

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Carmo R. Pelliciani
Lima em 4/05/04 E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 04/05/04.

Cecília A. Zavaglia
ORIENTADOR

Prof. CECÍLIA AMÉLIA DE CARVALHO ZAVAGLIA
Mátric. 07010-6
SEM - UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

**CARACTERIZAÇÃO DE COBERTURAS
DEPOSITADAS POR ASPERSÃO TÉRMICA A
PLASMA**

Autor : **Carmo Roberto Pelliciani de Lima**
Orientadora: **Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia**

39/01

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CARACTERIZAÇÃO DE COBERTURAS
DEPOSITADAS POR ASPERSÃO TÉRMICA A
PLASMA**

Autor : Carmo Roberto Pelliciani de Lima

Orientadora: Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia

Curso: Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2001
S.P. - Brasil

UNIDADE FC
Nº CHAMADA T/UNICAMP
L628c
V EX
TOMBO BCI 50395
PROC 16-837102
C DA
PREÇO R\$ 11,00
DATA 16.08.02
Nº CPD

CM00172548-1

BIB ID 253734

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

L628c	<p>Lima, Carmo Roberto Pellicieri de Caracterização de coberturas depositadas por aspersão térmica a plasma / Carmo Roberto Pellicieri de Lima. -- Campinas, SP: [s.n.], 2001.</p> <p>Orientadora: Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.</p> <p>1. Metalização -- Processos. 2. Revestimentos. 3. Processos de fabricação. I. Zavaglia, Cecília Amélia de Carvalho. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.</p>
-------	--

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

**Caracterização de coberturas depositadas por
aspersão térmica a plasma**

Autor : Carmo Roberto Pellicari de Lima

Orientadora: Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia



**Prof. Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia, Presidente
UNICAMP/FEM/DEMA**



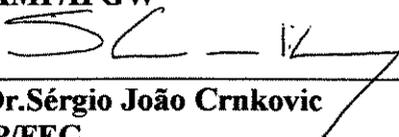
**Prof. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire
UNICAMP/FEM/DEMA**



**Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
UFRGS/DEMAT**



**Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso
UNICAMP/IFGW**



**Prof. Dr. Sérgio João Crnkovic
UNESP/FEG**

Campinas, 4 de Maio de 2001

Dedicatória

Este trabalho é dedicado a toda a minha família.

Agradecimentos

Durante os últimos anos tive o fundamental auxílio de várias pessoas, que ajudaram a tornar possível este trabalho. Agradeço do fundo do meu coração à Cecília, Rita, Roseli, Vanessa, Betina, Gisela, Sérgio Button, Rubens Caram, Paulo (LNLS), Marcelo Juni, Zé Luís C., Rodrigo D., Peterson SS, Serginho, Maria do Carmo, Daniel, Lisandro Cardoso e José Roberto Frayman (IFGW/UNICAMP), Francisco e André (DURAMAIS), Emílcio, Gilmar P., Claudenete, Jiomar, José Carlos Martinelli, Rosa (IPEN). Desculpem-me se me esqueci de alguém.

*O prazer que o mestre sente em ensinar
Depende da vontade que o discípulo tem de aprender.*
(Provérbio Tibetano)

Resumo

LIMA, Carmo Roberto Pellicieri de, *Caracterização de coberturas obtidas por aspersão térmica a plasma*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2001. 143 p. Dissertação (Doutorado).

O objetivo principal deste trabalho é estudar e apresentar algumas das técnicas mais utilizadas na caracterização de coberturas obtidas por aspersão térmica e na caracterização dos pós utilizados como matéria-prima. Depositaram-se coberturas de WC-Co, Cr₃C₂-NiCr, Al₂O₃ e Cr₂O₃ através da técnica de *plasma spray*. As técnicas de caracterização utilizadas foram microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, ensaio de macrodureza (escala Rockwell HR15N), ensaio de microdureza Vickers, espalhamento de luz laser, ensaio de adesão, e difração de raios-x. As coberturas depositadas com os parâmetros apropriados apresentaram boa adesão, baixa porosidade, pequeno número de partículas não fundidas e ausência de trincas. Mostrou-se a influência que procedimentos incorretos na deposição e na preparação de amostras podem ter sobre as coberturas, tais como: excesso de partículas não fundidas, trincas e descolamento da camada. O tamanho das partículas foi medido por dois modos diferentes: análise de imagens em microscopia ótica e espalhamento de luz laser; os resultados obtidos através das duas técnicas ficaram relativamente próximos. Diversas transformações de fase ocorridas devido à deposição foram apresentadas e analisadas.

Palavras chave

Aspersão térmica; *plasma spray*; coberturas; caracterização.

Abstract

LIMA, Carmo Roberto Pelliciani de, *Characterization of plasma sprayed coatings*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2001. 143 p. Dissertação (Doutorado).

The main aim of this work is to present and to study some of the most used techniques to characterize thermal sprayed coatings and the powders used as raw material. Wc-Co, Cr₃C₂-NiCr, Al₂O₃ and Cr₂O₃ coatings have been plasma sprayed. The following techniques have been used: optical microscopy, scanning electron microscopy, macrohardness test (Rockwell HR 15 N scale), Vickers microhardness test, laser light scattering, adhesion test and x-ray diffraction. The use of the correct parameters led to good adhesion, low porosity, small amount of non-fused particles and no cracks. Some failures caused by incorrect procedures during spraying or metallographic preparation have been showed, such as excess of non-fused particles, cracks and spalling. Particle size was measured by two methods: image analysis in optical microscopy and laser light scattering; results from both techniques were relatively close. There have been several phase changes due to deposition.

Key words

Thermal spray; plasma spray; coatings; characterization.

Índice

Lista de Figuras.....	vi
Lista de Tabelas.....	xi
Nomenclatura.....	xiii
Capítulo 1.....	1
Introdução.....	1
Objetivos.....	2
Capítulo 2.....	4
Revisão bibliográfica.....	4
2.1 Aspersão térmica.....	4
2.2 Mecanismos de adesão.....	5
2.3 Preparação do substrato – princípios básicos.....	6
2.4 Diferenças entre os processos de aspersão térmica.....	7
2.4.1 Forma da matéria-prima.....	7
2.4.2 Método de aquecimento.....	8
2.4.3 Método de aceleração das partículas contra o substrato.....	9
2.5 Processos de aspersão térmica.....	9
2.5.1 <i>Wire flame spray</i>	10
2.5.2 <i>Powder flame spray</i>	10
2.5.3 <i>Detonation gun</i>	11
2.5.4 HVOF.....	11
2.5.5 <i>Wire arc</i>	12
2.5.6 <i>Plasma spray</i>	13
2.5.7 Deposição em atmosfera controlada.....	14
2.5.8 Dados comparativos entre os processos de aspersão térmica.....	14

2.6 Aplicações da aspersão térmica.....	17
2.6.1 Recuperação de peças	17
2.6.2 Proteção contra desgaste	18
2.6.3 Proteção contra corrosão	18
2.6.4 Barreiras térmicas	18
2.6.5 Aplicações eletro-eletrônicas.....	19
2.6.6 Aplicações em biomateriais.....	19
2.7 Materiais utilizados em aspersão térmica	20
2.8 Caracterização das matérias-primas e das coberturas.....	20
2.8.1 Matéria-prima em forma de pó.....	21
2.8.2 Microscopia das coberturas.....	23
2.8.2.1 Morfologia da cobertura e espessura das camadas	23
2.8.2.2 Porosidade.....	24
2.8.2.3 Partículas de pó não fundidas	25
2.8.2.4 Retenção de estruturas desejáveis	25
2.8.2.5 Trincas	25
2.8.2.6 Composição química	26
2.8.2.7 Interface cobertura/substrato	27
2.8.2.8 Óxidos	29
2.8.3 Preparação de amostras para microscopia.....	29
2.8.3.1 Corte.....	31
2.8.3.2 Embutimento.....	31
2.8.3.3 Lixamento e polimento.....	31
2.8.3.4 Ataque químico ou térmico	32
2.8.4 Medidas de dureza	32
2.8.4.1 Dureza Vickers.....	33
2.8.4.2 Dureza Rockwell	34
2.8.4.3 Dureza Brinell.....	35
2.8.4.4 Microdureza Vickers	36
2.8.4.5 Microdureza Knoop	36
2.8.4.6 Medidas de dureza em aspersão térmica	37
2.8.5 Difração de raios-x.....	39

2.8.6 Ensaio de adesão	39
2.8.7 Desgaste e ensaios de desgaste	42
2.8.7.1 Ensaio de desgaste	45
2.8.8 Ensaio de corrosão e oxidação	47
2.8.9 Outros tipos de ensaios	47
2.9 <i>Plasma spray</i>	48
2.9.1 <i>Vacuum plasma spray</i> – VPS (aspersão por plasma sob vácuo)	51
2.9.2 <i>Reactive plasma spray</i> – RPS (aspersão reativa por plasma)	52
2.10 Deposição de materiais cerâmicos através de <i>plasma spray</i>	52
2.10.1 Carboneto de tungstênio – cobalto (WC-Co)	54
2.10.2 Carboneto de cromo	58
2.10.3 Alumina e crômia	59
Capítulo 3	62
Materiais e Métodos	62
3.1 Deposição das coberturas	62
3.2 Caracterização	65
3.2.1 Preparação de amostras para microscopia (amostras metalográficas)	65
3.2.2 Ataque químico	67
3.2.3 Preparação de amostras de pó para microscopia	68
3.2.4 Microscopia Ótica	69
3.2.4.1 Medida de porosidade	70
3.2.4.2 Distribuição de tamanho das partículas	70
3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura	73
3.2.6 Difração de raios-x	73
3.2.7 Dureza Rockwell	73
3.2.8 Microdureza Vickers	74
3.2.9 Ensaio de adesão	74
Capítulo 4	77
Resultados e discussões	77
4.1 Análise dos pós utilizados	77
4.1.1 Morfologia	77
4.1.1.1 Carboneto de tungstênio - cobalto	77

4.1.1.2 Carboneto de cromo	79
4.1.1.3 Alumina	81
4.1.1.4 Crômia	82
4.1.2 Distribuição de tamanho das partículas	84
4.2 Microscopia das coberturas	90
4.2.1 Carboneto de tungstênio - cobalto	90
4.2.2 Carboneto de cromo – níquel cromo	92
4.2.3 Alumina	97
4.2.4 Crômia	100
4.2.5 Ataque químico para revelar as microestruturas	102
4.2.6 Defeitos nas coberturas provocados na deposição e na preparação metalográfica	103
4.2.7 Porosidade das coberturas	106
4.3 Medidas de dureza	107
4.3.1 Dureza Rockwell	107
4.3.2 Microdureza Vickers	108
4.4 Ensaio de adesão	114
4.5 Análise por difração de raios-x	115
4.5.1 Carboneto de tungstênio	115
4.5.2 Carboneto de cromo	117
4.5.3 Alumina	119
4.5.4 Crômia	121
Capítulo 5	122
Conclusões e Sugestões para Próximos Trabalhos	122
5.1 Sugestões para Próximos Trabalhos	124
Referências Bibliográficas	126
Apêndice A	135
Materiais utilizados em aspersão térmica	135
A.1 Metais ferrosos	135
A.1.1 Aços carbono	136
A.1.2 Aços inoxidáveis	136
A.1.3 Outras ligas ferrosas	136
A.2 Níquel e ligas	137

A.3 Ligas de cobalto.....	138
A.4 Alumínio e ligas.....	139
A.5 Zinco.....	140
A.6 Molibdênio.....	140
A.7 Cobre e ligas.....	140
A.8 Titânio.....	141
A.9 Cermets.....	141
A.10 Materiais à base de carbonetos.....	141
A.11 Óxidos cerâmicos.....	142

Lista de Figuras

Figura 2.1. Esquema de uma cobertura de aspersão térmica	5
Figura 2.2. <i>Wire flame spray</i>	10
Figura 2.3. <i>Powder flame spray</i>	11
Figura 2.4. <i>Detonation gun</i>	11
Figura 2.5. HVOF	12
Figura 2.6. <i>Wire Arc</i>	13
Figura 2.7. <i>Plasma Spray</i>	14
Figura 2.8. Problema do estudo de interfaces com a utilização do MEV	29
Figura 2.9. Desgaste adesivo	43
Figura 2.10. Desgaste abrasivo	44
Figura 2.11. Desgaste erosivo	45
Figura 2.12. Ensaio de deslizamento	46
Figura 2.13. Ensaio em roda de borracha	46
Figura 2.14. Ensaio de pino sobre lixa	47
Figura 2.15. Esquema do processo de <i>plasma spray</i>	50
Figura 3.1. Posicionamento da amostra para o corte	66
Figura 3.2. Esquema da amostra de pó para microscopia ótica	68
Figura 3.3. Medida de porosidade; micrografia ótica, aumento de 100 vezes	70
Figura 3.4. Tamanho das partículas; micrografia ótica, aumento de 125 vezes	71
Figura 3.5. Teoria de Fraunhofer	72
Figura 3.6. Teoria de Mie	72
Figura 3.7. Equipamento para LLS	72
Figura 3.8. Modos de falha na cobertura no ensaio de adesão	75
Figura 4.1. Pó de WC-12Co. Micrografia eletrônica	78

Figura 4.2. Pó de WC-12Co. Micrografia eletrônica.	78
Figura 4.3. Pó de WC-12Co. Micrografia eletrônica.	79
Figura 4.4. Pó de WC-12Co. Micrografia eletrônica.	79
Figura 4.5. Pó de WC-12Co. Micrografia eletrônica.	79
Figura 4.6. Pó de Cr ₃ C ₂ – NiCr. Micrografia eletrônica.	80
Figura 4.7. Pó de Cr ₃ C ₂ – NiCr. Micrografia eletrônica.	80
Figura 4.8. Detalhe de uma partícula de Cr ₃ C ₂ r. Micrografia eletrônica.	80
Figura 4.9. Detalhe de uma partícula de NiCr. Micrografia eletrônica.	80
Figura 4.10. Pó de Cr ₃ C ₂ – NiCr. Amostra mal misturada. Micrografia eletrônica.	81
Figura 4.11. Pó de Alumina. Micrografia eletrônica.	82
Figura 4.12. Pó de Alumina. Micrografia eletrônica.	82
Figura 4.13. Detalhe de uma partícula de alumina. Micrografia eletrônica.	82
Figura 4.14. Pó de Crômia. Micrografia eletrônica.	83
Figura 4.15. Pó de Crômia. Micrografia eletrônica.	83
Figura 4.16. Detalhe de uma partícula de crômia. Micrografia eletrônica.	83
Figura 4.17. Micrografia ótica do pó WC-12 Co (aumento de 100 vezes).	86
Figura 4.18. Distribuição granulométrica do carboneto de tungstênio – cobalto.	86
Figura 4.19. Micrografia ótica do pó Cr ₃ C ₂ - NiCr (aumento de 100 vezes).	87
Figura 4.20. Distribuição granulométrica do carboneto de cromo - níquel cromo.	87
Figura 4.21. Micrografia ótica do pó de alumina (aumento de 100 vezes).	88
Figura 4.22. Distribuição granulométrica da alumina.	88
Figura 4.23. Micrografia ótica do pó de crômia (aumento de 100 vezes).	89
Figura 4.24. Distribuição granulométrica da crômia.	89
Figura 4.25. Cobertura WC-12Co (micrografia ótica, aumento de 200 X).	91
Figura 4.26. Cobertura WC-12Co. Mesma região da foto anterior, no modo DIC (micrografia ótica, aumento de 200 vezes).	91
Figura 4.27. Cobertura WC-12Co (micrografia ótica, aumento de 400 vezes).	91
Figura 4.28. Cobertura WC-12Co. Mesma região da foto anterior, no modo DIC (micrografia ótica, aumento de 400 vezes).	91
Figura 4.29. WC-Co, corte transversal da cobertura. Micrografia eletrônica.	92
Figura 4.30. WC-Co. Interface cobertura/substrato. Micrografia eletrônica.	92
Figura 4.31. Cobertura de WC-Co. Micrografia eletrônica.	92

Figura 4.69. Gráfico das medidas microdureza Vickers para a crômia. Valores da legenda em μm	113
Figura 4.70. Difratoograma do pó de carboneto de tungstênio – cobalto.	116
Figura 4.71. Difratoograma da cobertura de carboneto de tungstênio – cobalto.....	116
Figura 4.72. Difratoograma do pó de carboneto de cromo – níquel cromo.	118
Figura 4.73. Difratoograma da cobertura de carboneto de cromo – níquel cromo.....	118
Figura 4.74. Difratoograma do pó de alumina.....	120
Figura 4.75. Difratoograma da cobertura de alumina.	120
Figura 4.76. Difratoograma do pó de crômia	121
Figura 4.77. Difratoograma da cobertura de crômia.....	121

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Divisão dos processos de aspersão térmica.....	9
Tabela 2.2. Comparação entre os processos de aspersão térmica.....	15
Tabela 2.3. Comparação entre os processos de aspersão térmica.....	16
Tabela 2.4. – Escalas de ensaio Rockwell.....	34
Tabela 2.5. Aplicações típicas das escalas do ensaio Rockwell.....	35
Tabela 2.6. Espessura mínima necessária para a determinação das durezas Rockwell.....	37
Tabela 2.7. Espessura mínima necessária para a determinação das durezas Rockwell – variação segundo a dureza do material.....	38
Tabela 2.8. Aderência e durezas típicas de plasma spray.....	40
Tabela 2.9. Aplicações de materiais cerâmicos através de <i>plasma spray</i>	53
Tabela 2.10. Caracterização de coberturas de carbonetos. Adaptado de Barbezat, 1993.....	56
Tabela 2.11. Resultados do ensaio de abrasão a três corpos. Adaptado de Barbezat, 1993.....	56
Tabela 2.12. Algumas propriedades de coberturas de crômia e alumina, puras e com adição de titânia.....	61
Tabela 3.1. Pós utilizados.....	63
Tabela 3.2. Pós similares aos usados neste trabalho.....	64
Tabela 3.3. Parâmetros de deposição.....	65
Tabela 3.4. Parâmetros utilizados para lixamento e polimento.....	67
Tabela 4.1. Distribuição granulométrica do carboneto de tungstênio – cobalto. Valores em μm	86
Tabela 4.2. Distribuição granulométrica do carboneto de cromo – níquel cromo. Valores em μm	87
Tabela 4.3. Distribuição granulométrica da alumina. Valores em μm	88
Tabela 4.4. Distribuição granulométrica da crômia. Valores em μm	90

Tabela 4.5. Porosidade das coberturas	106
Tabela 4.6. Valores de dureza HR15N (efetivamente medidos) e valores aproximados em HRC.	107
Tabela 4.7. Comparação entre os valores de microdureza HV ₃₀₀ obtidos neste trabalho e alguns valores encontrados na literatura.	108
Tabela 4.8. Valores de microdureza Vickers para o carboneto de tungstênio-cobalto.	110
Tabela 4.9. Valores de microdureza Vickers para o carboneto de cromo - níquel cromo.	111
Tabela 4.10. Valores de microdureza Vickers para a alumina.	112
Tabela 4.11. Valores de microdureza Vickers para a crômia.	113
Tabela 4.12. Dados do ensaio de adesão. Valores em MPa.	114

Nomenclatura

Siglas

AISI – *American Iron and Steel Institute*

APS – *Atmospheric Plasma Spray*

ASM – *American Society for Metals*

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

AWS – *American Welding Society*

CP – corpo de prova

DEMA – Departamento de Engenharia de Materiais

DGS – *Detonation Gun Spray* (aspersão por pistola de detonação)

FEM – Faculdade de Engenharia Mecânica

HVOF – *High Velocity Oxy-fuel* (aspersão por chama de alta velocidade)

LLS – *Laser Light Scattering* (espalhamento de luz laser)

LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura ou Microscópio Eletrônico de Varredura (significado correto perceptível no texto)

MO – Microscopia Ótica ou Microscópio Ótico (significado correto perceptível no texto)

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

VPS – *Vacuum Plasma Spray* (aspersão a plasma sob vácuo)

RPS – *Reactive Plasma Spray* (aspersão reativa a plasma)

Capítulo 1

Introdução

A aspersão térmica envolve diversos processos utilizados no recobrimento de superfícies. Muitas vezes é incorretamente chamada de metalização, nome apropriado apenas quando as técnicas eram utilizadas na deposição de metais; atualmente há centenas de materiais que podem ser utilizados. Pode-se depositar metais, cerâmicos, polímeros e compósitos, com diversas funções e sobre uma grande diversidade de substratos. Essa versatilidade leva a um grande e crescente número de aplicações, com muita importância econômica. Coberturas de aspersão térmica são utilizadas na resistência ao desgaste, proteção contra corrosão, isolamento elétrico, isolamento térmico, proteção eletromagnética, recobrimento de próteses ortopédicas, etc.

Embora os trabalhos com aspersão térmica tenham sido iniciados por volta de 1920, ainda hoje muito de seu desenvolvimento se baseia em conhecimentos empíricos, com base na tentativa e erro. Há uma grande distância entre o conhecimento acadêmico e a prática industrial, algo que acontece em muitas áreas.

Um melhor conhecimento das coberturas necessariamente passa pela sua correta caracterização. Dentre as formas de análise se destacam a metalografia, ensaios de dureza e ensaios de adesão, todos eles relativamente comuns em trabalhos científicos de aspersão térmica. Há laboratórios internacionais especializados nessa área que trabalham baseados nesses ensaios. Industrialmente, muitas vezes o controle de qualidade se limita à medida da macrodureza. Numa escala menor devido à especificidade ou problemas relacionados a disponibilidade e custo, estão

a difração de raios-x; ensaios de desgaste, de corrosão, de condutividade ou isolamento elétrico, de isolamento térmico, entre outros.

Embora a caracterização das coberturas tenha importância indiscutível, sentiu-se uma certa dificuldade em encontrar trabalhos que estudassem a caracterização em si, apresentando de forma detalhada e exemplificada as técnicas utilizadas. É necessário citar que coberturas obtidas por aspersão térmica possuem características próprias (ex.: é formada por partículas individuais) que exigem cuidados especiais na preparação de amostras e na observação. Surgiu dessa dificuldade a idéia de realizar um trabalho experimental que estudasse de forma detalhada a caracterização das coberturas de aspersão térmica, através de uma revisão bibliográfica detalhada e de trabalhos experimentais.

Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é estudar e apresentar as técnicas mais utilizadas na caracterização de coberturas obtidas por aspersão térmica e na caracterização dos pós utilizados como matéria-prima. Os trabalhos serão realizados usando-se quatro materiais: WC-12Co, Cr₃C₂-NiCr, crômia e alumina. Para atingir o objetivo os seguintes procedimentos experimentais devem ser realizados:

- Análise da morfologia dos pós através de Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.
- Medida da distribuição granulométrica dos pós através de duas técnicas diferentes: espalhamento de luz laser (*laser light scattering* – LLS) e análise de imagens em Microscopia Ótica – MO.
- Deposição dos pós sobre substrato de aço 1020, utilizando-se *plasma spray* - aspersão térmica a plasma.
- Caracterização das coberturas através de MO e MEV. Em MO, além de iluminação de campo claro, serão utilizados iluminação de campo escuro e contraste por interferência diferencial.

- Ensaio de macrodureza – escala Rockwell 15N; e microdureza – microdureza Vickers com carga de 300g.
- Ensaio de adesão segundo a norma ASTM C 633 – 79.
- Análise das transformações de fase através de difração de raios-x.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2.1 Aspersão térmica

Aspersão térmica é um termo geral que engloba diversos processos de recobrimento de superfícies. Tais processos apresentam grande versatilidade, permitindo a deposição de uma ampla gama de materiais sobre um número também grande de substratos. Assim, pode-se depositar metais ferrosos e não ferrosos, carbonetos, óxidos, plásticos e diversos compósitos. Os substratos em sua maioria são metálicos – ferrosos e não ferrosos, mas é possível fazer deposições sobre cerâmicos, madeira, plásticos e até mesmo papel. Essa possibilidade de se trabalhar com diversas coberturas e substratos faz com que a aspersão térmica tenha uma enorme variedade de aplicações, em manutenção ou na produção de superfícies com características especiais diferentes das do substrato.

Basicamente, os processos de aspersão térmica envolvem o aquecimento do material a ser depositado e a aceleração das partículas fundidas ou semi-fundidas contra um substrato devidamente preparado; a cobertura vai então se formando partícula a partícula, camada a camada. Normalmente há a presença de óxidos, poros e partículas não fundidas, entre outras estruturas. A Figura 2.1 ilustra o aspecto de uma cobertura, com algumas características que serão melhor apresentadas ao longo deste trabalho.

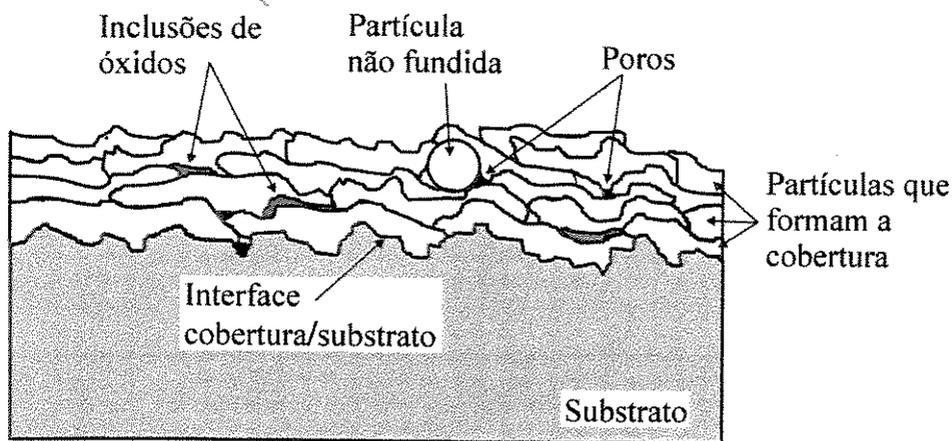


Figura 2.1. Esquema de uma cobertura de aspersão térmica.

Os diversos processos apresentam diferenças quanto à forma da matéria-prima – na maioria dos casos pó ou arame; forma de aquecimento – combustão ou eletricidade; forma de aceleração das partículas – pela própria chama ou por ar comprimido. Para um mesmo processo pode haver algumas alterações, havendo por exemplo alimentação axial ou radial de pó, deposição em atmosfera normal ou sob vácuo, entre outros.

Serão apresentados no próximo item os princípios básicos da aspersão térmica. Mais adiante neste trabalho falar-se-á sobre os principais processos de deposição.

2.2 Mecanismos de adesão

Como dito anteriormente, pode-se fazer a deposição sobre diversos tipos de substratos. São dois os mecanismos que fazem a cobertura aderir ao substrato: ancoragem mecânica e ligação química.

- ancoragem mecânica: ocorre quando a cobertura preenche as irregularidades do substrato, havendo união física. É o mecanismo mais comum de adesão, sendo também o mais facilmente observável ao microscópio.
- ligação química: em alguns casos há difusão de material na interface cobertura/substrato, dando origem a uma ligação química. Esse mecanismo faz com

que a adesão na interface seja elevada. Isso normalmente ocorre para ligas com composição química apropriada, que apresentam reação exotérmica ao passar pela chama. Pode ocorrer também em ligas auto fluxantes, que são fundidas após a deposição.

A ancoragem mecânica pode acontecer sozinha, mas a ligação química normalmente ocorre em conjunto com a ligação mecânica.

2.3 Preparação do substrato – princípios básicos

Serão apresentados aqui os passos básicos a serem seguidos na preparação do substrato para receber a deposição. Uma explicação mais detalhada foge do objetivo deste trabalho, e pode ser encontrada no livro da American Welding Society – AWS, 1985.

Pode ser necessário usinar a peça a ser recoberta, deixando-a com as dimensões suficientes para receber a cobertura depositada por aspersão térmica. É necessário verificar a espessura máxima possível de se obter com o material a ser depositado. Através de usinagem também se podem fazer pequenas ranhuras ao longo de superfícies cilíndricas, com o objetivo de aumentar a rugosidade e diminuir a tensão residual presente após a deposição.

Um substrato para aspersão térmica deve estar limpo e rugoso. A limpeza inicial da peça objetiva a retirada de tinta, óleo, graxa e outros contaminantes que prejudicam a adesão da cobertura; a superfície a ser recoberta é limpa com métodos e produtos apropriados. São usados solventes à base de hidrocarbonetos, cloretos e alcoóis, entre outros, mas sempre se deve observar riscos à saúde e a compatibilidade entre o solvente e o substrato. A utilização de vapor d'água sob pressão pode ser eficiente em muitos casos. O uso de ultrassom favorece a limpeza.

O substrato deve ser rugoso para que haja boa adesão. Mesmo quando se usam ligas auto aderentes uma certa rugosidade é aconselhável, não devendo ser utilizadas superfícies muito polidas. Para provocar rugosidade, após a limpeza inicial o substrato é jateado com alumina ou ferro fundido de coquilha. A granulometria da granalha e a pressão do ar comprimido influenciam a rugosidade do substrato, devendo ser escolhidas levando-se em conta o material a

ser depositado e o material do substrato. Ao se jatear alumínio ou cobre, por exemplo, uma pressão elevada pode fazer com que muitas partículas de alumina fiquem aderidas ao substrato, prejudicando a adesão e o desempenho da cobertura. Após o jateamento a superfície é limpa com ar comprimido para retirar as partículas aderidas. A limpeza em ultrassom, utilizando-se um meio não oxidante, é bastante recomendável.

Após limpeza e jateamento, a peça está pronta para a deposição e deve ser mantida seca e limpa. Deve-se portanto evitar ambientes úmidos e não se pode de forma alguma contaminar a superfície com óleos e graxas. A própria oleosidade das mãos é um fator de contaminação e não se pode tocar as superfícies jateadas com as mão sem proteção. Recomenda-se que a deposição seja feita no máximo quatro horas após o jateamento e limpeza, para evitar oxidação da superfície.

Para que a cobertura apresente as dimensões e rugosidade desejadas pode ser necessário um acabamento após a deposição. Em alguns casos a superfície é utilizada como depositada. O acabamento pode ser feito através de torneamento, retificação com diversos tipos de rebolos, lixamento, entre outros; cada material apresenta uma forma mais apropriada de acabamento.

2.4 Diferenças entre os processos de aspersão térmica

As principais diferenças entre os diversos processos de aspersão térmica são três: forma da matéria-prima, método de aquecimento e método de aceleração das partículas contra o substrato. Neste item serão apresentadas as diferenças básicas entre os processos; mais adiante cada processo será apresentado de forma mais detalhada.

2.4.1 Forma da matéria-prima

A matéria-prima pode ser utilizada em forma de arame, pó, vareta ou cordão.

- Arame: nesta forma são oferecidos metais não ferrosos como alumínio e ligas – AlSi; cobre e ligas – bronzes e latões; níquel e ligas – NiCr, NiCrMo, NiCrAl, NiAl; estanho e ligas – metal *babbit*; molibdênio; zinco e ligas – ZnAl, ZNSn; e titânio,

entre outros. Para os ferrosos há também muitas opções, incluindo aços inoxidáveis e aços-carbono. A produção de arames fica restrita aos materiais metálicos devido à necessidade de flexibilidade e ductilidade do material; alguns arames, no entanto, contêm partículas de materiais pouco dúcteis tais como carbonetos, produzindo coberturas bastante duras.

- Pós: os pós permitem maior versatilidade na produção de matérias-primas, pois assim se podem produzir materiais que apresentam pouca ductilidade. Assim, além da enorme quantidade de ligas metálicas existentes em forma de pó, há também uma grande quantidade de óxidos e carbonetos.
- Varetas: é uma forma de se trabalhar com materiais pouco dúcteis, tais como óxidos cerâmicos, em equipamentos que utilizam arame. Alguns sistemas possuem adaptações que permitem a alimentação através de varetas rígidas ao invés de arame.
- Cordões: a exemplo das varetas, permitem que se deposite materiais pouco dúcteis em equipamentos de arame. São constituídas por um polímero de baixo ponto de fusão contendo partículas do material a ser depositado. No aquecimento o polímero se vaporiza e não atinge o substrato. Varetas e cordões são relativamente caros, usando quando não há outras opções disponíveis mais baratas.

2.4.2 Método de aquecimento

Os processos de aspersão térmica normalmente são divididos em dois grandes grupos, de acordo com a fonte usada para o aquecimento do material a ser depositado. O aquecimento pode ser feito por combustão ou eletricidade – AWS, 1985, ficando assim os principais processos divididos como mostrado na Tabela 2.1. Os nomes dos processos não apresentam tradução consagrada para o português, portanto optou-se neste trabalho por apresentar os nomes dos processos em inglês, acompanhados por uma tradução; esses termos têm uso bastante difundido em sua forma original e sua utilização nos meios acadêmicos ou industriais é muito mais freqüente que traduções em português.

Tabela 2.1. Divisão dos processos de aspersão térmica.

Combustão	Eletricidade
<i>Powder flame spray</i> (aspersão de pó por chama)	<i>Wire arc spray</i> (aspersão por arco de arame)
<i>Wire flame spray</i> (aspersão de arame por chama)	<i>Plasma spray</i> (aspersão a plasma)
<i>Detonation gun</i> (pistola de detonação)	PTA - <i>Plasma transfered arc</i> (plasma de arco transferido)
HVOF - <i>high velocity oxy-fuel</i> (aspersão por chama de alta velocidade)	

2.4.3 Método de aceleração das partículas contra o substrato

As partículas são lançadas contra o substrato, após a passagem das mesmas pela chama. Essa aceleração contra o substrato pode ocorrer de duas formas: pela velocidade da própria fonte de aquecimento ou por gás comprimido – na maioria das vezes, ar. Maior velocidade das partículas permite uma cobertura com menor porosidade, maior adesão e melhor desempenho, portanto os processos de altas velocidades de partícula são os que oferecem melhores resultados. No entanto, uma certa porosidade pode ser desejável em alguns casos: em alguns sistemas tribológicos pode reter lubrificante; para favorecer a adesão do osso, no caso de implantes próteses ortopédicas; para permitir retenção de ar aumentando o isolamento térmico, em barreiras térmicas.

2.5 Processos de aspersão térmica

Serão descritos aqui os princípios básicos de funcionamento dos principais processos de aspersão térmica. Serão apresentados os seguintes processos:

- *Wire flame spray* (aspersão de arame por chama);
- *Powder flame spray* (aspersão de pó por chama);
- *Detonation gun spray* - DGS (aspersão por pistola de detonação);
- HVOF - *high velocity oxy-fuel* (aspersão por chama de alta velocidade; aspersão

- hipersônica);
- *Wire arc spray* ou *arc spray* (aspersão por arco de arame);
- *Plasma Spray* (aspersão a plasma)

2.5.1 *Wire flame spray*

Nesse processo, o material a ser depositado está na forma de arame e o aquecimento ocorre pela ação de uma chama oxi-acetilênica. Quando o arame penetra na chama ocorre a fusão; um jato de ar comprimido atomiza o material fundido e propõe as partículas contra o substrato. Um esquema deste processo pode ser visto na Figura 2.2. Vantagens: baixo custo do equipamento e da matéria-prima. Desvantagem: só pode utilizar materiais fornecidos em forma de arame.

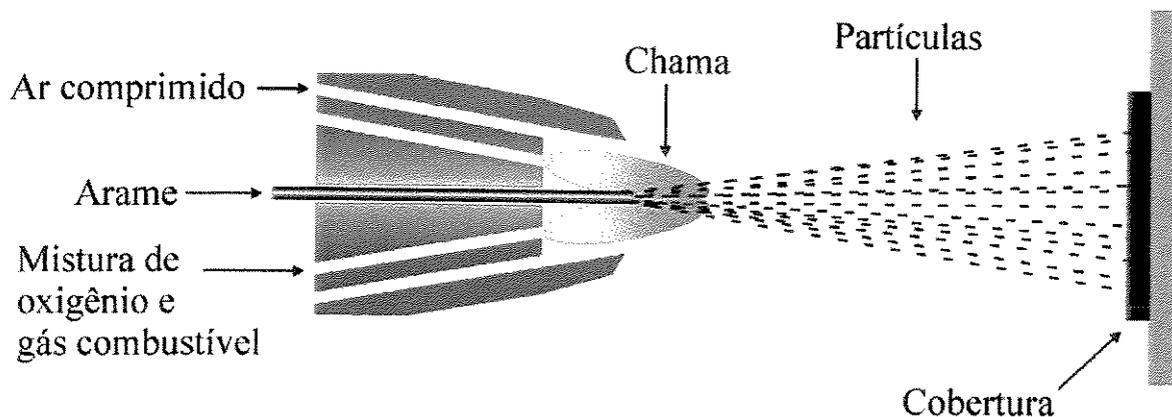


Figura 2.2. *Wire flame spray*.

2.5.2 *Powder flame spray*

Esse processo utiliza material em forma de pó, que é aspirado para dentro da chama oxi-acetilênica, onde é fundido e lançado contra o substrato, como pode ser visto na Figura 2.3. A velocidade das partículas é baixa, levando a adesão e coesão baixas e porosidade elevada, se comparado a outros processos. Permite o trabalho com uma ampla gama de materiais e o custo do equipamento é baixo. Uma grande vantagem deste equipamento e do *wire flame spray* é o seu tamanho reduzido, que não necessita de grandes instalações e o torna relativamente portátil.

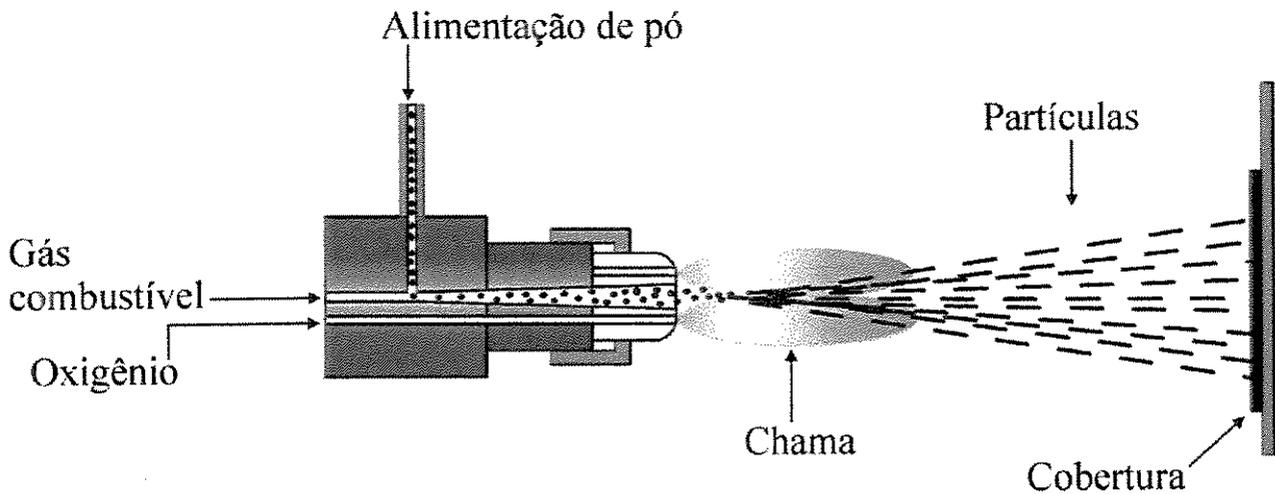


Figura 2.3. *Powder flame spray*

2.5.3 Detonation gun

O pó penetra em tubo juntamente com oxigênio e gás combustível. Uma vela de ignição provoca a combustão da mistura gasosa, aquecendo e acelerando as partículas. Obtém-se coberturas densas e muito bem aderidas, mas a um custo relativamente elevado. Dos processos apresentados aqui é o menos difundido. Um esquema deste processo pode ser visto na Figura 2.4.

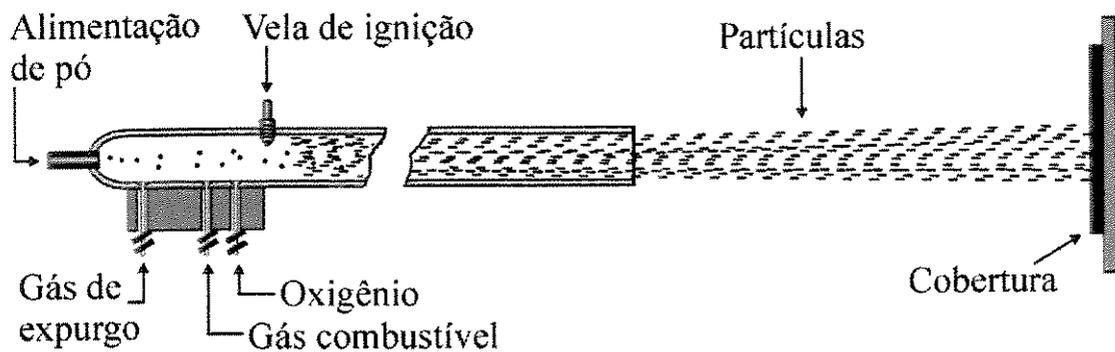


Figura 2.4. *Detonation gun*

2.5.4 HVOF

Este processo utiliza uma chama formada por um gás combustível ou líquido combustível e oxigênio, a exemplo de outros processos que envolvem combustão. A diferença fundamental é

que no processo de HVOF a combustão ocorre a uma pressão elevada numa câmara interna à pistola, passando a chama depois por um canhão estreito. A alta pressão da combustão e a restrição fazem com que a chama seja muito acelerada, atingindo até velocidades de 5 a 6 vezes a velocidade do som. As partículas de pó alimentadas internamente são aceleradas a grandes velocidades, produzindo coberturas densas e com ótima aderência. Além do custo elevado do equipamento, sua operação também é cara, devido entre outros fatores ao elevado consumo de O_2 . O esquema mostrado na Figura 2.5 mostra um equipamento onde a alimentação de pó é feita na câmara de combustão, onde o pó deve ser injetado sobre pressão elevada. Há outros sistemas onde a alimentação de pó é feita no próprio barrel, numa região de menor pressão da chama; isso diminui problemas relacionados à alimentação do pó, permitindo que a pressão na câmara de combustão seja mais elevada, levando a maior velocidade da chama – Metallisation Ltd., 1996. Há equipamentos que permitem o trabalho com arame, mas são bem menos difundidos.

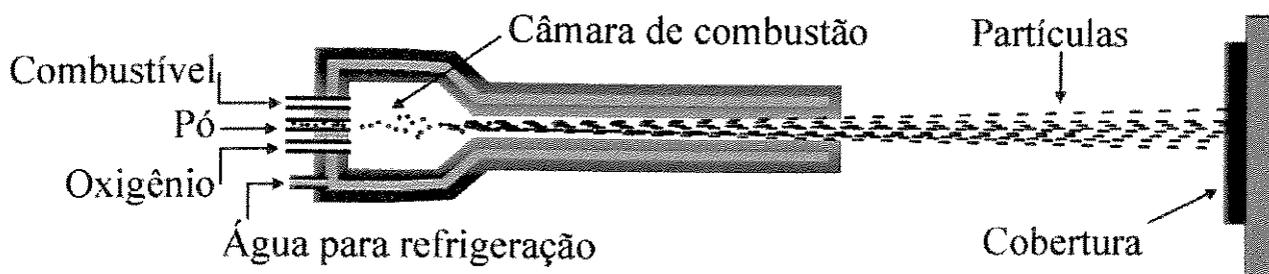


Figura 2.5. HVOF.

2.5.5 Wire arc

A pistola é alimentada por dois eletrodos consumíveis em forma de arame. Forma-se um arco elétrico entre eles, o que causa a fusão do material. O material fundido é lançado contra o substrato pela ação de um jato de ar comprimido, como pode ser visto na Figura 2.6. Alguns processos em atmosfera controlada utilizam gases inertes ao invés de ar comprimido, como por exemplo na aspersão de titânio sobre próteses ortopédicas; isso é feito para se evitar reações de oxidação do material a ser depositado. As principais vantagens são as altas taxas de deposição e a boa adesão ao substrato. A desvantagem é a limitação ao uso de materiais fornecidos em forma de arame.

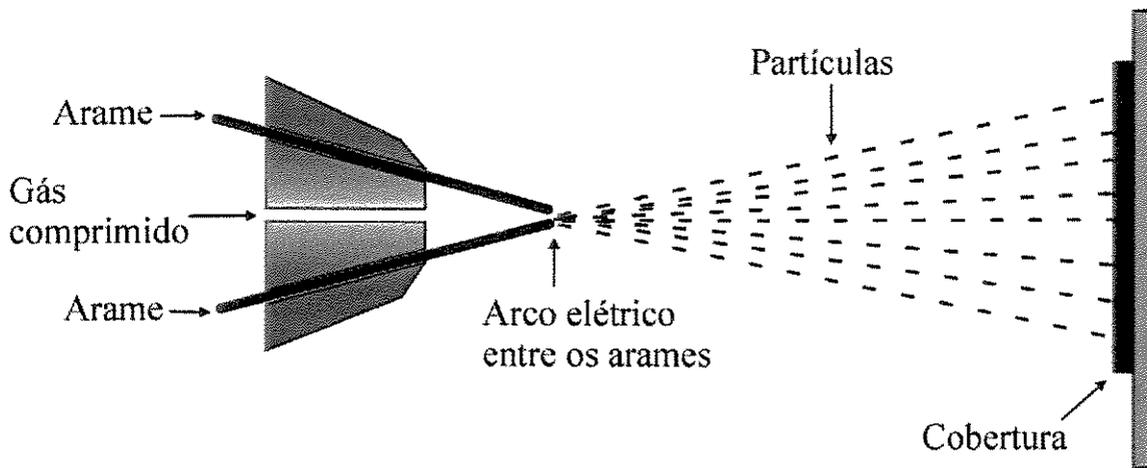


Figura 2.6. *Wire Arc*

2.5.6 *Plasma spray*

É considerado o mais versátil dos processos de aspersão térmica, pois a alta temperatura da chama permite a deposição de materiais refratários, bem como de materiais com baixo ponto de fusão. A chama atinge temperatura acima de 12000 K, suficiente para fundir qualquer substância conhecida – Boulos, 1993. Neste processo uma mistura de gases passa entre dois eletrodos, um de tungstênio outro de cobre, sendo então ionizada pela passagem de uma corrente elétrica; forma-se uma chama de plasma que atinge elevadas temperaturas e alta velocidade. O pó a ser depositado é introduzido nesta corrente de plasma, onde é fundido e acelerado contra o substrato. O esquema mostrado na Figura 2.7 mostra os elementos básicos de uma pistola de plasma spray. As principais desvantagens são o alto custo do equipamento, a necessidade de refrigeração do eletrodo de cobre e a complexidade do equipamento.

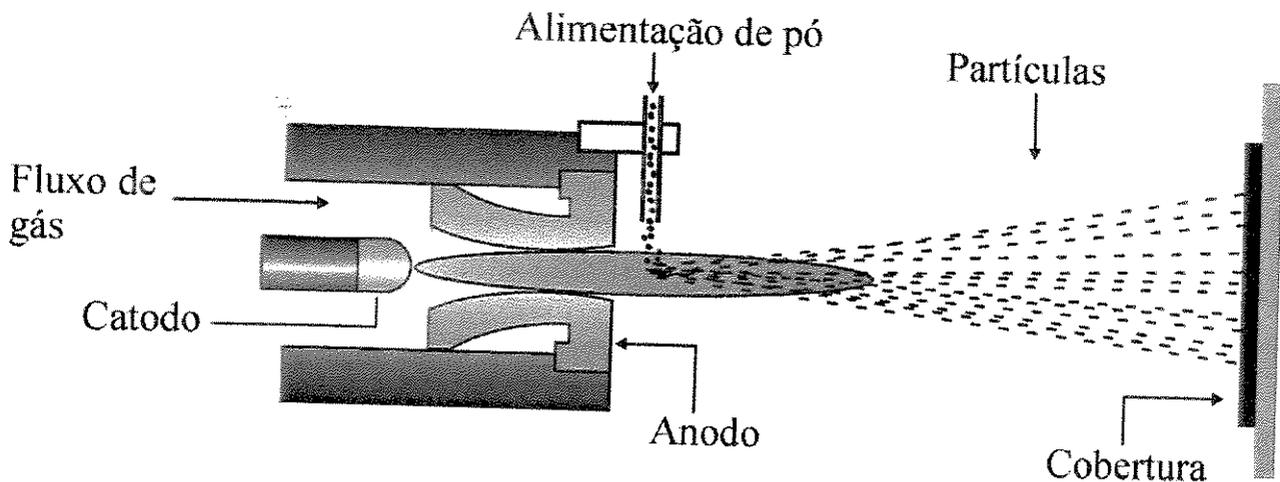


Figura 2.7. *Plasma Spray*

2.5.7 Deposição em atmosfera controlada

A deposição pode ser feita em câmaras de atmosfera controlada, levando à obtenção de coberturas de melhor qualidade, com melhor adesão, menor porosidade, maior dureza e mínima presença de óxidos, entre outras características. Dentro da câmara pode haver vácuo ou um gás inerte, sempre com o objetivo de minimizar ou mesmo eliminar as interações entre o material a ser depositado e o oxigênio presente na atmosfera normal. Para maiores detalhes sobre o controle da atmosfera, ver itens 2.8.1 e 2.8.2.

2.5.8 Dados comparativos entre os processos de aspersão térmica

As Tabelas 2.2 e 2.3 apresentam quadros comparativos entre os principais processos de aspersão térmica – Thorpe, 1993 e Sulzer-Metco, 1997, respectivamente. Embora o objetivo das duas tabelas seja o mesmo, os dados foram mantidos de forma separada para maior clareza.

Tabela 2.2. Comparação entre os processos de aspersão térmica
- Thorpe, 1993

Processo	Fluxo de gás (m ³ /h)	Temp. na chama (°C)	Atmosfera ao redor das partículas	Vcl. de impacto das partículas (m/s)	Resistência adesiva relativa (1 é baixa)	Resistência coesiva	Conteúdo de óxido (%)	Custo relativo do processo (1 é baixo)	Taxa máxima de deposição (kg/h)	Potência (kW)	Energia necessária à fusão (kW/kg)
<i>Powder Flame Spray</i>	11	2200	CO, CO ₂ , H ₂ O	30	3	Baixa	6	3	7	25-75	11-22
<i>Wire Flame Spray</i>	71	2800	N ₂ , CO, CO ₂ , H ₂ O	180	4	Média	4	3	9	50-100	11-22
<i>Wire Arc</i>	71	5500	N ₂ , O ₂	240	6	Alta	0,5-3	1	16	4-6	0,2-0,4
<i>Plasma Spray convencional</i>	4,2	5500	N ₂ , Ar, H ₂ , O ₂	240	6	Alta	0,5-1	5	5	30-80	13-22
<i>Detonation Gun</i>	11	3900	N ₂ , CO, CO ₂ , H ₂ O	910	8	Muito alta	0,1	10	1	100-270	220
HVOF	28-57	3100	N ₂ , CO, CO ₂ , H ₂ O	610-1060	8	Muito alta	0,2	5	14	100-270	22-200
<i>Plasma spray alta energia</i>	17-28	8300	Ar, N ₂ , H ₂ , O ₂	240-1220	8	Muito alta	0,1	4	23	100-250	9-13
<i>Plasma Spray sob vácuo</i>	8,4	8300	Ar, He	240-610	9	Muito alta	Níveis de ppm	10	10	50-100	11-22

Tabela 2.3. Comparação entre os processos de aspersão térmica.

Propriedade ou característica	Tipo de cobertura	Wire Flame Spray	Powder Flame Spray	HVOF	Wire Arc Spray	Plasma Spray	VPS/LPPS
Temperatura do gás (°C)	-----	3000	3000	2000-3000	Não se aplica	12000-16000	10000-80000
Resistência adesiva MPa	Metais ferrosos	14-28	14-21	48-62	28-41	21-34	100-400
	Metais não-ferrosos	7-34	7-34	48-62	14-48	14-48	400-750
	Ligas auto fluxantes	-----	83 +	62	-----	-----	-----
	Óxidos cerâmicos	-----	14-34	-----	-----	21-41	25-55
	Carbonetos	-----	34-48	83	-----	55-69	60-100
Densidade, % do material trabalhado equivalente	Metais ferrosos	85-90	85-90	95-98+	85-95	90-95	97-99+
	Metais não-ferrosos	85-90	85-90	95-98+	85-95	90-95	97-99+
	Ligas auto fluxantes	-----	100	98+	-----	-----	-----
	Óxidos cerâmicos	-----	90-95	-----	-----	90-95+	95-98
	Carbonetos	-----	85-90	95-98+	-----	90-95+	95-98+
Dureza	Metais ferrosos	84RB-35RC	80RB-35RC	90RB-45RC	85RB-45RC	80RB-40RC	30RC-50+RC
	Metais não-ferrosos	95RH- 40RC	30RH-20RC	100RH-55RC	40RH-35RC	40RH-50RC	45RC-55RC
	Ligas auto fluxantes	-----	30-60RC	50-60RC	-----	-----	-----
	Óxidos cerâmicos	-----	40-65RC	-----	-----	45-65RC	50-70++RC
	Carbonetos	-----	45-55RC	55-72RC	-----	50-65RC	50-70++RC
Permeabilidade	Metais ferrosos	Alta	Média	Insignificante	Média	Média	Nenhuma
	Metais não-ferrosos	Alta	Média	Insignificante	Média	Média	Nenhuma
	Ligas auto fluxantes	-----	Nenhuma	Insignificante	-----	-----	-----
	Óxidos cerâmicos	-----	Média	-----	-----	Baixa-média	Insignificante
	Carbonetos	-----	Média	Insignificante	-----	Baixa-média	Insignificante
Limitação da espessura da camada (mm)	Metais ferrosos	0,5 - 2,0	0,5-2,0	0,6-2,5	0,5-2,0	0,4-2,5	0,05-10,0+
	Metais não-ferrosos	0,5-5,0	0,5-5,0	0,5-2,5	0,5-5,0	0,4-5,0	0,05-10,0+
	Ligas auto fluxantes	-----	0,4-2,5	0,4-3,8	-----	-----	0,1-15,0+
	Óxidos cerâmicos	-----	0,4-0,8	-----	-----	0,4-5,0	0,05-5,0+
	Carbonetos	-----	0,4-0,8	0,4-5,0+	-----	0,4-5,0	0,05-10,0+

2.6 Aplicações da aspersão térmica

Por permitir a deposição de uma vasta gama de materiais, a aspersão térmica naturalmente encontra diversas aplicações industriais e científicas. Algumas das referências citadas trazem diversos exemplos de aplicações – AWS, 1985; Sulzer Metco, 1987; Praxair, 1999; Metallisation, 1995. Os usos da aspersão térmica podem ser divididos em categorias, e as principais são listadas a seguir:

- recuperação de peças;
- proteção contra desgaste;
- proteção contra corrosão;
- barreiras térmicas;
- aplicações eletro-eletrônicas ;
- aplicações em biomateriais.

2.6.1 Recuperação de peças

A aspersão térmica pode ser usada na recuperação de peças em basicamente duas situações: peças novas, “mortas” nos processos de usinagem; ou peças desgastadas com o uso.

Para peças novas há diversas situações em que se pode evitar que a peça seja refugada, permitindo o retrabalho. Se houver remoção excessiva de material durante a usinagem, em alguns casos se pode depositar material e usinar novamente até as dimensões corretas. Deve-se levar em conta algumas características e limitações dos processos de deposição, tais como possibilidade de acesso à superfície a ser recoberta, acabamento, desempenho, entre outros.

A recuperação de peças desgastadas é uma das aplicações mais difundidas da aspersão térmica. Algumas das várias peças normalmente recuperadas incluem eixos, mancais, cilindros de laminação, válvulas, selos, cames e seguidores de cames, pistões de compressores, etc. A peça pode ser recuperada com um material semelhante ao do substrato ou se pode usar uma cobertura com características especiais, diferentes das do substrato. Um eixo de aço carbono pode por

exemplo ser recoberto por aço carbono ou por aço inoxidável, ficando no segundo caso com uma superfície mais resistente à corrosão.

2.6.2 Proteção contra desgaste

Desgaste é a perda de material, que pode ocorrer por diversas condições de serviço: erosão, abrasão, *fretting*, entre outros. A aspersão térmica pode ser usada para conferir propriedades especiais às superfícies, visando diminuir o desgaste. Em algumas aplicações usam-se coberturas auto-lubrificantes – por exemplo compósitos níquel-grafite. Em outras situações aplicam-se coberturas duras e resistentes ao desgaste, tais como ligas de ferro, níquel, cobalto, molibdênio; carbonetos de tungstênio, cromo, titânio, silício; óxidos cerâmicos.

Em alguns casos a aspersão térmica pode substituir com inúmeras vantagens a aplicação de cromo duro – Legg, 1996.

2.6.3 Proteção contra corrosão

A aspersão térmica é usada em diversas aplicações para oferecer proteção contra ambientes corrosivos. Atmosferas marinhas e industriais, contato com ácidos e bases, entre outros, podem causar corrosão excessiva em peças e estruturas, fazendo-se então necessária uma cobertura protetora.

A cobertura pode atuar de duas formas: como proteção galvânica ou impedindo que o meio corrosivo atinja o substrato, sendo comumente seladas neste último caso. Os materiais usados são aços inoxidáveis; bronzes de alumínio; ligas de níquel; alumínio e zinco – esses dois últimos são largamente utilizados na proteção de estruturas.

2.6.4 Barreiras térmicas

São coberturas com a finalidade de isolar termicamente o substrato, protegendo-o de temperaturas excessivas. Essa proteção permite o trabalho a temperaturas mais elevadas e/ou o aumento da vida útil dos componentes recobertos. As coberturas de zircônia são as mais

utilizadas para esse fim, sendo disponíveis várias composições com alguns materiais estabilizantes – ítria, cálcia e magnésia.

Normalmente se usam camadas intermediárias entre a cobertura e o substrato metálico, para diminuir problemas relacionados à diferença de dilatação térmica. Essas camadas intermediárias são formadas por ligas metálicas ou compósitos cerâmico-metálicos. Barreiras térmicas são então compostas por 2, 3 ou até mais camadas, com coeficientes de dilatação que decrescem em direção à camada cerâmica exterior.

2.6.5 Aplicações eletro-eletrônicas

São três as principais aplicações eletro-eletrônicas da aspensão térmica: condução elétrica, isolamento elétrico e barreira eletromagnética

Pode-se conseguir uma cobertura altamente condutora através da deposição de cobre, alumínio, zinco ou prata, entre outros. Aplicações incluem circuitos, painéis e chaves contadoras.

Alumina pura é usada em aplicações eletro-eletrônicas onde se deseja uma superfície com alto isolamento elétrico.

Alguns componentes eletrônicos requerem proteção contra ondas de rádio e campos eletromagnéticos, que podem afetar seu funcionamento. Usam-se então coberturas aplicadas sobre os gabinetes desses equipamentos, visando atenuar ou eliminar os efeitos nocivos. Os materiais usados para esse fim comumente são alumínio, zinco e estanho.

2.6.6 Aplicações em biomateriais

Próteses e implantes metálicos podem ser recobertos por materiais biocompatíveis, procurando-se melhorar a adesão ao osso. A idéia básica é ter uma prótese com alta resistência mecânica e à fratura, recoberta por uma superfície porosa biocompatível que induza e/ou conduza o crescimento ósseo, aumentando a adesão entre o osso e a prótese – Cheang, 1996. Alguns dos materiais usados para esse fim são titânio, óxido de titânio, zircônia, hidroxiapatita e vidros

bioativos. Nas referências bibliográficas deste trabalho há alguns artigos que tratam da deposição de materiais biocompatíveis – Normand, 1996; Yip, 1997; Lim, 1999; Schrooten, 2000; Zheng, 2000;

2.7 Materiais utilizados em aspersão térmica

Como citado anteriormente, há uma grande variedade de materiais que podem ser usados em aspersão térmica, dando origem a inúmeras aplicações. Alguns desses materiais foram anteriormente citados ou ainda serão no decorrer deste trabalho. O Apêndice A traz informações mais completas sobre materiais utilizados em aspersão térmica.

2.8 Caracterização das matérias-primas e das coberturas

Qualquer tipo de cobertura, seja ela depositada através de aspersão térmica ou obtida de outra forma, requer cuidados especiais na determinação de suas características; dependendo do material e da aplicação se determinam as análises a serem feitas. Bunshah atenta para o fato de que o material da cobertura e a interface cobertura/substrato devem ser caracterizados em termos de composição, análise de fases, microestrutura e defeitos – Bunshah, 1982. Somente através da correta utilização das técnicas apropriadas de caracterização se consegue avaliar satisfatoriamente uma cobertura, colhendo-se material para corrigir possíveis defeitos em sua deposição ou para procurar aprimorar seu desempenho.

Como escrito anteriormente, o objetivo deste trabalho é o estudo das formas de caracterização das coberturas de aspersão térmica e dos pós utilizados. Serão apresentadas nas próximas seções diversas técnicas de caracterização e como elas podem ser aplicadas à aspersão térmica. Apresentam-se algumas técnicas que podem ser usadas na caracterização da matéria-prima em forma de pó. São mostradas algumas particularidades das coberturas que fazem com que elas necessitem de cuidados específicos – muitas vezes negligenciados – durante a caracterização. Não se pretende aqui apresentar de forma detalhada as técnicas utilizadas neste ou em outros trabalhos; sugere-se ao longo do texto uma série de referências que fornecem excelente material sobre caracterização de materiais.

2.8.1 Matéria-prima em forma de pó

A reprodutibilidade de um processo e a qualidade das coberturas obtidas dependem fundamentalmente da matéria-prima. Basicamente, as partículas de um bom pó para aspersão térmica devem ter composição química homogênea, apresentar distribuição granulométrica estreita e ser esféricas. Na prática muitas vezes não se consegue essas características, mas os modernos processos de produção permitem a obtenção de materiais cada vez mais próximos do ideal. A maioria dos pós utilizados em aspersão térmica apresenta tamanho de 5 a 150 μm , com alguns poucos materiais acima dessa faixa. A composição química deve estar dentro das especificações, para que o material tenha o desempenho esperado. Uma distribuição granulométrica larga e partículas de formato angular e/ou alongado tendem a prejudicar o fluxo de alimentação de material, podendo causar descontinuidade no fornecimento ou mesmo interrupção. Além disso, distribuição estreita e partículas esféricas permitem aquecimento mais uniforme e melhor aproveitamento do material.

A melhor técnica para avaliação da morfologia das partículas e da textura de sua superfície é a Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV. O microscópio eletrônico é um equipamento caro e de operação complexa, mas algumas de suas características o tornam insubstituível na avaliação de certos aspectos das coberturas; sua alta resolução e elevada profundidade de campo, a possibilidade de se realizar análise química com alta resolução espacial e a formação de imagens influenciadas pela composição química, entre outros, fazem do MEV uma ferramenta muito útil para a engenharia e a ciência de materiais – Goldstein, 1992. Sua elevada profundidade de campo permite uma boa observação de toda a partícula, algo praticamente impossível ao Microscópio Ótico. Através de MEV pode-se facilmente ver se um pó apresenta partículas esféricas, alongadas, lisas, porosas, etc. Além disso, há a possibilidade de se realizar microanálise através das técnicas de EDS ou WDS, determinando-se assim a composição química das partículas. Outras técnicas de análise química podem ser utilizadas, tais como fluorescência de raios-x ou métodos de via úmida, mas nesses casos é necessária a utilização de uma quantidade relativamente grande de material, enquanto o MEV permite a análise em partículas isoladas.

A granulometria do pó é um fator fundamental para um bom desempenho de qualquer processo de aspersão térmica. Embora o tamanho do pó tenha essa importância, ao que tudo indica a avaliação da granulometria parece fundamentalmente restrita aos fabricantes, sendo por eles utilizados os métodos de análise por peneiramento (*sieve analysis*) e espalhamento de luz laser (*laser light scattering* – LLS). Os certificados que acompanham os pós normalmente contêm dados de granulometria obtidos através da técnica de LLS. Embora essa técnica seja bastante precisa e os equipamentos que a utilizam apresentem operação relativamente simples, esses equipamentos possuem aplicação específica e portanto normalmente são encontrados apenas em alguns laboratórios que trabalham com materiais em forma de pó. Uma das técnicas que podem ser utilizadas para avaliação do tamanho de partículas é a Microscopia Ótica - MO; esta técnica mereceu especial atenção neste trabalho porque bons microscópios e bons analisadores de imagens são equipamentos relativamente comuns. A idéia básica na parte de análise granulométrica realizada neste trabalho foi comparar uma técnica que utiliza equipamentos específicos para esse fim (LLS) e outra que utiliza equipamentos mais acessíveis e versáteis (MO). Deve-se salientar aqui que não há uma técnica de controle de granulometria que seja universalmente aceita – Berndt, 1992.

Em um trabalho bastante detalhado sobre medida do tamanho de partículas, Allen apresenta de forma bastante detalhada a realização de tais medidas através de MO – Allen, 1981. Segundo esse autor, um exame microscópico deve ser sempre realizado antes de qualquer outro método de análise, pois tal procedimento permite uma estimativa da faixa de tamanho do pó. A microscopia é também freqüentemente utilizada como um método absoluto de análise, pois é o único método que permite que partículas individuais sejam analisadas e medidas. A MO é aplicável à faixa de tamanho de 3 μm a 1 mm. Microscopia Eletrônica de Varredura é usada na faixa de 20 nm a 1 mm e Microscopia Eletrônica de Transmissão de 2 nm a 1 μm . A MO é mais freqüentemente utilizada de 3 μm a 150 μm ; embora o limite de resolução dessa técnica esteja por volta de 0,25 μm , o halo de difração em torno das partículas pode dar origem a aumentos grosseiros no tamanho das partículas. Acima de 150 μm pode-se usar uma lupa. Como se pode ver, o microscópio ótico possui aplicação na faixa de tamanho em que se situa a grande maioria dos pós utilizados em aspersão térmica. O Capítulo 3, Materiais e Métodos, descreve de forma detalhada os procedimentos utilizados neste trabalho.

2.8.2 Microscopia das coberturas

O exame da microestrutura de uma cobertura de aspersão térmica traz importantes informações relacionadas à qualidade da cobertura. Serão apresentadas aqui as principais características observadas por MO e MEV. No Capítulo 3 descreve-se a preparação de amostras, com especial atenção a alguns cuidados que devem ser tomados devido a características peculiares das coberturas.

MO e MEV são ferramentas muito utilizadas na avaliação de diversas características. O microscópio ótico é um equipamento relativamente barato e de fácil operação; bem usado e com amostras de boa qualidade, pode fornecer informações valiosas. O MEV é um equipamento mais caro e complexo, mas suas características permitem análises impossíveis de serem realizadas em MO. São equipamentos complementares, que devem ser bem conhecidos para se obter o máximo das técnicas.

As principais características microestruturais observáveis através de microscopia são:

- morfologia da cobertura e espessura das camadas;
- porosidade
- partículas não fundidas;
- trincas;
- interface cobertura/substrato;
- óxidos
- composição química (no MEV)

2.8.2.1 Morfologia da cobertura e espessura das camadas

A análise por MO ou MEV pode revelar se a estrutura é formada por uma camada ou múltiplas camadas de materiais distintos. A microscopia permite também que se avalie a espessura das coberturas, desde que se use microescalas graduadas ou programas de análise de imagens. O MEV pode ser muito útil quando não há contraste nítido por MO entre as camadas,

pois possui modos de trabalho onde diferenças de contraste e brilho se dão pela composição química – Elétrons Retroespalhados e Raios-X.

2.8.2.2 Porosidade

A porosidade é um dos fatores que mais afetam as propriedades mecânicas das coberturas. Quanto menor a porosidade maiores a dureza, a resistência ao desgaste, a adesão e a coesão, entre outros. Em alguns casos no entanto uma certa porosidade pode ser desejável, pois pode favorecer a adesão de uma prótese ao osso, ou proporcionar maior auto-lubrificação.

Segundo alguns autores, a distribuição do tamanho das porosidades é representada por uma curva bimodal, que dá origem à definição de dois tipos de porosidade: microporosidade e macroporosidade – Callus, 1999; Suryanarayanan, 1993.

A macroporosidade aparece devido à elevada viscosidade de algumas partículas, quando a energia cinética não é suficiente para provocar o espalhamento e preencher as irregularidades; outro fator que também provoca macroporosidades é o aprisionamento de partículas não fundidas. O seu pico na distribuição bimodal das porosidades varia segundo diferentes autores, sendo indicada as faixas de 1-10 μm e 10-30 μm - Suryanarayanan, 1993 e Callus, 1999, respectivamente. Embora essa variação possa se dever a várias diferenças (material da cobertura, técnica de deposição, técnica de análise, entre outros), a faixa entre 10-30 μm parece representar valores elevados demais, incompatíveis com diversas observações realizadas neste trabalho, como pode ser visto em diversas micrografias apresentadas no Capítulo 4. A macroporosidade é visível ao microscópio ótico, podendo ser quantificada através de analisadores de imagens. A maior parte da porosidade de uma cobertura é representada pela macroporosidade.

A microporosidade surge quando a partícula que atinge a cobertura não molha completamente as partículas que já estão na cobertura, causando porosidade entre as superfícies. Seu tamanho é submicrométrico, com um pico fino de distribuição por volta de 0,1 μm , abaixo portanto da resolução do microscópio ótico, que é de 0,25 μm . É facilmente resolvida através de MEV.

Como se trata de um fator fundamental para uma cobertura de boa qualidade, a porosidade é uma característica das mais usadas para se avaliar materiais, equipamento, operadores e parâmetros de trabalho.

2.8.2.3 Partículas de pó não fundidas

A presença de partículas não fundidas na cobertura pode se dar por dois motivos: não houve fusão durante o aquecimento, ou houve fusão mas a partícula se solidificou antes de atingir o substrato. Essas partículas não se espalham e portanto não preenchem as irregularidades, causando porosidade e prejudicando as propriedades mecânicas e a integridade da camada. A maioria dos processos de aspersão térmica produz coberturas com a ocorrência de partículas não fundidas, mas isso só é aceito até um certo limite. O excesso desse tipo de estrutura normalmente está relacionado ao uso de parâmetros incorretos de deposição, passagem do pó por uma região mais fria da chama, pó acima do tamanho ideal ou alguma inadequação entre a matéria-prima utilizada e o equipamento (utilização de pós refratários em equipamentos de baixa temperatura de chama, por exemplo).

2.8.2.4 Retenção de estruturas desejáveis

Em alguns casos é desejável que certas partículas presentes no pó não sejam fundidas ou não se dissolvam. Alguns exemplos são: partículas de WC envoltas pelo ligante (na maioria dos casos Co); partículas de alumina em matriz de alumínio; partículas de SiC em matriz de liga de alumínio. A presença dessas partículas em sua forma original no pó, ou com o mínimo possível de alterações, favorece o bom desempenho contra o desgaste dessas coberturas. Dependendo de seu tamanho as partículas podem ser vistas através de MO, mas em muitos casos é necessário fazer uso do MEV.

2.8.2.5 Trincas

Há basicamente três tipos de trincas numa cobertura – Callus, 1990:

- Trincas internas às partículas;

- Trincas através da cobertura, perpendiculares ao substrato;
- Trincas através da cobertura, paralelas ao substrato.

Trincas internas às partículas. Essa é uma ocorrência normalmente encontrada em coberturas cerâmicas. Após a partícula aquecida atingir o substrato e se espalhar ela esfria e encolhe, provocando tensões internas e levando ao aparecimento de trincas, normalmente perpendiculares ao substrato. Essas tensões internas estão presentes na maioria dos processos de aspersão térmica, mas quando atingem valores elevados podem levar ao aparecimento de trincas que se propagam através da cobertura

Trincas através da cobertura, perpendiculares ao substrato. Se a contração da cobertura for maior que a do substrato e as tensões internas excederem a resistência do material à falha, normalmente há o aparecimento de trincas ao longo da cobertura e perpendiculares ao substrato. Embora essas trincas sejam normalmente prejudiciais ao desempenho das coberturas, não são uma ocorrência tão grave quanto as trincas paralelas ao substrato.

Trincas através da cobertura, paralelas ao substrato. Esse é o pior defeito em coberturas de aspersão térmica, podendo levar à delaminação. Pode haver diminuição excessiva da espessura da cobertura e exposição de uma grande área do substrato. Além disso, se a cobertura for dura as partículas liberadas podem provocar desgaste abrasivo em excesso, dependendo da aplicação em que a cobertura estiver sendo usada. Essa trincas têm origem nas tensões de cisalhamento entre as partículas.

2.8.2.6 Composição química

Através de MEV pode-se fazer a microanálise química das coberturas, usando-se as técnicas de EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) ou WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy), sendo a primeira bem mais comum devido ao custo menor do equipamento e à maior facilidade de operação. A microanálise pode indicar os elementos presentes – análise qualitativa; e a proporção entre esses elementos – análise quantitativa. Deve-se sempre levar em conta as limitações das técnicas e dos equipamentos, que muitas vezes exigem cuidados nos trabalhos com elementos importantes em aspersão térmica, tais como carbono, oxigênio e boro.

Esses elementos possuem número atômico baixo, portanto apresentam baixa energia de transição atômica, o que dificulta sua detecção e principalmente sua quantificação. Algo relativamente comum em trabalhos sobre aspersão térmica é a determinação da composição química do pó e da cobertura, verificando-se possíveis alterações durante o processo de deposição; tais alterações podem vir de processos de oxidação, descarbonetação e volatilização, entre outros. Pode-se por exemplo analisar a perda de carbono em carbonetos durante o aquecimento, mas se deve necessariamente utilizar padrões que contenham teores de carbono próximos aos do material analisado; a simples análise sem utilização de padrões e sem as correções necessárias leva a resultados duvidosos.

O MEV apresenta a possibilidade de se fazer microanálise com alta resolução espacial, ou seja, pode-se analisar pequenas áreas ou pontos específicos dentro de uma estrutura. Deve-se no entanto levar em conta que embora o feixe de elétrons que atinge a amostra tenha um diâmetro da ordem de 1 nm a 1 μm , seu volume de interação dentro da amostra é bem maior, da ordem de 3-5 μm – Goldstein, 1992; isso faz com que o sinal analisado venha de uma região maior do que a atingida pelo feixe e normalmente se analisam partículas maiores que 3 ou 4 μm .

Há outros métodos de análise química baseados em outros princípios, tais como os métodos de via úmida e os de fluorescência. Esses métodos são menos comuns em trabalhos de aspersão térmica e portanto não serão tratados aqui.

2.8.2.7 Interface cobertura/substrato

Um bom contato entre a cobertura e o substrato é um fator fundamental para a boa adesão, integridade e bom desempenho das coberturas. A interface cobertura/substrato deve ser homogênea, com o máximo possível de preenchimento das irregularidades. Poros, partículas estranhas (sujeira), e óxidos são prejudiciais à adesão e devem ocorrer o mínimo possível. Através de MO e MEV pode-se estudar de forma detalhada a interface, desde que a amostra tenha sido preparada cuidadosamente para que não se provoque o aparecimento de artefatos (estruturas que aparecem devido a incorreções na preparação da amostra, que podem ser interpretadas como estruturas reais; exemplos: riscos, sujeira, etc.).

Em algumas coberturas há difusão de material na interface. A avaliação da camada de difusão requer alguns cuidados, sendo que normalmente são cometidos erros. Em MO, deve-se usar aumentos em torno de 1000 vezes para se procurar alterações na microestrutura que possam revelar a difusão. Muitas vezes se usa o MEV para análise de difusão, mas a não observação de alguns cuidados pode levar a erros que serão discutidos em seguida, de forma detalhada.

O MEV não é o microscópio eletrônico mais adequado para a análise de difusão, sendo o Microscópio Eletrônico de Transmissão (Transmission Electron Microscope) mais recomendado para este fim. Essa análise é feita através de uma varredura em linha (*line scan*), que vai do substrato à cobertura ou vice-versa, medindo-se o perfil de concentração de um determinado elemento. Se não houver difusão do elemento sendo analisado, seu perfil terá uma queda ou elevação abrupta na interface, indicando que de um dos lados a concentração é nula. Se houver difusão desse elemento, o seu perfil de concentração terá um elevação ou queda gradual, indicando um gradiente de concentração. O fato do volume de interação ser bem maior que o diâmetro do feixe pode levar à obtenção de perfis de concentração que meçam erroneamente a difusão, pois o sinal analisado vem na verdade de uma região maior do que a atingida pelo feixe. A Figura 2.8 exemplifica esse problema. Nesse figura, a varredura em linha é realizada através de uma interface Ni-Cu, onde não há difusão; quando o feixe de elétrons está do lado onde só há níquel, o perfil de concentração de cobre está em zero. À medida que o feixe se desloca em direção à interface, seu volume de interação com a amostra atinge a região onde há cobre, elevando o sinal deste elemento; deve-se no entanto notar que o feixe ainda não atingiu o cobre. Ao final da varredura o perfil de cobre indica uma rampa com largura “d”, do tamanho aproximado ao do volume de interação, que pode ser erroneamente tomada como a espessura onde há difusão. Guillemany, por exemplo, aponta espessuras de difusão de tamanho comparável ao volume de interação, o que faz com que haja dúvidas com relação aos valores obtidos – Guillemany, 1994. O AEM possui melhor resolução espacial, diminuindo esse tipo de erro. Para que não se cometa esse erro comum, há a necessidade de cuidados para se estimar e descontar os efeitos do volume de interação – Arnould, 2000.

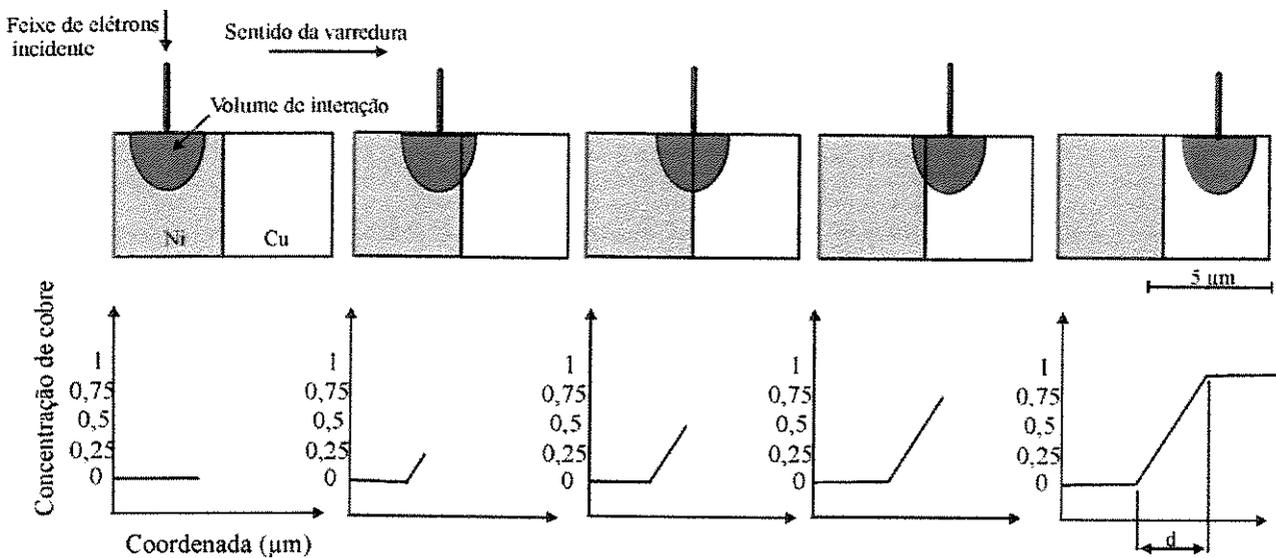


Figura 2.8. Problema do estudo de interfaces com a utilização do MEV.

2.8.2.8 Óxidos

As partículas metálicas aspergidas podem reagir com o oxigênio atmosférico durante o seu caminho da chama até o substrato, levando à formação de superfícies oxidadas. Esses óxidos diminuem a adesão pois prejudicam o contato entre as partículas. As propriedades mecânicas também ficam prejudicadas, pois os óxidos na maioria das vezes são excessivamente duros e frágeis. Através de MO se pode fazer análises qualitativas e quantitativas da presença de óxidos, mas muitas vezes é difícil definir quais as regiões que estão oxidadas – Fowler, 1990.

2.8.3 Preparação de amostras para microscopia

Convém fazer aqui um parêntese para tratar de alguns termos utilizados em caracterização de materiais. Embora a palavra “metalografia” seja fundamentalmente aplicada ao estudo de materiais metálicos, seu uso se ampliou com o tempo e passou a designar, junto com palavras dela derivadas, diversos procedimentos de preparação de amostras e observações microscópicas para materiais metálicos e não-metálicos. Muitas vezes isso leva a inconsistências, como frases do tipo “metalografia de materiais cerâmicos”, embora exista a palavra ceramografia. Em todos os trabalhos de aspersão térmica que tratam da preparação e caracterização de amostras consultados para a realização deste trabalho, não se encontrou a palavra ceramografia

(*ceramography*), sendo a palavra metalografia (*metallography*) utilizada indistintamente para coberturas metálicas e não-metálicas. Pawlowski, por exemplo, utiliza a expressão “amostra metalográfica” indiferentemente da cobertura depositada ser metálica ou não metálica – Pawlowski, 1998.

Os procedimentos apresentados aqui se referem à preparação do que normalmente se chama de amostra metalográfica. Há uma seqüência básica bem definida de passos a serem seguidos na preparação de amostras para microscopia, quaisquer que sejam os materiais a analisar. Com a possibilidade de variações, a seqüência normal envolve:

- Corte;
- Embutimento;
- Lixamento;
- Polimento;
- Ataque químico ou térmico.

Essa preparação tem o objetivo de produzir amostras planas, polidas e sem riscos, permitindo clareza na observação ao microscópio. Maiores detalhes sobre os princípios de preparação de amostras metalográficas em geral podem ser encontrados em trabalhos dedicados à metalografia – ASTM, 1995; Voort, 1984; Voort, 2000; Coutinho, 1980; Colpaert, 1974; ASM, 1995.

Coberturas de aspersão térmica apresentam algumas particularidades que exigem cuidados especiais durante a preparação das amostras. As coberturas são formadas por partículas individuais, normalmente apresentam baixa ductilidade e muitas vezes são mais duras que os substratos. Serão apresentados aqui alguns cuidados que devem ser tomados para se produzir amostras de boa qualidade, preservando-se as coberturas e evitando-se o aparecimento de artefatos. As informações aqui apresentadas provêm das experiências realizadas neste trabalho e de textos específicos sobre o assunto – Struers, 1992; Fowler, 1990; Blann, 2001.

2.8.3.1 Corte

Deve ser feito com cuidado, caso contrário pode-se provocar danos à estrutura, tais como descolamento da cobertura e excesso de porosidade devido ao arrancamento de partículas. O corte com discos abrasivos grossos e o uso de cargas elevadas são extremamente prejudiciais. O ideal é o uso de serras de precisão, que usam discos finos (diamantados ou abrasivos), com carga e velocidade bem controladas.

É recomendado também o uso de impregnação à vácuo de resinas antes do corte, o que ajuda a preservar a estrutura durante todo o processo de preparação.

2.8.3.2 Embutimento

Podem ser usadas resinas para embutimento a quente ou a frio, levando-se em conta as características da cobertura; para coberturas porosas e quebradiças é melhor o uso de resinas a frio, enquanto para materiais densos e não quebradiços a resina a quente é a ideal. Qualquer que seja a resina utilizada, a amostra deve estar bem seca, com a eliminação da umidade nos poros; para tanto recomenda-se sua imersão em acetona e posterior secagem.

Uma das grandes preocupações é evitar a perda de aresta, ou seja, deve-se evitar o abaulamento excessivo das bordas da cobertura. Essa perda dificulta a obtenção de foco e prejudica a observação microscópica principalmente em aumentos elevados. Como as coberturas de aspersão térmica normalmente apresentam décimos de milímetros de espessura, muitas vezes um pequeno abaulamento nas bordas pode comprometer a observação. Há vários recursos que podem ser utilizados no embutimento para melhorar a retenção de aresta, tais como: uso de resinas apropriadas; adição de materiais de reforço a resinas comuns; colocação de “encostos” junto à aresta a ser observada.

2.8.3.3 Lixamento e polimento

Considera-se que o tradicional lixamento com lixas de SiC ou Al₂O₃ não seja o método mais apropriado para se preparar amostras de aspersão térmica, pois podem causar porosidade

excessiva; há outros métodos, baseados no uso de pratos diamantados, que podem oferecer melhores resultados. Para o polimento usam-se panos e pastas de diamante, com especificações apropriadas para cada material.

O uso de impregnação a vácuo de resinas ajuda a preservar a integridade da camada. A limpeza por ultrassom não deve ser excessivamente demorada, pois pode provocar desprendimento de partículas. O lixamento demorado demais pode trazer problemas principalmente no que se refere à perda de aresta. O uso de lixadeiras e politrizes automáticas ou semi-automáticas é bastante recomendável, pois assim se diminuem os problemas relacionados à alteração na porosidade e à perda de aresta.

2.8.3.4 Ataque químico ou térmico

O ataque é usado para se revelar certos detalhes da microestrutura. Ao se escolher um ataque deve-se levar em conta principalmente dois fatores: composição química do material e detalhe que se deseja revelar.

Em aspersão térmica os ataques químicos podem, por exemplo, ajudar a revelar partículas não fundidas e óxidos. As medidas de porosidade devem ser feitas antes do ataque, pois este provoca aumento nos espaços vazios. Devido às tensões internas e porosidade, o tempo e temperatura dos ataques podem diferir dos parâmetros indicados para o mesmo material em forma de *bulk*. Os poros podem reter os reagentes químicos usados no ataque, e a liberação desses produtos pode causar danos aos equipamentos usados na observação – ex: lentes do MO, coluna do MEV. São necessários, portanto, estudos para definição dos parâmetros de ataque e bastante atenção à limpeza.

2.8.4 Medidas de dureza

A dureza de um material pode simplificarmente ser definida como sua resistência à deformação. É um conceito que não pode ser rigorosamente definido nem medido de forma absoluta, mas os ensaios de dureza são largamente utilizados devido ao seu baixo custo e à utilidade das informações obtidas. Embora os ensaios de dureza não permitam uma relação direta

com as condições de serviço, os dados de dureza fornecem informações importantes sobre a qualidade do material, o que é de muito valor no controle de qualidade, projeto, desenvolvimento de ligas e seleção de materiais – Voort, 1984, p. 334.

Há uma grande variedade de ensaios de dureza, sendo que os mais comuns em aspensão térmica são:

- macrodureza: Vickers, Rockwell e Brinell
- microdureza: Vickers e Knoop

Esses ensaios serão apresentados aqui de forma básica, sugerindo-se leituras mais aprofundadas sobre o assunto, tais como o livro de Van der Voort – Voort, 1984; e as normas da ASTM que tratam dos ensaios de dureza, listadas na Revisão Bibliográfica deste trabalho – ASTM, 1982, 1984, 1990, 1993.

2.8.4.1 Dureza Vickers

Nessa dureza se usa a impressão feita com um penetrador de diamante em forma de pirâmide de base quadrada. A impressão é feita através de uma carga e após a retirada desta carga as duas diagonais são medidas, calculando-se o seu valor médio. Essa média da diagonal é usada para calcular a dureza através da Equação 2.1:

$$HV = \frac{2L (\text{sen } \alpha/2)}{d^2} = \frac{1,8544 L}{d^2} \quad \text{Equação 2.1}$$

Onde: HV = dureza Vickers (“Hardness Vickers”)

L = carga, em kgf (“Load”)

d = diagonal média

α = ângulo da face do penetrador (136°)

Normalmente se usam tabelas que já trazem valores calculados de dureza, para as cargas e diagonais possíveis. Valores de dureza Vickers são expressos indicando-se também a carga

utilizada; 600HV30, por exemplo, indica que a dureza Vickers é de 600, medida com uma carga de 30 kg.

A grande vantagem desse tipo de dureza é o uso de uma mesma escala contínua para todos os materiais, não importando sua dureza. É um ensaio mais demorado que o Rockwell, e pode haver erros devido à necessidade de medição das diagonais.

2.8.4.2 Dureza Rockwell

Nesse ensaio um penetrador é pressionado sobre a superfície cuja dureza se quer medir. O aparelho de ensaio mede a profundidade de penetração e converte essa medida em um valor relativo de dureza, lida diretamente em uma escala apropriada no visor do equipamento. Há várias escalas de dureza Rockwell, cada uma com seus parâmetros e aplicações, como pode ser visto nas Tabelas 2.4 e 2.5 – Voort, 1984, p. 359. Embora a Tabela 2.5 não se refira diretamente a coberturas de aspensão térmica, ela é apresentada para dar uma idéia das aplicações das diversas escalas Rockwell. O penetrador chamado de Brale é um cone de diamante com uma ponta esférica; as esferas são feitas de aço temperado. Os valores são apresentados indicando-se também a escala usada; 65HRC por exemplo, indica uma dureza Rockwell C de 65.

Tabela 2.4. – Escalas de ensaio Rockwell – Voort, 1984.

Símbolo da escala	Penetrador	Carga (kgf)	Escala utilizada no visor
A	Brale	60	Preta
B	Esfera de 1/16"	100	Vermelha
C	Brale	150	Preta
D	Brale	100	Preta
E	Esfera de 1/8"	100	Vermelha
F	Esfera de 1/16"	60	Vermelha
G	Esfera de 1/16"	150	Vermelha
H	Esfera de 1/8"	60	Vermelha
K	Esfera de 1/8"	150	Vermelha
L	Esfera de 1/4"	60	Vermelha
M	Esfera de 1/4"	100	Vermelha
P	Esfera de 1/4"	150	Vermelha
R	Esfera de 1/2"	60	Vermelha
S	Esfera de 1/2"	100	Vermelha
V	Esfera de 1/2"	150	Vermelha

Tabela 2.5. Aplicações típicas das escalas do ensaio Rockwell

Escola	Aplicações
A	Carbonetos sinterizados, aços finos, aços com camada temperada fina.
B	Alumínio, cobre, aços moles e ferro maleável.
C	Aços com dureza acima de 100HRB, ferros duros, aços com camada temperada espessa, etc.
D	Aços finos, aços com camada temperada de média espessura, e ferros perlíticos maleáveis.
E	Ferro fundido, magnésio, e metais para mancais.
F	Cobres recozidos chapas de aço finas e moles.
G	Bronze de fósforo, cobre-berílio, e ferros maleáveis (materiais com menos que 92HRG para prevenir achatamento da esfera).
H	Alumínio, zinco e chumbo.
K,L,M,P, R,S,V	Metais para mancais e outros materiais muito moles ou finos. Usar a menor esfera e a maior carga que não produzam efeito de bigorna.
N	Usada para os mesmo materiais que HRA, HRC, e HRD mas para padrões mais finos ou menores profundidades temperadas.
T	Usada para os mesmos materiais que para HRB, HRF, e HRG mas para padrões mais finos.
W,X,Y	Usado para materiais muito moles.

O ensaio Rockwell C é simples, rápido e elimina os erros devidos à leitura de medidas das impressões. Seus valores são no entanto arbitrários e não tem o mesmo significado dos valores de dureza Vickers. Há também a necessidade do uso de várias escalas para abranger as diversas durezas.

2.8.4.3 Dureza Brinell

Um penetrador em forma de esfera, feito de aço endurecido ou carboneto de tungstênio, é forçado contra a superfície a ser ensaiada. O diâmetro da impressão é medido após a retirada da carga de ensaio. Com as valores da carga (F), diâmetro da esfera penetradora (D) e da impressão (d), consultam-se as tabelas da norma ASTM E 10-93 para obter os valores da dureza Brinell. A indicação da dureza deve incluir D, F, e o material da esfera; assim:

- 350 HBS 5/750 = dureza Brinell de 350 medida com uma esfera de aço de 5 mm e uma carga de 750 kgf. Se a esfera de carboneto de tungstênio tivesse sido utilizada, escrever-se-ia HBW ao invés de HBS.

2.8.4.4 Microdureza Vickers.

Os princípios básicos são os mesmos da macrodureza Vickers, mas com o uso de cargas de até 1 kgf – ASTM E384, o que causa impressões com diagonais muito pequenas, de até aproximadamente 200 μm . A Equação 2.2 utilizada para o cálculo de dureza é similar à Equação 2.1, com a diferença que a carga é medida em gf e as diagonais em μm .

$$\text{HV} = \frac{1,8544 L}{d^2} \quad \text{Equação 2.2}$$

A dureza nessa escala deve ser indicada com o termo HV seguido da carga utilizada, em subscrito. Como exemplo, o valor 700 HV₃₀₀ indica uma microdureza Vickers igual a 700, medida com 300 gf de carga. Embora não seja previsto em norma, é freqüente o uso da notação DPH ao invés de HV (DPH: *Diamond Pyramid Hardness*); a dureza anteriormente apresentada ficaria então 700 DPH₃₀₀.

2.8.4.5 Microdureza Knoop

Esse tipo de dureza usa um penetrador de diamante em forma de pirâmide romboédrica, com uma das diagonais tendo sete vezes o comprimento da outra. Isso leva a uma maior sensibilidade e à possibilidade de impressões menores. A equação usada para esse tipo de dureza é dada pela Equação 2.3, onde d é a medida da maior diagonal em μm e L a carga em gf.

$$\text{HK} = \frac{14229 L}{d^2} \quad \text{Equação 2.3}$$

Um valor de 300 HK₅₀ indica uma dureza Knoop de 300, medida com uma carga de 50 gf.

Nos dois tipos de microdureza usam-se tabelas que apresentam a dureza em função da carga e da medida das diagonais. Há microdurômetros modernos com sistemas computadorizados que realizam todos os cálculos baseados nas medidas das diagonais, poupando o operador do trabalho de calcular valores ou consultar tabelas.

2.8.4.6 Medidas de dureza em aspersão térmica

A estrutura das coberturas de aspersão térmica na maioria dos casos não é homogênea, sendo constituída de partículas individuais do material depositado, óxidos e poros. O resultado dessa heterogeneidade é que os valores de dureza são normalmente menores que para o mesmo material em forma de *bulk* – AWS, 1985. Nas medidas de macrodureza a impressão abrange várias partículas, normalmente atingindo também óxidos e poros.

A dureza de uma cobertura é um dos indicativos de que se está trabalhando de forma correta com um determinado material; valores de dureza muito diferentes dos especificados podem ocorrer devido principalmente a parâmetros incorretos, problemas com o equipamento, problemas com a matéria-prima, etc.

No ensaio de macrodureza a espessura da camada é de fundamental importância, pois o uso de cargas inadequadas pode provocar impressões excessivamente grandes que atingem o substrato e levam a resultados incorretos. Assim, muitas vezes se usam cargas baixas e escalas superficiais de dureza. A Tabela 2.6 dá uma indicação das espessuras mínimas necessárias para a utilização das escalas Rockwell – AWS, 1985, p. 88. Embora essa tabela apresente valores bastante úteis, na verdade a espessura mínima necessária varia de acordo com a dureza do material, como se pode ver na Tabela 2.7 – Pantec.

Tabela 2.6. Espessura mínima necessária para a determinação das durezas Rockwell.

Escala Rockwell	Espessura (mm)
15N	0,40
30N	0,64
45N	0,90
A	1,0
B	1,6
C	1,8
D	1,3
15Y	1,8
15W	1,8

Tabela 2.7. Espessura mínima necessária para a determinação das durezas Rockwell – variação segundo a dureza do material.

Escala HR	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
HRC	----	1,5	1,4	1,2	1,0	0,8	0,6	----	----	----
HRA	----	----	----	----	1,0	0,8	0,6	0,4	0,2	----
HRD	----	----	----	----	1,0	0,8	0,6	0,4	----	----
HRB	----	----	----	----	1,65	1,55	1,4	1,25	1,05	0,85
HRF	----	----	----	----	1,65	1,55	1,4	1,25	1,05	0,85
HR 15 N	----	----	----	----	----	----	0,3	0,2	0,1	----
HR 30 N	----	----	----	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	----	----
HR 45 N	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	----	----	----
HR 15 T	----	----	----	----	----	0,7	0,55	0,4	0,2	----
HR 30 T	----	1,25	1,15	1,0	0,85	0,7	0,55	0,4	----	----
HR 45 T	1,4	1,25	1,15	1,0	0,85	0,7	0,55	0,4	----	----

O ensaio de microdureza é mais comum que os de macrodureza em trabalhos sobre aspersão térmica. O ensaio é realizado em cortes transversais da amostra, normalmente aproveitando-se de amostras metalográficas preparadas para observação microscópica. A microdureza Knoop é muito utilizada quando se quer determinar a dureza de partículas individuais; usam-se então cargas pequenas, de 50 ou 100 g. A microdureza Vickers é usada normalmente com a carga de 300 g.

Factor, em um trabalho experimental sobre microdureza em coberturas WC-12Co, faz diversas considerações importantes sobre esse ensaio – Factor, 2000. O ensaio de microdureza é sem dúvida alguma um dos mais utilizados em aspersão térmica. É usado para muitos fins, entre eles: otimização dos parâmetros de deposição; controle de qualidade; comparação entre coberturas de diversos prestadores de serviços; comparação entre deposições por diferentes métodos. Muitas vezes, esse é o único ensaio quantitativo realizado. Ainda segundo Factor, a prática mais comum é a utilização de 10 impressões no cálculo da microdureza média. Alguns procedimentos relatados podem alterar os resultados; normalmente, descartam-se algumas das medidas maiores e algumas das menores, o que pode alterar a média e certamente diminuir o desvio padrão do conjunto de medidas.

A Tabela 2.8, apresentada mais adiante, é uma reprodução de valores típicos de dureza para camadas depositadas por plasma spray – AWS, 1985, p. 43. Esses valores podem variar devido a fatores como diferentes matérias-primas ou equipamentos, mas representam uma boa referência.

2.8.5 Difração de raios-x

O material depositado passa por aquecimento e resfriamento rápidos, ficando sujeito a transformações de fase. Em alguns casos a presença de fases diferentes das originais é considerada um fator que influencia de forma secundária o desempenho das coberturas – Callus, 1999; em outros, as transformações de fase podem alterar completamente as propriedades das coberturas, inviabilizando o seu uso – Cheang, 1996. Uma caracterização científica das matérias-primas e das coberturas de aspersão térmica muitas vezes envolve o estudo das fases presentes; tal estudo é realizado através da difração de raios-x, comparando-se os difratogramas do pó e da cobertura e avaliando-se as transformações ocorridas.

2.8.6 Ensaios de adesão

A boa adesão é uma das características mais desejáveis em uma cobertura de aspersão térmica, sendo um dos principais fatores que determinam sua qualidade e possibilidade de aplicação. Os valores de adesão obtidos nos ensaios são utilizados por exemplo na avaliação e comparação de diferentes equipamentos, matérias-primas e parâmetros de deposição.

Adesão, em termos práticos, é a medida da força requerida para separar dois materiais unidos; é comumente chamada de resistência de adesão (*adhesion strength*). A adesão normalmente é medida em força por unidade de área requerida para causar ruptura na interface entre os dois materiais. Vários métodos foram desenvolvidos para medir a adesão e em laboratórios de pesquisa os ensaios mais utilizados são os que envolvem impressão, risco e tração –Bunshah, 1981.

Ensaios de impressão. Em ensaios de impressão um penetrador em forma de pirâmide usado para ensaios de dureza é pressionado contra a cobertura em um equipamento para ensaio de

dureza. O padrão e o tamanho do filme descascado ao redor da impressão são examinados através de microscopia ótica ou eletrônica, fazendo-se essas observações para diversas cargas aplicadas de forma crescente. Os resultados são aplicados como d (tamanho médio da área ao redor da impressão de onde o filme foi arrancado) versus W (carga aplicada). Essas curvas apresentam três estágios, com W_0 representando a carga em que há uma mudança na inclinação da curva entre os estágios I e II e o ponto em que as trincas crescem a partir dos vértices da impressão.

Ensaio de risco. Nesse ensaio a cobertura é riscada linearmente com um penetrador de diamante, usando-se diferentes cargas. As impressões são então observadas microscopicamente para se determinar a que carga houve desprendimento da cobertura.

Ensaio de tração. Consiste basicamente em se colar uma superfície contra a cobertura e tracionar o conjunto, verificando-se a que carga ocorre a falha. O ensaio mais utilizado desse tipo é o apresentado pela norma ASTM C 633 – 79, que foi utilizado neste trabalho e será apresentado com maiores detalhes no Capítulo 3.

A Tabela 2.8 apresenta valores de adesão para algumas coberturas – AWS, 1985. No trabalho original não são indicados o substrato e o ensaio de adesão utilizado.

Tabela 2.8. Aderência e durezas típicas de plasma spray.

Material	Resistência adesiva (Mpa)	Macro dureza	Micro dureza (HV300)
Metais puros			
Alumínio	8,3	R _H 45	58
Cobre	21,4	R _B 65	142
Molibdênio (fino)	57,2	R _{15N} 70	1450
Molibdênio (grosso)	55,2	R _A 65	1448
Níquel (fino)	23,4	R _{15T} 84	-----
Níquel (grosso)	33,1	R _{15T} 81	-----
Nióbio	54,5	R _c 61	1344
Tântalo	46,9	R _A 65	1585

Tabela 2.8. (Continuação)

Titânio	41,4	R _{15N} 78	-----
Tungstênio	40,0	R _A 50	500
Ligas metálicas	-----	-----	-----
Aço carbono 1020	22,1	R _B 95	-----
Aço carbono 1090	33,8	R _C 35	-----
Aço Inoxidável 304	17,6	R _{15T} 88	-----
Aço Inoxidável 316	23,4	R _{30T} 70	-----
Aço Inoxidável 420	22,1	R _{15N} 70	-----
Aço Inoxidável 431	31,0	R _C 35	-----
Ferro fundido	35,9	R _C 28	-----
80Ni 20Cr (fino)	31,0	R ₁₅ 90	-----
80Ni 20Cr (fino)	29	R _{15T} 90	-----
40Ni 60Cu	24,1	R _B 72	-----
35Ni 5In 60Cu	24,1	R _{15T} 83	-----
10Al 90Cu (fino)	28,3	R _{15T} 88	-----
10Al 90Cu (grosso)	22,1	R _{15T} 81	-----
Hastelloy 31 (fino)	41,4	R _{15T} 79	-----
Hastelloy 31 (grosso)	23,4	R _{15T} 79	-----
5Al 95Ni	68,3	R _{15T} 88	490
20Al 80Ni	47,6	R _B 80	510
6Al 19Cr 75Ni	49,6	R _B 90	250
88Al 12Si	16,5	R _{15T} 78	60
5Al 5Mo 90Ni	37,9	R _B 80	200
Hastelloy X	42,7	R _{15T} 89	-----
Hastelloy C	42,1	R _{15T} 90	-----
Monel	44,8	R _{15N} 35	-----
95Ni 5Al	33,8	R _{15T} 80	500
80Ni 20Al	32,4	R _{15T} 86	500
65Ni 35Ti	32,1	R _{15N} 72	660
75Ni 19Cr 6Al	42,7	R _{15T} 92	250

Tabela 2.8. (Continuação)

75Ni 9Cr 7Al 5Mo 5Fe	27,6	R _B 80	250
90Ni 5Al 5Mo	48,3	R _B 80	200
Ti 6Al 4V	33,1	R _C 35	-----
Pós de carbonetos e misturas			
88WC 12Co (fundido, fino)	44,8	R _{15N} 88	-----
88WC 12Co (fundido, grosso)	44,8	R _{15N} 81	-----
88WC 12Co (sinterizado)	55,2	R _{15N} 85	-----
83WC 17Co	68,9	R _{15N} 85	950
75Cr ₃ C ₂ 25NiCr (fino)	41,4	R _{15N} 84	950
75Cr ₃ C ₂ 25NiCr (grosso)	34,5	R _{15N} 80	1850
75Cr ₃ C ₂ 25NiCr (compósito)			1850
85Cr ₃ C ₂ 15NiCr		R _{15N} 80	1850
Oxidos cerâmicos			-----
Zircônia (calcinação)	44,8	R _{15N} 70	-----
Crômia	44,8	R _{15N} 90	-----
80 Zircônia 20 Ítria	15,2	R _{15N} 85	-----
Titânia		R _{15N} 87	-----
Alumina (branca)	44,8		-----
87Alumina 13Titânia	15,5	R _{15N} 85	-----
60Alumina 40Titânia	27,6	R _{15N} 90	850
50Alumina 50Titânia		R _{15N} 85	-----
Alumina cinza (fina)	6,9	R _{15N} 87	-----
Alumina cinza (grossa)		R _{15N} 85	-----
Zirconato de Magnésio		R _{15N} 85	-----

2.8.7 Desgaste e ensaios de desgaste

Este item está baseado no clássico trabalho de Rabinowicz sobre desgaste, fonte muito consultada em trabalhos sobre tribologia e desgaste – Rabinowicz, 1965.

Desgaste é a remoção de material de superfícies sólidas através de alguma ação mecânica. Normalmente é um processo lento mas constante, que com o passar do tempo pode causar prejuízos ao desempenho ou mesmo inutilização de máquinas, dispositivos ou qualquer outro sistema onde haja uma superfície sofrendo desgaste. Uma boa compreensão dos mecanismos de desgaste é a melhor forma de combater seus efeitos, procurando minimizá-los. As formas básicas de desgaste são:

- desgaste adesivo;
- desgaste abrasivo;
- combinação de desgaste e corrosão;
- desgaste por fadiga superficial;
- *fretting*;
- erosão;
- cavitação.

Cada um dos tipos acima possui seus próprios mecanismos, mas muitos sistemas tribológicos apresentam situações complexas em que uma forma de desgaste pode influenciar outras. Para melhor compreensão, os tipos de desgaste citados serão detalhados a seguir.

Desgaste adesivo. Ocorre quando há adesão em alguns pontos localizados de duas superfícies sólidas, levando ao arrancamento de material de uma das superfícies. Esse material arrancado pode permanecer na superfície ao qual aderiu, pode voltar para a superfície original ou ainda há a possibilidade dele se soltar. A Figura 2.9 mostra um esquema de desgaste adesivo.

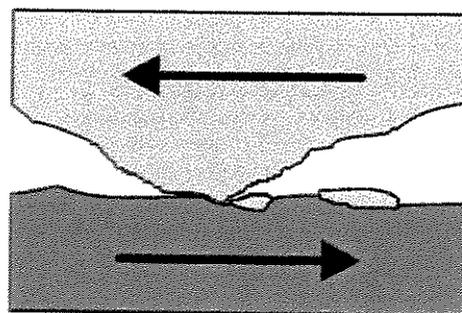


Figura 2.9. Desgaste adesivo.

Desgaste abrasivo. Ocorre pelo deslizamento de uma superfície dura sobre uma superfície mais mole, causando ranhuras. A superfície que causa as ranhuras pode ser de alta dureza ou pode ser de baixa dureza e conter partículas duras. Na Figura 2.10 (a) a superfície superior possui uma protuberância que risca a superfície inferior; uma partícula incrustada em uma das superfícies risca a outra, na Figura 2.10 (b); na Figura 2.10 (c) também há uma partícula dura entre as superfícies, mas a diferença entre o caso anterior é esta partícula se encontra solta.

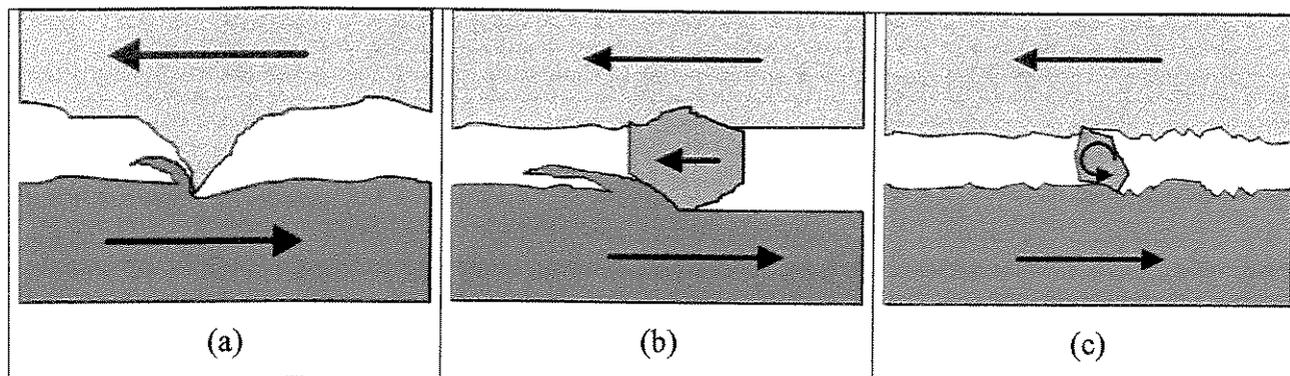


Figura 2.10. Desgaste abrasivo.

Combinação de desgaste e corrosão. Ocorre quando há deslizamento em um meio corrosivo. Os produtos da corrosão das superfícies podem formar um filme sobre elas que retarda ou mesmo impede a continuidade do processo corrosivo; se houver deslizamento entre superfícies, esse filme protetor é carregado e a corrosão continua.

Desgaste por fadiga superficial. É o desgaste causado por carregamentos e descarregamentos cíclicos em uma superfície, que ocorrem quando há deslizamento ou rolamento. Esse esforço pode causar trincas superficiais ou sub-superficiais que podem ocasionar descolamento de fragmentos de material.

Fretting. É causado pelo movimento oscilatório de pequena amplitude, normalmente tangencial, entre duas superfícies em contato.

Erosão. É o desgaste causado em uma superfície quando sofre o impacto de partículas duras e pontiagudas, como pode ser visto esquematicamente na Figura 2.11.

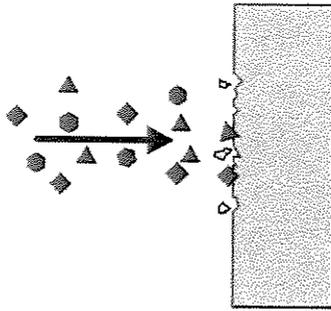


Figura 2.11. Desgaste erosivo.

Cavitação. Esse processo é resumidamente apresentado da seguinte forma: se uma porção de um líquido estiver sob tensão de tração, ela pode ferver; essa bolha pode entrar em colapso repentinamente, produzindo um choque mecânico que pode chegar a causar danos às superfícies próximas, com arrancamento de partículas.

2.8.7.1 Ensaios de desgaste

Os tipos de ensaio mais utilizados são:

- de deslizamento;
- de abrasão em roda de borracha;
- do tipo pino sobre lixa;
- de erosão.

Ensaio de deslizamento. Nesse tipo de ensaio há deslizamento entre dois materiais, permitindo a avaliação do desgaste entre eles. É possível assim verificar se um material apresenta bom desempenho quando atritado com outro, normalmente fazendo-se comparações com materiais de resultado já conhecido. O esquema de um ensaio de deslizamento é apresentado na Figura 2.12 – AWS, 1985. O corpo de prova possui 20 x 60 mm e é coberto em uma das faces; essa amostra é montada no braço do equipamento e a face coberta é forçada contra um anel. Este anel roda provocando o deslizamento entre as superfícies. O ensaio pode ser realizado com lubrificação ou a seco.

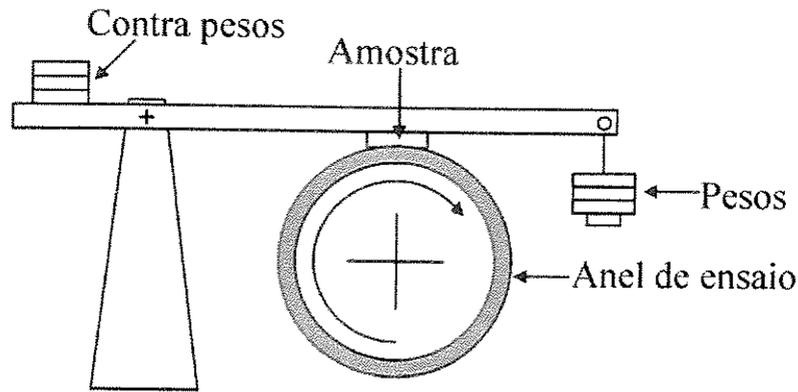


Figura 2.12. Ensaio de deslizamento.

Abrasão em roda de borracha. Esse tipo de ensaio é bastante utilizado, havendo inclusive normas da ASTM tratando do assunto. Como se pode ver na Figura 2.13, a amostra coberta é montada em um braço de alavanca. A face coberta é forçada contra um disco de borracha, que roda com velocidade controlada e por um número especificado de voltas. Partículas abrasivas caem entre a amostra e a roda de borracha, causando abrasão. Esse sistema é chamado de abrasão a três corpos, pois estão em contato a amostra, a roda de borracha e a areia. Esse ensaio pode ser conduzido com areia seca – norma ASTM G 65 – 94; ou com areia molhada – norma ASTM G 105 – 89. O esquema mostrado na Figura 2.13 corresponde ao ensaio com areia seca.

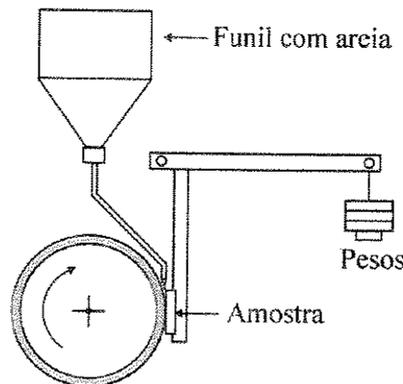


Figura 2.13. Ensaio em roda de borracha.

Pino sobre lixa. Nesse tipo de ensaio a amostra coberta desliza sobre papel abrasivo. Há diferentes configurações, mas é importante que a carga aplicada e a distância percorrida sejam bem conhecidas e controladas para permitir a repetibilidade do ensaio. Outro cuidado é para que a amostra esteja sempre em contato com abrasivo novo, não desgastado. A Figura 2.14 mostra

um esquema desse tipo de ensaio, indicando o movimento relativo entre a amostra e o papel abrasivo.

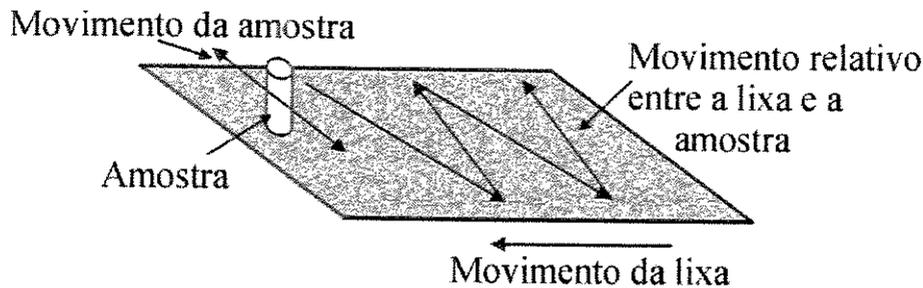


Figura 2.14. Ensaio de pino sobre lixa.

2.8.8 Ensaios de corrosão e oxidação

Esses tipos de ensaio são realizados para estimar a vida de um material em determinado ambiente. São ensaios realizados basicamente em coberturas cuja função principal é a resistência à corrosão – ex.: alumínio e zinco em estruturas; ou em coberturas resistentes ao desgaste que vão operar em meios corrosivos – ex: carbonetos de cromo e tungstênio em moendas de cana. O ambiente de ensaio contém o meio corrosivo que entra em contato com a amostra; depois de um tempo especificado, verifica-se o efeito causado sobre a cobertura. O ensaio de corrosão mais difundido é o da norma ASTM B117 - 95, *Salt Spray Testing* – ASTM, 1996.

2.8.9 Outros tipos de ensaios

Além dos ensaios apresentados aqui, há outros usados em coberturas de aspersão térmica; alguns estão ainda em fase de estudo, outros já encontram aplicações industriais. Os ensaios de ultrassom, líquidos penetrantes, partículas magnéticas e absorção de raios-x são ensaios não destrutivos utilizados para determinar discontinuidades na cobertura, tais como trincas e descolamentos; cada um desses ensaios tem características próprias de sensibilidade, dependência do habilidade do operador, acessibilidade, custo, etc – Lugscheider, 1996.

A tensão residual das coberturas, provocada pelo encolhimento das partículas após o resfriamento, pode ser medida de diversas formas, destacando-se a difração de raios-x. O

princípio básico utilizado é que tensões na cobertura provocam alterações nas distâncias interplanares da estrutura cristalina, com conseqüente deslocamento ou alteração da forma dos picos no difratograma; essas alterações permitem quantificar a tensão residual. Outro método de determinação da tensão residual estuda a curvatura provocada pela deposição sobre amostras planas.

A tenacidade à fratura pode ser medida por métodos de impressão. Faz-se uma impressão na cobertura com uma carga que provoque trincas, sendo a tenacidade função inversa do comprimento dessas trincas.

Para coberturas que vão trabalhar em temperatura elevada muitas vezes se faz um estudo de sua resistência ao choque térmico; esse tipo de ensaio envolve basicamente o aquecimento da cobertura até uma certa temperatura e o seu resfriamento rápido, verificando se houve ou não o aparecimento de trincas e descolamentos. Se a cobertura tiver a função de barreira térmica, é importante realizar um ensaio de isolamento térmico.

Em aplicações eletro-eletrônicas, são comuns ensaios de condutividade elétrica ou de isolamento elétrico.

As técnicas e procedimentos apresentados neste trabalho podem ser aplicados a estudos sobre qualquer método ou material utilizado em aspersão térmica. Logicamente, cada caso possui suas peculiaridades, que levam a cuidados específicos. Embora este trabalho possua esse caráter geral, a parte prática foi realizada sobre algumas coberturas depositadas por *plasma spray*. Para melhor fundamentação e compreensão, os próximos itens apresentam de forma mais detalhada o processo de deposição e os materiais utilizados.

2.9 Plasma spray

Se os átomos de um gás forem excitados até níveis elevados de energia, alguns desses átomos podem perder elétrons e ficar ionizados, dando origem a um gás contendo partículas eletricamente carregadas, íons e elétrons. Esse fenômeno dá origem ao plasma, que é um gás eletricamente condutor contendo partículas carregadas.

A possibilidade de utilização da energia contida no plasma deu origem a aplicações práticas já na década de 1950, tais como processamento de materiais e produção de coberturas protetoras. O advento da era espacial no final da década de 1950 gerou a exigência de materiais de alto desempenho, o que deu grande impulso ao processo de recobrimento de superfícies através de *plasma spray* – d’Angelo, 1988; Berndt, 1992.

Em uma pistola de plasma, o gás passa entre um catodo de tungstênio e um anodo de cobre refrigerado a água. A corrente contínua de eletricidade entre o catodo e o anodo ioniza o gás, formando o plasma. O pó penetra no plasma, sendo propelido e acelerado contra o substrato, formando a cobertura. A Figura 2.15 mostra o esquema de uma pistola de plasma e da cobertura formada. O plasma atinge temperaturas da ordem de 12000K e as partículas chegam a velocidades entre 100-300 m/s em um equipamento que opera a 40 kW; há equipamentos de maior potência que permitem velocidades mais elevadas. O plasma atinge temperaturas elevadas, mas essa temperatura cai de forma abrupta; o pó é portanto alimentado na região de temperatura mais elevada da chama, para aproveitar de forma mais eficiente o calor.

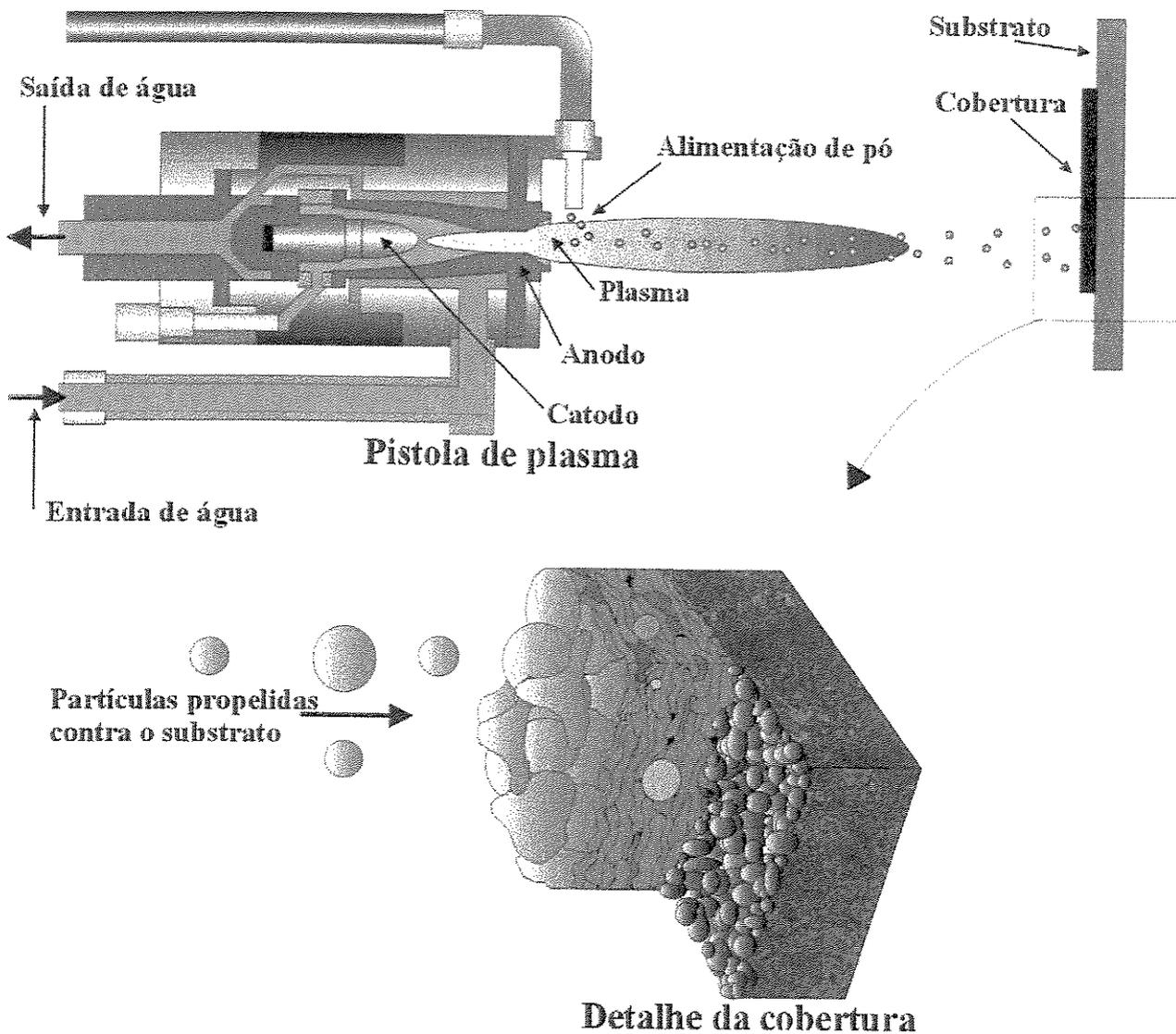


Figura 2.15. Esquema do processo de *plasma spray*.

Os gases mais utilizados em *plasma spray* são nitrogênio, hidrogênio, argônio e hélio. Na maioria das vezes se utiliza uma mistura de gases procurando obter condições mais propícias para um bom desempenho. Algumas das características dos gases citados são:

- Nitrogênio. Na maioria das vezes é usado como gás primário, com hidrogênio como gás secundário, mas pode ser utilizado sozinho. Também é usado como gás secundário na mistura com argônio. É o mais barato dos gases de plasma.

- Hidrogênio. É usado principalmente como gás secundário. Altera de modo significativo as propriedades de transferência de calor e age como anti-oxidante. É utilizado para controlar a tensão elétrica no plasma.
- Argônio. É usado como gás primário, tendo um gás secundário para aumentar sua energia. O gás secundário pode ser hidrogênio, hélio ou nitrogênio. Forma o plasma facilmente e é o menos agressivo aos bicos e eletrodos. É um gás nobre, inerte para todos os materiais depositados.
- Hélio. Sua principal utilização é como gás secundário na mistura com argônio. É um gás nobre e inerte, utilizado quando hidrogênio ou nitrogênio apresentam efeitos nocivos que impedem a sua utilização.

Quando a deposição por plasma é realizada em atmosfera normal, o processo é chamado de *atmospheric plasma spray* – APS (aspersão por plasma em atmosfera comum). Existem processos em que a deposição é realizada em atmosfera controlada para conferir características especiais à deposição. Os dois próximos itens tratam desses processos não convencionais.

2.9.1 *Vacuum plasma spray* – VPS (aspersão por plasma sob vácuo)

A atmosfera que envolve o plasma no processo de APS tem alguns efeitos que prejudicam a deposição, principalmente a redução da velocidade do gás e das partículas; e a oxidação de alguns materiais pela reação com o oxigênio quando o material está aquecido. Para procurar minimizar ou mesmo eliminar esses efeitos realiza-se a deposição em uma câmara com pressão atmosférica reduzida, dando origem ao processo conhecido como *vacuum plasma spray* – VPS (aspersão a plasma sob vácuo) ou *low pressure plasma spray* – LPPS (aspersão a plasma sob baixa pressão). A pressão reduzida permite a obtenção de coberturas com menor porosidade, maior adesão e nível de óxidos extremamente reduzido, possibilitando desempenho elevado. As câmaras normalmente operam com pressões entre 50-200 mbar.

Além do *plasma spray*, o processo de *wire arc spray* muitas vezes é realizado sob baixa pressão. Um exemplo que pode ser dado é a deposição de titânio sobre próteses ortopédicas, diminuindo os efeitos de oxidação do titânio quando a deposição é realizada em atmosfera normal.

2.9.2 *Reactive plasma spray* – RPS (aspersão reativa por plasma)

A alta temperatura do plasma e a grande área superficial das partículas favorecem reações químicas entre essas partículas e os gases presentes na região de aquecimento. Na maioria das vezes essas reações são indesejáveis, mas existem casos em que é possível controlar esse efeito e conferir propriedades aprimoradas às coberturas. No processo de *reactive plasma spray* – RPS, há um gás na região de aquecimento que reage quimicamente com o pó, mas de uma forma controlada e esperada; a idéia básica é formar partículas duras finamente dispersas na matriz das coberturas, aumentando sua dureza e resistência ao desgaste – Fauchais, 1997. Como exemplo, a deposição de titânio em atmosfera contendo nitrogênio pode levar a uma cobertura com matriz de titânio contendo partículas duras de nitreto de titânio (TiN e Ti₂N) – Bacci, 2000. Outro exemplo é o aumento no teor de carbono em um aço de baixo carbono, quando se usa metano como gás de arrasto do pó – Liang, 1996.

Uma terceira forma de se minimizar os efeitos prejudiciais da atmosfera é envolver o plasma com um gás inerte, formando um invólucro ao redor da chama. Esse é um expediente mais barato mas menos eficiente que a deposição em câmaras de atmosfera controlada. Os efeitos de oxidação podem ser reduzidos, mas não há maiores efeitos sobre a velocidade do gás e das partículas.

2.10 Deposição de materiais cerâmicos através de *plasma spray*

Dentre a grande variedade de materiais que podem ser depositados através de *plasma-spray*, os materiais cerâmicos apresentam grande destaque. São usados basicamente dois tipos de cerâmicas: covalentes e iônicas.

As cerâmicas covalentes usadas em aspersão térmica são representadas pelos carbonetos, sendo os mais utilizados os carbonetos de tungstênio e carboneto de cromo. Outros carbonetos também utilizados são carboneto de titânio e carboneto de silício. Esses materiais são usados na forma de *cermets*, com a presença de um ligante metálico que tem a função de diminuir a porosidade, aumentar a adesão e aumentar a tenacidade, sempre com o objetivo de melhorar o

desempenho das coberturas. Esses materiais são utilizados na resistência ao desgaste, havendo diversas composições no mercado.

As cerâmicas iônicas mais utilizadas são zircônia, alumina, crômia e titânia, sendo comum a utilização industrial ou experimental de compósitos formados por esses materiais. Possuem basicamente três aplicações: barreira térmica – zircônia; isolamento elétrico – alumina; resistência ao desgaste – crômia, alumina e titânia.

Normalmente nos meios industriais os materiais à base de carbonetos são chamados de “carbeto”, não sendo considerados como materiais cerâmicos. Os óxidos cerâmicos são chamados genericamente de “cerâmicas”. Deve-se levar em conta que um maior rigor na denominação nem sempre é possível, embora desejável, geralmente ficando restrito aos meios acadêmicos. O problema é maior por se tratar de materiais cerâmicos, cujos nomes e propriedades são bem menos populares que os dos materiais metálicos.

A Tabela 2.9 mostra um resumo das aplicações dos materiais cerâmicos depositados através de *plasma-spray*. Faz-se para maior clareza uma divisão entre óxidos cerâmicos e carbonetos.

Tabela 2.9. Aplicações de materiais cerâmicos através de *plasma spray*.

Aplicações	Materiais utilizados	
	Óxidos	Carbonetos
Mancais duros	Crômia-titânia-sílica Alumina-titânia	Carboneto de tungstênio
Desgaste abrasivo – baixas temperaturas	Crômia-titânia-sílica Alumina Alumina-titânia	Carboneto de tungstênio
Desgaste abrasivo – 540-815°C		Carboneto de cromo
Cavitação	Alumina Crômia Alumina-titânia	

Tabela 2.9. (Continuação)

<i>Fretting</i> – baixas temperaturas		Carboneto de tungstênio
<i>Fretting</i> – altas temperaturas		Carboneto de cromo
Erosão – baixas temperaturas	Alumina Crômia Alumina-titânia	Carboneto de tungstênio
Erosão – altas temperaturas		Carboneto de cromo
Barreira térmica	Zircônia	
Isolamento elétrico	Alumina	

Serão apresentados aqui com maiores detalhes as características e aplicações dos quatro materiais utilizados neste trabalho: carboneto de tungstênio, carboneto de cromo, alumina e crômia.

2.10.1 Carboneto de tungstênio – cobalto (WC-Co)

Os materiais baseados em carboneto de tungstênio são largamente utilizados industrialmente em aplicações que requeiram resistência a várias formas de desgaste: abrasivo, erosivo, por deslizamento e *fretting*. As partículas duras de carboneto de tungstênio (WC) são os constituintes mais duros desses materiais, sendo os principais responsáveis pela sua resistência ao desgaste; há a presença de um ligante metálico, mais comumente o cobalto (Co), que tenacifica o material e dá suporte as partículas duras. Cada partícula de pó contém inúmeras partículas de WC, unidas pelo Co. Os teores mais comuns do ligante Co são 12, 17 e 20%; quanto maior o teor de Co menor a dureza e maior a tenacidade.

Em algumas aplicações a deposição de WC-Co tem substituído o uso do cromo duro, com a grande vantagem de diminuir os resíduos tóxicos provenientes deste último – Legg, 1996. O desempenho das coberturas obtidas através de aspersão térmica, em especial de HVOF, é comumente igual ou superior às coberturas de cromo duro.

Há materiais auto fluxantes para aplicação através de *Flame Spray* que contêm uma quantidade apreciável de WC-Co em sua composição, atingindo até 35%; as partículas de WC

nesse tipo de material são relativamente grandes, para que não sejam demasiadamente afetadas pelo calor de fusão. Pós de WC-Co são aplicados de três formas em aspersão térmica: *plasma spray*, HVOF ou *Detonation Gun*. Antes de se comparar esses três processos, deve-se ter em mente que para todo e qualquer material depositado através de aspersão térmica há uma variação nas propriedades devido principalmente a diferenças na composição, processo de produção do pó, fornecedores, processos de deposição, equipamento, operadores e parâmetros de deposição, entre outros; pode-se por exemplo ter um pó de composição nominal WC-17Co produzido de diferentes formas e aplicado nas mais diversas condições, o que leva a uma grande variação nas propriedades.

Barbezat comparou coberturas de WC-17Co obtidas através de quatro processos: HVOF, APS, VPS e DGS – Barbezat, 1993. São apresentados também alguns resultados obtidos pela deposição de WC-12Ni e 86-14CoCr através de HVOF. A Tabela 2.10 apresenta alguns dados obtidos por esse autor, onde se pode notar principalmente os valores baixos e bastante próximos de porosidade, sendo os menores valores obtidos através de HVOF. Esse autor realizou ensaios de abrasão segundo a norma ASTM G65-85 e a Tabela 2.11 apresenta alguns dados desses ensaios. Como se pode ver nessas tabelas os melhores resultados foram obtidos com o DGS e o HVOF, mas os resultados obtidos através de plasma também foram muito bons. O autor associa o bom desempenho da cobertura de plasma à baixa quantidade de outras fases que não o WC. O tipo de ligante metálico é importante não só no que se refere à resistência à corrosão, mas também quando o objetivo é resistência ao desgaste. A taxa de desgaste da cobertura com ligante de níquel é significativamente maior, pois o efeito de endurecimento a frio pela penetração da partícula abrasiva na matriz é muito baixo para o níquel comparado ao do cobalto (diferença na energia de falha de empilhamento). Esse autor não explica o fato de a cobertura obtida por VPS apresentar desgaste elevado, bem superior ao de APS, o que contraria o que normalmente se poderia esperar.

Tabela 2.10. Caracterização de coberturas de carbonetos. Adaptado de Barbezat, 1993.

Material	Método de deposição	Microdureza (HV300)	Porosidade (%)	Fases presentes (somente carbonetos)
WC-17Co	APS	1030	1,2	WC+ traço W ₂ C e M ₆ C
WC-17Co	VPS	1187	1,5	WC+ traço W ₂ C, M ₆ C, M ₁₂ C
WC-17Co	DGS	1015	1,5	WC+traço M ₆ C
WC-17Co	HVOF	1117	1,0	WC+ traço W ₂ C, M ₆ C
WC-12Ni	HVOF	1017	0,7	WC+W ₂ C traço e M ₆ C
WC-14CoCr	HVOF	1019	1,4	WC+pouco W ₂ C+ traço M ₆ C

Tabela 2.11. Resultados do ensaio de abrasão a três corpos. Adaptado de Barbezat, 1993.

Material	Método de deposição	Volume de desgaste após 6 km (mm ³)
WC-17Co	APS	11,3
WC-17Co	VPS	49,2
WC-17Co	DGS	9,3
WC-17Co	HVOF	9,9
WC-12Ni	HVOF	25,5
WC-14CoCr	HVOF	14,2

Em um extenso trabalho de revisão, Lovelock apresentou diversas relações entre os pós utilizados e algumas propriedades de coberturas de WC-Co – Lovelock, 1998. As coberturas obtidas por HVOF são as que apresentam menor porosidade e que provocam menores alterações na microestrutura dos pós usados como matéria-prima; as partículas de WC presentes no pó são mais facilmente encontradas nas coberturas. As coberturas obtidas por *plasma spray* apresentam maior porosidade e maiores alterações na matéria-prima, ou seja, uma grande parcela das partículas de WC são fundidas e não aparecem de forma distinta na microestrutura das coberturas. Outro processo citado que também apresenta baixa porosidade é o de DGS, embora sejam apresentados menos dados. Durante o contato do pó com a chama de plasma podem ocorrer alguns fenômenos com o pó, entre eles: descarbonetação, oxidação, reação pela reação com o H₂ do gás de plasma, e dissolução/reação entre o WC e o ligante metálico, todos levando à

formação de fases duras e frágeis, tais como W_2C , $Co_xW_yC_z$, e ainda WO_3 e tungstênio metálico. Os processos de HVOF provocam menores mudanças de fase na matéria-prima. Segundo esse autor, se a formação de outras fases de carbonetos é benéfica ou ruim para a resistência é algo que depende dos detalhes do sistema tribológico sendo considerado; na maioria dos casos, porém, a transformação de fases é indesejável.

Em um trabalho experimental que trata exclusivamente da comparação entre VPS e APS, Khan apresenta diversas diferenças entre os dois processos – Khan, 1996. Estudaram-se três materiais, com diferentes teores de Co: 9, 12 e 17%; cada material foi depositado através de duas técnicas: VPS e APS. Na deposição por APS houve uma grande quantidade de ocorrência de outros carbonetos que não WC; na deposição por VPS a presença dessas fases foi bem menor. Esse fato é atribuído principalmente à ausência de oxigênio na deposição sob vácuo. As coberturas depositadas por VPS se mostraram mais resistentes ao desgaste, contariando os dados apresentados na Tabela 2.11 – Barbezat, 1993; faz-se uma associação entre a maior resistência ao desgaste e a menor ocorrência de transformações de fase. Para os dois métodos de deposição o material que se mostrou mais resistente ao desgaste foi o de 9%Co, seguido pelos que continham 12 e 17%Co, nessa ordem. Trabalhando-se com três potências de deposição em APS, verificou-se que a menor potência resultou em maior resistência ao desgaste, e isso mostra a importância de alterar algumas variáveis para procurar as melhores condições de deposição.

Procurando melhorar as propriedades das camadas depositadas, Stewart realizou tratamento térmico pós-deposição – Stewart, 1998. Amostras de coberturas de WC-17Co, depositadas através de HVOF, foram tratados termicamente em atmosferas de argônio para evitar oxidação; as temperaturas de tratamento variaram de 250°C a 1100°C e as amostras eram mantidas no forno por 48 min. Houve um aumento na dureza e na resistência ao desgaste das coberturas, atingindo-se um pico para essas propriedades com o tratamento a 600°C. O aumento na resistência ao desgaste é atribuído à diminuição na tensão interna residual das coberturas; a elevação na dureza é considerada dependente de vários fatores, não sendo tratada em maiores detalhes. O autor comenta que tratamentos a altas temperaturas podem comprometer a integridade da camada, devido à diferença de expansão térmica entre o substrato e a cobertura, sugerindo o estudo de tratamentos realizados a temperaturas mais baixas. Não se comenta o fato de que tratamentos térmicos realizados às temperaturas utilizadas (250-1100°C) podem provocar alterações na

estrutura do substrato, tais como crescimento exagerado dos grãos cristalinos; essas ocorrências podem diminuir as propriedades mecânicas do substrato, prejudicando o desempenho do conjunto.

2.10.2 Carboneto de cromo

Os pós à base de carboneto de cromo formam uma importante classe de materiais usados em aspersão térmica na resistência ao desgaste. O carboneto de tungstênio é normalmente a primeira opção quando se fala em carbonetos, mas em algumas situações o seu uso é desaconselhável ou mesmo impossível, surgindo então a opção pelo uso do carboneto de cromo. As principais vantagens do carboneto de cromo em relação ao de tungstênio se referem à temperatura de operação: WC é mais duro que Cr_3C_2 , mas possui coeficiente de expansão térmica mais baixo (6×10^{-6} m/mK); o coeficiente do Cr_3C_2 ($9,8 \times 10^{-6}$ m/mK) se aproxima mais dos coeficientes do ferro ($\sim 12 \times 10^{-6}$ m/mK) e do níquel ($\sim 13 \times 10^{-6}$ m/mK), que são os metais mais usados como base para as ligas de que são feitas a maioria das peças que recebem deposições de carbonetos. O carboneto de cromo possui também maior resistência a condições adversas do meio ambiente, tais como corrosão e oxidação, problemas que se agravam a altas temperaturas – Sielski, 1996. Esses fatores fazem com que os materiais à base de WC sejam usados até temperaturas de aproximadamente 540°C , ficando os materiais baseados em Cr_3C_2 como uma excelente opção na faixa de $540\text{-}815^\circ\text{C}$.

Os pós contendo carboneto de cromo são uma mistura de dois pós: Cr_3C_2 e um ligante metálico, sendo que o ligante mais comum é a liga Ni-20Cr. O teor da liga metálica na composição total do pó varia de 7 a 50%, com menor dureza e maior tenacidade à medida que a quantidade de ligante aumenta. Essa mistura de pós faz com que na cobertura se encontrem partículas distintas de Cr_3C_2 e de NiCr.

Além da fase delta Cr_3C_2 , outras estruturas de carboneto de cromo podem estar presentes no pó, tais como a fase gama Cr_7C_3 e a fase beta Cr_{23}C_6 . Essas duas últimas fases prejudicam a resistência à erosão e portanto são indesejáveis; os processos de produção do pó devem diminuir ou mesmo eliminar a sua presença – Hays, 1994. Além dessas fases citadas por Hayes, pode-se

encontrar outras como Cr_2O_3 e Cr_3C segundo Guilemany, que faz um estudo sobre a formação das diversas fases, baseado nos diagramas de fase Cr-C e Ni-Cr – Guilemany, 1994.

Ao passar pela chama o carboneto original pode sofrer alterações, principalmente oxidação e descarbonetação; o aquecimento e resfriamento rápidos também podem provocar mudanças estruturais no material. Esses fenômenos podem aumentar a presença de fases que não o Cr_3C_2 , prejudicando o desempenho da cobertura. É desejável portanto que o processo de deposição não interfira de forma excessiva na estrutura original do pó.

A exemplo do que ocorre com WC, os melhores resultados de resistência à abrasão em coberturas de Cr_3C_2 são obtidos pela deposição com HVOF e DGS – Barbezat, 1993; os melhores resultados obtidos por esse autor para plasma foram com o uso de Ar-He, superando o uso de Ar- H_2 . Para *plasma spray* nas duas misturas de gases e para o HVOF as coberturas apresentaram Cr_3C_2 e traços de Cr_7C_3 ; a deposição por Detonation Gun apresentou uma quantidade maior de Cr_7C_3 .

2.10.3 Alumina e crômia

Dentre todos os processos de aspersão térmica, o mais eficiente para a deposição de óxidos cerâmicos é sem dúvida o *plasma spray*. Esses materiais apresentam elevado ponto de fusão e a alta temperatura no plasma permite que se obtenha um estado apropriado para a deposição. O processo de *powder flame spray* também permite resultados satisfatórios, dependendo da exigência da aplicação; possui no entanto velocidade e temperaturas de chama bem mais baixas que o plasma, portanto suas coberturas apresentam desempenho inferior. O HVOF, embora apresente resultados excelentes para alguns materiais, ainda não pode ser considerado um processo eficiente na deposição de óxidos; devido à sua alta velocidade de chama as partículas são aquecidas por um curto espaço de tempo, insuficiente para aquecer e fundir de forma satisfatória os materiais de alto ponto de fusão, levando a baixa eficiência na deposição, com grande perda de material.

D'Angelo apresenta uma boa visão das propriedades e aplicações de coberturas cerâmicas depositadas por *plasma-spray* – d'Angelo, 1998. Como em toda e qualquer cobertura de aspersão

térmica, a qualidade da cobertura depende da matéria-prima. Pós de óxidos cerâmicos obtidos por fusão produzem coberturas com as melhores microestruturas e com propriedades melhoradas, incluindo melhor adesão, secções transversais mais uniformes e maior reprodutibilidade. A substituição de materiais fundidos por materiais sinterizados mais baratos resulta em coberturas com menor dureza a menor adesão.

Ainda segundo d'Angelo, o óxido de cromo é um material duro e com baixo coeficiente de atrito que fornece excelentes propriedades de conjugação entre as partes em contato e de anti-descamação. A cobertura cerâmica mais durável é composta de crômia-sílica-titânia, com a sílica e a titânia agindo como amortecedores que absorvem os impactos e diminuem os problemas relacionados à fragilidade da crômia. Alumina produz uma cobertura densa com alta dureza (inferior à da crômia), elevada resistência a diversas formas de desgaste, elevada resistência à corrosão e excelentes propriedades dielétricas. Existem diversas composições de pós baseados em alumina, tais como a alumina cinza, alumina branca, magnésio-aluminatos e compósitos alumina-titânia.

A titânia é um importante material adicionado à alumina ou à crômia com o objetivo de produzir coberturas mais densas, mais tenazes, e com maior adesão. Além do efeito anteriormente citado de maior tenacidade provocado pela titânia, há o fato de que ela possui ponto de fusão mais baixo que a alumina e a crômia, levando a menor porosidade. Isso ocorre devido à maior facilidade que suas partículas apresentam de preencher as irregularidades da cobertura. Essa adição diminui a dureza das coberturas, devido à menor dureza da titânia. Barbezat apresenta alguns dados bastante representativos de dureza, desgaste, e porosidade para coberturas de crômia e alumina, puras ou com adições de titânia – Tabela 2.12 – Barbezat, 1993. Pode-se ver que há diminuição da dureza e da resistência ao desgaste à medida que o teor de titânia aumenta. Os resultados de desgaste foram obtidos em um ensaio de abrasão a dois corpos.

Tabela 2.12. Algumas propriedades de coberturas de crômia e alumina, puras e com adição de titânia.

Material (% em peso)	Microdureza (HV ₃₀₀)	Porosidade aparente (%)	Tenacidade à fratura K _{IC} (Mpa m ^{1/2})	Taxa de desgaste (mm ³ m ⁻¹)	
				Carga de 2 kg (40 N/cm ² , nas condições do ensaio)	Carga de 5 kg (100 N/cm ²)
Cr ₂ O ₃	1400	2,7	3	0,05	0,09
Cr ₂ O ₃ -10TiO ₂	1340	0,7	-----	0,07	0,09
Cr ₂ O ₃ -20TiO ₂	1100	0,8	-----	0,07	0,10
Cr ₂ O ₃ -30TiO ₂	1100	0,8	-----	0,08	0,13
Al ₂ O ₃	1084	6,8	2,8	0,05	0,11
Al ₂ O ₃ -13TiO ₂	1063	3,7	3,8	0,13	0,27
Al ₂ O ₃ -40TiO ₂	945	2,4	-----	-----	-----

Alguns estudos têm sido realizados com o objetivo de aperfeiçoar a deposição de óxidos cerâmicos através de HVOF. Cole, em um trabalho sobre deposição de crômia através de HVOF, obteve coberturas densas, bem aderidas e relativamente espessas – Cole, 1996. O principal problema apresentado é a baixa eficiência de deposição, em torno de 30-35%, metade da eficiência normalmente obtida através de *plasma-spray*, em torno de 60-70%. Outro problema é a necessidade de utilização de pressões elevadas nos gases que formam a chama, para se conseguir temperaturas elevadas; isso leva a consumo elevado e à necessidade de se trabalhar com configurações não muito convencionais dos equipamentos, podendo trazer problemas relacionados à segurança. Somente as pressões de trabalho mais elevadas permitiram a obtenção de microdureza de 1500 HV₃₀₀, superior à mostrada na Tabela 2.12 anteriormente apresentada.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 Deposição das coberturas

Todos os trabalhos de deposição foram realizadas no Laboratório de Plasma Spray, Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA), Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM), UNICAMP.

Usou-se uma pistola de plasma 3MBII, Sulzer-Metco. Esse equipamento possui alimentação radial de pó e trabalha com baixos para médios níveis de potência, podendo atingir 40 kW (500 A e 80 V). Como gás de plasma usou-se a mistura de argônio e hidrogênio.

Como substrato usou-se aço carbono SAE 1020. Usaram-se basicamente substratos com dois formatos:

- Amostras planas – pequenas chapas de aproximadamente 5 x 15 x 25 mm, com a deposição sendo realizada na maior superfície.
- Amostras para ensaio de adesão – foram feitas de acordo com a norma ASTM C633-79, ou seja, amostras cilíndricas de 25,4 mm (1 polegada) de diâmetro e 25,4 mm de comprimento, com a deposição sendo feita em uma das partes planas.

O substrato foi preparado da seguinte forma:

- Limpeza com acetona para retirar graxas e óleos;
- Jateamento com alumina para provocar rugosidade;
- Limpeza com ar comprimido para retirar a alumina de sobre a superfície jateada.

Utilizaram-se quatro pós, cujas características principais estão na Tabela 3.1.; pode-se ver nessa tabela que esses materiais possuem em comum o fato de serem resistentes ao desgaste. Esses pós forma adquiridos junto à empresa Sulzer-Metco.

Tabela 3.1. Pós utilizados.

Composição química	Código Sulzer-Metco ¹	Processo de fabricação	Tamanho das partículas	Aplicações/propriedades
W ₂ C/WC 12Co	71VF-NS	Sinterização e trituração	-45 +5 μm	Resistente ao desgaste abrasivo, erosivo e por <i>fretting</i> . Não pode ser usado acima de 500°C ou em ambientes corrosivos.
Cr ₃ C ₂ 25(Ni20Cr)	81NS	Fusão e trituração	-106 +11 μm	Resistente a cavitação, <i>fretting</i> , erosão e abrasão até 815°C. Resistente à corrosão e oxidação.
99,5+ Al ₂ O ₃	105SFP	Fusão e trituração	-31 +3,9 μm	Excelentes propriedades dielétricas e refratárias. Resistente à abrasão e erosão. Resistente à corrosão.
Cr ₂ O ₃ 2TiO ₂	106F	Fusão e trituração	-125 +11 μm	Resistente à abrasão, erosão e cavitação. Resistente à corrosão.

1- Sulzer Metco, 1997.

Muitas vezes há a possibilidade de se procurar alternativas para um pó, buscando melhores condições de preço, disponibilidade e até mesmo de qualidade. Isso ocorre porque um

determinado material dentro de certas especificações pode ser produzido por vários fabricantes, havendo então produtos similares. Outro fato que também ocorre é o mesmo fabricante fornecer para mais de uma empresa distribuidora, que coloca o seu próprio código no produto; tem-se então exatamente o mesmo material com nomes diferentes. Produtos similares aos usados neste trabalho são mostrados na Tabela 3.2, baseada exclusivamente em dados dos fornecedores. Não houve neste trabalho o objetivo de comparar experimentalmente pós similares de diferentes fornecedores, portanto não são apresentados maiores dados tratando desse assunto.

Tabela 3.2. Pós similares aos usados neste trabalho.

Fornecedor				
Sulzer-Metco	Metallisation ¹	Praxair ²	Amperit ³	PAC ⁴
71VF-NS	P715/35 ⁵	WC-106 ⁵	515.2 ⁶	PAC 126 ⁵
81NS	P785/12 ⁵	CRC-108 ⁵	585.3 ⁶	PAC 130 ⁵
105SFP	P255/40 ⁵	AL-1010FHP ⁵		PAC 705-200 ⁵
106F	P225/32 ⁵		714.074 ⁶	PAC 1106F ⁵

¹ – Metallisation Limited, 1996.

² – Praxair Surface Technologies, 1999.

³ – Starck/Amperit, 2001

⁴ – Powder Alloy Corporation, 2001.

⁵ – Para esses materiais, seu fornecedor faz referência direta à similaridade com o produto Sulzer Metco.

⁶ – Faz-se referência ao produto Sulzer Metco, mas ressalta-se apenas a semelhança quanto à composição química, podendo haver variações quanto à granulometria.

Para a deposição utilizaram-se os parâmetros do fabricante do equipamento, mostrados na Tabela 3.3. Em algumas situações houve variação desses parâmetros, para se verificar possíveis efeitos; essas alterações são citadas no Capítulo 4, junto às figuras que mostram as conseqüências para a estrutura das coberturas. O pré-aquecimento do substrato foi realizado com o próprio plasma.

Tabela 3.3. Parâmetros de deposição.

Material	Corrente (A)	Tensão (V)	Distância de aplicação (mm)
W ₂ C/WC 12Co	400	55	100
Cr ₃ C ₂ 25(Ni20Cr)	500	65	125
99,5+ Al ₂ O ₃	500	70	125
Cr ₂ O ₃ 2TiO ₂	500	70	65

3.2 Caracterização

3.2.1 Preparação de amostras para microscopia (amostras metalográficas)

O corte das amostras foi realizado em uma cortadora de precisão Isomet 2000, Buehler. Usou-se disco abrasivo para materiais não-ferrosos. Embora haja algumas recomendações para o uso de discos diamantados no corte de materiais cerâmicos, optou-se pelo disco abrasivo pois o substrato é ferroso, o que desgastaria rapidamente o caro disco diamantado. Deve-se sempre lembrar que a grande afinidade química entre o carbono e o ferro provoca desgaste em excesso de ferramentas diamantadas.

A posição da amostra em relação ao disco é fundamental para que a interface seja preservada. Há somente uma única posição em que o disco de corte sempre atua empurrando a cobertura contra o substrato, evitando-se assim descolamento durante o corte; essa posição foi utilizada neste trabalho e está mostrada na Figura 3.1. Ao que tudo indica, essa posição é a correta para o corte de qualquer amostra recoberta, seja por aspersão térmica ou qualquer outro método.

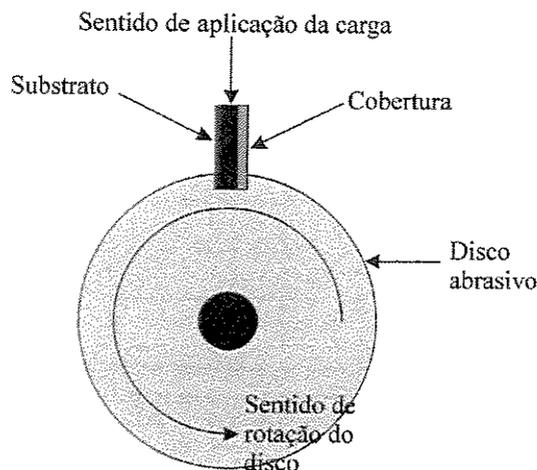


Figura 3.1. Posicionamento da amostra para o corte.

Como as coberturas depositadas neste trabalho são muito mais duras que o substrato e que as resinas para embutimento, há a tendência de abaulamento da amostra durante o lixamento; ocorre então o que se chama de perda de aresta, com a dificuldade de se fazer foco ao microscópio nas camadas mais externas do material. Para minimizar esse problema o embutimento foi realizado a quente utilizando-se resina de dialiftalato contendo fibra de vidro, mais dura que baquelite comum. Esse é um procedimento simples e bastante útil.

O lixamento e o polimento foram feitos em uma politriz semi-automática Motopol 2000, Buehler. Uma politriz semi-automática, da marca utilizada ou de outras marcas, permite que se controlem a carga aplicada, a velocidade de rotação do prato com as lixas, o sentido de rotação das amostras em relação ao prato, entre outros. Além disso, esse equipamento é projetado para manter a planicidade da face lixada. O controle desses parâmetros permite que se obtenham resultados melhores que os normalmente conseguidos através de lixamento e polimento manuais. Os parâmetros utilizados neste trabalho estão apresentados na Tabela 3.4. Foram utilizadas lixas de SiC e pastas de diamante no polimento.

Tabela 3.4. Parâmetros utilizados para lixamento e polimento.

	Abrasivo	Lubrificante	Carga (N)	Velocidade de rotação do prato (rpm)	Tempo (min)
Lixamento	Lixa 220	Água	25	300	2
	Lixa 320	Água	25	300	2
	Lixa 420	Água	25	300	2
	Lixa 600	Água	25	300	3
	Lixa 800	Água	25	300	3,5
	Lixa 1200	Água	25	300	4
Polimento	Pasta de 6 μm	Álcool	25	150	5
	Pasta de 1 μm	Álcool	25	150	6
	Pasta de 0,25 μm	Álcool	25	150	7

As amostras de óxidos utilizadas em microscopia eletrônica receberam uma cobertura de ouro-paládio em um equipamento de *sputtering* Sputter Coater SCD 050, Bal-Tec. Esse processo de cobertura é normalmente chamado de metalização, e é necessário para tornar condutora a superfície da amostra, evitando carregamento de elétrons. Os carbonetos são condutores elétricos e não necessitam de cobertura condutora. Algumas fotos tiradas no MEV do LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, foram feitas utilizando-se o recurso de baixo vácuo, que evita o carregamento e elimina a necessidade de metalização.

3.2.2 Ataque químico

Utilizou-se ataque químico em algumas amostras de carbonetos, para mostrar como o ataque pode ajudar a revelar detalhes da microestrutura. Os óxidos são bastante resistentes à corrosão e portanto de difícil ataque, sendo muitas vezes necessário o ataque térmico.

O ataque utilizado foi o de Murakami, composto por 10g de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, 10g de KOH e 100 ml de água destilada. Esse ataque é normalmente utilizado para revelar carbonetos em aços e pastilhas de carboneto sinterizado, entre outros. Para materiais em forma de *bulk*, muitas vezes

são recomendados ataques prolongados e com os reagentes aquecidos – ASM 1995, mas as informações obtidas neste trabalho mostram que para coberturas de *plasma spray* os valores de tempo e temperatura são bem mais baixos. Os ataques foram realizados à temperatura ambiente, durante 5 segundos para o WC-Co e 8 minutos para o Cr₃C₂-NiCr. Deve-se ressaltar o pouco tempo necessário para o ataque do carboneto de tungstênio – cobalto, em que alguns segundos a mais podem escurecer de forma exagerada a amostra.

3.2.3 Preparação de amostras de pó para microscopia

Os pós foram analisados através de MO e MEV, técnicas que exigem cuidados particulares na preparação de amostras.

A preparação de amostras de pó para microscopia ótica exige alguns cuidados para que se evitem aglomerados de partículas, o que poderia dar origem a resultados superestimados na análise granulométrica. Uma pequena quantidade de pó foi colocada em algumas gotas de óleo para lentes de imersão, agitando-se levemente essa mistura com cerdas macias retiradas de um pincel. O óleo foi então espalhado sobre uma lâmina de vidro; sobre essa lâmina colocou-se outra lâmina de vidro. A Figura 3.2 mostra de forma esquemática a lâmina superior sendo colocada sobre a lâmina inferior. Utilizou-se esse óleo pois o seu índice de refração próximo ao do vidro diminui problemas relacionados à refração. Deve-se ter em mente que, se densidade de pó na lâmina for muito pequena, será necessário observar muitas áreas da amostra para que se tenha uma amostragem de um grande número de partículas; se por outro lado, houver uma quantidade exagerada de pó, haverá excesso de aglomerados, dificultando a observação.

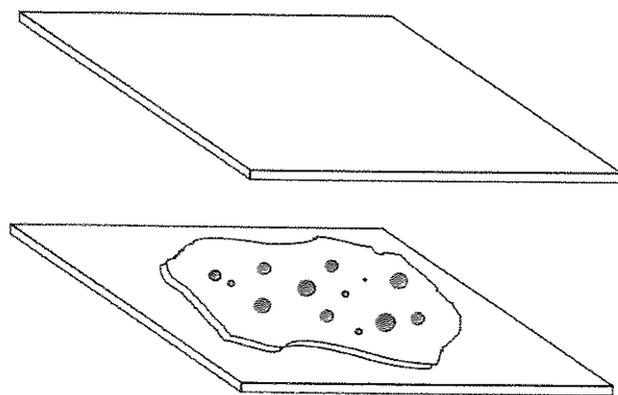


Figura 3.2. Esquema da amostra de pó para microscopia ótica.

Para MEV utilizaram-se suportes de alumínio, em cima dos quais se colocou fita de carbono dupla face. O pó era colocado sobre a fita, retirando-se o excesso para não haver despreendimento de material na câmara da amostra. A exemplo das amostras metalográficas, os óxidos não-condutores receberam uma camada de ouro-paládio.

3.2.4 Microscopia Ótica

Utilizou-se um microscópio ótico Neophot, Carl Zeiss, com analisador de imagens, Q500MC, Leica. Além de iluminação de campo claro, o modo mais comum em MO, usou-se também contraste por interferência diferencial (*differential interference contrast* – DIC) e iluminação de campo escuro. Deu-se especial atenção à microscopia ótica por ser uma técnica relativamente acessível e que traz uma grande quantidade de informações úteis. Por MO foram analisadas amostras embutidas e também foi feita a análise granulométrica dos pós. Como esse é um microscópio ótico invertido, atrás das amostras de pó foi colocado um espelho metálico para melhorar a definição das partículas.

Convém fazer aqui algumas considerações sobre o termo “aumento” em microscopia. Por definição, aumento é a razão entre o comprimento de uma linha no plano da imagem - por exemplo numa fotografia, e o comprimento da mesma linha no objeto - ASM, 1995, p. 11. Muitas vezes um microscópio está configurado para um determinado aumento com uma certa combinação de ocular e objetiva, mas após a obtenção e gravação da imagem, em filme fotográfico ou câmara digital, essa imagem passa por ampliações ou reduções, alterando o aumento inicial. Considere-se como exemplo um microscópio ótico com uma lente objetiva de 25 X e uma ocular de 10 X: a imagem é vista na ocular com aumento de 250 X. Ao se tirar uma fotografia dessa imagem essa proporção pode não ser mantida, alterando o aumento de 250 X. Essa micrografia pode ainda ser digitalizada e inserida em um texto, sofrendo então outras alterações no seu tamanho. Para manter de forma fiel a informação sobre o tamanho do objeto observado, é bastante recomendável que sempre que possível as micrografias sejam gravadas com uma linha de dimensão conhecida, chamada de “barra de micra”; a colocação dessa barra é considerada mais correta do que a simples indicação do aumento. Por outro lado, citar o aumento utilizado também é importante, pois assim se mostra de forma clara o aumento necessário para visualizar as estruturas. Para maior clareza nas fotos apresentadas neste trabalho, portanto:

- todas as micrografias contêm barra de micra.
- o aumento para o qual o microscópio estava preparado é citado na legenda da figura ou está gravado na própria imagem (nas fotos de MEV).

3.2.4.1 Medida de porosidade

A porosidade foi medida na secção transversal das coberturas, em amostras metalograficamente preparadas. Essa medida segue basicamente quatro passos: aquisição da imagem – Figura 3.3 (a) ; definição da área em que será feita a medida, compreendida por um retângulo – Figura 3.3 (b); detecção dos poros, realizada dentro da área do retângulo – Figura 3.3 (c); no quarto e último passo o programa de análise compara a área marcada com a área total do quadrado azul, indicando a porosidade em porcentagem. Os valores apresentados para cada material representam a média de dez medidas, feitas em regiões escolhidas aleatoriamente dentro da cobertura.

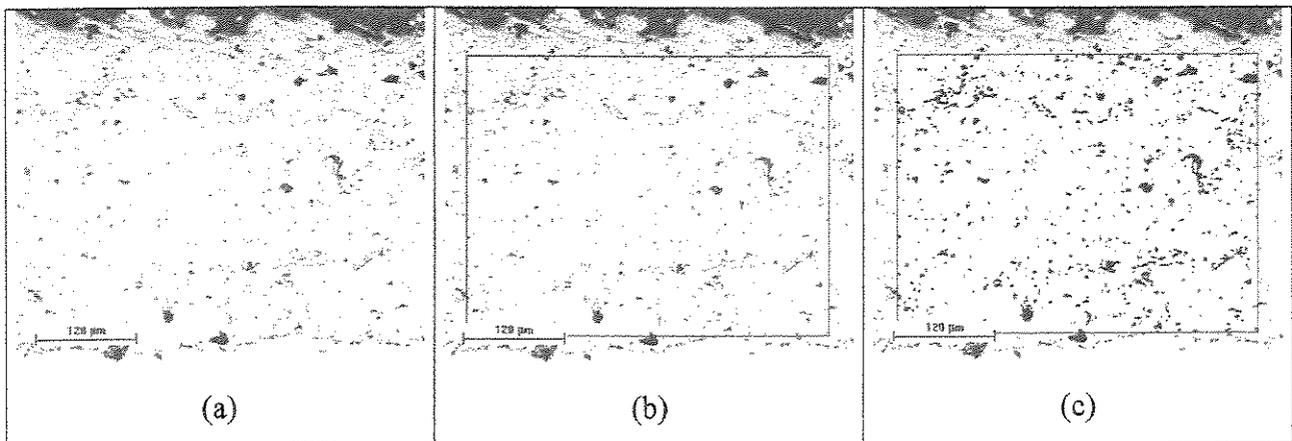


Figura 3.3. Medida de porosidade; micrografia ótica, aumento de 100 vezes.

3.2.4.2 Distribuição de tamanho das partículas

O tamanho das partículas foi medido por duas técnicas diferentes: MO e LLS. As justificativas e objetivos para essa escolha foram apresentados no Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica.

MO. A preparação de amostras para a medida do tamanho das partículas foi descrita anteriormente. Para cada pó mediram-se pelo menos mil partículas, quantidade superior ao mínimo requerido de 625 partículas, segundo Allen – Allen, 1981. Ainda com base nas recomendações desse autor escolheu-se o valor do “diâmetro de área equivalente”, também chamado de “diâmetro da área projetada” (*equivalent area diameter* ou *projected area diameter*, respectivamente), como a dimensão a ser medida; esse valor representa o diâmetro de um círculo que teria área igual à área projetada da partícula. Além do diâmetro da área projetado outros tipos de diâmetros podem ser utilizados, tais como o diâmetro de Feret (*Feret's diameter*) ou o diâmetro de Martin (*Martin's diameter*); considera-se que o primeiro apresenta melhores resultados, pois duas dimensões são incluídas nas medidas. A medida é feita em três etapas: escolha de uma região apropriada, sem aglomerados de partículas – Figura 3.4 (a); detecção das partículas – Figura 3.4 (b); por último, o programa de análise determina as dimensões das partículas – Figura 3.4 (c).

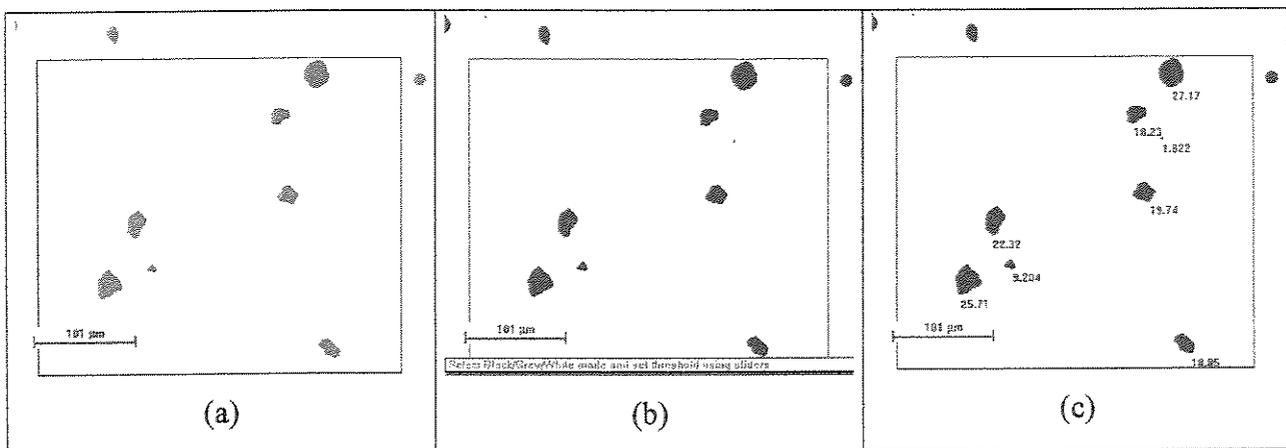
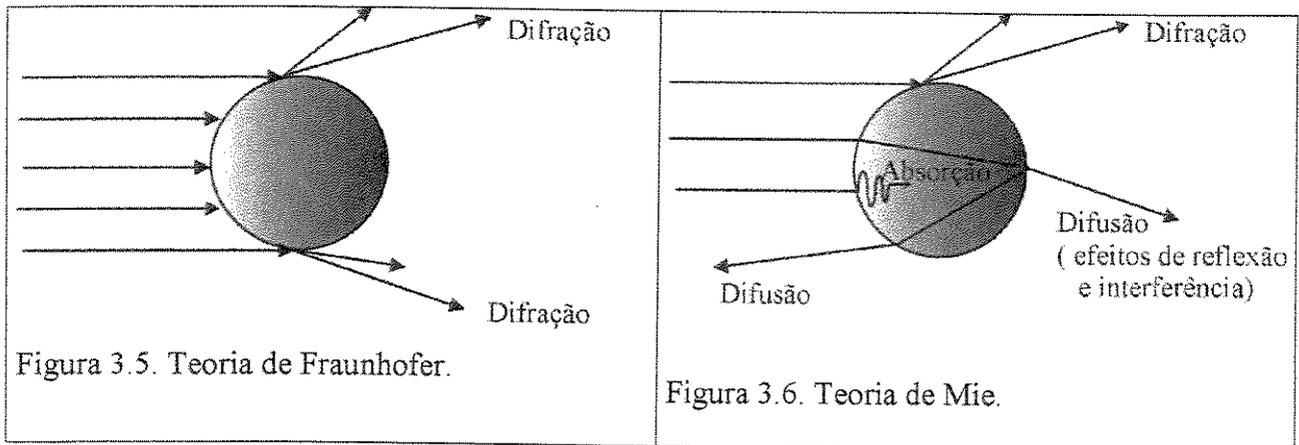


Figura 3.4. Tamanho das partículas; micrografia ótica, aumento de 125 vezes.

LLS. A análise do tamanho de partículas através de laser consiste na medição do tamanho de partículas usando a difração e a difusão de um feixe de luz laser. Utilizou-se neste trabalho um equipamento Cilas 1064, Cilas, pertencente ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. Na análise são usadas duas teorias, dependendo do tamanho das partículas:

- Teoria de Fraunhofer (difração) – Figura 3.5;
- Teoria de Mie (difração/difusão) – Figura 3.6.



A amostra dispersa em um meio gasoso ou líquido passa através de um feixe de laser monocromático. A luz é difratada para diferentes ângulos pelas partículas e depois é medida por um detector de silício de múltiplos canais. O equipamento se utiliza de algoritmos computacionais baseados nas teorias de Fraunhofer e Mie para determinar a distribuição de tamanho das partículas, através do padrão de difração da amostra. Um segundo laser, situado a 45° em relação ao primeiro, facilita a detecção das partículas menores. Um esquema do equipamento Cilas 1064 é apresentado na Figura 3.7.

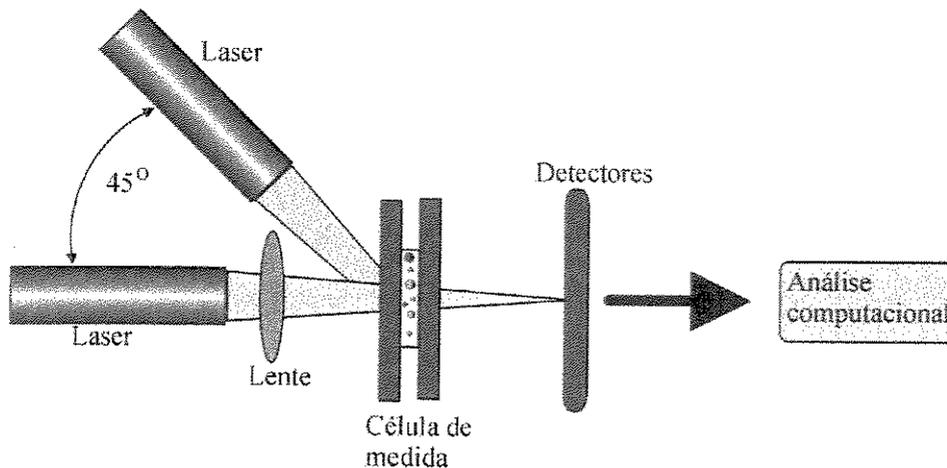


Figura 3.7. Equipamento para LLS.

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Utilizaram-se dois microscópios eletrônicos: a microsonda EPMA JXA 840 A, JEOL, pertencente ao DEMA/FEM/UNICAMP; e o microscópio JSM 5900-LV, JEOL, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LME/LNLS, Campinas. Para explorar alguns dos recursos desses equipamentos trabalhou-se em diferentes modos: elétrons secundários, em que o contraste se dá basicamente por diferenças na topografia da amostra; elétrons retroespalhados, com contraste por diferença de número atômico; baixo vácuo (no equipamento do LNLS).

3.2.6 Difração de raios-x

Os difratogramas apresentados neste trabalho foram feitos no difratômetro PW 1700, Philips, do Laboratório de Difração de Raios-X, Instituto de Física, UNICAMP. Este difratômetro trabalha com radiação $\text{CuK}\alpha$ e possui monocromador de feixe difratado de grafite, e é comandado por computador através do programa APD. Houve basicamente dois tipos de amostras: em forma de pó e coberturas depositadas. A idéia básica foi comparar as fases presentes na matéria-prima e na cobertura depositada, analisando-se as transformações de fase ocorridas. As informações obtidas foram analisadas através de comparação com as seguintes fichas JCPDS – JCPDS, 1995:

- WC-Co: 20-1315; 25-1047; 27-1125; 23-939; 22-597.
- Cr_3C_2 -NiCr: 35-804; 36-1482; 14-519; 35-783; 4-850; 6-694; 11-550.
- Alumina: 10-0173; 29-63; 31-26.
- Crômia: 38-1479 e 03-1124.

3.2.7 Dureza Rockwell

As medidas de macrodureza foram feitas na escala Rockwell HR15N, que utiliza penetrador cônico de diamante, pré-carga de 3 kg e carga de 15 kg. Essa escala foi escolhida por fornecer uma medida de dureza superficial e por ser aplicável a materiais duros e bastante frágeis. O equipamento utilizado foi um durômetro analógico RBS, Pantec.

3.2.8 Microdureza Vickers

As medidas de microdureza foram feitas na escala Vickers utilizando-se uma carga de 300 g. Essa carga foi escolhida por ser a mais difundida nos trabalhos sobre aspersão térmica. Para as medidas utilizou-se um microdurômetro Micromet 2100, Buehler, do Laboratório de Metalurgia Física e Solidificação/DEMA/FEM/UNICAMP. As medidas foram feitas a três distâncias diferentes da interface: 75, 150 e 225 μm ; em cada distância foram realizadas dez impressões, totalizando portanto trinta medidas para cada amostra. Não se desprezou dado algum e nem se escolheu regiões com menor porosidade; isso foi feito para mostrar como a microdureza pode variar em uma cobertura, sem desprezar dados extremos e sem procurar regiões “representativas”.

3.2.9 Ensaio de adesão

O ensaio de adesão foi realizado segundo a norma ASTM C633-79. Esse ensaio é o mais utilizado em coberturas de aspersão térmica, sendo considerado o método padrão – AWS, 1985. É um ensaio simples e útil. As amostras são cilíndricas, com 25,4 mm (1 polegada) de diâmetro e 25,4 mm de comprimento. A cobertura é depositada na face plana; sobre a cobertura é colado um corpo-de-prova similar ao usado como substrato. Na colagem deve-se usar uma resina epóxi de alto poder de adesão, para que esse não seja um fator limitante do ensaio. O conjunto é montado em um dispositivo auto-alinhante, para evitar tensões de cisalhamento durante o ensaio. Esse conjunto é então tracionado em uma máquina convencional de ensaios de tração, verificando-se a que carga ocorre a falha; o exame dos corpos-de-prova indica que tipo de falha ocorreu. A Figura 3.8 apresenta esquemas das possíveis falhas nesse ensaio. A região da cobertura e da cola pode ser vista na Figura 3.8 (a). A falha adesiva ocorre quando a cobertura se separa do substrato - Figura 3.8 (b); falha coesiva é aquela que ocorre no interior da cobertura Figura 3.8 (c). Comumente há um misto desses dois tipos de falhas - Figura 3.8 (d). A falha no adesivo é algo indesejável; se ela ocorrer não se pode quantificar a adesão da cobertura, sendo apenas possível dizer que a adesão ficou acima de um determinado valor (valor de adesão da cola) Figura 3.8 (e).

As coberturas para o ensaio de adesão tinham espessura mínima de 0,38 mm, valor recomendado pela norma para evitar que devido à porosidade da cobertura a resina atinja o substrato.

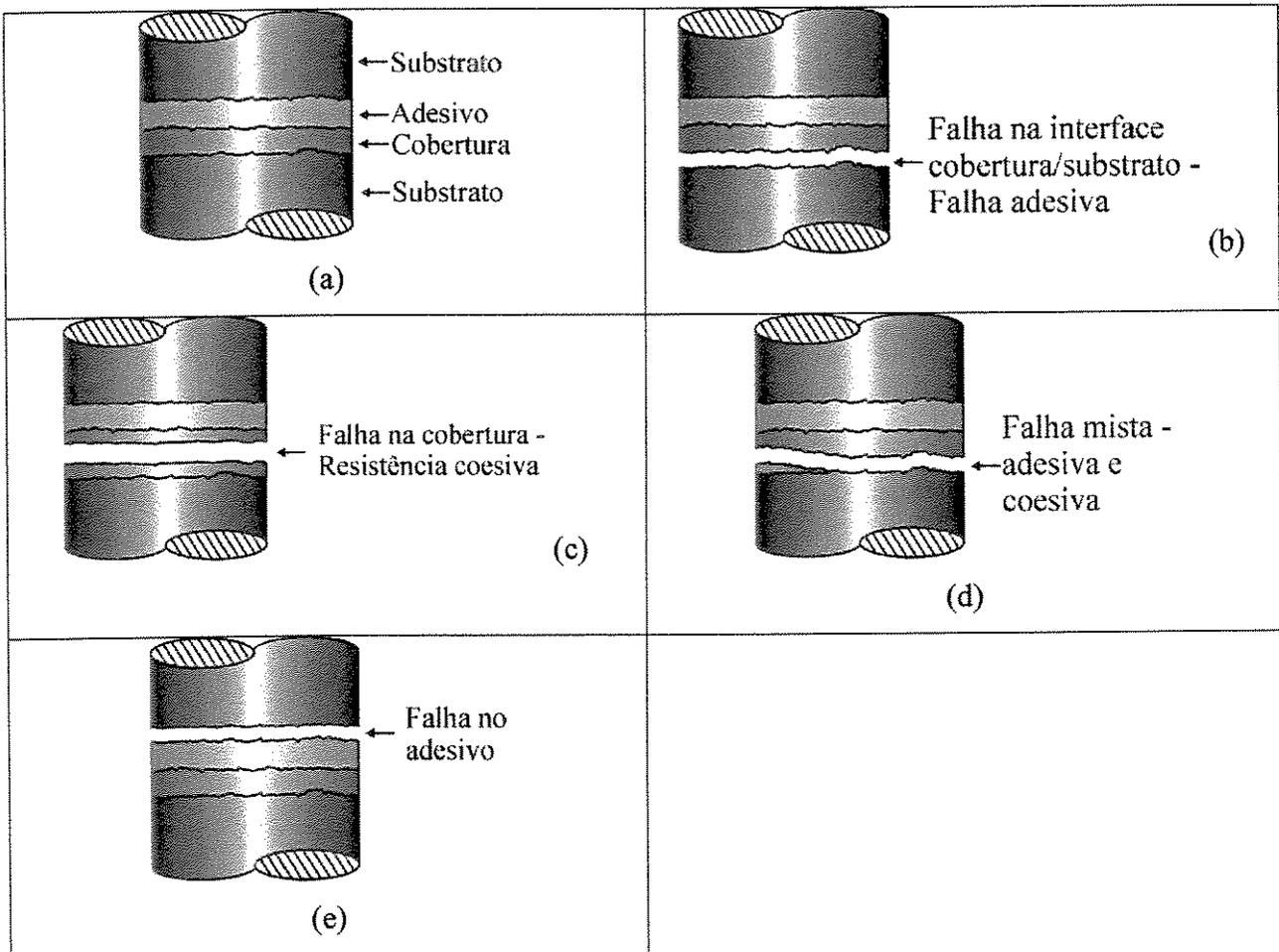


Figura 3.8. Modos de falha na cobertura no ensaio de adesão.

A resistência é dada pela Equação 2.1:

$$T = F/A \quad \text{Equação 2.1}$$

onde T = resistência adesiva ou coesiva

F = força máxima atingida no ensaio

A = área da secção transversal do corpo de prova.

Utilizou-se na colagem uma resina epoxi Scotch-Weld 2214, 3M. Testaram-se várias resinas antes da realização dos ensaios com as coberturas, sendo que essa apresentou os valores mais elevados de adesão.

Capítulo 4

Resultados e discussões

São apresentados aqui os dados e imagens obtidos nos procedimentos experimentais deste trabalho.

4.1 Análise dos pós utilizados

4.1.1 Morfologia

Um pó ideal para aspersão térmica possui, entre outros atributos, partículas arredondadas e uma estreita distribuição granulométrica. O tamanho ideal das partículas depende do material a ser depositado, do processo (plasma, HVOF, etc.), do acabamento que se deseja (pós mais finos tendem a dar um melhor acabamento), etc. A seguir apresenta-se uma série de micrografias eletrônicas dos pós utilizados neste trabalho. São apresentadas micrografias com três aumentos: 300, 1000 e 5000 vezes; a 300 vezes se pode ter uma visão geral das partículas, e a grande quantidade de partículas visualizadas permite que se faça uma avaliação da granulometria; a 1000 vezes o contorno das partículas pode ser melhor estudado; os detalhes da superfície das partículas são claramente vistos a aumentos de 5000 vezes,

4.1.1.1 Carboneto de tungstênio - cobalto

As Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 mostram o pó Metco 71VF-NS. É um pó fino, obtido através de sinterização e trituração. Algumas partículas são aproximadamente esféricas, mas a grande

maioria possui contornos irregulares sem cantos muito agudos. As partículas são relativamente densas e pouco porosas.

Cada partícula de pó é formada por inúmeras partículas de carboneto unidas pelo cobalto, como pode ser visto na Figura 4.3. É bom para o desempenho das coberturas que essas partículas de carboneto estejam presentes após a deposição, tendo-se assim uma estrutura de partículas duras e resistentes ao desgaste – WC – unidas por um ligante mais tenaz – Co. Muitas vezes o aquecimento durante a deposição causa a dissolução das partículas, havendo a presença de carbonetos complexos, na maioria das vezes excessivamente frágeis. Neste trabalho não houve a retenção dessas partículas de carboneto, como será visto mais adiante.

As Figuras 4.4 e 4.5 apresentam um outro pó baseado em carboneto de tungstênio, de composição WC-12Co, fornecido pela empresa Tafa, sob o código 1342VM. Esse pó é produzido por um processo diferente, o de secagem por pulverização (*spray-drying*). Esse material não foi utilizado nas deposições realizadas neste trabalho, apresenta composição um pouco diferente (o 71VF-NS possui uma parcela de W_2C) e é apresentado aqui apenas para mostrar uma outra morfologia de um pó à base de carboneto de tungstênio. Comparando-o ao outro carboneto de tungstênio (71VF-NS), suas partículas são mais arredondadas e porosas.

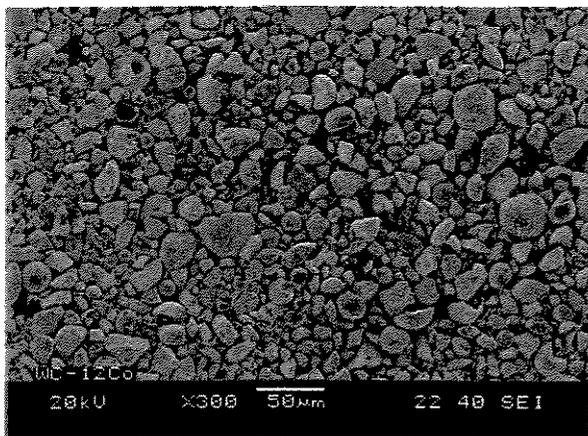


Figura 4.1. Pó de WC-12Co. Micrografia eletrônica.

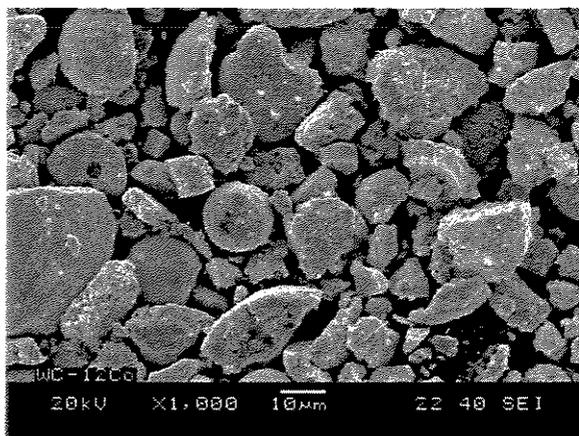


Figura 4.2. Pó de WC-12Co. Micrografia eletrônica.

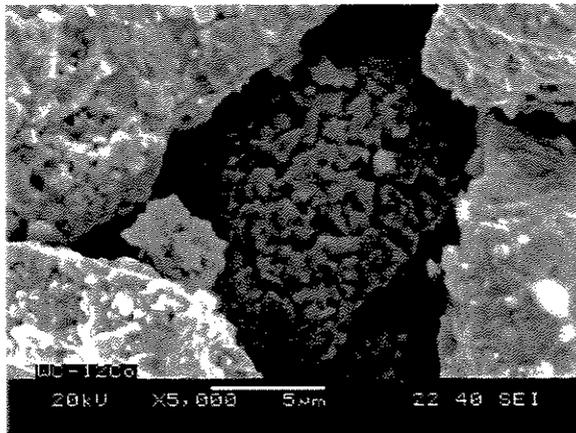


Figura 4.3. Pó de WC-12Co. Micrografia eletrônica.

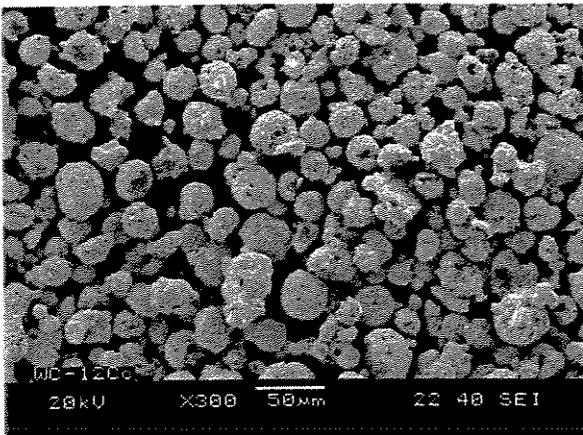


Figura 4.4. Pó de WC-12Co. Micrografia eletrônica.

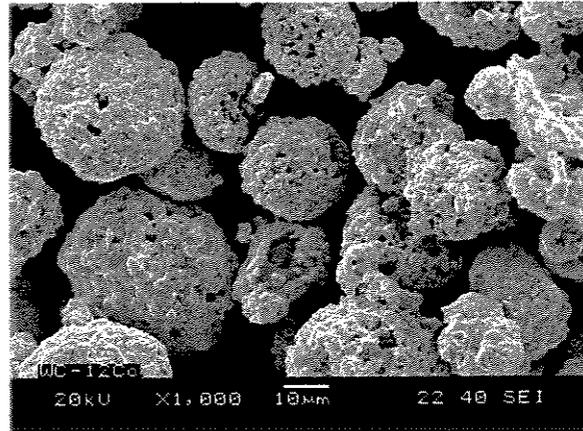


Figura 4.5. Pó de WC-12Co. Micrografia eletrônica.

4.1.1.2 Carboneto de cromo

O pó contendo carboneto de cromo utilizado neste trabalho é a mistura de dois pós: Cr_3C_2 e NiCr. O carboneto é a fase dura, resistente ao desgaste; o NiCr é o ligante metálico que dá maior adesão e tenacidade à cobertura. As Figuras 4.6 a 4.9 mostram esse pó, onde se pode ver nitidamente a presença de dois tipos de partículas. As partículas de carboneto possuem contornos e formas irregulares, superfície rugosa e são porosas, características típicas de um pó de carboneto de cromo obtido através de fusão e trituração. As partículas de NiCr apresentam superfície lisa, contornos regulares, forma esférica ou alongada; é fabricado por atomização em água.

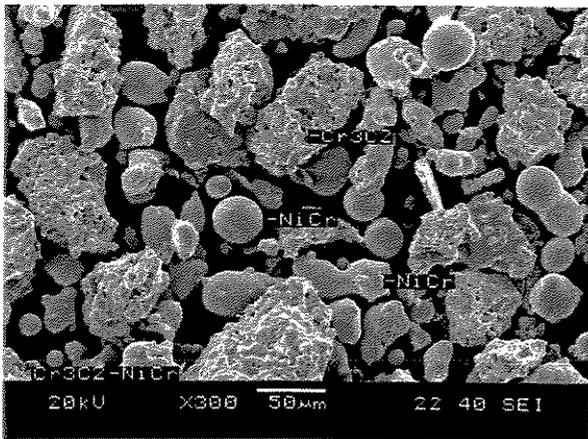


Figura 4.6. Pó de $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiCr}$. Micrografia eletrônica.

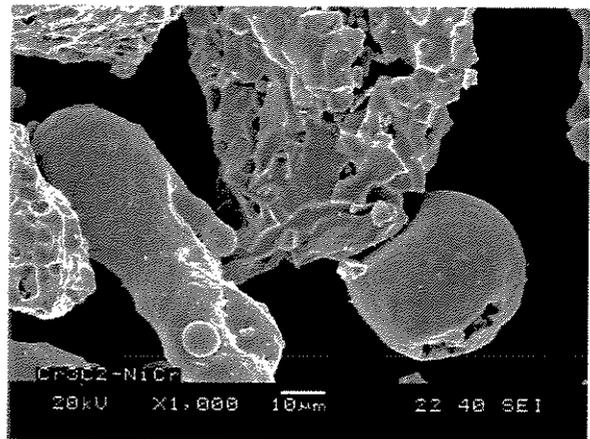


Figura 4.7. Pó de $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiCr}$. Micrografia eletrônica.

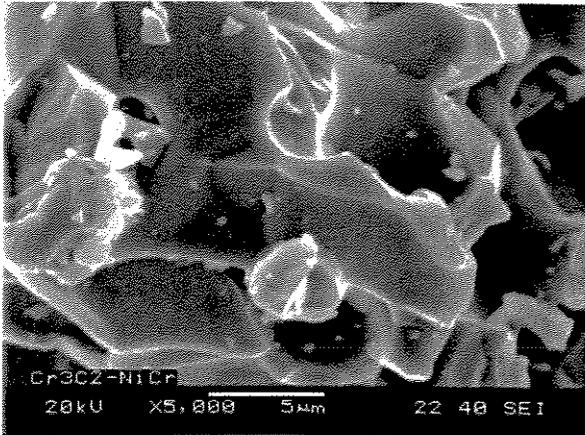


Figura 4.8. Detalhe de uma partícula de Cr_3C_2 . Micrografia eletrônica.

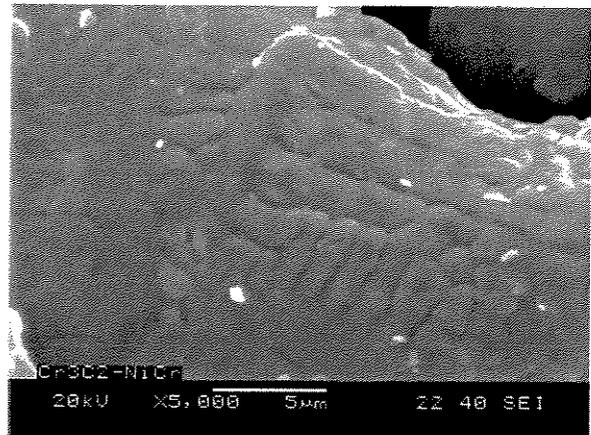


Figura 4.9. Detalhe de uma partícula de NiCr . Micrografia eletrônica.

Qualquer pó a ser usado em uma deposição por aspersão térmica deve ser muito bem misturado antes de ser usado. Isso é feito para homogeneizar o material, pois partículas mais densas tendem a se acumular no fundo do recipiente que contém o pó. Muitas vezes essa recomendação não é seguida de forma correta, levando a coberturas de qualidade inferior à que poderia ser obtida. A Figura 4.10 mostra o mesmo pó da Figura 4.6, mas para ilustrar o problema de não se misturar bem o material, retirou-se uma amostra da parte superior do pote, sem homogeneizar o material. Pode-se ver que a quantidade de NiCr é bem menor que a visível na Figura 4.6, pois as partículas de NiCr se depositam no fundo do pote; uma cobertura depositada

com um material com menor quantidade de NiCr é mais porosa, mais frágil e apresenta menor adesão.

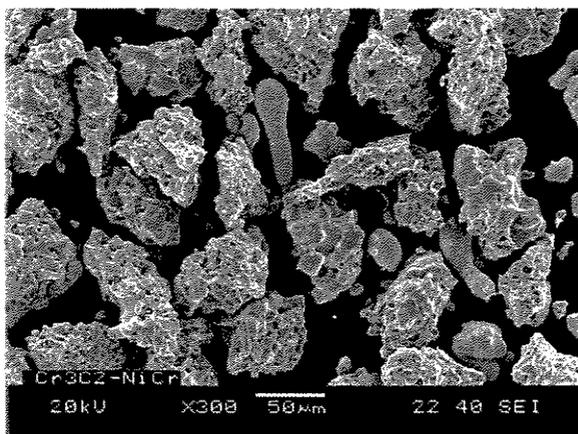


Figura 4.10. Pó de Cr₃C₂ – NiCr. Amostra mal misturada. Micrografia eletrônica.

4.1.1.3 Alumina

A alumina é um material duro e frágil. O pó usado neste trabalho apresenta composição de mais de 99,5% de alumina, sendo o restante formado por impurezas. O material é obtido através de fusão e trituração. As partículas mostradas na Figuras 4.11 a 4.13 são angulares, com alguns cantos bem acentuados; apresentam superfície lisa e muito pouca porosidade. Alguns pós de alumina são obtidos pelo processo de sinterização e trituração, dando origem a partículas mais porosas e a coberturas de qualidade inferior.

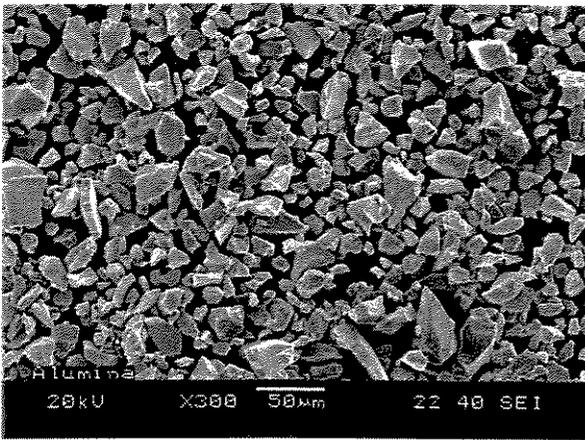


Figura 4.11. Pó de Alumina. Micrografia eletrônica.

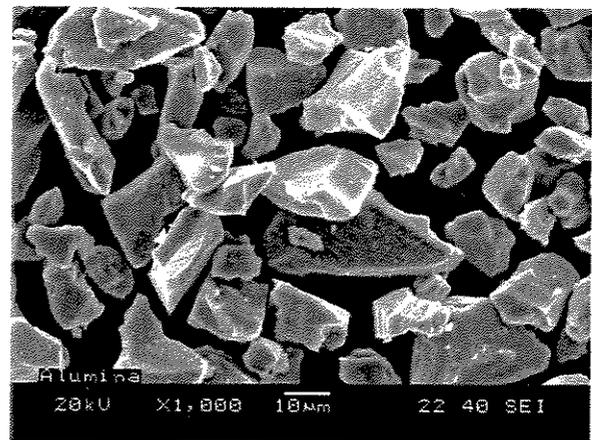


Figura 4.12. Pó de Alumina. Micrografia eletrônica.

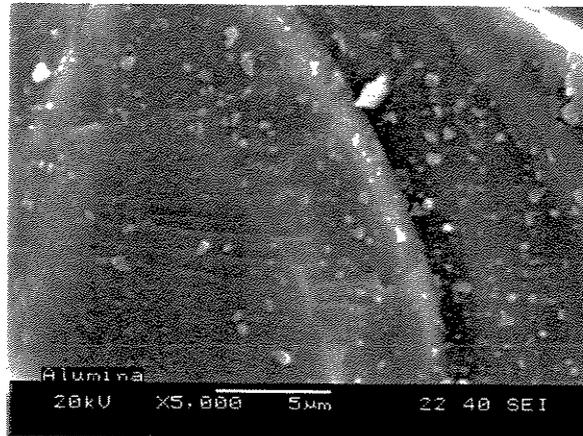


Figura 4.13. Detalhe de uma partícula de alumina. Micrografia eletrônica.

4.1.1.4 Crômia

A crômia é um material ainda mais duro e mais frágil que a alumina. O material usado neste trabalho é obtido por fusão e trituração, e apresenta composição de 98%Cr₂O₃ – 2%TiO₂, sendo a adição de titânia realizada para dar maior tenacidade ao material. Suas partículas, como pode ser visto nas Figuras 4.14 a 4.16, são angulares, possuem alguns poros e superfície com pouca de rugosidade.

O formato das partículas da alumina e da crômia frequentemente causa problemas na alimentação de pó. Seu formato angular, com quinas acentuadas, é bastante diferente da forma esférica ideal. Isso pode levar à descontinuidade do fluxo de pó, inclusive com entupimentos que exigem parada dos trabalhos para limpeza. De todas as coberturas depositadas para a realização deste ou de outros trabalhos, os materiais que mais apresentaram problemas na alimentação de pó foram os óxidos cerâmicos.

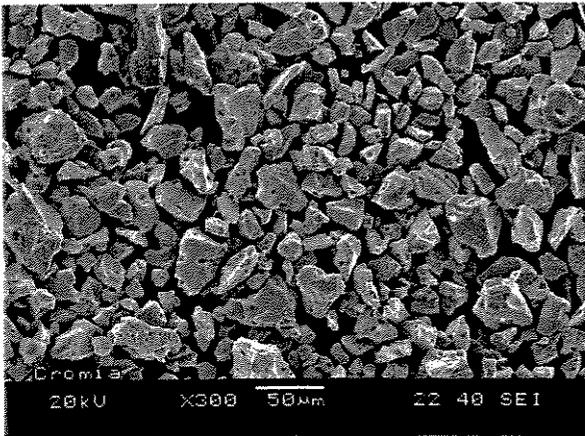


Figura 4.14. Pó de Crômia. Micrografia eletrônica.

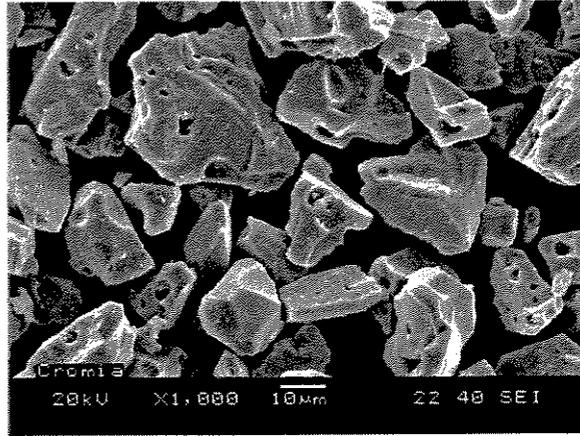


Figura 4.15. Pó de Crômia. Micrografia eletrônica.

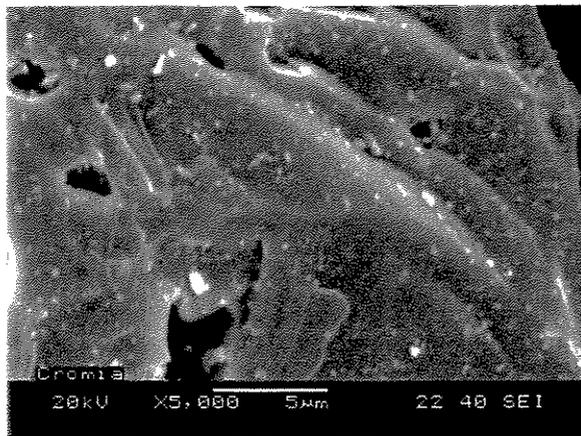


Figura 4.16. Detalhe de uma partícula de crômia. Micrografia eletrônica.

4.1.2 Distribuição de tamanho das partículas

São apresentados aqui dados obtidos por duas técnicas completamente diferentes: espalhamento de luz laser – *laser light scattering* (LLS) e Microscopia Ótica (MO). Como dito anteriormente, o objetivo é apresentar e comparar duas técnicas diferentes de análise granulométrica; uma dessas técnicas utiliza equipamentos específicos para esse fim (LLS), enquanto a outra utiliza equipamentos mais acessíveis e versáteis (MO).

As Figuras 4.17, 4.19, 4.21 e 4.23 mostram imagens dos pós obtidas através de Microscopia Ótica. Na captura destas imagens não se procurou uma região boa para as medições, havendo inclusive diversos aglomerados de partículas; o objetivo foi possibilitar uma visualização da observação que pode ser feita ao microscópio ótico, instrumento que permite boa avaliação do tamanho e do formato das partículas. A grande desvantagem em relação ao MEV é a reduzida profundidade de foco, que impede melhores detalhamentos da textura superficial das partículas. No entanto, análises cuidadosas e um certo conhecimento sobre o material analisado permitem que se obtenham informações detalhadas. Na Figura 4.19, por exemplo, as partículas apresentam diferenças quanto ao brilho: o NiCr possui superfície mais lisa e aparece mais brilhante, enquanto o Cr₃C₂ é mais opaco devido à sua superfície mais rugosa.

Quando se adquire um pó, pode-se pedir ao fornecedor um certificado do produto. Entre outras informações, esses certificados trazem dados referentes à granulometria. Normalmente, esses certificados trazem a média do tamanho, a distribuição de frequência, e a distribuição cumulativa abaixo de alguns valores específicos (10, 50 e 90%). Por se tratar de algo comum, esses valores são adotados neste trabalho, nas Tabelas 4.1 a 4.4.

Com os dados de medição das partículas, construíram-se os gráficos apresentados nas Figuras 4.18, 4.20, 4.22 e 4.24, em que se pode ter uma visualização clara dos valores obtidos. De uma forma geral, houve boa aproximação entre os valores obtidos através das duas técnicas para a média de tamanho e para a distribuição cumulativa. Para os valores máximos e mínimos encontrados há uma grande diferença, devido principalmente aos seguintes fatores:

- No limite inferior há o problema de profundidade de foco, sendo praticamente impossível focar ao mesmo tempo partículas de diâmetros muito diferentes. Faz-se o foco procurando a melhor visualização possível, mas os extremos de tamanho podem ser prejudicados, e no caso das partículas menores pode não haver detecção.
- O equipamento usado na análise por LLS apresenta resolução a partir de 0,04 μm , valor bem menor que a resolução do microscópio ótico, que é de 0,25 μm . Isso faz com o primeiro tenha uma facilidade maior para detectar partículas pequenas.
- Mesmo tomando-se os devidos cuidados na preparação de amostras e na observação pode ser que se meçam partículas unidas, levando a alguns valores maiores do que o real.

Carboneto de tungstênio – cobalto. A especificação do fabricante para esse pó indica uma distribuição entre 5 e 45 μm . Pelos dados obtidos neste trabalho pode-se ver que esse pó é mesmo bastante fino, com 90% de suas partículas abaixo de 23,72 μm na análise por MO e 24,84 por LLS (Figura 4.18 (b) e Tabela 4.1).

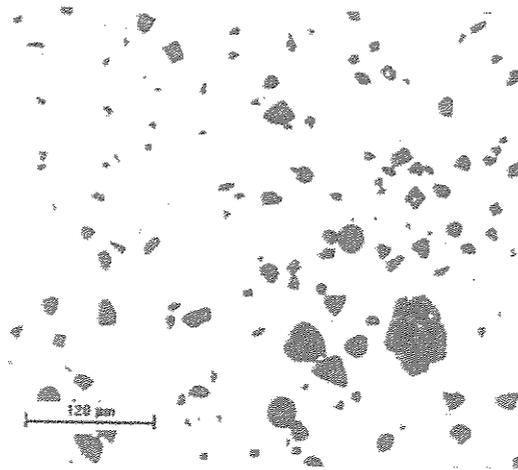


Figura 4.17. Micrografia ótica do pó WC-12 Co (aumento de 100 vezes).

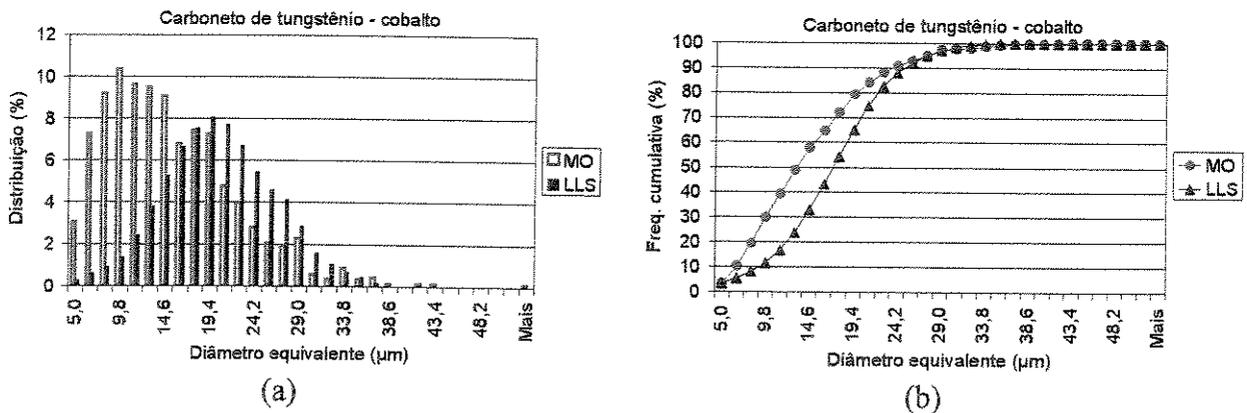


Figura 4.18. Distribuição granulométrica do carboneto de tungstênio – cobalto.

Tabela 4.1. Distribuição granulométrica do carboneto de tungstênio – cobalto. Valores em μm .

	MO	LLS
Média	14,41	17,08
Máximo	53,04	36,00
Mínimo	4,97	0,30
Diâmetro a 10%	6,52	9,12
Diâmetro a 50%	13,19	17,18
Diâmetro a 90%	23,72	24,80

Carboneto de cromo – níquel cromo. Possui especificação entre 11 e 106 μm , sendo portanto bem mais grosso que o pó visto anteriormente (WC-12Co). A distribuição cumulativa de frequência é bem próxima para MO e LLS. O problema citado anteriormente de dificuldade de foco é mais acentuado em pós grossos como esse.

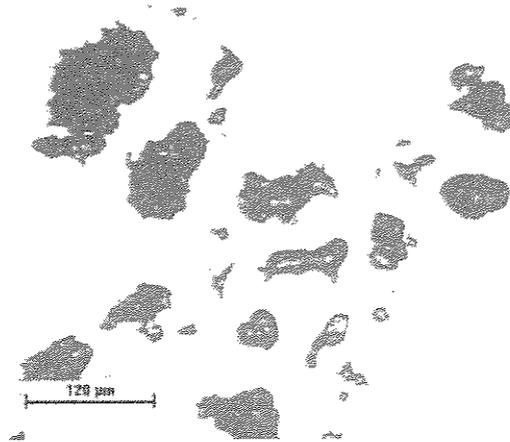


Figura 4.19. Micrografia ótica do pó $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiCr}$ (aumento de 100 vezes).

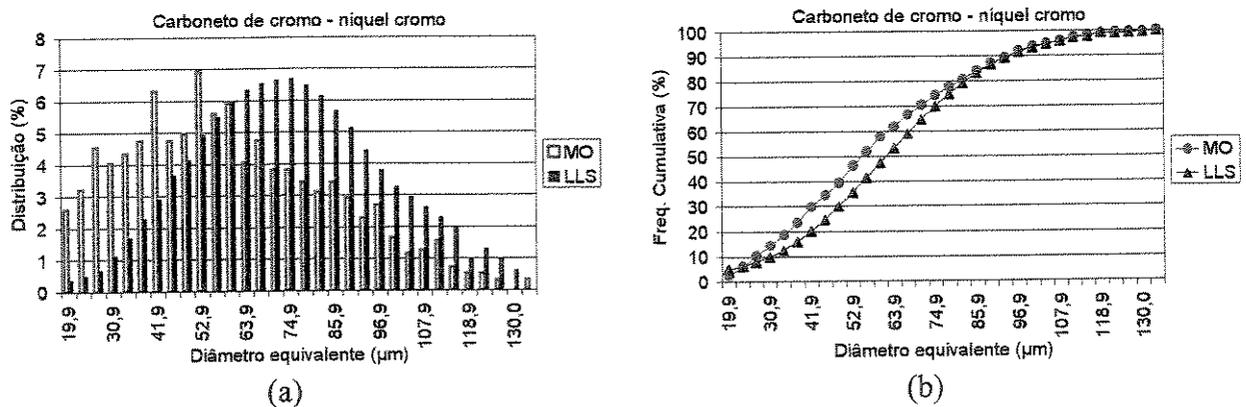


Figura 4.20. Distribuição granulométrica do carboneto de cromo - níquel cromo.

Tabela 4.2. Distribuição granulométrica do carboneto de cromo – níquel cromo. Valores em μm .

	MO	LLS
Média	57,51	62,26
Máximo	133,62	140,00
Mínimo	19,89	0,30
Diâmetro a 10%	26,96	31,20
Diâmetro a 50%	55,28	61,86
Diâmetro a 90%	94,14	94,29

Alumina. Esse pó é especificado entre 3,9 e 31 μm , portanto bastante fino. Os valores das análises por MO e LLS estão bastante próximos, como se pode ver na Figura 4.22 e na Tabela 4.3.

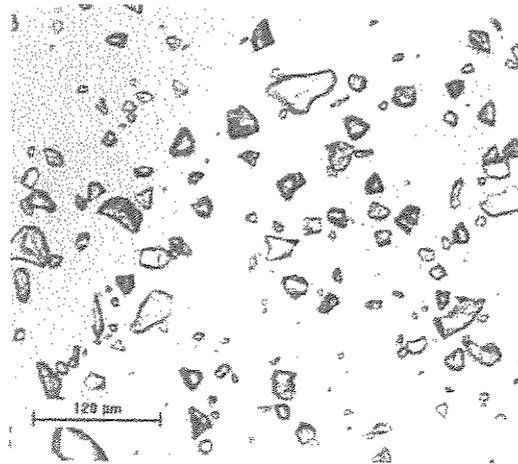


Figura 4.21. Micrografia ótica do pó de alumina (aumento de 100 vezes).

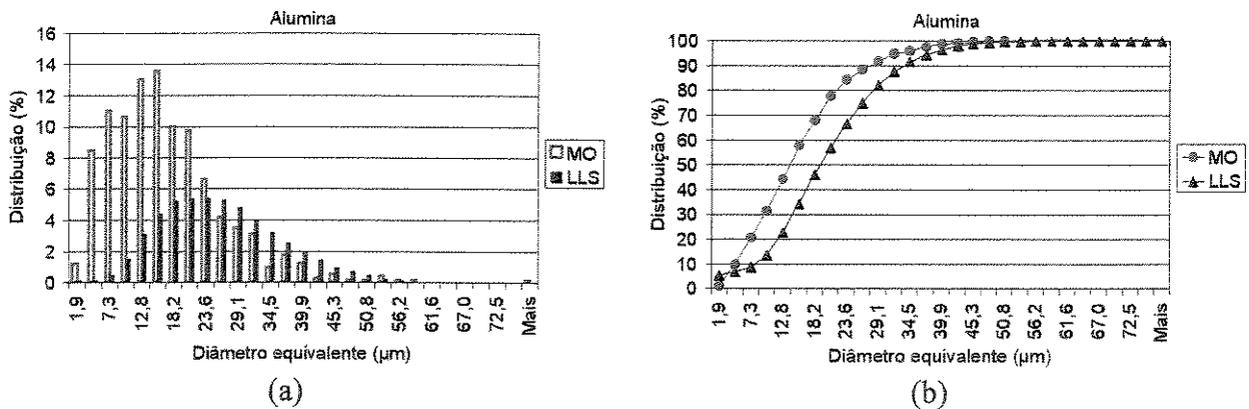


Figura 4.22. Distribuição granulométrica da alumina.

Tabela 4.3. Distribuição granulométrica da alumina. Valores em μm .

	MO	LLS
Média	14,48	19,98
Máximo	77,88	56,00
Mínimo	1,92	0,04
Diâmetro a 10%	4,72	8,36
Diâmetro a 50%	13,90	19,16
Diâmetro a 90%	27,58	33,29

Crômia. Sua especificação fica entre 3,9 e 88 μm e se pode ver na Tabela 4.4 que esse pó está bem mais fino do que o esperado; a média deveria estar em torno do ponto médio da especificação ($\sim 42 \mu\text{m}$), mas os valores encontrados são bem mais baixos. O diâmetro a 90% é outro valor que indica um pó mais fino, pois está bem abaixo do limite superior da especificação. Considerando-se os valores de distribuição cumulativa, foi para esse pó que se encontrou a maior discordância entre os dados de MO e LLS: o diâmetro a 90% por MO é 9,3 μm inferior ao encontrado por LLS.

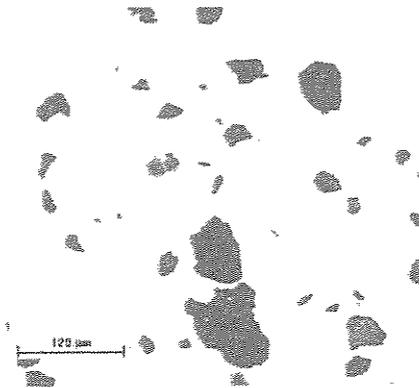


Figura 4.23. Micrografia ótica do pó de crômia (aumento de 100 vezes).

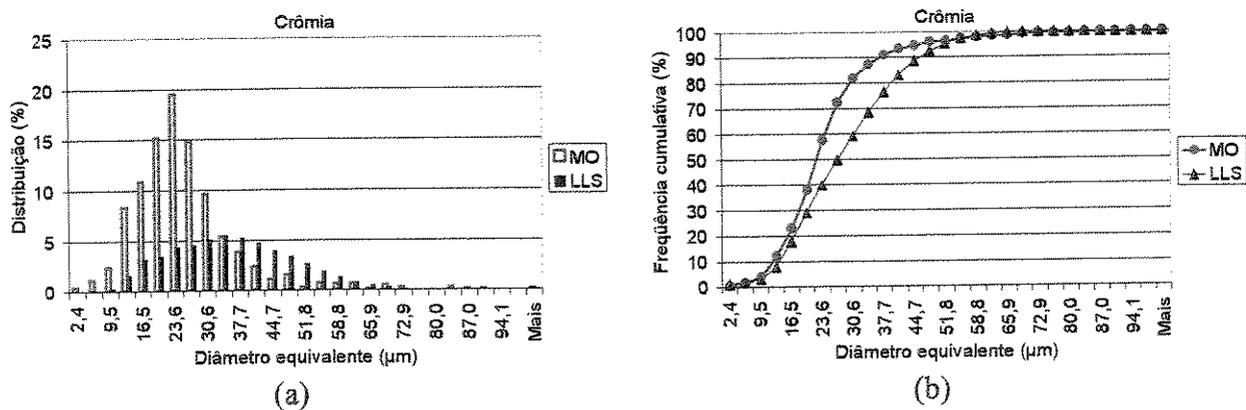


Figura 4.24. Distribuição granulométrica da crômia.

Tabela 4.4. Distribuição granulométrica da crômia. Valores em μm .

	MO	LLS
Média	24,57	28,54
Máximo	101,12	71,00
Mínimo	8,43	0,30
Diâmetro a 10%	12,06	13,86
Diâmetro a 50%	22,19	27,16
Diâmetro a 90%	36,66	45,96

4.2 Microscopia das coberturas

A observação microscópica das coberturas obtidas por aspensão térmica permite a verificação de diversas características estruturais importantes (para maiores detalhes, ver item 2.8.2). Normalmente verificam-se a porosidade, interface cobertura/substrato, partículas não fundidas, presença de trincas, entre outros. Neste item são mostradas várias micrografias com características de coberturas, procurando apresentar as estruturas desejáveis e também as indesejáveis. Nas micrografias apresentadas neste trabalho, o substrato aparece na parte inferior das figuras.

4.2.1 Carboneto de tungstênio - cobalto

Obtiveram-se coberturas de WC-12 Co de boa qualidade, com porosidade dentro do esperado, bom contato na interface, sem trincas se propagando através da cobertura, como se pode ver nas Figuras 4.25 a 4.30. Como escrito no Capítulo 2, a retenção dos carbonetos em sua forma original presente no pó é bastante desejável, mas isso não ocorreu de forma ampla nas deposições realizadas neste trabalho. O pó utilizado é fino e a chama do plasma apresenta temperatura muito elevada, favorecendo a dissolução dos carbonetos. Em algumas poucas partículas no entanto pode-se encontrar carbonetos retidos, como mostrado na Figura 4.32. As Figuras 4.26 e 4.28 são micrografias óticas tiradas no modo DIC (*Differential Interference Contrast*), que ressalta detalhes na topografia da amostra; na Figura 4.28 pode-se ver a estrutura lamelar da cobertura, o que não é visível na outra micrografia da mesma região, tirada com iluminação de campo claro (Figura 4.27).

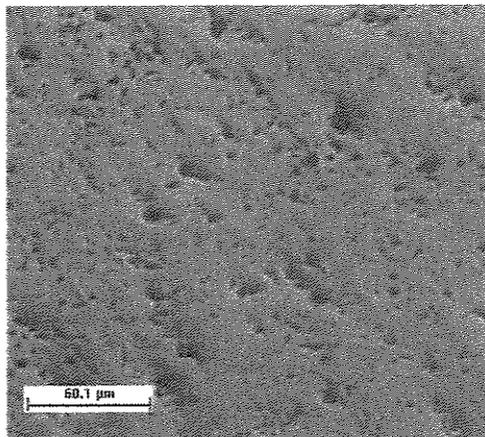
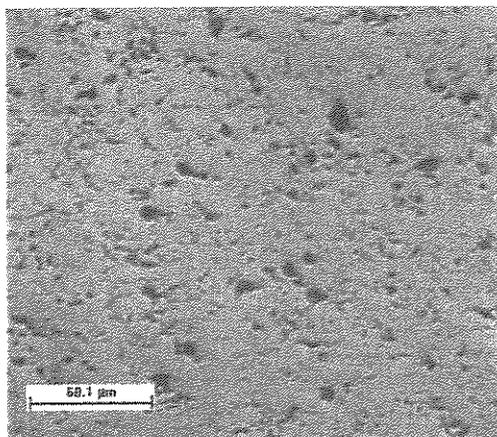


Figura 4.25. Cobertura WC-12Co (micrografia ótica, aumento de 200 X).

Figura 4.26. Cobertura WC-12Co. Mesma região da foto anterior, no modo DIC (micrografia ótica, aumento de 200 vezes).

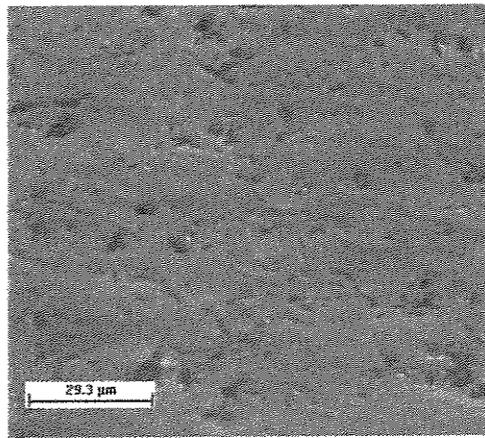
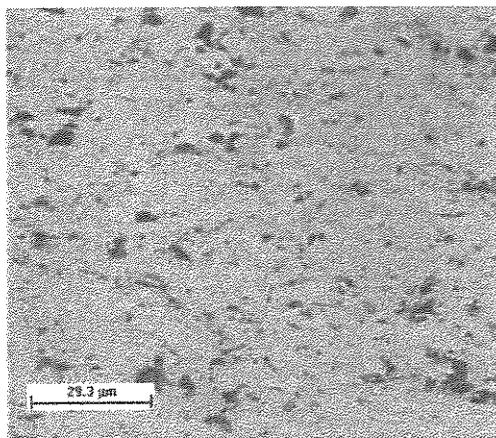


Figura 4.27. Cobertura WC-12Co (micrografia ótica, aumento de 400 vezes).

Figura 4.28. Cobertura WC-12Co. Mesma região da foto anterior, no modo DIC (micrografia ótica, aumento de 400 vezes).

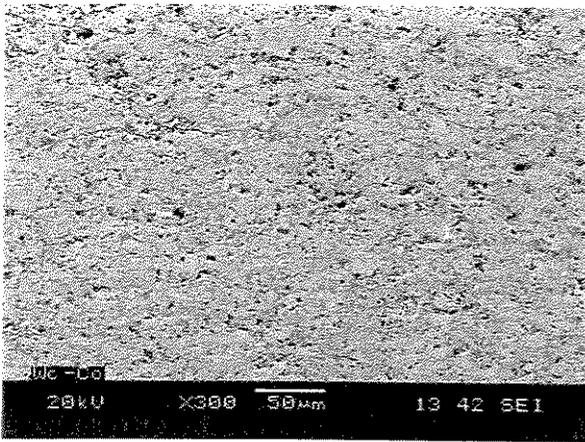


Figura 4.29. WC-Co, corte transversal da cobertura. Micrografia eletrônica.

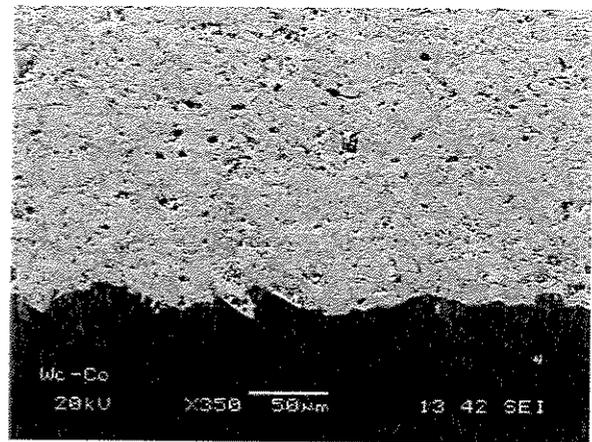


Figura 4.30. WC-Co. Interface cobertura/substrato. Micrografia eletrônica.

A Figura 4.32, além de mostrar carbonetos retidos, mostra também uma falha no preenchimento, ocasionada pela presença de uma partícula não fundida. Esta foto ajuda a ilustrar o prejuízo que partículas não fundidas podem causar à adesão e coesão das coberturas.

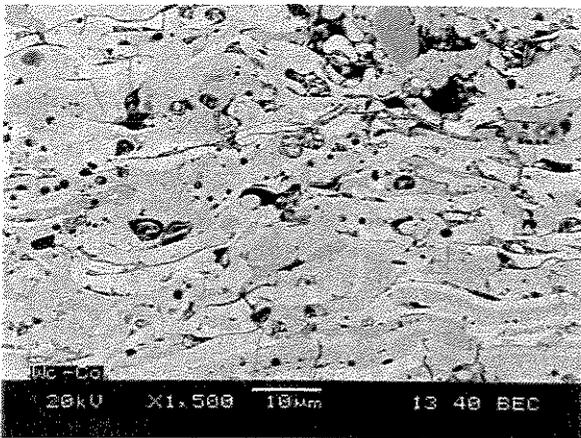


Figura 4.31. Cobertura de WC-Co. Micrografia eletrônica.

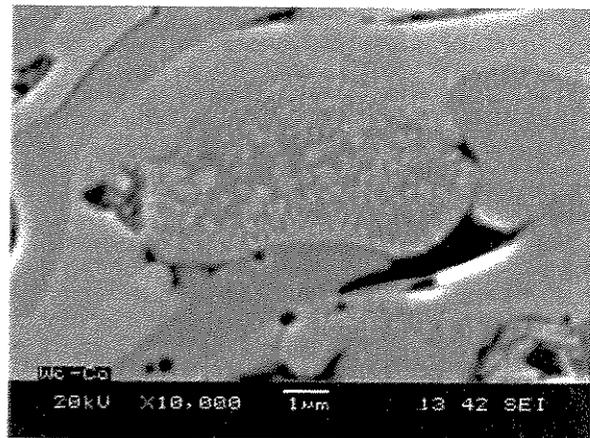


Figura 4.32. Partícula não fundida em cobertura de WC-Co. Micrografia eletrônica.

4.2.2 Carboneto de cromo – níquel cromo

O material utilizado é um pó grosso, que permite a deposição de coberturas mais espessas; pós de mesma composição mas de granulometria mais fina permitem melhor acabamento mas as camadas são mais finas. Apesar de sua granulometria grossa, este pó permite um baixo nível de porosidade, como pode ser visto nas Figuras 4.33 a 4.38. A amostra da Figura 4.34 foi lixada em sua superfície antes do embutimento e se pode ver a baixa rugosidade conseguida (parte superior da cobertura).

As Figuras 4.35 a 4.37 ajudam a ilustrar como outras formas de iluminação além da iluminação de campo claro podem ser úteis na observação. As Figuras 4.35 e 4.36 mostram a mesma região da amostra, com a diferença de que a Figura 4.35 foi tirada com iluminação de campo claro e a Figura 4.36 no modo DIC; esta última mostra com maior clareza a estrutura das camadas. A Figura 4.37 mostra uma imagem tirada com iluminação de campo escuro, muitas vezes usada em metalografia para revelar algumas imperfeições, tais como riscos e poros, que aparecem em tons mais claros sobre um fundo escuro. Nesse modo, ficam melhor definidos os poros em coberturas de aspersão térmica, ficando mais fácil analisá-los quantitativa e qualitativamente. Na Figura 4.37, pode-se distinguir dois tipos de ocorrência: poros arredondados, formados por falhas no preenchimento; e regiões onde não há contato entre as partículas, representadas por linhas claras e alongadas.

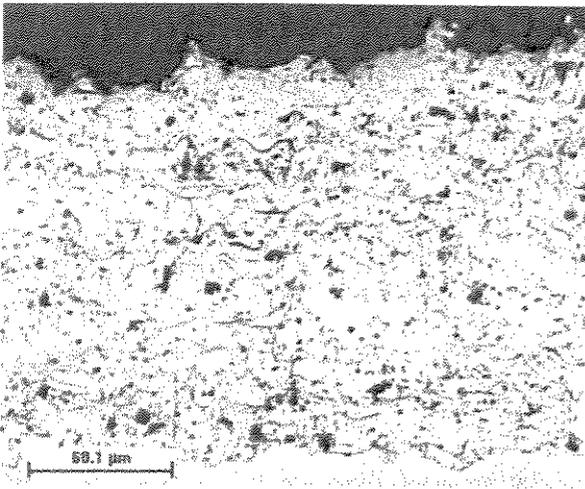


Figura 4.33. Cobertura de Cr₃C₂-NiCr, como depositada, em corte transversal (Micrografia ótica, aumento de 200 vezes).

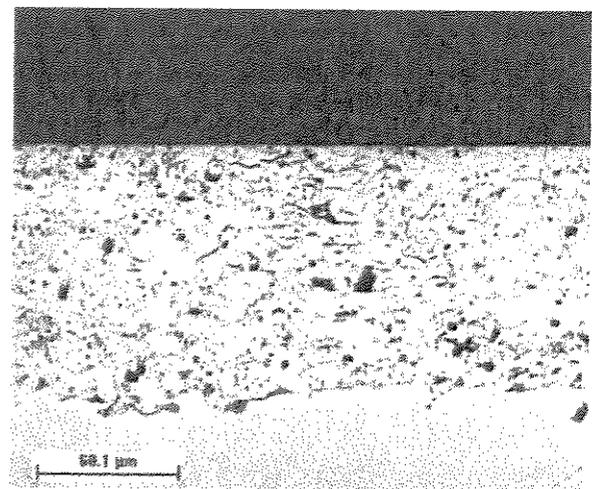


Figura 4.34. Cobertura Cr₃C₂-NiCr, lixada na superfície, em corte transversal (Micrografia ótica, aumento de 200 vezes).

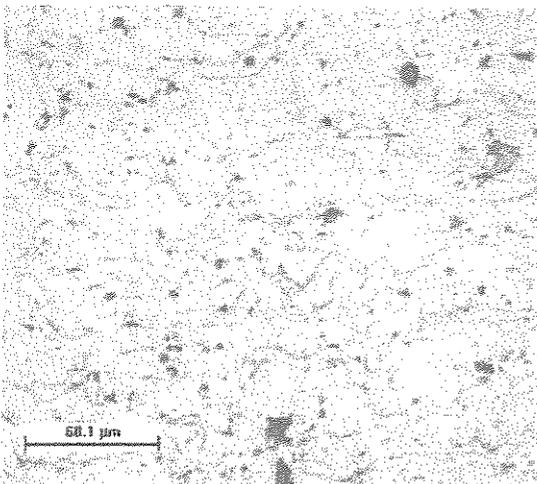


Figura 4.35. Cobertura de Cr₃C₂-NiCr (micrografia ótica, aumento de 200 vezes).

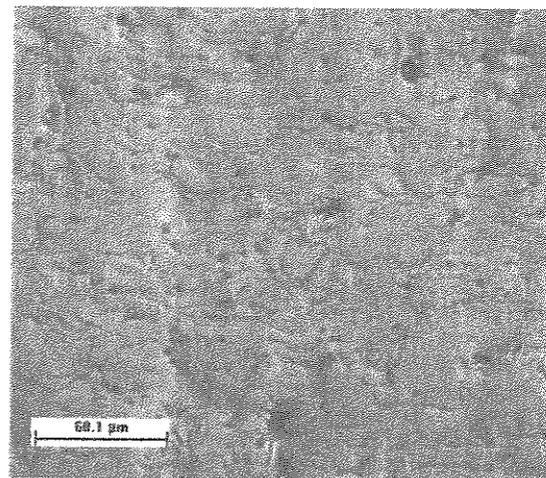


Figura 4.36. Cobertura de Cr₃C₂-NiCr. Mesma região da foto anterior, no modo DIC (micrografia ótica, aumento de 200 vezes).

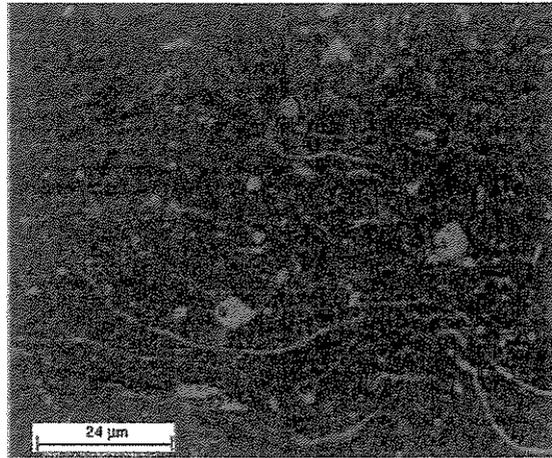


Figura 4.37. Cobertura de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, iluminação de campo escuro (micrografia ótica, aumento de 200 vezes).

As Figuras 4.38 e 4.39 são micrografias eletrônicas que mostram a mesma região da cobertura, com modos diferentes de operação do MEV. A Figura 4.38 foi tirada no modo de elétrons secundários, onde o contraste se dá principalmente por diferenças na topografia. Já a Figura 4.39 foi tirada com elétrons retroespalhados, no modo de composição, onde o contraste se dá por diferenças no peso atômico do material; basicamente, neste modo as áreas mais pesadas aparecem mais claras. Nesta foto pode-se ver uma distinção bastante clara entre o carboneto de cromo, que é mais leve e portanto aparece mais escuro, e o níquel cromo, que aparece mais claro por ser mais pesado. Fica também muito nítida nesta foto a estrutura lamelar da cobertura.

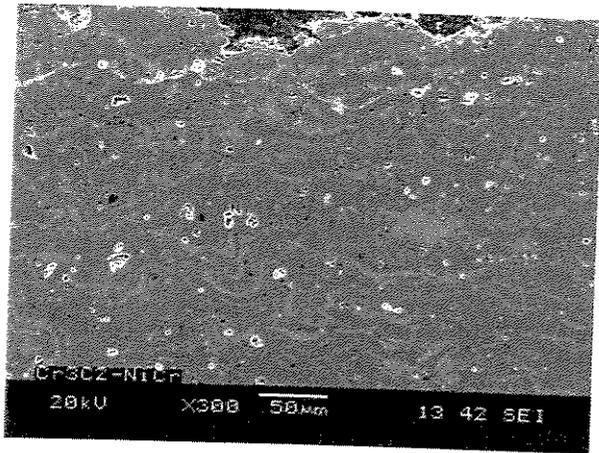


Figura 4.38. Cobertura de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$. Micrografia eletrônica, modo de elétrons secundários.

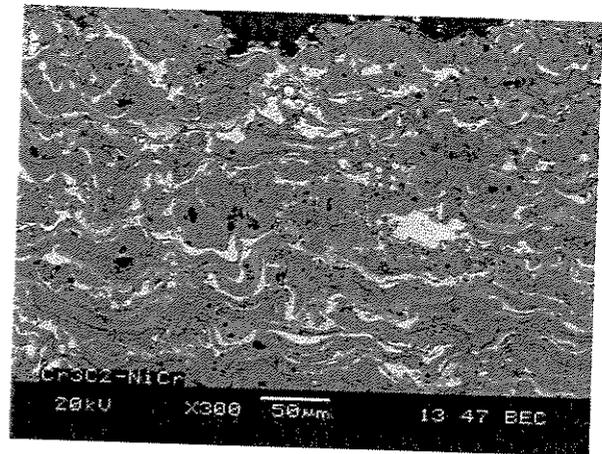


Figura 4.39. Cobertura de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$. Micrografia eletrônica no modo de elétrons retroespalhados, mostrando a estrutura lamelar das coberturas..

A Figura 4.40 mostra uma partícula não fundida, ocorrência negativa muito pouco encontrada nas coberturas realizadas nos trabalho com este material. A Figura 4.41 ilustra o benefício que a maior dutilidade do NiCr traz à cobertura, apresentando trincas que não se propagam através do ligante metálico.

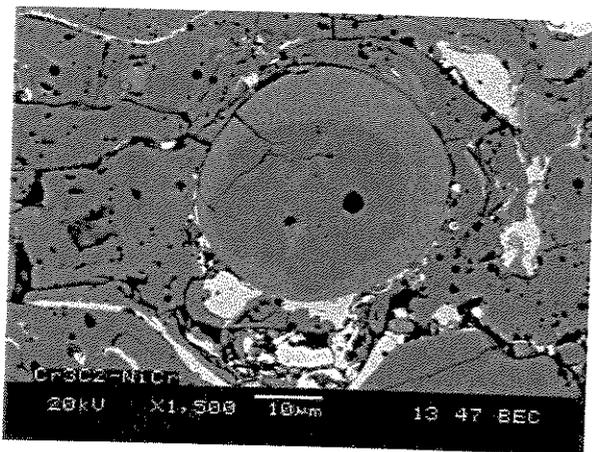


Figura 4.40. Partícula não fundida de Cr_3C_2 .

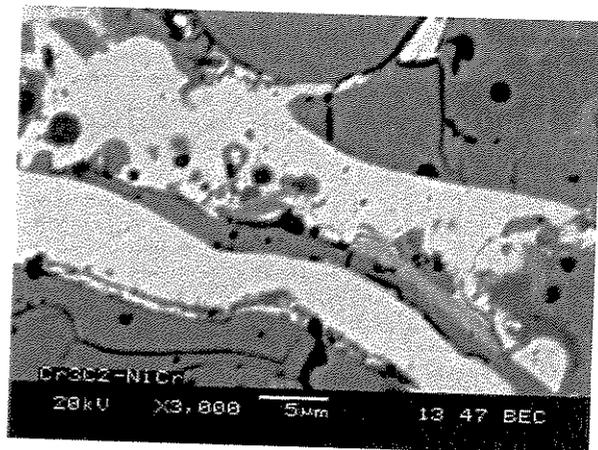


Figura 4.41. Trincas no Cr_3C_2 .

4.2.3 Alumina

A Figura 4.42 mostra uma cobertura com nível relativamente baixo de porosidade, sem grandes trincas. Na Figura 4.43, que destaca a interface cobertura/substrato, pode-se ver que há um bom contato entre ambos.

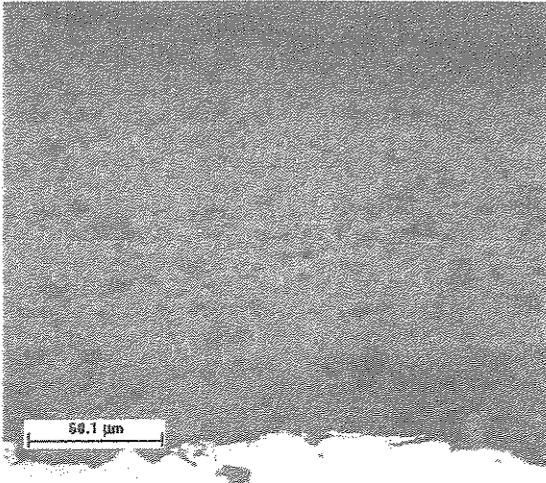


Figura 4.42. Cobertura de alumina. (Micrografia ótica, aumento de 200 vezes)

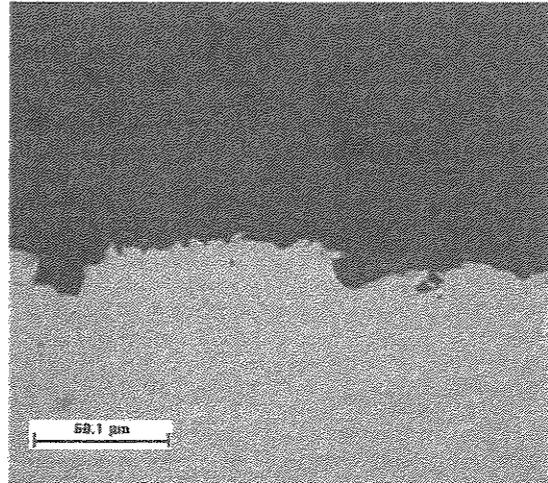


Figura 4.43. Cobertura de alumina, interface cobertura/substrato, com bom preenchimento das rugosidades (Micrografia ótica, aumento de 200 vezes).

Mesmo que a cobertura tenha um bom contato com o substrato, dificilmente se consegue uma interface sem defeitos. Na mesma amostra, pode-se ter regiões onde a rugosidade do substrato está bem preenchida e outras em que há falhas no preenchimento; quanto maior o contato entre a cobertura e o substrato, maior a qualidade da cobertura. Uma região de bom contato pode ser vista na Figura 4.44; na Figura 4.45 há uma irregularidade no substrato que não foi preenchida pela cobertura.

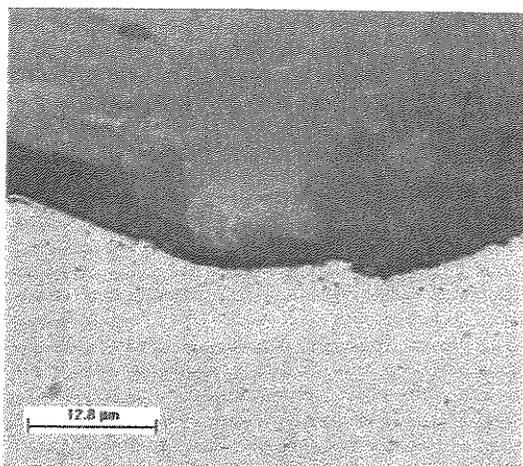


Figura 4.44. Cobertura de alumina, interface cobertura/substrato (micrografia ótica, aumento de 1000 vezes).

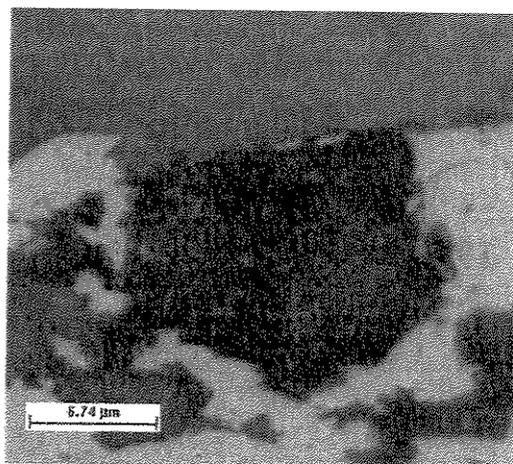


Figura 4.45. Não preenchimento de irregularidade do substrato na parte interior da foto (micrografia ótica, aumento de 2000 vezes).

Os dois materiais vistos anteriormente nesta secção (WC-Co e $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$) são condutores de eletricidade; a alumina é excelente isolante elétrico, condição que exige alguns cuidados na sua observação em MEV. As Figuras 4.46 a 4.48 mostram três modos de trabalho diferentes para a mesma amostra. A Figura 4.46 foi tirada no modo de baixo vácuo, em que a atmosfera presente na câmara da amostra tem a função de evitar o carregamento de elétrons. No modo comum de trabalho – alto vácuo, mesmo em uma amostra metalizada pode-se ter algum carregamento; a Figura 4.47 é uma imagem de elétrons retroespalhados, no modo de composição, em alto vácuo. A Figura 4.48, também tirada em alto vácuo, mostra a mesma região da Figura 4.47; a diferença é que se trabalhou com elétrons retroespalhados no modo *shadow* de operação do microscópio, que ressalta detalhes da topografia da superfície, tais como poros.

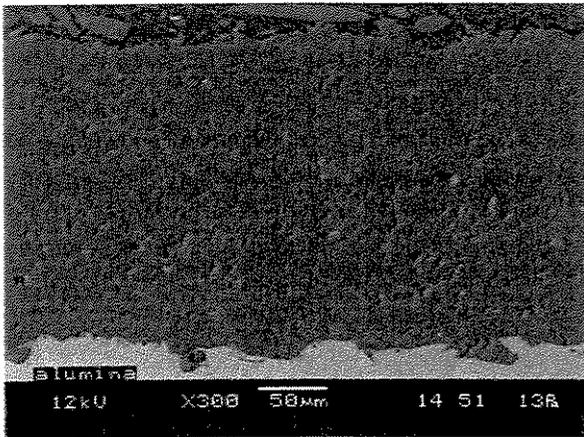


Figura 4.46. Alumina, secção transversal. Micrografia eletrônica, modo de elétrons retroespalhados (*shadow*), baixo vácuo.

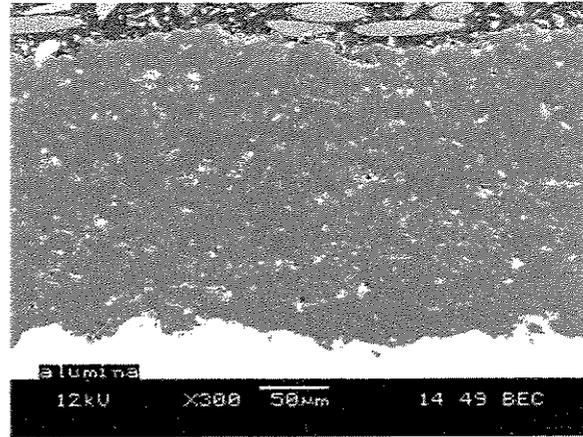


Figura 4.47. Alumina, secção transversal. Micrografia eletrônica, modo de elétrons retroespalhados (composição).

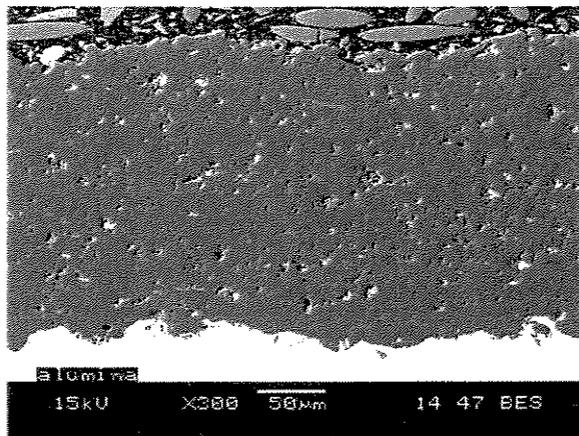


Figura 4.48. Alumina, secção transversal. Micrografia eletrônica, modo de elétrons retroespalhados (*shadow*). Mesma região da foto 4.47.

A alumina é um material que permite um bom acabamento superficial, com baixa rugosidade, característica ilustrada nas Figuras 4.49 e 4.50. A cobertura como depositada é bastante irregular, sendo visíveis as partículas individuais que constituem a cobertura – Figura 4.49. Depois de lixada, a superfície apresenta poucos poros, de pequeno tamanho – Figura 4.50.

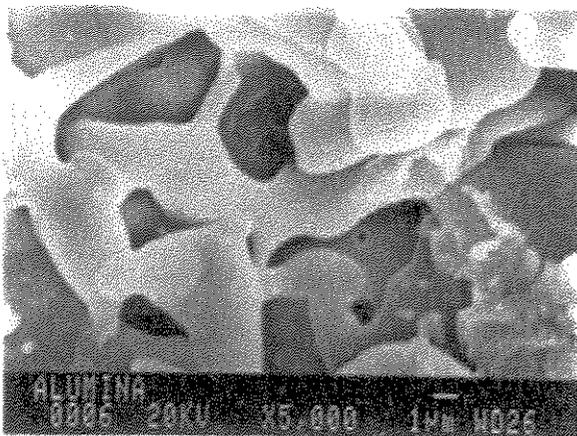


Figura 4.49. Superfície da alumina como depositada. Micrografia eletrônica.



Figura 4.50. Superfície lixada da alumina. Micrografia eletrônica.

4.2.4 Crômia

Obtiveram-se coberturas de crômia com baixa porosidade e bom contato na interface, como pode ser visto na Figura 4.51. Pós baseados em crômia muitas vezes contêm partículas de cromo metálico (ou cromo livre), e essa é uma ocorrência indesejável, pois faz com que a cobertura tenha pontos com características físico-químicas diferentes, tais como menor dureza e menor resistência à corrosão. A ausência de cromo metálico em um pó é apontada pelo fornecedor como um dos fatores que atestam a boa qualidade do material. A Figura 4.52 mostra uma partícula de cromo livre em uma cobertura de crômia, destacando-se essa partícula por ser mais clara que a cobertura; a microanálise dessa partícula por EDS indicou a composição de 100% de cromo. Essa foto contém também diversos pontos menores brilhantes, que podem ser de cromo metálico; esses pontos em sua maioria apresentam tamanho menor que $1\ \mu\text{m}$, sendo portanto muito pequenos para serem analisados por EDS em um MEV convencional, que necessita de estruturas com dimensões mínimas de $3\ \mu\text{m}$.

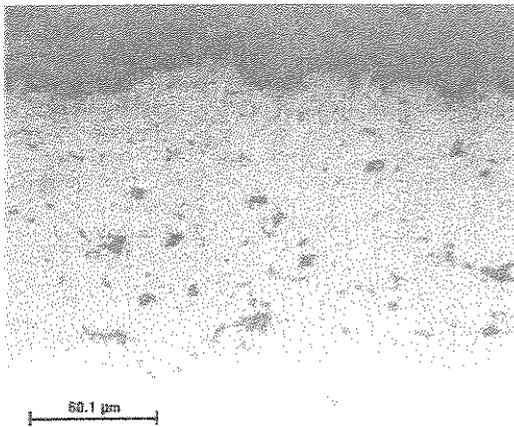


Figura 4.51. Cobertura de crômia (micrografia ótica, aumento de 200 vezes).

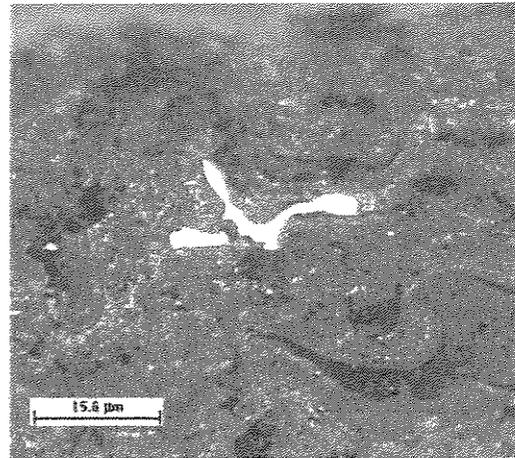


Figura 4.52. Cromo metálico em cobertura de crômia (micrografia ótica, aumento de 800 vezes).

A exemplo das micrografias óticas, as micrografias eletrônicas da crômia mostram uma cobertura com baixo nível de porosidade, com poros em sua maioria menores que 10 μm – Figuras 4.53 e 4.54. O contato entre cobertura e substrato é muito bom, como pode ser visto na Figura 4.55. Essas micrografias foram tiradas em baixo vácuo.

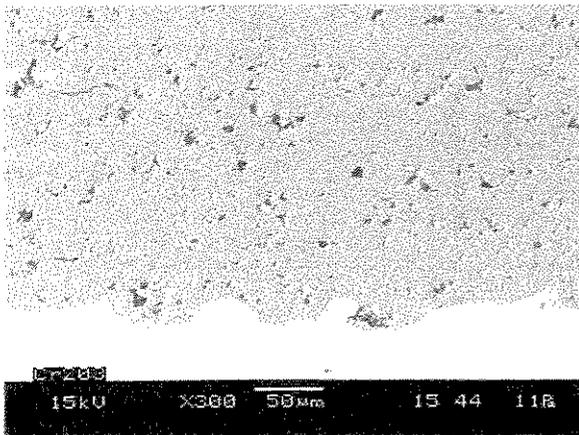


Figura 4.53. Crômia, secção transversal. Baixo vácuo.

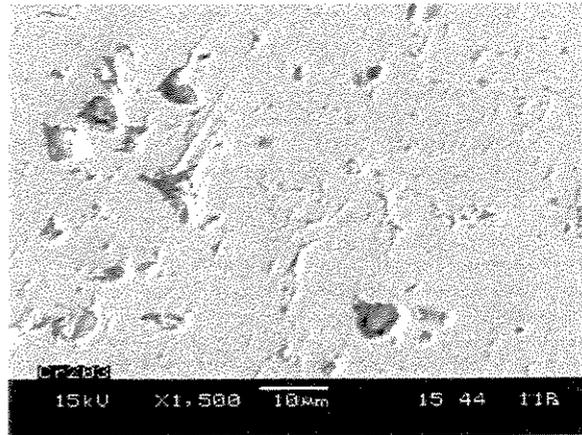


Figura 4.54. Crômia, secção transversal. Baixo vácuo.

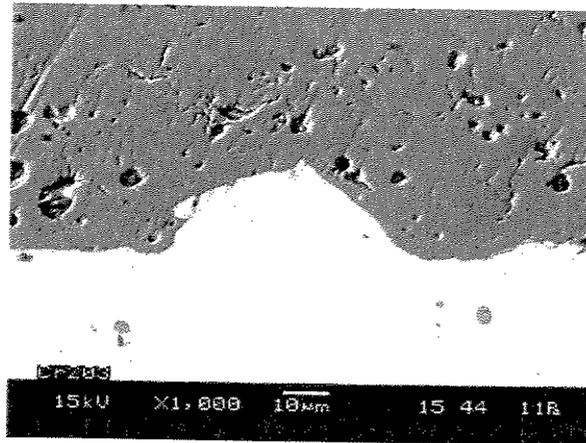


Figura 4.55. Crômnia, secção transversal, detalhe da interface cobertura/substrato. Baixo vácuo, modo de elétrons retroespalhados (*shadow*).

4.2.5 Ataque químico para revelar as microestruturas

Testou-se o ataque químico nos dois carbonetos utilizados neste trabalho. Foram encontradas dificuldades para definir o tempo e a temperatura de ataque, que mostraram ser bem diferentes daqueles para materiais em forma de *bulk*, como descrito no Capítulo 2. Nas Figuras 4.56 e 4.57, pode-se ver que o ataque ajuda a revelar a microestrutura das coberturas, tornando mais evidentes as partículas não fundidas e trincas.

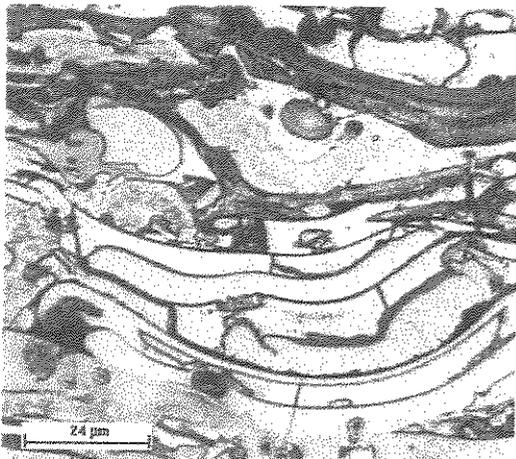


Figura 4.56. Carboneto de tungstênio - cobalto, ataque de Murakami (micrografia ótica, aumento 500 vezes)

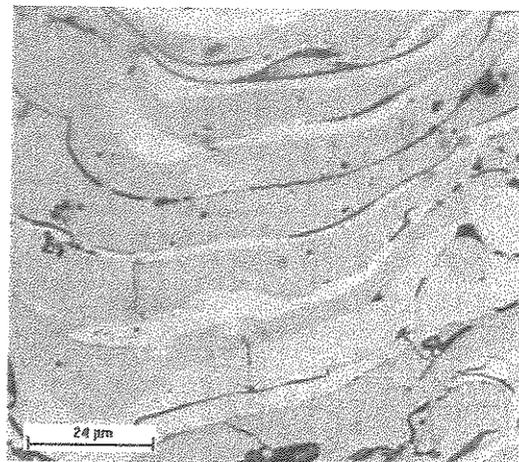


Figura 4.57. Carboneto de cromo - níquel cromo, ataque de Murakami (micrografia ótica, aumento 500 vezes)

4.2.6 Defeitos nas coberturas provocados na deposição e na preparação metalográfica

Serão apresentados aqui algumas das falhas que podem ocorrer em coberturas de *plasma spray*. No texto, são apresentadas as causas desses efeitos e suas possíveis influências no desempenho das coberturas.

A presença em excesso de partículas não fundidas está muitas vezes relacionada ao aquecimento insuficiente do material a ser depositado, o que pode ocorrer por diversos motivos, entre eles: pó com tamanho maior que o especificado; chama com temperatura insuficiente; alimentação incorreta de pó, que atinge uma região de menor temperatura na chama. Outro fator que pode provocar uma quantidade exagerada de partículas não fundidas é uma distância de deposição muito maior que a ideal. A Figura 4.58 mostra uma cobertura de carboneto de cromo – níquel cromo depositada com uma potência abaixo da recomendada, o que provocou um número excessivo de partículas não fundidas (destacadas pelas setas); a potência normal de trabalho fica em torno de 32 kW, essa deposição foi realizada com 22 kW. Pode-se ver que há falhas no preenchimento causadas pela presença das partículas não fundidas.

As trincas são ocorrências que aparecem muitas vezes em coberturas de aspersão térmica, principalmente no caso de materiais frágeis como óxidos cerâmicos. As trincas perpendiculares ao substrato não são consideradas um defeito tão grave em aplicações de desgaste, sendo mais problemáticas quando expõem o substrato a um meio corrosivo. A Figura 4.59 mostra uma trinca perpendicular interna à cobertura, que não se propaga do exterior ao substrato; com o uso de tal cobertura, no entanto, essa trinca pode aumentar e expor o substrato. As trincas paralelas ao substrato são defeitos muito graves e não devem ser tolerados; sua presença compromete a integridade da cobertura. Existem materiais que exigem atenção especial para se evitar aquecimento excessivo durante a deposição, para que não ocorram trincas ou descolamento; a crômia usada neste trabalho é um desses materiais, e a Figura 4.60 mostra uma trinca paralela provocada pelo aquecimento excessivo durante a deposição. A trinca da Figura 4.61 foi causada

pela deposição de uma cobertura muito espessa; as camadas mais exteriores têm menor adesão e começa a haver descolamento.

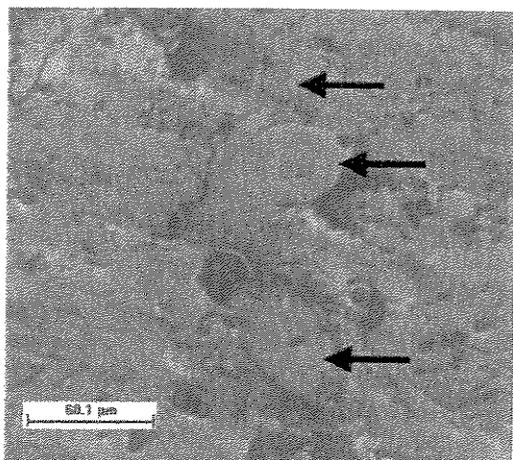


Figura 4.58. Excesso de partículas não fundidas (micrografia ótica, aumento 200 vezes).

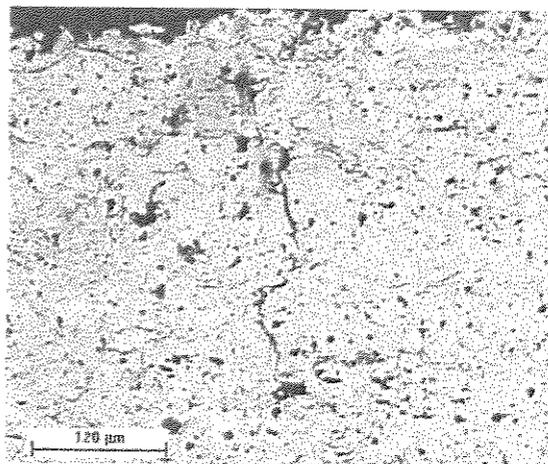


Figura 4.59. Trinca vertical em cobertura de Cr₃C₂-NiCr (micrografia ótica, aumento 100 vezes).

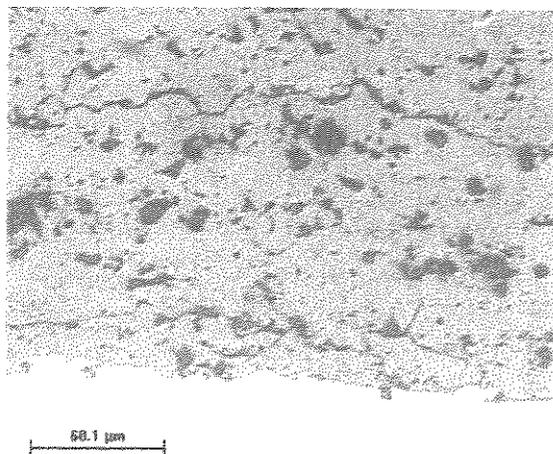


Figura 4.60. Trinca paralela à interface em cobertura de crômio (micrografia ótica, aumento 200 vezes).

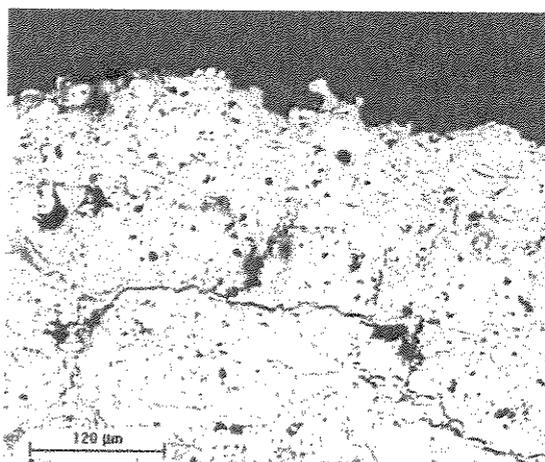


Figura 4.61. Trinca paralela à interface em cobertura de Cr₃C₂-NiCr (micrografia ótica, aumento 100 vezes).

Os parâmetros de deposição influenciam a qualidade da cobertura como um todo, e muitas vezes seus efeito podem ser vistos na interface cobertura/substrato. Com os parâmetros corretos, deve-se obter uma interface com bom preenchimento, tal qual na cobertura de carboneto de

tungstênio mostrada na Figura 4.62; com uma distância de trabalho maior que a recomendada (200 mm ao invés dos 100 especificados), no entanto, o contato da cobertura com o substrato não é tão bom – Figura 4.63. Isso ocorre porque com uma distância de trabalho maior as partículas estão mais frias ao atingir o substrato, apresentando portanto menor plasticidade e maior dificuldade para preencher as irregularidades.

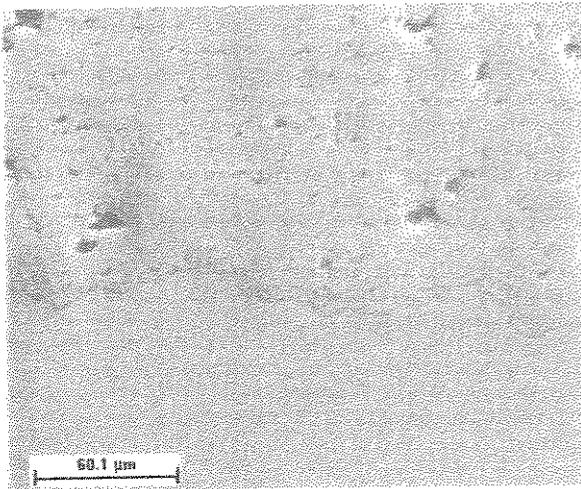


Figura 4.62. Interface com bom preenchimento (micrografia ótica, modo DIC, aumento 100 vezes).

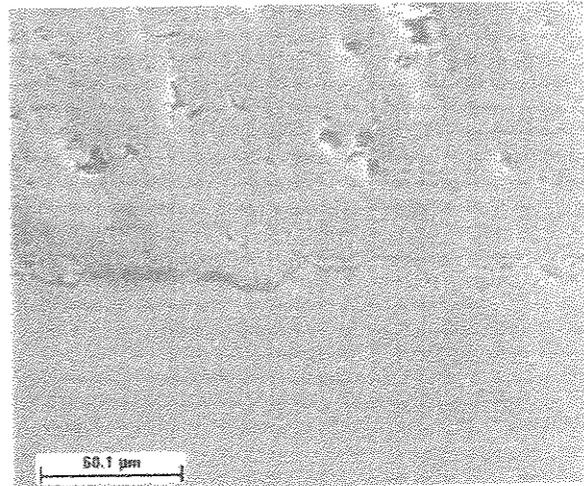


Figura 4.63. Interface com preenchimento inferior ao mostrado na foto anterior (micrografia ótica, modo DIC, aumento 100 vezes).

As Figura 4.64 e 4.65 são exemplos de como o processo de preparação de amostras pode influir na cobertura, exigindo-se cuidado na preparação de amostras e na análise. Essas micrografias mostram coberturas de carboneto de cromo. Na Figura 4.64, uma fração de uma partícula não fundida foi arrancada durante a preparação metalográfica, e isso poderia ser erroneamente interpretado como porosidade da cobertura. Fazendo-se o corte com um disco abrasivo grosso e usando-se carga elevada, o prejuízo à interface é praticamente inevitável – Figura 4.65.

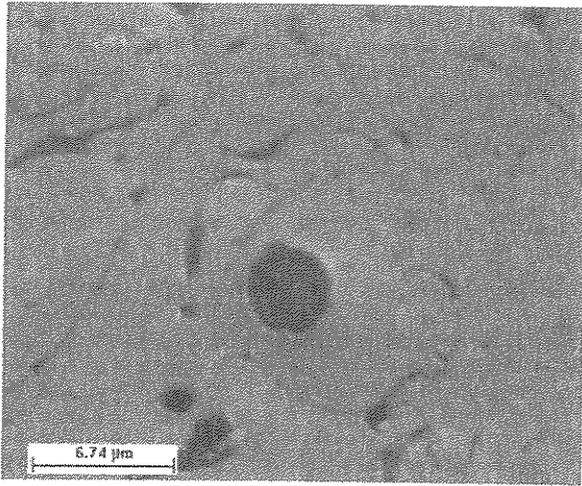


Figura 4.64. Fração de uma partícula arrancada durante a preparação metalográfica (micrografia ótica, aumento de 2000 vezes).

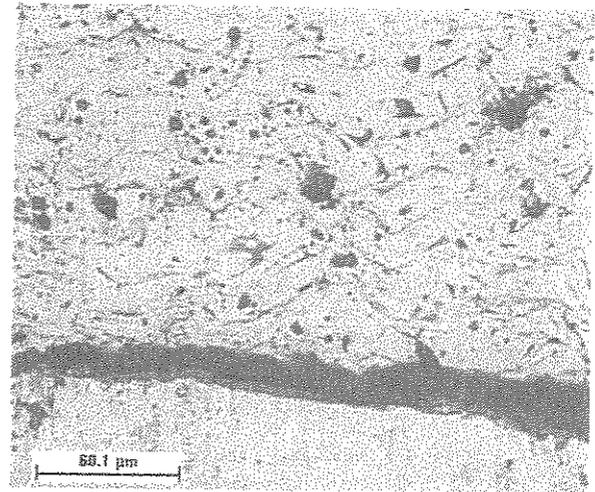


Figura 4.65. Cobertura de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, com dano na interface provocado pelo corte incorreto (micrografia ótica, aumento de 200 vezes).

4.2.7 Porosidade das coberturas

As coberturas depositadas de acordo com os parâmetros apropriados apresentaram porosidade relativamente baixa. A porosidade das coberturas está apresentada na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Porosidade das coberturas

Material	Porosidade (%)
WC-Co	4,2
$\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$	4,9
Alumina	4,6
Crômia	4,0

4.3 Medidas de dureza

4.3.1 Dureza Rockwell

Como dito anteriormente, a escala para medida de macrodureza neste trabalho foi a Rockwell HR15N, apropriada para coberturas. Embora a escala Rockwell HRC não seja apropriada para determinadas coberturas devido a limitações impostas pela espessura, muitas vezes os dados dos materiais utilizados em aspersão térmica são apresentados nessa escala; isso provavelmente se deve ao fato de que essa medida é utilizada para diversos materiais resistentes ao desgaste, tais como aços endurecidos por tratamento térmico, e a utilização da mesma escala facilita comparações. Optou-se então por apresentar os dados medidos neste trabalho (em HR15N) e mostrar também valores aproximados desses dados em HRC, com base na norma ASTM E18, que trata da medida de dureza Rockwell – ASTM, 1994; os valores obtidos e as aproximações estão apresentados na Tabela 4.6. É importante lembrar que conversões de valores de dureza devem ser usadas somente quando for impossível ensaiar o material sob as condições especificadas, e que cada tabela ou equação de conversão é aplicável somente para determinada faixa de dureza; as equações para aços são diferentes daquelas para ligas de alumínio, por exemplo – ASTM E 140-95, 1995

Tabela 4.6. Valores de dureza HR15N (efetivamente medidos) e valores aproximados em HRC.

	Cobertura							
	WC-Co		Cr ₃ C ₂ -NiCr		Alumina		Crômia	
	HR15N	HRC	HR15N	HRC	HR15N	HRC	HR15N	HRC
Valores medidos								
Média	92,6	66,7	84,7	48,1	93,6	69,5	93,7	69,8
Máximo	93,4	68,9	90,5	61,1	94,2	71,2	96,5	78,3
Mínimo	91,3	63,2	79,0	38,8	92,3	65,9	90,0	59,9

4.3.2 Microdureza Vickers

Para ilustrar de forma mais clara a variação que pode haver nas medidas de dureza em uma cobertura, optou-se por colocar aqui todas as medidas realizadas, o que pode ser visto nas Tabelas 4.8 a 4.11. Essas tabelas apresentam também alguns valores calculados: média, desvio padrão, e intervalo de confiança de 95% (valor comumente aceito para trabalhos científicos). Os valores de “Média total” se referem à média de todo o conjunto de 30 amostras para um mesmo material.

Levando-se em conta a média total, os resultados indicaram a seguinte ordem decrescente de dureza: crômia, alumina, WC-12Co e Cr₃C₂-NiCr. Os resultados obtidos são compatíveis com os encontrados na literatura; deve-se levar em conta que diferenças na matéria-prima, nos equipamentos e nos parâmetros de deposição podem levar a diferenças significativas na microdureza. Para comparação, na Tabela 4.7 são apresentados alguns valores de microdureza encontrados em outros trabalhos; os valores referentes a este trabalho são os de média total de cada material.

Tabela 4.7. Comparação entre os valores de microdureza HV₃₀₀ obtidos neste trabalho e alguns valores encontrados na literatura.

Material	Microdureza HV ₃₀₀		
	Neste trabalho	Valores da literatura	
		Barbezat, 1993	Knuuttila, 1998
WC-12Co	928,7	839	
Cr ₃ C ₂ -25NiCr	756,2	837	
Alumina	1080,0	1084	1063
Crômia	1188,7	1400	1387

Em todas as coberturas, quanto mais próximo do substrato maior a dureza média, mas análises estatísticas mostram que as diferenças não são significativas para o número de ensaios realizados, como será mostrado mais adiante. As partículas que atingem diretamente o substrato metálico sofrem resfriamento mais rápido do que as que atingem a cobertura já depositada; isso leva à formação de uma estrutura cristalina mais refinada junto ao substrato, com grão menores e

propriedades mecânicas e dureza mais elevadas. A tensão residual varia ao longo da cobertura, podendo ser um fator que também leva a diferenças na dureza. Embora a média das medidas varie ao longo da cobertura, a dispersão dos valores é relativamente grande, fazendo com que haja uma grande sobreposição de valores medidos a diferentes distâncias da interface cobertura/substrato, como pode ser visualizado nas Figuras 4.66 a 4.69. Para verificar se as médias de diferentes distâncias são significativamente diferentes, realizaram-se análises de variância (*analysis of variance* - ANOVA) para as três populações de cada material; essa análise foi realizada dentro de um intervalo de confiança de 95%. Essa análise, dentro dos parâmetros escolhidos, indicou que não há diferenças significativas nas médias para as diferentes posições na cobertura.

Tabela 4.8. Valores de microdureza Vickers para o carboneto de tungstênio-cobalto.

		Distância a partir da interface (μm)		
		75 μm	150 μm	225 μm
Medida	1	893,6	937,3	764,9
	2	1033,5	1009,5	1020,1
	3	957,8	812,5	1006
	4	832,5	919,2	895,9
	5	923	972,2	834,5
	6	978	913,3	865,6
	7	982	982,2	839,5
	8	986	1020,1	871
	9	938,2	952,9	931,2
	10	1056,2	856	876,4
Média		958,1	937,5	890,5
Desvio Padrão		62,1	62,2	73,8

Média total	928,7
Desvio Padrão	72,1
Intervalo de Confiança de 95% para a média aritmética:	
±	44,7
Limite inferior	884,0
Limite superior	973,4

Intervalo de Confiança de 95% para a média aritmética			
±	38,5	38,5	45,8
Lim. inferior	919,6	899,0	844,7
Lim. superior	996,6	976,0	936,3

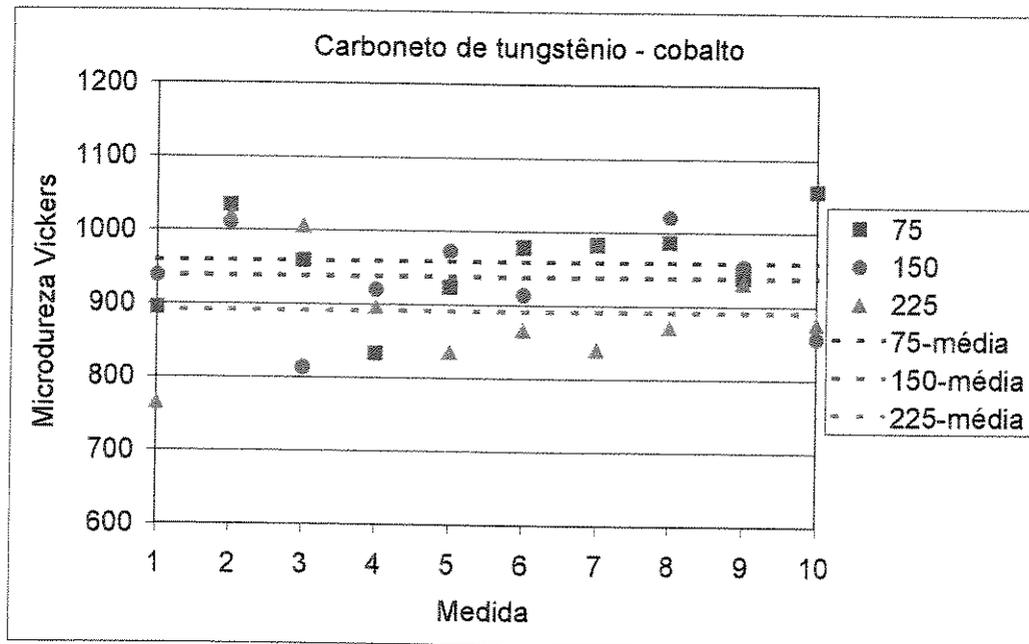


Figura 4.66. Gráfico das medidas de microdureza Vickers para o carboneto de tungstênio - cobalto. Valores da legenda em μm .

Tabela 4.9. Valores de microdureza Vickers para o carboneto de cromo - níquel cromo.

		Distância a partir da interface (μm)		
		75 μm	150 μm	225 μm
Medida	1	675,3	689,7	616
	2	810,4	622,2	699,5
	3	852,2	603,9	822,9
	4	639,2	722,4	751,9
	5	872,5	722,4	628,5
	6	571,4	732,9	680,1
	7	697	1065,4	661,4
	8	1003	529,9	714,6
	9	969,8	697	601,9
	10	934,4	712,1	804,2
Média		802,5	709,8	698,1
Desvio Padrão		141,6	72,5	133,8

Média total	756,2
Desvio Padrão	145,3
Intervalo de Confiança de 95% para a média aritmética	
"±"	90,1
Limite inferior	666,1
Limite superior	846,2

Intervalo de Confiança de 95% para a média aritmética			
±	87,7	44,9	83,0
Lim. inferior	714,8	664,9	615,1
Lim. superior	890,3	754,7	781,1

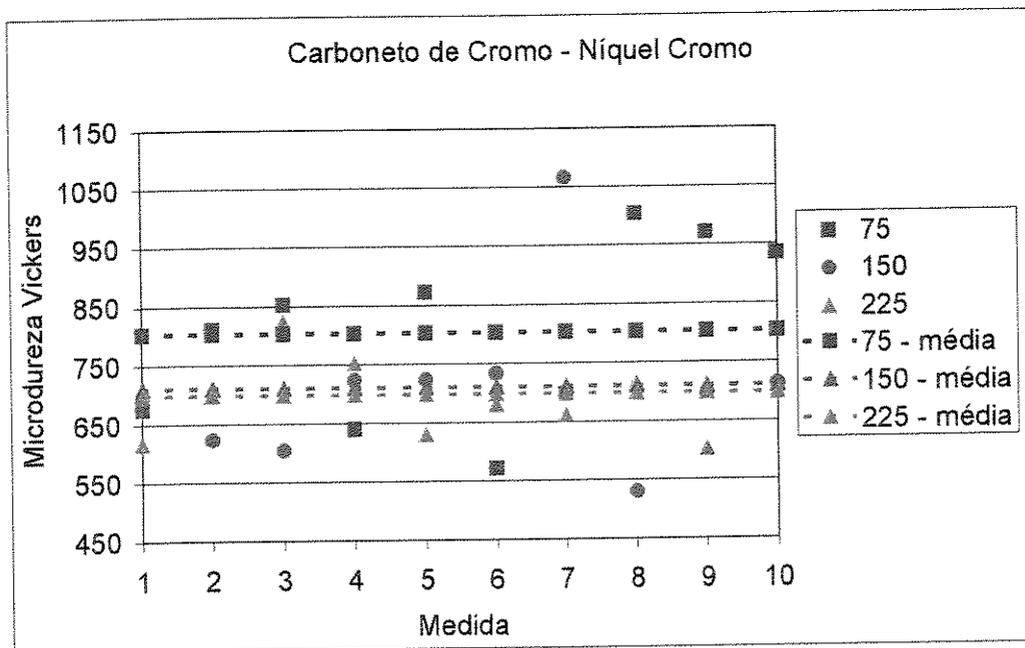


Figura 4.67. Gráfico das medidas de microdureza Vickers para o carboneto de cromo – níquel cromo. Valores da legenda em μm .

Tabela 4.10. Valores de microdureza Vickers para a alumina.

	Distância a partir da interface (μm)		
	75 μm	150 μm	225 μm
1	949,9	1159,9	835,7
2	1186,8	1231,9	1003
3	1214,7	990,4	1123,7
4	1261,4	1128,8	986
5	1139	1108,7	1249,5
6	1103,8	842,2	1089,2
7	965,8	1209,1	1011,6
8	1440,7	1042,5	957,8
9	1047	1108,7	1051,6
10	990,4	1029,1	942,1
Média	1130,0	1085,1	1025,0
Desvio Padrão	145,2	108,8	106,9

Média total	1080,0
Desvio Padrão	129,0
Intervalo de Confiança de 95% para a média aritmética	
"+/-"	79,9
Limite inferior	1000,1
Limite superior	1160,0

Intervalo de Confiança de 95% para a média aritmética			
\pm	90,0	67,5	66,3
Lim. inferior	1040,0	1017,7	958,7
Lim. superior	1219,9	1152,6	1091,3

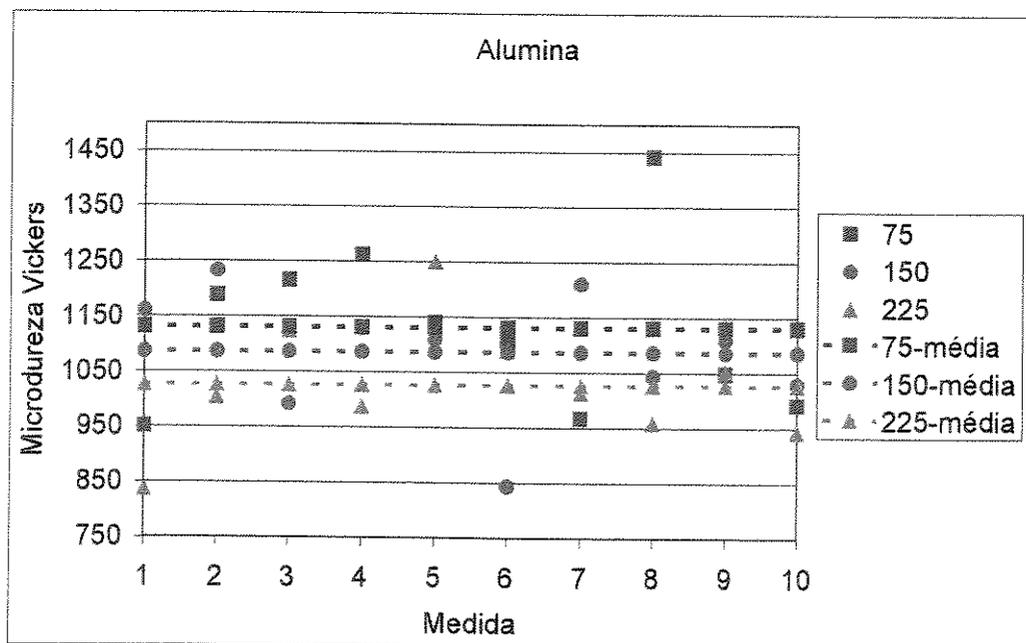


Figura 4.68. Gráfico das medidas microdureza Vickers para a alumina. Valores da legenda em μm .

Tabela 4.11. Valores de microdureza Vickers para a crômia.

	Distância a partir da interface (μm)		
	75 μm	150 μm	225 μm
1	1024,7	1098,9	1214,7
2	1292	1070,1	1192,3
3	1170,6	1255,5	1089,2
4	1175,9	1033,5	957,8
5	1404,8	1159,9	1243,3
6	1390,8	1440,7	1192,3
7	1411,8	1175,9	1128,8
8	1170,6	1390,8	1051,6
9	1089,2	1255,5	946
10	1343,3	1118,7	1170,6
Média	1247,4	1200,0	1118,7
Desvio Padrão	132,3	128,1	99,7

Média total	1188,7
Desvio Padrão	132,1
Intervalo de Confiança de 95% para a média aritmética	
"+/-"	81,9
Limite inferior	1106,8
Limite superior	1270,5

Intervalo de Confiança de 95% para a média aritmética			
\pm	82,0	79,4	61,8
Lim. inferior	1165,4	1120,5	1056,8
Lim. superior	1329,4	1279,4	1180,5

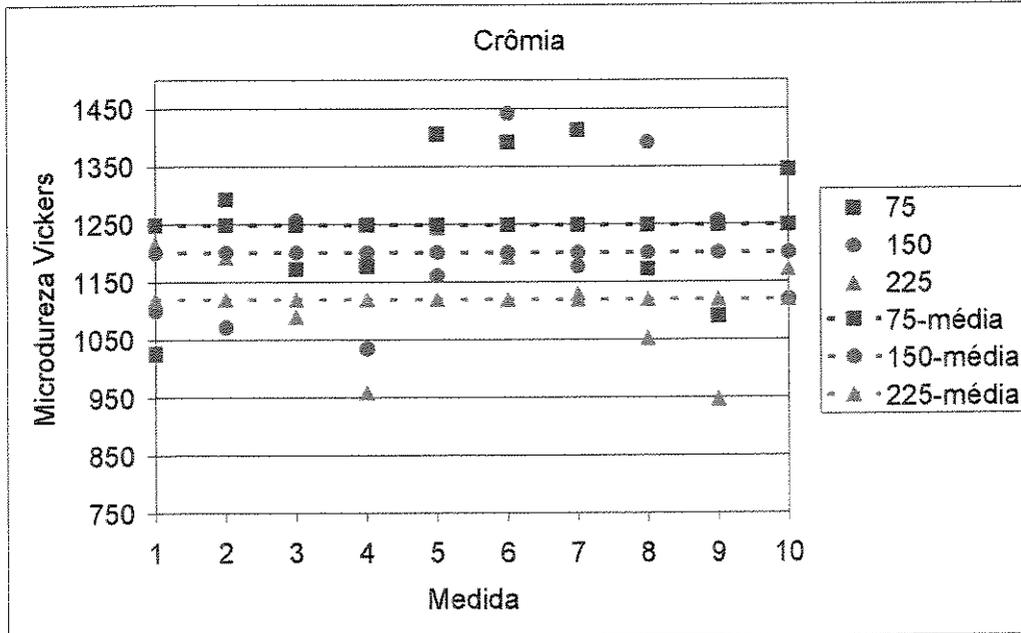


Figura 4.69. Gráfico das medidas microdureza Vickers para a crômia. Valores da legenda em μm .

4.4 Ensaio de adesão

A principal dificuldade no ensaio de adesão segundo a norma ASTM C633-79 é que muitas vezes a falha se dá na resina utilizada. Esse problema se torna mais freqüente em processos e materiais que oferecem uma adesão mais elevada. Neste trabalho em particular, encontrou-se esse problema, não sendo possível fornecer dados sobre a resistência coesiva ou adesiva das coberturas. Foram realizados 40 ensaios em coberturas, sendo 10 em cada um dos 4 materiais utilizados neste trabalho; todos esses ensaios apresentaram falha no adesivo. Foram realizados 5 ensaios apenas com a resina, para verificar seu limite de adesão. Os dados obtidos nos 40 ensaios são os apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.12. Dados do ensaio de adesão. Valores em MPa.

Nas coberturas		Somente com a resina	
Média	55,4	Média	55,0
Máximo	65,1	Máximo	60,6
Mínimo	44,8	Mínimo	48,7

Além desses ensaios citados houve um outro isolado, que também pode ser apretnado. Durante a deposição das coberturas sobre os CPs para ensaio de adesão ocorreu descolamento de parte de uma das coberturas de crômia, devido a aquecimento excessivo; esse CP foi substituído, mas posteriormente se decidiu ensaiá-lo. Mesmo esse CP com a cobertura defeituosa apresentou adesão relativamente elevada, com a falha ocorrendo a 60,7 MPa; houve nesse caso uma mistura de falha coesiva na cobertura e falha no adesivo.

4.5 Análise por difração de raios-x

4.5.1 Carboneto de tungstênio

O pó utilizado apresenta picos bem definidos de WC e W_2C , indicando estrutura bastante cristalina – Figura 4.70. Não se realizou análise quantitativa no difratograma apresentado nessa figura, mas uma observação da quantidade e área dos picos indica que o WC está presente em maior quantidade. Na Figura 4.71, é bastante visível que a cobertura é composta basicamente pela fase W_2C , havendo significativa diminuição da fase WC. Essa diminuição de WC é uma ocorrência normalmente atribuída à perda de carbono devido ao aquecimento. O material da cobertura é bastante cristalino, como se nota pelo pico intenso de W_2C próximo a 40 graus. Pode-se notar também o aparecimento de dois carbonetos complexos, não presentes no pó: Co_3W_3C e Co_6W_6C ; essas estruturas se formam pelas reações químicas que ocorrem entre as partículas de WC/ W_2C e o ligante Co – Khan, 1996. Além desses carbonetos complexos já citados, há outras estruturas cristalinas do tipo $Co_xW_yC_z$ que podem se formar, entre elas: $Co_3W_9C_4$, Co_2W_4C , e $Co_2W_4C_4$ – Lovelock, 1998.

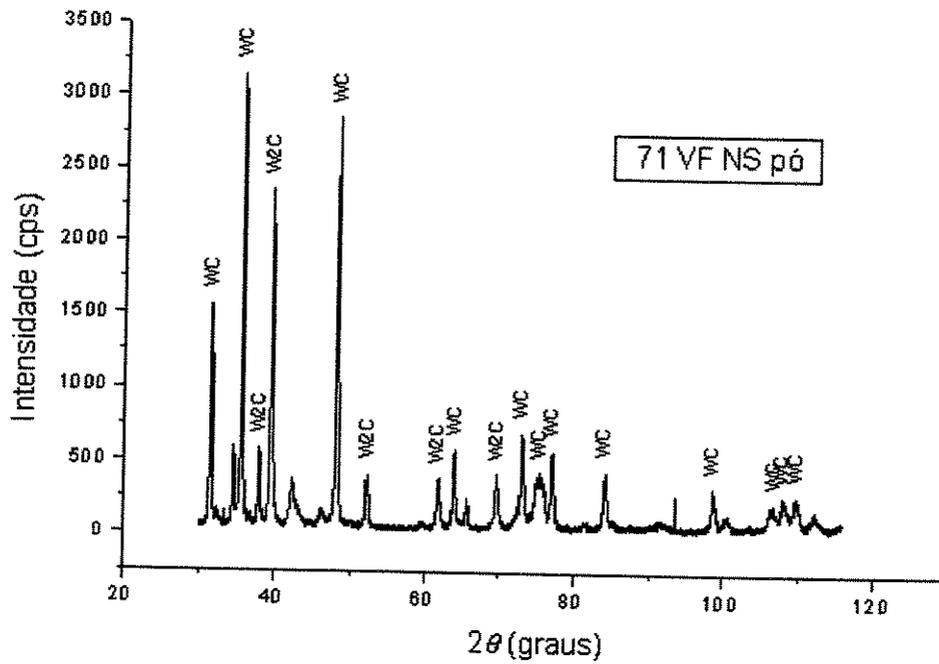


Figura 4.70. Difratograma do pó de carboneto de tungstênio – cobalto.

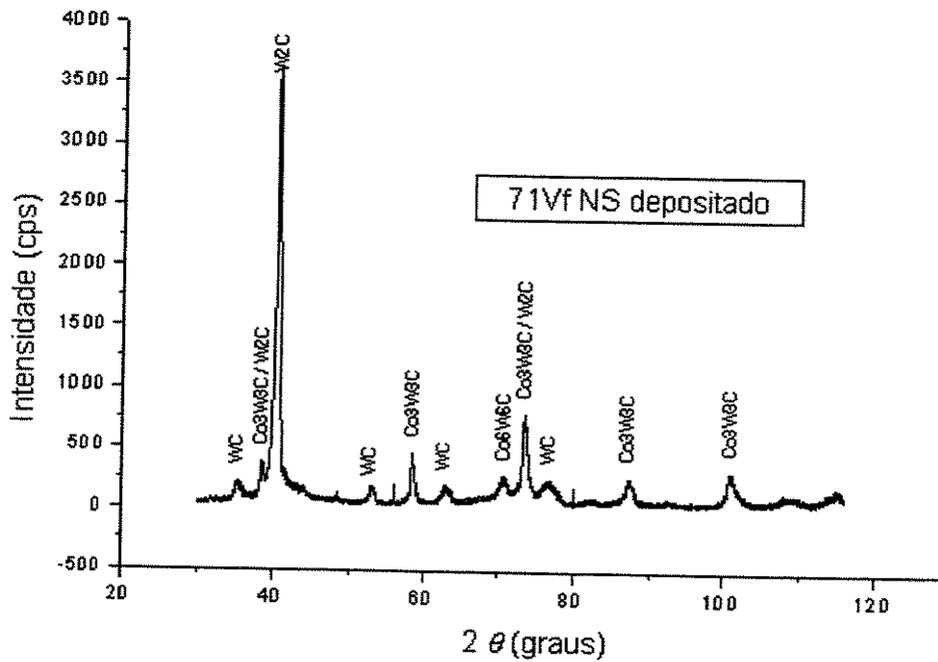


Figura 4.71. Difratograma da cobertura de carboneto de tungstênio – cobalto.

4.5.2 Carboneto de cromo

O pó desse material usado em aspersão térmica é difícil de ser analisado através de difração de raios-x, pois seu difratograma é complexo devido à presença de diversas fases – Lima, 2000. A Figura 4.72 apresenta o difratograma do pó à base de carboneto de cromo; pode-se ver que a fase predominante é Cr_3C_2 , mas há uma quantidade significativa de Cr_7C_3 ; a presença desta não é desejável na matéria-prima. A Figura 4.73 mostra diminuição de Cr_3C_2 , aumento de Cr_7C_3 e aparecimento da fase Cr_{23}C_6 , fenômenos relacionados a dois fatores: perda de carbono durante o aquecimento e taxas de resfriamento elevadas ao atingir o substrato - Guilemany, 1994. As fases Cr_7C_3 e Cr_{23}C_6 são mais frágeis, prejudicando o desempenho da camada. É desejável que o processo utilizado na deposição não altere de forma significativa a estrutura original.

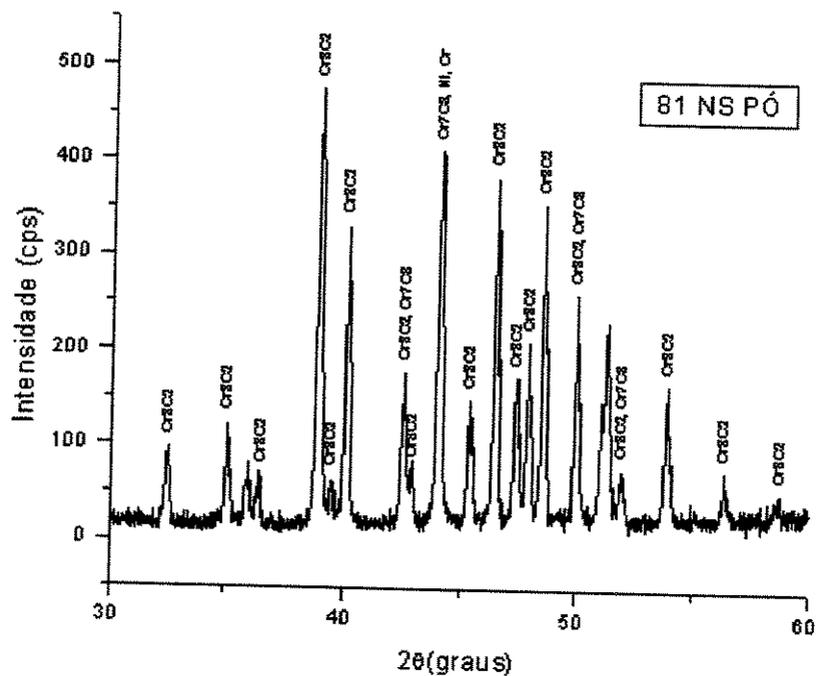


Figura 4.72. Difratoograma do pó de carboneto de cromo – níquel cromo.

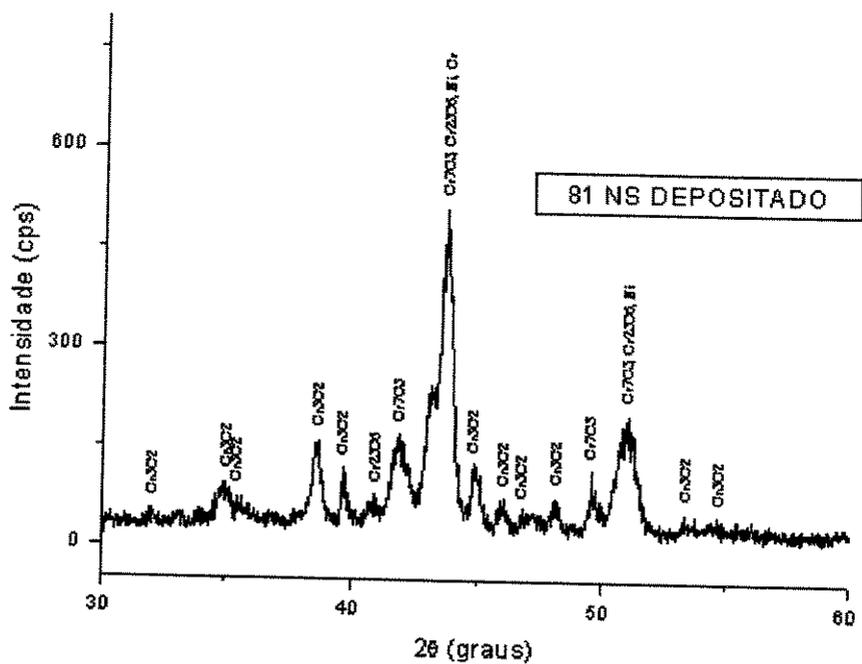


Figura 4.73. Difratoograma da cobertura de carboneto de cromo – níquel cromo..

4.5.3 Alumina

A alumina é um exemplo clássico das transformações que podem ocorrer durante a deposição por aspersão térmica. As Figuras 4.74 e 4.75 mostram os difratogramas do pó e da cobertura depositada, respectivamente. O pó se apresenta bastante cristalino, sendo a fase α a única presente – Figura 4.74. O difratograma da cobertura mostra alguns aspectos importantes, entre eles: a fase α desaparece quase completamente, sendo substituída pela fase metaestável γ e por uma fase amorfa – Figura 4.75. A transformação da fase α em fase γ ocorre porque esta última nucleia mais facilmente a partir do material fundido e se a taxa de resfriamento for suficientemente rápida há a retenção da fase metaestável à temperatura ambiente; a presença de alguma fase α indica que algumas partículas não completamente fundidas foram incorporadas à camada, preservando-se assim a fase original – Macpherson, 1981; Lima, 1996. A fase amorfa mostra que uma parcela do material sofreu resfriamento a taxas bastante elevadas, não havendo tempo para cristalinização.

Sample identification: #A1203 (po)

19-jul-2000 12:46

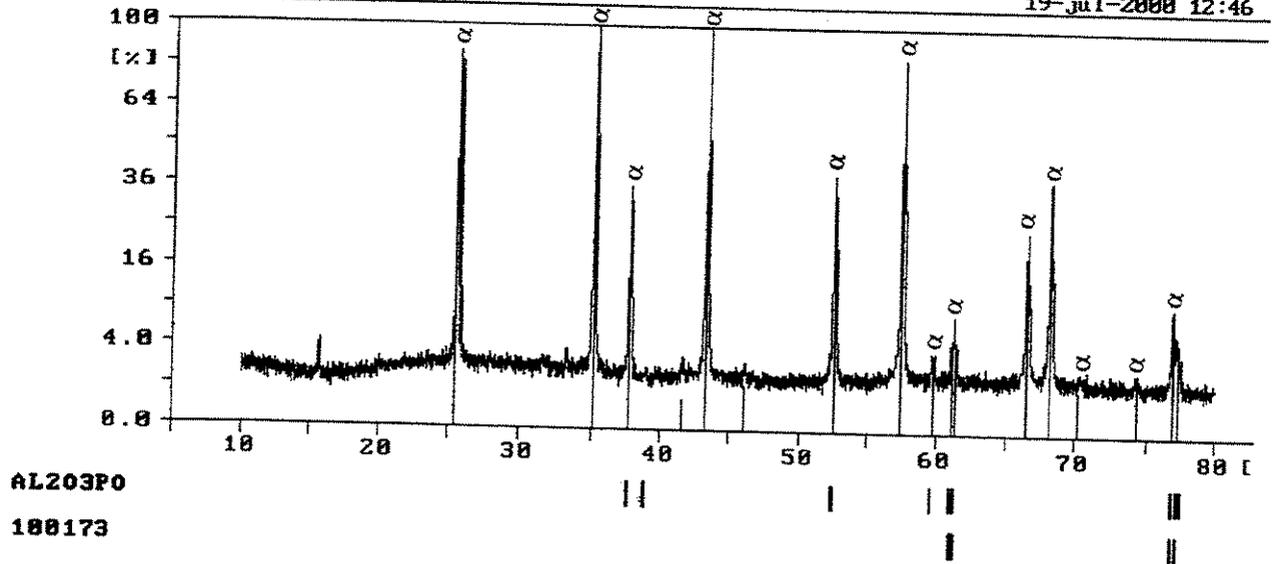


Figura 4.74. Difratoograma do pó de alumina.

Sample identification: # 105 depositado

20-jul-2000 10:55

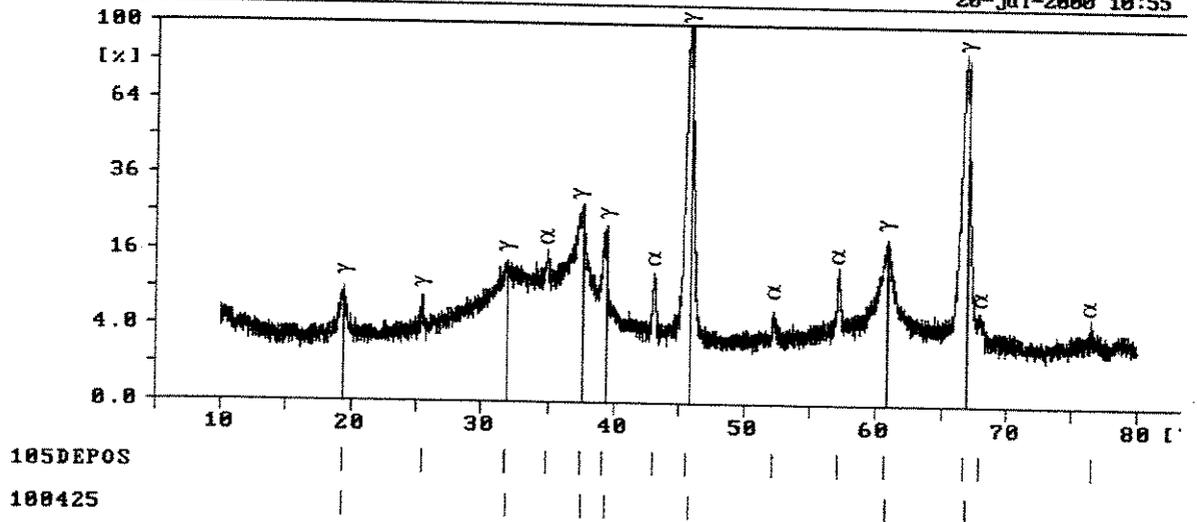


Figura 4.75. Difratoograma da cobertura de alumina.

4.5.4 Crômia

As Figuras 4.76 e 4.77 mostram de forma bem clara que não houve transformações de fase no óxido de cromo após a deposição. Na Figura 4.77 pode-se ver que houve um pequeno aumento na fase amorfa. A proporção de altura entre alguns picos foi levemente alterada, mas se deve considerar que a diferença na forma da matéria-prima que pode levar ao efeito de texturização, inexistente no pó.

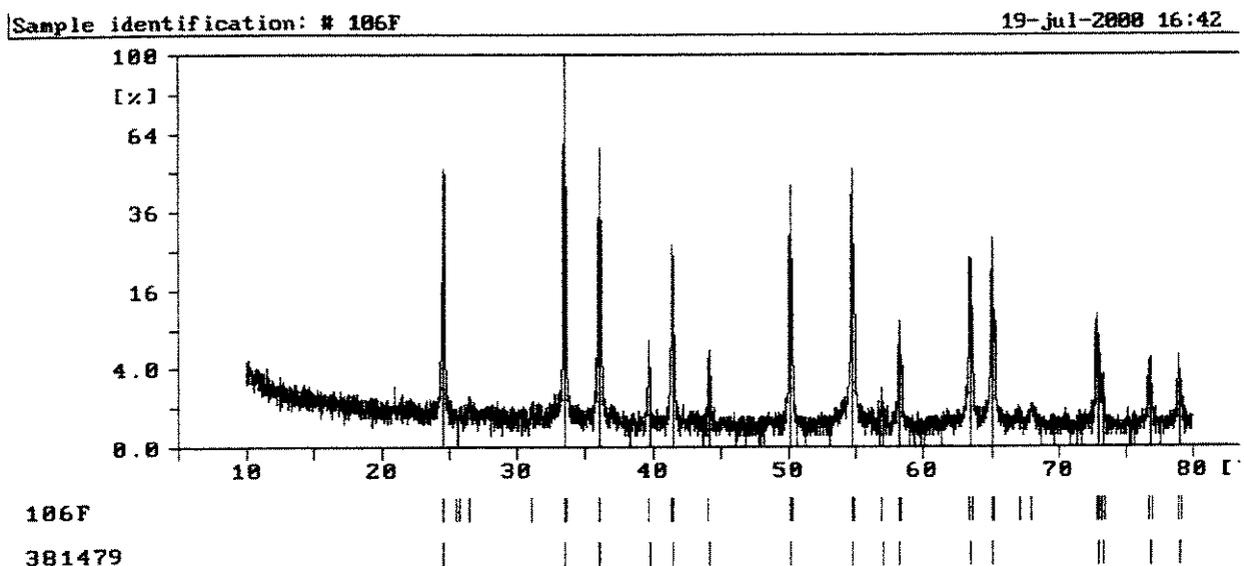


Figura 4.76. Difratoograma do pó de crômia

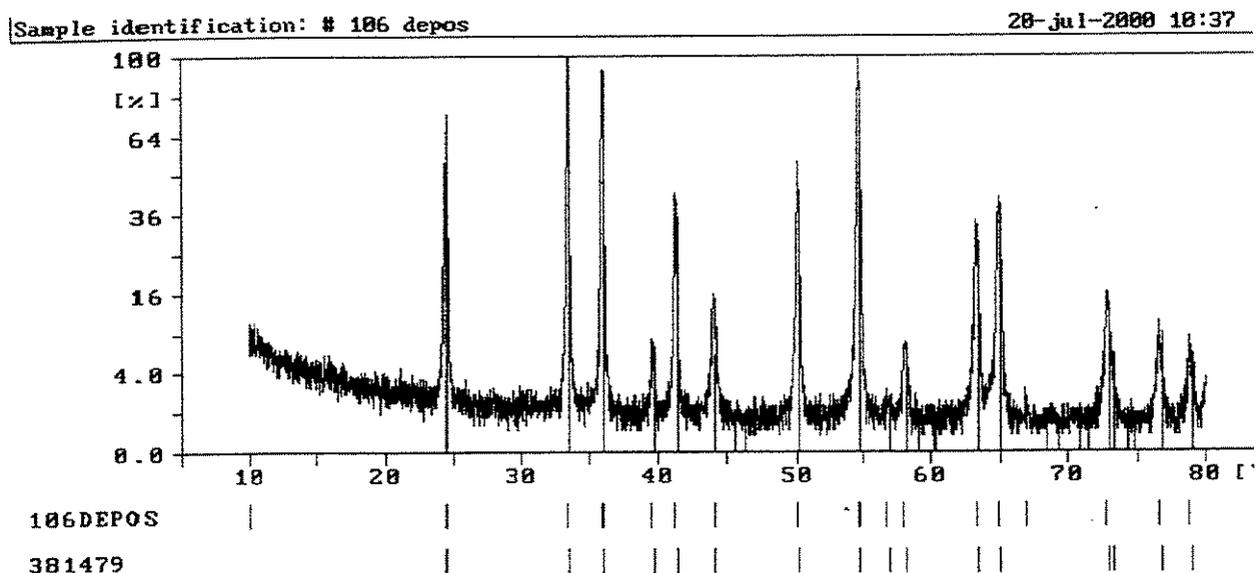


Figura 4.77. Difratoograma da cobertura de crômia

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões para Próximos Trabalhos

Mostrou-se como a Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV pode ser uma ferramenta bastante útil no estudo da morfologia e da textura superficial das partículas. As micrografias apresentadas indicam os aumentos necessários para se verificar as características do pó: a 300 vezes tem-se uma visão geral das partículas, sendo possível uma avaliação da granulometria do pó; a 1000 vezes a forma do contorno das partículas pode ser melhor estudado, analisando-se por exemplo se o pó apresenta a forma esférica ideal para trabalhos de aspersão térmica; a 5000 vezes de aumento é possível ver detalhes da superfície, analisando-se por exemplo as partículas de carboneto ligadas pelo cobalto, poros, entre outros.

A medida do tamanho de partículas foi realizada por dois métodos diferentes: análise de imagens em Microscopia Ótica – MO e espalhamento de luz laser (*laser light scattering*) – LLS. Pretendeu-se com essas medidas apresentar e comparar duas técnicas diferentes. Os dados obtidos por MO e LLS ficaram bastante próximos para os valores da média e diâmetros a 10, 50 e 90%; as diferenças foram da ordem de poucos μm , sendo que a diferença máxima encontrada ficou abaixo de $10\mu\text{m}$. Isso mostra que por MO se pode realizar uma análise satisfatória e comparável à obtida por LLS.

Várias características das coberturas foram observadas através de MO e MEV. Trabalhando-se com os padrões apropriados, obtiveram-se coberturas de boa qualidade com baixa porosidade, baixo nível de partículas não fundidas, sem trincas e com bom contato entre a cobertura e o substrato. Foram ilustradas algumas características indesejáveis em coberturas,

entre elas: excesso de partículas não fundidas devido à potência de deposição menor que a ideal; trincas provocadas por aquecimento excessivo durante a deposição ou por deposição de coberturas muito espessas; menor contato entre a cobertura e o substrato devido a uma maior distância de trabalho. Mostraram-se também algumas falhas devido à preparação incorreta de amostras metalográficas: material arrancado e dano na interface (provocado pelo corte incorreto).

A porosidade das coberturas foi medida através de análise de imagens em MO. Os valores ficaram em níveis relativamente baixos, entre 4 e 5% para todos os materiais. Em ordem crescente de porosidade, os resultados foram os seguintes: crômia (4%), WC-Co (4,2), alumina (4,6) e $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ (4,9). Deve-se lembrar que a o pó de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ era relativamente grosso, enquanto os outros eram mais finos; para uma mesma composição, pós mais finos tendem a possibilitar menor porosidade.

A macrodureza medida na escala Rockwell 15N apresentou a seguinte ordem decrescente: crômia (HR15N 96,5), alumina (HR15N 94,2), WC-Co (HR15N 93,4) e $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ (HR15N 90,5) – valores médios.

Na escala Vickers de microdureza, a ordem decrescente foi a mesma obtida na microdureza: crômia (HV_{300} 1188,7), alumina (HV_{300} 1080,0), WC-Co (HV_{300} 928,7) e $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ (HV_{300} 756,2) – valores médios. Há decréscimo da microdureza à medida que se afasta da interface cobertura/substrato, mas a diferença não é significativa estatisticamente, considerando-se o número de medidas realizadas. Em um conjunto de 10 medidas à mesma distância da interface encontrou-se grande variação, chegando a 500 HV (alumina, a 75 μm da interface). Isso mostra que a prática de desprezar dados extremos pode alterar os resultados de forma significativa. Recomenda-se que ao invés de apresentar apenas um valor médio para a microdureza, sejam indicados a faixa de valores (mínimo e máximo), a média e a quantidade de medidas realizadas. Se o número de medidas não for muito grande é interessante apresentar todas os valores obtidos, para que se possa verificar melhor a variação.

O ensaio de adesão teve seus valores limitados pela adesão da cola, problema comum encontrado em trabalhos com aspersão térmica. Embora a falha tenha sempre ocorrido no adesivo os valores foram relativamente elevados, apresentando média em torno de 55 MPa. Esse valor é

bastante significativo principalmente para os óxidos ensaiados, que muitas vezes apresentam baixa adesão devido à própria natureza do material (pouca ductilidade, dificultando o preenchimento das irregularidades) ou a problemas na deposição.

As transformações de fase foram estudadas por difração de raios-x. O *plasma spray* normalmente causa alterações na estrutura cristalina original, devido ao aquecimento elevado e resfriamento rápidos. Na cobertura do material baseado em carboneto de tungstênio houve aumento da fase W_2C devido à perda de carbono; houve também formação dos carbonetos complexos Co_3W_3C e Co_6W_6C pela dissolução de WC/W_2C no ligante cobalto.

O pó contendo carboneto de cromo idealmente deveria conter apenas Cr_3C_2 , mas encontrou-se uma certa quantidade de Cr_7C_3 , fase mais frágil. Na cobertura depositada há a diminuição de Cr_3C_2 , aumento de Cr_7C_3 e aparecimento de uma terceira estrutura, $Cr_{23}C_6$. A exemplo da fase Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$ é mais frágil que Cr_3C_2 .

O pó de alumina é constituído de alumina α , fase pouco presente na cobertura. Devido ao aquecimento e resfriamento, a fase α original se transforma em alumina γ , que entre outras características apresenta propriedades dielétricas inferiores. Na cobertura de crômia não houve alterações significativas em relação ao pó original.

5.1 Sugestões para Próximos Trabalhos

Uma seqüência natural deste trabalho seria aplicar a outros processos de aspersão térmica e materiais as técnicas aqui utilizadas. São diversos processos e centenas de materiais que oferecem material interessante para a caracterização, especialmente por microscopia.

O desgaste dos materiais é um tema complexo, que envolve considerações específicas para cada situação. Seria importante um trabalho experimental que estudasse o desgaste de coberturas de aspersão térmica, envolvendo ensaios de abrasão a dois corpos, abrasão a três corpos, erosão e deslizamento. Cada material deve ser ensaiado da forma que melhor simule as situações de trabalho para as quais ele é recomendado. Especificando um pouco, sugere-se um estudo sobre o desgaste que as coberturas causam sobre o material que desliza sobre elas (ou sobre os quais elas

deslizam); uma cobertura contendo partículas duras e pontiagudas pode por exemplo causar abrasão excessiva sobre a sua contra-parte..

Mesmo que uma cobertura tenha função principal a resistência ao desgaste, o meio em que ela trabalha pode ser corrosivo. Um estudo sobre a corrosão de materiais resistentes ao desgaste pode ter importância acadêmica e industrial se for baseado em condições existentes nas indústrias brasileiras. Coberturas de aspersão térmica encontram grande aplicação, por exemplo, nas indústrias sucro-alcooleiras, de papel e celulose, de plástico e vidro.

A importância econômica da aspersão térmica no Brasil cresce a cada dia, com um número cada vez maior de consumidores e de empresas prestadoras de serviços. Esse crescimento abre campo para a melhor formação dos recursos humanos e para pesquisas aplicadas a problemas industriais. Esforços realizados com esses objetivos certamente irão contribuir para melhor conhecimento técnico e científico da aspersão térmica, fazendo que seu desenvolvimento tenha bases mais sólidas.

Referências Bibliográficas

- Allen. T. *Particle size measurement*. 5 ed. London: Chapman & Hall, Ltd., 1981. Cap. 3: Particle size by image analysis, v.1, p. 112-155.
- American Society for Testing and Materials, Philadelphia. ASTM B 117 - 95: Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. Philadelphia, 1996. 8 p.
- _____ ASTM C 633 – 79: Standard test method for adhesion or cohesive strength of flame-sprayed coatings. Philadelphia, 1980. 6 p.
- _____ ASTM E 10 – 93: Standard test method for Brinell hardness of metallic materials. Philadelphia, 1993. 10 p.
- _____ ASTM E 92 – 82: Standard test method for Vickers hardness of metallic materials. Philadelphia, 1982. 10 p.
- _____ ASTM E 18 – 94: Standard test methods for Rockwell hardness and Rockwell superficial hardness of metallic materials. Philadelphia, 1984. 15 p.
- _____ ASTM E 384 – 89: Standard test method for Vickers hardness of metallic materials. Philadelphia, 1990. 10 p.
- _____ ASTM E 3 - 95: Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens. Philadelphia, 1995. 8 p.

_____ ASTM E 140 - 95: Standard Hardness Conversion Tables for Metals. Philadelphia, 1995.
20 p.

_____ ASTM G 65 – 94: Standard test method for measuring abrasion using the dry sand/rubber wheel apparatus. Philadelphia, 1994. 13 p.

Arnould, O. & Hild, F. Measurement by EDX of diffusion profiles of Ni/Cu assemblies. *Microscopy and Analysis*, v. 43, p. 25-27, July 2000.

ASM. *ASM Handbook*. Materials Park: American Society for Metals, 1995. V. 9, 1358 p.

_____ *Metals Handbook*. 8 ed. Metals Park: American Society for Metals, 1961. v. 1, 1298p.

AWS. *Thermal spraying: practice, theory and application*. Miami: American Welding Society, 1985, 184p.

Bacci, T. et al. Reactive plasma spraying of titanium in nitrogen containing plasma gas. *Materials Science and Engineering*, v. A283, p. 189-195, 2000.

Barbezat, G., Nicoll, A. R. & Sickinger, A. Abrasion, erosion and scuffing resistance of carbide and oxide ceramika thermal sprayed coatings for differente applications. *Wear*, v. 162-164, p. 529-537, 1993.

Berger, L. M. et al. Structure, Properties and Potentials of WC-Co, Cr₃C₂-NiCr and TiC-Ni-Based Hardmetal-like Coatings. In: National Thermal Spray Conference, 9, Cincinnati. *Proceedings...* Materials Park: ASM International, 1996. p. 89-96.

Berndt, C. C. et al. Current Problems in Plasma Spray Processing. *Journal of Thermal Spray Technology*, v. 1, n. 4, p. 341-356, December 1992.

Blann, G. *Preparation of Thermally Sprayed Coatings*. Disponível em: <www.buehler.com>. Acesso em: 15 de janeiro 2001.

- Boulos, M. I. Fundamentals of plasma particle momentum and heat transfer. In: Suryanarayanan, R. *Plasma spraying: theory and applications*. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1993. p. 3-56.
- Bunshah, R. F. *Selection and use of wear tests for coatings*. Philadelphia: ASTM, 1982. Cap. 1: Selection and use of wear tests for coatings, p. 3-15.
- Callus, P. J., Berndt, C. C. Relationships between the mode II fracture toughness and microstructure of thermal spray coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 114, p. 114-128, 1999.
- Cheang, P., Khor, K. A., Addressing problems associated with plasma spraying of hydroxiapatite coatings. *Biomaterials*, v. 17, p 537-544, 1996.
- Cole, M. Creffield, G. The Utilization of Acetylene Based Gas Mixtures for the HVOF Coating of Chromium Oxide. In: National Thermal Spray Conference, 9, Cincinnati. *Proceedings...* Materials Park: ASM International, 1996. p. 129-133.
- Colpaert, H. *Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns*. 3. ed. São Paulo: Editora Edgar Blücher Ltda., 1974, 412p.
- d'Angelo, C., Joundi, H. Reliable coatings via plasma arc spraying. *Advanced Materials and Processes*, p 41-44, December 1988.
- Factor, M., Roman, I. Vickers microindentation of WC-12%Co thermal spray coating. Part 1: statistical analysis of microhardness data. *Surface and Coatings Technology*, v. 132, p. 181-193, 2000.
- _____ Vickers microindentation of WC-12%Co thermal spray coating. Part 2: the between-operator reproducibility limits of microhardness and alternative approaches to quantifying

- hardness of cemented-carbide thermal spray coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 132, p. 65-75, 2000.
- Fauchais, P., Vardelle, A., Denoirjean, A. Reactive thermal plasmas: ultrafine particle synthesis and coating deposition. *Surface and Coatings Technology*, v. 97, 1997, p. 66-78
- Fowler D. B., Riggs, W., Russ, J. C. Inspecting thermally sprayed coatings. *Advanced Materials and Processes*, p. 41-52, 1990.
- Goldstein, J. I. *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. 2. ed. New York: Plenum Press, 1992, 820 p.
- Guilemany, J. M., Nutting, J. & Llorca-Isern. Characterisation of Cr₃C₂-NiCr cermet powder for high velocity oxyfuel spraying. *Powder Metallurgy*, v. 37, n. 4, p 289-292, 1994.
- Hawthorne et al. The microstructural dependence of wear and indentation behaviour of some plasma-sprayed alumina coatings. *Wear*, v. 203-204, p. 709-714, 1997.
- Hays, C., Douglas, R., Sokol, L. S. An improved Cr₃C₂-NICHROME Powder. In: National Thermal Spray Conference, 7, 1994, Boston. *Proceedings...* Materials Park: ASM International, 1994. p. 99-104.
- Hutchings, I. M. Abrasive and erosive wear tests for thin coatings: a unified approach. *Tribology International*, v. 31, p. 5-15, 1998.
- JCPDS – International Centre for Diffraction Data. Powder Diffraction files. 1995, CD-ROM.
- Kadyrov, E., Kadyrov, V. Gas detonation gun for thermal spraying. *Advanced Materials and Processes*, p. 21-24, August 1995.

- Khan, M. S. A., Clyne, T. W. Microstructure and Abrasion Resistance of Plasma Sprayed Cermet Coatings. In: National Thermal Spray Conference, 9, Cincinnati. *Proceedings...* Materials Park: ASM International, 1996. p. 113-122.
- Knuuttila, J. et al. Wet abrasion and slurry erosion resistance of sealed oxide coatings. In: International Thermal Spray Conference, 15, Nice. *Proceedings...* Materials Park: ASM International, 1998. p. 145-150.
- Kubel, E. J. Powders dictate thermal-spray-coating properties. *Advanced Materials and Processes*, p. 24-32, December 1990.
- _____ Thermal spraying technology: from art to science. *Advanced Materials and Processes*, p. 69-80, December 1987.
- Legg, K. O. et al. The replacement of electroplating. *Surface and Coatings Technology*, v. 81, p. 99-105, 1996.
- Li, J., Zhang, Y., Huang, J. & Ding, C. Mechanical and tribological properties of plasma-sprayed Cr_3C_2 -NiCr, WC-Co, and Cr_2O_3 coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, v. 7, n.2, p. 242-246, June 1998.
- Liang, X. et al. In-situ carburized coating produced by reactive plasma spraying of low carbon steel using methane. *Materials Science and Engineering*, v. A212, p. 51-61, 1996.
- Lim, V. J. P. et al. Hydroxyapatite-zirconia composite coatings via the plasma spraying process. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 89-90, p. 491-496, 1999.
- Lima, C. R. P.; Zavaglia, C. A. C. Estudo das transformações de fase em coberturas cerâmicas depositadas através de plasma-spray. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 14, 2000, São Pedro. *Resumos...* São Carlos: Suprema, 2000. 219 p. p. 60.

- Lima, R. S., Bergmann, C. P. Phase transformation on flame sprayed alumina. In: National Thermal Spray Conference, 9, Cincinnati. *Proceedings...* Materials Park: ASM International, 1996. p. 765-771.
- Lovelock, H. L. V. Parameter Study of HP/HVOF Deposited WC-Co Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, v. 7, n.1, p 97-107, March 1998.
- Lovelock, H. L. V. Powder/processing/structure relationships in WC-Co thermal spray coatings: a review of the published literature. *Journal of Thermal Spray Technology*, v. 7, n.3, p. 357-373, 1998.
- Lugscheider, E. et al. A Potential NDT Method for Rapid Quality Control of Thermal Sprayed Coatings. In: National Thermal Spray Conference, 9, Cincinnati. *Proceedings...* Materials Park: ASM International, 1996. p. 933-940.
- McPherson, R. The relationship between the mechanism of formation, microstructure and properties of plasma-sprayed coatings. *Thin Solid Films*, v. 83, p. 297-310, 1981.
- Metallisation Ltd. *Thermal spray consumables: powders*. Dudley, 1995.
- _____ *Thermal spray consumables: wires and cored wires*. Dudley, 1995.
- _____ *Thermal spray powder equivalents*. Dudley, 1995.
- _____ *HVOF basics*. Technical Update nr. 36. Dudley, 1996.
- Niemi, K., Sorsa, P., Vuoristo, P., & Mäntylä, T. Thermally sprayed alumina coatings with strongly improved wear and corrosion resistance. In: National Thermal Spray Conference, 7, 1994, Boston. *Proceedings...* Materials Park: ASM International, 1994. p. 533-536.
- Nieminen, R. et al. Rolling contact fatigue failure mechanisms in plasma and HVOF sprayed WC-Co coatings. *Wear*, v. 212, p. 66-77, 1997.

- Normand, B. et al. The Effect of Spraying Conditions on the Corrosion Resistance of Titanium Coatings for Surgical Implants. In: National Thermal Spray Conference, 9, Cincinnati. *Proceedings...* Materials Park: ASM International, 1996. p. 73-78.
- Ohmori, A., Li, C. J. The structure of thermally sprayed ceramic coatings and its dominant effect on the coating properties. In: Suryanarayanan, R. *Plasma spraying: theory and applications*. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1993. p. 179-200.
- PAC – Powder Alloy Corporation. *Plasma Powders*. Disponível em: : <www.powderalloy.com>. Acesso em: 22 de janeiro de 2001.
- Pantec. Manual de operação e manutenção – durômetro RBSM analógico.
- Pawłowski, L. Microstructural investigations of thermally sprayed coatings. *Structure – Struers Journal of Materialography*, v. 33, p. 11-13, 1998.
- Praxair Surface Technologies, Inc. _____ *Thermal spray wires*. Appleton, 1999.
- _____ *Thermal spray powders*. Indianapolis, 1999.
- Rabinowicz, E. *Friction and Wear of Materials*. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1965, 244 p.
- Ramachandran, K. et al. Microstructure, adhesion, microhardness, abrasive wear resistance and electrical resistivity of the plasma sprayed alumina and alumina-titania coatings. *Thin Solid Films*, v. 315, p. 144-152, 1998.
- Schmidt, G., Stainhauser S. Characterization of wear protective coatings. *Tribology International*, v. 29, n. 3, p. 207-214, 1996.

- Schorr, B. S., Stein, K. J., Marder, A. R. Characterization of thermal spray coatings. *Materials Characterization*, v. 42, p. 93-100, 1999.
- Schrooten, J., Helsen, J. A. Adhesion of bioactive glass coating to Ti6Al4V oral implant. *Biomaterials*, v. 21, p. 1461-1469, 2000.
- Sielski, D. R. Chromium carbide coatings for high temperature erosion resistance. In: National Thermal Spray Conference, 9, Cincinnati. *Proceedings...* Materials Park: ASM International, 1996. p. 159-167.
- Starck /Amperit. *Thermal Spray Powders*. Disponível em: <www.hcstarck.de>. Acesso em: 15 de janeiro 2001.
- Stewart, D. A., Shipway, P. H., McCartney, D. G. Influence of heat treatment on the abrasive wear behaviour of HVOF sprayed WC-Co coatings. *Surface and Coatings Technology*. v. 105, p. 13-24, 1998.
- Sulzer Metco. *Materials guide*. 1997.
- _____ *Thermal spray wires*. Concord, 1997.
- _____ *Mastering Technical Surfaces*. 1998.
- Tafa Incorporated, Inc. *Thermal spray powders*. Concord, 1997.
- Thorpe, M. L. Thermal Spray: industry in transition. *Advanced Materials and Processes*, p. 50-61, May 1993.
- Voort, G. F. V. *Metallography, principles and practice*. New York: McGraw-Hill Book Company, 1984, 752p.

_____ Trends in specimen preparation. *Advanced Materials and Processes*, p. 45-59, February, 2000.

Vural, M., Zeytin, S., & Ucisik, A. H. Plasma-sprayed oxide ceramics on steel substrates. *Surface and Coatings Technology*, v. 97, p. 347-354, 1997.

Yip, C. S. et al. Thermal spraying of Ti-6Al-4V/hydroxyapatite composite coatings: powder processing and post-spray treatment. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 65, p. 73-79, 1997.

Zheng, X., Huang, M. Ding, C. Bond strength of plasma-sprayed hydroxyapatite/Ti composite coatings. *Biomaterials*, v. 21, p. 841-849, 2000.

Apêndice A

Materiais utilizados em aspersão térmica

A possibilidade de aplicação de uma vasta gama de materiais através de aspersão térmica naturalmente dá origem a diversas aplicações. Será apresentada aqui uma visão geral sobre as propriedades dos principais materiais utilizados. Como fontes de consulta foram utilizados o livro da American Welding Society e catálogos de diversos fabricantes de equipamentos – AWS, 1985; Sulzer Metco, 1987; Praxair, 1999; Metallisation, 1995. Além dessas referências, recomenda-se a consulta a obras que trazem de forma mais detalhada as propriedades dos materiais, sendo a mais conhecida o livro *Metals Handbook*, em seus volumes que tratam de propriedades e seleção de materiais – ASM, 1961.

Deve-se frisar que os materiais aqui apresentados estão entre os mais utilizados, e há

A.1 Metais ferrosos

O ferro é o metal mais utilizados pela indústria metalúrgica. É um material barato, suas propriedades vêm sendo estudadas há centenas de anos e em composição com outros materiais fornece valores apreciáveis de resistência mecânica, dureza, resistência ao desgaste, resistência à corrosão, etc.

As ligas baseadas em ferro são largamente utilizadas em aspersão térmica, Usam-se aços carbono, aços inoxidáveis e outras ligas. O ferro entra também na composição de outros materiais baseados em alumínio, cobre e níquel.

A.1.1 Aços carbono

Aços baixo carbono. Material mole, facilmente usinável. Produz bom acabamento.

Aços médio carbono. Mais duros que os aços baixo-carbono, produzem superfícies mais resistentes ao desgaste.

Aços alto carbono. São os mais duros aços carbono, portanto os mais resistentes ao desgaste.

A.1.2 Aços inoxidáveis

AISI 304. Material facilmente usinável, apresenta excelente acabamento. Tem boa resistência ao desgaste e à corrosão.

AISI 420. Melhor resistência ao desgaste que o AISI 304, mas menor resistência à corrosão. Apresenta menor encolhimento após a deposição.

AISI 430. Comparado ao AISI 420 apresenta similar resistência ao desgaste, melhor usinabilidade, melhor resistência à corrosão, menor dureza.

AISI 202. É mais duro, fácil de usinar e tem menor encolhimento durante o resfriamento que o AISI 304.

AISI 316. Excelente resistência à corrosão. Apresenta bom acabamento e baixo encolhimento. Austenítico.

A.1.3 Outras ligas ferrosas

Ligas Fe-Mo. Com teores de Mo acima de 15%, produzem coberturas duras e resistentes ao desgaste. Baixa resistência à corrosão.

Ligas Fe-Ni-Al. Ligas auto aderentes usináveis. Apresentam resistência à oxidação até temperaturas elevadas, chegando a 815°C em algumas composições.

A.2 Níquel e ligas

O níquel é usado em sua forma pura ou como elemento base de uma grande variedade de ligas e compósitos, que incluem materiais como alumínio, cromo, ferro, silício, molibdênio, tungstênio e grafite, entre outros. Também entra na composição de ligas baseadas em outros materiais, como ferro, cobre e cobalto.

O uso do níquel está comumente associado a aplicações em altas temperaturas, pois composições apropriadas mantêm suficientes propriedades mecânicas e resistência a oxidação até temperaturas por volta de 1000°C. Mais comuns, no entanto, são as ligas para aplicações entre 650 e 800°C. Devido a essas propriedades as ligas de níquel são usadas em uma faixa de trabalho proibitiva para diversos materiais usados a temperaturas mais baixas.

Níquel puro. Resistente à corrosão e oxidação. Produz excelente acabamento usinado. Excelente material base para outras coberturas.

Ni-Cr. Adesão e acabamento excelentes. Boa resistência à corrosão e oxidação. Normalmente é utilizada a composição 80Ni-20Cr, excelente base para coberturas cerâmicas e ligante em cermets baseados em carboneto de cromo.

Ni-Al. Excelente adesão, permitindo seu uso como base para cerâmicas. Normalmente usado em duas composições: 80Ni-20Al e 95Ni-5Al, sendo esta última usada em temperaturas mais elevadas.

Ni-Cr-Mo-Fe. Esses elementos formam a base da composição de algumas superligas. São materiais usados quando se necessita de resistência ao desgaste, corrosão e oxidação a altas temperaturas.

Ni-Cr-Al-Y. Usados como base para barreiras térmicas em temperaturas de até 980°C. Excelente resistência à oxidação.

Ni-Co-Cr-Al-Y. Excelente resistência à oxidação e corrosão a quente. Principalmente usada como base para barreiras térmicas.

A.3 Ligas de cobalto

As ligas de cobalto encontram uma grande área de aplicação em situações que requeiram boas propriedades mecânicas, resistência à corrosão e resistência à oxidação em altas temperaturas.

Em aspersão térmica são usadas na recuperação de peças de algumas superligas, para resistência ao desgaste, como base para coberturas cerâmicas e como ligante de cermets baseados em carboneto de tungstênio. O cobalto também é usado em algumas ligas à base de Ni.

Co-Cr-Ni-W. Resistentes à abrasão, erosão e oxidação até temperaturas de aproximadamente 840°C.

Co-Cr-W-Si-C. Excelente resistência ao desgaste e alta dureza.

Co-Mo-Cr-Si. Excelente resistência ao desgaste por deslizamento, boa resistência à corrosão e oxidação.

Co-Cr-Al-Y. Usados como base para barreiras térmicas, possuem maior resistência à corrosão e menor resistência à oxidação a quente que as ligas Ni-Cr-Al-Y.

Co-Ni-Cr-Al-Y. Usados como base para barreiras térmicas. Possuem excelente resistência à oxidação e corrosão a altas temperaturas. Algumas composições podem ser usadas até aproximadamente 1050°C.

A.4 Alumínio e ligas

Alumínio puro é um metal com excelente resistência à corrosão, elevadas condutividade elétrica e térmica. Em termos de propriedades mecânicas, alumínio e suas ligas são caracterizados por sua leveza, boa relação resistência/peso e facilidade de fabricação. São materiais obtidos a um custo razoável, embora maior que o de materiais ferrosos. Essas características fazem do alumínio um material com larga e crescente aplicação.

Em aspersão térmica a propriedade mais explorada de materiais baseados em alumínio é a resistência à corrosão. Outras aplicações envolvem sua elevada condutividade elétrica, reparo de ligas de alumínio controle de folga em selos mecânicos.

O alumínio é um importante elemento de liga em materiais com base em outros elementos, tais como Cu, Fe e Ni. Em diversas composições se explora a reação exotérmica que o Al sofre ao passar pela chama, dando origem a ligações metalúrgicas entre a cobertura e o substrato.

Alumínio puro. Excelente resistência à corrosão, boa condutividade elétrica e térmica. Muito usado na proteção de estruturas contra corrosão. Usado também como escudo eletromagnético.

Al-Si. Mais duro que o Al puro, é usado na recuperação de peças de liga de Al.

Al-Si-grafite, Al-Si-poliéster, Al-Si-poliamida. Usados como coberturas desgastáveis em aplicações aeronáuticas. As composições com grafite permitem o trabalho até 480°C, enquanto as temperaturas máximas para os materiais que contêm polímeros ficam por volta de 325°C.

Al-Alumina. Há materiais em forma de arame que trazem partículas de alumina numa matriz de alumínio; a função dessas partículas mais duras é aumentar a resistência ao desgaste.

Outras composições. Além dessas composições há a possibilidade de aplicação de outras ligas, tais como AA 6061.

A.5 Zinco

É muito utilizado para proteção contra corrosão. Também é usado por sua condutibilidade elétrica, encontrando aplicações como escudo eletromagnético.

A.6 Molibdênio

O Mo possui boa resistência à corrosão por alguns produtos químicos. Oxida facilmente a temperaturas acima de 315°C, o que limita o seu uso em altas temperaturas. Em aspersão térmica o Mo é usado em sua forma pura ou misturado a ligas. Entra também na composição de ligas baseadas em outros materiais, tais como Ni, Fe, Cr e Co. Suas aplicações estão relacionadas a resistência ao desgaste. É um material relativamente caro.

Molibdênio puro. Auto aderente à maioria dos substratos metálicos, podendo ser usado como base. É um material duro, que apresenta boa resistência ao desgaste.

Mo+NiCrBSi. Mistura auto fluxante. Excelente ao desgaste e baixo coeficiente de atrito

A.7 Cobre e ligas

As principais características do cobre são alta condutividade elétrica, alta condutividade térmica, resistência à corrosão, usinabilidade, resistência à fadiga, maleabilidade, conformabilidade e resistência mecânica – ASM, 1961, p. 960-962. Em aspersão térmica é principalmente usado em aplicações que requeiram alta condutividade elétrica, e também no reparo de peças de ligas à base de cobre. Em utilizado em sua forma pura ou como base de ligas contendo principalmente Al, Ni, Fe e In. O cobre é também utilizado como elemento de liga em materiais à base de Fe, Ni e Sn.

Cobre puro. Usado em contatos elétricos e em outra aplicações onde se deseja um material com alta condutividade elétrica.

Cu-Al-Fe. Bronze de alumínio. Possui resistência à oxidação e ao desgaste médias. Sua principal aplicação é o reparo de peças à base de cobre.

Cu-Ni-In. Produz coberturas densas, com baixa porosidade. Protege contra *fretting*.

Latões. Possuem resistência à corrosão.

A.8 Titânio

Por sua biocompatibilidade, é utilizado no recobrimento de próteses e implantes.

A.9 Cermets

Cermets são materiais formados por uma mistura de materiais cerâmicos e metálicos, vindo dessa composição o seu nome: CER – cerâmico; MET - metálico. Em aspersão térmica sua função é servir de camada intermediária entre a camada metálica usada como base e a camada superior de óxido cerâmico. Essa cobertura multicamada faz com que haja um decréscimo gradual do coeficiente de dilatação térmica em direção à camada mais externa de óxido, diminuindo problemas de diferença de dilatação entre a cobertura e o substrato. As composições mais comuns contêm $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiAl}$, $\text{MgZrO}_3\text{-NiCrAl}$ e $\text{MgZrO}_3\text{-NiCr}$.

A.10 Materiais à base de carbonetos

Carbonetos sinterizados são produtos da metalurgia do pó, feitos de partículas duras e finamente divididas de carbonetos de metal refratário, sinterizados com um ou mais metais (Fe, Ni, Cr, Co), formando um corpo de alta dureza e alta resistência à compressão – ASM, 1962, p. 659-668. São na verdade cermets, pois são compostos por carbonetos cerâmicos e um metal; apesar disso, os carbonetos são comumente tratados como uma classe à parte, ficando os cermets representados pelos materiais que contêm óxido cerâmico.

Em aspersão térmica os carbonetos são utilizados pela sua elevada resistência ao desgaste. São fornecidos em uma série de composições que privilegiam uma propriedade normalmente em

detrimento de outras; assim sendo deve-se fazer um balanço entre as necessidades de resistência ao desgaste, tenacidade, resistência à corrosão, etc. Os carbonetos mais usados em aspersão térmica são baseados em WC e Cr_3C_2 . Outros são também usados em menor escala, como SiC e TiC.

WC-Co. Excelente resistência ao desgaste, baixa resistência à corrosão. É a composição básica dos carbonetos mais utilizados em aspersão térmica. Quanto maior o nível de cobalto, menores a dureza e a resistência ao desgaste, maior a tenacidade. Composições mais comuns são WC-12Co, WC-17Co e WC-20Co; quanto maior o teor de cobalto maior a dureza e menor a tenacidade. São usados a temperaturas abaixo de 500°C.

WC-Co-Cr. Maior resistência à corrosão que WC-Co.

(WC-Co)-superliga de níquel e (WC-Co)-(Cr₃C₂-NiCr). Materiais usados em substituição à deposição de cromo duro. Excelente resistência à corrosão.

(WC-Co)-NiCr-FeSiBC. Excelente resistência à abrasão e à erosão.

Cr₃C₂-NiCr. Boa resistência ao desgaste a temperaturas que podem atingir 900°C para algumas composições, sendo mais comum aplicações entre 500-815°C, faixa proibitiva para os materiais contendo carboneto de tungstênio. As composições mais comuns contêm teores da liga de níquel (Ni20Cr) de 7, 17, 20, 25, 45 e 50%. O aumento do teor de NiCr aumenta a tenacidade, mas diminui a resistência ao desgaste. Possuem boa resistência à corrosão.

A.11 Óxidos cerâmicos

Nesta classe podem ser encontrados materiais para isolamento térmico, isolamento elétrico, resistência ao desgaste e resistência à corrosão.

Zircônia. Usada principalmente como barreira térmica, devido ao seu alto ponto de fusão e baixa transmissão de calor. Algumas das aplicações são em turbinas e motores de combustão interna.

Alumina. É excelente isolante elétrico, possui elevada resistência ao desgaste e é resistente à maioria dos produtos químicos. Usada em diferentes graus de pureza, que influenciam principalmente suas propriedades dielétricas e de resistência à corrosão.

Crômia. Resistente ao desgaste e à corrosão. Em determinadas composições com outros materiais, apresenta boa resistência ao choque mecânico.

Titânia. Moderada resistência ao desgaste, se comparada com outras cerâmicas. Possui no entanto maior tenacidade que outros óxidos, sendo muitas vezes misturado a eles para lhes diminuir a fragilidade.

Alumina-titânia. Produzem camadas densas, com um bom acabamento como depositadas. Quanto maior o teor de TiO_2 menor a resistência ao desgaste e maior a tenacidade – d'Angelo, 1998.

