

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTO DE LIGA DE ALUMÍNIO Al-Co-Fe-Cr QUASICRISTALINA APROXIMANTE POR ASPERSÃO TÉRMICA POR CHAMA CONVENCIONAL COM APLICAÇÃO EM BARREIRA TÉRMICA

T. M. Silva¹, W. Wolf², V. Baldin¹, W.J. Botta², G. R. Santos¹, B. B. Medeiros¹

¹ Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Pato Branco

² Universidade Federal de São Carlos

Via do Conhecimento, Km 1 - Fraron, Pato Branco – PR, 85503-390

brunomedeiros@utfpr.edu.br

RESUMO

Os revestimentos para barreira térmica (TBC) são revestimentos que buscam alterar as propriedades de superfície de componentes através do uso de materiais que possuem baixa condutividade térmica, ponto de fusão elevado e boas propriedades mecânicas em elevadas temperaturas. Os quasicristais, devido as suas propriedades de baixa condutividade térmica e um coeficiente de expansão térmica próximo dos substratos metálicos mais comuns, são bons candidatos a substituir as usuais cerâmicas, que frequentemente apresentam falhas prematuras no revestimento. Dessa forma, este trabalho apresenta a análise de revestimentos obtidos através do método de aspersão térmica a chama convencional de pós atomizados da liga $Al_{71}Co_{13}Fe_8Cr_8$, uma aproximante quasicristalina, sobre um substrato de uma liga de aço 1020. Os revestimentos mostraram boas propriedades mecânicas nos ensaios de dobramento e microdureza Vickers. A capacidade de isolamento térmico relativa do revestimento foi confirmada através de ensaio térmico. A microestrutura da camada aspergida foi analisada por DRX e microscopia ótica.

Palavras-chave: aspersão térmica, TBC, ligas de alumínio quasicristalinas.

INTRODUÇÃO

Os revestimentos para barreira térmica, conhecidos como TBC's (*thermal barrier coatings*), são aplicados em componentes mecânicos que sofrem degradação devido à corrosão, oxidação ou carga de calor excessiva durante o trabalho em ambientes termicamente drásticos⁽¹⁾. Dessa forma, os TBC's têm como aplicações principais os motores a diesel e as turbinas a gás, além da aplicação em sistemas de exaustão na indústria automotiva e em propulsores marítimos⁽¹⁻³⁾. Sua aplicação em motores a diesel, por exemplo, busca melhorar o desempenho e aumentar a eficiência energética, aumentando a temperatura de operação e diminuindo a perda de calor⁽⁴⁾.

Usualmente o sistema TBC é constituído por um revestimento cerâmico, uma camada de óxido crescida termicamente, uma camada de ligação metálica e um substrato metálico⁽⁵⁾. O uso das cerâmicas nos TBC's é devido às propriedades básicas desejáveis para o material da camada de revestimento, como baixa condutividade térmica, ponto de fusão elevado, boas propriedades mecânicas em elevadas temperaturas e um coeficiente de expansão térmica o mais próximo possível do material do substrato e da camada de ligação⁽⁶⁾.

Apesar das boas propriedades térmicas para aplicação, os TBC's cerâmicos podem apresentar falhas prematuras do revestimento, sobretudo relacionadas com a diferença de coeficiente de expansão térmica entre os materiais que compõe o sistema, com a oxidação da camada de ligação e com mudanças de composição⁽⁷⁾. Dessa forma, o uso dos quasicristais em revestimentos para barreira térmica passou a ser cogitado, pois além desses materiais apresentarem baixos valores de condutividade térmica, boa resistência à corrosão ao enxofre e baixa taxa de oxidação, apresentam coeficiente de expansão térmica próximo dos materiais de substratos mais comuns. Além disso, esses materiais também apresentam ductilidade quando aplicados em temperaturas elevadas e elevada resistência à oxidação e corrosão, que protegem o substrato em ambientes agressivos^(7,8).

Os quasicristais foram descobertos em 1982, pelo químico israelense Daniel Shechtman⁽⁹⁾ e são materiais que possuem uma estrutura entre cristais e sólidos amorfos, pois embora possuam uma estrutura ordenada, não apresentam periodicidade^(7,10).

Dentre os vários sistemas quasicristalinos, um que chama atenção é o sistema Al-Co-Fe-Cr, pois apresenta excelente combinação de baixa condutividade térmica e expansão térmica próxima dos possíveis substratos metálicos, além de apresentar um alto ponto de fusão⁽⁷⁾. Essa liga é chamada de aproximadamente quasicristalina, pois possui como fase de equilíbrio a fase cristalina hexagonal Al₅Co₂, a qual apesar de não possui estrutura quasicristalina, possui relações estruturais e propriedades similares ao do quasicristal⁽⁷⁾. Além dessa fase, também há presença da fase monoclinica Al₁₃Co₄, a qual após tratamento térmico de recozimento em elevadas temperaturas, desaparece⁽⁷⁾. Sendo assim, esse é o motivo para a escolha da liga com composição nominal Al₇₁Co₁₃Fe₈Cr₈ (%at.) para fabricação dos pós para o revestimento.

Para realizar o recobrimento do substrato metálico podem ser usados vários métodos de aspersão térmica. Um desses métodos é a aspersão térmica por chama convencional, ou *Flame Spray* (FS), que é o método mais básico e convencional, podendo o material de alimentação estar na forma de pó ou arame⁽¹¹⁾. O FS apresenta revestimentos com nível de porosidade em torno de 10 a 20% e espessuras tipicamente entre 100 a 2500 µm⁽¹²⁾; porém, o processo *Flame Spray* possui um baixo custo relativo⁽¹³⁾ com equipamento de manuseio e manutenção muito simples, boa produtividade e baixos níveis relativos de ruídos⁽¹⁴⁾, o que torna o processo extremamente interessante do ponto de vista econômico e industrial.

Por esses fatores, o método FS com o material a ser aspergido na forma de pó foi escolhido para realizar o recobrimento com material da liga quasicristalina aproximante Al₇₁Co₁₃Fe₈Cr₈ sobre um substrato de aço 1020.

MATERIAIS E MÉTODOS

Material

O material em pó utilizado para o revestimento foi obtido através da dissertação do Witor Wolf (2015). Dessa forma, a liga de composição Al₇₁Co₁₃Fe₈Cr₈ foi fabricada pelo método de atomização utilizando-se os elementos comercialmente puros, sendo esse processo realizado no equipamento de conformação por spray localizado no Laboratório de Fundição do DEMa -UFSCar⁽⁷⁾. Os pós utilizados se encontravam na faixa granulométricas entre 53 – 106 µm.

Preparação do Substrato

Como substratos foram utilizados corpos de prova de aço 1020, na forma de chapa com as dimensões de 75 mm x 50 mm x 1 mm (comp. x larg. x alt.).

Para a preparação do substrato e obtenção de rugosidade foram feitas uma limpeza química e mecânica dos corpos de prova. Para limpeza química foi utilizado o reagente ácido fosfórico comercial, com 40% em peso, buscando remover graxa, óleo, pó, partículas de metal soltas na superfície, impurezas e camadas de óxidos, hidróxidos e sulfetos⁽¹⁾. Já a limpeza mecânica foi feita através de escovação e esmerilhamento, no qual a rugosidade resultante em termos de rugosidade média (Ra) foi obtida com o auxílio do medidor de rugosidade de superfície TR220 da marca TIME.

Equipamento e Parâmetros de Aspersão Térmica

O método escolhido para deposição do revestimento foi o de aspersão térmica a chama convencional (*Flame Spray* – FS).

Foi utilizado como equipamento a pistola de aspersão térmica RotoTec 1A, da Eutectic Castolin, a qual possuía os parâmetros de processo disponíveis no seu manual⁽¹⁵⁾: distância da tocha ao substrato de 180 mm, pressão do oxigênio de 1,4 bar (20 psi) e pressão do acetileno de 0,55 bar (8 psi).

Caracterização do Revestimento

Primeiramente foi realizada a medição da espessura do revestimento, para ver se ele possuía uma espessura entre 225 e 400 µm, conforme norma da Petrobras⁽¹⁶⁾, com o auxílio de um micrômetro. Foram realizadas caracterizações mecânica, estrutural e térmica.

As características mecânicas foram obtidas através de ensaios de microdureza Vickers e de dobramento. Para o ensaio de microdureza foi utilizado o microdurômetro TIME (modelo TH710) utilizando uma carga de 0,245 N (25 gramas), durante 15 segundos.

O teste de dobramento consistiu no dobramento do corpo de prova, em um dispositivo com mandril de diâmetro de 20 mm, o qual descia a 5 mm/minuto, sendo que a execução consistiu no dobramento do corpo de prova até atingir 180°, ficando a face oposta ao revestimento em contato com o mandril. A avaliação foi feita através da análise do revestimento após o dobramento⁽¹⁾.

Para caracterização estrutural foram obtidas imagens das seções transversais dos corpos de prova através de micrografia. Para isso, foram retiradas seções transversais dos corpos de prova, as quais foram embutidas e depois lixadas (lixas Mesh 320, 400, 600 e 1200), polidas e limpadas com álcool. Para embutimento, foi utilizado o equipamento PRE-30S, da Arotec e para a micrografia foi utilizado o microscópio óptico da marca MEIJI.

Os difratogramas de raios-X (DRX) foram obtidos no equipamento Rigaku – modelo MiniFlex 600 para identificação das fases dos revestimentos, utilizando faixa de varredura de 20 a 90°, velocidade de varredura de 0,5°/min e passo de 0,02°.

Para avaliar as características de isolamento térmico relativa do revestimento foi realizado um ensaio térmico, onde foi utilizada uma chapa dividida em duas partes, lado a lado: uma parte com revestimento e a outra sem revestimento. A chapa foi posicionada em contato com uma placa de aquecimento plana, e foi aquecida a 300°C durante 1 minuto. Após esse tempo, o corpo de prova foi retirado da chapa e foram feitas simultaneamente medidas da temperatura da parte com e sem revestimento, com o auxílio de dois termopares tipo K. Essas medidas foram feitas imediatamente após o corpo de prova ser retirado da chapa (1 minuto depois do ensaio começar), 2 minutos após o ensaio começar (no primeiro minuto o corpo de prova estava em contato com a chapa e no segundo minuto ele estava fora da chapa), 3 minutos, 4 minutos e 5 minutos após o ensaio começar.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Rugosidade e espessura do revestimento

A preparação da superfície do substrato através de esmerilhamento resultou em uma rugosidade adequada para a realização dos revestimentos. As rugosidades médias encontradas ficaram na faixa de 5 a 7 μm , em conformidade com a faixa de 2,5 a 13 μm recomendada em literatura específica⁽¹⁾.

A espessura dos revestimentos obtidos ficou na faixa de 259 – 314 μm , e está em conformidade com a faixa recomendada na norma Petrobras N-2568 de 225 - 400 μm ⁽¹⁶⁾.

Dobramento

Os corpos de prova após ensaio de dobramento são mostrados na Figura 1.

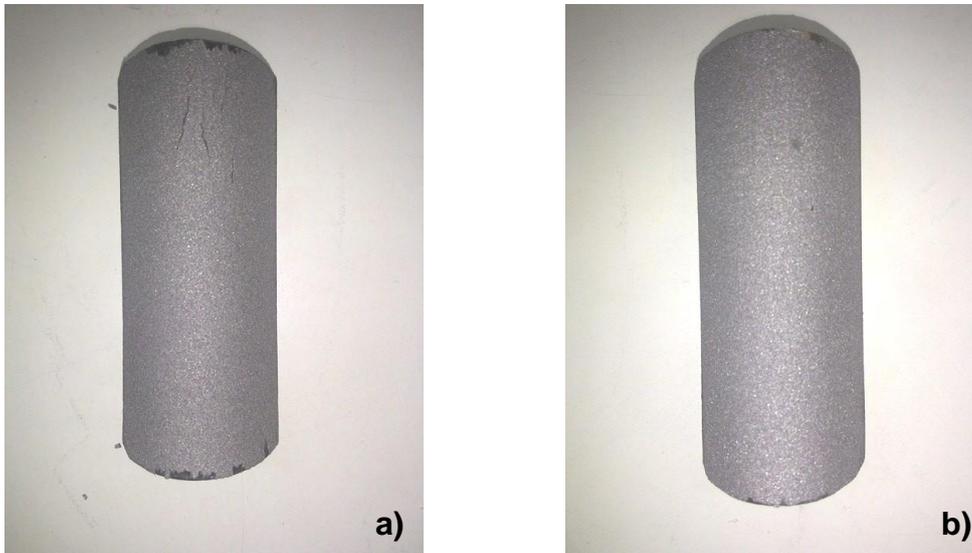


Figura 1 – Corpos de prova dobrados: a) Marginal, b) Ideal

Para análise do revestimento dobrado foi utilizado método comparativo através do quadro de corpos de prova padrões para avaliação das trincas e descontinuidades em revestimentos após dobramento da Norma N-2568 da Petrobras⁽¹⁶⁾. A amostra da Figura 1-a apresentou uma série de pequenas trincas na parte superior central, nesse caso somente após ensaio de arrancamento é que o corpo de prova pode ser considerado útil. Na Figura 1-b é possível observar a ausência de trincas no revestimento sendo considerada essa amostra ideal para aplicação. Assim, após comprovação da adesão ideal do revestimento ao substrato, foi possível a realização dos próximos ensaios estipulados, nas demais amostras.

Microscopia ótica e Microdureza Vickers

Na Figura 2 é possível observar as micrografias das seções transversais da interface revestimento/substrato em diferentes escalas. Independente do aumento utilizado é possível identificar no revestimento regiões claras e escuras. É possível identificar também que, apesar de as duas regiões estarem coexistindo na parte superior do revestimento, existe uma camada de região escura junto ao substrato. A hipótese mais provável é que a camada escura corresponda a regiões com alta porosidade presentes no revestimento.

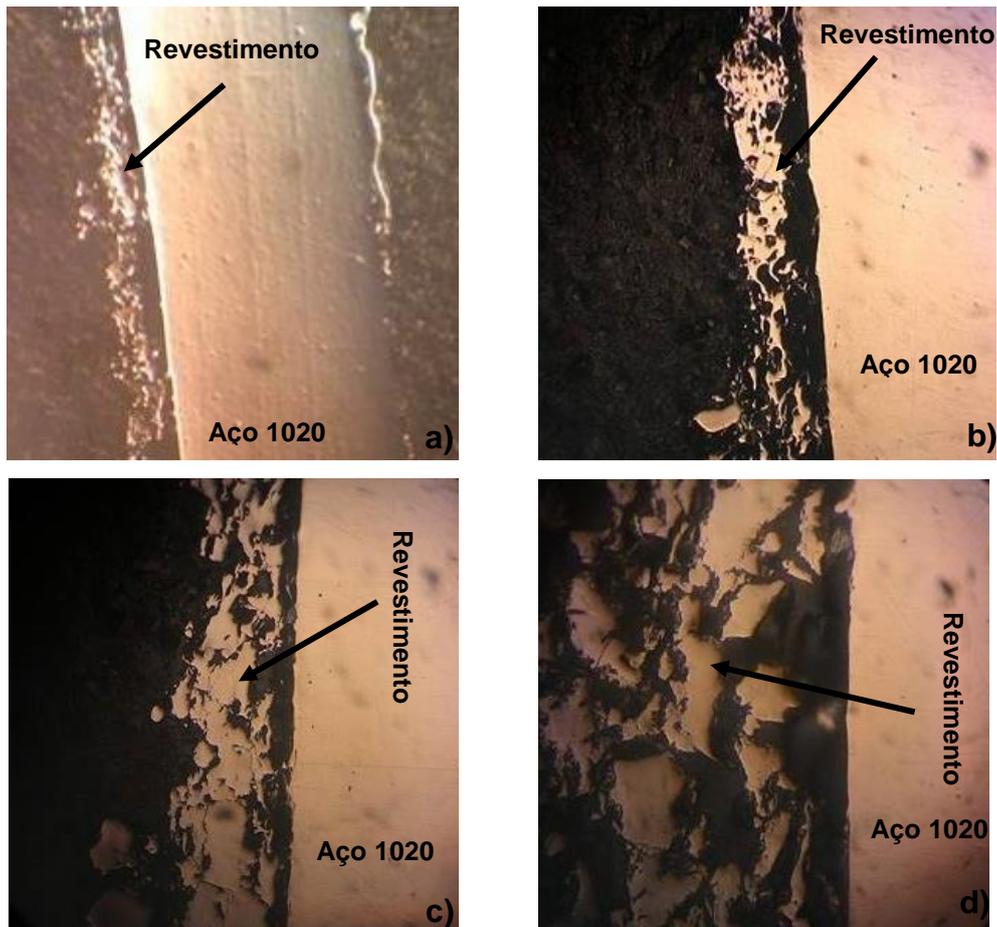


Figura 2 – Microscopia: a) Aumento de 50 vezes, b) Aumento de 100 vezes, c) Aumento de 200 vezes, d) Aumento de 400 vezes

O ensaio de microdureza Vickers foi realizado tanto no substrato quanto na camada de revestimento. Conforme é possível ver na Figura 2, o revestimento possui uma mescla das regiões claras e escuras. Dessa forma, são apresentados na Figura 3 os resultados de microdurezas para ambas as regiões do revestimento, com os valores máximos e mínimos encontrados, além da média desses valores, representada pelo quadrado no centro das linhas.

O substrato de Aço 1020 apresentou microdureza entre 131 e 142 HV (valor médio de 136 HV). Já o revestimento apresentou microdureza entre 500 e 630 HV (valor médio de 583 HV) nas regiões claras e entre 515 e 550 HV (valor médio de 531 HV) nas regiões escuras. O valor médio da microdureza para a região clara é maior que o da região escura, isso se deve a alta porosidade da região escura. Ainda assim, a região escura apresenta valores de microdureza próximos ou algumas

vezes maiores que o da região clara, isso se deve ao fato que na região escura coexistem regiões claras e porosidade.

Dessa forma, é possível comprovar que esse revestimento possui uma microdureza elevada, apresentando valores similares ao trabalho realizado por Wolf⁽⁷⁾.

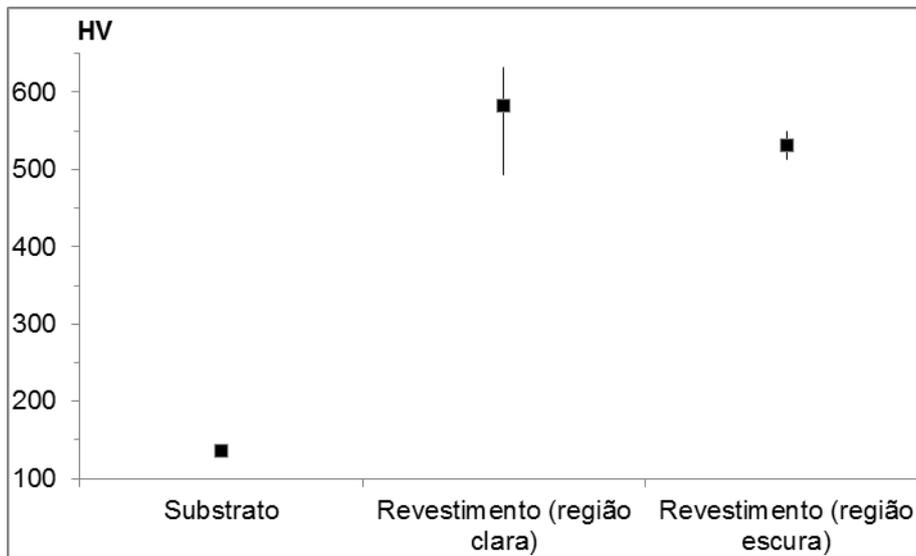


Figura 3 – Resultados de microdureza Vickers

Difratometria de Raios-X (DRX)

O difratograma de raios-x é representado na Figura 4.

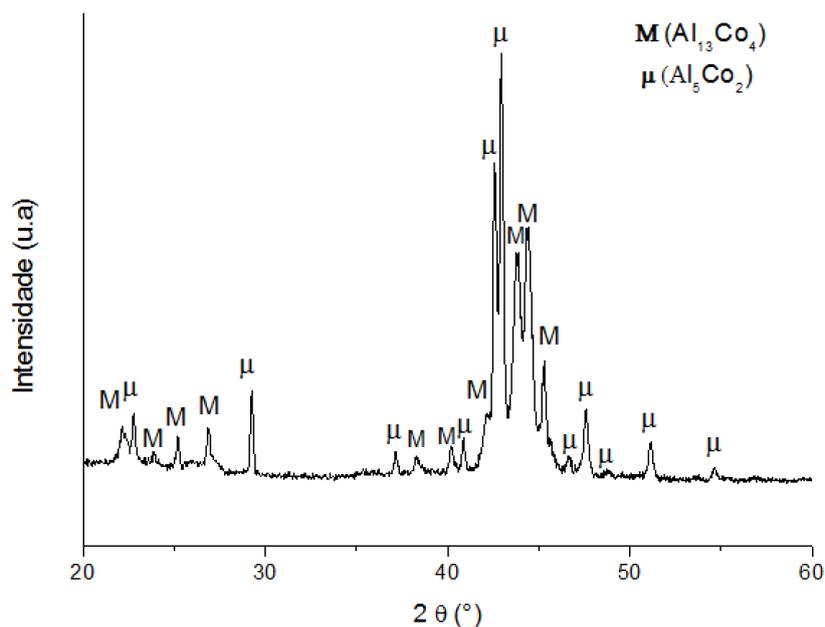


Figura 4 – Resultados de DRX do revestimento

Foram identificadas duas fases no revestimento: a fase de equilíbrio cristalina hexagonal Al_5Co_2 (μ) e a fase monoclinica $Al_{13}Co_4$ (M), as quais eram esperadas e estão de acordo com encontrado na literatura⁽⁷⁾. Realizando-se um tratamento térmico de recozimento em elevadas temperaturas a fase $Al_{13}Co_4$ desaparece, ficando apenas a fase Al_5Co_2 ⁽⁷⁾ de menor condutividade térmica.

Ensaio Térmico

Como comentado anteriormente para a realização do ensaio térmico o corpo de prova foi preparado de forma diferente, pois apenas metade dele possuiu revestimento. Para se obter esse efeito, simplesmente não se submeteu ao esmeril a superfície na qual não se desejava o revestimento, uma vez que sem essa etapa de preparação, a superfície não teria rugosidade suficiente para promover o ancoramento mecânico e assim a sua adesão, fato que se confirmou na prática.

Os resultados desse ensaio estão demonstrados na Figura 5.

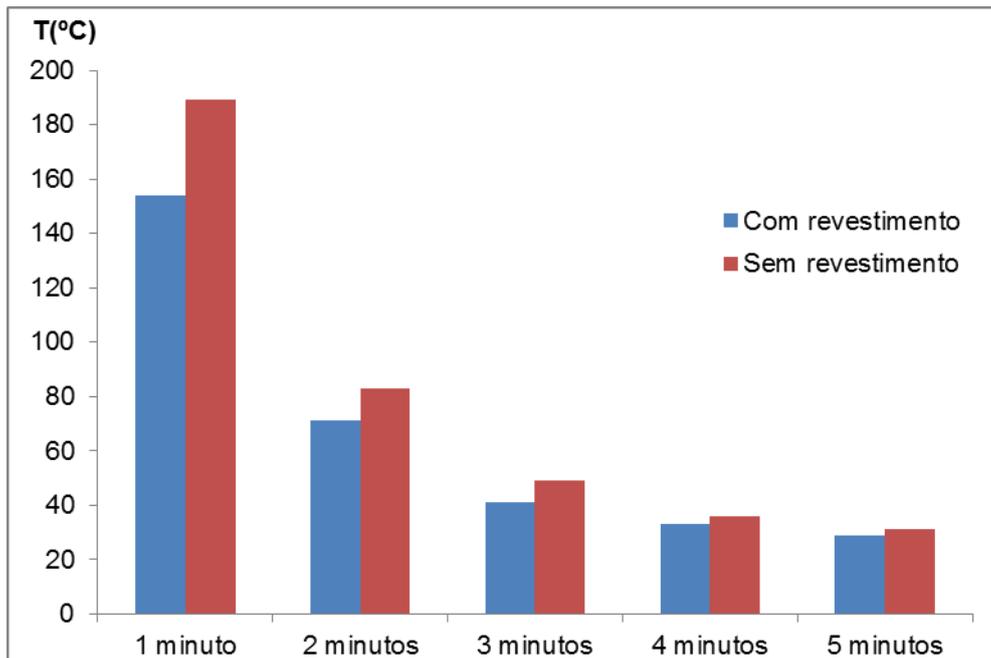


Figura 5 – Resultados do ensaio térmico com termômetros com termopares

É possível observar que após 1 minuto em contato com a chapa aquecida, a parte do corpo de prova sem revestimento apresentou temperatura de 189°C e a parte com revestimento apresentou temperatura de 154°C, ou seja, 35°C a menos, correspondendo a aproximadamente 20% a menos que o apresentado na parte sem revestimento, resultado próximo ao apresentado por Wolf (2015)⁽⁷⁾. Além disso, é

possível observar que durante os 5 minutos analisados (1 minuto em contato com a chapa e 4 minutos fora da chapa) a temperatura da parte sem revestimento cai mais abruptamente do que na com revestimento, demonstrando novamente a baixa condutividade térmica do revestimento. Devido ao processo de aspersão térmica por chama ser caracterizado por uma maior porosidade quando comparado ao processo de HVOF⁽¹²⁾, era esperado que a características de isolamento térmico do revestimento obtido nesse trabalho fosse mais intensa do que no trabalho desenvolvido por Wolf (2015)⁽⁷⁾, entretanto a dificuldade em se manter alguns parâmetros constantes como, por exemplo, a espessura do revestimento, impede comparações diretas.

CONCLUSÕES

O processo de aspersão térmica por chama convencional demonstrou-se adequado na tarefa de se obter revestimentos da liga quasicristalina aproximante $Al_{71}Co_{13}Fe_8Cr_8$.

O ensaio de dobramento demonstrou que esses revestimentos apresentaram uma boa aderência ao substrato de aço 1020 e dessa forma, os demais ensaios para caracterização do revestimento puderam ser realizados. Os revestimentos apresentaram elevada dureza (acima de 500 HV), confirmando essa característica intrínseca dos quasicristais.

O difratograma de raios-x permitiu identificar duas fases presentes no revestimento: Al_5Co_2 e $Al_{13}Co_4$, as quais apresentam baixa condutividade térmica, sendo predominante a fase hexagonal cristalina Al_5Co_2 .

A análise térmica do revestimento revelou que, apesar da espessura muito fina (na faixa de 300 μm), o revestimento apresentou bom isolamento térmico quando comparado ao aço 1020, confirmando essa liga como uma nova opção na seleção de materiais para aplicação em barreiras térmicas (TBC).

REFERÊNCIAS

1. LIMA, Carlos C.; TREVISAN, Roseana. **Aspersão Térmica: Fundamentos e Aplicação**. 2 ed. São Paulo – Artliber Editora, 2007.

2. PADTURE, Nitin P.; GELL, Maurice; JORDAN, Eric H. Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications. **Science**, Storrs, v. 296, p. 280-284, abr. 2002.
3. Zircotec. High Performance exhaust system coating. Disponível em: <www.zircotec.com/page/exhaust-system-coating/60>. Acesso em: 13 de mar. de 2016.
4. BEARDSLEY, M. Brad. **Potential use of quasicrystalline materials as thermal barrier coatings for diesel engine components**. 2008. 150 f. Dissertação (Doutorado em Filosofia) – Iowa State University, Ames, 2008.
5. ALMEIDA, Daniel S. de. **Estudo de revestimentos cerâmicos sobre substrato metálico, obtidos por deposição física de vapores por feixe de elétrons para aplicação como barreira térmica**. 2005. 177 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2005.
6. OLIVEIRA, João Pedro; DUARTE, J. F. **Revestimentos cerâmicos utilizados como barreira térmica**. *Cerâmica* 59, p. 186-191, 2013.
7. WOLF, Witor. **Produção e caracterização de ligas do sistema Al-Co-Fe-Cr e aplicações como recobrimentos para barreiras térmicas**. 2015. 142 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.
8. DUBOIS, Jean-Marie. New prospects from potencial applications of quasicrystalline materials. **Materials Science and Engineering**, v. 294-296, p. 4-9, 2000.
9. CARACELLI, Ignez. Nobel em Química 2011: Descoberta dos Quasicristais, uma Nova Classe de Sólidos. **Química Nova na Escola**, v. 33, p. 206-210, nov. 2011.
10. SOUZA, Angelo M. de. **Estudo para caracterização de quasicristal (AlCuFe) visando aplicação na indústria do petróleo**. 2009. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Tiradentes, Aracaju, 2009.
11. OLIVIO, Émillyn F. T. **Avaliação de ligas de Ni-Al utilizadas como revestimento estáveis a altas temperaturas depositados por aspersion térmica à chama pó**. 2012. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.
12. PAWLOWSKI, Lech. **The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings**. 2 ed. Villeneuve d'Ascq – John Wiley & Sons, 2008.
13. PAREDES, Ramón S. C. **Aspersion Térmica**. Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Mecânica. Curitiba, 2009. 102 f. Apostila.
14. AWS - American Welding Society. **Safety and Health Fact Sheet**, n. 20, p. 3, out. 2014.

15. EUTECTIC CASTOLIN. **Manual de utilização do processo:** RotoTec 1A. [S. l.]. [19..].
16. PETROBRAS N-2568. **Revestimentos Metálicos por Aspersão Térmica.** Petrobras, 2011.

**OBTAINMENT AND CHARACTERIZATION OF ALUMINUM ALLOY Al-Co-Fe-Cr
QUASICRYSTALLINE VERGING COATING BY FLAME SPRAY WITH THERMAL
BARRIER APPLICATION**

ABSTRACT

The thermal barrier coatings (TBC) are coating that seek to change the surface properties of components through the use of materials which have low thermal conductivity, high melting point and good mechanical properties at high temperatures. The quasicrystals, due to their properties of low thermal conductivity and a thermal expansion coefficient that is close to the most common metals substrates, are good candidates to replace the usual ceramics that often fail prematurely in the coating. Thus, this research shows the analysis of the coatings obtained by thermal spraying method of atomized powders alloy $Al_{71}Co_{13}Fe_8Cr_8$, a quasicrystalline verging, on a substrate of alloy steel 1020. The coatings showed good mechanical properties in bending tests and microhardness. The thermal insulation on the coating was confirmed by the heat test. The microstructure of the sprayed coating was analyzed by XRD and optical microscopy.

Key-words: thermal spray, TBC, quasicrystalline aluminum alloys.