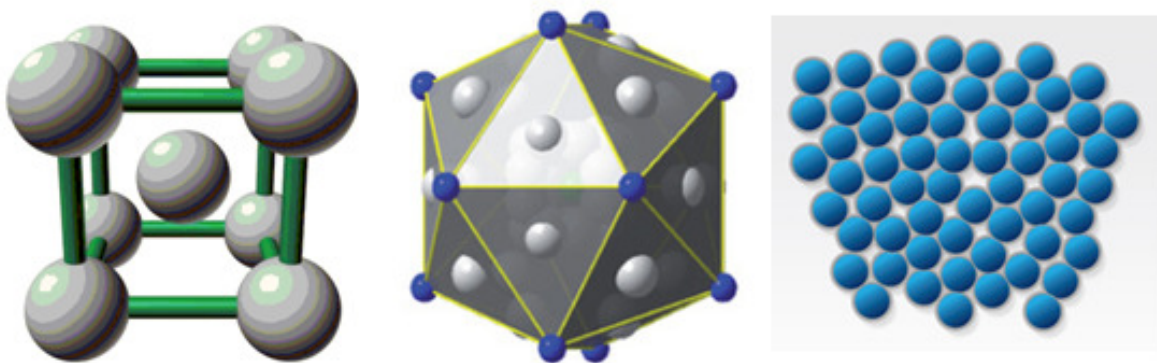


Figura 3.3 Ilustração das estruturas cristalina (CCC), quasicristalina (icosaedral) e amorfa, da esquerda para a direita respectivamente.

Os átomos localizados dentro dessas unidades estão empacotados de forma organizada e por isso, quando se faz uma caracterização por difração de raios-X (DRX) obtém-se um padrão com picos bem definidos assim como ocorre para os materiais cristalinos [19]. Os quasicristais podem ser definidos como sendo formados por "*clusters de clusters*" dessas unidades de repetição. Entretanto, essas unidades não são conectadas perfeitamente nas três dimensões (por exemplo, é impossível preencher totalmente um plano com pentágonos, de forma que algumas regiões ficassem não preenchidas se fosse

construído um plano com os mesmos). Dessa forma, a simetria translacional nos materiais quasicristalinos não ocorre como nos materiais cristalinos, visto que existem quebras na periodicidade ao longo do volume do material. Dessa forma, em um quasicristal, se tomarmos uma mesma direção, os planos atômicos não estão igualmente espaçados estando dispostos de maneira aperiódica embora exista uma ordem a ser obedecida nessa diferença entre os espaçamentos interplanares e essa ordem seja relacionada com a razão de ouro $\zeta = 2\cos(\pi/5) = 1,618034$ [19]. Essa configuração dos espaçamentos interplanares pode ser observada claramente nas difrações de elétrons obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) dessas ligas. A Figura 3.4 mostra um padrão de difração de elétrons obtido no eixo de zona de simetria de rotação de ordem cinco de um quasicristal icosaedral, mostrando essa relação da razão de ouro com os espaçamentos interplanares em uma mesma dimensão.

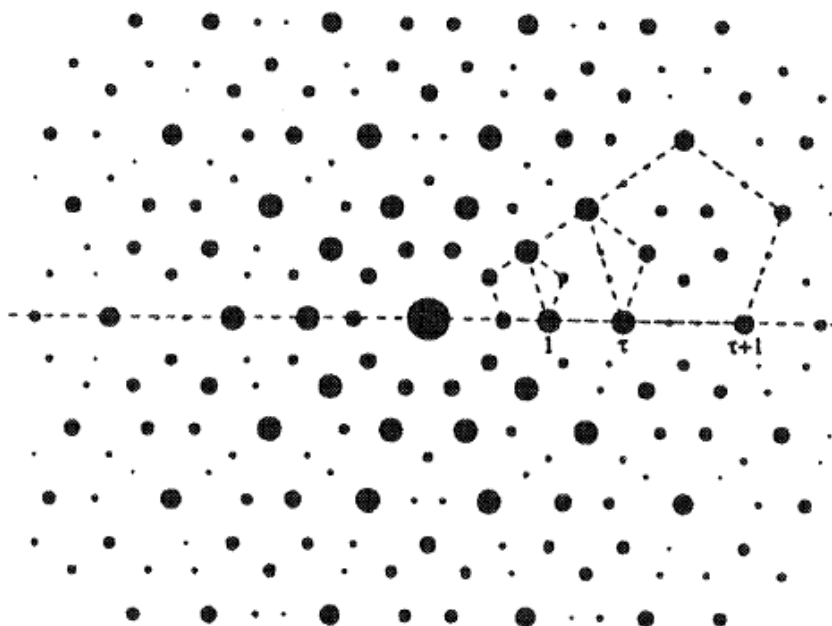


Figura 3.4 Padrão de difração de elétrons de uma fase quasicristalina no eixo de zona com simetria rotacional de ordem 5 [19].

As variações das distâncias interplanares em uma mesma direção, por serem ordenadas no caso dos quasicristais, são ditas “quasiperiódicas”. Os quasicristais icosaedrais são quasiperiódicos nas três dimensões enquanto que

os outros três tipos são quasiperiódicos em apenas duas dimensões, isto é, em uma das dimensões os espaçamentos interplanares são periódicos assim como nos cristais.

Em geral, as ligas quasicristalinas são formadas em regiões de faixa composicional muito estreita e com regiões de composições de outras fases intermetálicas que, em geral, se formam juntamente com as fases quasicristalinas. Muitas dessas fases além de possuírem a composição química próxima da fase quasicristalina também possuem a estrutura cristalina com forte semelhança da estrutura quasicristalina. Por exemplo, o composto ortorrômbico λ -Al₁₃(Fe,Cu)₄, aproximante da fase decagonal, além de apresentar composição química próxima da fase quasicristalina, apresenta a mesma distância de 1,24 nm entre os planos atômicos perpendiculares ao eixo de zona chamado "*pseudo-ten-fold*" (ou pseudo simetria de rotação de ordem dez), que a fase quasicristalina apresenta nos planos perpendiculares ao eixo de zona de ordem de rotação dez. Os aproximantes também possuem, em geral, propriedades e características semelhantes a da fase quasicristalina formada em tal região composicional. As fases aproximantes possuem estruturas cristalinas complexas, em geral com um número elevado de átomos por célula unitária, o que tem consequência nas propriedades e características apresentadas pelas mesmas [20]. Um exemplo disso é a condutividade térmica que é dependente do comportamento eletrônico do material. Com o aumento do número de átomos por célula unitária, observa-se redução na condutividade térmica apresentada pelo material.

As fases quasicristalinas formadas nos diversos sistemas formadores de quasicristais podem ser de dois tipos: as fases termodinamicamente estáveis e as termodinamicamente metaestáveis [19].

As fases quasicristalinas metaestáveis não são previstas nos diagramas de fases e são fabricadas por técnicas de solidificação rápida como *melt-spinning*, *laser remelting* e fundição em coquilha de cobre [21–25]. Entre os sistemas que apresentam a formação de fases metaestáveis estão: Al-Mn (inclusive foi o primeiro sistema formador de fases quasicristalinas observado por Dan Shechtman [1], prêmio Nobel de química em 2011 por essa

descoberta), Al-Fe-Cr-M (M= Ti, V, Nb, Ta) [21,22,26], Al-Co [27–29] entre outras. As fases quasicristalinas formadas por tais sistemas quando aquecidas se transformam em fases estáveis cristalinas previstas pelos diagramas de fases e perdem a estrutura quasicristalina. A temperatura que essa transformação ocorre se situa por volta de 400 °C [21]. Em geral, as fases metaestáveis são obtidas embebidas em uma matriz de alumínio, embora possam ser formadas também como fase única em alguns casos (ex: Al-Co).

Já as fases quasicristalinas estáveis são previstas em diagramas de fases e são formadas em um grande número de sistemas, em sua maioria a base de alumínio, mas também podem aparecer em ligas a base de Mg, Zn, Cu, Co entre outros. A Figura 3.5 traz a parte rica em alumínio de uma isoterma do diagrama Al-Cu-Fe e neste diagrama fica evidente o grande número de fases intermetálicas que podem ser formadas na região de formação da fase quasicristalina, chamada de fase ψ , destacada em vermelho.

Como são previstas nos diagramas de equilíbrio, as ligas formadoras de fases quasicristalinas estáveis podem ser fabricadas através de solidificação lenta, isto é, podem ser fabricadas por técnicas convencionais de fundição. Entretanto, a fabricação de ligas compostas por fases quasicristalinas não é uma tarefa fácil. Como se observa no caso do diagrama Al-Cu-Fe, um número grande de fases intermetálicas (aproximantes ou não) estão presentes. Dessa forma, geralmente durante o processo de solidificação, essas fases intermetálicas são formadas, seja por segregação de soluto ou solvente. Com isso, além de ser necessário um grande controle composicional (para conseguir fabricar a composição da fase quasicristalina), um tratamento térmico posterior também é aplicado, em geral, para a obtenção da fase quasicristalina. No caso das fases quasicristalinas estáveis, devido sua estabilidade térmica, podem ser aplicadas em temperaturas mais elevadas (até próximo do início de sua fusão) mantendo sua estrutura quasicristalina e conseqüentemente suas características e propriedades. Entre os sistemas formadores dessas fases estáveis, destacam-se Al-Cu-Fe, Al-Co-Ni, Al-Mn-Pd, Al-Mn-Si, Al-Cu-Fe-Cr, Al-Li-Cu entre outros [19,30].

embebidas em matriz de alumínio ou em compósitos de matriz metálica dúctil com fases quasicristalinas como reforço, o comportamento é diferente e esses compósitos apresentam ductilidade em temperatura ambiente [33]. Além disso, excelentes resultados de resistência mecânica em temperaturas elevadas foram observados em estudos como os reportados por Galano et al. [34] na qual, amostras apresentaram valores de resistência mecânica em tração de até 250 MPa à 350 °C, o que é mais de cinco vezes a resistência apresentada por ligas de alumínio convencionais nessa mesma temperatura.

As ligas quasicristalinas apresentam baixo coeficiente de atrito e elevada dureza, o que confere boa resistência ao desgaste em alguns sistemas tribológicos. Além disso, essas ligas apresentam propriedades antiaderentes (por conta da baixa energia de superfície) que é outra propriedade interessante para aplicação como revestimentos que necessitem de tal propriedade [2].

Com relação ao coeficiente de atrito “ μ ” apresentado por estes materiais, alguns fatores como qualidade de microestrutura (porosidade, impurezas, trincas) tem importância nos valores de coeficiente de atrito obtidos. Além disso, o baixo coeficiente de atrito não é apenas influenciado pela elevada dureza e módulo elástico apresentado por estes materiais, mas também devido a sua estrutura eletrônica que promove interações eletrônicas reduzidas [2]. Entretanto, devido à formação de óxido na superfície do quasicristal durante os ensaios de desgaste, o baixo coeficiente de atrito apresentado no início do ensaio sofre um aumento. Apesar disso, continuam apresentando coeficientes de atrito similares ao exibido por materiais muito duros como a alumina e mais baixos do que os metais mais maleáveis [3].

A resistência ao desgaste e o coeficiente de atrito podem ser modificados com a adequação da composição química da liga, através da adição de elementos de liga e fases. Para aumentar a dureza (que induz a queda do coeficiente de atrito) adição de silício ou boro pode ser realizada [2,35–38]. A fabricação de ligas com elevada resistência à oxidação também deixa o revestimento com menor sensibilidade da influência da oxidação ao coeficiente de atrito e a resistência ao desgaste. A resistência à oxidação dessas ligas está mais ligada aos elementos químicos que constituem a liga do

que propriamente à estrutura quasicristalina [2]. O processo de fabricação dos revestimentos também tem grande importância com relação à resistência ao desgaste e coeficiente de atrito. Revestimentos com baixa porosidade conferem melhores resultados. Fleury et. al. [39] realizou um estudo comparando duas das principais ligas quasicristalinas (Al-Cu-Fe-Cr e Al-Ni-Co) sendo que o autor adicionou boro na primeira e silício na segunda para aumentar a dureza das mesmas. Além disso, o autor também comparou o efeito do processo de fabricação do revestimento realizando dois processos de aspersão térmica diferentes, HVOF (*High Velocity Oxygen Fuel*) e aspersão por plasma spray. Os melhores valores obtidos de resistência ao desgaste e coeficiente de atrito (com grande diferença para os outros revestimentos estudados) foram obtidos com a liga Al-Co-Ni-Si fabricada por HVOF mostrando a importância da composição química e da qualidade do revestimento no comportamento tribológico. Esse revestimento apresentou um aumento de 65% na resistência ao desgaste quando comparado à mesma liga fabricada por plasma spray e um aumento de 20% comparado a liga Al-Cu-Fe-Cr-Si fabricada por HVOF. Com relação ao coeficiente de atrito, o mesmo revestimento apresentou o melhor desempenho (Al-Co-Ni-Si fabricado por HVOF) com valores de μ próximos de 0,35 enquanto que os demais revestimentos apresentaram μ entre 0,4 e 0,5. Os melhores resultados desse revestimento se devem ao processo de HVOF que conferiu um revestimento mais denso e aos elementos de liga presentes. O Si conferiu maior resistência mecânica à liga Al-Co-Ni enquanto que os elementos químicos presentes nessa liga apresentam melhor resistência oxidação, conferindo um desempenho superior a essa composição.

Uma questão que deve ser colocada com relação as propriedades dos materiais quasicristalinos é a diferença entre as propriedades e características apresentadas por essas fases em comparação com as fases intermetálicas aproximantes. Como será visto, a liga estudada na fabricação de revestimentos no presente trabalho não apresenta formação de fases quasicristalinas, embora alguns autores dizem o contrário, muitas vezes sem a fundamentação científica necessária. Isso coloca em questão se os estudos realizados com esses

materiais realmente mostram resultados de desempenho das fases quasicristalinas ou de intermetálicos aproximantes.

A Figura 3.6 traz um mapa de propriedades de coeficiente de atrito “ μ ” e dureza colocando os materiais quasicristalinos em comparação com outros materiais. Para a resistência a abrasão e ao desgaste, é interessante que o material possua elevada dureza e baixo coeficiente de atrito. Entretanto, esses materiais são frágeis a temperatura ambiente e sua resistência ao desgaste em um sistema tribológico depende da solicitação mecânica que é aplicada. Se ela for suficiente para fraturar o revestimento quasicristalino (ou intermetálico aproximante), o desempenho será prejudicado, como será visto no presente trabalho.

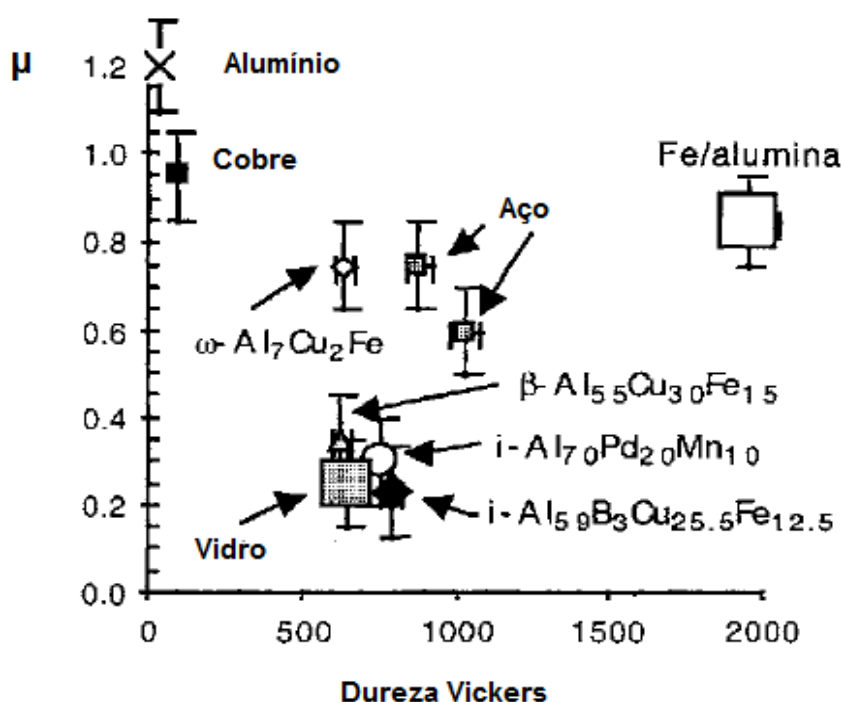


Figura 3.6 Mapa de propriedades de coeficiente de atrito por dureza Vickers [2].

Outra propriedade importante das ligas quasicristalinas é sua baixa condutividade térmica e isso as coloca como possíveis materiais a serem aplicados como revestimentos de isolamento térmico ou barreiras térmicas (TBC's). A substituição dos revestimentos cerâmicos em TBC's por ligas quasicristalinas tem como fundamento algumas “propriedades-chave”

apresentadas por tais fases. Além da baixa condutividade térmica, esses materiais apresentam coeficiente de expansão térmico próximo das ligas metálicas usadas como substrato [2] e também apresentam ductilidade quando aplicados em temperaturas elevadas (em geral, acima de 600 °C, temperatura na qual os materiais cerâmicos ainda não apresentam nenhuma ductilidade). A elevada resistência à oxidação e corrosão dessas ligas também as tornam próprias para aplicação em elevadas temperaturas, protegendo também o substrato em ambientes agressivos.

A Figura 3.7 traz um mapa de propriedades de condutividade térmica por coeficiente de expansão térmica de diversos sistemas quasicristalinos, de alguns materiais cerâmicos e dos materiais mais comuns usados como substratos em revestimentos.

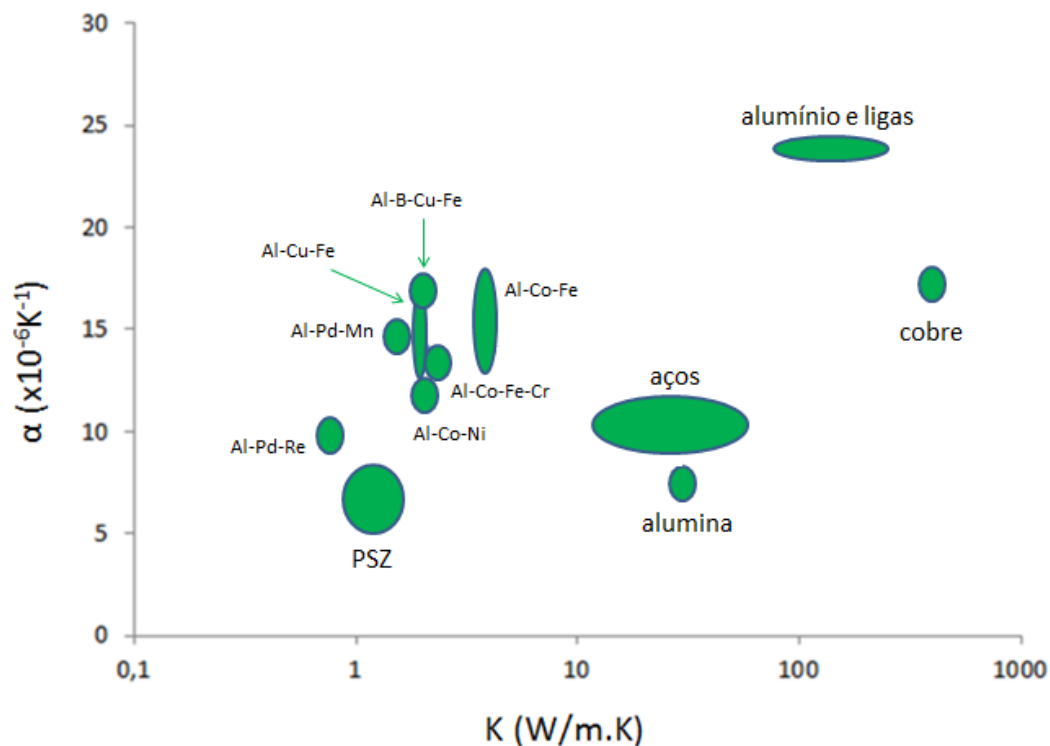


Figura 3.7 Mapa de propriedades de expansão térmica vs. condutividade térmica para ligas quasicristalinas e outros materiais em comparação [40].

Fica claro que as ligas quasicristalinas se encontram na melhor posição possível neste mapa para aplicação como TBC's, que é localizado do lado esquerdo do mesmo (baixa condutividade térmica) e com valores de expansão térmica próximos dos substratos metálicos. É importante notar que essas ligas ficam exatamente entre os aços, alumínio e o cobre, que são os metais mais comumente utilizados. Os sistemas formadores de fases quasicristalinas que apresentam as melhores combinações de temperatura de fusão mais elevada (acima de 900 °C), menor condutividade térmica e expansão térmica mais adequada (isto é, mais próxima dos valores para aço, alumínio e cobre) foram as ligas Al-Pd-Re, Al-Co-Ni, Al-Co-Fe-Cr. No caso do sistema Al-Co-Fe-Cr, a literatura aponta tal sistema como o formador de fases quasicristalinas e aproximantes com maior ponto de fusão entre todas as estudadas estando próximo de 1100 °C. Por essa razão, tal sistema foi escolhido no desenvolvimento deste trabalho.

Os principais problemas apresentados no uso desses materiais para tal aplicação são seu baixo ponto de fusão (entre 800 e 1000 °C) em relação às cerâmicas, limitando, portanto sua temperatura de aplicação e a interdifusão existente entre o revestimento e o substrato quando estes estão em contato em elevadas temperaturas (acima de 700 °C). Este último parece ser o maior fator limitante da aplicação desses materiais. A mudança na composição do revestimento quasicristalino produz um aumento significativo na condutividade térmica do revestimento e fazendo com que este perca sua capacidade de isolamento térmico. Uma maneira de superar tal limitação é o uso de uma barreira de difusão que é aplicada para retardar a difusão entre revestimento e substrato. A aplicação de uma fina camada (10 µm) de Y₂O₃ aumenta significativamente o tempo necessário para que a difusão faça com que o revestimento perca sua capacidade de isolamento térmico. Esse problema colocado em questão se torna uma importante barreira para aplicação dessas ligas em elevadas temperaturas. Nesse contexto o presente projeto buscou avaliar o efeito do uso de um substrato de aço nitretado para essa aplicação esperando-se que uma camada de nitreto de alumínio ou de alumineto de ferro se formasse entre o substrato e revestimento, interrompendo ou reduzindo a

interação entre os mesmos, atuando como uma barreira de interdifusão fabricada "*in situ*" quando o sistema fosse aquecido em temperaturas acima de 700 °C.

3.2.3 Processamento de ligas quasicristalinas

Várias rotas de fabricação podem ser aplicadas para produzir as ligas quasicristalinas, dependendo do tipo de liga (estável ou metaestável) e da aplicação desejada. Entre os mais utilizados estão: fundição convencional, solidificação rápida (*melt-spinning*, atomização, fundição em coquilha de cobre refrigerada, etc.), moagem de alta energia, metalurgia do pó, aspersão térmica (no caso dos revestimentos utilizam, em geral, pós, fabricados por atomização para serem então revestidos), entre outros processos [2].

A fabricação de ligas quasicristalinas estáveis é possível através de processos de solidificação lenta até rápida. Isso permite, sob um olhar mais técnico, viabilizar economicamente o processo de fabricação, pois permite através do uso de técnicas de metalurgia convencionais a obtenção desses materiais. Uma grande limitação está nas composições dos elementos de liga que dão origem as fases quasicristalinas, na maior parte do caso são composições muito estreitas, principalmente da liga Al-Mn-Pd, a qual a composição nominal da fase quasicristalina é $Al_{71,5}Pd_{20,3}Mn_{8,2}$ e apenas forma-se tal fase com o Pd entre 20 e 21% e o Mn entre 8 e 9% dificultando muito o processo de fabricação por conta de desvios de composição que podem ocorrer. Já no caso da liga Al-Cu-Fe existe uma maior flexibilidade composicional, podendo haver um desvio de cerca de 4 a 5% da quantidade de Cu e Fe [2]. Dessa forma, um dos principais meios de facilitar e conseqüentemente viabilizar a fabricação dessas ligas é aplicar um sistema quasicristalino que apresente maior flexibilidade composicional e nesse quesito, o sistema Al-Cu-Fe-Cr apresenta vantagens, pois nas composições adjacentes a composição nominal dessa fase, um número grande de aproximantes co-existem e esses possuem propriedades e características

próximas aos da fase quasicristalina, aumentando assim a região composicional adequada.

Os processos de fabricação com solidificação rápida foram os primeiros a serem aplicados na obtenção de materiais quasicristalinos, visto que as primeiras observações dessas ligas foram feitas em ligas metaestáveis e apenas em 1986 a primeira liga quasicristalina estável foi observada [2]. Dentre as técnicas de solidificação rápida, a mais utilizada para o estudo dessas ligas é o processo de *melt-spinning*, no qual o material é rapidamente solidificado do estado líquido através do emprego de uma roda de cobre que gira em alta velocidade, produzindo fitas finas do material. Outra técnica de solidificação rápida utilizada é o de solidificação em coquilha de cobre refrigerada, que permite a fabricação de peças com diferentes formatos, de acordo com o molde de cobre usado [33]. Atomização à gás é outra técnica de solidificação rápida muito utilizada na fabricação de pós quasicristalinos [34,35], que podem ser aplicados posteriormente como revestimentos pelos processos de aspersão térmica.

Diversas técnicas de recobrimento superficial como aspersão por plasma, HVOF, PVD e deposição superficial por laser, são aplicadas no estudo da utilização das ligas quasicristalinas, com o objetivo de promover maior resistência ao desgaste e abrasão, resistência a corrosão e isolamento térmico [3,6,36,39]. No presente projeto, a liga em estudo será fabricada por atomização para a fabricação dos pós a serem depositados por HVOF em um substrato de aço produzindo assim o revestimento que é o principal objeto de estudo deste trabalho. O processo de HVOF é um entre os muitos processos classificados como aspersão térmica como aspersão por chama, aspersão por plasma, arco elétrico e *cold spray* e foi o processo de aspersão por HVOF o selecionado como ideal para a fabricação de revestimentos quasicristalinos como será visto a seguir.

O processo de aspersão térmica compreende um subgrupo de processos nos quais materiais metálicos ou não-metálicos são depositados em um substrato previamente preparado. O material de revestimento, no momento da aplicação, pode estar no estado fundido ou semi-fundido, dependendo das

características do material e do processo utilizado. Os materiais de revestimento podem ser utilizados na forma de pó, arame ou vareta. O equipamento utilizado gera o calor para fundir o material de revestimento utilizando gases combustíveis ou um arco elétrico e então os materiais são aquecidos, fundidos (ou semi-fundidos) e então acelerados por um gás comprimido, chocando-se e ancorando-se ao substrato [5]. É de muita importância a preparação do substrato é importante para o controle de rugosidade para que existam no substrato locais de fácil aderência das partículas no momento da aspersão. Uma estrutura típica de revestimentos é composta de lamelas do material, inclusões, óxidos, microtrincas, partículas sólidas e porosidade. A presença desses elementos define a qualidade do revestimento e depende de um número de variáveis como: distribuição de tamanho médio de partículas, do material a ser aspergido, velocidade de incidência das partículas no substrato, temperatura das partículas e do substrato, pressão e tipo de gás utilizado. A densidade do revestimento depende da velocidade de impacto das partículas e da temperatura com que as mesmas são aspergidas [5].

No processo de HVOF um gás combustível é queimado com oxigênio a uma elevada pressão, produzindo um jato de exaustão de alta velocidade, permitindo desta forma, obter partículas aspergidas a uma elevada velocidade (maior que as obtidas nos outros processos de aspersão térmica). Entre os gases combustíveis que podem ser utilizados nesse processo, estão: propano, propileno, metil-acetileno-propadieno e o hidrogênio. Tais gases são misturados com o oxigênio e passam por um processo de combustão em uma câmara. Após a combustão, os gases são liberados e se expandem através de um bocal atingindo elevadas velocidades [5]. O pó é introduzido no bocal, aquecido e acelerado em direção ao substrato. A temperatura da chama é relativamente baixa (aproximadamente 2900 °C), sendo pouco aplicada em materiais cerâmicos e metais com elevado ponto de fusão. A velocidade com que as partículas são aspergidas está entre 600 e 1000 m/s e o pó aspergido contém, em geral, partículas fundidas e também partículas parcialmente fundidas (o material não necessita estar completamente fundido por conta da

elevada velocidade com que as partículas se chocam contra o substrato). Devido as elevadas velocidades atingidas pelas partículas, o revestimento produzido apresenta elevada densidade, podendo-se obter porosidade inferior a 1%, elevada dureza e elevada aderência chegando a ser superior a 90 MPa em alguns casos. A Figura 3.8 esquematiza o processo.

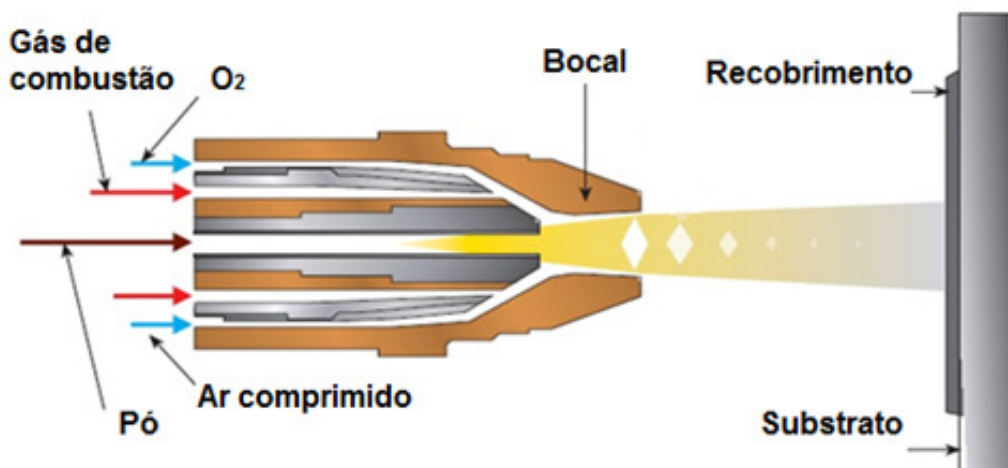


Figura 3.8 Esquema do processo de aspersão térmica [41].

Enquanto que para a fabricação de revestimentos cerâmicos o processo de aspersão por plasma é o mais utilizado, no caso das ligas quasicristalinas, encontram-se revestimentos fabricados tanto por aspersão por plasma quanto HVOF. Este, quando comparado com o processo de aspersão por plasma, produz revestimentos mais densos, com maior dureza e maior resistência adesiva, menor quantidade de inclusões. Por esses motivos, esse processamento foi escolhido para o desenvolvimento do presente projeto.

3.3 O sistema Al-Co-Fe-Cr

Como foi visto anteriormente, o sistema Al-Co-Fe-Cr foi o escolhido no presente projeto para a fabricação do revestimento quasicristalino para aplicação em TBC's. Diante disso, é importante que se tenha um conhecimento das características desse sistema e da liga em particular que será fabricada. A liga pertencente a esse sistema que é reportada na literatura (e que foi utilizada para a fabricação dos revestimentos no presente projeto) tem a composição

nominal $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$ (%at.). Essa liga já foi, inclusive, fabricada pela Saint-Gobain, chamada comercialmente pelo nome CRISTOME BT1 e são poucos os artigos e informações disponíveis a respeito da mesma na literatura [2,6–9,42]. Além das informações serem escassas na literatura, elas são de certa forma, conflitantes e confusas.

O livro “Useful Quasicrystals” [2] cita esse material como sendo constituído de um aproximante de uma fase quasicristalina decagonal isomórfica a fase Al_5Co_2 .

Reyes-Gasga et al. [9] caracterizou o pó da liga BT1 (fabricada pela Saint-Gobain) e reportou que esta é constituída das fases: Co_2O_3 , $\text{Al}_{86}\text{Cr}_{14}$, Al_5Co_2 , $\text{Al}_{80}\text{Cr}_{20}$ e Al_2O_3 , (%at.) sendo $\text{Al}_{86}\text{Cr}_{14}$ e $\text{Al}_{80}\text{Cr}_{20}$ (%at.) fases quasicristalinas icosaedrais. Entretanto, ele não apresentou nenhum difratograma de Raios-X nem resultados de MET. O material em pó, no trabalho de Reyes-Gasga foi então evaporado em um substrato de NaCl em temperaturas criogênicas para fabricação de um filme com a presença significativa de oxigênio na composição química da liga. Em seguida o autor caracterizou o filme, que apresentou a presença de duas fases sendo uma quasicristalina decagonal de composição $\text{Al}_{58}\text{Cr}_{28}\text{O}_{17}\text{Fe}_5$ (%at.) e a outra, monoclinica indexada como $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ (%at.).

Já Huttunen-Saarivirta et al. [7] estudou a mesma liga (fabricada pela Saint-Gobain) em pó e na sequência a liga aspergida por HVOF. A caracterização por DRX do material em pó indicou a presença de diversos picos que não foram indexados pelo autor. O material foi então aspergido por HVOF e apresentou uma importante mudança no padrão de DRX, sendo que a maior parte dos picos desapareceu e formou-se um pico de maior intensidade em $2\theta=43,9^\circ$. Isso foi atribuído pelo autor devido a textura desenvolvida no revestimento e não pela formação de outra fase decorrente do processo de HVOF. O autor apresentou imagens de MET do material após ser aspergido e alguns padrões de difração de elétrons mostrados na Figura 3.9. Saarivirta concluiu que a fase que se forma nesse sistema é uma fase quasicristalina dodecagonal. Entretanto, como se pode observar claramente na Figura 3.9 nenhum dos três padrões de difração de elétrons apresentam

quasiperiodicidade, isto é, espaçamento não regular entre planos em uma mesma direção cristalográfica. Além disso, a imagem que o autor diz possuir uma simetria rotacional de ordem doze, parece ser uma imagem de halos de difração devido a uma estrutura refinada.

Brad Beardsley, M. [6] também trabalhou com esse material, mas não realizou uma análise mais detalhada sobre a estrutura do material. Entretanto, os padrões de DRX obtidos para o pó da liga e para a liga aspergida por HVOF foram idênticos aos apresentados por Huttunen-Saarivirta [7]. No trabalho de Beardsley, também foi realizado um tratamento térmico de recozimento a 900°C do pó desse material e o padrão de DRX obtido corresponde à fase Al_5Co_2 . A Figura 3.10 traz esses difratogramas de Raios-X apresentados por Beardsley.

Na Figura 3.10 percebe-se que o padrão de DRX apresentado pelo material em pó é formado pelos picos principais dos padrões do material aspergido por HVOF e do material recozido a 900 °C (que se trata da fase Al_5Co_2 como indicado pelo padrão dessa fase na figura 11 [43]; essa fase é hexagonal e pertencente ao grupo espacial P63/mmc com os eixos cristalinos $a=b=0,764$ nm e $c=0,779$ nm).

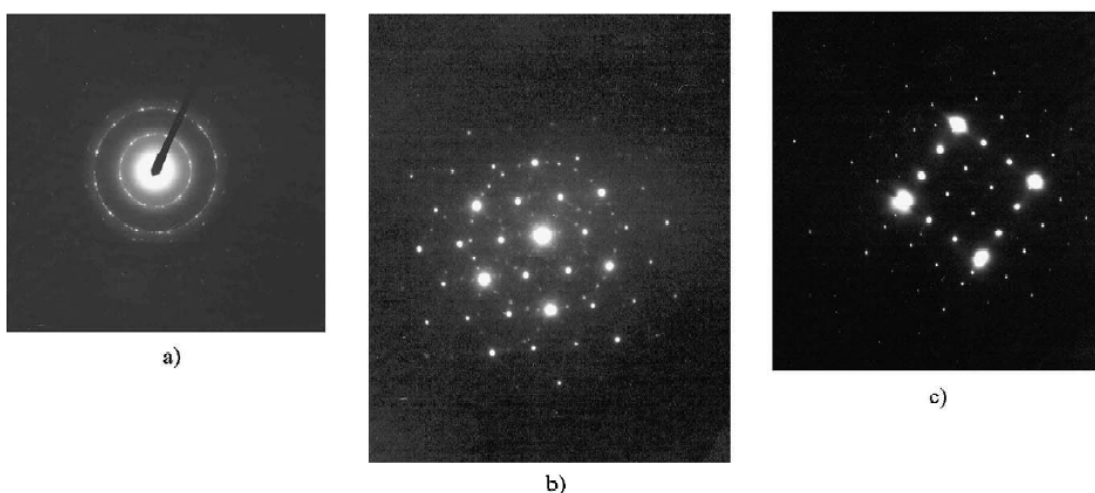


Figura 3.9 Padrões de difração do recobrimento fabricado por Huttunen-Saarivirta et al. [7]

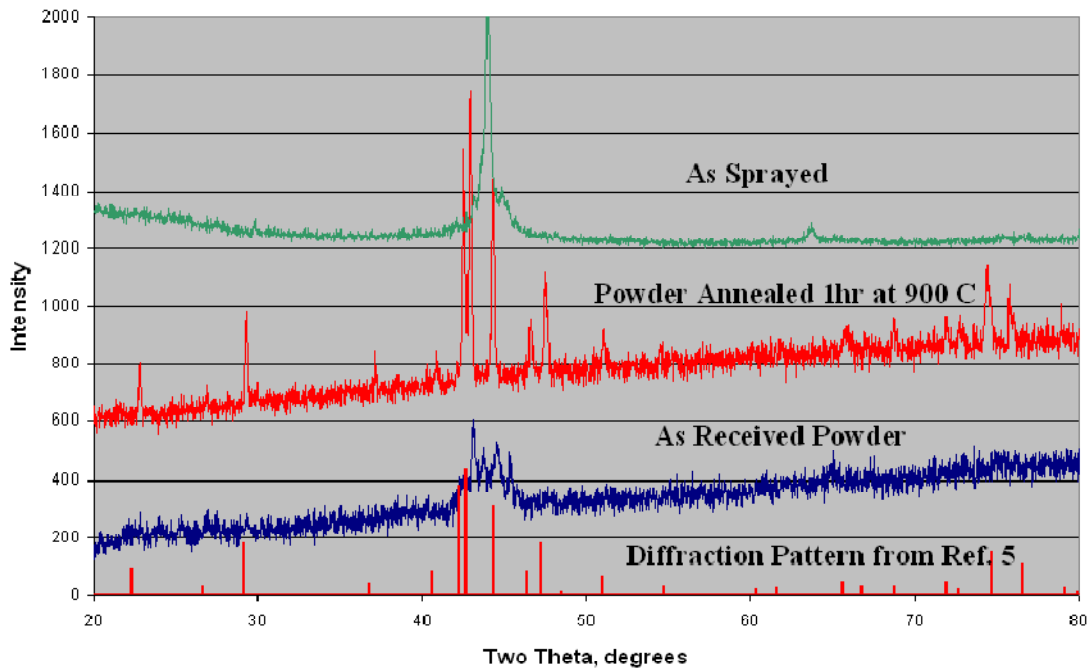


Figura 3.10 Padrões de DRX da liga BT1 obtidos no trabalho de Beardsley [6].

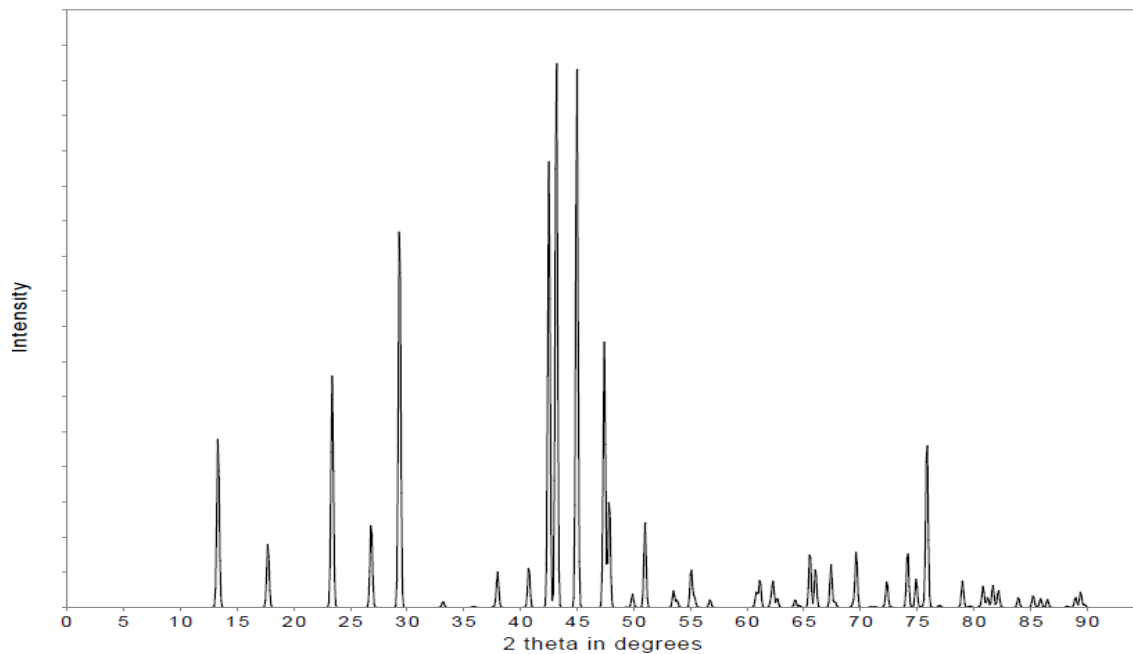


Figura 3.11 Padrão de difração de raios-X da fase Al_5Co_2 [43].

Apesar da grande confusão apresentada na literatura existente a respeito dessa liga, uma análise mais cuidadosa de sua estrutura e do sistema

Al-Co-Fe-Cr deixa muito mais claro do que se trata tal material. A fase Al_5Co_2 possui a composição nominal (%at) de $Al_{71,4}Co_{28,6}$. A liga BT1 possui composição $Al_{71}Co_{13}Fe_8Cr_8$ e se escrevermos a fórmula química agrupando Co, Fe e Cr, teremos, $Al_{71}(Co,Fe,Cr)_{29}$, que é muito próxima da fórmula da fase Al_5Co_2 . Agora, analisando-se o DRX da liga recozida a 900 °C da Figura 3.10, podemos ver que existe claramente uma relação entre a fase Al_5Co_2 e a liga BT1, ou $Al_{71}Co_{13}Fe_8Cr_8$. Dessa forma, buscou-se na literatura, estudos relacionados a fase Al_5Co_2 em ligas bifásicas do sistema Al-Co. Vários artigos com respeito a esse sistema foram encontrados, inclusive com informações sobre o sistema ternário Al-Co-Fe [27,28,44–49].

No sistema binário Al-Co, na região rica em alumínio, as fases intermetálicas que se formam foram estudadas por Grushko et al. [49]. Nas proximidades da formação da fase Al_5Co_2 também se observa a formação da fase $Al_{13}Co_4$ a qual foi observada formando-se com diferentes estruturas cristalinas, entre elas, uma monoclinica (M- $Al_{13}Co_4$) e outra ortorrômbica (O- $Al_{13}Co_4$). A fase monoclinica possui o grupo espacial C1m1, com os eixos $a=1,518$ nm, $b=0,812$ nm e $c=1,234$ nm e $\beta=108^\circ$. Já a fase ortorrômbica pertence ao grupo espacial Pmn21, com $a=0,8158$ nm, $b=1,2342$ nm, $c=1,4452$ nm. Além disso, outra fase chamada de “Z” possui composição muito parecida com $Al_{13}Co_4$, mas com uma célula unitária maior, com um dos eixos cristalinos da célula unitária com 3,984 nm. Uma fase de alta temperatura com composição próxima de $Al_{13}Co_4$, chamada de fase “Y” também foi reportada. As fases M- $Al_{13}Co_4$, O- $Al_{13}Co_4$, Y e Z possuem padrões de DRX muito similares, podendo ser confundidas nas análises, como será visto nos resultados do presente trabalho. Dessa forma, MET é importante para caracterizar adequadamente as fases presentes nas ligas estudadas.

Essas fases são consideradas aproximantes de uma fase quasicristalina decagonal. Além dessas fases previstas no diagrama Al-Co, foi reportada a formação de fase quasicristalina decagonal em ligas com composição entre Al_5Co_2 e $Al_{13}Co_4$ fabricadas por solidificação rápida [28,45]. Dessa forma, o sistema Al-Co é um sistema formador de fases quasicristalinas metaestáveis,

pois estas só foram observadas após resfriamento rápido a partir do líquido na região composicional referida acima.

Além de estudos a respeito do sistema binário Al-Co, um estudo relativo ao ternário Al-Co-Fe foi realizado por Grushko et al. [48] no qual a parte rica do sistema Al-Co-Fe foi caracterizada. A Figura 3.12 mostra o corte o diagrama de equilíbrio desse sistema a 1070 °C. Tal estudo revelou que as fases Al_5Co_2 e $\text{M-Al}_{13}\text{Co}_4$ (nesse caso essas fases possuem também o Fe substituindo o Co) também estão presentes quando se adiciona Fe ao sistema Al-Co. No trabalho o autor não citou se o ternário é formador de fase quasicristalina mas é formador das fases aproximantes da fase decagonal. A Tabela 3.1 traz informações estruturais das fases caracterizadas nesse estudo, na região mais rica em alumínio.

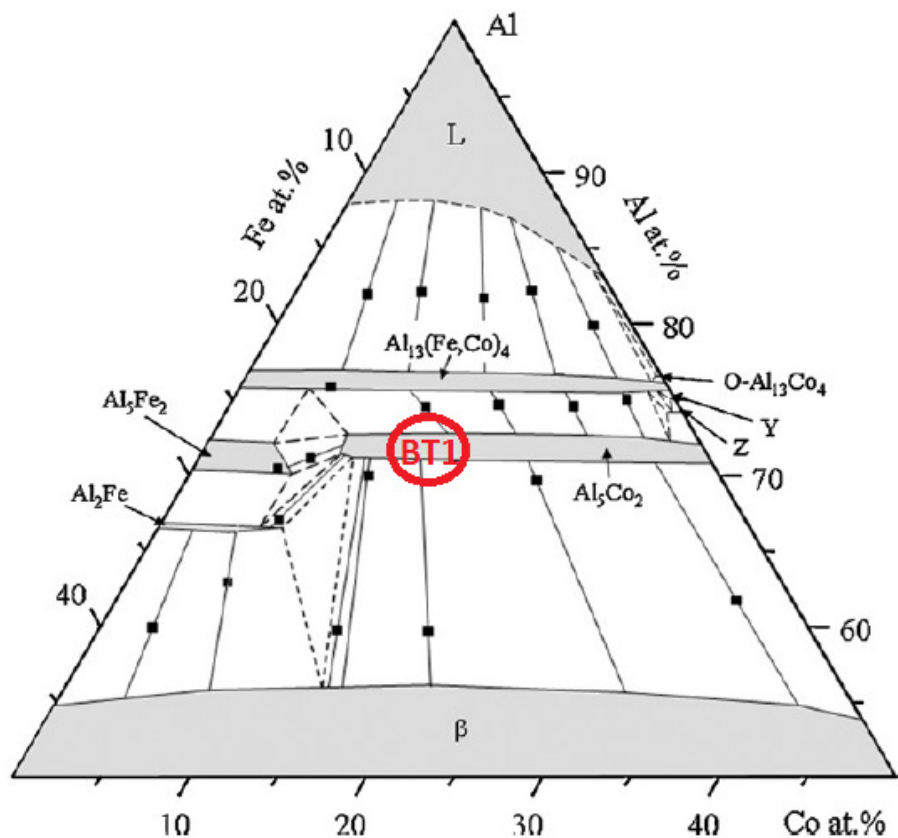


Figura 3.12 Diagrama Al-Co-Fe a 1070 °C [48].

Tabela 3.1 Informações cristalográficas de fases Al-Co na região rica em Al e Co do sistema Al-Co-Fe [48].

Fase	Grupo Espacial	Célula Unitária	Parâmetros de Célula Unitária			
			a (nm)	b (nm)	c (nm)	α, β, γ (°)
Al₉Co₂	P2 ₁ /c	Monoclínica	0,62163	0,62883	0,85587	$\beta=94,772$
O-Al₁₃Co₄	Pmn2 ₁	Ortorrômbica	0,81593	1,23586	1,44547	-
M-Al₁₃Co₄	C2/m	Monoclínica	1,5172 a 1,5495	0,8069 a 0,8125	1,2293 a 1,2483	$\beta=107,4$ a 108,03
Y-Al₁₃Co₄	C2/m	Monoclínica	1,6989	0,4098	0,7478	$\beta=115,812$
Z(ζ^2-Al₁₃Co₄)	Cm	Monoclínica	3,984	0,8148	3,223	$\beta=107,97$
Al₅Co₂	P6 ₃ /mmc	Hexagonal	0,7635 a 0,76581	-	0,76044 a 0,77377	-

Voltando para a liga Al₇₁Co₁₃Fe₈Cr₈ ou, BT1, se for suposto que o Cr e o Fe fazem solução sólida completa podemos reescrever a liga como Al₇₁Co₁₃(Fe,Cr)₁₆ e no diagrama da Figura 3.12 tal liga se encontra na região monofásica da fase hexagonal Al₅Co₂ (indicado na Figura 3.12 por BT1). Se agora, juntarmos o padrão de DRX da liga BT1 recozida a 900 °C (Figura 3.10), com o padrão de DRX da fase Al₅Co₂ (Figura 3.11) com o digrama de equilíbrio Al-Co-Fe da Figura 3.12 fica claro que a liga chamada de CRISTOME BT1 é, na realidade, uma liga cuja fase de equilíbrio é a fase cristalina hexagonal Al₅Co₂, que apesar de não possuir estrutura quasicristalina, é um aproximante quasicristalino com relações estruturais e propriedades similares ao do quasicristal. As caracterizações realizadas no presente trabalho confirmam essa linha de raciocínio, sendo que na liga Al₇₁Co₁₃Fe₈Cr₈, além da fase Al₅Co₂, também há a presença da fase monoclínica Al₁₃Co₄, embora essa última, se realizado um tratamento térmico de recozimento em elevadas temperaturas, desapareça, restando apenas a fase hexagonal Al₅Co₂.

No presente projeto, a liga comercialmente chamada de CRISTOME BT1, que foi fabricada no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos será referida como QC1.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 4.1 traz um fluxograma dos processos de fabricação e métodos de caracterização utilizados no trabalho. Os detalhes de cada um deles estão apresentados na sequência.

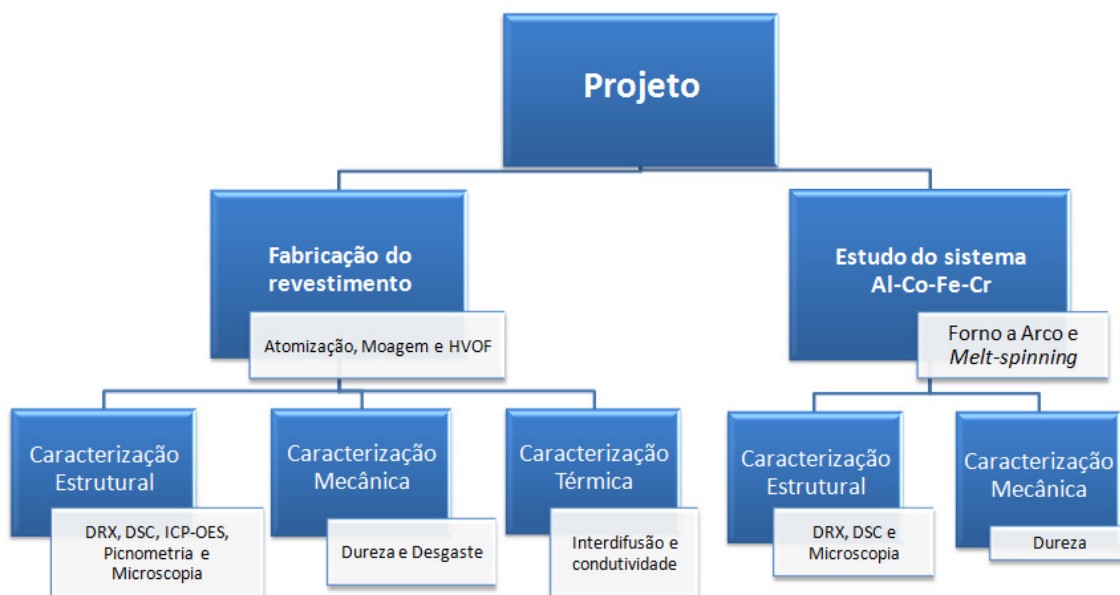


Figura 4.1 Fluxograma dos processos de fabricação e métodos de caracterização realizados.

4.1 Fabricação do material em pó e dos revestimentos

4.1.1 Fabricação do material em pó

A liga de composição $Al_{71}Co_{13}Fe_8Cr_8$, aqui chamada de QC1, foi fabricada por atomização utilizando-se os elementos comercialmente puros. O processo de atomização foi realizado no equipamento de conformação por spray localizado no Laboratório de Fundição do DEMa. O material foi atomizado com um superaquecimento de 120 °C. O bocal de atomização foi posicionado no centro do equipamento e a pressão de máxima de 10 bar (nitrogênio foi o gás aplicado) foi usada para maximizar a razão gás/metal e

fabricar partículas com tamanho reduzido. Dois bocais de atomização de diâmetros diferentes, um com 6 mm e outro com 4 mm foram utilizados para estudar a influência desse parâmetro na distribuição de tamanho das partículas obtidas.

Parte dos pós fabricados com tamanho de partícula superior a 53 μm foram submetidos a moagem de alta energia em um moinho ZOZ (Simoloyer CM08). Esse processo busca reduzir o tamanho de partícula para adequá-las ao processo de HVOF que necessita de partículas entre 20 e 53 μm . A moagem foi realizada sob atmosfera de argônio com uma razão bolas/material de 10/1 por 15 horas. Uma rotação de 650 rpm do eixo do equipamento foi utilizada no processo.

As amostras fabricadas por atomização serão denominadas de QC1_ATM e as amostras atomizadas e moídas serão denominadas QC1_ZOZ.

4.1.2 Fabricação dos revestimentos

Os revestimentos foram fabricados com a colaboração do Professor Dr. Robert Schulz, pela Hydro-Québec, em Québec, Canadá. O material em pó que foi submetido ao processo de aspersão térmica possuía tamanho médio de partícula entre 20 e 53 μm e o material foi depositado em chapas de aço 1020 com dimensões de 120x30x4 mm. Parte dessas chapas foram nitretadas para o estudo da influência de uma superfície nitretada nas reações de interdifusão entre substrato e revestimento quando o sistema é sujeito a elevadas temperaturas por tempos prolongados. Dessa forma, três tipos de sistema substrato/revestimento foram fabricados conforme mostra a Tabela 4.1. Grande dificuldade de processamento foi observada nessa etapa do trabalho de forma que a fabricação de material em pó com o tamanho médio de partícula necessária para o processo de HVOF em grandes quantidades não é simples. Além disso, o processo de aspersão envolve, também, uma grande complexidade para a obtenção de um revestimento com baixa porosidade e espessura controlada. Por esse motivo, como será mostrado nos resultados, os revestimentos fabricados apresentaram porosidade relativamente elevada e

baixa espessura, visto que o foco principal do trabalho não foi com relação ao processamento dos revestimentos mas sim nas caracterizações estruturais, mecânicas e térmicas.

O processo de nitretação foi realizado em colaboração com o Professor Dr. Clodomiro Alves Jr. da UFERSA/Natal-RN. O processo foi realizado com um gás de composição 90N₂-7H₂-3CH₃ (valores em porcentagem dos gases), com uma pressão de 0,25 mbar a 450 °C por 3 horas. As chapas que não foram nitretadas passaram por um processo de jateamento com areia para aumento de rugosidade e permitir melhor aderência ao revestimento. A Figura 4.2 mostra um dos revestimentos, produzido por HVOF.

As amostras do revestimento fabricado com material atomizado serão denominadas de QC1_HVOF_ATM e as amostras fabricadas com material submetido a moagem serão denominadas de QC1_HVOF_ZOZ.



Figura 4.2 Revestimento fabricado com a liga QC1 por HVOF.

Tabela 4.1 Características dos sistemas Substrato/Revestimento utilizados.

Sistema Substrato/Revestimento	Material de Revestimento	Material de Substrato	Nitretação	Jateamento do Substrato
I	Al ₇₁ Co ₁₃ Fe ₈ Cr ₈ Atomizado	Aço 1020	Não	Sim
II	Al ₇₁ Co ₁₃ Fe ₈ Cr ₈ Atomizado	Aço 1020	Sim	Não
III	Al ₇₁ Co ₁₃ Fe ₈ Cr ₈ Atomizado e moído	Aço 1020	Não	Sim

4.2 Métodos de caracterização das amostras em pó e do revestimento

4.2.1 Caracterização do material em pó

4.2.1.1 Caracterização estrutural

As amostras em pó foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) para identificação das fases presentes em um equipamento Siemens D5005 com radiação Cu-K α . A indexação dos difratogramas de raios X foram realizados com o auxílio do software X'Pert High Score Plus e com o auxílio dos dados disponíveis na literatura. As amostras em pó também foram caracterizadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) em um equipamento da marca NETZSCH modelo 404 para analisar o comportamento térmico da liga. Para caracterizar da morfologia dos pós bem como sua microestrutura, as amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um MEV modelo Philips XL-30 FEG com acessório de microanálise por dispersão de raios-X (EDS). A preparação das amostras de MEV se deu de duas formas. Para a análise de morfologia dos pós, estes foram espalhados em uma fita carbono e analisadas dessa forma. Para a análise da microestrutura do pó, este foi embutido em resina e então lixado em lixas de grana: 400, 600, 1000 e 1500 e na sequência foram polidas com alumina. As amostras embutidas foram recobertas com ouro para evitar carregamento eletrônico durante as análises de MEV.

Para um estudo mais avançado e conclusivo sobre as fases presentes nas amostras atomizadas, microscopia eletrônica de transmissão foi realizada utilizando um microscópio MET Philips CM 120 e também em um MET FEI TECNAI G2 F20 200kV. Além das imagens por transmissão, muitas informações estruturais podem ser obtidas pela análise de difração de elétrons e por microanálise por EDS. As amostras foram preparadas através da dissolução do pó em álcool metílico e na sequência gotas dessa solução foram depositadas em grades de cobre com filme de carbono. As difrações de elétrons foram indexadas com o auxílio do software JEMS. Para se obter a

composição química do pó atomizado com precisão, análise por ICP-IO (espectroscopia de absorção atômica) foi realizada pelo CCDM (Centro de Caracterização de Materiais) na UFSCar.

Para se obter com precisão a densidade do material em pó fabricado por atomização, a técnica de picnometria foi realizada em um equipamento do fabricante Micromeritics, modelo AccuPyc 1330.

4.2.2 Caracterização dos revestimentos

4.2.2.1 Caracterização estrutural

A caracterização estrutural dos revestimentos foi realizada por DRX para identificação das fases, MEV para caracterização microestrutural e morfológica dos revestimentos e MET para caracterização estrutural do revestimento fabricado com material em pó atomizado. Os equipamentos de DRX, MEV e MET utilizados foram os mesmos mencionados na caracterização do material em pó. A preparação das amostras de MEV se deu com o embutimento seguido de lixamento, polimento e recobrimento com ouro (esta última etapa apenas para as amostras de MEV) das amostras assim como descrito na caracterização das amostras em pó. As amostras de MET foram preparadas através da dissolução do pó em álcool metílico e na sequência gotas dessa solução foram depositadas em grades de cobre com filme de carbono.

O substrato nitretado foi caracterizado por microscopia óptica (MO) para identificar a espessura da camada nitretada, com um microscópio Olympus BX41M -LED. Microscopia confocal foi utilizada para a avaliação da rugosidade dos substratos (nitretado polido e não nitretado jateado com areia) em um microscópio Olympus LEXT OLS41000. A preparação das amostras se deu com o embutimento seguido de lixamento e polimento das amostras. Para a identificação da camada nitretada por MO, ataque químico com Nital 2% foi realizado.

4.2.2.2 Ensaios térmicos com os revestimentos

Para a análise de interdifusão entre substrato e revestimento em elevadas temperaturas, amostras do sistema substrato/revestimento I e II da Tabela 4.1 foram cortadas em dimensões de 1x1x4 mm e foram expostas a 700 e 900 °C por 1, 5, 10 e 25 horas. Esse experimento foi realizado em um forno de resistência, sendo realizado ao ar. Essas amostras foram caracterizadas por MEV e por EDS. As medidas de EDS foram realizadas nas regiões da interface entre os substratos e os revestimentos e medidas a uma distância 5 µm da interface para o lado do substrato e para o lado do revestimento foram realizadas de modo a avaliar a influência da camada nitretada no processo de interdifusão.

Para avaliação do desempenho de isolamento térmico do revestimento, um ensaio utilizando-se uma câmera térmica foi realizada com um equipamento do fabricante SYSTEMS thermoCAM, modelo FLIR T360. O ensaio foi realizado com amostras dos sistemas substrato/revestimento I e III da Tabela 4.1 e uma amostra do substrato não revestido para comparação. Os revestimentos foram posicionados em contato com uma chapa plana aquecida a 340 °C por 1 minuto e imagens da superfície oposta a da que esteve em contato com a chapa aquecida foram tiradas com o equipamento após esse tempo de exposição. O mesmo procedimento foi realizado com o substrato de aço. Dessa forma foi possível avaliar o desempenho do revestimento para a aplicação de isolamento térmico. O equipamento utilizado foi emprestado pelo professor Dr. Reginaldo Teixeira Coelho, da USP, campus de São Carlos, do departamento de Engenharia de Produção, com o auxílio de seu aluno Pedro Wolf.

4.2.2.3 Caracterização mecânica dos revestimentos

Medidas de microdureza Vickers foram realizadas nos substratos (nitretados e não nitretados) e nos revestimentos dos sistemas substrato/revestimento I e III da Tabela 4.1. As medidas foram realizadas em

um microdurômetro Stiefelmayer KL2, com uma carga de 50 gramas aplicada por 15 segundos. As amostras utilizadas para tal medida foram lixadas até grana 1500 e polidas com alumina.

O substrato de aço 1020 e os revestimentos dos sistemas substrato/revestimento I e III da Tabela 4.1 foram submetidos a um ensaio de desgaste do tipo pino sobre placa, em um equipamento do fabricante Plint and Partners LTDA, modelo TE 67 COMPENDX. O ensaio é realizado através da aplicação de uma carga defina sobre um pino que aplica a força sobre o corpo de prova que se move perpendicularmente a carga aplicada. A Figura 4.3 esquematiza o corpo de prova utilizado.

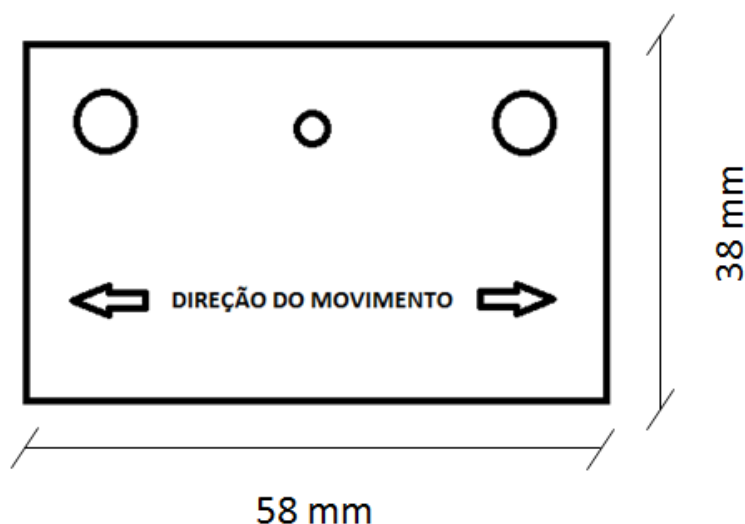


Figura 4.3 Ilustração do corpo de prova utilizado no ensaio de desgaste.

As amostras foram submetidas com duas configurações diferentes do ensaio, uma com uma carga de 32 N e frequência de 2 Hz (que conferiu uma velocidade de ensaio de 20 cm/s) e outra com carga de 12 N e frequência de 1 Hz (que conferiu uma velocidade de ensaio de 10 cm/s). O ensaio foi realizado em temperatura ambiente. O pino utilizado possui um diâmetro de 8 mm e foi escolhido um material com dureza próxima da do material de revestimento. O material utilizado no pino foi um aço 4140 temperado e revenido para a dureza de 55 HRC (595 HV). Os testes foram realizados até os revestimentos serem totalmente consumidos ou até 1000 metros de deslocamento do pino contra as amostras. Para avaliação de perda de volume por desgaste, as amostras foram

pesadas anteriormente ao ensaio e após o término do mesmo. Uma balança de precisão de 0,0001 g foi utilizada nas medições

Esse ensaio foi escolhido por permitir avaliar o coeficiente de fricção das amostras e por conferir uma solicitação de desgaste com movimento entre os corpos (pino e amostra) que se aproxima do movimento que ocorre entre os pistões e a parede dos motores de combustão, visando estudar o desempenho mecânico do revestimento nessa aplicação.

4.3 Fabricação de ligas do sistema Al-Co-Fe-Cr

Com o intuito de contribuir com informações relativos à formação de fases intermetálicas e quasicristalinas a respeito do sistema Al-Co-Fe-Cr, outras duas composições foram produzidas com teor de alumínio crescente para estudar a região entre Al_5Co_2 e $Al_{13}Co_4$ do diagrama de fases da Figura 3.12. Os processos de fabricação utilizados em tal estudo bem como dos métodos de caracterização realizados até o momento estão descritos na sequência.

4.3.1 Fabricação de ligas por fusão em forno a arco elétrico

Pré-ligas foram fabricadas em um forno a arco da marca Edmund Bühler em um cadinho de cobre refrigerado sob atmosfera de argônio e com a presença de *getters* de titânio que são usados com intuito de absorver oxigênio remanescente na atmosfera do forno. As amostras foram fabricadas através da fusão dos elementos da liga, com elevada pureza. Durante a fusão das ligas, foi observada perda de peso inferior a 1% da carga inicial. As três ligas fabricadas nesse estudo tem as composições descritas na Tabela 4.2 e serão referidas como QC1.2, QC3 e QC5. Além disso, foi também fabricada uma amostra com uma parcela dos “splats”, que são parte do material que solidificou em pedaços de maiores dimensões obtidos no processo de atomização da liga QC1 ($Al_{71}Co_{13}Fe_8Cr_8$). A liga QC1.2 foi utilizada para

controle (visto que foi fabricada com elementos com maior pureza do que a liga QC1 que foi fabricada com elementos de pureza comercial), de modo que a liga QC1 foi estudada em maior detalhe. A Figura 4.4 mostra uma das ligas dentro do forno a arco enquanto se solidificava.

As pré-ligas serão denominadas de QC1_FA, QC1.2_FA, QC3_FA e QC5_FA.

Tabela 4.2 Composição química das ligas fabricadas.

Liga	Al (%at.)	Co (%at.)	Fe (%at.)	Cr (%at.)
QC1	71	13	8	8
QC1.2	71	13	8	8
QC3	74	12	7	7
QC5	76	19	4	1



Figura 4.4 Amostra durante a solidificação em sua fabricação em forno a arco.

4.3.2 Fabricação de amostras fundidas em coquilha de cobre

As pré-ligas foram utilizadas para a fabricação de chapas de 1 mm de espessura. A fusão se deu em molde de cobre, em um forno Discovey Plasma do fabricante EDG, sob atmosfera de argônio. Devido à elevada fragilidade apresentada por essas ligas, as amostras se fraturaram durante a solidificação, como a Figura 4.5 indica. Aqui, é importante dizer que essas amostras foram fabricadas apenas para o estudo da formação de fases desse sistema e para medidas dureza e que essas ligas tem potencial aplicação em forma de revestimentos, mas não em forma de “bulk”, dado sua fragilidade.

As amostras fundidas em coquilha de cobre das ligas estudadas serão denominadas de QC1_DS, QC1.2_DS, QC3_DS e QC5_DS.



Figura 4.5 Amostra fundida em coquilha de cobre.

4.3.3 Fabricação de amostras por *melt-spinning*

Para estudar a formação de fases das ligas da Tabela 4.2 com relação à taxa de resfriamento aplicada no processo de *melt-spinning* (próximo de 10^6 °C/s e que é próxima das taxas de resfriamento obtidas no processo de HVOF) foram fabricadas fitas metálicas utilizando-se um equipamento do fabricante Edmund Bühler, modelo HV. A velocidade da roda de cobre utilizada foi de 40 m/s e as ligas foram fabricadas utilizando-se um superaquecimento de cerca 120 °C. As fusões foram realizadas em atmosfera de argônio.

As amostras fabricadas por *melt-spinning* serão denominadas QC1_MS, QC1.2_MS, QC3_MS e QC5_MS.

4.4 Métodos de caracterização de ligas do sistema Al-Co-Fe-Cr

4.4.1 Caracterização das pré-ligas

As pré-ligas fabricadas em forno a arco foram caracterizadas por DSC em um equipamento da marca NETZSCH modelo 404, para obtenção das temperaturas de fusão das ligas bem como para o estudo do comportamento térmico dessas ligas.

4.4.2 Caracterização das amostras fundidas em coquilha de cobre

4.4.2.1 Caracterização estrutural

As amostras fabricadas por fundição em coquilha de cobre foram caracterizadas estruturalmente por DRX e MEV para a identificação das fases e da microestrutura obtida nesse método de fabricação. Os equipamentos utilizados para as análises foram os mesmos citados na caracterização do material em pó. As amostras de DRX foram preparadas pelo método do pó, sendo que o material foi cominuído em um almofariz. As análises de MEV foram realizadas na seção transversal das amostras, isto é, perpendicular à superfície das amostras em chapa fabricadas. As amostras de MEV foram preparadas através do embutimento em resina e então foram lixadas em lixas de grana: 400, 600, 1000 e 1500 e na sequência foram polidas com alumina. As amostras embutidas foram recobertas com ouro para evitar carregamento eletrônico durante as análises de MEV.

4.4.2.2 Caracterização mecânica

As amostras fabricadas por fundição em coquilha de cobre foram caracterizadas com um microdurômetro VickersStiefelmayer KL2, com uma

carga de 50 gramas aplicada por 15 segundos. A carga foi aplicada na superfície das amostras.

4.4.3 Caracterização das amostras fabricadas por *melt-spinning*

4.4.3.1 Caracterização estrutural

As amostras fabricadas por *melt-spinning* foram caracterizadas estruturalmente por DRX e MET. Os equipamentos utilizados para as análises foram os mesmos citados na caracterização do material em pó, citados anteriormente. As amostras de DRX foram preparadas pelo método do pó, sendo que o material foi cominuído em um almofariz. As amostras de MET foram preparadas por dois métodos: polimento iônico em um equipamento do fabricante GATAN, modelo 691 e polimento eletrolítico em uma solução de álcool metílico (80% em volume) e ácido nítrico (20% em volume) em um equipamento do fabricante Struers, modelo Tenupol-3. Esses dois métodos de preparação foram utilizados para analisar se houve alteração microestrutural das amostras devido à preparação. As amostras não mostraram diferenças estruturais decorrentes do processo de preparação.

A Tabela 4.3 resume os métodos de fabricação utilizados no presente trabalho, com os nomes dados as amostras. A Tabela 4.4 traz um resumo dos métodos de caracterização aplicados nas amostras fabricadas.

Tabela 4.3 Resumo dos processos de fabricação utilizados e com os nomes dados as amostras fabricadas

Nome das Amostras	Processos de fabricação					
	Atomização	Moagem de alta energia	HVOF	Forno a arco	Fundição em coquilha de cobre	<i>Melt-Spinning</i>
QC1_ATM	X					
QC1_ZOZ	X	X				
QC1_HVOF_ATM	X		X			
QC1_HVOF_ZOZ	X	X	X			
QC1_FA; QC1.2_FA; QC3_FA; QC5_FA				X		
QC1_DS; QC1.2_DS; QC3_DS; QC5_DS				X	X	
QC1_MS; QC1.2_MS; QC3_MS; QC5_MS				X		X

Tabela 4.4 Resumo dos métodos de caracterização utilizados.

Amostras	Métodos de caracterização									
	DRX	MEV	MET	DSC	Câmara Térmica	Interdifusão	Picnometria	ICP-IOS	Dureza	Desgaste
QC1_ATM	X	X	X	X			X	X		
QC1_ZOZ	X	X		X				X		
QC1_HVOF_ATM	X	X	X		X	X			X	X
QC1_HVOF_ZOZ	X	X			X				X	X
QC1_FA				X						
QC1.2_FA				X						
QC3_FA				X						
QC5_FA				X						
QC1_DS	X	X							X	
QC1.2_DS	X	X							X	
QC3_DS	X	X							X	
QC5_DS	X	X							X	
QC1_MS	X		X							
QC1.2_MS	X									
QC3_MS	X		X							
QC5_MS	X		X							

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização estrutural das amostras em pó

5.1.1 Distribuição de tamanho de partícula no processo de atomização

As Figura 5.1 e Figura 5.2 trazem as distribuições de tamanho de partícula obtidos em duas atomizações realizadas com diferentes tamanhos de bocais de atomização, 6 e 4 mm de diâmetro respectivamente. Como é possível observar, as amostras fabricadas com menor bocal de atomização apresentaram menor tamanho médio de partícula, o que é necessário para o uso dessas amostras no processo de HVOF.

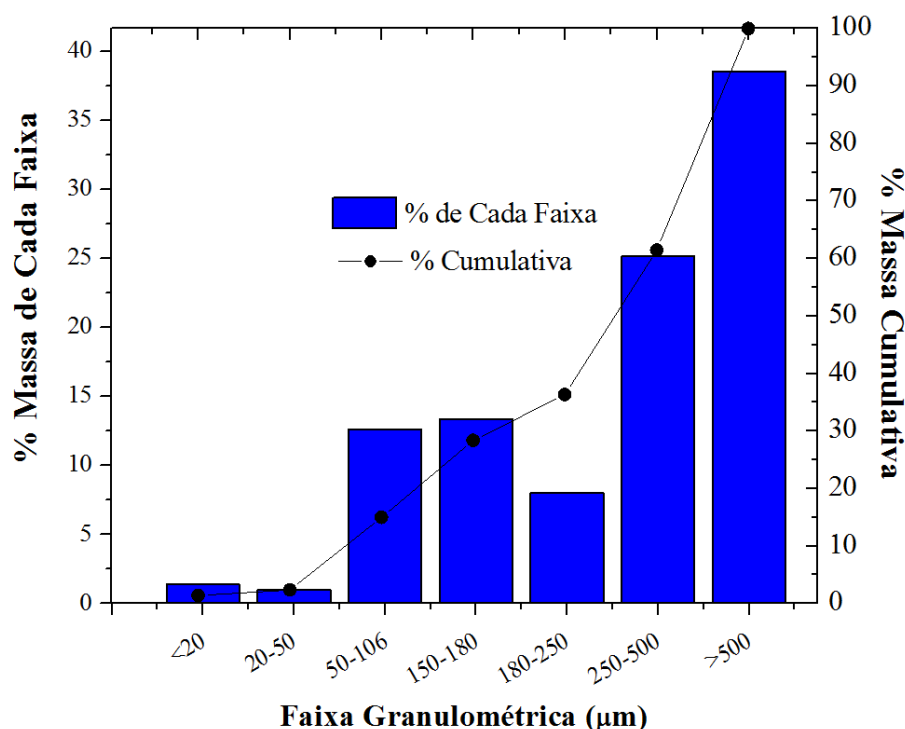


Figura 5.1 Distribuição de tamanho de partícula obtido com diâmetro de bocal de atomização de 6 mm.

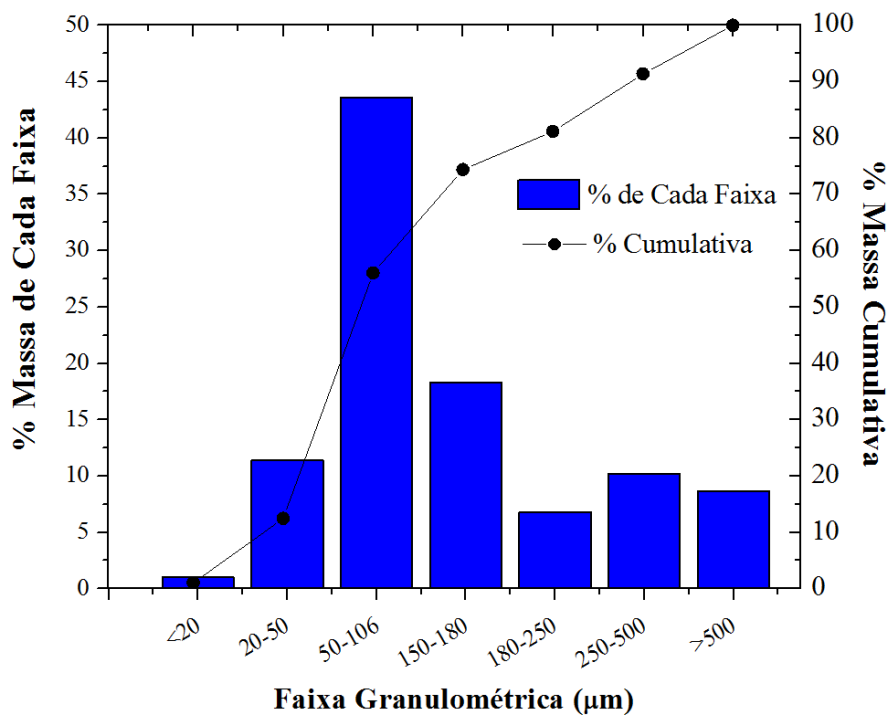


Figura 5.2 Distribuição de tamanho de partícula obtido com diâmetro de bocal de atomização de 4 mm.

A faixa granulométrica necessária para o processo de HVOF é de 20 a 53 µm, sendo que parte das partículas com dimensões superiores a essa foram usadas no processo de moagem de alta energia para redução do tamanho de partícula.

5.1.2 Análise química por ICP-IOS das amostras em pó

A Tabela 5.1 traz os resultados obtidos na análise química do pó atomizado e no pó que foi submetido a moagem, com granulometria entre 20 e 53 µm. Os valores correspondem à porcentagem atômica dos elementos. A composição nominal da liga QC1 é $Al_{71}Co_{13}Fe_8Cr_8$ (%at.). Os resultados mostram que a composição química obtida é muito próxima da nominal com certa perda de Fe no processo de atomização e com um teor ligeiramente superior de Fe na amostra submetida à moagem.

Tabela 5.1 Composição química das amostras fabricadas por atomização e moagem.

Amostra	Al (%at.)	Co (%at.)	Fe (%at.)	Cr (%at.)
Atomização 1	71,0	13,1	7,7	8,2
Atomização 2	71,2	13,1	7,7	8,0
Moagem	70,6	12,9	8,3	8,2
Nominal	71	13	8	8

5.1.3 Análises de DRX, DSC, MEV e MET das amostras em pó

Os resultados relacionados à estrutura e microestrutura das amostras QC1_ATM e QC1_ZOZ fabricadas por atomização e por moagem de alta energia serão apresentadas nessa seção. Essa caracterização envolve DRX, DSC, MEV e MET.

A Figura 5.3 mostra resultados de DRX obtidos para uma amostra de pó atomizado, QC1_ATM, com tamanho médio de partícula inferior a 20 μm e da mesma amostra após passar por um tratamento térmico a 1000 $^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos. O tamanho de partícula mais fino foi escolhido para aumentar a qualidade das análises e pelo fato de que para MET, é necessário o uso do pó mais fino. Além disso, o padrão de DRX do material com tamanho médio de partícula entre 20 e 53 μm (usado na fabricação do revestimento) apresentou DRX idêntico ao da Figura 5.3.

Como se pode observar, o padrão da amostra atomizada é muito similar ao apresentado na Figura 3.10, correspondente a liga caracteriza em [6]. A liga é formada majoritariamente pela fase Al_5Co_2 além de apresentar outros picos bem definidos que não pertencem a essa fase. Esses picos são pertencentes à fase $\text{M-Al}_{13}\text{Co}_4$, sendo que o padrão de DRX dessa fase é disponível em [49] e os picos observados nessa amostra tem uma correspondência excelente com essa referência. A mesma amostra quando tratada termicamente a 1000 $^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos apresenta apenas os picos relativos à fase Al_5Co_2 . Esses resultados já permitem uma importante conclusão, a liga QC1, citada na literatura como formadora de uma única fase quasicristalina dodecaedra [7], no equilíbrio termodinâmico é constituída por uma única fase, hexagonal Al_5Co_2 ,

que é uma fase cristalina, mas que também é aproximante quasicristalina [2]. As análises de MET mostradas mais a frente confirmam a análise de DRX.

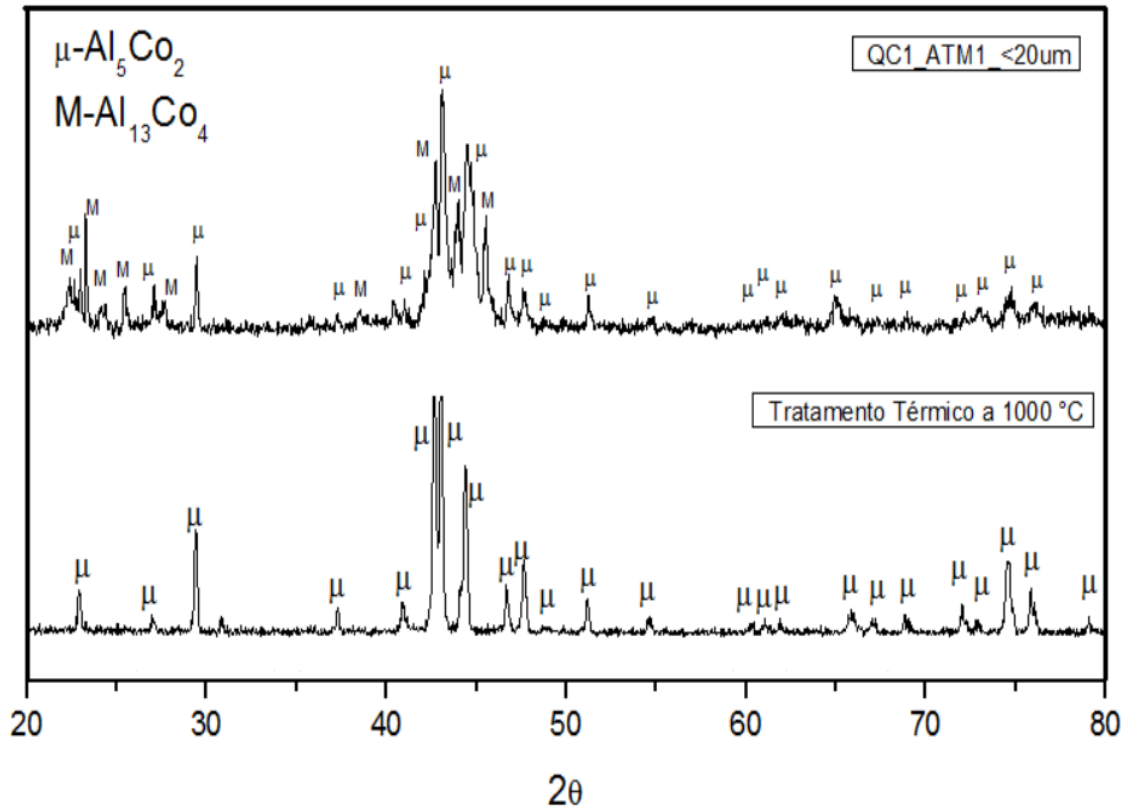


Figura 5.3 Resultados de DRX da amostra QC1_ATM após a fabricação e após tratamento térmico por 30 minutos a 1000 °C.

A Figura 5.4 traz o resultado de DRX da amostra submetida por moagem de alta energia, amostra QC1_ZOZ. O resultado mostra a presença das mesmas fases do material atomizado, mas o alargamento apresentado nos picos indica refinamento de microestrutura.

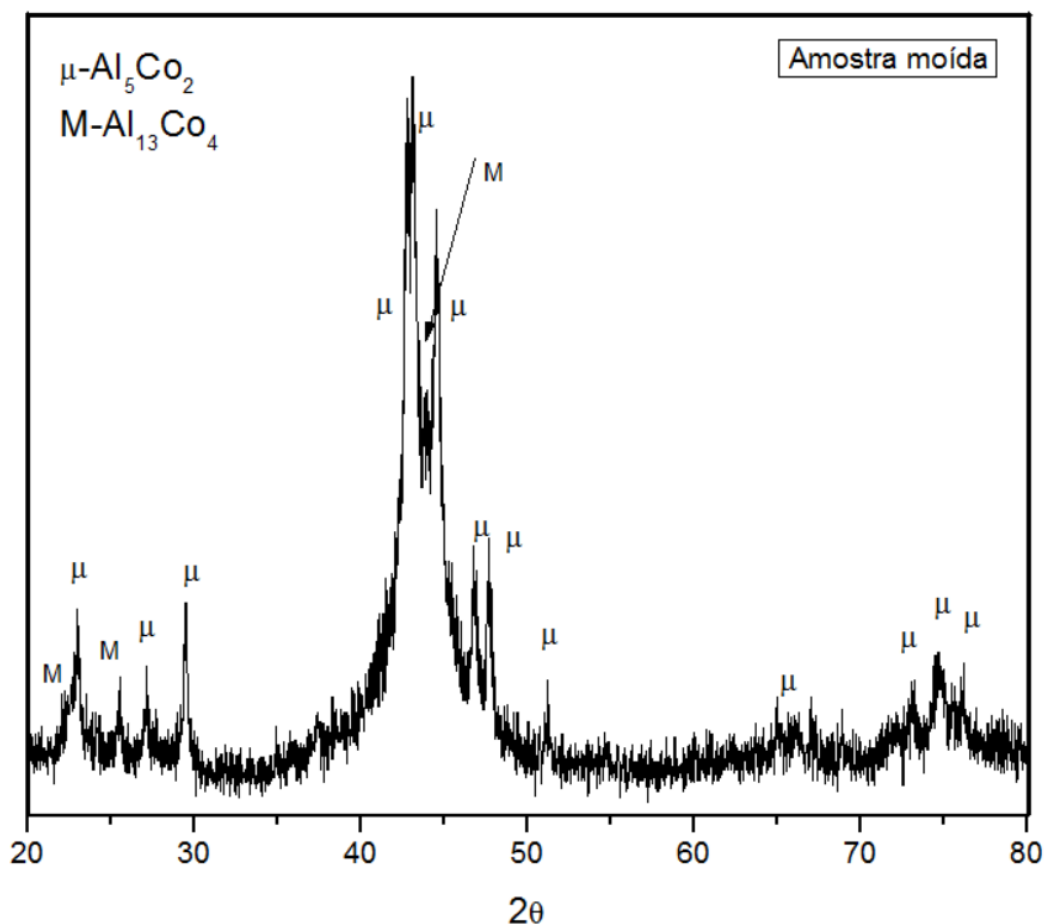


Figura 5.4 Resultados de DRX da amostra QC1_ZOZ.

As análises de MET estão apresentadas na sequência. A Figura 5.5 mostra a microestrutura em campo claro (duas primeiras imagens) do material fabricado por atomização. Difração de elétrons da matriz (padrão da fase Al_5Co_2) e da partícula de segunda fase (padrão da fase $\text{M-Al}_{13}\text{Co}_4$) confirmam os resultados interpretados nos DRX's. A Figura 5.6 mostra a correspondência desses padrões de difração com as fases através do uso do software Jems, utilizando-se a base de dados disponíveis na ICSD Fiz Karlsruhe.

As imagens deixam claro que a microestrutura da liga QC1 atomizada consiste em pelo menos duas fases sendo uma delas uma matriz com outra fase dispersa. Dessa forma, pode-se dizer, com bastante segurança, que a matriz da liga QC1 e também da liga CRISTOME BT1, fabricada pela Saint-Gobain, possui a fase Al_5Co_2 como matriz e não uma fase quasicristalina como

apontado em [7]. Além da matriz, foi possível obter um padrão de difração da fase presente embebida na matriz. O padrão de difração foi indexado como pertencente à fase $M\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$. A difração dessa fase possui o vetor g_1 da rede recíproca referente à direção $[001]$ com a dimensão de $0,9 \text{ nm}^{-1}$ que é referente a um espaçamento interplanar de $1,1 \text{ nm}$, e dessa forma além de não poder pertencer a fase de equilíbrio Al_5Co_2 (que possui o maior eixo da célula unitária bem menor que essa medida), é um valor muito próximo do eixo “c” da célula monoclinica da fase $M\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ ($c = 1,234 \text{ nm}$) [49], que é exatamente a direção $[001]$ dessa fase. Não foram encontrados padrões de difração referentes a outras fases além das duas indexadas anteriormente.

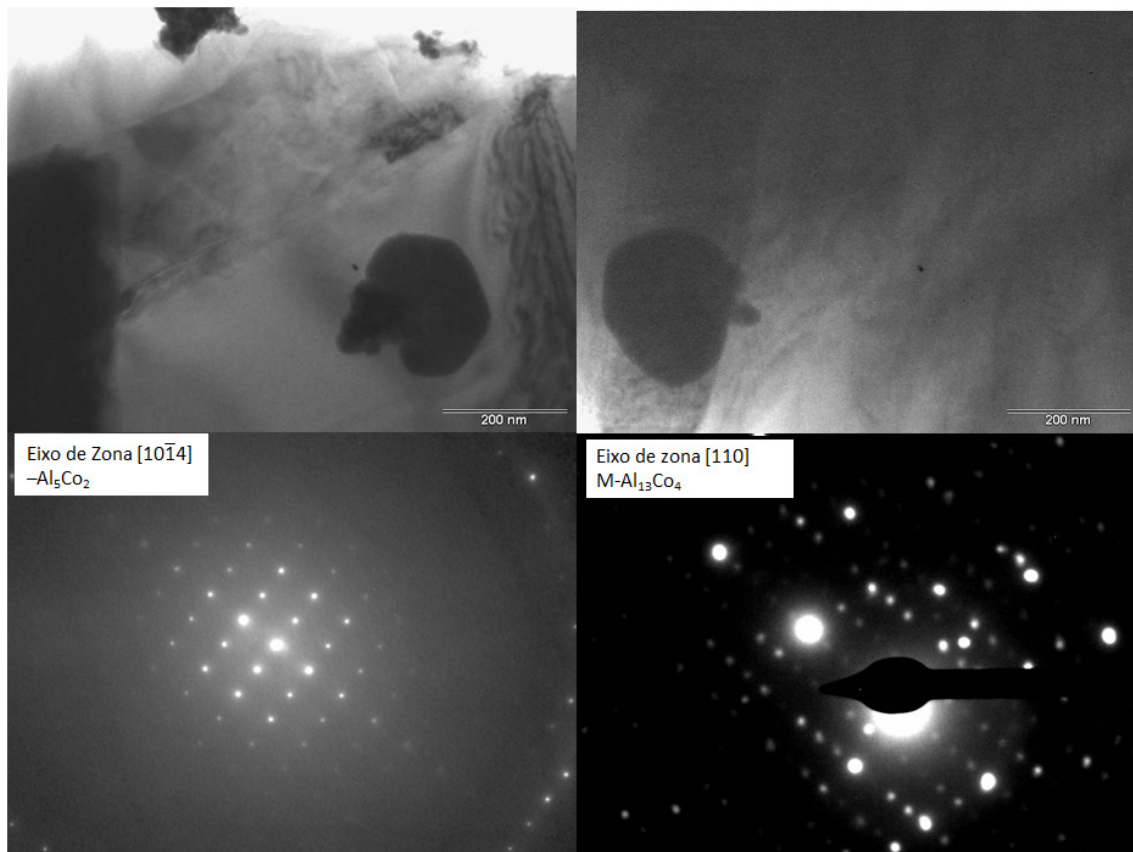


Figura 5.5 Imagens de MET em campo claro e difração de elétrons da amostra QC1_ATM.

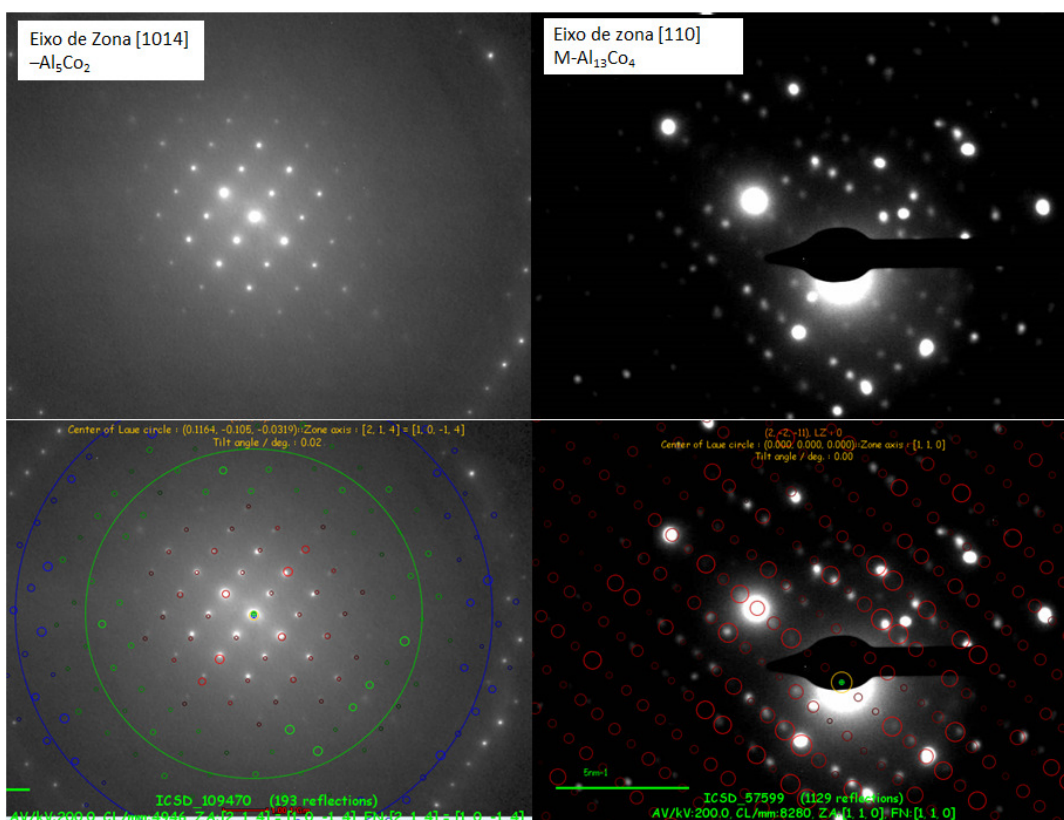


Figura 5.6 Indexação dos padrões de difração de elétrons.

Além da análise por difração de elétrons, a amostra QC1_ATM foi caracterizada utilizando-se o modo STEM com o uso de EDS para microanálise das fases presentes no material. A Figura 5.7 traz três regiões da liga que foram analisadas.

As duas imagens superiores mostram uma microestrutura muito semelhante a indicada pela Figura 5.5, na qual existe uma matriz (fase Al_5Co_2) com pelo menos uma outra fase embebida na mesma. Já a imagem inferior na esquerda, mostra uma microestrutura diferente. Nessa região, encontra-se um maior número de partículas da segunda fase que estão também bem refinadas. A análise de EDS das áreas indicadas por “A” e “C” mostram claramente uma diferença na concentração das demais áreas, principalmente na concentração de alumínio. As demais regiões foram analisadas com intuito de obter a composição química da segunda fase. Enquanto a matriz possui uma concentração de alumínio entre 70 e 71 % (%at.) as partículas da segunda fase possuem uma concentração maior de alumínio que varia entre 76 e 78 %

(%at.). As fases Al_5Co_2 e $\text{M-Al}_{13}\text{Co}_4$ possuem 71,4 e 76,5% (%at.) de alumínio respectivamente.

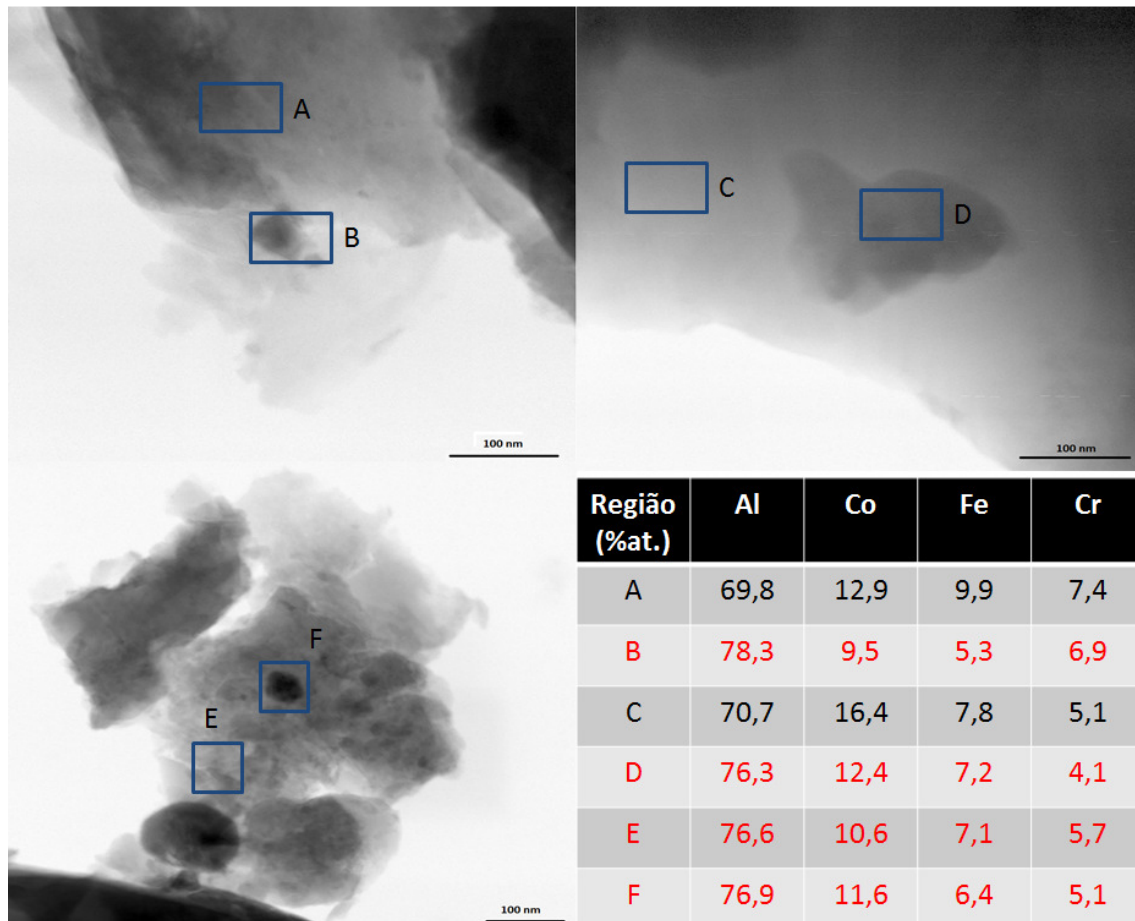


Figura 5.7 Análises de STEM da amostra QC1_ATM com microanálise das regiões indicadas.

A Figura 5.8 traz curvas de aquecimento da análise de DSC de uma amostra QC1_ATM e da mesma amostra após um tratamento térmico a 1000 °C por 30 minutos. Uma taxa de aquecimento de 10 K/min foi utilizada na análise para obtenção da faixa de temperaturas de fusão das amostras com maior precisão. A amostra atomizada apresenta dois picos de fusão e a amostra tratada termicamente apresenta um único ponto de fusão definido, que de acordo com o DRX da Figura 5.3 é referente à fase Al_5Co_2 (aqui é importante dizer que a amostra tratada termicamente do DSC abaixo não passou por fusão antes do tratamento térmico e as análises abaixo foram realizadas em duas amostras diferentes). O primeiro pico de fusão apresentado

no primeiro DSC para a liga atomizada é relacionado, possivelmente, com a fase $M\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$. Além disso, a primeira curva de DSC mostra uma transformação de fase entre 800 e 1000 °C, e de acordo com os resultados apresentados por DRX e MET indicam a transformação da fase $M\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ na fase de equilíbrio da composição da liga QC1, isto é, na fase Al_5Co_2 . Após o tratamento térmico a amostra não apresenta mais essa transformação de fase. A análise mostra também que a liga QC1 atomizada possui início de fusão em temperaturas próximas de 1090 °C e término em temperaturas próximas de 1150 °C, confirmando a informação em [2].

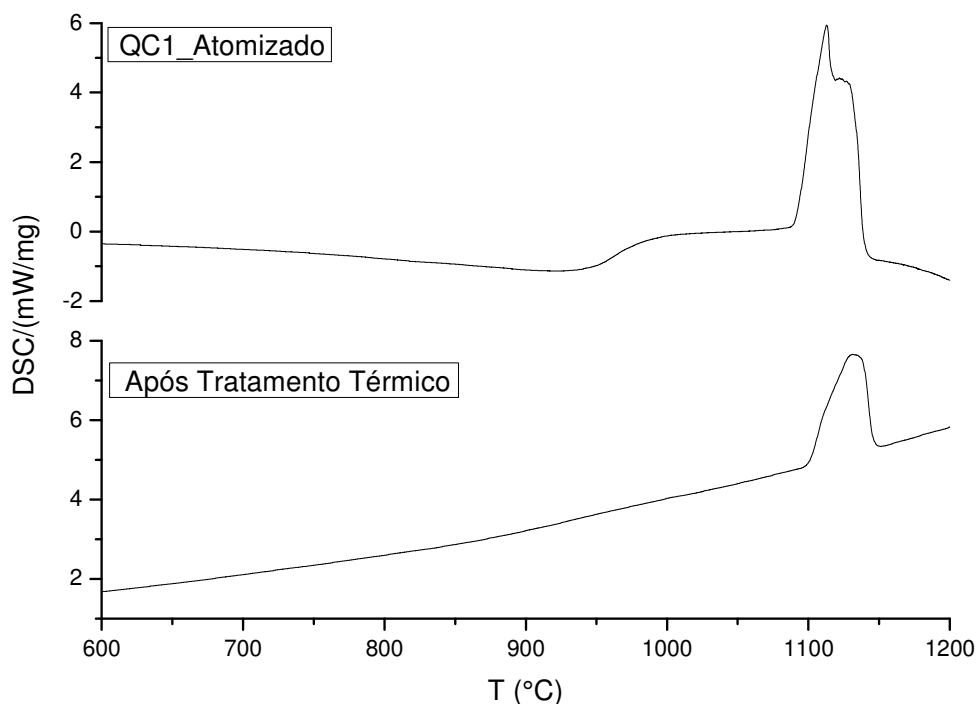


Figura 5.8 Resultados de DSC obtidos para a amostra QC1_ATM antes e depois de um tratamento térmico a 1000 °C por 30 minutos

A Figura 5.9 traz o DSC da amostra que foi submetida à moagem, QC1_ZOZ. Essa curva mostra um único pico que é formado pela superposição dos dois picos apresentados na primeira curva de DSC da Figura 5.8 ou devido ao fato de que o material em pó possui grãos mais refinados e a transformação

de $M\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ em Al_5Co_2 já se completa durante o aquecimento no ensaio de DSC.

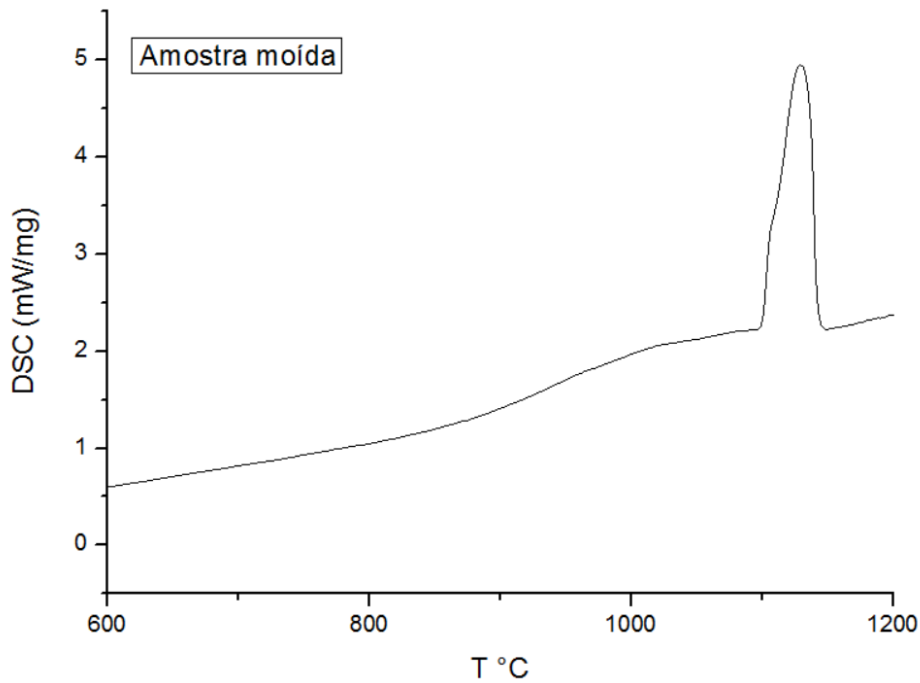


Figura 5.9 Resultado de DSC obtido para a amostra QC1_ZOZ.

Imagens de MEV mostrando a morfologia dos pós atomizados e moídos, amostras QC1_ATM e QC1_ZOZ, estão apresentados nas Figura 5.10 e Figura 5.11 respectivamente.

Como se pode observar, o material fabricado por atomização apresenta uma morfologia esférica e uniforme das partículas enquanto que o material submetido à moagem apresentou superfície irregular além de forte aglomeração de partículas muito finas nas partículas mais grossas. Isso tem uma importância muito grande para o processo de aspersão por HVOF na fabricação dos revestimentos. Partículas muito finas podem interromper o processo de aspersão, pois se fundem logo na saída do bocal do spray constringindo o mesmo e impossibilitando, em alguns casos, a saída de material. Isso já não ocorre com as amostras atomizadas, as quais são facilmente separadas de acordo com a granulometria desejada.

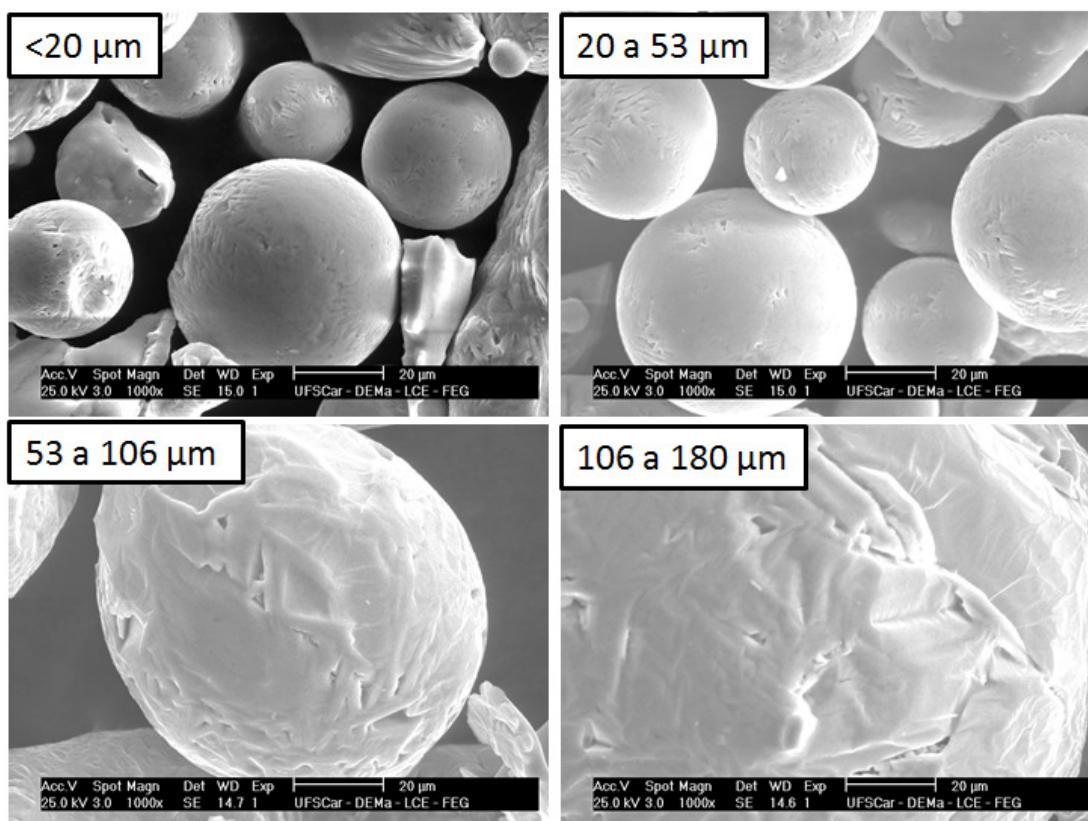


Figura 5.10 Imagens de MEV de amostras QC1_ATM (diferentes granulometrias).

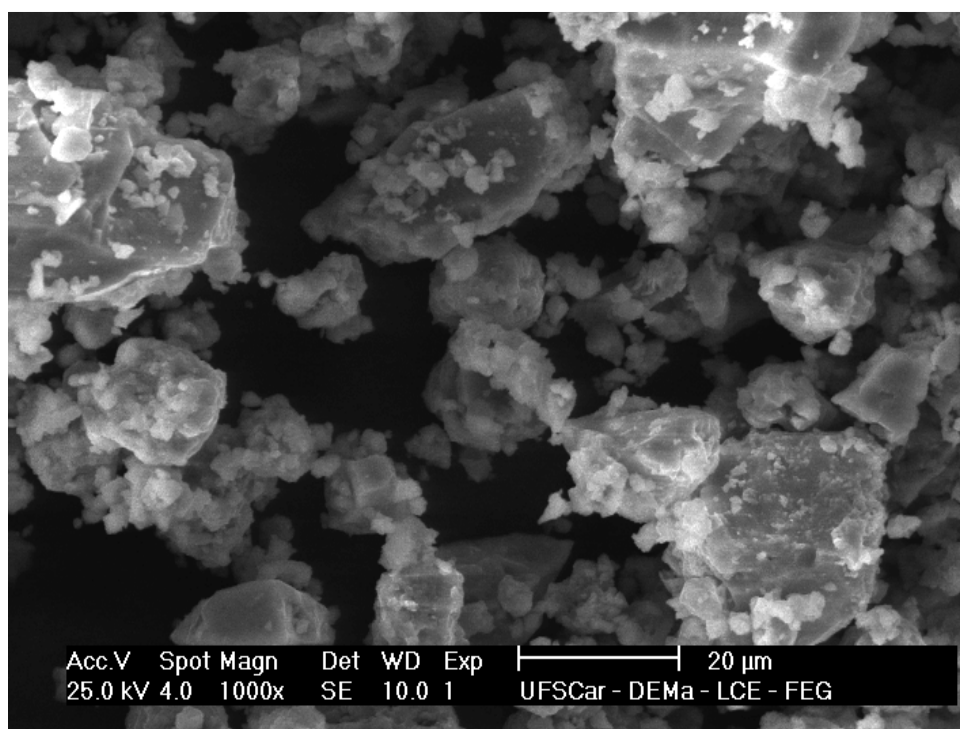


Figura 5.11 Imagem de MEV de uma amostra QC1_ZOZ.

A microestrutura do material atomizado e moído também foi analisada através da preparação metalográfica do material como explicado na seção de materiais e métodos. A Figura 5.12 mostra a microestrutura do material atomizado na granulometria que foi utilizado para a fabricação do revestimento por HVOF. A Tabela 5.2 traz análise de EDS nos pontos selecionados da figura.

Com maior aumento nas partículas analisadas, observa-se a presença de uma fase majoritária (matriz) com uma fase mais escura também presente. A matriz é a fase Al_5Co_2 , que foi confirmada nas análises de MET e DRX. As análises de EDS apresentam um desvio na quantidade de alumínio quantificada nas amostras analisadas, indicando em média 3% a menos do valor nominal, o que poderia ser atribuído a perdas de alumínio no processamento, se as análises no EDS do MET TECNAI 200kv não indicassem valores de alumínio próximos da composição nominal (Figura 5.7), visto que o EDS desse equipamento é mais preciso. Além disso, a análise química por ICP-OS também apresentou valores de composição próxima da composição nominal.

A fase mais escura é a $M-Al_{13}Co_4$, confirmada nas análises de MET. É interessante notar que o cromo é rejeitado na solidificação da liga, visto que este se encontra em maiores quantidades na fase $M-Al_{13}Co_4$, que é formada após a solidificação da fase Al_5Co_2 . Além disso, as análises indicam uma maior concentração de cromo nos contornos de grão da matriz, indicando que esta fase possui pouca solubilidade de cromo em sua estrutura. Apesar da fase Al_5Co_2 ser a única fase estável para a composição da liga QC1, a fase $M-Al_{13}Co_4$ também se forma e isso ocorre pelo fato de que esse sistema tem segregação de solvente (alumínio) na solidificação, como se pode observar no diagrama Al-Co da Figura 5.13.

Apesar da liga não ser binária do sistema Al-Co e sim quaternária, as fases que se formam são basicamente extensões quaternárias das fases que se formam no sistema Al-Co e assim, o diagrama da Figura 5.13 pode auxiliar no entendimento da sequência de solidificação da liga QC1. Na composição referente a fase Al_5Co_2 , entre o peritético de formação dessa fase e o início de

solidificação da fase líquida, existe uma região onde uma fase líquida coexiste com uma fase sólida e o líquido vai se enriquecendo em alumínio conforme a temperatura diminui. Dessa forma, na reação peritética, parte do líquido que não participou da reação (esse tipo de reação em geral não é completada pois envolve difusão no estado sólido, o que necessita de tempo) se solidifica com a composição da fase $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$. No quaternário, o intervalo de solidificação é muito inferior ao do binário (diferença de cerca de 200 graus) e isso faz com que a fase Al_5Co_2 forme-se quase que congruentemente, o que permite que a microestrutura seja constituída majoritariamente por essa fase.

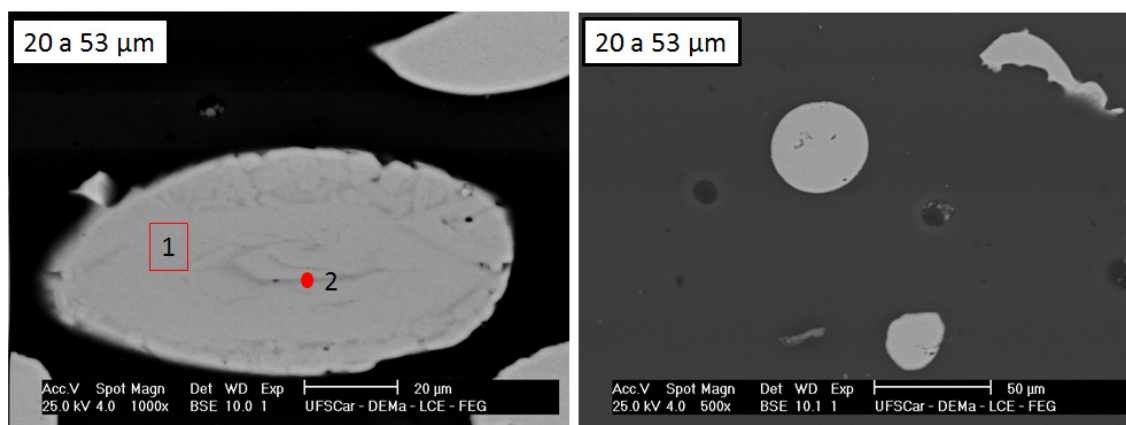


Figura 5.12 Imagens de MEV de amostra QC1_ATM com microanálise.

Tabela 5.2 Resultados de EDS das regiões indicadas na Figura 5.12

Região	Al (%at)	Co (%at)	Fe (%at)	Cr (%at)
1	66,4	16,4	9,5	7,7
2	70,5	8,6	6,5	14,2

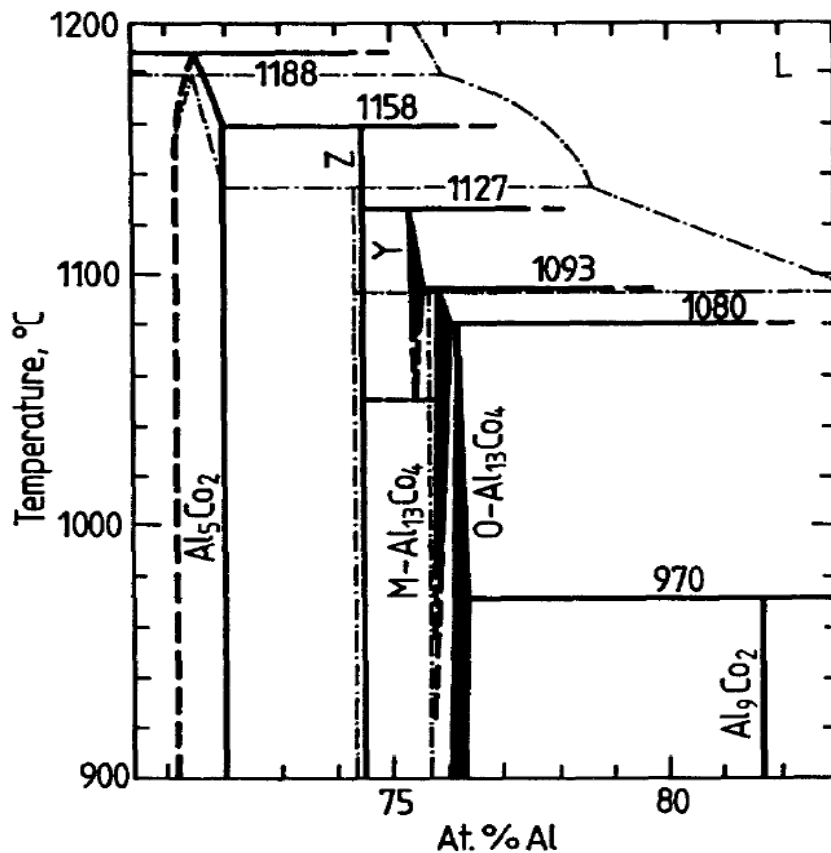


Figura 5.13 Parte rica em Al do diagrama Al-Co [49].

A Figura 5.14 mostra imagem de MEV da amostra submetida a moagem de alta energia. A microestrutura apresentada é basicamente a mesma do material atomizado, ou seja, a matriz de Al₅Co₂ com a fase M-Al₁₃Co₄ em pequena quantidade.

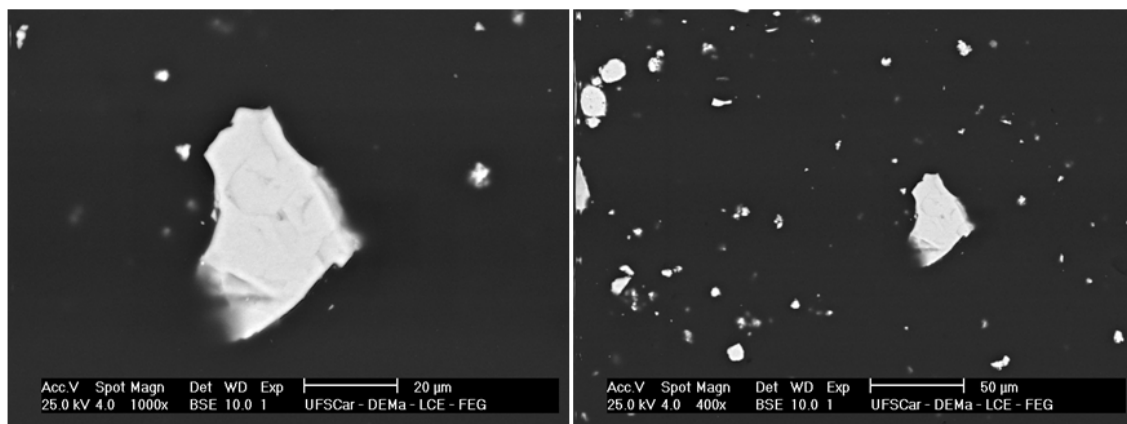


Figura 5.14 Imagens de MEV da amostra QC1_ZOZ.

Outra característica importante da solidificação da fase Al_5Co_2 é sua tendência de solidificação bastante facetada, como a Figura 5.15 abaixo mostra. Isso será importante na análise dos resultados das ligas fabricadas por *melt-spinning* e por fundição em coquilha de cobre, que serão mostrados mais a frente.

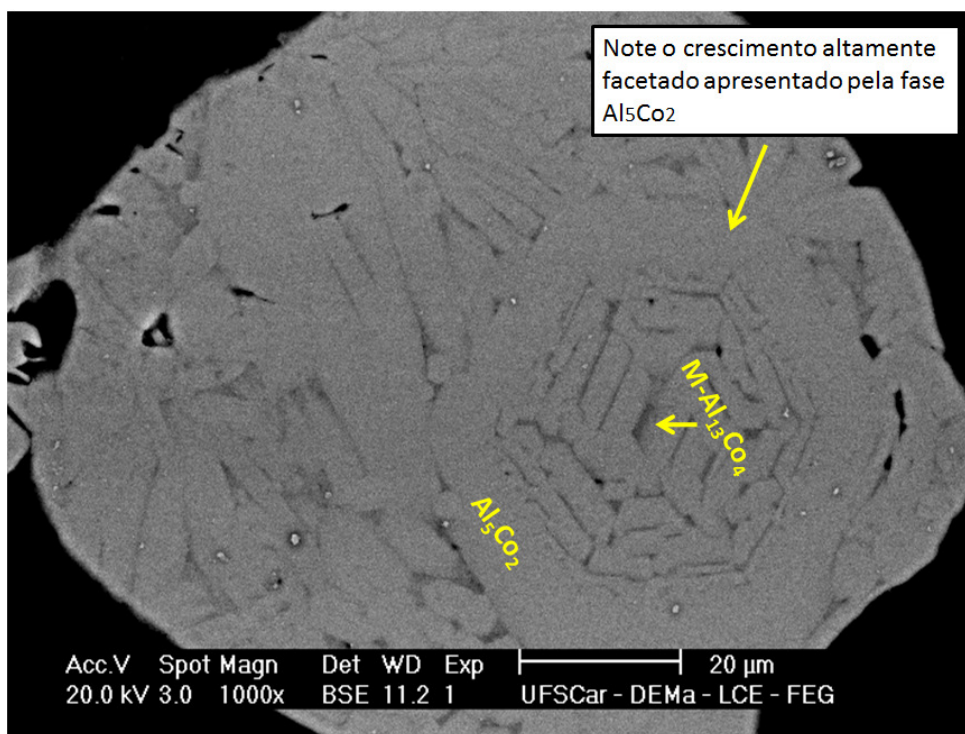


Figura 5.15 Imagem de MEV da amostra QC1_ATM indicando a natureza de crescimento facetado da fase Al_5Co_2 .

5.1.4 Densidade da amostra QC1_ATM por picnometria

Para obtenção da densidade da amostra QC1_ATM, análise por picnometria foi realizada. A amostra apresentou densidade de $4,15 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$. Esse valor é importante para a análise de resistência ao desgaste, pois a mesma deve ser feita através de análise de perda volumétrica de material.

5.2 Caracterização dos revestimentos

Como indicado na seção de materiais e métodos, os revestimentos foram caracterizados com relação a sua estrutura e com relação a algumas características e propriedades térmicas e mecânicas. Os resultados obtidos serão apresentados na sequência.

5.2.1 Caracterização estrutural dos revestimentos

Como mostrado na seção de materiais e métodos, substratos de aço 1020 foram utilizados sendo que parte deles passou pelo processo de nitretação. A Figura 5.16 mostra o resultado de DRX do substrato de aço 1020 após o processo de nitretação. A presença de nitretos do tipo Fe₃-4N foi observada.

A espessura de camada nitretada foi analisada através de microscopia óptica, mostrada na Figura 5.17. A camada possui aproximadamente 200 µm e pode ser observada na região mais escura da figura que foi atacada pelo reagente (nital 2%) usado para revelar a microestrutura.

Outro fator importante para o substrato é o tratamento superficial antes do processo de aspensão térmica. A Figura 5.18 mostra imagens de microscopia confocal para a caracterização da rugosidade média superficial do substrato nitretado e do substrato não nitretado que passou por jateamento com areia para aumento de rugosidade. Como se pode observar, o processo de jateamento produz uma superfície com uma rugosidade média aproximadamente 5 vezes maior do que para o substrato nitretado que possuía uma superfície polida.

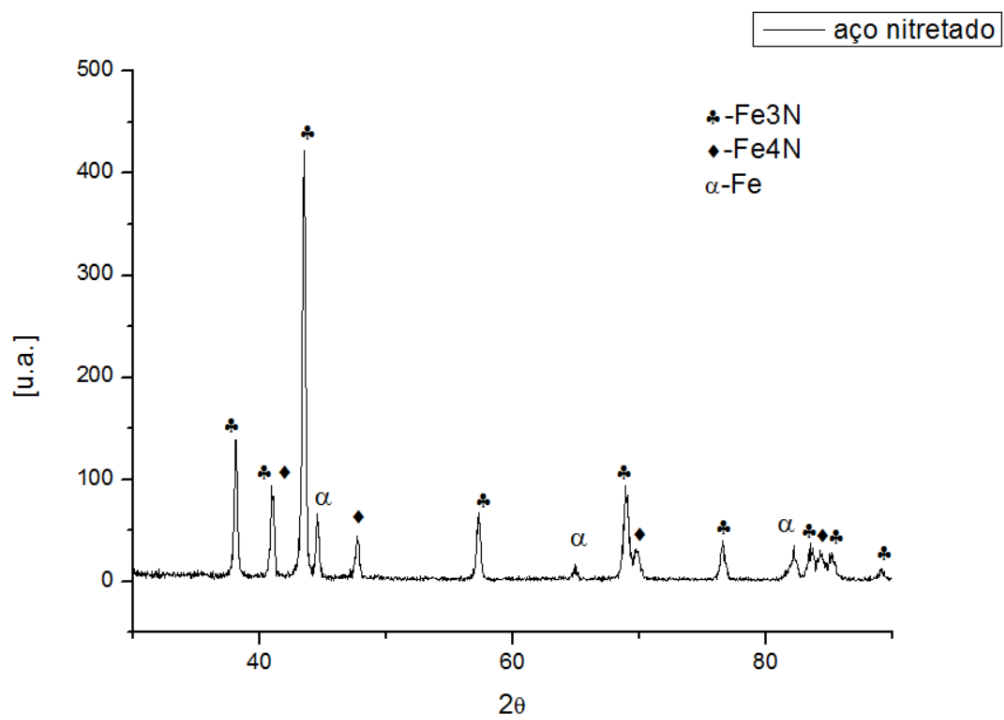


Figura 5.16 DRX do substrato de aço nitretado.

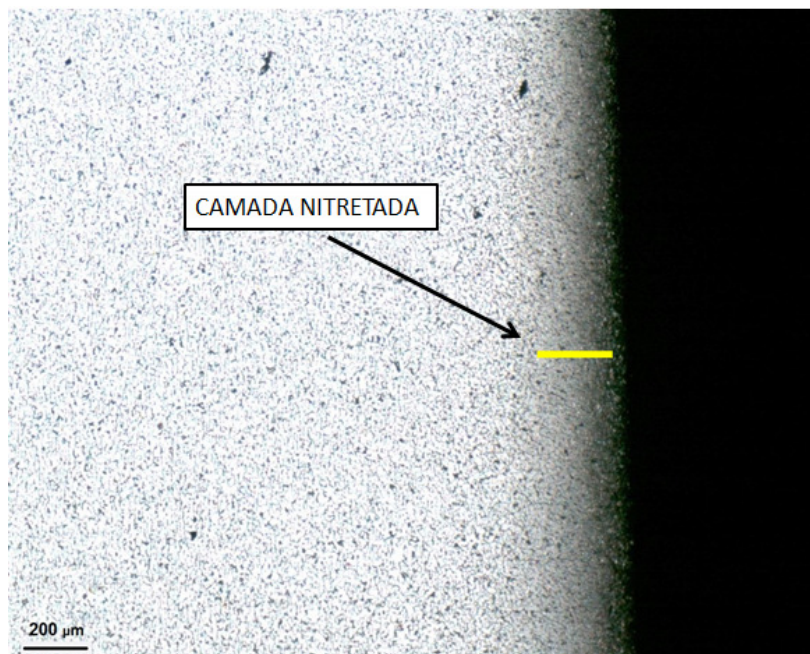


Figura 5.17 Análise da espessura de camada nitretada.

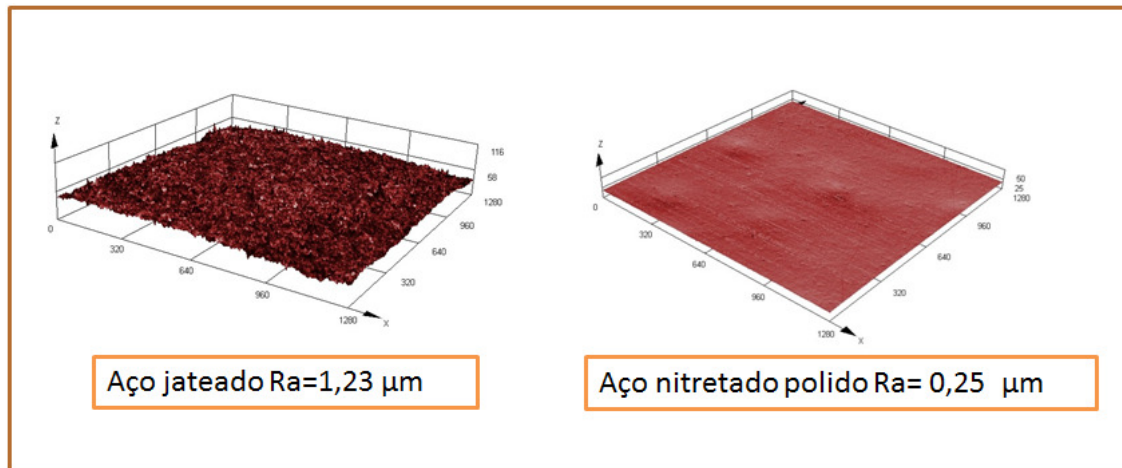


Figura 5.18 Imagens de microscopia confocal dos substratos.

A Figura 5.19 traz os resultados de DRX dos revestimentos fabricados com o material atomizado e moído.

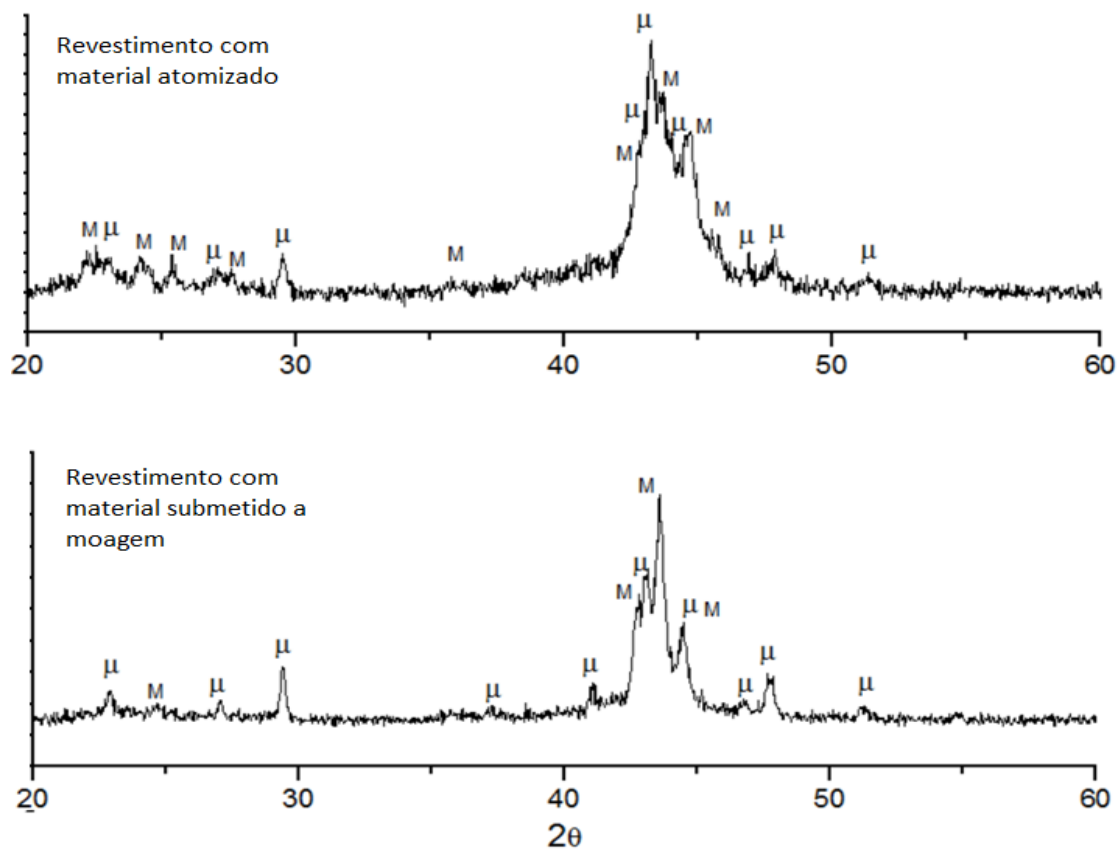


Figura 5.19 Resultados de DRX dos revestimentos.

Apesar das fases apresentadas serem as mesmas para ambos os revestimentos, a amostra fabricada com material moído apresentou o pico principal mais intenso relativo à fase $M-Al_{13}Co_4$ do que em comparação com o revestimento fabricado com material atomizado. É importante observar que os DRX's apresentam grande alargamento dos picos mais intensos, o que é devido a um elevado refino microestrutural que será mostrado nas imagens de MET. Os DRX's foram apresentados até o ângulo de $2\theta=60^\circ$ para identificar com maior definição os picos. Na análise de MET, o DRX da amostra QC1_HVOF_ATM será apresentado de 2θ de 20 a 80° .

Imagens de MEV dos revestimentos fabricados com material atomizado e moído (amostras QC1_HVOF_ATM e QC1_HVOF_ZOZ) estão apresentadas na Figura 5.20. A análise química por EDS das amostras está apresentada na Tabela 5.3. O revestimento fabricado com substrato nitretado será utilizado apenas no estudo de interdifusão que será apresentado mais a frente.

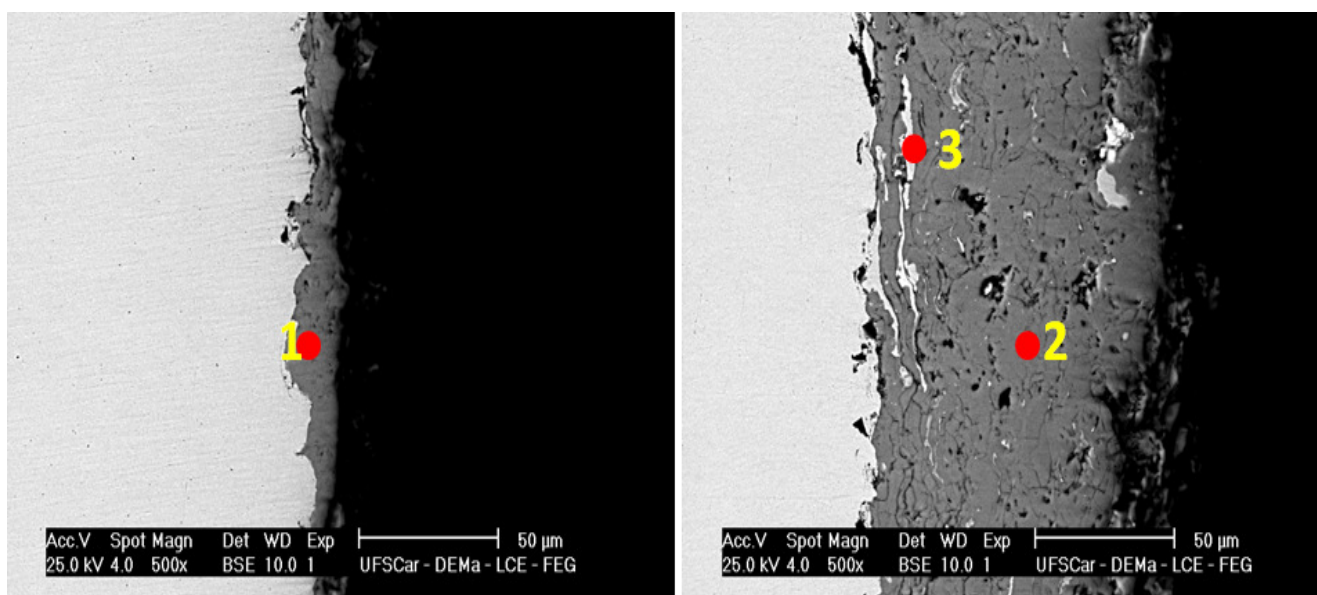


Figura 5.20 Imagens de MEV das amostras QC1_HVOF_ATM (esquerda) e QC1_HVOF_ZOZ (direita).

Tabela 5.3 Análise de EDS das regiões indicadas na Figura 5.20.

Região	Al (%at.)	Co (%at.)	Fe (%at.)	Cr (%at.)
1	70,7	12,6	8,6	8,1
2	68,6	13,3	9,4	8,7
3	1,2	0,2	84,2	14,4

A Figura 5.20 mostra diferenças existentes entre o revestimento fabricado com material atomizado e com material moído. O revestimento fabricado com material atomizado apresentou uma espessura próxima de 30 μm enquanto que o revestimento fabricado com material moído apresentou espessura próxima de 100 μm . Os mesmos parâmetros de processo de HVOF foram utilizados para ambas as amostras e essa diferença de espessura se deve a maior facilidade que o pó moído tem de absorver energia para aquecer, fundir e então se depositar na superfície do substrato. Isso deve a maior área de contato que as partículas que passaram por moagem de alta energia apresentam que é comprovada pelas imagens de MEV das mesmas apresentadas anteriormente.

A porosidade foi avaliada com o auxílio do software de processamento de imagens, IMAGE J, e foram avaliadas imagens de MEV das amostras QC1_HVOF_ATM e QC1_HVOF_ZOZ para o cálculo de porosidade. A amostra QC1_HVOF_ATM apresentou porosidade média de $9,9 \pm 2,3 \%$ e a amostra QC1_HVOF_ZOZ apresentou porosidade média de $14,0 \pm 1,2 \%$. Os valores de porosidade são em porcentagem de área das imagens de MEV utilizadas para a análise. Novamente, a dificuldade envolvida no processo de aspersão térmica mostra a necessidade de um estudo detalhado do processamento de HVOF específico para cada liga de forma a se obter baixa porosidade e espessura controlada. Entretanto, este não foi o foco do presente trabalho.

Além disso, o revestimento fabricado com material moído apresentou a presença de impurezas, indicada pela região 3 na Figura 5.20, que pela análise química mostra presença majoritária de Fe e Cr, que são oriundos do processo de moagem, visto que as bolas utilizadas e a cuba de moagem são de aço inoxidável. Para a aplicação em isolamento térmico, a presença dessa

impureza é indesejada. Além disso, a contaminação no processo de moagem é inerente ao processo, sendo assim, mais indicada a fabricação de pós por atomização. A dificuldade apresentada no processamento de moagem dos pós, bem como a questão da aglomeração de partículas e a contaminação inerente do processo, indicam fortemente que este processamento não é o mais indicado para a fabricação de revestimentos da liga em estudo. Atomização é o processo de fabricação de pós mais indicado para essa aplicação.

A amostra QC1_HVOF_ATM foi caracterizada por MET para uma análise estrutural mais detalhada. A Figura 5.21 mostra imagem em campo claro da amostra e a Figura 5.22 mostra padrão de difração de elétrons de área selecionada de uma região que continha vários grãos. A Figura 5.23 traz a comparação do DRX da amostra QC1_HVOF_ATM com o padrão de DRX correspondente ao padrão de elétrons da Figura 5.22.

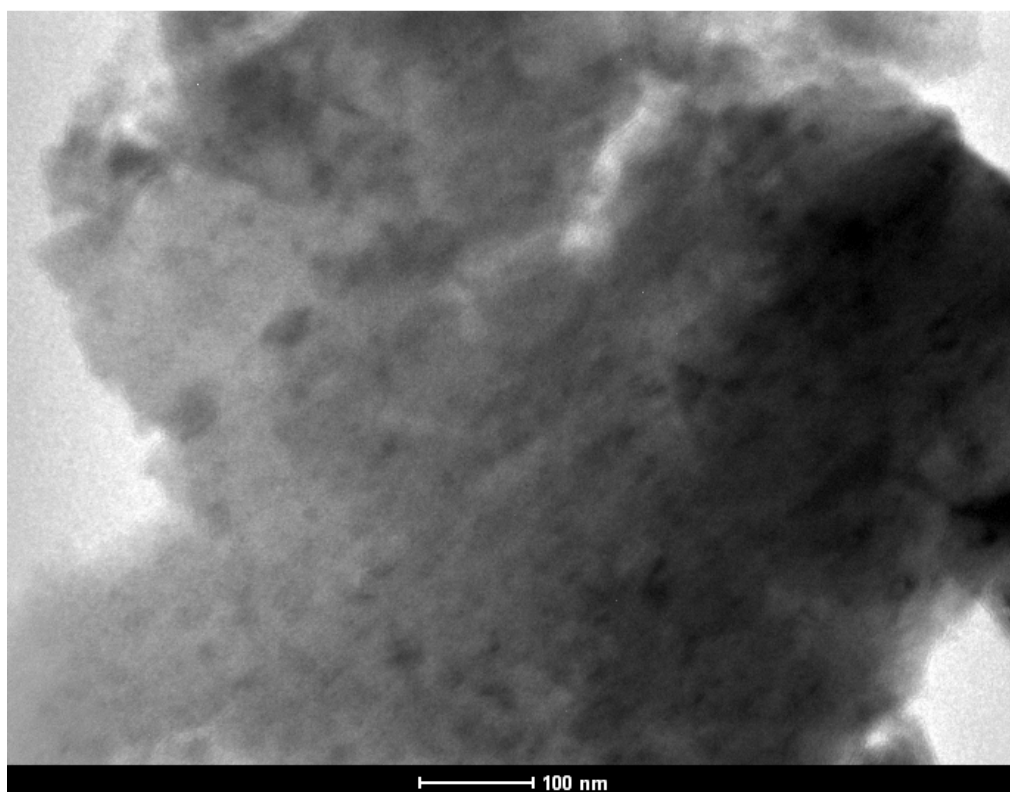


Figura 5.21 Imagem de campo claro de MET da amostra QC1_HVOF_ATM.

As imagens mostram a formação de uma microestrutura de grãos nanométrica obtida no processo de HVOF. Além disso, foi observada a presença de alumínio fcc na microestrutura do recobrimento.

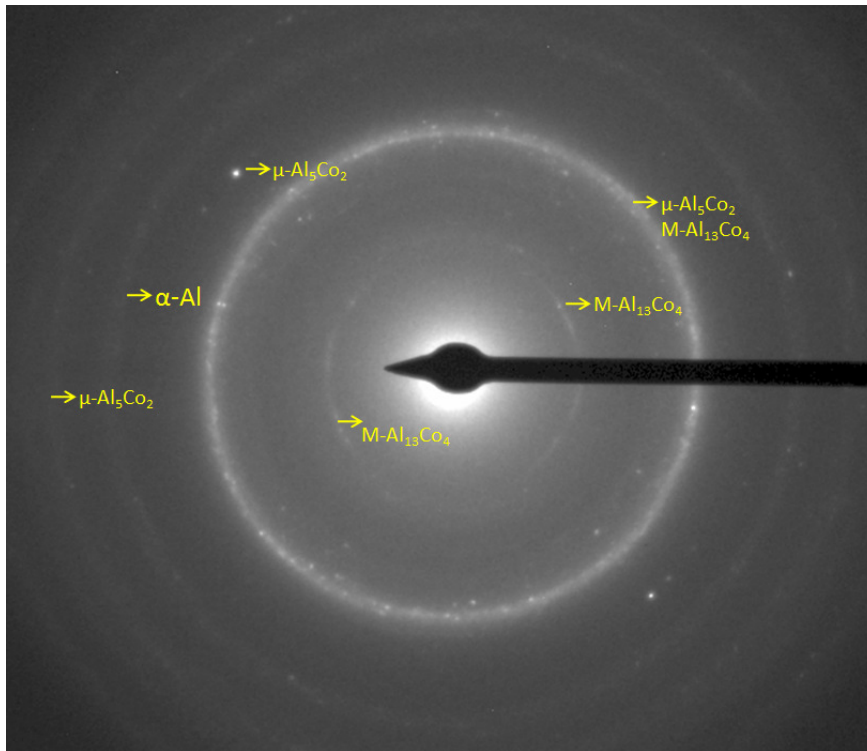


Figura 5.22 Difração de elétrons de área selecionada da amostra QC1_HVOF_ATM.

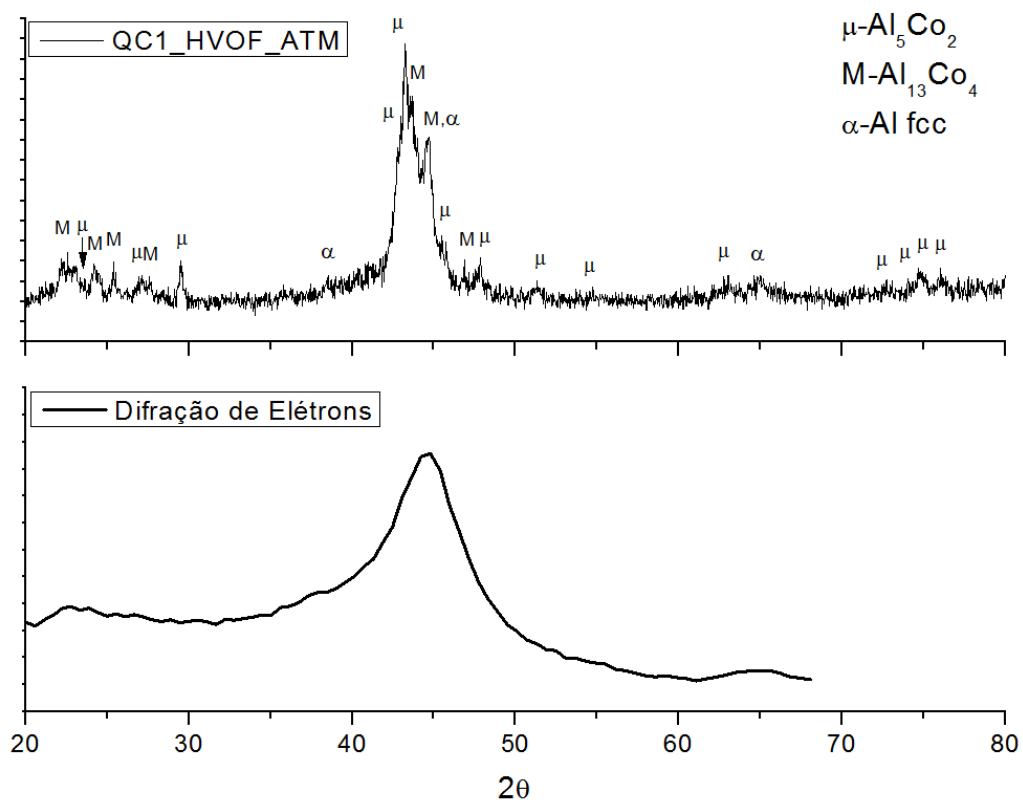


Figura 5.23 Comparação entre o padrão de DRX e difração de elétrons da amostra QC1_HVOF_ATM.

A Figura 5.24 mostra em mais detalhes a distribuição nanométrica das fases com imagens de campo escuro de algumas regiões selecionadas da Figura 5.22. Observa-se que nenhum grão é superior em dimensão do que a barra de escala, de 100 nm.

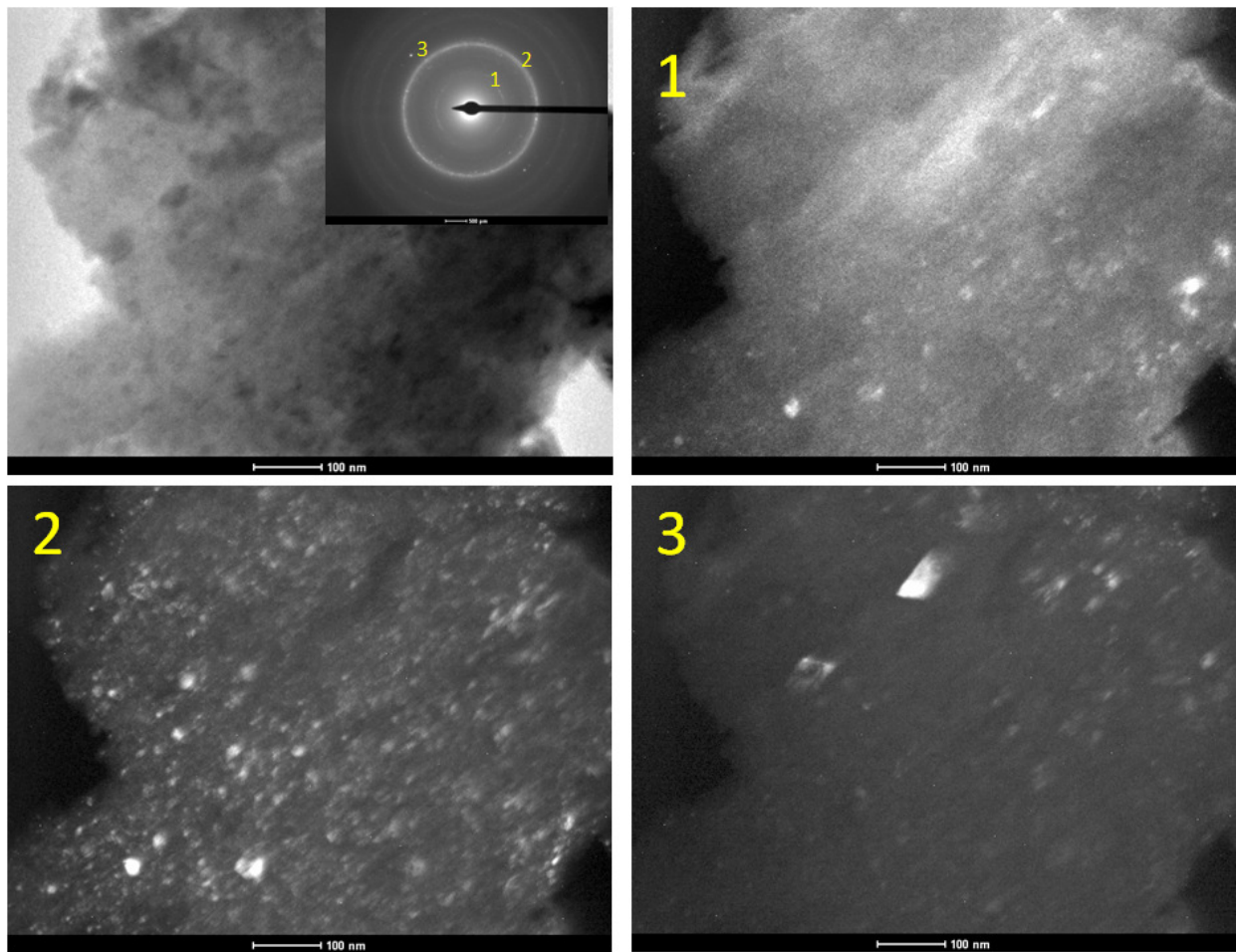


Figura 5.24 Imagens de campo claro e campo escuro da amostra QC1_HVOF_ATM.

A Figura 5.25 mostra uma imagem de campo claro da amostra com o padrão de difração de elétrons (neste caso foi necessário o uso de nanodifração), no eixo de zona [112] de um grão de alumínio fcc, destacado na imagem. A Figura 5.26 mostra a indexação do padrão de elétrons da Figura 5.25.

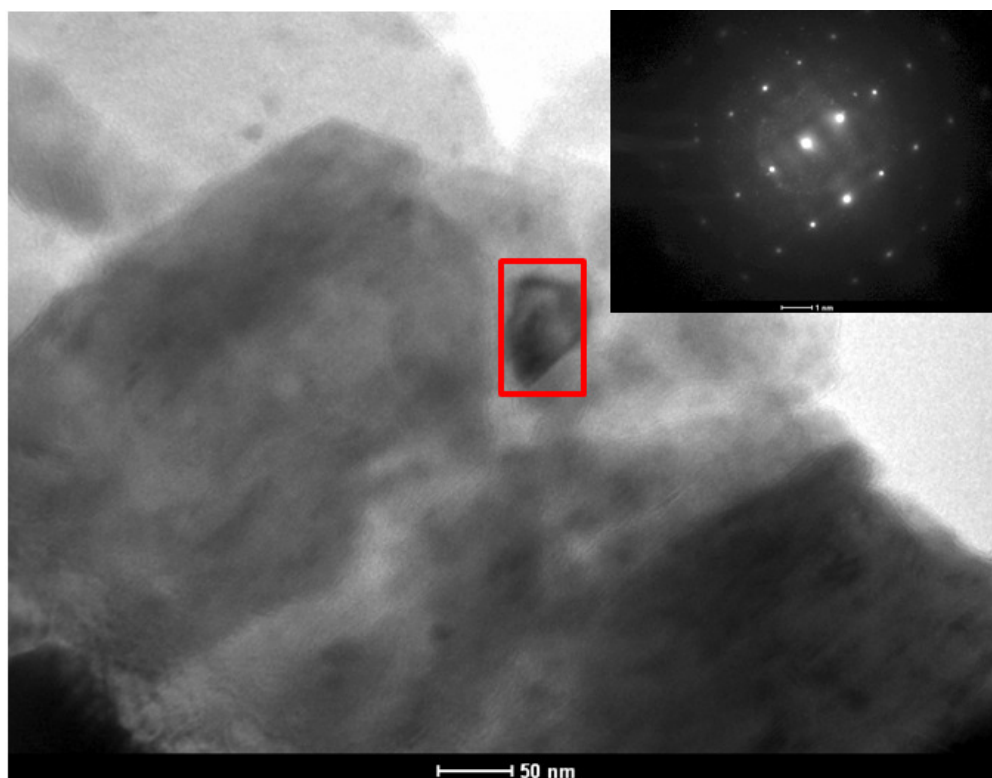


Figura 5.25 Imagem de MET em campo claro, destacando um grão de alumínio fcc com seu padrão de difração de elétrons correspondente no eixo de zona [112].

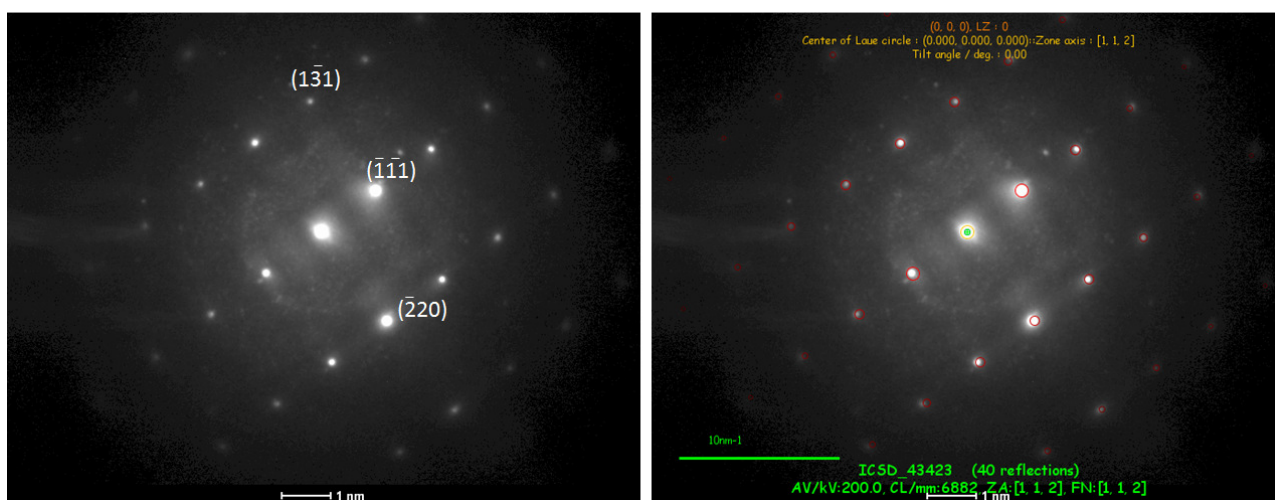


Figura 5.26 Indexação do padrão de elétrons da Figura 5.25.

As análises estruturais da liga QC1 atomizada e aspergida por HVOF corroboram com resultados apresentados por Dubois et. al. [2,50] nos quais o autor se refere a liga QC1 como sendo formadora de uma fase intermetálica

aproximante quasicristalina, a fase Al_5Co_2 . Entretanto, o autor não cita a formação da fase $\text{M-Al}_{13}\text{Co}_4$ na liga atomizada ou aspergida, enquanto que no presente trabalho, esta fase está presente nas amostras.

5.2.2 Ensaios térmicos com os revestimentos

Os revestimentos foram caracterizados segundo sua capacidade de isolamento térmico com o auxílio de uma câmara térmica, conforme explicado na seção de materiais e métodos. A Figura 5.27 mostra os resultados para o revestimento fabricado com material atomizado (QC1_HVOF_ATM) em comparação com o aço 1020, lembrando que as amostras foram submetidas por 1 minuto a uma chapa aquecida a 340 °C. A amostra da esquerda é a amostra QC1_HVOF_ATM, que após ficar o mesmo tempo exposta a temperatura elevada, mostrou uma temperatura na superfície oposta ao revestimento, isto é, a superfície que não estava em contato com a chapa quente, de 117 °C, enquanto que o aço apresentou uma temperatura de 163 °C. Dessa forma, o revestimento apresentou 46 °C a menos, isto é, cerca de 30% a menos do que o apresentado pelo aço nas mesmas condições.

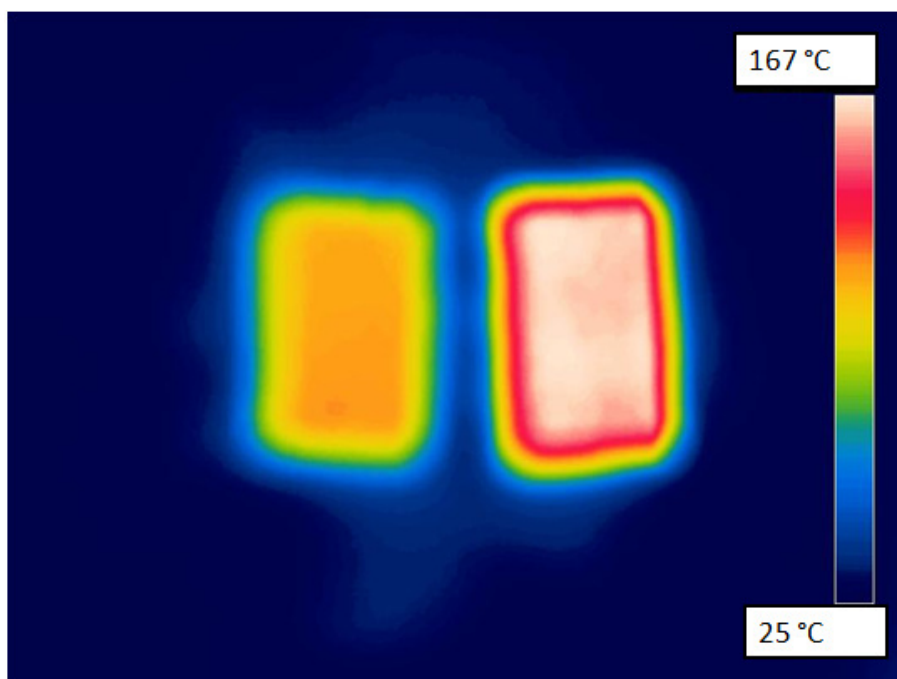


Figura 5.27 Imagens de câmera térmica, comparando o aço 1020 (figura da direita) com o mesmo aço com o revestimento QC1_HVOF_ATM (figura da esquerda).

A Figura 5.28 mostra os resultados para o revestimento fabricado com material submetido à moagem de alta energia também em comparação com o aço 1020. As temperaturas apresentadas nesse experimento foram um pouco inferiores ao anterior, o que se deve a diferenças de temperatura na superfície da chapa aquecida utilizada, entretanto, a diferença entre o aço e o revestimento pode ser avaliada da mesma forma, visto que ambas as amostras estavam nas mesmas condições. A amostra da esquerda é a amostra com revestimento QC1_HVOF_ZOZ, que após ficar o mesmo tempo exposta a temperatura elevada, mostrou uma temperatura na superfície oposta ao revestimento de 104 °C, enquanto que o aço apresentou uma temperatura de 129 °C. Dessa forma, o revestimento apresentou 25 °C a menos, isto é, cerca de 20% a menos do que o apresentado pelo aço nas mesmas condições.

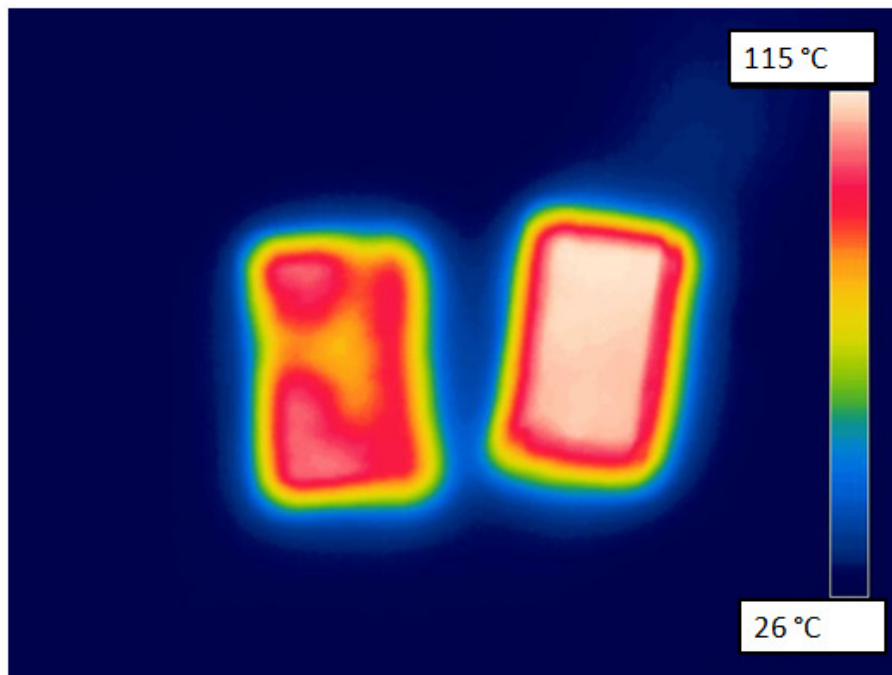


Figura 5.28 Imagens de câmera térmica, comparando o aço 1020 (figura da direita) com o mesmo aço com o revestimento QC1_HVOF_ZOZ (figura da esquerda).

Os revestimentos QC1_HVOF_ATM e QC1_HVOF_ZOZ apresentaram uma pequena diferença nos resultados das imagens mostradas acima. Não foi possível, com os resultados obtidos, explicar se tal diferença é consequência do procedimento experimental ou se realmente o material QC1_HVOF_ATM apresenta realmente propriedade de isolamento superior. Entretanto, os resultados indicam que os recobrimentos apresentam a propriedade de isolamento térmico, conforme era esperado.

Além da câmera térmica, uma análise com relação ao comportamento de interdifusão entre substrato e revestimento em elevadas temperaturas foi realizada. Experimentos foram realizados a 700 °C e a 900 °C por 1, 5, 10 e 25 horas. As amostras foram caracterizadas por MEV com uso de EDS. Nesse estudo foi comparado o uso de um substrato de aço nitretado com um não nitretado. Os revestimentos em ambos os casos foram fabricados com material atomizado.

Análise da interdifusão a 700 °C:

Imagens de MEV desse estudo para o sistema revestimento/aço não-nitretado encontram-se na Figura 5.29. As regiões destacadas em vermelho mostram onde a análise por EDS foi feita. Essas foram realizadas em regiões localizadas a 5 μm da interface revestimento/substrato, menos no caso da amostra que ficou exposta por 25 horas a 700 °C. Como se pode observar, essa amostra sofreu forte oxidação entre o revestimento e o substrato. A oxidação começa a se tornar visível após 10 horas de exposição como se pode ver na Figura 5.29. Isso se deve a pequena espessura apresentada por esse revestimento (aproximadamente 30 μm). Assim, falhas como trincas e poros, que estão presentes no revestimento fabricado por HVOF, tornam o substrato de aço exposto quase que diretamente a atmosfera oxidante e o mesmo não tem proteção adequada a esse ambiente. A Figura 5.30 mostra o revestimento exposto por 25 horas em comparação com o aço se revestimento exposto nas mesmas condições para mostrar o quanto o aço é susceptível a oxidação nessas condições e mostrar que o revestimento, mesmo sendo muito fino, fornece enorme proteção ao substrato.

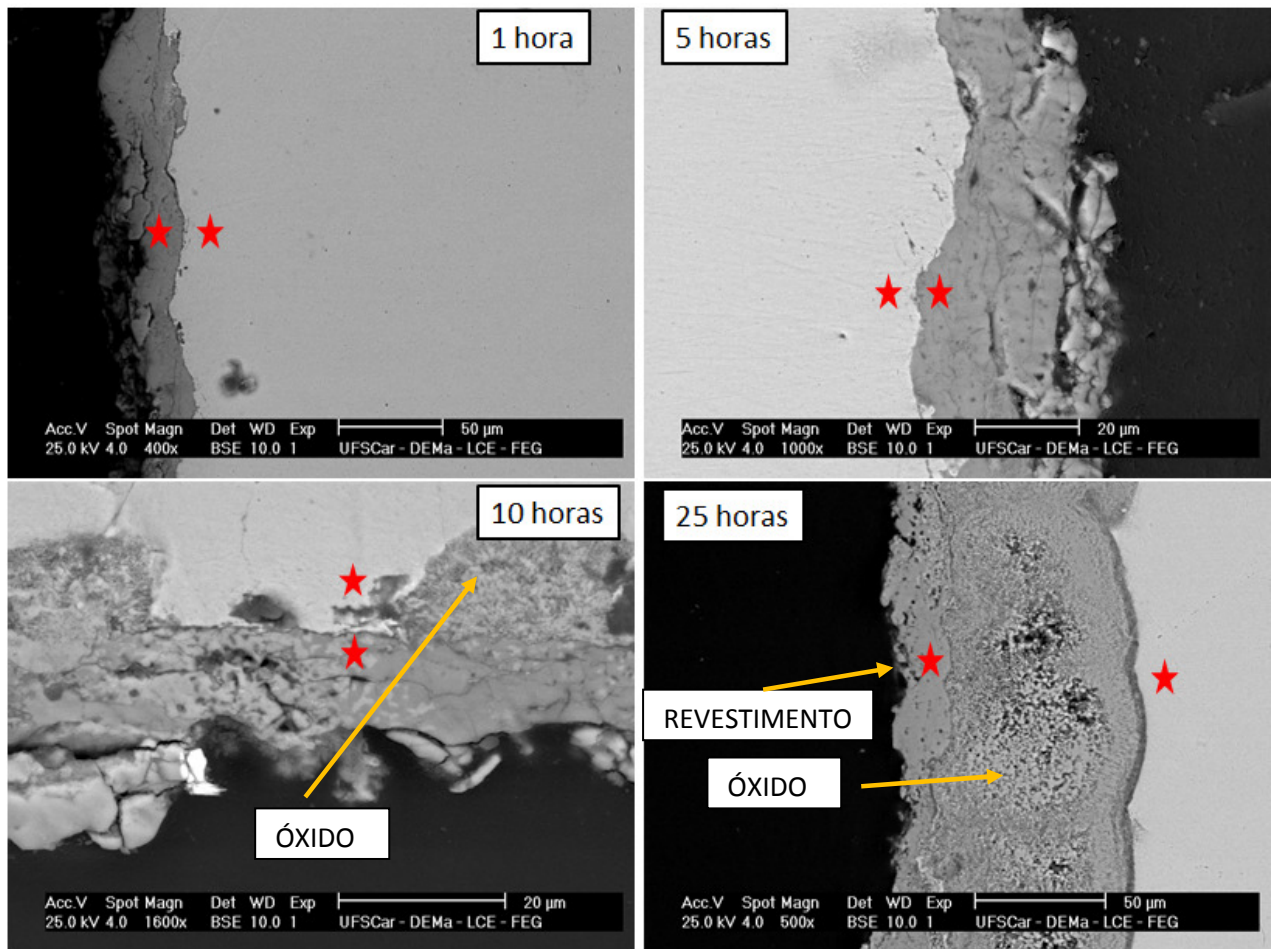


Figura 5.29 Amostras do sistema revestimento/substrato não-nitretado expostas a 700 °C por diferentes períodos de tempo.

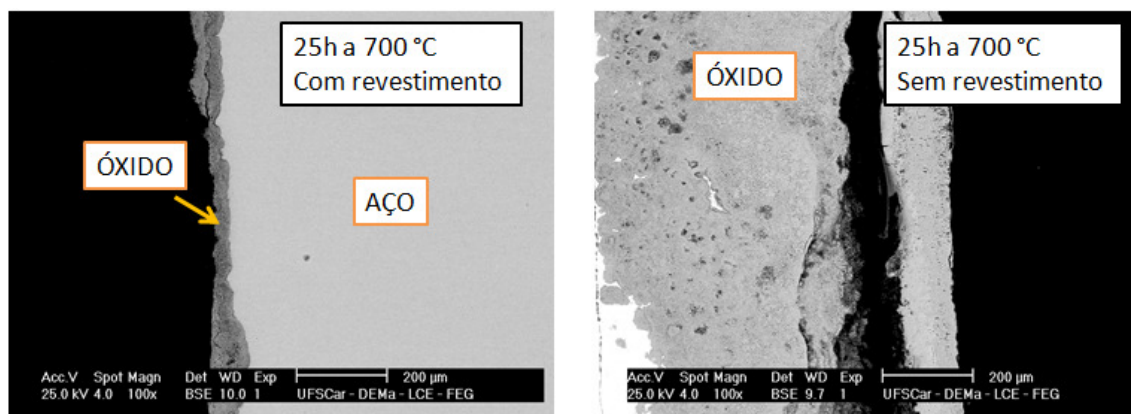


Figura 5.30 Comparação da oxidação do aço 1020 sem a proteção do revestimento e com a proteção do revestimento.

Imagens de MEV desse estudo para o sistema revestimento/aço nitretado encontram-se na Figura 5.31.

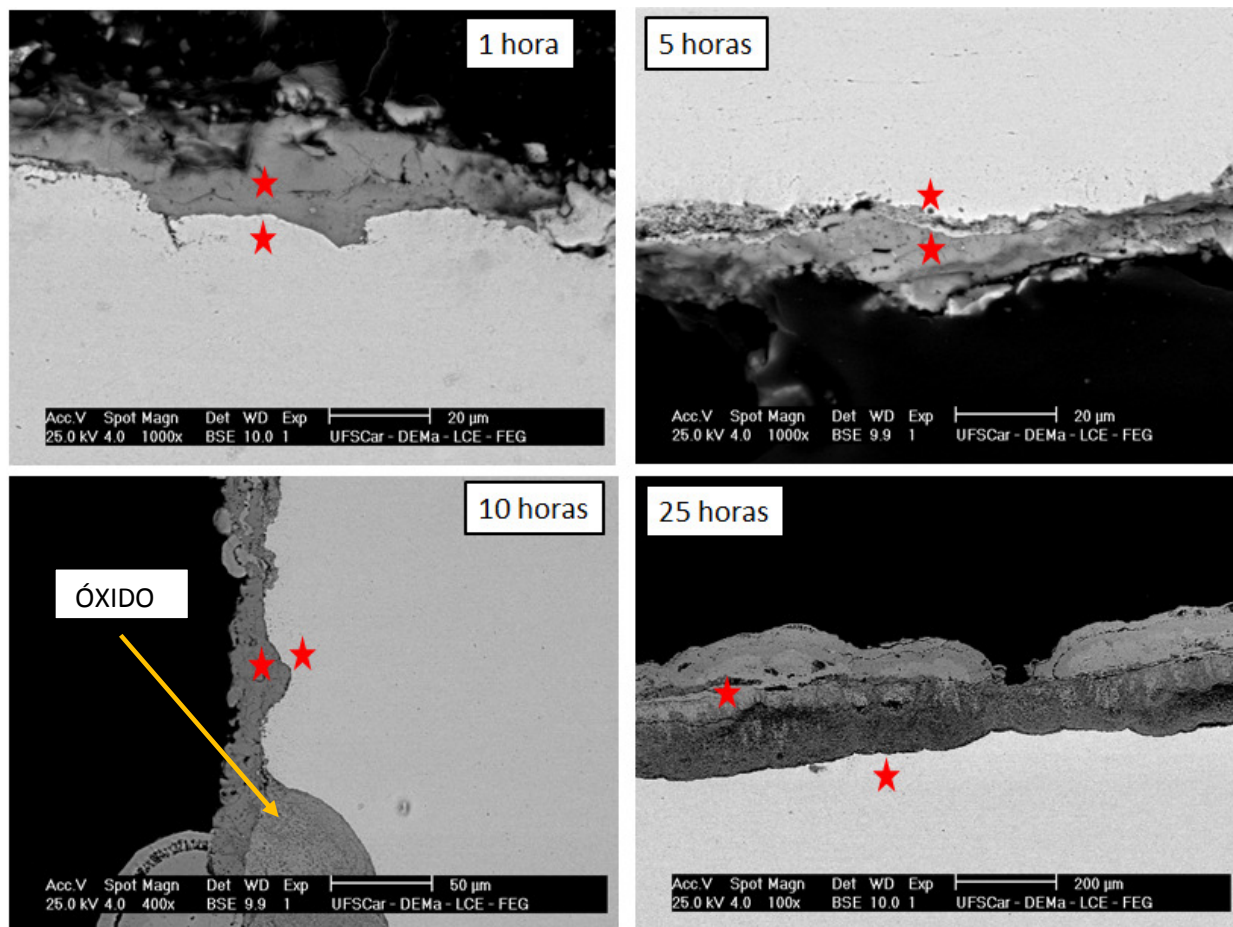


Figura 5.31 Amostras do sistema revestimento/substrato nitretado expostas a 700 °C por diferentes períodos de tempo.

As regiões destacadas em vermelho na figura indicam onde a análise por EDS foi feita. Essas análises foram realizadas em regiões localizadas a 5 μm da interface revestimento/substrato, menos no caso da amostra que ficou exposta por 25 horas a 700 °C. Como se pode observar, essa amostra sofreu forte oxidação entre o revestimento e o substrato. A oxidação começa a se tornar visível após 5 horas de exposição como se pode ver na Figura 5.31. O revestimento fabricado com o substrato nitretado apresentou ainda uma espessura inferior ao fabricado com o substrato não nitretado, e isso tornou maior o contato entre substrato e ambiente oxidante. Entretanto, regiões entre substrato e revestimento livre de óxidos são observadas até 10 horas de exposição nas Figura 5.29 Figura 5.31.

As análises de EDS nas regiões adjacentes a interface entre substrato e revestimento, como indicadas em vermelho nas Figura 5.29 e Figura 5.31 estão apresentadas nas Figura 5.32 Figura 5.33.

A Figura 5.32 traz os resultados do sistema revestimento/aço não nitretado. A parte superior da figura representa as análises químicas do revestimento e a parte inferior do substrato.

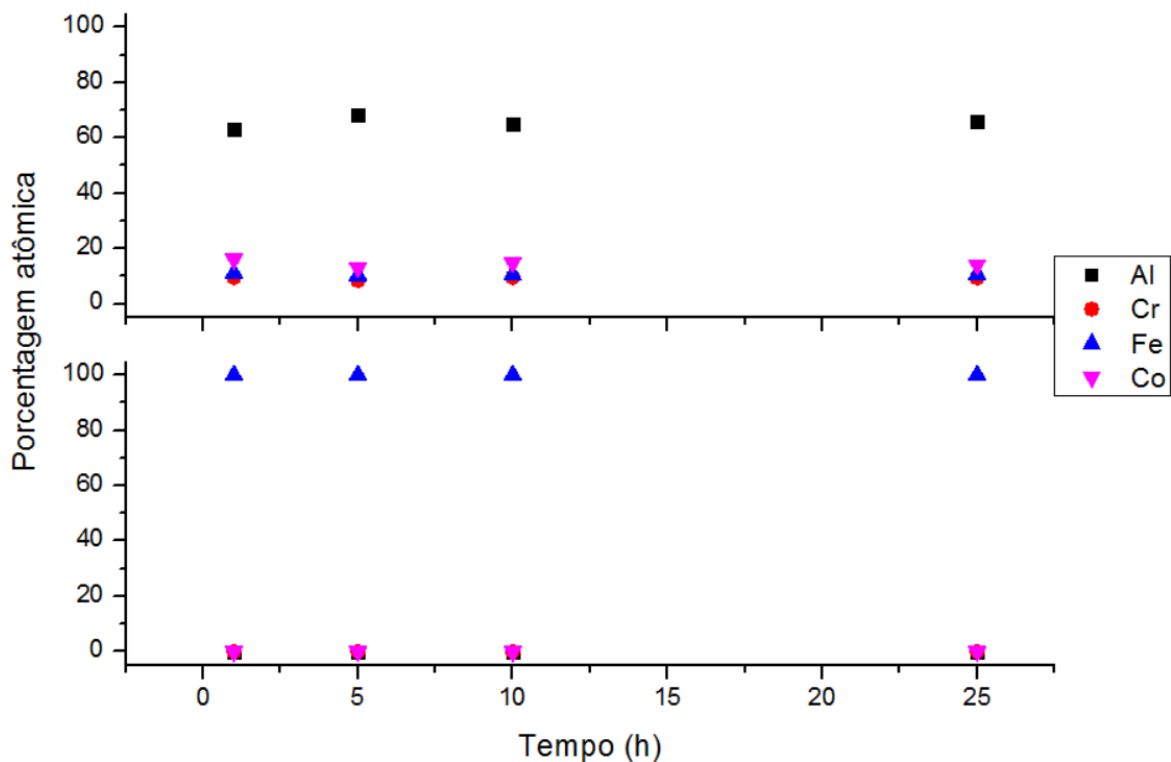


Figura 5.32 Resultados da análise de interdifusão a 700 °C do sistema revestimento/aço não-nitretado. Figura de cima (composição química do revestimento). Figura de baixo (composição química do substrato).

Para avaliar a interdifusão, as composições químicas do revestimento e do substrato foram plotadas. Apenas os elementos Al, Co, Fe e Cr foram computados. Assim como observado em [6], a 700 °C não se observa reações de interdifusão entre substrato e revestimento. A pequena flutuação de valores da porcentagem de alumínio apresentada na figura de cima da Figura 5.32 se deve a técnica de EDS que tem um erro experimental associado, principalmente com elementos mais leves, como o alumínio. O que indica que não há interdifusão e a composição do substrato, que se mantém inalterada em

todas as análises e é constituída apenas de ferro (o carbono não foi computado nos cálculos).

A Figura 5.33 mostra os resultados para o revestimento aplicado no substrato de aço nitretado. O mesmo resultado observado para o sistema revestimento/aço não-nitretado foi observado para o sistema revestimento/aço nitretado, ou seja, não houve interação entre revestimento e substrato a essa temperatura. Novamente, é importante observar que houve flutuação na porcentagem de alumínio, que é atribuído ao erro de medida do EDS, já que as medidas de composição do substrato não mostraram nenhuma alteração sendo que apenas ferro foi identificado na análise.

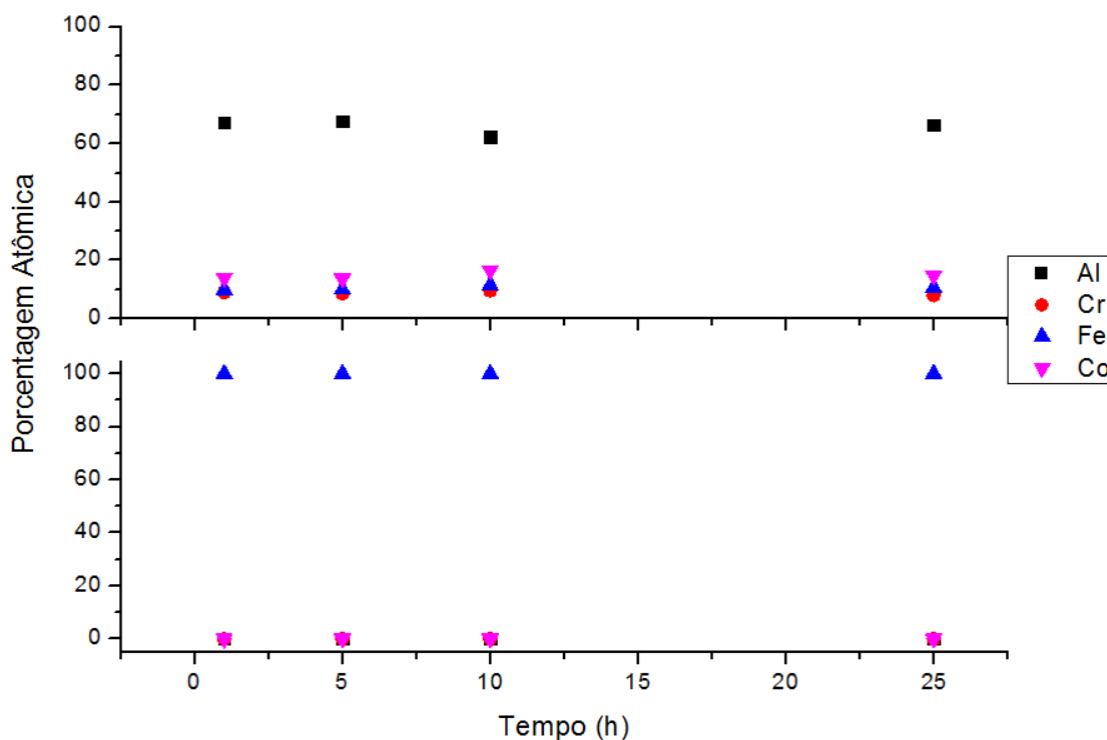


Figura 5.33 Resultados da análise de interdifusão a 700 °C do sistema revestimento/aço nitretado. Figura de cima (composição química do revestimento). Figura de baixo (composição química do substrato).

Análise da interdifusão a 900 °C:

Segundo a literatura [2,6], acima de 700 °C o revestimento da liga QC1 interage com o substrato de aço. Quando isso ocorre, é observado difusão de alumínio para o substrato de aço e de ferro para o revestimento.

A Figura 5.34 mostra os resultados obtidos para o sistema revestimento/aço não-nitretado, quando exposto a uma temperatura de 900 °C. Os revestimentos foram expostos até 25 horas, entretanto, apenas os resultados obtidos até 10 horas serão analisados devido ao fato de que após 25 horas de exposição, a oxidação era muito intensa para permitir qualquer análise, tanto qualitativa quanto quantitativa. A imagem da esquerda inferior na figura mostra como a oxidação se forma nesses revestimentos. Regiões com algum defeito de processamento permitem o contato do substrato de aço com a atmosfera, visto que esse revestimento possui uma espessura muito pequena.

As regiões destacadas por estrelas vermelhas foram utilizadas para a análise de interdifusão. Como se pode observar, o revestimento possui, após esse experimento, regiões mais claras e mais escuras e por isso, as medidas de EDS utilizadas no estudo de interdifusão foram realizadas em locais que compreendiam ambas as partes mais claras como as mais escuras. A diferença composicional entre essas regiões está apresentada na Tabela 5.4, dos pontos vermelhos 4 e 5 da Figura 5.34.

Além disso, observa-se a formação de uma camada de uma fase entre o substrato e o revestimento, marcados pelos pontos vermelhos 1, 2 e 3 da Figura 5.34. Essas regiões apresentaram praticamente apenas alumínio e ferro. As composições químicas dessas regiões analisadas por EDS estão apresentadas na Tabela 5.4.

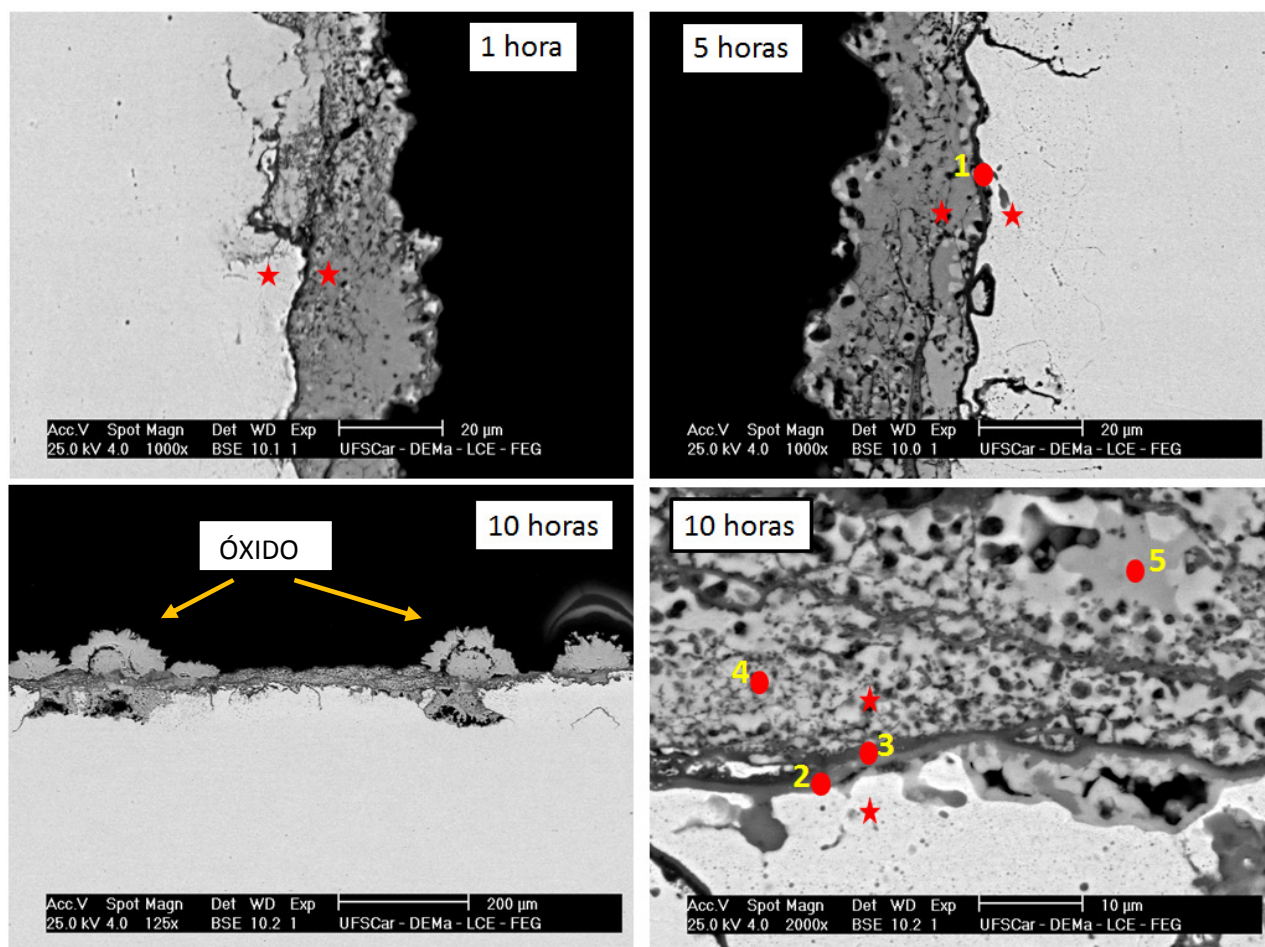


Figura 5.34 Amostras do sistema revestimento/substrato não-nitretado expostas a 900 °C.

Tabela 5.4 Composição química das regiões indicadas na figura Figura 5.34.

Região	Al (%at.)	Co (%at.)	Fe (%at.)	Cr (%at.)
1	35,7	0,9	62,7	0,7
2	48,4	0,8	49,2	1,6
3	62,9	2,1	31,9	3,1
4	52,3	18,4	16,5	12,8
5	58,1	17,5	15	9,4

As regiões 1,2 e 3 da Figura 5.34 deixam clara a existência de uma reação química entre substrato e revestimento, visto que praticamente apenas alumínio e ferro são observados nesses locais. As regiões mais claras e mais escuras nos revestimentos apresentam diferenças de composição, principalmente no teor de alumínio e cromo. A Figura 5.35 traz um diagrama de

equilíbrio Al-Fe que serve de ajuda para entender o fenômeno de interdifusão entre o substrato de aço e o revestimento a base de alumínio. O diagrama mostra a presença de diversas fases, que podem se formar na interface entre substrato e revestimento.

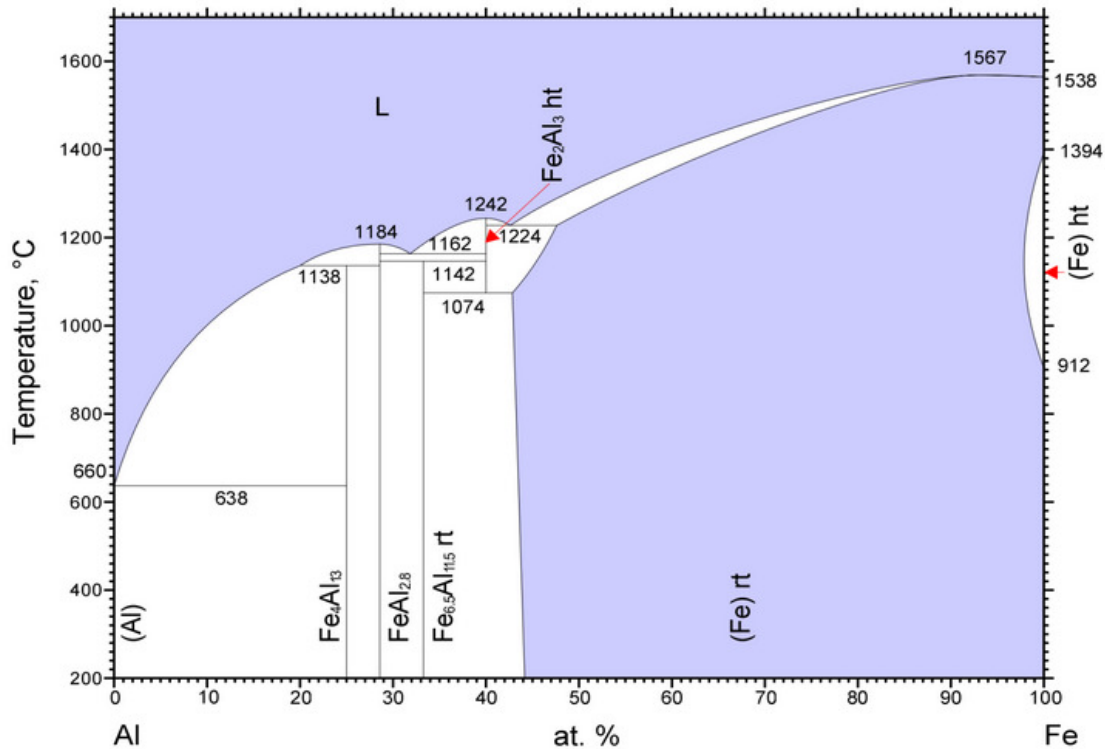


Figura 5.35 Diagrama de equilíbrio Al-Fe [51].

A Figura 5.36 mostra os resultados obtidos para o sistema revestimento/aço nitretado, quando exposto a uma temperatura de 900 °C. Os revestimentos foram expostos até 25 horas, entretanto, apenas os resultados obtidos até 10 horas serão analisados devido ao fato de que após 25 horas de exposição, a oxidação era muito intensa para permitir qualquer análise, tanto qualitativa quanto quantitativa.

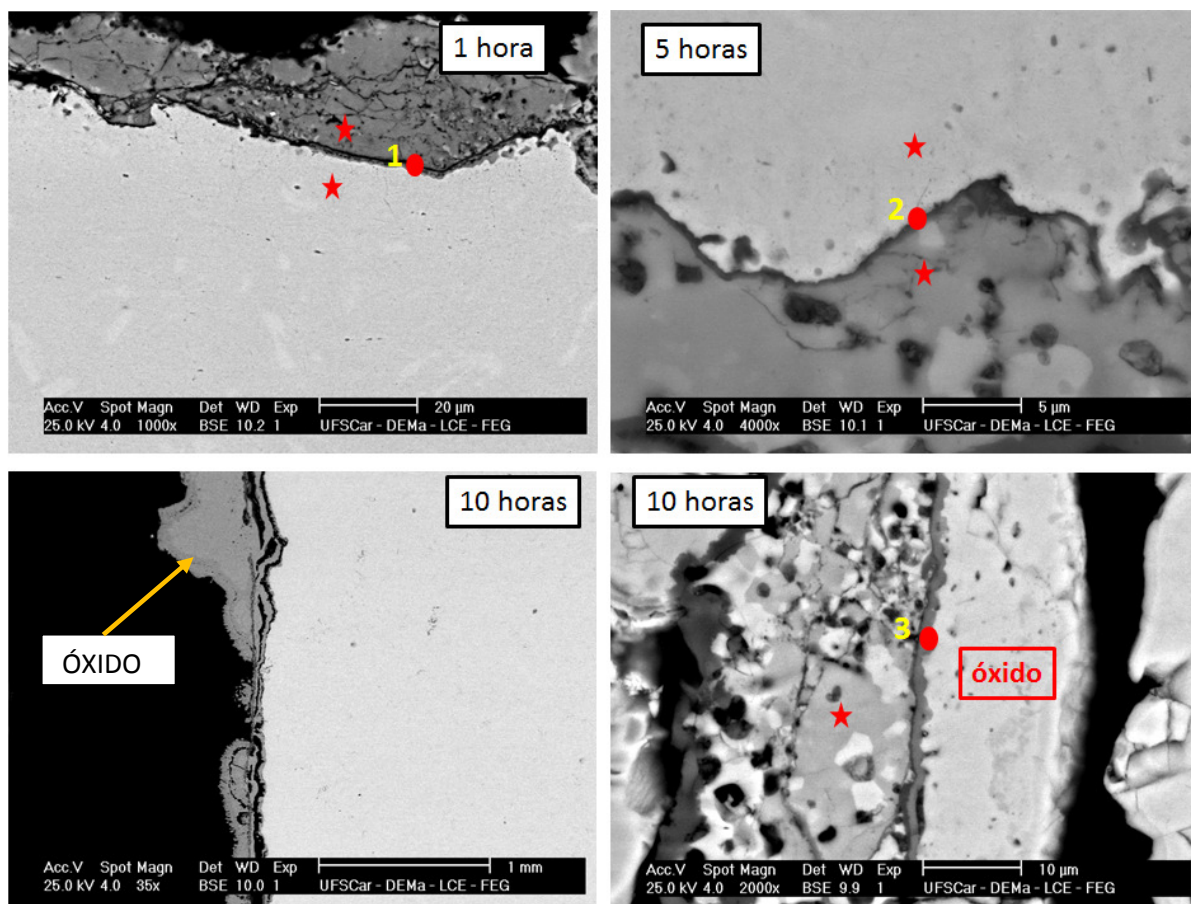


Figura 5.36 Amostras do sistema revestimento/substrato nitretado expostas a 900 °C.

A imagem da esquerda inferior da Figura 5.36 mostra uma intensa formação de óxido entre o revestimento e o substrato após 10 horas de exposição a 900°C. Um revestimento com maior espessura seria ideal para evitar tal fenômeno.

Apesar da intensa oxidação sofrida pelo sistema (que é devido ao contato do substrato com o ambiente oxidante), fica claro nas amostras expostas por 1 e 5 horas nessa temperatura, uma diferença entre as amostras da Figura 5.34, referente ao substrato não nitretado. Quando o substrato nitretado é utilizado, observa-se a formação de uma camada de interdifusão mais fina (região 1 e 2 indicadas pelos pontos vermelhos na Figura 5.36), e essa camada não tem sua espessura aumentada significativamente entre 1h e 5h. Já para o substrato não nitretado existe uma aumento maior dessa camada de interdifusão. Isso afeta também a característica do revestimento que possui

poucas regiões mais claras como ocorre na Figura 5.34, que são devido a variações de composição química. As estrelas vermelhas indicam regiões utilizadas para o estudo de interdifusão, no qual, regiões adjacentes entre substrato e revestimento foram analisadas por EDS. No caso da amostra de 10 horas de exposição, o revestimento estava em contato com o óxido, dessa forma, a reação de interdifusão entre substrato de aço e revestimento foi interrompida entre 5 e 10 horas de experimento.

A Tabela 5.5 mostra resultados de EDS para as regiões 1,2 e 3 indicadas pelos pontos vermelhos na Figura 5.36.

Tabela 5.5 Composição química analisada por EDS nas regiões indicadas na Figura 5.36.

Região	Al (%at.)	Co (%at.)	Fe (%at.)	Cr (%at.)
1	32,6	3,5	61,2	2,7
2	68,2	2,1	28,2	1,5
3	50,0	2,1	45,7	2,2

As análises de EDS nas regiões adjacentes a interface entre substrato e revestimento, como indicadas nas estrelas em vermelho nas Figura 5.34 e Figura 5.36 estão apresentadas nas Figura 5.37 e Figura 5.38 respectivamente.

A Figura 5.37 traz os resultados do sistema revestimento/aço não nitretado. Nessa figura, fica claro que a composição química do substrato, que era originalmente apenas de ferro e carbono, começa a apresentar a presença de alumínio com o aumento do tempo de permanência na temperatura de 900 °C. A composição química do revestimento também apresenta diminuição na quantidade de alumínio e aumento na quantidade de ferro que foi de 10,2% (%at.) após 1 hora para 14,8% após 10 horas de exposição. Esses resultados confirmam que as reações de interdifusão ocorrem nesse sistema a 900 °C.

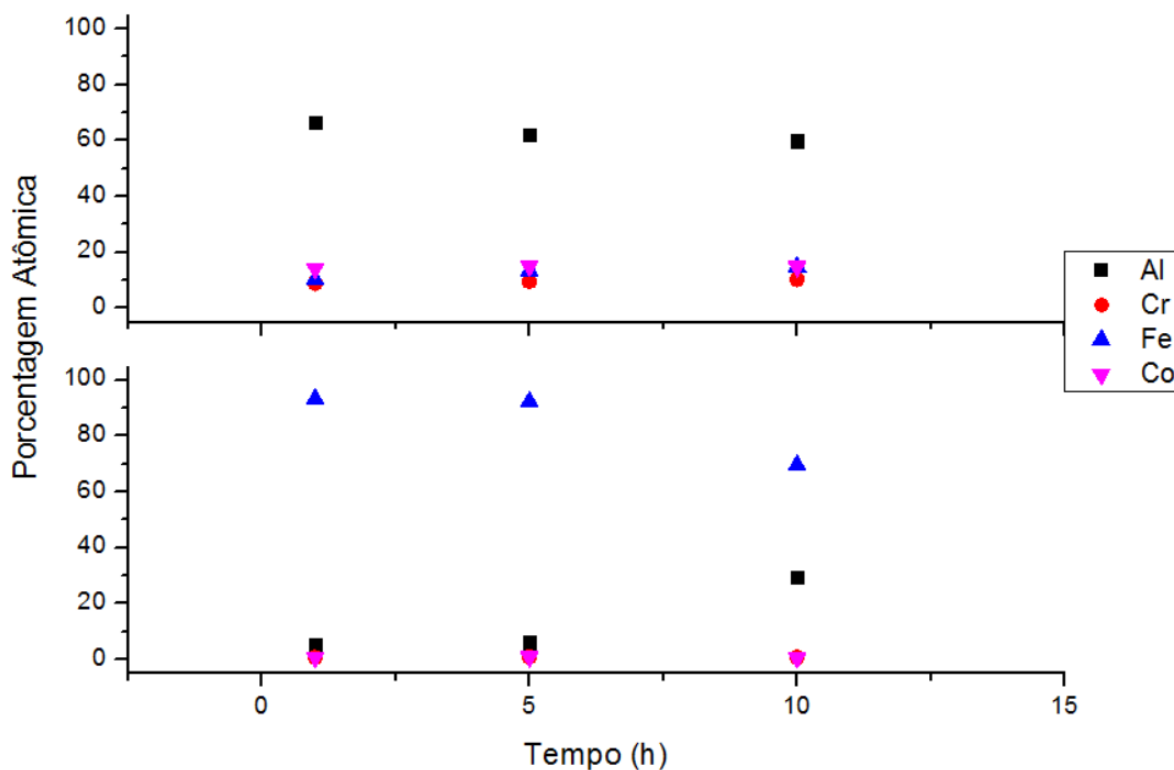


Figura 5.37 Resultados da análise de interdifusão a 900 °C do sistema revestimento/aço não-nitretado. Figura de cima (composição química do revestimento). Figura de baixo (composição química do substrato).

A Figura 5.38 traz os resultados do sistema revestimento/aço nitretado. Os resultados indicam uma menor diferença de composição entre os revestimentos expostos a 900 °C por diferentes tempos, sendo que pouca variação composicional de ferro e alumínio foi observada. Além disso, fica claro no gráfico inferior da Figura 5.38, que a composição química do substrato fica inalterada, ou seja, não houve difusão considerável de alumínio para dentro do substrato. Isso indica um resultado promissor para a redução de reações entre substratos de aço e revestimentos de alumínio para aplicação em elevadas temperaturas, possibilitando o aumento da temperatura de uso do revestimento QC1 em substratos de aço, que era limitado até 700 °C.

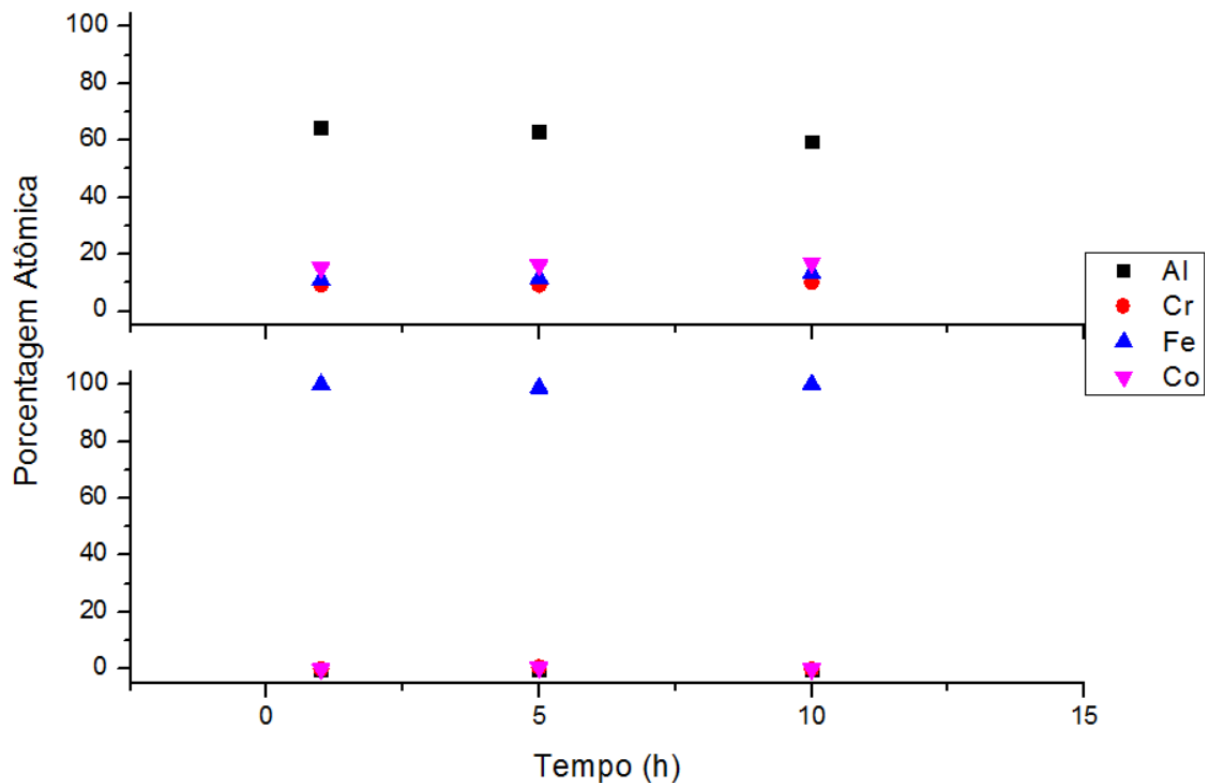


Figura 5.38 Resultados da análise de interdifusão a 900 °C do sistema revestimento/aço nitretado. Figura de cima (composição química do revestimento). Figura de baixo (composição química do substrato).

5.2.3 Caracterização mecânica dos revestimentos

Como mencionado na seção de materiais e métodos, os revestimentos foram caracterizados mecanicamente por ensaio de microdureza Vickers e por ensaio de desgaste na configuração pino sobre placa.

Medidas de microdureza Vickers com carga de 50 gramas foram realizadas na superfície dos substratos e revestimentos. A Figura 5.39 mostra os resultados obtidos. Os revestimentos fabricados com material atomizado e moído (QC1_HVOF_ATM e QC1_HVOF_ZOZ) estão apresentados juntamente com os valores de microdureza obtidos para os substratos de aço nitretado e não-nitretado. Os valores de microdureza apresentados pelos revestimentos estão na entre 450 e 550 HV, muito próximos dos valores apresentados na literatura para revestimentos quasicristalinos e aproximantes. O revestimento

apresentou inclusive dureza superior ao aço nitretado que não é superior a 400 HV.

O revestimento fabricado com material atomizado apresentou microdureza superior ao material moído. Isso se deve a maior porosidade apresentada pelo revestimento fabricado com material moído e a presença de contaminantes de Fe e Cr como mostrados na Figura 5.20, que são impurezas de aços inoxidáveis e apresentam valores de microdureza inferiores a dos revestimentos quasicristalinos e aproximantes [2].

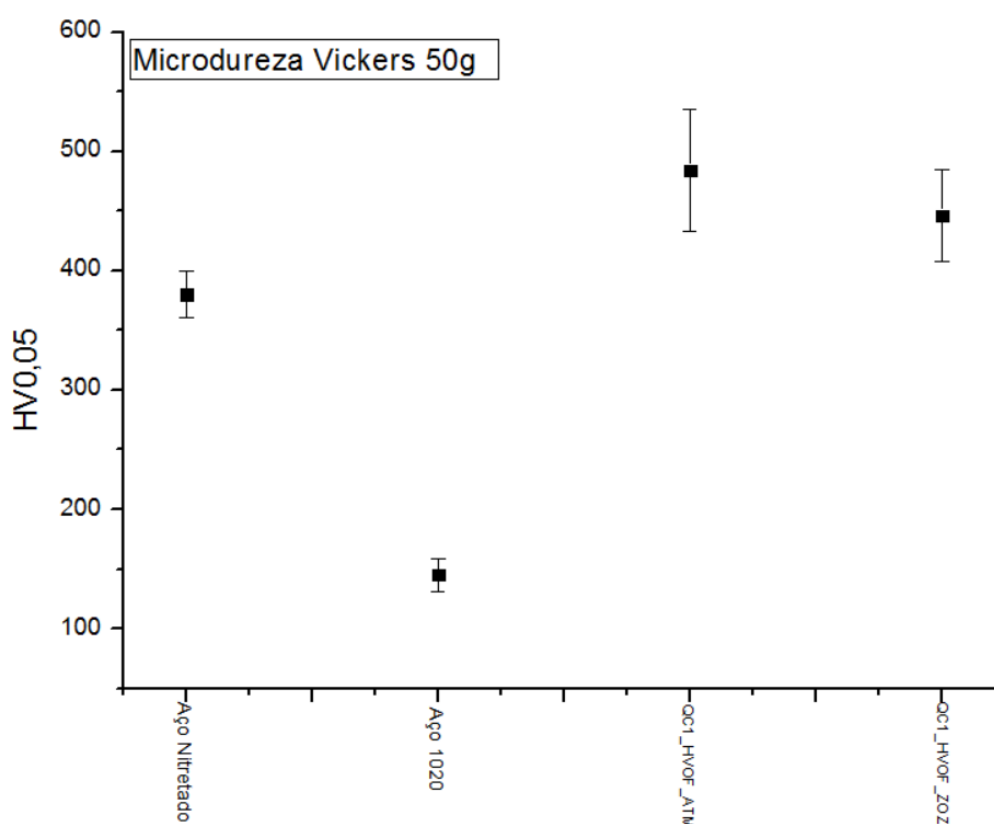


Figura 5.39 Resultados de microdureza Vickers apresentados pelos substratos e revestimentos.

A Figura 5.40 traz resultados do teste de desgaste referentes aos valores de coeficiente de fricção obtidos no decorrer do ensaio. O eixo y traz os valores de coeficiente de fricção e o eixo x traz o total de deslocamento (em metros) do pino contra a amostra. As imagens trazem resultados com duas diferentes configurações do ensaio de desgaste. As figuras (a), (b) e (c) trazem

os resultados das amostras de aço, QC1_HVOF_ATM e QC1_HVOF_ZOZ respectivamente, submetidas a uma carga de ensaio de 12N e frequência de 1Hz. As figuras (d), (e) e (f) trazem os resultados das amostras de aço, QC1_HVOF_ATM e QC1_HVOF_ZOZ respectivamente, submetidas a uma carga de ensaio de 32N e frequência de 2Hz.

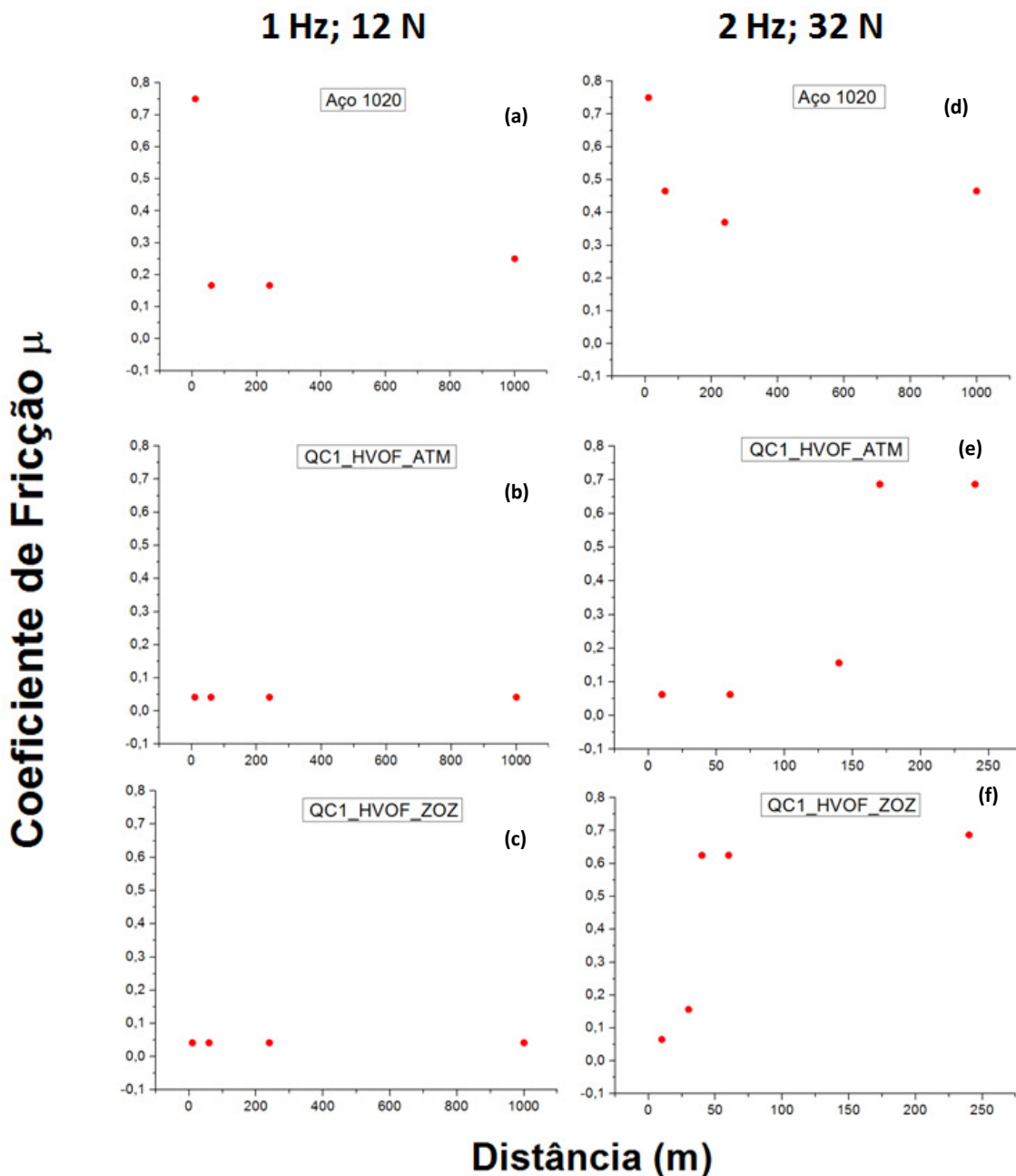


Figura 5.40 Resultados do teste de desgaste para amostras submetidas ao ensaio de desgaste. Condição de carga de 12N e frequência de 1 Hz: (a) Aço 1020; (b) QC1_HVOF_ATM e (c) QC1_HVOF_ZOZ. Condição de carga de 32N e frequência de 2 Hz: (d) Aço 1020; (e) QC1_HVOF_ATM e (f) QC1_HVOF_ZOZ.

Os resultados indicam um comportamento similar para o aço em ambos os casos, onde no início do ensaio ele apresenta um elevado coeficiente de fricção e na sequência do ensaio esse valor diminui e se mantém aproximadamente constante. Já para o caso das amostras de revestimento, dois comportamentos são observados de acordo com a carga e velocidade de ensaio. No caso de menor carga e menor velocidade (isto é, menor frequência) as amostras de revestimento apresentam valores de coeficiente de atrito extremamente baixos (inferiores a 0,05) e que não se alteram. Entretanto, com maior carga e maior velocidade de ensaio, o coeficiente de atrito no início é baixo, assim como no caso anterior, mas a partir de certo momento se tornam muito elevados (acima do observado para a amostra de aço) e nesse momento, é observada grande taxa de desgaste no revestimento, sendo que em ambos os revestimentos, para a configuração de ensaio de 32N de carga e 2Hz de frequência o ensaio foi interrompido em 250 metros pois o revestimento foi totalmente consumido.

Isso indica uma importante limitação do uso desses revestimentos para aplicações que necessitem de resistência ao desgaste, pois a partir de certo nível de esforço mecânico, o material começa a se fraturar e por ser muito frágil, o revestimento entra em colapso. No caso das curvas acima, isso ocorre no momento em que o coeficiente de fricção sofre um drástico aumento para o caso do ensaio com maior sollicitação mecânica. Outro fator muito importante a ser considerado é a qualidade do revestimento. Por se tratar de um material frágil, a presença de porosidade e trincas reduz significativamente a resistência ao desgaste dos revestimentos. No caso de um revestimento com baixa porosidade, o colapso do revestimento só ocorre, nas condições estudadas, a partir do momento no qual uma trinca é formada. Já no caso de revestimentos com elevada porosidade e trinca, a sollicitação precisa apenas ser suficiente para propagar as trincas pré-existentes.

A Figura 5.41 traz resultados de desgaste em termos de perda volumétrica para a configuração de ensaio de carga de 12N e frequência de 1Hz, por 1000 metros de deslocamento do pino contra as amostras.

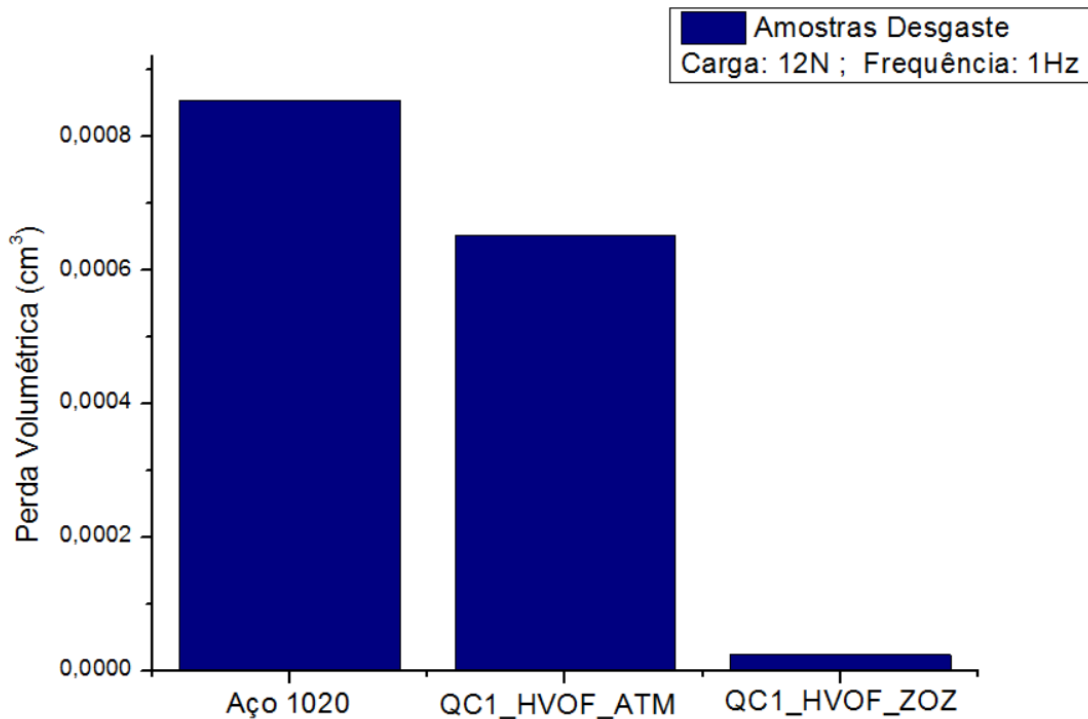


Figura 5.41 Resultados de desgaste em termos de perda volumétrica para a configuração de ensaio de carga de 12N e frequência de 1Hz, por 1000 metros de deslocamento do pino contra as amostras.

Como se pode observar, os resultados indicam um desempenho superior para os revestimentos no caso da configuração de ensaio de menor solicitação mecânica, sendo que o revestimento QC1_HVOF_ZOZ mostrou um desempenho superior. Entretanto, por se tratarem de valores muito pequenos de perda de volume (na quarta casa decimal de cm^3), um erro experimental importante está associado aos valores apresentados, sendo que o erro da balança utilizado nas medições é da ordem dos valores de perda apresentados, que para todas as amostras foram muito pequenos.

A Figura 5.42 traz resultados de desgaste em termos de perda volumétrica para a configuração de ensaio de carga de 32N e frequência de 2Hz, por 240 metros de deslocamento do pino contra as amostras.

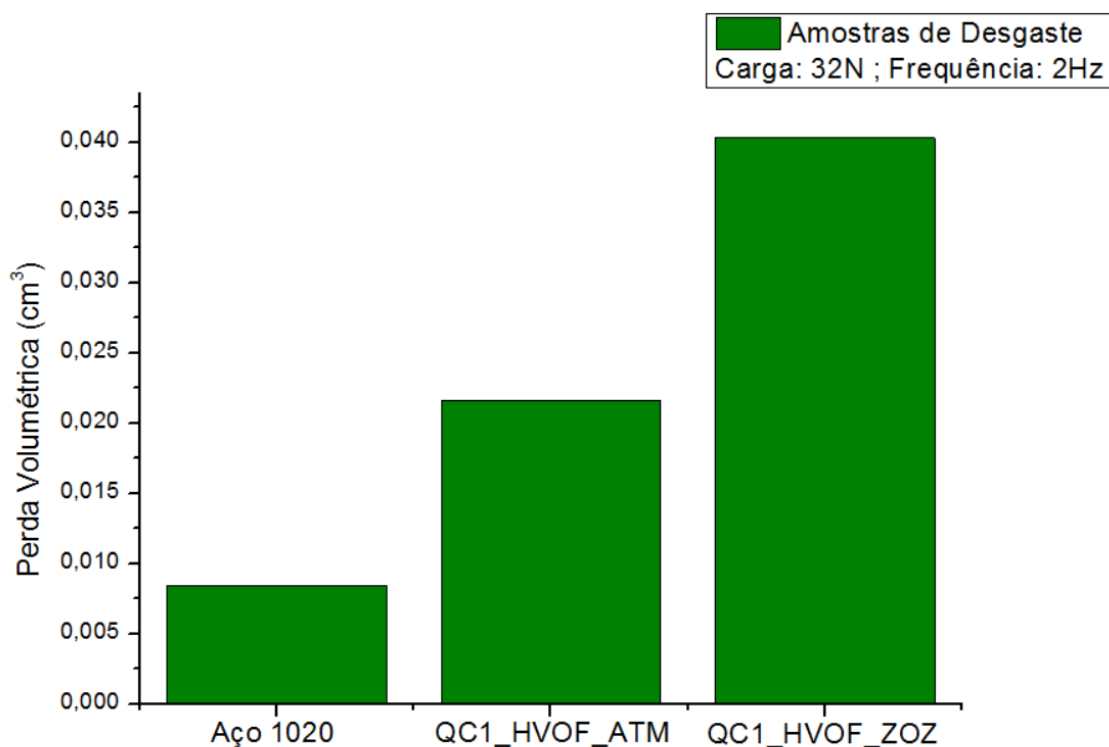


Figura 5.42 Resultados de desgaste em termos de perda volumétrica para a configuração de ensaio de carga de 32N e frequência de 2Hz, por 240 metros de deslocamento do pino contra as amostras.

Para a configuração de maior sollicitação mecânica, a amostra de aço carbono teve desempenho superior aos revestimentos fabricados. Isso confirma os resultados de coeficiente de atrito por distância de ensaio conforme mostrados na Figura 5.40 onde para essa configuração de ensaio, a partir de certa distância de ensaio, os valores de coeficiente de atrito tem um drástico aumento que resultam em uma acelerada perda de material que faz com que os revestimentos sejam rapidamente consumidos no ensaio.

5.3 Caracterização das ligas do sistema Al-Co-Fe-Cr

Como descrito na seção de materiais e métodos, quatro ligas foram fabricadas por fundição em forno a arco, por fundição em coquilha de cobre e por *melt-spinning* para estudar o comportamento desse sistema na região de formação das fases Al_5Co_2 e $Al_{13}Co_4$. As ligas QC1 e QC1.2 possuem a mesma

composição nominal, a diferença é que a primeira foi fabricada utilizando material obtido no processo de atomização e a segunda foi fabricada a partir de elementos puros, fundidos em um forno de fusão a arco sob atmosfera de argônio, para fabricação de pré-ligas. Outras duas ligas, QC3 e QC5 foram também fabricadas. A composição nominal das ligas está apresentada na Tabela 4.2. Essas pré-ligas foram utilizadas para fabricar amostras fundidas em coquilha de cobre e por *melt-spinning*.

O estudo apresentado a seguir se baseou no diagrama de equilíbrio Al-Co-Fe de Grushko et al. [48], assumindo que o Cr e o Fe ocupam as mesmas posições atômicas nas fases e assim, o cálculo da composição foi feita somando-se Cr e Fe no mesmo lado do diagrama. A Figura 5.43 mostra a região onde as ligas QC1, QC1.2, QC3 e QC5 foram fabricadas.

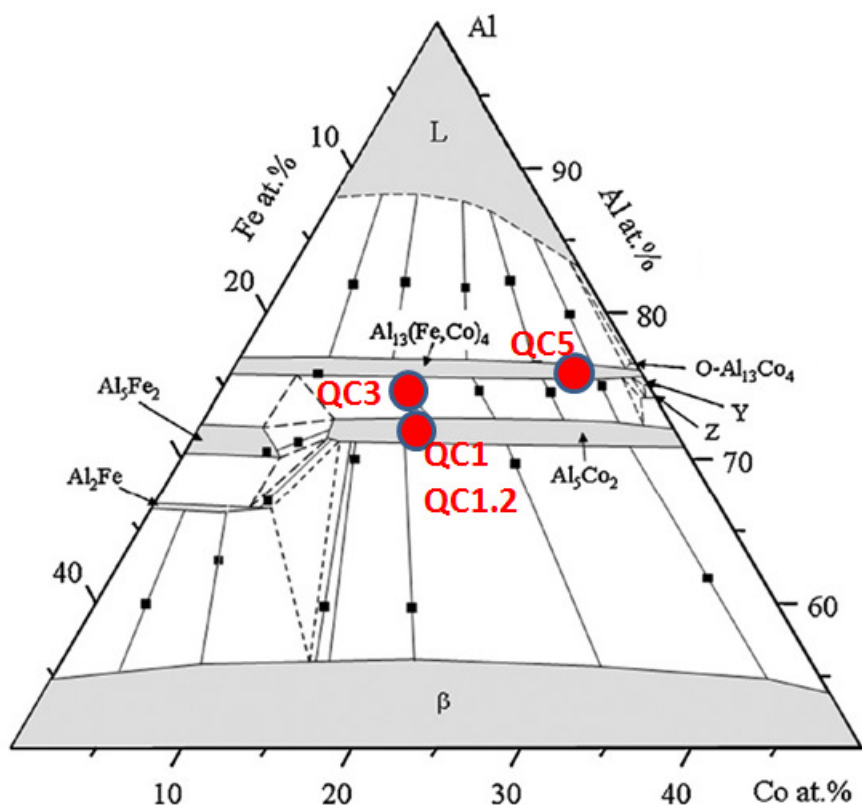


Figura 5.43 Corte isotérmico, à 1070 °C, do diagrama Al-Co-Fe [48] com as regiões exploradas no presente trabalho (Cr foi somado no lado do Fe).

Além disso, buscou-se aplicar a regra de Hume-Rothery para o caso dos quasicristais [20] na qual através da composição química da liga e a valência de seus elementos uma razão de elétron livre por átomo é obtida para a liga e fases quasicristalinas apresentam uma tendência de formação para determinados valores dessa razão dependendo do sistema metálico. Para o sistema binário Al-Co, a formação de quasicristais está localizada na região de valores de elétron livre/átomo entre 1,7 e 1,9 [52]. No caso do sistema Al-Co-Fe-Cr, o cálculo dessa razão é dado pela equação 1:

$$\frac{\text{é livre}}{\text{átomo}} = V_{Al}xV_{Co}yV_{Fe}zV_{Cr}w.....(1)$$

Onde, $x+y+z+w=1$ e representam a fração atômica dos elementos nas ligas estudadas e "V" representa a valência apresentada pelos mesmos. Os valores de valência utilizados para o alumínio, cobalto, ferro e o cromo foram, respectivamente, +3; -1,66; -2,66; -4,66 e foram retirados da referência [52].

As ligas QC1 (e QC1.2), QC3 e QC5 possuem valores de elétron livre/átomo de 1,3, 1,5 e 1,8 respectivamente. É interessante notar que a liga QC1, que é a liga mais estudada desse sistema para a formação de quasicristais e intermetálicos aproximantes, possui um valor de elétron livre/átomo muito longe do ideal para formação de quasicristais no sistema Al-Co. As outras duas ligas se aproximam mais desse valor.

As pré-ligas foram analisadas apenas por DSC para obter as temperaturas de fusão das ligas. Os resultados de DSC estão apresentados na Figura 5.44. Como se pode observar, a amostra QC1 (e também a QC1.2) apresenta um pico a mais do que a amostra QC1_ATM (mesma liga fabricada por atomização). Como será mostrado mais a frente, foi observada na amostra fabricada por fundição em coquilha de cobre, a presença de uma fase rica em cromo, que é segregado na solidificação da liga QC1. Assim, acredita-se que esse primeiro pico de fusão, que é pouco intenso, seja pertencente a fase de cromo formada por segregação do mesmo. Os outros dois picos se devem as reações que ocorrem na fusão dessas ligas. O primeiro acredita-se ser devido a fusão peritética da fase $Al_{13}Co_4$ e o segundo da fusão da fase Al_5Co_2 .

Já no caso da amostra QC3_FA, o primeiro pico observado é mais intenso e como o teor de cromo é inferior nessa liga não deve ser relacionado a formação de fase rica em cromo. Isso também é confirmado na amostra fabricada por fundição em coquilha de cobre. Como será visto mais a frente, a liga QC3 mostrou-se a mais complexa de todas, mostrando a formação de diversas fases relacionadas à fase $Al_{13}Co_4$ em suas diferentes estruturas cristalinas. Dessa forma, os três picos apresentados no DSC dessa amostra devem ser relacionados a diversas reações entre as fases $Al_{13}Co_4$ (fase monoclinica, fase ortorrômbica e fase Y (fase de alta temperatura)). No sistema binário, as fases relacionadas a $Al_{13}Co_4$ se formam por reações peritéticas e peritetóides envolvendo as diversas fases intermetálicas e o líquido [53]. O último pico, por ocorrer em uma temperatura mais elevada deve ser relativo à fase Al_5Co_2 que se forma no final da fusão.

A amostra QC5_FA apresentou a formação de dois picos, que devem ser relativos à fusão da fase $Al_{13}Co_4$ e por fim da fase Al_5Co_2 no final da fusão.

A Tabela 5.6 apresenta as temperaturas de início, e fim de fusão das ligas e o total do intervalo de solidificação apresentado.

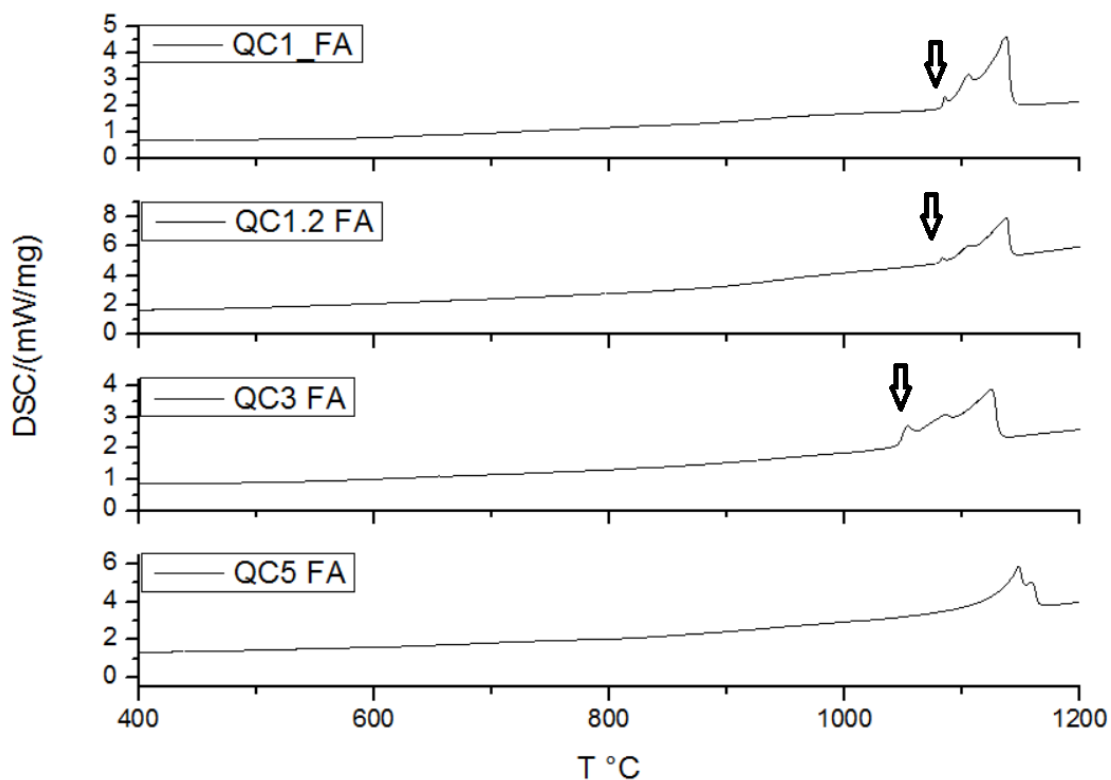


Figura 5.44 Resultados de DSC para as amostras QC1_FA, QC1.2_FA, QC3_FA e QC5_FA.

Tabela 5.6 Valores de temperatura de fusão e intervalo de solidificação das amostras da Figura 5.44.

Amostra	T_{solidus} (°C)	T_{liquidus} (°C)	ΔT (°C)
QC1_FA	1078	1145	67
QC1.2_FA	1079	1145	66
QC3_FA	1042	1135	93
QC5_FA	1070	1167	97

Por se tratar de um trabalho que abrange ligas para isolamento térmico, a temperatura de fusão é importante e observa-se que para todas as ligas o início da fusão do material continua sendo em temperaturas elevadas. Assim, a aplicação de qualquer uma dessas ligas em revestimentos não seria limitada pela temperatura de fusão. Além disso, apesar do intervalo de solidificação aumentar para as ligas QC3 e QC5, continua sendo intervalos de solidificação

relativamente baixos, se comparados com a liga binária Al-Co, e isso é importante no processamento desses materiais, visto que curtos intervalos de solidificação são preferidos para diminuir problemas relativos a segregação e com relação a fluidez do líquido.

Na sequência é apresentada em detalhe a caracterização estrutural das ligas fabricadas por fundição em coquilha de cobre e por *melt-spinning*.

5.3.1 Caracterização estrutural das ligas fabricadas por fundição em coquilha de cobre e *melt-spinning*

Ligas QC1 e QC1.2 (Al₇₁Co₁₃Fe₈Cr₈)

A Figura 5.45 traz os resultados de DRX obtidos para a liga QC1 fabricada por fundição em coquilha de cobre (QC1_DS) e por *melt-spinning* (QC1_MS). Como pode se observar, a fase majoritária em ambas as amostras é a fase Al₅Co₂ com a presença da fase M-Al₁₃Co₄. Uma fase rica em cromo foi identificada na amostra QC1_DS. Entretanto, para a amostra fabricada por *melt-spinning* essa fase não ocorre. As imagens de MEV que serão mostradas a frente mostram a formação dessa fase rica em cromo nas amostras QC1_DS. O mesmo padrão de DRX foi observado para as amostras QC1.2_DS e QC1.2_MS. Essas amostras foram fabricadas apenas para controle de composição visto que a liga QC1.2 foi fabricada com elementos de maior pureza. Entretanto, isso não mostrou nenhuma influência na formação das fases observadas, que foram as mesmas da liga QC1. Por esse motivo o DRX e MEV da liga QC1.2 não é apresentado aqui.

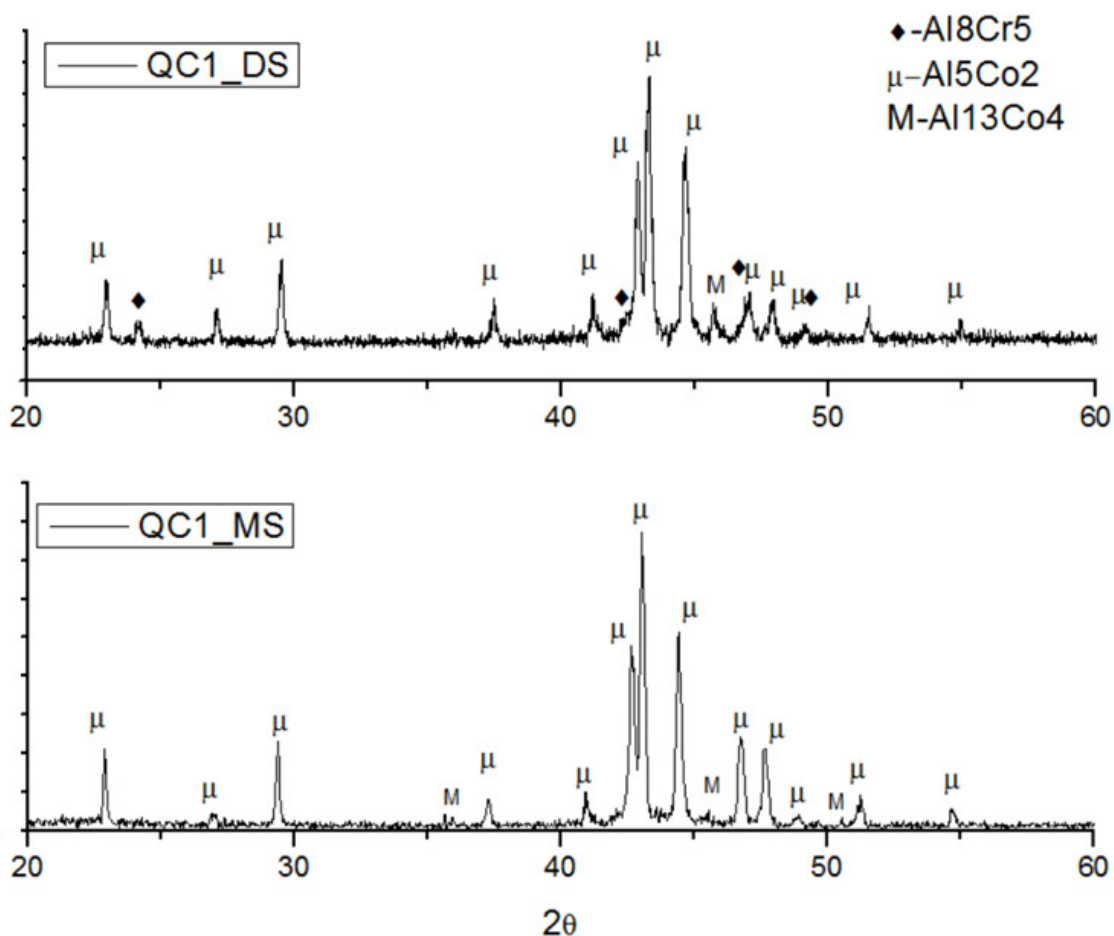


Figura 5.45 Resultados de DRX das amostras QC1_DS e QC1_MS.

A Figura 5.46 traz imagens de MEV da amostra QC1_DS, mostrando a formação das fases Al₅Co₂ com a presença da fase M-Al₁₃Co₄ (fase mais escura) e com uma fase rica em cromo em destaque que se forma no início da solidificação, pois foi observada nas regiões adjacentes a superfície da amostra que estava em contato com o molde de cobre na solidificação. Também pode se observar uma elevada tendência da fase Al₅Co₂ em solidificar-se de maneira bastante facetada (ver Figura 5.15). Aqui vale lembrar que as fases facetadas tem velocidade de crescimento inferior as fases que crescem como dendritas [54]. Isso será usado mais a frente no estudo da liga QC3 para explicar a ausência da fase Al₅Co₂, que pelo diagrama da Figura 5.43, era esperado se formar.

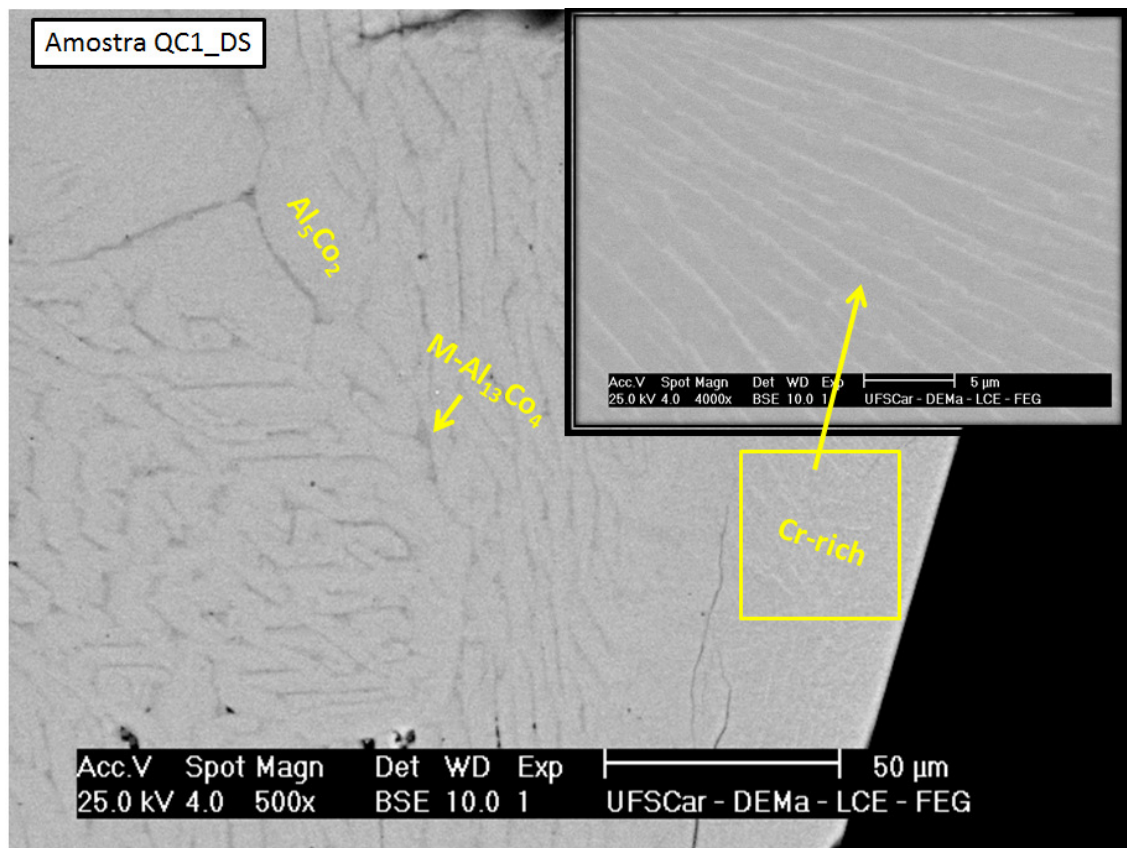


Figura 5.46 Imagens de MEV da amostra QC1_DS.

A Figura 5.47 traz imagens de MET da amostra QC1_MS (fabricada por *melt-spinning*) em modo de STEM com as difrações de elétrons das fases indicadas. A Figura 5.48 traz a indexação dos padrões de difração. A amostra consiste de uma matriz de Al_5Co_2 com a fase $M-Al_{13}Co_4$ localizada nos contornos de grão. A Figura 5.49 mostra imagem de HAADF da mesma amostra com microanálise dos pontos identificados na imagem da microestrutura. A imagem mostra as fases Al_5Co_2 e $M-Al_{13}Co_4$. Os resultados de microanálise confirmam uma maior presença de alumínio na fase mais escura, o que é esperado já que a fase monoclinica possui um teor de alumínio maior do que a matriz Al_5Co_2 .

No presente trabalho a liga QC1, foi fabricada por diversos métodos de fabricação e em todos eles, a liga apresentou a formação das fases Al_5Co_2 e da fase monoclinica $Al_{13}Co_4$, deixando claro que a liga não consiste de uma fase quasicristalina dodecagonal como dito em [7], nem de todas as fases citadas

em [9]. Os resultados corroboram em parte com os resultados de Dubois [2,50] que cita a formação da fase Al_5Co_2 , mas não cita a fase $\text{M-Al}_{13}\text{Co}_4$.

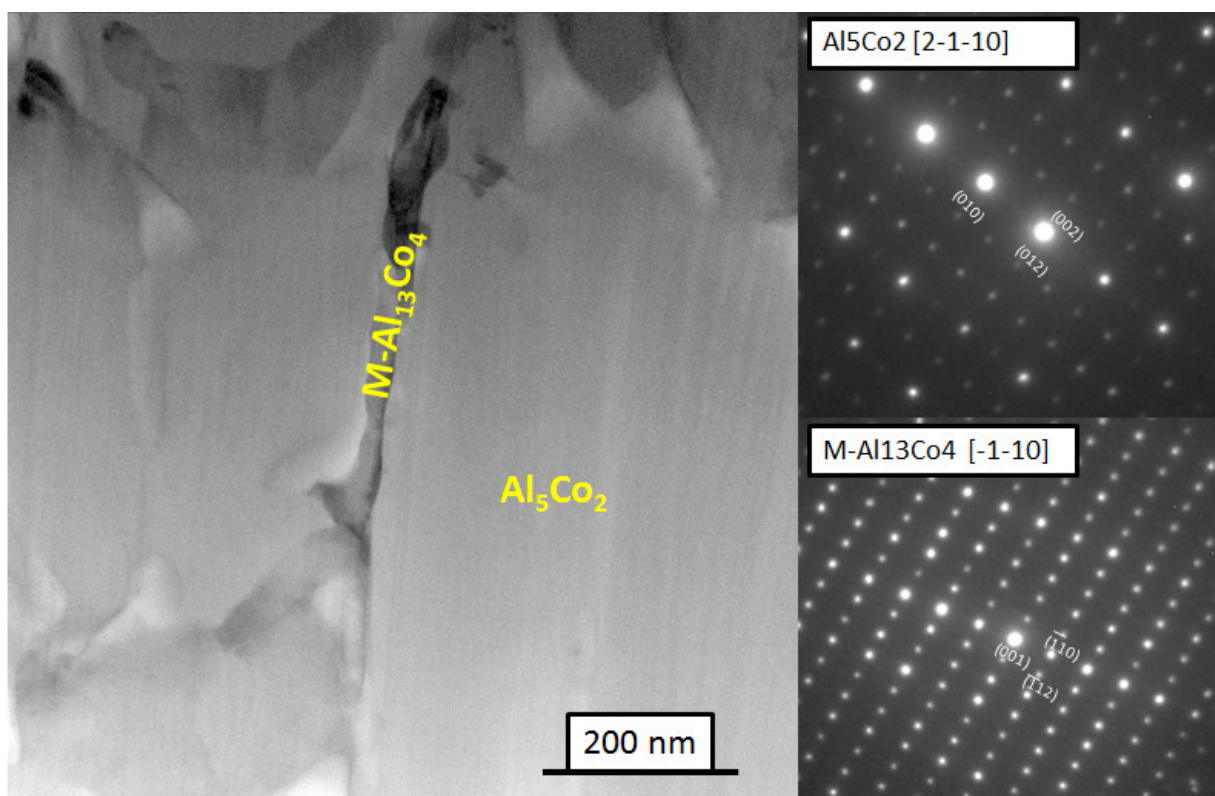


Figura 5.47 Imagens MET da amostra QC1_MS. Microestrutura em modo de STEM com os padrões de difração de elétrons das fases, obtidos em modo TEM.

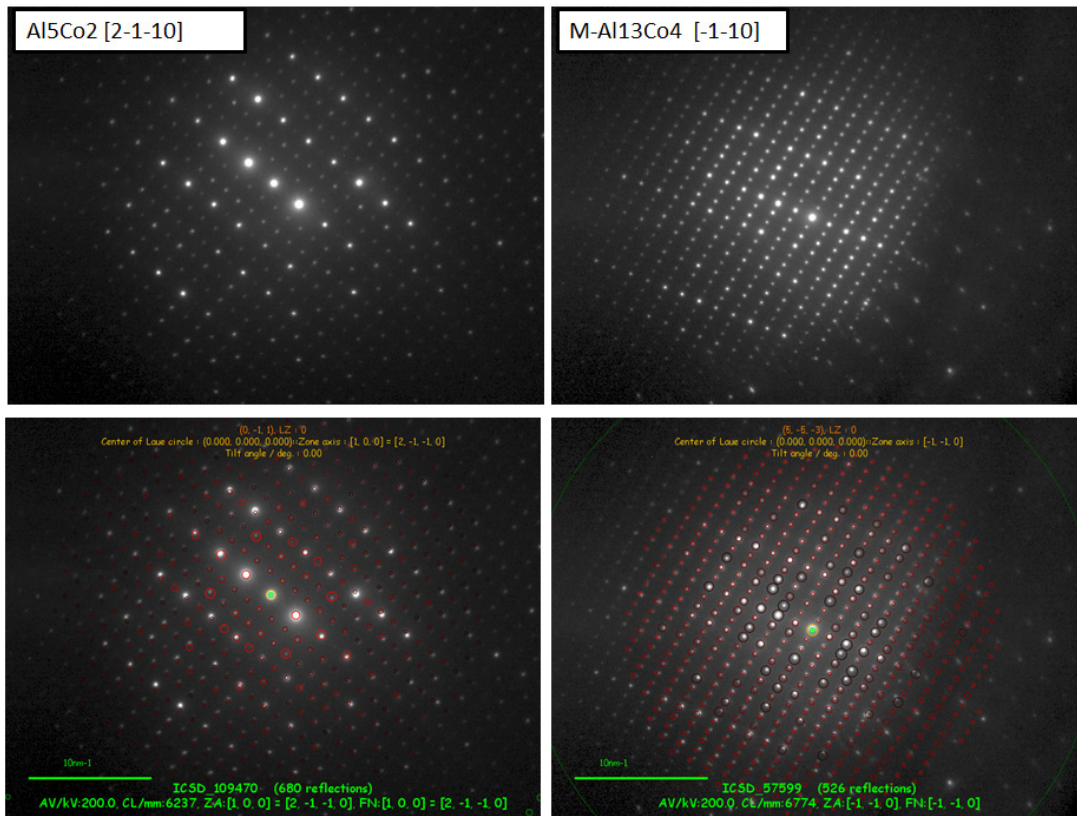


Figura 5.48 Indexação dos padrões de difração de elétrons da Figura 5.47.

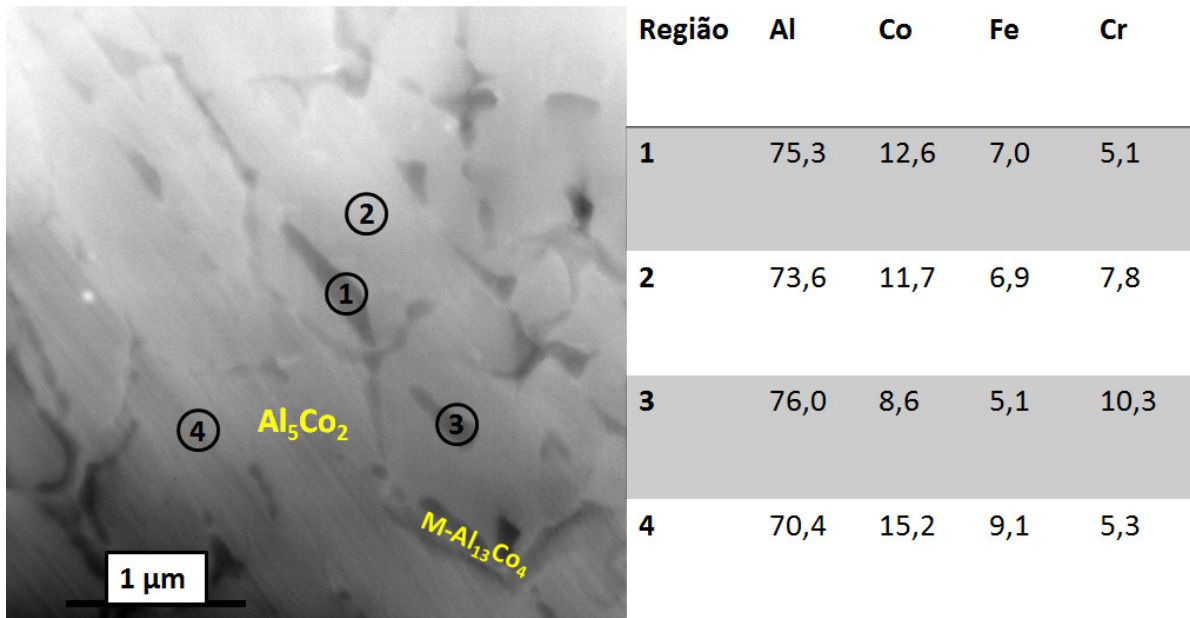


Figura 5.49 Imagem em modo HAADF com microanálise das regiões destacadas.

Liga QC3 (Al₇₄Co₁₂Fe₇Cr₇)

A Figura 5.50 mostra os resultados obtidos por DRX da liga QC3 fabricada por fundição em coquilha de cobre (QC3_DS) e por *melt-spinning* (QC3_MS). Essa liga se apresentou como a mais complexa em termos de presença de mais de duas fases para o caso da liga fabricada por *melt-spinning*. O DRX da amostra QC3_DS é característico da fase monoclinica Al₁₃Co₄. Entretanto, a fase ortorrômbica Al₁₃Co₄ tem o padrão de DRX muito similar nos quais os picos de difração se sobrepõem. As imagens de MEV (mostradas na sequência) da amostra QC3_DS confirmam a presença de duas fases, e com isso o DRX foi indexado com a presença das fases monoclinica e ortorrômbica.

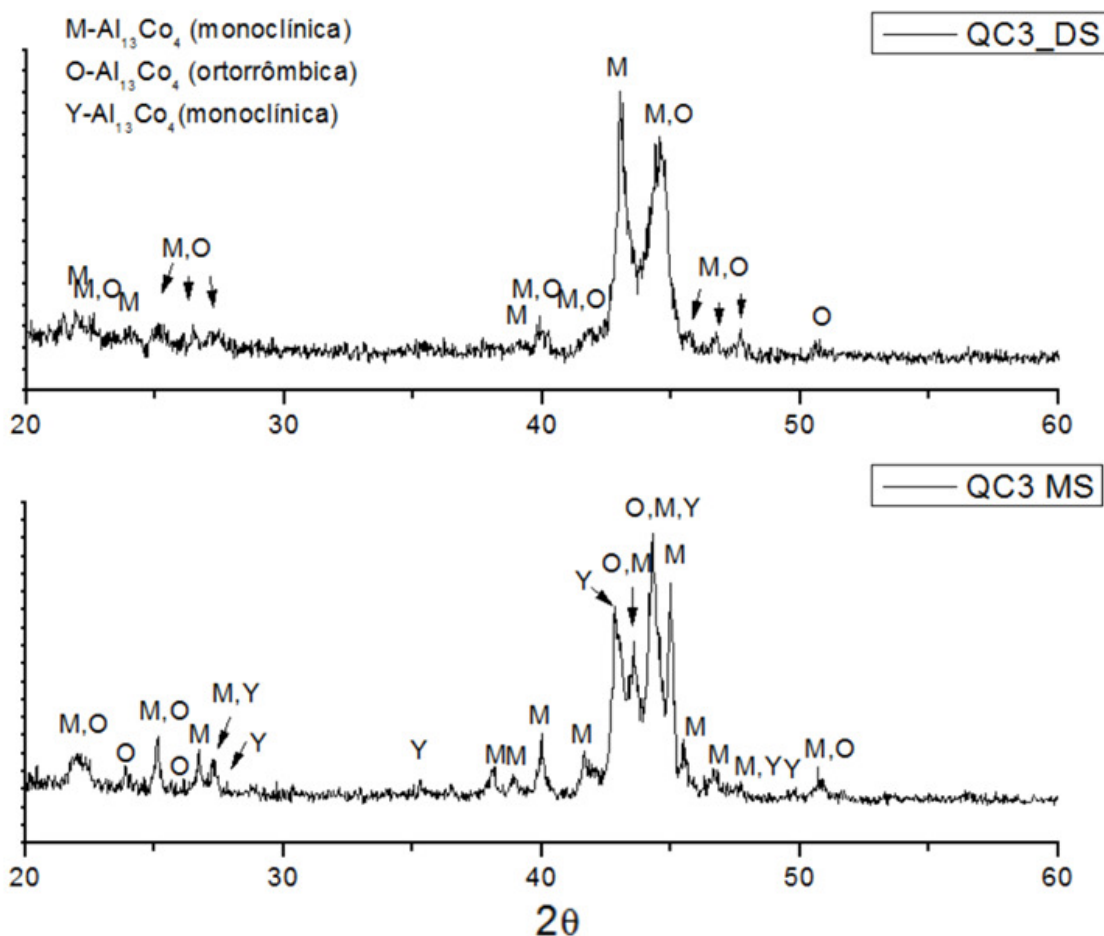


Figura 5.50 Resultados de DRX das amostras QC3_DS e QC3_MS.

A Figura 5.51 mostra imagem de MEV da amostra QC3_DS comparando a mesma com a imagem apresentada na Figura 5.15.

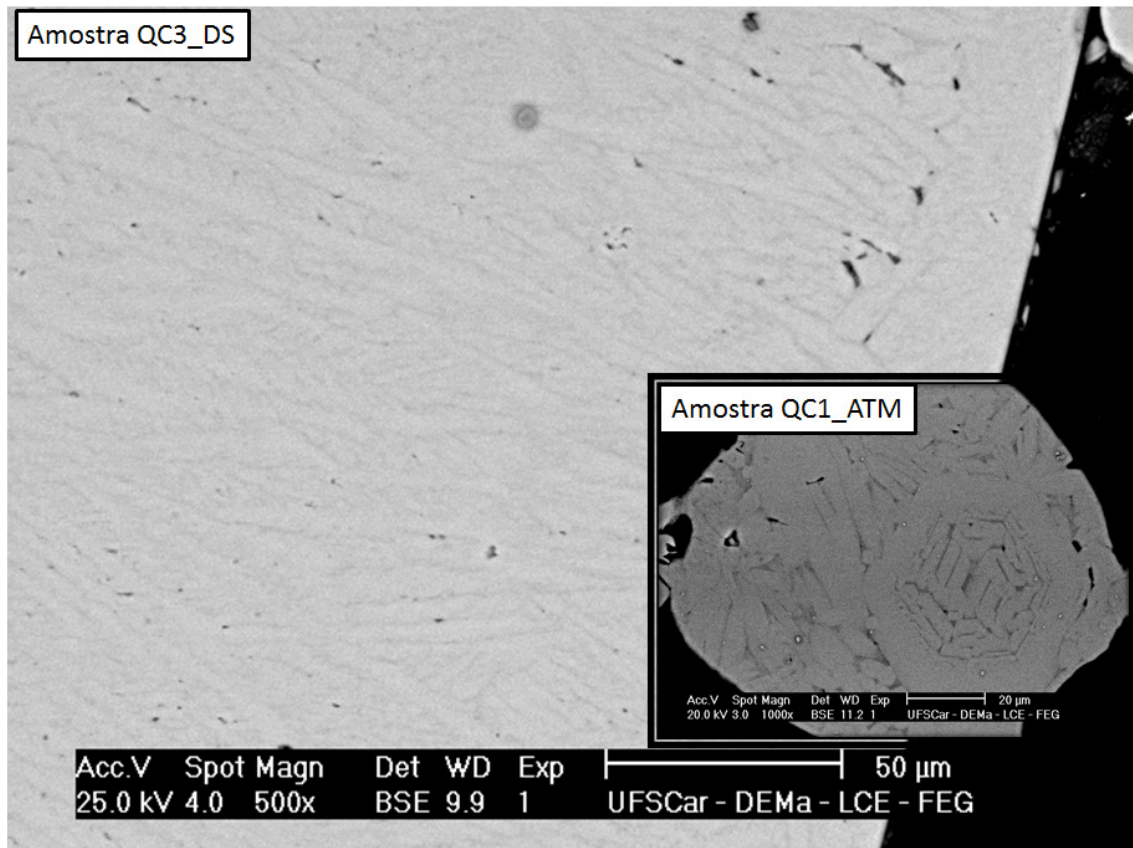


Figura 5.51 Imagem de MEV da amostra QC3_DS comparando a microestrutura da amostra QC1_ATM.

A imagem de MEV da amostra QC3_DS mostra a presença de duas fases, sendo uma delas mais clara e uma ligeiramente mais escura, indicando uma presença ligeiramente superior de alumínio. Olhando o diagrama Al-Co (Figura 5.13), percebe-se que a fase ortorrômbica $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ possui um teor ligeiramente superior de alumínio do que a fase monoclinica, indicando que ambas as fases estão presentes na amostra. A Figura 5.43 mostra que a composição da liga QC3 se encontra na região intermediária de formação das fases Al_5Co_2 e $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$. Entretanto, apenas as fases relativas à $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ foram observadas, tanto na amostra QC3_DS quanto na amostra QC3_MS (imagens de MET dessa amostra confirmam isso e serão mostradas na sequência) e não foi observada em nenhum momento a fase Al_5Co_2 . Uma possível explicação

para isso pode ser dada olhando-se a imagem da amostra QC1_ATM mostrada na imagem de MEV anterior. As fases $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ mostram uma natureza de crescimento menos facetada do que mostrada para a fase Al_5Co_2 . Mesmo que o diagrama de equilíbrio compreenda as duas fases para a composição QC3, a cinética de crescimento das fases $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ deve ser mais rápida do que para a fase Al_5Co_2 justamente pela natureza mais difusa (isto é, menos facetada) para a fase $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ e com isso, a sua formação nas amostras QC3 foi obtida sem a presença da fase hexagonal (Al_5Co_2). Além disso, por se tratar do sistema quaternário e não do ternário Al-Co-Fe, possivelmente a estabilidade de fases pode não corresponder ao equilíbrio apresentado na Figura 3.12 e a região de estabilidade da fase $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ pode ser maior no caso do sistema Al-Co-Fe-Cr.

O DRX da amostra QC3_MS (Figura 5.50) foi o mais complexo entre as amostras analisadas no presente trabalho por apresentar picos de difração diferentes dos obtidos na amostra fabricada por fundição em coquilha de cobre. Para as outras ligas, os padrões de DRX foram similares enquanto que para a liga QC3 isso não ocorreu. A indexação do padrão só foi completada com o auxílio da caracterização por MET da amostra. Além da presença das fases $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ monoclinica e ortorrômbica, a fase Y (fase $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ de alta temperatura) e uma fase quasicristalina também foram observadas nessa amostra. Além disso, as imagens de MET mostram uma estrutura maclada das fases observadas, o que não foi observado para a amostra QC1_MS. A estrutura de defeitos do tipo de maclas pode ocorrer em fases do tipo Al_{13}M_4 (M= Fe, Co) com estruturas monoclinica e ortorrômbica [55]. Na sequência, as análises de MET da amostra QC5_MS estão apresentadas.

A Figura 5.52 mostra uma imagem de MET em campo claro da amostra QC3_MS, revelando uma estrutura altamente maclada com dois padrões de difração de elétrons em dois eixos de zona, [101] e [001], tirados de grãos diferentes da amostra, revelando a estrutura monoclinica $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$. A Figura 5.53 mostra a indexação dos padrões de difração de elétrons mostrados na Figura 5.52.

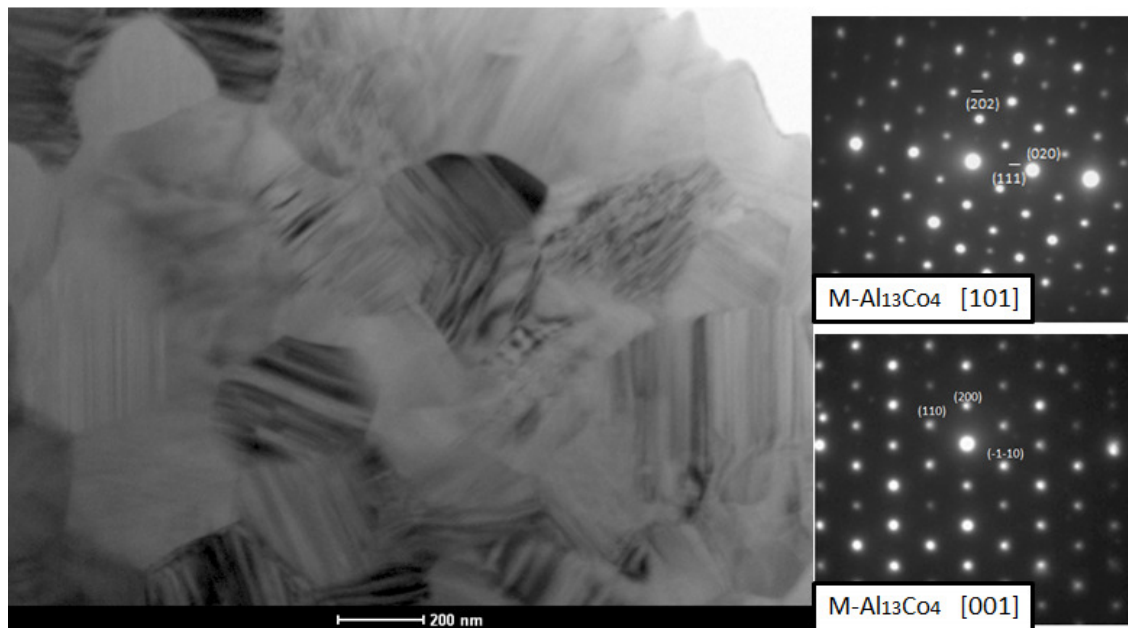


Figura 5.52 Imagens MET da amostra QC3_MS. Microestrutura mostrada em campo claro de MET com os padrões de difração de elétrons da fase $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$.

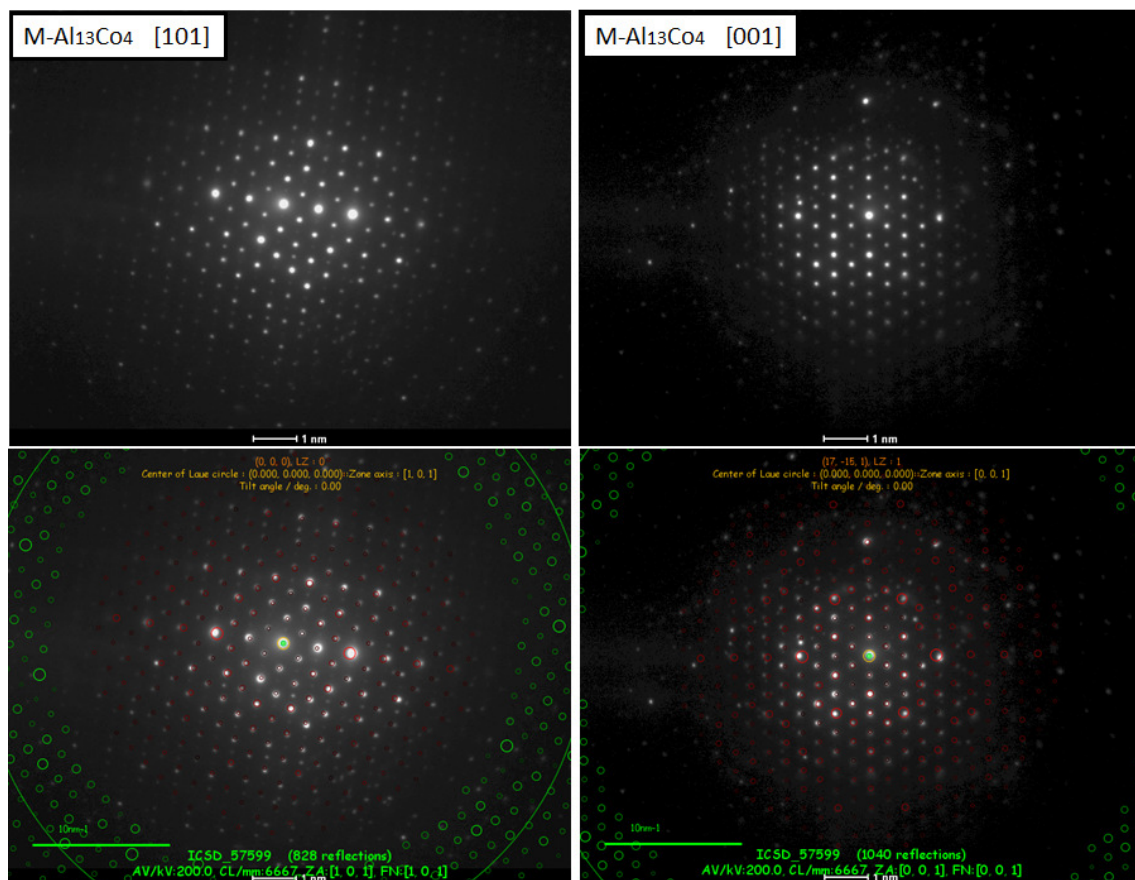


Figura 5.53 Indexação dos padrões de difração de elétrons da Figura 5.52.

A Figura 5.54 mostra uma região onde três fases foram observadas. As fases $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ monoclínica e ortorrômbica foram observadas (eixos de zona [010] e [201] respectivamente) juntamente com uma fase quasicristalina (difração do canto superior esquerdo na imagem de campo claro), no qual o eixo de zona pode ser um eixo de ordem de rotação de ordem 5 ou 10, dependendo do tipo de quasicristal do qual se trata (icosaedral ou decagonal). Por se tratar de uma liga a base de Al e Co, acredita-se que seja um quasicristal decagonal.

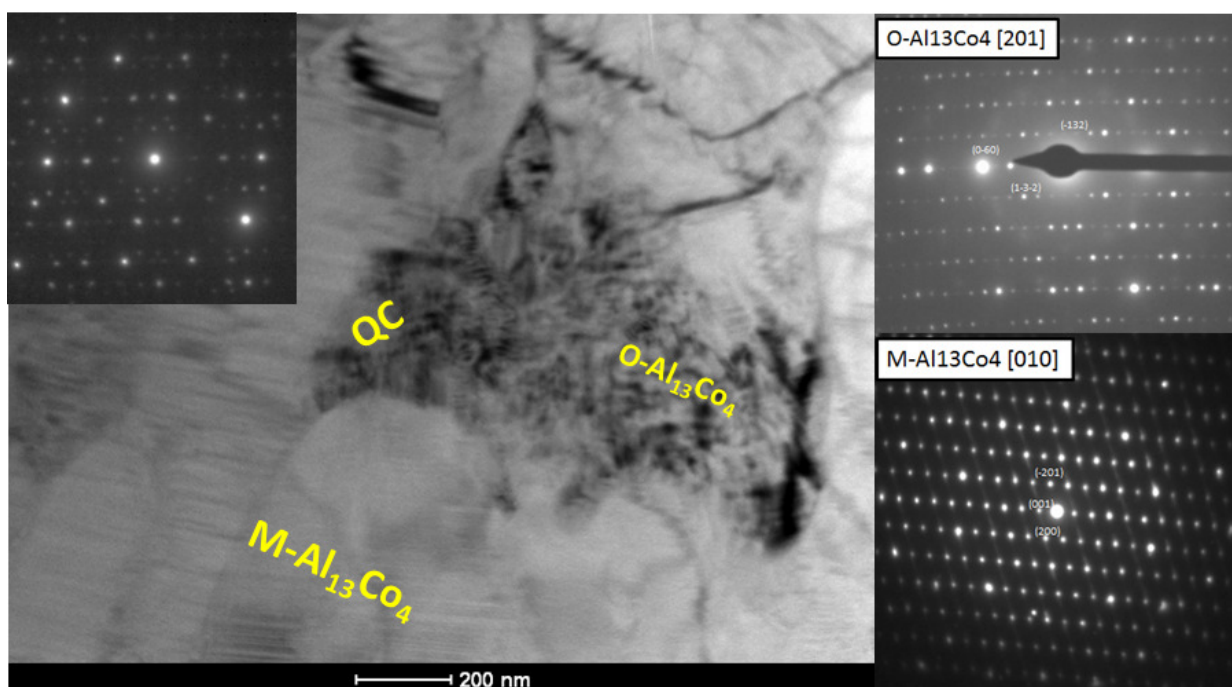


Figura 5.54 Imagens de MET da amostra QC3_MS, mostrando microestrutura em campo claro e a presença de três diferentes fases, sendo uma delas quasicristalina (difração do canto superior esquerdo).

O padrão de difração desse quasicristal está sobreposto ao padrão da fase ortorrômbica, então existem alguns pontos de difração que não pertencem ao quasicristal na imagem, mas pertencem a imagem do padrão de elétrons da fase O- $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$. Isso ocorre, pois o quasicristal foi observado adjacente a fase ortorrômbica. Entretanto, não se puderam fazer análises mais detalhadas dessa fase, pois a mesma foi encontrada uma única vez nas análises. Esses resultados indicam que a liga é composta majoritariamente pelas fases ortorrômbica e monoclínica, mas que fases quasicristalinas podem formar

nesse sistema e sua região de formação deve ser próxima a composição química da liga QC3. Não existem resultados na literatura apontando fases quasicristalinas para essa composição química, sendo assim um resultado promissor para novas composições de ligas quasicristalinas. A Figura 5.55 mostra a indexação dos padrões de difração das fases monoclinica e ortorrômbica da Figura 5.54.

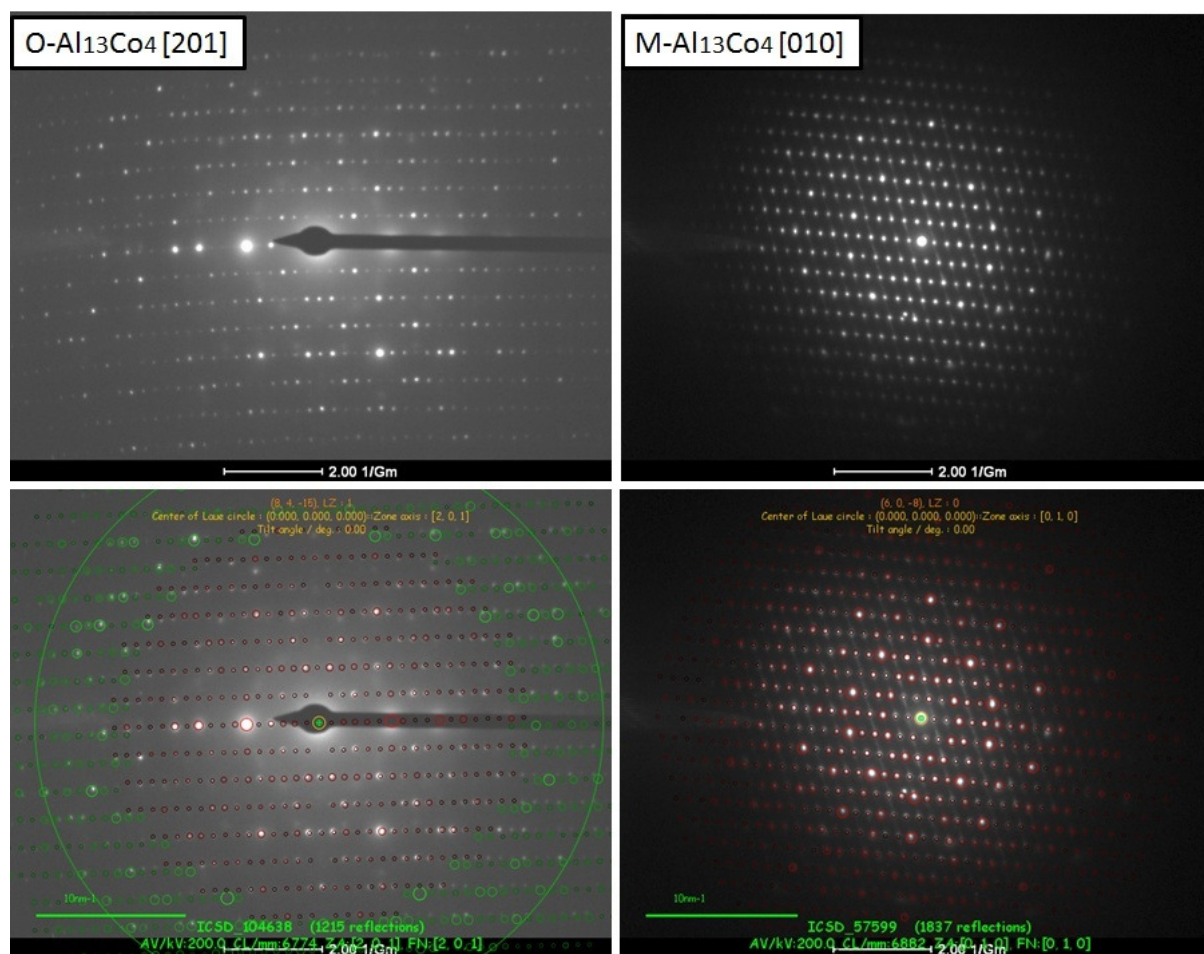


Figura 5.55 Indexação dos padrões de difração de elétrons das fases $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ ortorrômbica e monoclinica da Figura 5.54.

Uma quarta fase foi também observada na amostra QC3_MS, sendo esta uma fase também relacionada à $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$, chamada de fase Y, que é uma fase de alta temperatura do sistema Al-Co, conforme mencionado anteriormente. A Figura 5.56 mostra uma imagem de MET em campo claro com o padrão de difração de elétrons da fase Y no eixo de zona [010]. A Figura

5.57 mostra a indexação do padrão de difração de elétrons mostrado na Figura 5.56. Com esses resultados de MET, consegue-se concluir, em parte, a indexação do padrão de DRX apresentado na Figura 5.50, mas não se consegue definir se algum e quais dos picos de difração pertencem à fase quasicristalina.

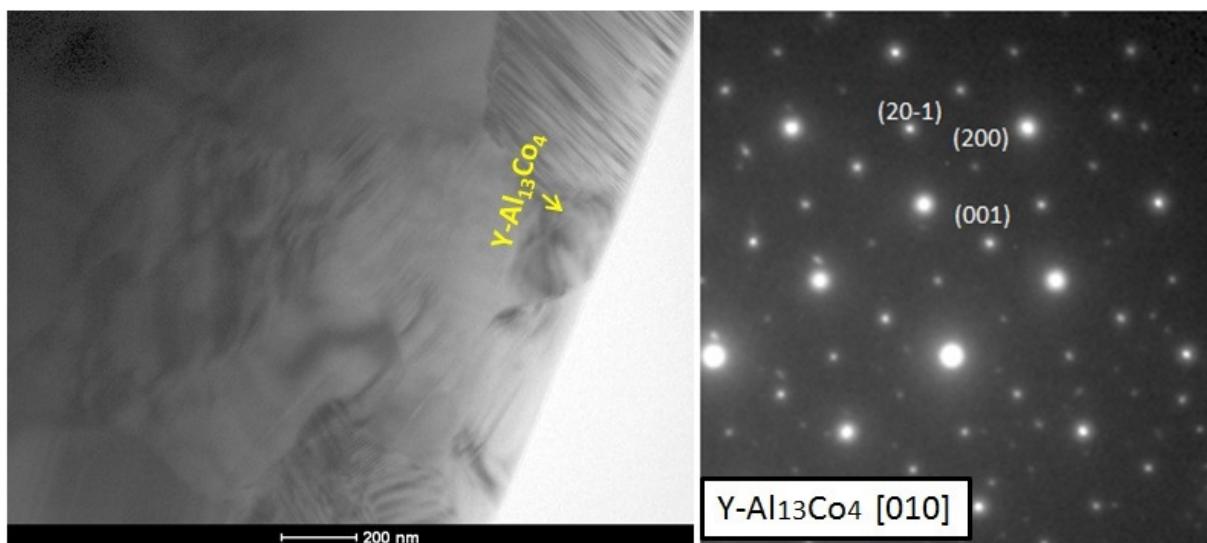


Figura 5.56 Imagem de MET em campo claro com o padrão de difração de elétrons da fase Y no eixo de zona [010].

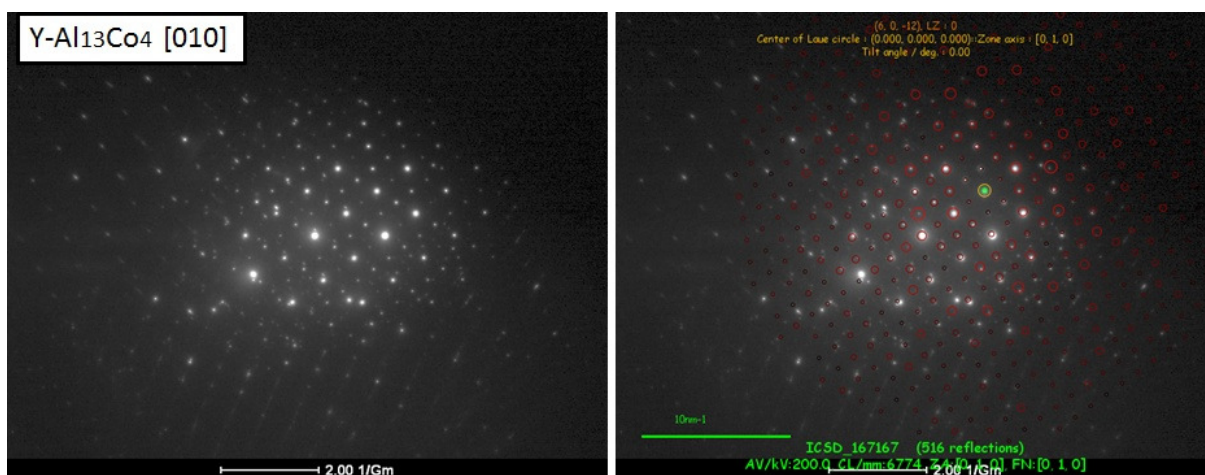


Figura 5.57 Indexação do padrão de difração apresentado na Figura 5.56.

Liga QC5 (Al₇₆Co₁₉Fe₄Cr₁)

A Figura 5.58 mostra os resultados de DRX obtidos para a liga QC5 fabricada por fundição em coquilha de cobre (QC5_DS) e por *melt-spinning* (QC5_MS).

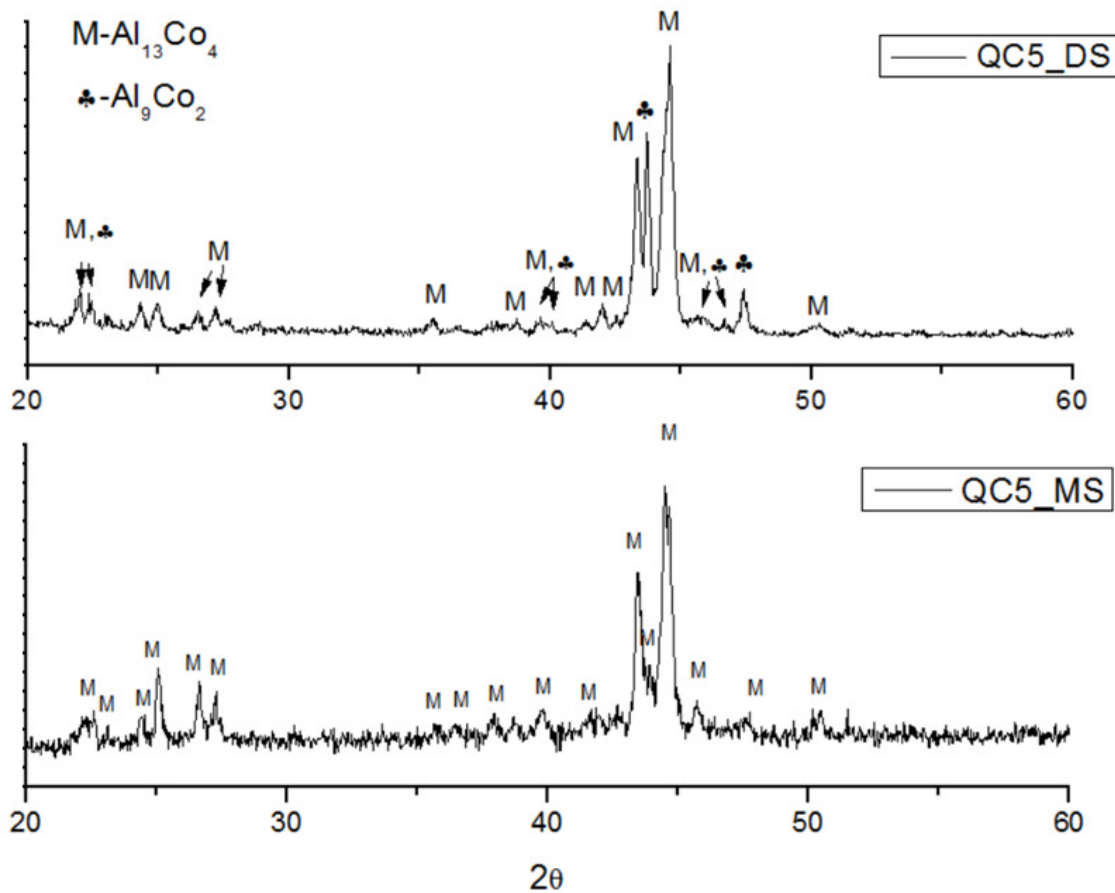


Figura 5.58. Resultados de DRX obtidos para as amostras QC5_DS e QC5_MS.

A amostra QC5_DS apresentou além da fase monoclinica $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$, a fase Al_9Co_2 . A formação dessa fase mais rica em alumínio ocorreu devido a segregação de alumínio que ocorre na solidificação dessa liga (assim como no caso da formação da fase $M\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ na solidificação da liga QC1). No caso da amostra fabricada por *melt-spinning* não foi observada a presença dessa fase, visto que não houve tempo de segregação de alumínio devido à elevada taxa de resfriamento que esse processo submete a amostra. A presença de fase

ortorrômbica não deve ser descartada, porém, essa fase não foi observada na análise de MET da amostra QC5_MS.

A liga QC5 foi fabricada com a composição química calculada para promover um número de elétrons-livre/átomo de 1,8 e se encontrar bem na região indicada para formação de fases quasicristalinas do sistema Al-Co, segundo [52]. Entretanto, não foi observada a presença de fase quasicristalina nas amostras QC5_DS e QC5_MS.

A Figura 5.59 mostra uma imagem de MEV da amostra QC5_DS, mostrando a fase majoritária M-Al₁₃Co₄ com a presença da fase Al₉Co₂ que é mais rica em alumínio e por isso aparece mais escura na imagem de MEV no modo de elétrons retro espalhados. Essa imagem também mostra uma zona coquilhada na região inferior da figura que estava em contato com a parede do molde de cobre e a região de solidificação direcional na direção de extração de calor.

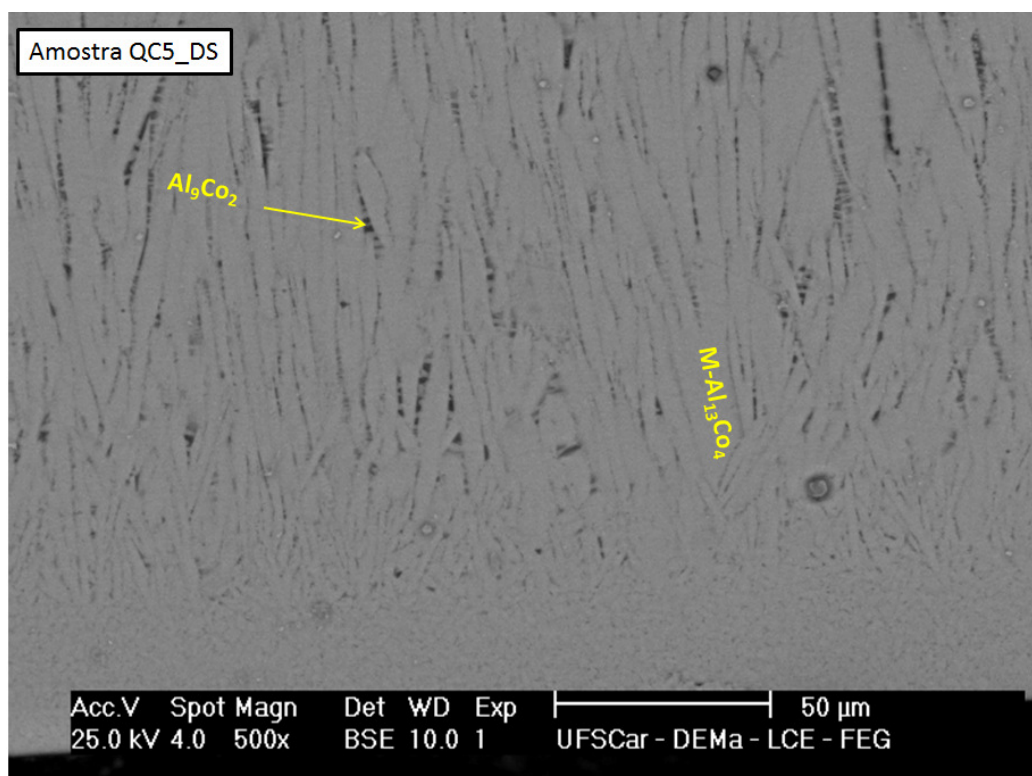


Figura 5.59 Imagem de MEV da amostra QC5_DS.

A Figura 5.60 mostra imagens de MET da amostra QC5_MS, com o padrão de difração da fase constituinte dessa amostra, M-Al₁₃Co₄. A amostra

também mostrou uma estrutura de defeitos de maclas. Não se observou presença de fase quasicristalina nessa amostra e também não foi identificada a fase ortorrômbica $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$. A Figura 5.61 traz a indexação do padrão de difração de elétrons.



Figura 5.60 Imagem de MET da amostra QC5_MS em campo claro com o padrão de difração de elétrons da fase monoclinica $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ no eixo de zona $[-1-30]$.

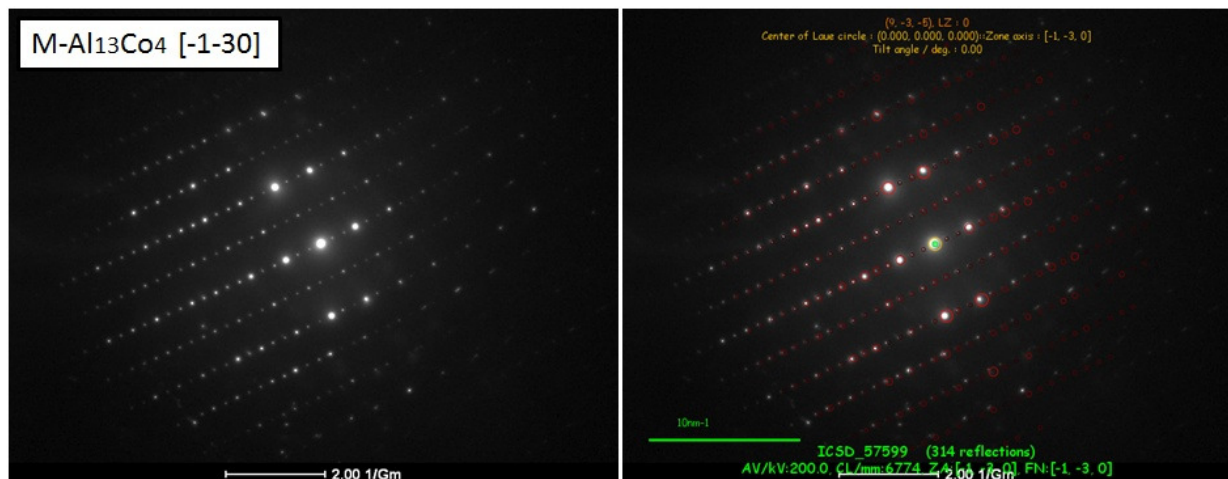


Figura 5.61 Indexação do padrão de difração de elétrons indicado na Figura 5.60.

5.3.2 Caracterização mecânica das ligas fabricadas por coquilha de cobre

As ligas fabricadas por fundição em coquilha de cobre foram caracterizadas por análise de microdureza Vickers. A Figura 5.62 traz os resultados obtidos em comparação com os resultados dos revestimentos e substratos que foram apresentados na Figura 5.39 para comparação.

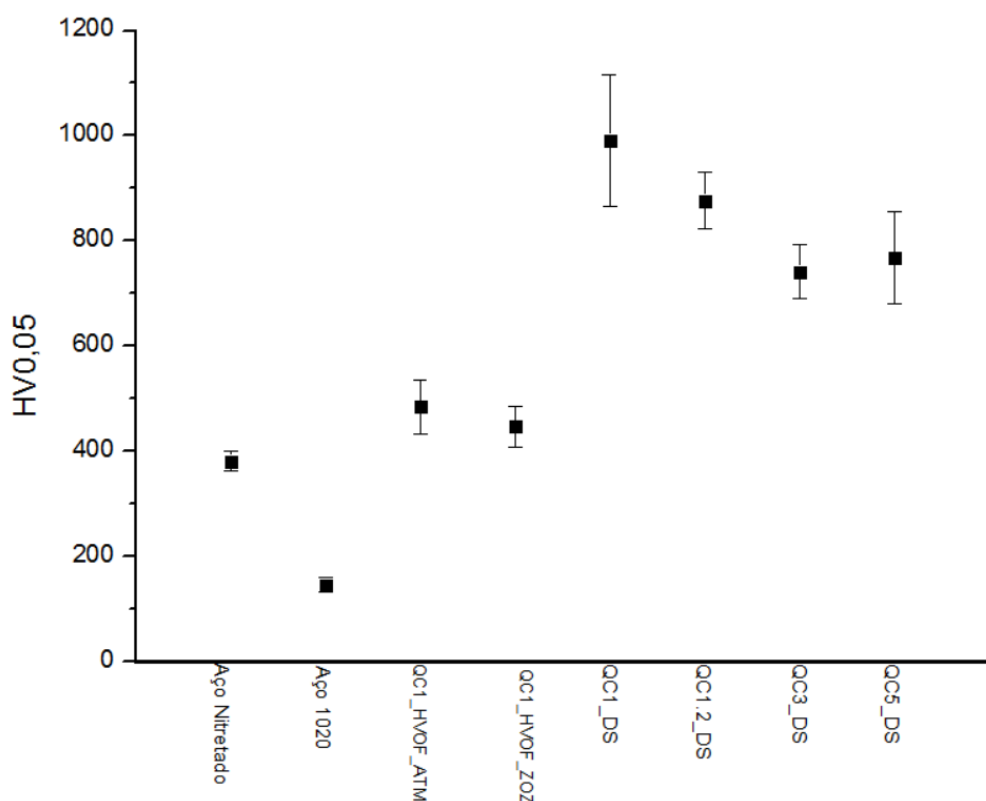


Figura 5.62 Resultados de microdureza para as amostras fabricadas por fundição em coquilha de cobre, com a comparação com os revestimentos e substratos utilizados no trabalho.

Os resultados mostram que as ligas, em especial a liga QC1 e QC1.2, apresentam valores de microdureza muito elevados chegando a valores médios de 1000 HV para a amostra QC1_DS. Entretanto, os resultados de resistência ao desgaste mostram que apenas elevados valores de dureza não são suficientes para garantir boa resistência ao desgaste, visto que essas ligas não apresentam deformação plástica sendo muito frágeis.

6 CONCLUSÕES

❖ Revestimentos da liga $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$ foram fabricados através de aspersão térmica por HVOF de pós fabricados por atomização e foram caracterizados estruturalmente, termicamente e mecanicamente.

❖ Os resultados de DRX da liga QC1 atomizada correspondem com os DRX do material em pó da liga comercial CRISTOME BT1. Além disso, de posse dos resultados de DRX, das difrações de elétrons, do material atomizado, e dos resultados de microanálise consegue-se afirmar que a microestrutura da liga QC1 atomizada é composta por uma matriz consistindo da fase Al_5Co_2 com a presença da fase $\text{M-Al}_{13}\text{Co}_4$, que são fases cristalinas intermetálicas, conflitando com algumas informações existentes na literatura a respeito da estrutura dessa liga. Apesar das fases não serem quasicristalinas, elas são fases aproximantes da fase quasicristalina decagonal e apresentam boas propriedades físicas e de transporte para a aplicação de isolamento térmico. Os revestimentos apresentaram a formação das mesmas fases obtidas no material atomizado.

❖ As imagens da câmera térmica indicaram um bom desempenho quanto ao isolamento térmico dos revestimentos em comparação com o aço 1020. Isso mostrou que as fases intermetálicas, Al_5Co_2 e $\text{M-Al}_{13}\text{Co}_4$ possuem boas propriedades de isolamento térmico, mesmo não sendo quasicristalinas. O uso de um substrato nitretado se mostrou promissor para interromper as reações de interdifusão entre substrato e revestimento em temperaturas elevadas como $900\text{ }^\circ\text{C}$, conforme o estudo de interdifusão apresentado indicou.

❖ Os revestimentos apresentaram elevada dureza (na faixa de 500 HV) e os resultados de desgaste mostraram que, para baixos níveis de solicitação mecânica, os revestimentos apresentam um bom desempenho mecânico e baixos valores de coeficiente de atrito.

❖ Ligas do sistema Al-Co-Fe-Cr com composições $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$ (QC1 e QC1.2), $\text{Al}_{74}\text{Co}_{12}\text{Fe}_7\text{Cr}_7$ (QC3) e $\text{Al}_{76}\text{Co}_{19}\text{Fe}_4\text{Cr}_1$ (QC5) foram fabricadas por fundição coquilha de cobre e por *melt-spinning* e foram caracterizados estruturalmente e mecanicamente (por microdureza Vickers).

❖ As ligas fabricadas por fundição coquilha de cobre e por *melt-spinning* no estudo do sistema Al-Co-Fe-Cr na região rica em alumínio mostrou a presença de 6 diferentes fases sendo uma delas quasicristalina e as outras cristalinas intermetálicas do sistema Al-Co. Essas são: Al_5Co_2 (formada na liga QC1 e QC1.2), três fases de composição próximas a $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$, sendo duas monoclinicas e uma ortorrômbica (formadas na liga QC3 e na liga QC1 e QC1.2) e uma fase mais rica em alumínio, Al_9Co_2 (formada na liga QC5). Essas ligas apresentaram elevadas durezas, chegando a valores de dureza média de 1000HV para a liga QC1.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ❖ Buscar melhores parâmetros de processo de HVOF para a fabricação de revestimentos com menores valores de porosidade e com maior espessura de revestimento e avaliar a influência desses fatores na resistência ao desgaste e na dureza.
- ❖ Estudar composições próximas a liga QC3 por *melt-spinning* buscando-se obter formação em maior quantidade da fase quasicristalina observada na amostra QC3_MS.
- ❖ Fabricar revestimentos com a composição QC3 para avaliar o isolamento térmico promovido por essa liga.
- ❖ Realizar os estudos de interdifusão em vácuo para retirar o efeito de oxidação apresentado no estudo e assim permitir análises em tempos de exposição prolongados das amostras.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D. Shechtman, I. Blech, Phys. Riview Lett. 53 (1984) 1951.
- [2] J.M. Dubois, Useful Quasicrystals, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2005.
- [3] J. Dubois, Mater. Sci. Eng. A 294-296 (2000) 4.
- [4] J. Dubois, Phys. Scr. T49 (1993) 17.
- [5] C.C. Lima, R. Trevisan, Aspersão Térmica: Fundamentos E Aplicações, 2nd ed., Altiber Editora, São Paulo, 2007.
- [6] M. Brad Beardsley, Potential Use of Quasicrystalline Materials as Thermal Barrier Coatings for Diesel Engine Components, Iowa State University, 2008.
- [7] E. Huttunen-Saarivirta, E. Turunen, M. Kallio, J. Alloys Compd. 354 (2003) 269.
- [8] T. Moskalewicz, B. Dubiel, B. Wendler, Mater. Charact. 83 (2013) 161.
- [9] J. Reyes-Gasga, A. Pita-Larrañaga, M.P. Valles-Gonzalez, A. Sánchez-Pascual, Thin Solid Films 356 (1999) 506.
- [10] N.P. Padture, M. Gell, E.H. Jordan, Science 296 (2002) 280.
- [11] L. Xie, M.R. Dorfman, a. Cipitria, S. Paul, I.O. Golosnoy, T.W. Clyne, J. Therm. Spray Technol. 16 (2007) 804.
- [12] V. Kumar Domakonda, R. Kumar Puli, Energy and Power 2 (2012) 9.
- [13] Zircotec, “High Performance exhaust system coatings.” [Online]. Available:www.zircotec.com/page/exhaust-system-coating/60. [Accessed: 10-Aug-2013].
- [14] NASA, “Turbine Blade Alloys.” [Online]. Available: http://www.grc.nasa.gov/WWW/StructuresMaterials/AdvMet/research/turbine_blades.html. [Accessed: 02-Jun-2015].
- [15] HPC, “TBC Thermal Barrier Coating.” [Online]. Available: <http://www.hpcoatings.co.nz/AdvancedEngineCoatings.aspx>.
- [16] J.P. Oliveira, J.F. Duarte, Cerâmica 59 (2013) 186.

- [17] W.D. Callister Jr, *Ciência E Engenharia de Materiais. Uma Introdução*, 7th ed., LTC, Rio de Janeiro, 2008.
- [18] C.S. Barrett, *Structure of Metals. Crystallographic Principles and Data*, 1st ed., McGraw-Hill Book Company, Inc., New York and London, 1943.
- [19] E. Huttunen-Saarivirta, *J. Alloys Compd.* 363 (2004) 154.
- [20] J.-M. Dubois, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 6760.
- [21] M. Galano, F. Audebert, I.C. Stone, B. Cantor, *Acta Mater.* 57 (2009) 5107.
- [22] M. Galano, F. Audebert, B. Cantor, I. Stone, *Mater. Sci. Eng. A* 375-377 (2004) 1206.
- [23] Editorial, *Prog. Surf. Sci.* 75 (2004) 69.
- [24] F. Schurack, J. Eckert, L. Schultz, *Mater. Sci. Eng. A* 294-296 (2000) 164.
- [25] P. Gargarella, A. Almeida, R. Vilar, C.R.M. Afonso, C.T. Rios, C. Bolfarini, W.J. Botta, C.S. Kiminami, *Scr. Mater.* 61 (2009) 709.
- [26] M. Galano, F. Audebert, A.G. Escorial, I.C. Stone, B. Cantor, *J. Alloys Compd.* 495 (2010) 372.
- [27] C. Bergman, J.L. Joulaud, M. Capitan, G. Clugnet, P. Gas, *J. Non. Cryst. Solids* 287 (2001) 193.
- [28] B. Grushko, D. Holland-Moritz, K. Bickmann, *J. Alloys Compd.* 236 (1996) 243.
- [29] X.Y. Wen, Y.C. Zhu, W.D. Shi, S. Jin, *Surf. Coatings Technol.* 66 (1994) 389.
- [30] B. Grushko, M. Yurechko, N. Tamura, *J. Alloys Compd.* 290 (1999) 164.
- [31] A.M. de Souza, *ESTUDO PARA CARACTERIZAÇÃO DE QUASICRISTAL (AlCuFe) VISANDO APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DO*, Universidade Tiradentes, 2009.
- [32] S.G. Viana, *Produção Da Liga Quasicristalina Do Sistema AlCuFe Utilizando Moagem de Alta Energia*, Universidade Federal da Paraíba, 2009.
- [33] S.D. Kaloshkin, V. V Tcherdyntsev, A.I. Laptev, *H. Physics, J. Mater. Sci.* 9 (2004) 5399.

- [34] M. Galano, F. Audebert, a. G. Escorial, I.C. Stone, B. Cantor, *Acta Mater.* 57 (2009) 5120.
- [35] R.P. Matthews, C.I. Lang, D. Shechtman, *Tribol. Lett.* 7 (2000) 179.
- [36] D.J. Sordelet, M.F. Besser, J.L. Logsdon, *Mater. Sci. Eng. A* 255 (1998) 54.
- [37] M. Sales, A. Merstallinger, A.I. Ustinov, S.S. Polishchuk, T.V. Melnichenko, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 6206.
- [38] W. Vollnhofer, C. Eisenmenger-Sittner, G. Mozdzen, E. Neubauer, *Surf. Coatings Technol.* 211 (2012) 122.
- [39] E. Fleury, W.T. Kim, J.S. Kim, D.H. Kim, K.W. T, H.S. Ahn, S.M. Lee, *J. Alloys Compd.* 342 (2002) 321.
- [40] W. Wolf, C.R.M. Afonso, *REMAP* 9 (2014) 1.
- [41] A.M.B. Silva, *PRODUÇÃO DE RECOBRIMENTOS METÁLICOS A PARTIR DE LIGAS DE FERRO AMORFIZÁVEIS*, Universidade Federal de São Carlos, 2011.
- [42] J. Reyes-Gasga, A. Pita-Larrañaga, G. Mondragón-Galicia, M.. Valles-Gonzalez, A. Sánchez-Pascual, *Mater. Sci. Eng. A* 294-296 (2000) 850.
- [43] U. Burkhardt, M. Ellner, Y. Grin', B. Baumgartner, *Powder Diffr.* 13 (1998) 159.
- [44] F. Fleischer, T. Weber, D.Y. Jung, W. Steurer, *J. Alloys Compd.* 500 (2010) 153.
- [45] J. Schroers, D. Holland-Moritz, D.M. Herlach, B. Grushko, K. Urban, *Mater. Sci. Eng. A* 226-228 (1997) 990.
- [46] B. Grushko, T.Y. Velikanova, *J. Alloys Compd.* 367 (2004) 58.
- [47] B. Grushko, T. Velikanova, *Calphad* 31 (2007) 217.
- [48] B. Grushko, W. Kowalski, M. Surowiec, *J. Alloys Compd.* 491 (2010) L5.
- [49] B. Grushko, R. Wittenberg, K. Bickmann, C. Freiburg, *J. Alloys Compd.* 233 (1996) 279.
- [50] P. Archambault, P. Plaindoux, E. Belin-Ferre, J.M. Dubois, *Mat. Res. Soc. Symp.* 553 (1999) 409.
- [51] D. Dew Hughes, L. Kaufman, *Calphad* 3 (1979) 175.

- [52] G. Trambly De Laissardière, D. Nguyen-Manh, D. Mayou, *Prog. Mater. Sci.* 50 (2005) 679.
- [53] M.T. Cohen-Adad, M. Gharbi, C. Goutaudier, R. Cohen-Adad, *J. Alloys Compd.* 289 (1999) 185.
- [54] W. Kurz, D.J. Fisher, *Fundamentals of Solidification*, 1st ed., Trans Tech Publications, 1986.
- [55] K. Saito, K. Sugiyama, K. Hiraga, *Mater. Sci. Eng. A* 294-296 (2000) 279.